



HAL
open science

Caractérisations optiques et électrochimiques de films electrodéposés de type Bi_2Te_3

Alexandre Zimmer

► **To cite this version:**

Alexandre Zimmer. Caractérisations optiques et électrochimiques de films electrodéposés de type Bi_2Te_3 . Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2006. Français. NNT : 2006METZ006S . tel-01752921

HAL Id: tel-01752921

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752921>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Ecole Doctorale de Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE - METZ

Discipline : **SCIENCES DES MATERIAUX-CHIMIE**

Spécialité : Electrochimie et Ellipsométrie

Par

Alexandre ZIMMER

**CARACTERISATIONS OPTIQUES ET ELECTROCHIMIQUES
DE FILMS ELECTRODEPOSES DE TYPE Bi_2Te_3**

Soutenue publiquement le Mercredi 12 Juillet 2006

JURY

Rapporteurs :

Daniel LINCOT, Directeur de Recherches au CNRS,
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique,
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de PARIS

Jean-Pierre PONPON, Directeur de Recherches au CNRS,
Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes,
Université Louis Pasteur – STRASBOURG

Examineurs :

Herman TERRYN, Professeur,
Department of Metallurgy, Electrochemistry and Materials Science,
Vrije Universiteit BRUSSEL

Eric MILLON, Professeur,
Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser, Université Paul Verlaine – METZ

Nicolas STEIN, Maître de Conférences,
Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux, Université Paul Verlaine – METZ

Invité :

Luc JOHANN, Maître de Conférences HdR,
Laboratoire de Physique des Milieux Denses, Université Paul Verlaine – METZ

Directrice de thèse :

Clotilde BOULANGER, Professeur,
Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux, Université Paul Verlaine – METZ

A mes parents

Remerciements

Ce projet de thèse a été effectué de 2003 à 2006 au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (UMR CNRS 7555) de l'Université Paul Verlaine - Metz sous la direction du Professeur Clotilde Boulanger. Je la remercie vivement pour m'avoir accueilli au sein de son groupe de recherche, et ce dès mon DEA, et de m'avoir ainsi permis d'effectuer ce travail pendant ces trois années.

C'est un honneur que m'a fait Monsieur Eric Millon, Professeur à l'Université Paul Verlaine - Metz, en acceptant de présider mon jury de thèse.

Que Messieurs Daniel Lincot, Directeur de Recherches au Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (ENSCP) et Jean-Pierre Ponpon, Directeur de Recherches à l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes (ULP - Strasbourg) reçoivent mes sincères remerciements pour avoir accepté la lourde tâche d'être les rapporteurs de ce travail. Qu'ils soient ici assurés de ma profonde reconnaissance.

Je remercie également vivement Monsieur Herman Terryn, Professeur au Dept. of Metallurgy, Electrochemistry and Material Science de la VUB à Bruxelles qui a accepté de participer au jury, et avec qui j'ai eu une riche et fructueuse collaboration pour les études infrarouges.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Monsieur Nicolas Stein, Maître de Conférences au LEM et co-encadrant de thèse. J'ai pu abuser de son temps et de ses conseils pour mener à bien ce projet. Ce fut par ailleurs un réel plaisir de faire partie du *TeamInfo*.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Monsieur Luc Johann, Maître de Conférences HdR au LPMD pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et d'avoir également participé à l'encadrement de mes travaux. Il m'a constamment prodigué ses encouragements amicaux et ses conseils éclairés lors de nombreuses discussions : qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

Ce travail est le fruit de nombreuses collaborations, qui furent toutes aussi enrichissantes les unes que les autres. Je remercie profondément Sake Van Gils pour m'avoir formé sur l'ellipsomètre IR. J'ai eu la chance de profiter de son soutien permanent tant sur le plan scientifique que sur le plan humain lors de mes séjours à Bruxelles. Je remercie aussi Veerle Goosens et Jan Wielant (META/VUB) pour leur aide et leurs conseils. Mes sincères remerciements vont également à toute l'équipe de la Division Couches Minces de Horiba Jobin Yvon S.A.S pour la collaboration que nous avons mise en place en ce qui concerne

le couplage électrochimie-ellipsométrie par matrice de Mueller : Ramdane Benferhat, Céline Eypert et une mention particulière à Michel Stachoskvy pour sa précieuse aide scientifique ainsi qu'à Christian Louis, délocalisé au LPMD, pour son aide et ses conseils au cours de ces années à la cave.

Un grand merci à mon complice Lionel "Pit " Scidone avec qui j'ai notamment réalisé "Avec 2Z". Coucou aux anciens lémurien : Doriane, Franz, Steph, Pino, Boon, Marianna et Raphaël ainsi qu'aux petits derniers : Stéphanie, Pascaline, Vincent, Virginie et Sakina ; merci à tous pour votre présence et pour les bons moments passés ensemble.

Je remercie également les autres membres du laboratoire, Nathalie Leclerc, Eric Meux, Sébastien Diliberto et Jean-Marie Lecuire, qui m'ont aidé à des degrés divers à réaliser ce travail et qui m'ont témoigné leur amitié durant ces années.

Un grand merci aux opticiens du LPMD pour leur accueil, leur disponibilité et leur gentillesse : Laurent, Otman, Momo, Mickael et Gaston. La cave va me manquer...

Je suis également reconnaissant à Messieurs José-Manuel Lopez et Jean-Luc Pierrot pour leur aide technique et leur disponibilité tout au long de ces années.

Je tiens à remercier certains membres du LMOPS à Supélec : Messieurs Patrice Bourson et Patrick Junke pour m'avoir initié à la microspectroscopie Raman, ainsi que Monsieur Philippe Thévenin pour l'aide et le temps qu'il a consacré pour effectuer les métallisations à l'or.

Mes analyses à la microsonde Castaing et au microscope électronique à balayage, au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré à Nancy ont été réalisés grâce à la compétence de Messieurs Frédéric Diot, Johann Raveau et Alain Köhler, qu'ils soient vivement remerciés.

Que toute l'équipe de Moselle-Est - en particulier Gisèle, Thierry et Nouari - soit remerciée pour son aide et son soutien au cours de cette thèse dans le cadre de mes activités de moniteur à l'IUT. Concernant le groupe 21 du CIES, merci entre autres à Julie et Audrey pour leur bonne humeur communicative.

J'en profite aussi pour saluer ici Messieurs Maurice Schwing et Daniel Bernet ainsi que l'amitié durable qui m'unit à mon pote Jonathan. Et merci Françoise pour l'ensemble de ton oeuvre !

Enfin, je remercie tous les gens qui m'ont aidé, supporté, encouragé ou accompagné durant ces années.....et toutes celles et ceux que j'aurais oubliés!!!

Table des matières

Introduction générale	ix
1 Le tellure de bismuth	1
1.1 Présentation du matériau	1
1.1.1 Intérêt de la thermoélectricité	1
1.1.2 Propriétés thermoélectriques	2
1.1.3 Structure cristalline	4
1.1.4 Méthodes de synthèse	5
1.2 Propriétés optiques	6
1.2.1 Fonction diélectrique	7
1.2.1.1 Constante diélectrique	7
1.2.1.2 Permittivité complexe	8
1.2.1.3 Résonances et relaxations	8
1.2.1.4 Domaines de fréquences	10
1.2.1.5 Relations de Kramers-Kronig	10
1.2.2 Interaction lumière-matière	11
1.2.2.1 Optique	11
1.2.2.2 Fonction diélectrique	13
1.2.3 Origine des fonctions optiques des matériaux	14
1.2.3.1 Vibrations de réseau	14
1.2.3.2 Transitions électroniques	15
1.2.3.3 Porteurs de charges libres	17
1.2.4 Description des fonctions optiques des matériaux : les relations de dispersion	17
1.2.4.1 Modèle de Lorentz	17
1.2.4.2 Formules de Sellmeier et de Cauchy	18
1.2.4.3 Modèle de Drude	19

1.2.5	Fonctions optiques de Bi_2Te_3	20
1.2.5.1	Anisotropie	20
1.2.5.2	Lingots	21
1.2.5.3	Films	22
1.2.5.4	Constantes diélectriques haute et basse fréquence	26
1.3	Modes de résonance	27
1.4	Propriétés électroniques	29
1.4.1	Structure de bandes	29
1.4.2	Gap	30
1.4.3	Propriétés de transport	32
1.4.3.1	Concentration en porteurs	34
1.4.3.2	Résistivité électrique	35
1.4.3.3	Mobilité des porteurs	36
1.4.3.4	Coefficient Seebeck	37
1.5	Extension aux autres composés de la famille de Bi_2Te_3	38
1.5.1	Propriétés optiques et gap	38
1.5.2	Propriétés de transport	40
1.6	Electrodéposition des films étudiés	40
1.6.1	Les avantages	40
1.6.2	Les binaires	42
1.6.3	Les ternaires	45
2	Méthodes de caractérisations	47
2.1	Ellipsométrie	47
2.1.1	Principes de l'ellipsométrie conventionnelle	47
2.1.2	Matrices de Mueller	49
2.1.3	Montages expérimentaux utilisés	51
2.1.3.1	Les ellipsomètres à élément tournant utilisés	52
2.1.3.2	L'ellipsomètre spectroscopique à modulation par cristaux liquides (Horiba Jobin Yvon S.A.S. MM-16)	56
2.1.4	Exploitation des données ellipsométriques	57
2.1.4.1	Introduction	57
2.1.4.2	Cas à résolution analytique d'un substrat	57
2.1.4.3	Notion de périodicité de l'épaisseur	58

2.1.4.4	La théorie du milieu effectif	59
2.1.4.5	Influence de la rugosité	59
2.1.4.6	Accès aux grandeurs physiques	60
2.2	Ellipsométrie et couplages avec l'Electrochimie	61
2.2.1	Etat des lieux	61
2.2.2	Microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM)	63
2.2.2.1	Principe	63
2.2.2.2	Accès à la masse	65
2.2.2.3	Erreurs et calibrage	67
2.2.3	Cellule de triplage	67
2.2.3.1	Spécifications optiques	67
2.2.3.2	Spécifications électrochimiques	68
2.2.4	Second couplage employé	68
2.2.4.1	Avantages	68
2.2.4.2	Cellule de couplage	69
2.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique	70
2.3.1	Principe	70
2.3.2	Conditions expérimentales	70
2.3.3	Cas de l'électrode idéalement polarisable	71
2.3.3.1	Circuit équivalent	71
2.3.3.2	Représentation de Nyquist	72
2.3.4	Diagramme de Mott-Schottky	72
2.3.4.1	Interface électrode électrolyte	72
2.3.4.2	Validité	75
2.3.4.3	Application du potentiel de bande plate	76
2.4	Effets Hall et Seebeck	78
2.5	Caractérisations additionnelles	80
2.5.1	Composition	80
2.5.2	Morphologie	80
2.5.3	Rugosité	80
2.5.4	Structure	81
2.5.5	Spectroscopie de diffusion inélastique	81

3	Caractérisations des films électrodéposés	83
3.1	Introduction	83
3.2	Conditions opératoires	83
3.2.1	Les échantillons	83
3.2.1.1	Substrat	83
3.2.1.2	Epaisseurs des films	83
3.2.2	Optimisation des conditions de dépôt pour l'étude optique	84
3.2.2.1	Morphologie des films électrodéposés	84
3.2.2.2	Rugosité	85
3.2.2.3	Expérimentations en mode galvanostatique avec tensioactif	90
3.2.2.4	Bilan	92
3.3	Caractérisations optiques	93
3.3.1	Etudes préalables	93
3.3.1.1	Etude du substrat Au	93
3.3.1.2	Isotropie optique	97
3.3.2	Etude dans le domaine du visible	100
3.3.2.1	Choix de l'angle d'incidence	100
3.3.2.2	Taille de la zone analysée	102
3.3.2.3	Reproductibilité des échantillons	103
3.3.2.4	Spectres ellipsométriques	104
3.3.2.5	Modèle VIS1	104
3.3.2.6	Modèle VIS2	105
3.3.2.7	Bilan	107
3.3.2.8	Influence de la composition	110
3.3.2.9	Conclusion	110
3.3.3	Etude dans le domaine de l'infrarouge	110
3.3.3.1	Présentation des spectres ellipsométriques	111
3.3.3.2	Interprétation	115
3.3.3.3	Discussion	121
3.3.3.4	Influence de la composition	123
3.3.4	Détermination de l'énergie de bande interdite	128
3.3.4.1	Loi de dispersion	128
3.3.4.2	Méthode graphique	129
3.3.4.3	Bilan	132

3.3.5	Détermination optique des constantes diélectriques haute et basse fréquences . . .	133
3.3.5.1	Problématique	133
3.3.5.2	Calcul de la constante HF	133
3.3.5.3	Calcul de la constante BF	135
3.3.5.4	Bilan	136
3.3.6	Modes de résonance	136
3.3.6.1	Infrarouge	136
3.3.6.2	Raman	137
3.4	Impédance électrochimique	138
3.4.1	Etude de Sb_2Te_3	138
3.4.1.1	Conditions d'étude	138
3.4.1.2	Diagramme de Mott-Schottky	142
3.4.2	Etude de Bi_2Te_3	143
3.4.2.1	Films analysés	143
3.4.2.2	Réactivité de Bi_2Te_3 dans l'électrolyte	143
3.4.2.3	Choix de la fréquence d'étude	144
3.4.2.4	Allure des diagrammes	145
3.4.2.5	Exploitation des données	147
3.5	Discussion des propriétés électroniques	150
3.5.1	Mesure d'effet Hall	150
3.5.2	Mesure d'effet Seebeck	150
3.5.3	Bilan	152
3.6	Extension aux composés ternaires	155
3.6.1	Etude de $(Bi_{0,5}Sb_{1,5})Te_3$	156
3.6.2	Etude de $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$	157
3.6.2.1	Films analysés	157
3.6.2.2	Isotropie optique	157
3.6.2.3	Spectres ellipsométriques	157
3.6.2.4	Modélisation	160
3.6.2.5	Détermination de l'énergie de bande interdite	161
3.6.2.6	Discussion des propriétés électroniques	162
4	Etude de la croissance du tellure de bismuth	165
4.1	Présentation	165

4.2	Suivi des premiers instants par couplages Ellipsométrie-Electrochimie	165
4.2.1	Données électrochimiques	165
4.2.1.1	Rappels des conditions de synthèses	166
4.2.1.2	Modèles de cristallisation des dépôts par électrochimie	166
4.2.1.3	Application du modèle de Winand	167
4.2.1.4	Allure du chronopotentiogramme	168
4.2.2	Données gravimétriques	168
4.2.2.1	Calibrage de l'EQCM avec le système du cuivre	169
4.2.2.2	Linéarité des premiers instants	170
4.2.2.3	Exploitations	172
4.2.3	Données ellipsométriques	175
4.2.3.1	Evolution des données optiques	175
4.2.3.2	Etude de la réversibilité du système électrochimique	176
4.2.4	Etude de l'anisotropie optique dans les premiers instants (couplage MM-16)	179
4.2.5	Modélisation des premiers instants	182
4.2.5.1	Modèle et ajustements	182
4.2.5.2	Evolution de l'épaisseur et des indices optiques	184
4.2.5.3	Densité	187
4.3	Conclusion	189
	Conclusion générale	191
	Annexes	195
	Bibliographie	199
	Liste de travaux	209

Introduction générale

Ce mémoire de thèse s'inscrit dans une thématique d'élaboration et de caractérisation du Tellure de Bismuth (Bi_2Te_3). Semi-conducteur à faible gap qui peut être synthétisé sous différentes formes (monocristaux, poudres, films, multicouches, nanofils), il permet d'envisager un grand nombre d'applications. Les dispositifs statiques de transfert de chaleur par *effet Peltier* ou de production d'énergie électrique sont parmi les plus connues.

Ce thème s'est développé à l'Université Paul Verlaine Metz au sein du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (LEM), qui a acquis une expérience originale dans le domaine de l'élaboration par voies électrochimique et chimique de matériaux à propriétés thermoélectriques, notamment pour les composés binaires de type Bi_2Te_3 , ou plus récemment les composés ternaires de type n à base de sélénium $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ et de type p à base d'antimoine ($Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$).

De nombreuses techniques conduisent par voie sèche à l'élaboration de matériaux à propriétés valorisables relatifs à la haute technologie. Cependant, cette élaboration reste limitée à des surfaces restreintes. La voie électrochimique pratiquée depuis longtemps dans l'industrie du traitement de surface offre une alternative intéressante grâce à de nombreux avantages :

- une mise en oeuvre aisée et relativement peu onéreuse,
- un contrôle fin des paramètres d'élaboration des semi-conducteurs, en particulier de la stoechiométrie permettant de déterminer la conductivité p ou n souhaitée,
- une adaptabilité technologique aux dimensions souhaitées pour les matériaux qui peuvent aller d'un diamètre nanométrique dans les matrices poreuses aux centaines de m^2 pour les dispositifs industriels,
- une réduction importante des conditions de travail sans nécessiter de vide ou de salle blanche.

Alors que le Tellure de Bismuth massif (monocristal, lingot) a été l'objet de nombreux travaux conduisant à des propriétés physiques bien établies, il existe en revanche peu de données dans le cas de films minces polycristallins synthétisés par électrochimie. Concernant les propriétés optiques par exemple, aucune donnée n'est recensée dans la littérature pour des films électrodéposés.

Le premier objectif de cette thèse concerne donc la caractérisation des électrodépôts obtenus par des

protocoles de synthèse développés au LEM. Parmi les méthodes d'investigation, notre choix s'est porté sur deux techniques originales permettant un examen sans contact de l'interface solide | liquide de films minces particulièrement appréciable pour l'étude de la réactivité de surface en voie humide :

- l'ellipsométrie spectroscopique (ES)
- la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Néanmoins ces méthodes reposent sur la modélisation des grandeurs directement mesurées. Aussi la mise au point et l'application de celles-ci aux films électrodépôtés de Bi_2Te_3 demeurent non triviales et constitue le second objectif de cette thèse.

Largement utilisée pour la caractérisation et le contrôle in-situ dans l'industrie des semi-conducteurs, l'ellipsométrie est comparativement moins utilisée pour le contrôle et la caractérisation des processus chimiques et électrochimiques à la surface des matériaux. L'ellipsométrie est une méthode d'analyse de surface non destructive qui possède de nombreux avantages :

- elle est non perturbatrice (sauf en cas de réactions photochimiques)
- elle peut être utilisée simultanément avec d'autres mesures conventionnelles électrochimiques (microbalance à quartz électrochimique ou EQCM, *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, spectroscopie d'impédance électrochimique)
- des informations sur le système étudié comme l'épaisseur ou les propriétés électroniques des films peuvent être extraites des données ellipsométriques, à la fois sur des films épais de plusieurs micromètres d'épaisseur (mesures ex-situ) mais également au cours de leur formation (mesures in-situ) car l'ellipsométrie est sensible aux premières monocouches atomiques déposées à la surface des électrodes

Ainsi la combinaison des avantages d'une voie d'élaboration - l'électrochimie - et ceux d'une technique de caractérisation - l'ellipsométrie - peut permettre d'obtenir un couplage particulièrement intéressant pour caractériser notre matériau à la fois en *ex-* et en *in-situ* ; le volet ellipsométrie de ce travail est divisé en trois parties principales :

- l'étude ex- et in-situ de l'anisotropie par ellipsométrie à matrice de Mueller en collaboration avec la société Horiba Jobin-Yvon S.A.S à Chilly-Mazarin,
- l'étude de la réponse optique dans le proche et moyen infrarouge en collaboration avec le Dept. of Metallurgy, Electrochemistry and Material Science (META, Vrije Universiteit Brussel) à Bruxelles,
- le suivi in-situ par ellipsométrie temps réel dans le domaine du visible en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Milieux Denses (LPMD) à Metz.

La seconde technique envisagée est la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les phénomènes à l'interface électrode semiconductrice | électrolyte peuvent être analysés à l'aide du *diagramme de Mott-Schottky*. Celui-ci permet de déterminer certains paramètres électroniques comme le type et la concentra-

tion de porteurs de charge. Le développement de cette partie concerne la mise au point et la validation de cette technique de caractérisation originale tout en accumulant des données relatives à nos électrodépôts.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré au tellurure de bismuth. Après une brève présentation de la famille des chalcogénures $A_2^V - B_3^{VI}$, le chapitre présente leurs propriétés optiques et électroniques en se focalisant sur Bi_2Te_3 .

Le chapitre 2 présente l'ellipsométrie et le couplage avec l'électrochimie. Après une présentation de l'ellipsométrie conventionnelle, le chapitre aborde les montages expérimentaux relatifs aux mesures ellipsométriques, en particulier les cellules de couplage utilisées.

D'autres techniques expérimentales (Spectroscopie d'impédance électrochimique, spectroscopie Raman, microscopies électronique à balayage et à force atomique, spectrométrie de fluorescence X, mesure des effets Hall et Seebeck) utilisées dans ce manuscrit sont décrites au chapitre 3.

L'ensemble des caractérisations *ex-situ* de Bi_2Te_3 sont réalisées dans le chapitre 4. Le but principal de la partie *Optique* a été d'obtenir la fonction diélectrique ϵ des films électrodéposés du visible au moyen infrarouge (400 nm-40 μm), et d'en extraire les propriétés électroniques pour différentes compositions ($Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$, $-0,2 < x < 0,2$). La partie *Impédance* traite du développement du diagramme de Mott-Schottky (*MS plot*) pour nos matériaux. Dans la section *Discussion des propriétés électroniques*, les résultats issus des différentes techniques sont comparés à des mesures plus conventionnelles (effets Hall et Seebeck). Enfin, une extension aux composés ternaires est effectuée.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la croissance du tellurure de bismuth. Pour faciliter la compréhension des phénomènes électrochimiques, le LEM et le LPMD ont conjointement réalisé un montage regroupant un potentiostat, une microbalance à quartz électrochimique et un ellipsomètre. La mise en oeuvre de ce nouveau banc de caractérisation et de mesure a permis d'obtenir simultanément :

- le suivi des données coulométriques via le potentiostat,
- la mesure d'une réponse gravimétrique via la fréquence de résonance du quartz de la microbalance,
- la réponse optique de la surface du film via l'ellipsomètre spectroscopique à temps réel.

En parallèle, une étude menée avec la Division Couches Minces de la société Horiba Jobin-Yvon a permis d'étudier un volet plus fondamental à savoir l'évaluation de l'anisotropie potentielle de nos films.

Chapitre 1

Le tellure de bismuth

1.1 Présentation du matériau

1.1.1 Intérêt de la thermoélectricité

Depuis les années 1950, la famille des chalcogénures $A_2^V - B_3^VI$ est devenue très intéressante et importante de part sa contribution majeure en thermoélectricité [1]. Ces semi-conducteurs à faible gap existent sous plusieurs formes : monocristaux, poudres, films minces, super-réseaux et nanomatériaux. Parmi les composés de cette famille, on trouve les alliages binaires comme Bi_2Te_3 , Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2S_3 , Sb_2Te_3 et des alliages mixtes ternaires (comme Bi-Te-Se ou Bi-Sb-Te) ou quaternaires (Bi-Te-Se-Sb). La principale application de ces composés est la réalisation de modules thermoélectriques ou *modules Peltier*. Ces derniers sont constitués par un assemblage de jonctions *pn* de semi-conducteurs reliés, par des contacts métalliques, en série d'un point de vue électrique et en parallèle d'un point de vue thermique (Figure 1.1 (a)). Ces modules peuvent servir à la fois de modules de réfrigération et de chauffage.

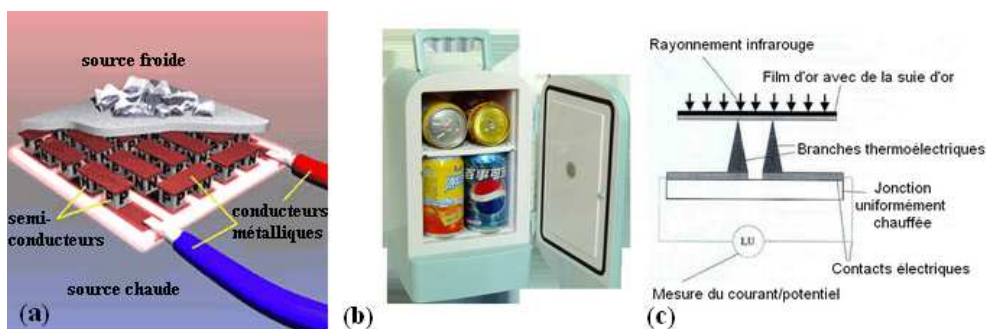


FIG. 1.1 – (a) Coupe schématique d'un module Peltier (b) Système portable de refroidissement fonctionnant avec des modules Peltier (c) Principe d'un détecteur thermoélectrique infrarouge

Les systèmes de réfrigération sont constitués de modules à l'état solide qui convertissent une énergie électrique en un gradient de température (*effet Peltier*) tandis que les générateurs électriques convertissent une énergie thermique d'un gradient de température en énergie électrique (*effet Seebeck*).

La première application est largement employée pour des solutions de refroidissement spécialisées. Un exemple de ce type est donné à la Figure 1.1 (b) avec un réfrigérateur portable à connecter sur un allume-cigare automobile.

La seconde application est en autres utilisée pour la mesure de température (thermocouples, [2]), les systèmes de génération d'électricité pour engins spatiaux (comme dans Voyager I et II par exemple) ou encore la détection infrarouge. Dans ce domaine, un exemple récent est donné par l'exploration de la planète Saturne et de sa lune Titan par la sonde américaine CASSINI. Un des détecteurs embarqués à bord de la sonde est un détecteur thermoélectrique à effet Seebeck pour l'IR lointain (16-1000 μm), composé d'éléments de tellurures d'antimoine Sb_2Te_3 et de bismuth Bi_2Te_3 adaptés aux radiations de l'orbite saturnienne (10-650 cm^{-1})[5, 6]. Le principe d'un tel détecteur est brièvement exposé à la figure 1.1 (c).

1.1.2 Propriétés thermoélectriques

Un matériau thermoélectrique se doit de posséder un grand pouvoir thermoélectrique S (ou coefficient Seebeck en V/K) afin de produire le voltage requis, une faible conductivité thermique κ (en W/m/K) pour garder la chaleur à la jonction et enfin une faible résistivité électrique ρ (en $\Omega\cdot\text{m}$) pour minimiser l'effet Joule [4]. Ces trois paramètres sont affectés par la concentration en porteurs N du solide (Figure 1.2 (a)). Par ailleurs, pour évaluer la performance d'un tel matériau, ces paramètres définissent le facteur de mérite Z (*figure of merit*) par l'équation (1.1) : [7]

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} \quad (1.1)$$

Z est exprimé en K^{-1} . En pratique, le produit ZT est souvent utilisé (T la température moyenne de travail en K). Quelques valeurs de ZT à température ambiante sont données au tableau 1.2 pour des matériaux thermoélectriques.

Elément / composé	ZT	Elément / composé	ZT
p-Si	0,00003	Bi	0,09
Sb	0,009	n-SiGe	0,06
NiCr (80/20)	0,012	n-PbTe	0,09
Cr	0,009	$n - Bi_2Te_3$	0,3-0,9
Ni	0,012	Bi-Te-Se	0,3-0,9
Cu/Ni	0,027	Bi-Te-Se-Sb	1

TAB. 1.2 – Facteur de mérite ZT de quelques matériaux thermoélectriques à 300 K [4, 8]

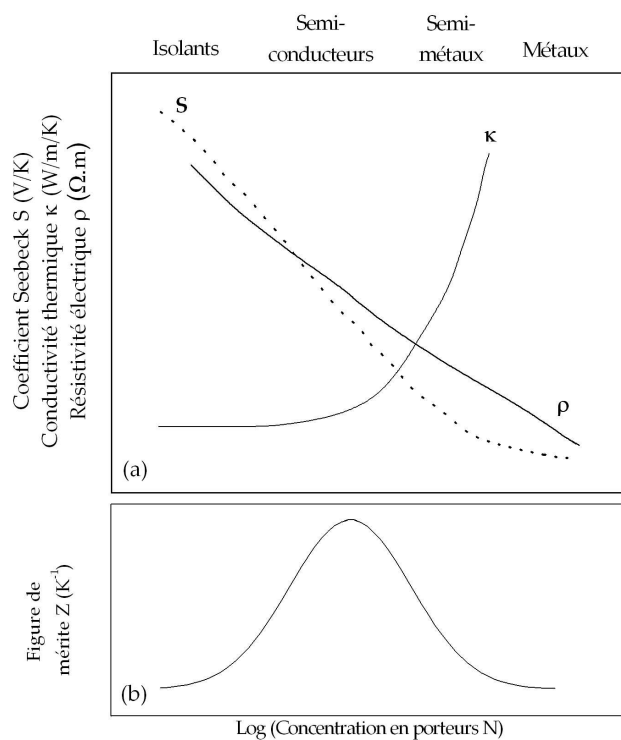


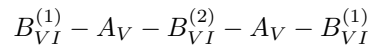
FIG. 1.2 – Dépendance schématique en fonction de la concentrations en porteurs : (a) du pouvoir thermo-électrique, de la conductivité thermique, de la résistivité électrique et (b) du facteur de mérite résultant (adapté de [2, 3])

Les considérations précédentes font que les matériaux les plus performants sont les solides autour de 10^{19} cm^{-3} ce qui correspond à des semi-conducteurs de faible gap ou semi-métaux (Figure 1.2 (b)).

Tous les semi-conducteurs ne présentent pas un facteur de mérite optimum pour la réalisation de modules Peltier. Bien que de nombreux matériaux aient été étudiés depuis quatre décennies, la valeur maximale observée pour le facteur de mérite ZT est de $\simeq 1,4$ (limite expérimentale) [3]. Théoriquement, il a été démontré qu'il n'existe pas de limite maximum à ZT , et des extrapolations ont abouti à des valeurs plausibles comprises entre 2 et 4. Les alliages de la famille du tellurure de bismuth (Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Sex})_3$, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sbx})_2\text{Te}_3$) possèdent des figures de mérite ZT comprises entre 0,3 et 1 représentant, à l'heure actuelle, les meilleurs matériaux thermoélectriques en vue d'une application à température ambiante [1, 8, 9]. Ils possèdent de nombreuses applications allant du refroidissement thermoélectrique des diodes laser aux cellules photovoltaïques en passant par l'électro-photographie ou encore les lasers [10, 11, 12].

1.1.3 Structure cristalline

Tous les composés du type $A_2^V - B_3^{VI}$ étudiés dans ce travail, en particulier le tellurure de bismuth ($A=\text{Bi}$, $B=\text{Te}$), sont des composés possédant une structure rhomboédrique simple appartenant au groupe d'espace D_{3d}^5 (classe $R\bar{3}m$, Bravais n°166). Ces composés sont décrits avec un motif par maille rhomboédrique (5 atomes, Figure 1.3 (a) [13]) alors que la maille hexagonale peut être utilisée avec une cellule de base plus grande (Figure 1.3 (b)). Celle-ci permet en effet de mettre en évidence un empilement de couches d'atomes de même espèce suivant la séquence de couches suivante : (Figure 1.3 (c)) [14]



Il s'agit du *quintet de base* où les indices se réfèrent au groupe de l'élément dans la classification périodique et les exposants aux différentes positions des atomes B dans la structure (avec $B_{VI} = \text{Te}$ ou Se et $A_V = \text{Bi}$ ou Sb). Dans le cas de Bi_2Te_3 l'environnement des deux types de tellure est différent. En effet, les $\text{Te}^{(2)}$ ont six atomes de bismuth pour plus proches voisins à égale distance alors que les $\text{Te}^{(1)}$ possèdent trois atomes de bismuth pour plus proches voisins et trois atomes de tellure du quintet suivant.

Les différentes couches atomiques de la séquence sont disposées perpendiculairement à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique qui est aussi l'axe \vec{c} de la maille hexagonale. Cette dernière comporte trois quintets de base composés chacun de cinq plans alternés. Les valeurs des paramètres de la maille hexagonale sont $a_h = 4,3852 \text{ \AA}$ et $c_h = 30,4830 \text{ \AA}$ [15] ((Figure 1.3 (c)).

Les liaisons $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$ sont de type Van der Waals, tandis que celles entre les liaisons $\text{Te}^{(1)} - \text{Bi}$ et $\text{Bi} - \text{Te}^{(2)}$ sont de type iono-covalent avec une faible ionicité due au fait d'une faible différence d'électro-

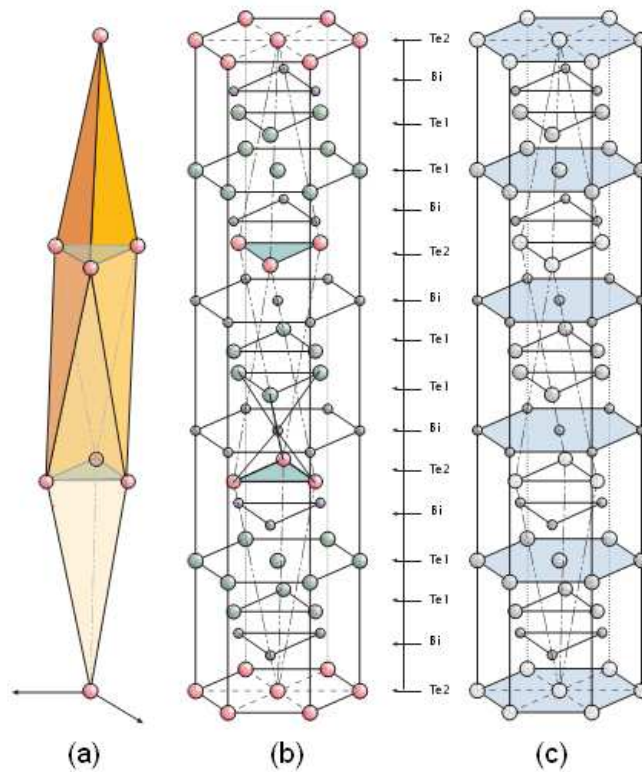


FIG. 1.3 – Structure cristalline de Bi_2Te_3 : (a) Maille rhomboédrique et maille hexagonale avec mise en évidence : (b) des plus proches voisins (c) de la structure lamellaire (adapté de [13])

négativité entre le bismuth et le tellure (2,02 et 2,10 respectivement selon Pauling). Les faibles liaisons Van der Waals entre $Te^{(1)}$ et les couches voisines expliquent la formation de parfaits plans de clivage perpendiculaires à l'axe \vec{c} (plans (001)). Cette structure en lamelles a pour conséquence l'apparition d'une forte anisotropie pour les propriétés du matériau.

Comme l'environnement atomique des deux types de tellure est différent, il en résulte que la liaison $Bi - Te^{(2)}$ est plus faible que la liaison $Bi - Te^{(1)}$. Une conséquence de cette faible ionicité de liaison $Bi - Te^{(2)}$ se retrouve dans les solutions solides $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ où la substitution de Se va en priorité se faire sur les sites $Te^{(2)}$ et augmenter de ce fait l'ionicité de la liaison. Une fois tous les sites $Te^{(2)}$ occupés, la substitution de Se se poursuit sur les sites de $Te^{(1)}$.

1.1.4 Méthodes de synthèse

De part l'enjeu technologique de Bi_2Te_3 , un grand nombre de méthodes de synthèse ont été développées pour préparer le tellure de bismuth. Elles peuvent être classées en trois grandes catégories selon la forme finale visée (monocristaux, poudres ou couches minces).

L'obtention de monocristaux peut se faire au moyen des techniques conventionnelles métallurgiques

de cristallisation directe telles que le déplacement de zone fondue (méthode Bridgman [17, 18]) ou la méthode Czochralski [19, 20]. Cet ensemble de techniques conduit à l'obtention de matériaux possédant une forte orientation cristallographique compte tenu du caractère anisotrope de Bi_2Te_3 .

La seconde catégorie repose sur les procédés de métallurgie des poudres avec broyage et mélange constitutifs de l'alliage suivi d'un chauffage réactionnel en atmosphère inerte et d'opération de frittage ou pastillage sous presse [21, 22].

La troisième catégorie est due au progrès réalisé dans le domaine de la microélectronique qui pousse les recherches vers l'obtention de matériaux plus performants et de très petites dimensions [23, 24, 25]. Des couches minces de Bi_2Te_3 de bonnes qualités thermoélectriques peuvent être obtenues au moyen de techniques d'évaporation [26, 27], de flash évaporation [28, 29], de pulvérisation cathodique [30], de jets moléculaires [31], d'ablation laser [32], par déposition chimique en phase vapeur (CVD [33] et MOCVD [34, 35]), par trempage à chaud [36], par cémentation (déposition par voie chimique) [37] ou par électrodéposition [38, 39, 40, 41, 42]. C'est cette dernière voie qui a été utilisée dans ce travail. Les travaux présentant les conditions de synthèse employées sont détaillés au paragraphe 1.6.

Toutes les trois catégories sont utilisées afin d'augmenter le rendement de conversion thermoélectrique qui est lié d'une part à la différence de température entre les sources chaude et froide (rendement de Carnot) et d'autre part à la performance du matériau (rendement du matériau thermoélectrique fonction de son facteur de mérite).

Des résultats théoriques [23, 24] et expérimentaux [43, 44] montrent que le rendement des matériaux thermoélectriques peut être encore amélioré par rapport à sa valeur massive grâce aux effets de confinement quantique des matériaux nanostructurés (nanofils, nanotiges, etc.) ou aux super-réseaux.

Ainsi, les recherches récentes mettent l'accent sur de nouvelles méthodes de synthèse de tellurure de bismuth à l'échelle nanoscopique comme par exemple des flocons hexagonaux obtenus par la "méthode polyol" assistée par micro-ondes [45]. En plus de l'effet de taille, signalons par exemple le dopage de nano-poudres par des terres rares (Ce, Sm et Er) qui permet aussi d'augmenter le facteur de mérite [46].

1.2 Propriétés optiques

L'objet de cette section est d'aboutir aux propriétés optiques du tellurure de bismuth. Quatre sous-sections précèdent cette dernière partie. La première partie introduit la notion de *fonction diélectrique* pour arriver aux expressions de Kramers-Kronig. La seconde partie s'intéresse à un domaine de fréquences particulier du spectre électromagnétique (fréquences optiques) pour faire le lien entre la fonction diélectrique d'un matériau et ses propriétés optiques. L'origine détaillée de ces dernières et leur description sont faites respectivement dans les troisième et quatrième parties.

Nous verrons en particulier que la construction de l'image vibrationnelle complète d'une molécule nécessite de combiner les techniques de spectroscopie infrarouge et Raman. Il est donc utile de rappeler les types de polarisabilité d'un matériau.

1.2.1 Fonction diélectrique

1.2.1.1 Constante diélectrique

Toutes les molécules possèdent une polarisabilité. L'application d'un champ électrique peut induire un dipôle qui aura pour conséquence une faible distorsion du nuage électronique. La polarisabilité d'un matériau représente donc la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se distordre sous l'effet d'un champ électrique appliqué. La polarisabilité totale d'un matériau peut habituellement être décomposée en quatre parties : électronique, ionique, dipolaire et interfaciale [52].

La contribution électronique provient du déplacement des électrons dans un atome par rapport au noyau, i.e. de la déformation des couches électroniques autour du noyau. La contribution ionique provient du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres ions. La polarisabilité dipolaire (ou encore orientationnelle) provient des molécules ayant un moment électrique dipolaire permanent qui peut changer d'orientation dans un champ électrique appliqué. Enfin, la contribution interfaciale correspond au déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, etc., créant une polarisation aux interfaces. Les matériaux polycristallins comportent par exemple un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains).

En présence de tels mécanismes, le moment dipolaire moyen induit par molécule p est la somme de toutes les contributions en fonction du champ local E_{loc} agissant sur chaque molécule. Pour des matériaux linéaires, le vecteur polarisation est proportionnel au champ appliqué : $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_{ij} \vec{E}_{local}$ où χ_{ij} est le tenseur de susceptibilité électrique et ε_0 la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = (36\pi \cdot 10^9)^{-1} \approx 8,85 \text{ pF/m}$). Ce tenseur se réduit à un scalaire χ pour des matériaux isotropes et homogènes. La permittivité relative ε_{rel} s'obtient en combinant cette équation à la définition du vecteur induction électrique et aux équations de Maxwell : $\varepsilon_{rel} = 1 + \chi$. La permittivité (absolue) d'un matériau ϵ est le produit de sa permittivité relative multipliée par la permittivité du vide ε_0 selon la formule :

$$\epsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_{rel} \quad (1.2)$$

Historiquement, la "constante diélectrique" d'un matériau désigne sa permittivité relative ε_{rel} (et non ϵ) qui se rapporte aux méthodes électriques usuelles basées sur la mesure de capacités :

$$\varepsilon_{rel} = \frac{C(X)}{C(0)} \quad (1.3)$$

où $C(0)$ désigne la capacité d'un condensateur ayant pour diélectrique le vide et $C(X)$ la capacité du même condensateur ayant pour diélectrique la substance à analyser. La littérature abonde de descriptions des circuits électriques utilisés [57] depuis celui proposé par Nernst en 1888.

1.2.1.2 Permittivité complexe

Considérons un matériau diélectrique excité par un champ électrique sinusoïdal. Compte tenu de la durée d'établissement de la polarisation, un retard ou déphasage (dépendant de la fréquence) peut apparaître entre le champ électrique appliqué et la polarisation induite. Dans le cas d'un matériau linéaire homogène isotrope cela revient à considérer que la permittivité ϵ est une grandeur complexe fonction de la fréquence (ou de l'énergie) :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + j\varepsilon_i(\omega)$$

Il s'agit de la *fonction diélectrique* du matériau. Ces grandeurs n'ont pas d'unité : la partie réelle ε_r est un terme de dispersion caractérisant la vitesse de l'onde dans le matériau tandis que la partie imaginaire ε_i est un terme d'absorption correspondant aux pertes diélectriques dans le matériau (capacité à dégrader l'énergie électromagnétique en chaleur).

1.2.1.3 Résonances et relaxations

Des informations importantes peuvent être obtenues en étudiant les interactions entre une onde électromagnétique de fréquence variable et le matériau [55, 56]. En particulier les variations de la fonction diélectrique avec la fréquence (Figure 1.4).

Dans le cas des polarisabilités électronique et ionique, les charges soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs déplacements, sont considérées comme des oscillateurs harmoniques. Les dispersions, associées à ces déplacements localisés de charges, sont des *résonances*. Par contre dans les deux processus de polarisation dipolaire et interfaciale, les mouvements auxquels sont soumises les particules sont en outre soumis à des forces de frottement de type visqueux. Les dispersions associées s'étalent ainsi dans un domaine de fréquence plus large et portent le nom de *relaxation*.

A noter que la fonction représentée à la figure 1.4 correspond au cas idéal d'un matériau modèle présentant les quatre mécanismes de bases de polarisabilité dans leurs formes pures.

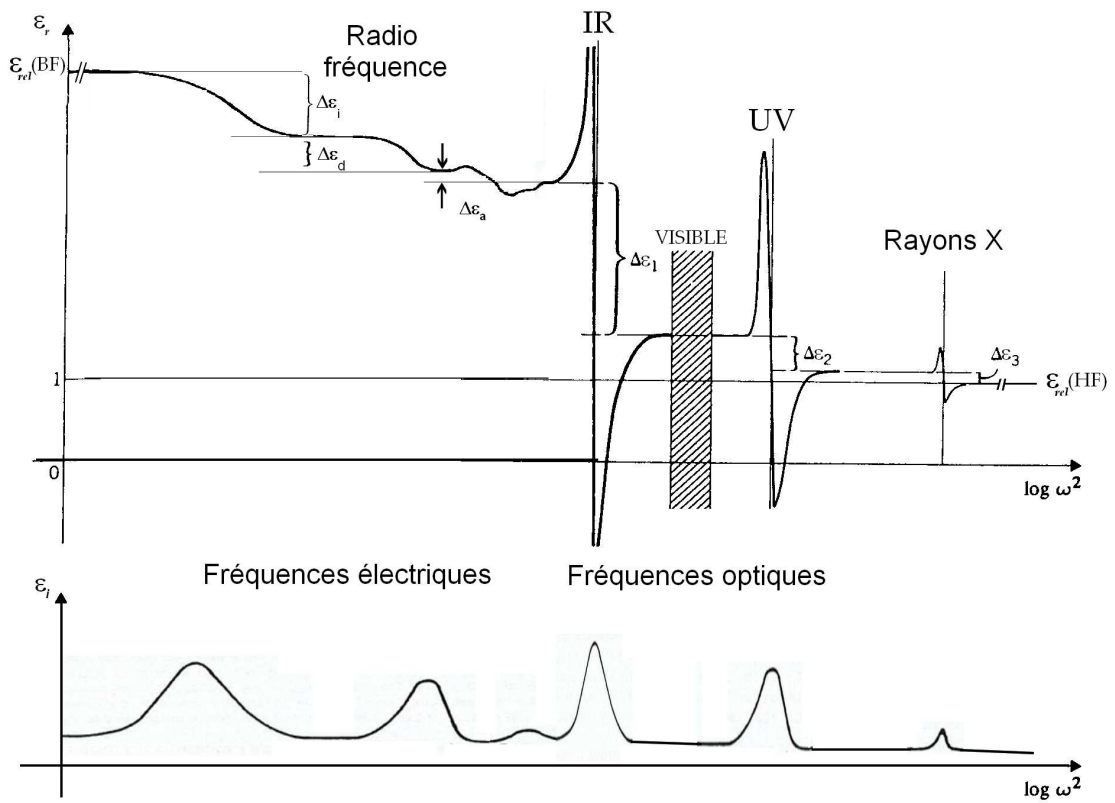


FIG. 1.4 – Phénomènes de dispersion diélectrique associés aux différents types de polarisabilité [55, 56]. Chacune de ces résonances et relaxations traduit une dissipation d'énergie ($\Delta\epsilon_i$: interfaciale, $\Delta\epsilon_d$: dipolaire, $\Delta\epsilon_a$: atomique, $\Delta\epsilon_j (j = 1, 2, 3)$: électroniques)

1.2.1.4 Domaines de fréquences

Les valeurs particulières de la fonction diélectrique réelle ε_r aux limites supérieure et inférieure du spectre électromagnétique constituent les *constantes diélectriques haute et basse fréquences* (HF/BF) notées respectivement $\varepsilon_{rel}(HF)$ (fréquence ou énergie infinie) et $\varepsilon_{rel}(BF)$ (fréquence ou énergie nulle) :

- $\varepsilon_{rel}(BF)$ désigne la permittivité relative basse fréquence ou *permittivité de champ statique* (constante DC); sa valeur correspond à la situation où le moment dipolaire global atteint une limite de saturation (i.e. lorsque toutes les molécules dipolaires sont orientées). E.D. Palik indique qu'une mesure optique de réflectivité à $1\,000\ \mu\text{m}$ constitue le meilleur moyen de déterminer la valeur de $\varepsilon_{rel}(BF)$ [53].
- $\varepsilon_{rel}(HF)$ désigne la permittivité relative haute fréquence ou *permittivité optique*; sa valeur correspond à la situation où le milieu se tétanise.

En général, dans le domaine des fréquences optiques ($10^{12} - 10^{15}\ \text{Hz}$) les valeurs de ces constantes sont notées $\varepsilon(\infty)$ et $\varepsilon(0)$. Comme le montre la figure 1.4, il est évident que, d'une part les valeurs de $\varepsilon_{rel}(BF)$ et $\varepsilon(0)$ et, d'autre part celles de $\varepsilon_{rel}(HF)$ et $\varepsilon(\infty)$, peuvent fortement différer suivant le domaine spectral considéré et donc selon les contributions à la polarisabilité totale.

Il est intéressant de s'arrêter un peu plus en détails sur ces deux valeurs, tabulées dans la littérature. Dans le cadre de ce travail, elles vont nous permettre d'effectuer un lien entre les mesures optiques et électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique). Le tableau 1.3 présentent quelques valeurs de telles constantes.

Cristal	$\varepsilon_{rel}(BF)$	$\varepsilon_{rel}(HF)$
CsCl	7,20	2,62
PbTe	300	28

TAB. 1.3 – Exemples de valeurs de constantes diélectriques expérimentales [52]

Pour un matériau donné, les valeurs tabulées peuvent provenir :

- de mesures électriques (mesure de capacité via un condensateur plan par exemple) où la mesure de $C(X)$ peut s'effectuer, selon le circuit utilisé, à basse fréquence (60 Hz par exemple) ou à haute fréquence (1 kHz ou 1 MHz selon les auteurs).
- de mesures optiques (étude de la réponse optique en infrarouge via une loi de dispersion de type oscillateur harmonique par exemple)

1.2.1.5 Relations de Kramers-Kronig

En mathématiques, R. Kronig et H.A. Kramers ont établi la relation liant la partie réelle $Re\{f(x)\}$ d'une fonction analytique complexe $f(x)$ à une intégrale contenant sa partie imaginaire et vice versa. En

optique, ces relations de Kramers-Kronig (KK) s'utilisent avec la fonction diélectrique $\varepsilon(E)$. A noter que dans ce cas : $f(x) = \varepsilon(E)/\varepsilon_0 - 1$:

$$\operatorname{Re}\{\varepsilon(E)\} = \varepsilon_0 + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\xi \operatorname{Im}\{\varepsilon(E)\}}{\xi^2 - E^2} d\xi, \quad \operatorname{Im}\{\varepsilon(E)\} = \frac{2E}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\operatorname{Re}\{\varepsilon(E)\} - \varepsilon_0}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (1.4)$$

où les intégrales sont des intégrales de Cauchy et où \wp représente la valeur principale de Cauchy.

1.2.2 Interaction lumière-matière

1.2.2.1 Optique

J.C. Maxwell a montré que la lumière est une onde électromagnétique transversale, c'est-à-dire que les grandeurs vectorielles qui la caractérisent, champ électrique \vec{E} et champ magnétique \vec{H} , sont perpendiculaires à la direction de propagation[49, 50].

Considérons une onde électromagnétique se propageant dans le vide suivant l'axe Oz. La force exercée par \vec{E} est prépondérante dans l'interaction lumière-matière, le champ magnétique \vec{H} ayant une action non significative. Pour un milieu isotrope, l'interaction entre la lumière et la matière est décrite par l'indice de réfraction complexe du matériau N :

$$N = n + jk \quad (1.5)$$

où n est l'indice de réfraction réel, k le coefficient d'extinction (ou indice d'absorption) et $j = \sqrt{-1}$.

L'indice de réfraction n est le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide c sur la vitesse de la lumière dans le matériau v ($= \lambda\omega/2\pi$) :

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.6)$$

Le coefficient d'extinction k est lié à l'absorbance de la lumière par le matériau. Considérons un faisceau lumineux parallèle se réfléchissant sur un matériau. Expérimentalement, le flux lumineux $I(\lambda)$ est atténué exponentiellement dans la direction de propagation :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha z) \quad (1.7)$$

Cette expression est connue sous le nom de loi de Beer-Lambert, avec α le coefficient d'absorption qui a la dimension physique de l'inverse d'une longueur et $I_0(\lambda)$ le flux lumineux à l'interface entre le vide et le matériau absorbant ($z=0$). Le coefficient d'extinction k est relié au coefficient d'absorption total α par :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (1.8)$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide (ou milieu assimilé).

La diminution exponentielle du flux lumineux est plus souvent caractérisée par la longueur de pénétration ℓ_p lorsque le flux lumineux est atténué d'un facteur $1/e$ [51]

$$\ell_p = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (1.9)$$

Le tableau 1.4 présente les valeurs d'intensités transmises selon l'épaisseur de matériau considérée. Il est en effet important de connaître l'épaisseur minimale de film pour s'affranchir par exemple d'un substrat pouvant interférer dans la mesure optique. A noter que cette valeur dépend de la longueur d'onde.

Epaisseur z	ℓ_p	$2\ell_p$	$3\ell_p$	$4\ell_p$	$5\ell_p$
$I/I_0(\%)$	37	15	5	2	0,1

TAB. 1.4 – Loi de Beer-Lambert

Dans le domaine du visible ($0,4 \mu m < \lambda < 0,8 \mu m$) cette longueur de pénétration est de l'ordre du cm pour les diélectriques et descend jusqu'à quelques nm pour les métaux.

Dans le cas d'un substrat recouvert d'un film mince, il y a trois milieux à considérer (Fig. 1.5). Une lumière incidente arrivant sur la première interface air | film (0 | 1) est en partie réfléchi (rayon 1) alors que certains rayons pourront traverser le film pour interagir au niveau de la seconde interface film | substrat (1 | 2) avec le substrat. D'après la loi de Beer-Lambert, la lumière n'est capable de pénétrer fortement le substrat que dans le cas d'un film possédant un faible coefficient d'extinction ou pour une longueur d'onde importante (le moyen infrarouge par exemple : $10 \mu m < \lambda < 40 \mu m$). La majorité des rayons est alors redirigée vers la première interface et transmise dans l'air (rayon 2). Les rayons à nouveau réfléchis vers la seconde interface sont négligeables. Les deux ondes réfléchies (rayons 1 et 2) vont interférer. Ces interférences se traduisent en terme d'oscillations sur les spectres des fonctions optiques. Leur présence peut par exemple être mis à profit pour accéder au produit nd (où n est l'indice de réfraction n du film et d son épaisseur) à partir de la position des extrema du spectre de la fonction optique *réflectance* en fonction de la longueur d'onde.

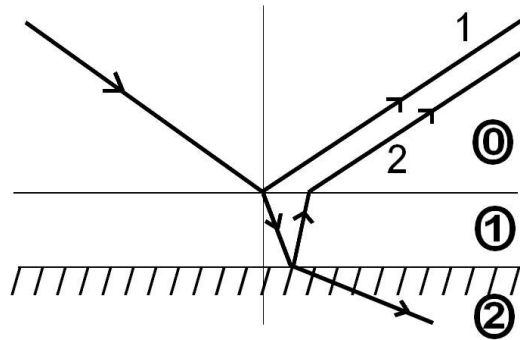


FIG. 1.5 – Interférences des rayons réfléchis 1 et 2 dans le cas d'un substrat (2) recouvert d'un film mince (1) dans le milieu ambiant (0).

1.2.2.2 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique complexe du matériau ε est liée à son indice de réfraction complexe N par :

$$\varepsilon = N^2 = \varepsilon_r + j\varepsilon_i \quad (1.10)$$

où $\varepsilon_r = n^2 - k^2$ et $\varepsilon_i = 2nk$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

Les constantes optiques d'un matériau correspondent à ses indices de réfraction et d'absorption (ou aux parties réelle et imaginaire de sa fonction diélectrique dans le domaine des fréquences optiques). En toute rigueur, le terme "constantes optiques" est inapproprié car les indices optiques n, k (ou $\varepsilon_r, \varepsilon_i$) dépendent de la longueur d'onde, de la température et de la pression. Il serait plus correct de parler de "fonctions optiques". Cependant le terme historique "constantes optiques" pourra être utilisé pour parler des fonctions optiques au cours de ce manuscrit.

1.2.3 Origine des fonctions optiques des matériaux

Trois processus physiques de base déterminent les propriétés optiques intrinsèques d'un matériau : les vibrations de réseau, les transitions électroniques et les porteurs de charges libres. Cependant, le processus dominant dépend du matériau et de la région spectrale considérée.

1.2.3.1 Vibrations de réseau

Un ensemble non linéaire de n atomes (n "vibrateurs") possède $3n$ degrés de liberté vibrationnels (3 translations et 3 rotations d'ensemble). Dans les solides cristallins, on peut définir une cellule unité, répétée indéfiniment par translation, la *cellule primitive* du cristal. Son homologue dans l'espace réciproque, la *première zone de Brillouin (ZB)*, concentre les $3N$ modes fondamentaux du solide sur des courbes de dispersion $\omega = \omega(\vec{k})$, \vec{k} étant le vecteur d'onde des phonons.

Si la cellule primitive possède n atomes, la ZB comportera $3n$ vibrations de réseau appelées phonons. Trois d'entre elles seront des vibrations acoustiques (ondes de pression soniques, notées "A"), les autres des vibrations optiques (ondes de position qui peuvent se coupler aux radiations lumineuses, notées "O"). Dans le premier cas, les vibrations d'atomes voisins sont en phase alors qu'elles sont en opposition de phase dans le second. Selon que les vibrations se font parallèlement ("L") ou perpendiculairement ("T") à l'axe de propagation, les branches de dispersion sont respectivement longitudinales (LA/LO) ou transversales (TA/TO).

Aux températures usuelles, seuls les phonons acoustiques sont excités thermiquement car les phonons optiques sont typiquement de fréquences plus hautes. Ainsi les modes acoustiques jouent un rôle dominant dans les propriétés thermiques et élastiques d'un matériau.

Les modes optiques vont quant à eux intervenir dans les propriétés électroniques et optiques du matériau. Il en existe trois types :

- les modes actifs en infrarouge (IR),
- les modes actifs en spectroscopie Raman,
- les modes optiquement inactifs.

Les modes optiques d'un cristal peuvent être répartis entre des modes actifs en IR et en Raman. Les premiers sont en général positionnés entre 100 et 1000 cm^{-1} et correspondent aux modes qui absorbent la lumière à travers l'interaction entre le champ électrique de la lumière et le moment dipolaire du cristal. Les modes actifs en Raman (causés par les phonons qui modulent la polarisabilité du cristal pour induire un moment dipolaire) absorbent faiblement la lumière à travers un mécanisme inélastique et sont observés avec une lumière intense (laser). Les modes optiquement inactifs n'ont pas de moment dipolaire permanent ou induit et n'interagissent donc pas avec la lumière. Expérimentalement, ces modes sont

observables par spectroscopie IR ou Raman, de même que par diffusion de neutrons ou de rayons X.

Les symétries du cristal réduisent le nombre de vibrations de réseau uniques (introduction de *dégénérescences vibrationnelles*). Une analyse par la théorie des groupes permet de déterminer le nombre de modes optiques de chaque type pour un matériau idéal.

En augmentant le désordre structurel (non stoechiométrie, défauts, composition variable), les modes optiques s'élargissent et des modes additionnels apparaissent. Par exemple, les modes optiques d'un matériau amorphe comme le verre sont très élargis comparés à ceux d'un monocristal.

Les contributions de vibrations de réseau à la fonction diélectrique d'un matériau s'effectuent au niveau de la permittivité de champ statique (ou constante diélectrique statique).

1.2.3.2 Transitions électroniques

Origine des bandes interdites

Les électrons d'un cristal sont localisés dans des bandes d'énergie séparés par des domaines d'énergie où l'on ne peut trouver aucune orbitale électronique : de telles régions sont appelées *bandes interdites*. Elles résultent de l'interaction des ondes associées aux électrons de conduction avec les ions du cristal.

Dans un solide, la largeur de bande interdite ou *gap* (E_g) correspond à la différence énergétique entre le sommet de la bande de valence (E_V) et le bas de la bande de conduction (E_C) de la structure de bandes du matériau $E_g = E_C - E_V$.

Le tableau 1.5 présente quelques valeurs de gaps pour des semi-conducteurs communs à température ambiante.

Semiconducteur	InSb	InAs	Ge	Si	GaAs	GaP	ZnSe	GaN
E_g (eV)	0,18	0,36	0,67	1,11	1,43	2,26	2,70	3,40

TAB. 1.5 – Gaps de semiconducteurs communs, à 300K

Processus d'absorption directe et indirecte

Tous les matériaux ne sont pas aptes à répondre à une excitation par une émission (ou une absorption) de photons. En ce qui concerne la probabilité d'un électron à se recombiner avec un trou par transition radiative, les semi-conducteurs peuvent être classés en deux catégories :

- les matériaux dits à "saut de bande direct" ou à "gap direct" ou encore à *transition interbande de type direct*
- les matériaux dits à "saut de bande indirect" ou à "gap indirect" ou encore à *transition interbande de type indirect*

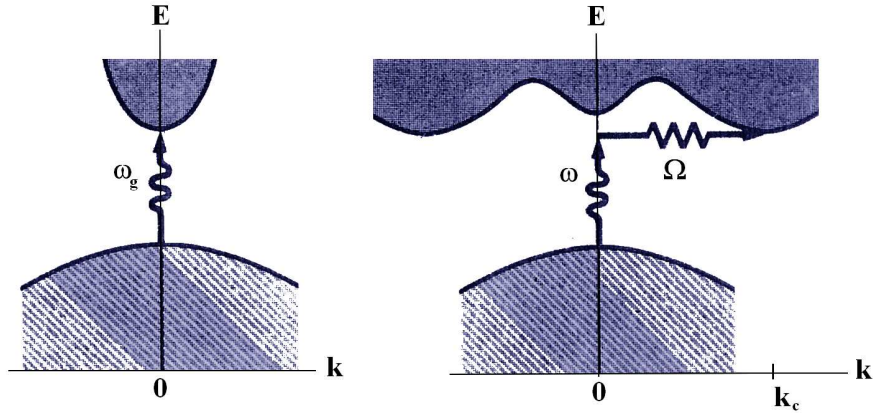


FIG. 1.6 – Structure de bandes d'un semi-conducteur à transition interbande de type : (a) direct (b) indirect (adapté de [52])

Dans les semi-conducteurs à saut de bande direct, l'énergie minimum de la bande de conduction coïncide avec le maximum de la bande de valence dans le plan énergie-impulsion (Figure 1.6(a)). Une transition optique directe (verticale) a lieu sans changement significatif de la quantité de mouvement, car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Le seuil de fréquence ω_g pour l'absorption par transition directe détermine la bande interdite $E_g = \hbar\omega_g$.

Par contre, dans les semi-conducteurs à saut de bande indirect, le maximum d'énergie de la bande de valence ne correspond pas au minimum d'énergie de la bande de conduction (Figure 1.6(b)). Or, dans le processus d'émission ou d'absorption d'un photon, la quantité de mouvement totale du cristal doit être conservée. Une transition optique indirecte impose alors la participation d'un phonon d'impulsion k_c pour la conservation de quantité de mouvement. Le seuil d'absorption pour la transition indirecte entre les extrema des bandes a lieu à $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$, où Ω est la fréquence du phonon de réseau émis ou absorbé.

Le spectre du coefficient d'absorption total (Eq. 1.8) du matériau permet de déterminer son type de transition optique. La méthode consiste à soustraire la partie constante à basse énergie du spectre du coefficient d'absorption total $\alpha = f(E)$: on obtient le spectre du coefficient d'absorption interbande α_{inter} en fonction de l'énergie E . Dans la région de la limite d'absorption, les dépendances en énergie des coefficients d'absorption interbande sont données par la théorie : [59]

– pour une transition optique directe :

$$\alpha_{inter} E = A_d (E - E_{g,d})^{1/2} \quad (1.11)$$

– pour une transition optique indirecte :

$$\alpha_{inter} E = A_i (E - E_{g,i})^2 \quad (1.12)$$

où $E_{g,d}$ et $E_{g,i}$ représentent les largeurs de bande interdite, A_d et A_i sont des paramètres caractéristiques indépendants de l'énergie, pour les transitions directe et indirecte respectivement. D'après les

équations (1.11) et (1.12), les quantités $(\alpha_{inter}E)^2$ et $(\alpha_{inter}E)^{1/2}$ dépendent linéairement de l'énergie au voisinage de la limite d'absorption. Ainsi les valeurs des gaps peuvent être obtenues en extrapolant ces graphiques à l'axe des abscisses.

1.2.3.3 Porteurs de charges libres

De même que les électrons dans les métaux, ou que les électrons ou les trous dans les semi-conducteurs, les porteurs de charge libres (*FCC, free charge carriers*) affectent également les propriétés optiques des matériaux. Pour les isolants ou les semi-conducteurs à large bande interdite avec un faible nombre de porteurs libres à température ambiante (faible conductivité), l'effet des porteurs libres sur l'absorption optique est faible. Pour des non métaux, la concentration en porteurs libres augmente avec la température ainsi même un isolant a une conductivité mesurable (et une absorption de porteurs libres) à très haute température.

1.2.4 Description des fonctions optiques des matériaux : les relations de dispersion

Nous avons vu précédemment que la variation des constantes optiques avec la fréquence (i.e. les variations de la fonction diélectrique dans le domaine des fréquences optiques) est liée à l'interaction entre la composante électrique de l'onde électromagnétique incidente et les électrons du matériau. Dans les diélectriques, les électrons sont considérés comme étant fortement liés aux atomes constituant mais capables d'être déplacés sous l'action d'un champ électrique, alors que pour les métaux l'effet majeur est produit par la réaction de l'onde avec les électrons libres.

La relation analytique décrivant le comportement spectral des constantes optiques est appelée *relation de dispersion*. Physiquement, ce phénomène de dispersion correspond aux résonances du système suivant le type de polarisabilité envisagé (§ 1.2.1.3).

1.2.4.1 Modèle de Lorentz

Le modèle d'oscillateur harmonique de Lorentz permet d'exprimer la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ sous la forme suivante en considérant un matériau constitué de N électrons par unité de volume :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^{*2}}{(\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega)} \right) \quad (1.13)$$

avec ω_p^* la *fréquence plasma* (dite *non écrantée*) : $\omega_p^* = e\sqrt{N/\varepsilon_0 m}$ [61], m la masse, ω_0 la pulsation propre et γ la force de frottement.

La formule est théoriquement limitée aux gaz d'électrons [49]. Néanmoins cette relation de dispersion est souvent appliquée pour décrire l'absorption due aux vibrations moléculaires et de réseau des matériaux denses [60] en modifiant la pulsation propre pour tenir compte de l'effet des atomes voisins (renor-

malisation). Dans le domaine de l'infrarouge par exemple, il peut exister de nombreuses absorptions du matériau et la fonction diélectrique est alors modélisée par une série de s oscillateurs de Lorentz :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} - \sum_s \frac{\omega_{ps}^{*2}}{(\omega^2 - \omega_{0s}^2 + i\gamma_s\omega)} \quad (1.14)$$

avec ω_{ps}^* les fréquences plasma dites écrantées en considérant une contribution $\Delta\varepsilon_s$ de chaque oscillateur s à la constante diélectrique basse fréquence $\varepsilon_{rel}(BF)$: $\omega_{ps}^* = \omega_p^*/\sqrt{\Delta\varepsilon_s}$ où la somme est effectuée sur l'ensemble des forces de frottement γ_s et des fréquences propres ω_{0s} pour les s oscillations. La formule présentée prend en compte les contributions des fréquences plus élevées *non mesurées* dans une constante ε_{∞} [50].

A noter que le comportement fonctionnel de ces vibrations est alors identique au cas de la formule de Lorentz bien que cette dernière n'est pas strictement applicable.

1.2.4.2 Formules de Sellmeier et de Cauchy

Pour les matériaux diélectriques, la force de frottement peut souvent être négligée et la formule de Lorentz (1.13) se réduit à :

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{\omega_p^{*2}}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad , \quad \varepsilon_i = \begin{cases} 0 & \text{pour } \omega \neq \omega_0 \\ \omega_p^{*2}/\gamma\omega_0 & \text{pour } \omega = \omega_0 \end{cases} \quad (1.15)$$

Cette formule est appelée *formule de Sellmeier*. Usuellement, cette formule est exprimée dans le domaine du visible en terme d'indice de réfraction réel et de longueur d'onde λ pour une série de i transitions électroniques :

$$n^2 = 1 + \sum_i \frac{a_i\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} \quad (1.16)$$

avec a_i des constantes et λ_{0i} les longueurs d'onde d'absorption. La formule pour une absorption a été par exemple appliquée pour la caractérisation d'oxydes comme CuO [62].

Une modification fréquemment utilisée revient à annuler la première longueur d'onde d'absorption, le premier terme de la somme étant alors une constante. Cette formule peut être approximée loin de l'absorption ($\lambda \gg \lambda_0$) par :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad , \quad k = 0 \quad (1.17)$$

Il s'agit de la *relation de Cauchy* (ou Cauchy-Sellmeier) où A, B, C, \dots sont des paramètres empiriques.

Cette relation est utilisée très fréquemment pour la description des matériaux diélectriques dans la région transparente comme par exemple pour le verre [63].

Par analogie, des formules semblables ont été utilisées pour décrire l'indice de réfraction de matériaux autres que les diélectriques et pour des domaines spectraux autres que le visible. Par extension, il a aussi été proposé une formule empirique pour l'indice de réfraction complexe $N = n + jk$: [64]

$$n^2 = \frac{1 + A}{1 + \frac{B}{\lambda^2}}, \quad k = \frac{C}{nD \cdot \lambda + \frac{E}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^3}} \quad (1.18)$$

où A, ...F sont des paramètres empiriques. Cette formulation peut se trouver sous la dénomination de *formule de Sellmeier-Absorbant* même si elle n'a plus aucun lien physique avec la formule de Sellmeier.

1.2.4.3 Modèle de Drude

En 1900, Paul Drude publie deux articles sur la théorie électronique des métaux avec une approximation d'un modèle d'électrons libres [65]. La relation de Drude va ainsi servir de base pour expliquer le comportement métallique des matériaux c'est-à-dire le mouvement des électrons libres. La formule de Lorentz (1.13) se réduit alors à la *relation de dispersion de Drude* si les électrons sont autorisés à se mouvoir librement en fixant la pulsation propre à zéro :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m \omega (\omega + i\gamma)} \right) \quad (1.19)$$

Cette relation de dispersion a été largement utilisée pour décrire le comportement optique des métaux comme par exemple Mg [66]. Le modèle classique de Drude a aussi été appliqué à la description des porteurs de charge libres des semi-conducteurs dans le domaine IR [67, 68]. Dans un semi-conducteur, les porteurs de charge libres forment en effet des modes d'excitation collectifs nommés modes plasma (*plasmons*). Ainsi une expression possible de la formule de Drude pour k espèces de porteurs de charge est : [61]

$$\varepsilon = - \sum_{s=1}^k \frac{(\omega_{ps}^*)^2}{\omega(\omega + i\gamma_{ps})} \quad (1.20)$$

avec des notations semblables à celles employées pour la formule à plusieurs oscillateurs dans le modèle de Lorentz (1.14) ; l'indice s faisant cette fois référence aux espèces de porteurs de charge libre caractérisés par leurs concentrations N_s et leur masses effectives m_s : ($s = 1 \dots k$) : $\omega_{ps}^* = e\sqrt{N_s/\varepsilon_0 m_s}$.

Différentes expressions équivalentes de la formule de Drude existent. Tout d'abord, les γ_{ps} sont reliés à l'inverse des temps de relaxation moyens indépendants en énergie (τ_s). Ces derniers peuvent ensuite être substitués par les mobilités optiques des porteurs de charge libre μ_s :

$$\gamma_s \equiv \frac{1}{\tau_s} = \frac{e}{m_s \mu_s} \quad (1.21)$$

Dans le cas d'une seule espèce, en particulier celui des électrons, il existe une relation entre la concentration N , le temps de relaxation moyen τ et la résistivité électronique ρ :

$$\rho = \frac{m_s}{N e^2 \tau} \quad (1.22)$$

Ainsi la formule de Drude peut s'exprimer invariablement en fonction de différents couples de paramètres (ω_p, γ_p) , (N, μ) ou (ρ, τ) . Une autre variante est d'utiliser ε_r avec la conductivité σ (formules de Drude-Zener [69]).

Pour terminer, il faut noter qu'en plus d'un siècle, la théorie électronique de Drude a certes été développée, est devenue quantique ou a été encore complétée par les concepts de nombreuses quasiparticules [70]. Cependant sa formulation classique sert encore actuellement pour expliquer de nouveaux résultats [70, 71].

1.2.5 Fonctions optiques de Bi_2Te_3

Une introduction nécessaire à l'anisotropie est effectuée avant de recenser les différentes valeurs de la littérature sur les fonctions optiques du tellurure de bismuth. Celles-ci sont regroupées en deux catégories correspondant aux parties 2 et 3 : les valeurs concernant les lingots (monocristaux) et celles se rapportant aux films. Dans chaque catégorie, les références-clefs sont détaillées tandis que l'ensemble des autres données est regroupé sous forme synthétique dans le tableau 1.6. La partie 4 est consacrée aux constantes diélectriques haute et basse fréquences de la fonction diélectrique ε .

Pour représenter graphiquement certains de ces résultats, le choix a été fait de les regrouper par domaines spectraux (visible, NIR-MIR et FIR) sur les figures 1.8, 1.9 et 1.10.

1.2.5.1 Anisotropie

Dans les milieux anisotropes les propriétés optiques diffèrent suivant la direction de propagation. En fait, l'interaction lumière-matière peut alors être caractérisée par un tenseur diagonal 3x3 dont les éléments sont les *indices principaux* (ou *fonctions diélectriques principales*). Dans le cas où deux de ces indices sont égaux, le milieu est qualifié d'*uniaxe* (un seul axe optique ; cas de Bi_2Te_3). Pour une direction donnée, il existe ainsi deux jeux d'indices optiques possibles et à chacun d'eux correspond une direction parfaitement déterminée de l'onde transportée : l'indice ordinaire N_o et l'indice extraordinaire N_e . Ces indices sont associés à des ondes électromagnétiques ayant des états de polarisation pouvant se propager sans

altération.

Dans le cas d'un monocristal de Bi_2Te_3 il est ainsi possible d'obtenir les fonctions diélectriques suivant les polarisations $\vec{E} // \vec{c}$ et $\vec{E} \perp \vec{c}$ (lumière incidente dirigée le long de l'axe principal du cristal ou perpendiculaire à celui-ci).

En illustration, la figure 1.7 présente l'anisotropie observée dans l'infrarouge par Austin pour les deux polarisations dans le cas de la fonction *transmittance* d'un monocristal de Bi_2Te_3 [58]. L'absorption des porteurs libres diffère de façon appréciable et est plus importante lorsque le champ électrique est parallèle aux plans de clivage. Par contre, la position de la limite d'absorption est seulement faiblement dépendant de la direction de polarisation.

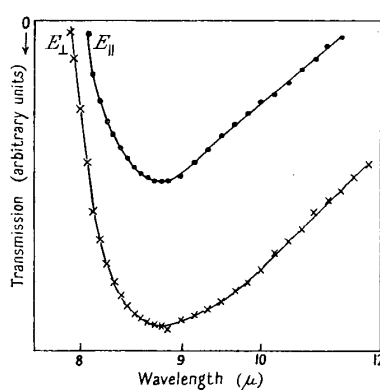


FIG. 1.7 – Spectre infrarouge de la transmittance d'un cristal de Bi_2Te_3 suivant les polarisations $\vec{E} // \vec{c}$ et $\vec{E} \perp \vec{c}$

1.2.5.2 Lingots

Les premières valeurs disponibles dans la littérature ont été publiées dès la fin des années 1950. C'est I.G. Austin [58] qui publie une première valeur pour l'indice de réfraction dans le domaine de l'infrarouge. Les monocristaux utilisés ont été synthétisés par le procédé de zone fondue. L'échantillon analysé est quasiment intrinsèque (légèrement n). Une valeur inhabituellement élevée de 9,2 est obtenue entre 8 et 14 μm par des mesures de franges d'interférences en transmission à -155°C . La valeur reportée est alors la plus importante de toutes les valeurs connues pour un semi-conducteur. Plus tard, Austin [72] confirme cette valeur par le calcul de la réflectivité estimée par transmission en utilisant des échantillons de différentes épaisseurs pour éliminer la perte d'absorption.

En 1965, deux membres du Laboratoire RCA de Zürich, D.L. Greenaway et G. Harbeke [75], publient un article important sur la structure de bande du tellure de bismuth, du sélénure de bismuth et de leurs alliages respectifs. Des mesures de réflectivité R sont systématiquement menées entre 0,1 et 12 eV (soit du MIR à l'UV : $\sim 12,4 \mu\text{m} - 100 \text{ nm}$). Des films minces de Bi_2Te_3 ont également été analysés. Les

monocristaux ont été synthétisés pour la plupart par la technique normale de refroidissement. Les deux types de polarisation ont été étudiées ($\vec{E} // \vec{c}$ et $\vec{E} \perp \vec{c}$) mais seules les constantes optiques ainsi que les fonctions diélectriques de Bi_2Te_3 pour la configuration $\vec{E} \perp \vec{c}$ ont été obtenues par analyse KK du spectre $R(E)$. Une étude semblable a été effectuée dans le domaine infrarouge lointain ou FIR (*fast infrared*) en 1973 par K.H. Unkelbach *et al.* [77]. La réflectivité de monocristaux a été mesurée entre 10 et 600 cm^{-1} ($40 \mu\text{m} < \lambda < 400 \mu\text{m}$) dans la configuration $\vec{E} \perp \vec{c}$ à température ambiante. Le spectre compris entre 160 et 250 μm a par ailleurs permis d'atteindre pour la première fois les vibrations du réseau. Autre point remarquable, Unkelbach *et al.* ont ajusté les fonctions diélectriques obtenues expérimentalement avec une relation de dispersion combinant trois composantes : (i) deux oscillateurs harmoniques classiques de type Lorentz de la forme (1.14) avec $s=1,2$ et (ii) un terme correspondant aux contributions des porteurs libres selon Drude de forme équivalente à (1.19) en (N, τ) .

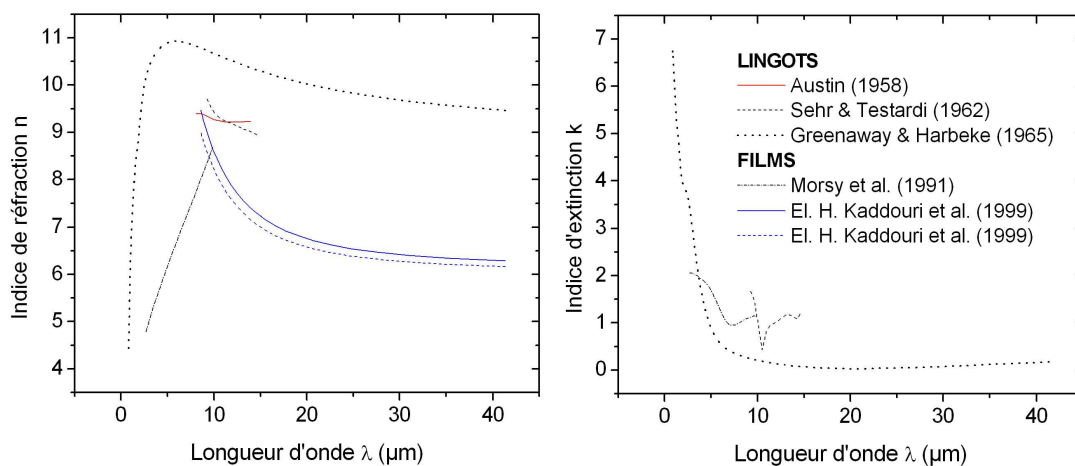
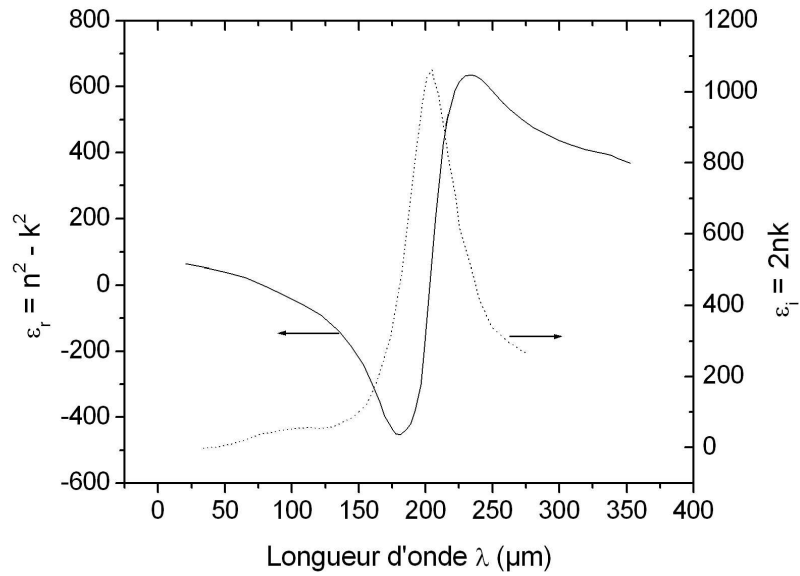
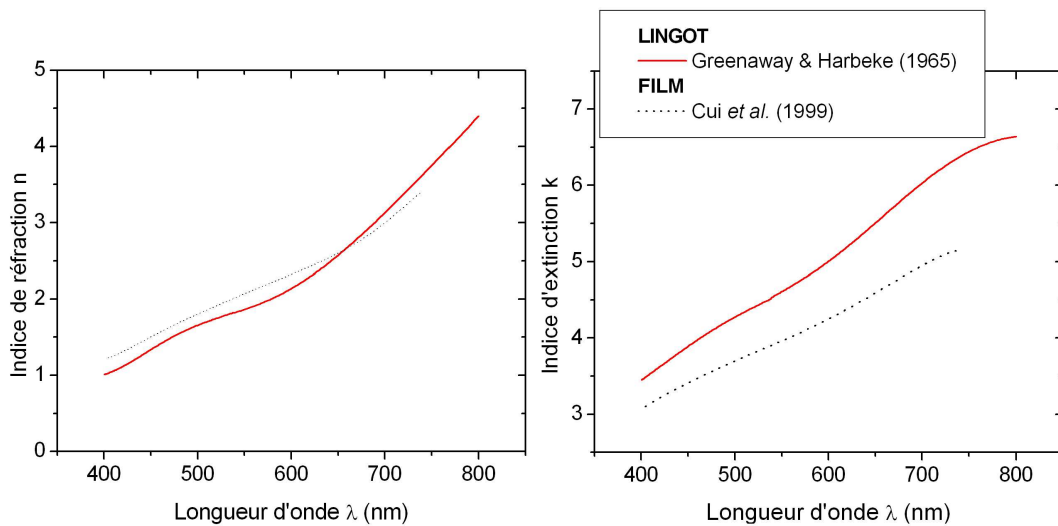


FIG. 1.8 – Indices optiques de Bi_2Te_3 dans les domaines du proche et moyen infrarouge [58, 73, 75, 79, 80].

1.2.5.3 Films

Une seule détermination des indices optiques de Bi_2Te_3 a été effectuée par ellipsométrie spectroscopique du visible en 1999 par Cui *et al.* [54] sur des films obtenus par Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD). Des films sont obtenus sur des substrats de (100) GaAs. La croissance est effectuée dans un réacteur conventionnel à 350°C sous 350 torr par la réaction pyrolytique du triméthylbismuth et du diisopropyltelluride. La présence d'une couche surfacique polluante est envisagée. La technique d'analyse d'échantillons multiple (ou MSA, *multiple sample analysis*) a été employée pour éliminer le paramètre de corrélation dans l'analyse des données ellipsométriques causé par la présence de cette couche surfacique. Les spectres des pseudo-constantes (n,k) sont présentés dans l'intervalle 404-740 nm. Des échantillons

FIG. 1.9 – Fonction diélectrique de Bi_2Te_3 dans le domaine de l'infrarouge lointain [77]FIG. 1.10 – Indices optiques de Bi_2Te_3 dans le domaine du visible : indices de réfraction et d'extinction [75, 54]

d'épaisseur supérieure à 500 Å sont considérés afin de s'affranchir de l'influence du substrat. Concernant la couche surfacique, son épaisseur est déterminée par ellipsométrie pour trois échantillons : 10, 14 et 25 Å. Les caractéristiques de cette couche ne sont pas encore clairement connues. Les auteurs optent pour une couche effective combinant en surface de la rugosité, des oxydes de bismuth et/ou de tellure et une couche métallique telle que Bi⁰. Il est important de préciser que différentes conditions de refroidissement après la croissance ont entraîné des couches totalement différentes. Pour le modèle optique employé, les auteurs ont utilisé les constantes optiques de l'oxyde de tellure comme valeurs initiales concernant la couche surfacique.

Type	Auteurs	Ref#	Méthode de synthèse	Fonctions optiques (domaine spectral)	Remarques
L	Sehr&Testardi	[73]	zone fondue	R,T,n, ε (9-15 μ m)	$\vec{E} // \vec{c}$
L	Sobolev <i>et al.</i>	[76]	-	R (0,7-12,5eV)	$\vec{E} \perp \vec{c}$
L	Thomas <i>et al.</i>	[93]	Czochralski	R(0-150 meV)	effet T, $\vec{E} \perp \vec{c}$
F	Greenaway&Harbeke	[75]	épitaxie	α (0,1-1,5eV)	300 K
L	Hoshino <i>et al.</i>	[78]	-	Ψ, Δ (632,8nm)	p-Bi ₂ T _e 3(≡isotrope)
F	Morsy <i>et al.</i>	[79]	voie thermique	R,T,n,k, ε, α (2,5-10 μ m)	épaisseurs : 25-100 nm
F	Kaddouri <i>et al.</i>	[80]	épitaxie	R,T,n (50-5000cm ⁻¹)	$n(E) = n_0 + a_1E^2 + a_2E^4 + a_3E^6 + \dots$
F	Mane <i>et al.</i>	[81]	précipitation arrêtée	α (400-1200 nm)	
F	Dheepa <i>et al.</i>	[82]	évaporation sous vide	T,n, α (400-800 nm)	épaisseurs : 760, 1160 et 2485 Å
F	Dheepa <i>et al.</i>	[83, 84]	évaporation sous vide	$\varepsilon_i = f(\varepsilon_r)$ (12 Hz-100 kHz)	323 et 453 K

TAB. 1.6 – Fonctions optiques de Bi₂T_e3 : autres valeurs répertoriées dans la littérature. Légende : (L) lingot, (F) film ; (R) réflectivité, (T) transmittance, (n) indice de réfraction, (k) coefficient d'extinction, (α) coefficient d'absorption, ($\varepsilon = \varepsilon_r + j\varepsilon_i$) fonction diélectrique.

1.2.5.4 Constantes diélectriques haute et basse fréquence

La littérature présente en majorité des valeurs obtenues par mesures optiques suivant la direction de polarisation ($\vec{E} // \vec{c}$ et $\vec{E} \perp \vec{c}$) et suivant la température. Les tableaux 1.7 et 1.8 rassemblent ces valeurs.

Les récentes valeurs obtenues par l'équipe de Dheepa, Subbrarayan et Sathyamoorthy [83, 84] correspondent à des mesures de capacités de 12 Hz à 100 kHz à l'aide de sandwichs $Al|Bi_2Te_3|Al$, pour des températures s'échelonnant de 303 à 483 K et des films d'épaisseur comprise entre 50 et 300 nm obtenus par évaporation. Bien que nous pouvons nous attendre à des valeurs différentes de $\varepsilon_{rel}(BF)$ suivant la fréquence de mesure, ces valeurs proches de l'unité nous semblent anormalement basses par rapport à des composés similaires (voir tableau 1.8). Finalement, nous considérons pour l'ensemble du travail les valeurs de l'ordre de 360 pour Bi_2Te_3 , 600 pour Sb_2Te_3 et 100 pour Bi_2Se_3 ; valeurs obtenues pour des orientations particulières de monocristaux.

Température : 300 K	Composé	15 K	Commentaire
85 [14]	Bi_2Te_3	85[58]	lingot $\vec{E} \perp \vec{c}$
50[14], 80 [88], 84[75]	Bi_2Te_3	50[88]	lingot $\vec{E} // \vec{c}$
58 [79]	Bi_2Te_3	-	film
29[14]	Bi_2Se_3	29[86]	lingot $\vec{E} \perp \vec{c}$
51[14]	Sb_2Te_3		lingot $\vec{E} \perp \vec{c}$

TAB. 1.7 – Valeurs de la constante diélectrique haute fréquence $\varepsilon(\infty)$.

Température : 300 K	Composé	15 K	Commentaire
360 ± 50 [77]	Bi_2Te_3	290 [14]	lingot $\vec{E} \perp \vec{c}$
-	Bi_2Te_3	75[14]	lingot $\vec{E} // \vec{c}$
1,6801 (1 kHz) [83]	Bi_2Te_3	-	film
0,65 à 2,86 [84]	Bi_2Te_3	-	film
100 ± 10 [85]	Bi_2Se_3	113[14]	lingot $\vec{E} \perp \vec{c}$
~ 600 [14]	Sb_2Te_3		lingot $\vec{E} \perp \vec{c}$
15 (1 kHz) [87]	Sb_2S_3		lingot $\vec{E} \perp \vec{c}$
180 (1 kHz) [87]	Sb_2S_3		lingot $\vec{E} // \vec{c}$

TAB. 1.8 – Valeurs de la constante diélectrique basse fréquence $\varepsilon(0)$.

Signalons quelques exploitations de mesures optiques permettant d'accéder à ces valeurs particulières de la fonction diélectrique. Greenaway et Harbeke calculent la valeur de la constante diélectrique haute fréquence en intégrant le spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique :

$$\varepsilon_{rel}(HF) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^{-1} \varepsilon_i(\omega) d\omega \quad (1.23)$$

Greenaway et Harbeke indiquent par ailleurs dans leur article que la forte valeur de $\varepsilon_{rel}(HF)$ est

entièrement due au fait que de fortes transitions interbandes ont lieu entre 0,2 et 1,8 eV dans le spectre de ε_i qui prédomine l'intégrale de l'équation (1.23).

Pour chacun des deux oscillateurs utilisés par Unkelbach *et al.* [77] dans leur relation de dispersion, une contribution à la constante diélectrique statique globale $\varepsilon(0)$ notée $\Delta\varepsilon_s$ ($s=1,2$) est utilisée. Par extrapolation de la portion de plus haute énergie du spectre de la partie réelle de ε , la valeur de $\varepsilon(\infty)$ est estimée à 80 (par ailleurs en accord avec la valeur de Richter *et al.* [14] pour une polarisation identique). Ainsi comme $\Delta\varepsilon_1 = 240$ et $\Delta\varepsilon_2 = 40$, les auteurs en déduisent la valeur résultante de la constante diélectrique statique par :

$$\varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) + \sum_{s=1}^2 \Delta\varepsilon_s = 360 \quad (1.24)$$

avec une erreur estimée à ± 50 .

De leur côté, Richter *et al.* [14] relie les valeurs basse et haute fréquences aux modes optiques actifs en IR (voir § 1.2.3.1). Les auteurs montrent que des forces de Coulomb à longue distance doivent être incluses dans le modèle de réseau de Jenkins pour expliquer la différence entre les valeurs expérimentale et théorique de la fréquence du mode optique E_u^2 . En effet, la *formule de Szigeti* :

$$\omega_{TO}^2 = \omega_{LO}^2 \times \frac{\varepsilon(\infty) + 2}{\varepsilon(0) + 2} \quad (1.25)$$

avec ω_{LO} et ω_{TO} les fréquences des modes optiques longitudinaux et transversaux permet d'estimer la fréquence du mode E_u^2 à 46 cm^{-1} (contre $84,6 \text{ cm}^{-1}$ selon Jenkins), la valeur expérimentale étant de 50 cm^{-1} .

1.3 Modes de résonance

Les cellules primitives des composés binaires Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3 contiennent chacune cinq atomes en accord avec leurs formules chimiques ($n=5$). En diagonalisant la matrice dynamique modélisant les réseaux des composés rhomboédriques $A_2^V - B_3^{VI}$ de type Bi_2Te_3 , Jenkins *et al.* [48] obtiennent les 15 branches de phonons formant la structure de bande du composé. Des 15 modes de réseau au centre de la ZB, Jenkins *et al.* identifient les 3 modes acoustiques et les 12 modes optiques (réduction de la représentation de la cellule de base : $2A_{1g} + 2E_g + 2A_{1u} + 2E_u$ d'après la théorie des groupes). Les déplacements d'atomes correspondant sont indiqués à la figure 1.11 (b) pour le quintet de base. Du fait de la symétrie d'inversion, ces modes sont exclusivement actifs en infrarouge (IR, $2A_{1u} + 2E_u$) ou en spectroscopie Raman ($2A_{1g} + 2E_g$) selon les règles de sélection [14] (Tableau 1.9, colonne de gauche).

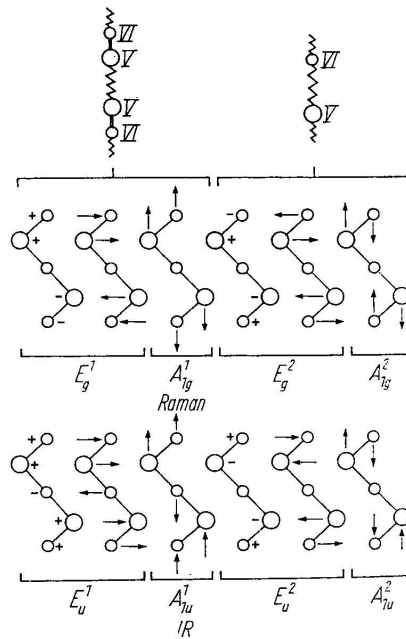


FIG. 1.11 – Modes Infrarouge et Raman des composés $A_2^V - B_3^{VI}$ (les exposants 1, 2 dans les représentations A_{1g} , E_g , A_{1u} et E_u correspondent respectivement aux modes basse et haute fréquence) [14]

En 1977, Richter *et al.* [14] ont proposé une étude expérimentale complète sur les phonons dans les composés rhomboédriques $A_2^V - B_3^{VI}$ de type Bi_2Te_3 . Des mesures de réflectivité dans l'IR lointain complétées par des expériences de spectroscopie Raman ont permis de déterminer les fréquences des modes de résonance prévus par le modèle de Jenkins (Tableau 1.9, colonne de droite).

Mode	Calc.[48]	Exp.[14]
A_{1g}^1	128,3	134
A_{1g}^2	71,1	62.5
E_g^1	118,5	103
E_g^2	50,6	-
A_{1u}^1	141	120
A_{1u}^2	93,5	94
E_u^1	116,4	95
E_u^2	84,6	50

TAB. 1.9 – Fréquences des modes de résonance IR et Raman de Bi_2Te_3 : valeurs calculées et expérimentales en cm^{-1} .

En 1999, O. Pagès *et al.* [90] ont réalisé des spectres Raman et des mesures de réflectivité sur des alliages de $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$. La microspectroscopie Raman révèle une structure intense localisée à $125 cm^{-1}$ au centre de la zone analysée avec deux structures satellitaires à 145 et $100 cm^{-1}$. Ces dernières sont attribuées à la combinaison des modes A_{1g}^2 et E_g^2 des composés binaires alors que la contribution majeure à $125 cm^{-1}$ est interprétée comme le mode de la solution solide de $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$.

1.4 Propriétés électroniques

Le tellure de bismuth est donc un composé à structure lamellaire qui entre dans la catégorie des semi-conducteurs à très faible gap (0,11-0,15 eV). La structure cristallographique, et par conséquent sa structure de bandes, induisent une forte anisotropie dans ses propriétés thermiques, électroniques et optiques. La connaissance de cette structure de bandes est primordiale en vue de l'interprétation des propriétés de transport électriques et thermiques mais aussi afin d'optimiser les paramètres thermoélectriques définissant le facteur de mérite [9].

La première partie de cette section présente simplement la structure de bande théorique de Bi_2Te_3 . Aucune détermination expérimentale ou théorique, même partielle, de cette structure n'est effectuée dans ce travail. Seuls quelques éléments s'y rapporteront comme la détermination du gap optique et le type de transition interbande.

La seconde partie passe en revue les valeurs de la littérature de gap (noté E_g). La majorité concerne des valeurs déterminées par la méthode optique exposée au paragraphe 1.2.3.2. Les valeurs du gap ainsi que le type de transition associée (directe ou indirecte) sont sujets à controverse.

Enfin, la troisième partie regroupe sous formes de figures les "valeurs types" des paramètres de transport du matériau (concentration en porteurs de charge, résistivité électrique, mobilité de porteurs et coefficient Seebeck).

1.4.1 Structure de bandes

Mishra *et al.* [47] ont étudié la structure de bandes théorique de Bi_2Te_3 en prenant en compte l'interaction spin-orbite. La structure de bandes résultante est présentée à la figure 1.12 (a) dans un plan (Energie, vecteur d'onde) où sont également positionnées les cinq orbitales moléculaires. En 2000, des simulations de la structure de bandes ont été effectuées pour des films cristallins de Bi_2Te_3 sur différents substrats par El. H. Kaddouri *et al.* [94]. Un exemple obtenu pour un film sur un substrat de SiO_2 est présenté à la figure 1.12 (b).

Signalons simplement que parmi les diverses possibilités existantes, c'est le modèle à douze vallées équivalentes (six pour la bande de valence et six pour la bande de conduction) qui s'est avéré le plus cohérent avec les résultats expérimentaux. En particulier, les six extrema de la bande de conduction et de la bande de valence ne se trouvent pas en face les uns des autres. Cette hypothèse avait déjà été notée par Austin [72] et par Greenaway et Harbecke [75], ceci permettant d'expliquer entre autres la large différence de masse effective entre les deux bandes (respectivement $0,58 m_0$ et $1,07 m_0$ pour les électrons et les trous [8]).

La relative imprécision des méthodes de calcul de bandes au voisinage des extrema des bandes de

valence et de conduction ne permet pas une détermination sûre de la valeur du gap. Aussi, c'est par des extrapolations à partir de résultats de mesures galvanométriques et surtout par des mesures optiques, que des valeurs de gap ont pu être déterminées.

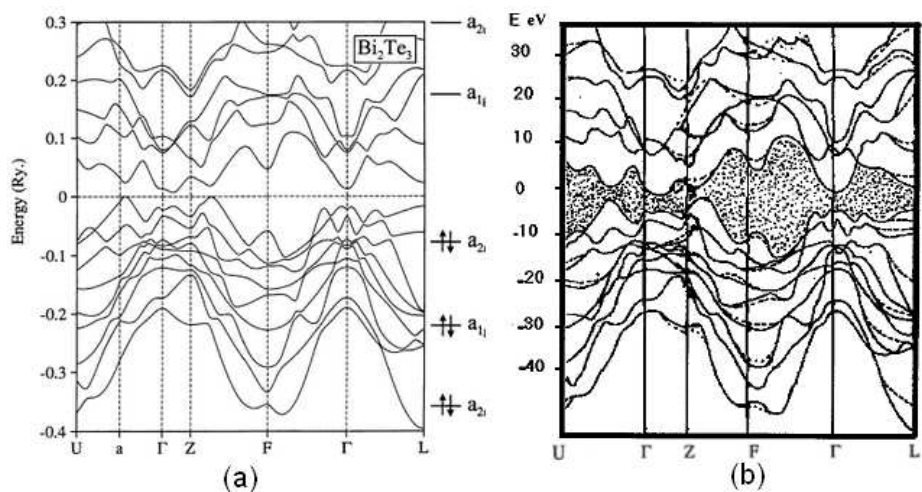


FIG. 1.12 – Structure de bandes théorique de Bi_2Te_3 : (a) Lingot [47] et (b) Film monocristallin sur SiO_2 [94]. Les énergies des cinq orbitales moléculaires sont indiquées au milieu.

1.4.2 Gap

Il existe plusieurs voies pour déterminer la valeur du gap. Les valeurs fiables sont obtenues par absorption optique. Le gap peut également être évalué à partir de l'influence de la température sur la conductivité ou sur la concentration en porteurs.

Black *et al.* [91] ont observé la variation de la conductivité électrique et du coefficient de Hall avec la température dans la région de conduction mixte. Une méthode certainement plus précise est la détermination de la position de la limite d'absorption dans le domaine infrarouge du spectre. Une telle étude a été menée par Austin qui a pris en compte les transitions phonon-assistées ainsi que la dégénérescence de la forme et de la position de la bande (Figure 1.13). Sa valeur de 0,13 eV à 20°C a été confirmée par Greenaway et Harbeke [75]. Le gap devient plus important lorsque la température diminue, le gain étant de $9,5 \cdot 10^{-5}$ eV/K jusqu'à -155°C. La majorité des auteurs utilisent cette méthode qui permet par ailleurs la détermination du type de transition interbande.

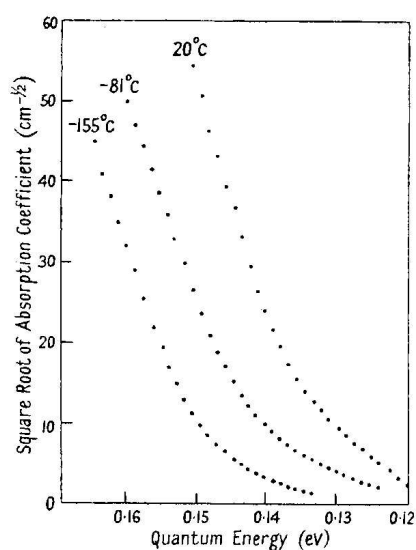


FIG. 1.13 – Détermination du gap par la méthode optique pour un monocristal de Bi_2Te_3 pour différentes températures [58]

Les calculs de structure de bandes de Mishra *et al.* [47] et Barthowiak et Mahan [8] fournissent des valeurs de 0,08 eV à 0,11 eV suivant la prise en compte de corrections relativistes.

Discussion

La valeur du gap est toujours sujet à controverse. Différents auteurs ont trouvé des valeurs comprises entre 0,12 et 0,17 eV pour des monocristaux (tableau 1.10) et entre 0,11 et 0,65 eV pour des films (tableau 1.11). Concernant les valeurs théoriques, des valeurs comprises entre 0,11 et 0,124 eV sont indiquées (tableau 1.12). De même que la valeur du gap, le type de transition interbande partage également les différentes équipes. Ainsi pour Sehr et Testardi [73] ou El H. Kaddouri *et al.* [80], Bi_2Te_3 possède une structure lui conférant une transition indirecte. Au contraire, pour Morsy *et al.* [79] ou Mane *et al.* [81] le type de semi-conducteur serait à transition directe.

Ref.	E_g (eV)	Effet de la température	Méthode	Transition
Goldsmid[92]	0,16		électrique	
Austin[58]	0,13	$0,95 \cdot 10^{-4}$ eV/K	optique	
Sehr&Testardi[73]	0,12	$1,5 \cdot 10^{-4}$ eV/K	optique	indirecte
Greenaway&Harbeke[75]	0,145		optique	indirecte

TAB. 1.10 – Valeurs du gap de Bi_2Te_3 - Lingots

Ref.	E_g (eV)	Transition
Morsy <i>et al.</i> [79]	0,21	directe
Kaddouri <i>et al.</i> [80]	0,11 - 0,105	indirecte
Mane <i>et al.</i> [81]	0,65	directe

TAB. 1.11 – Valeurs du gap de Bi_2Te_3 - Films

Dans la dernière décennie, des valeurs théoriques ont été obtenues pour le monocristal ainsi que pour des films sur différents substrats. L'étude de la structure de bandes par la théorie de densité fonctionnelle menée par Mishra *et al.* en 1997 [47] reporte une valeur de 0,11 eV. Par ailleurs, la structure de bandes laisse entrevoir un semi-conducteur indirect.

Pour expliquer les différences observées entre la pratique et la théorie, O.E. Olsehko [95] a mis en avant un ordre local différent des cristallites. Par ailleurs, Kityk [96] a montré de façon non ambiguë la relation étroite entre le nombre de microvides et les valeurs effectives de gap.

Dans une étude expérimentale réalisée sur des films minces obtenus par épitaxie, El. H. Kaddouri *et al.* [80] mettent aussi principalement en avant l'arrangement local des cristallites. Ces derniers ont également calculé le gap dans le cas d'un monocristal [94] : les valeurs calculées sont très proches de valeurs expérimentales obtenues par absorption dans l'IR et par des mesures de photoconductivité.

Ref.	E_g (eV)	Type
Thomas <i>et al.</i> [93]	0,17	Cristal
Mishra <i>et al.</i> [47]	0,11	Cristal
El Kaddouri <i>et al.</i> [94]	0,124	Bi_2Te_3/SiO_2
El Kaddouri <i>et al.</i> [94]	0,123	$Bi_2Te_3/Si(111)$
El Kaddouri <i>et al.</i> [94]	0,123	$Bi_2Te_3/Si(100)$
El Kaddouri <i>et al.</i> [94]	0,119	Cristal

TAB. 1.12 – Valeurs du gap de Bi_2Te_3 - Théorie

1.4.3 Propriétés de transport

Dans sa thèse, J.P. Fleurial a donné une présentation précise du diagramme de phase entre le bismuth et le tellure [9]. La structure cristalline de Bi_2Te_3 existe ainsi dans une gamme étroite de composition $Bi_{2+x}Te_{3-x}$ présentant un faible écart à la stoechiométrie ($x \simeq \pm 0,25$). Ces faibles écarts engendrent des défauts ponctuels dans la structure provoquant d'importantes fluctuations dans les propriétés semiconductrices du matériau (sites des défauts électriquement actifs).

Des caractères n et p peuvent être obtenus suivant la composition des composés $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$. Le composé Bi_2Te_3 est de type p du côté riche en bismuth et de type n du côté riche en tellure. Le changement de type de conductivité a lieu à 583,5°C soit une composition du liquidus voisine de 63 % at. en Te (62,5-62,8%).

Cependant, dans le cas d'électrodépôts, il semblerait que seuls des composés de type n soient obtenus même pour des pourcentages en Te censés donner des films riches en Bi. D'autres auteurs ont montré qu'un recuit était nécessaire pour faire basculer ces films en type p. L'étude des propriétés de transport (concentration en porteurs, mobilité des porteurs, résistivité électrique et coefficient Seebeck) permet en outre de déterminer le type de composé. Des valeurs récentes de tels paramètres, pour des films électrodéposés de $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$, ont été obtenus par Magri *et al.* [97], Tittes *et al.* [4] et Yoo *et al.* [98].

Les quatre premiers paragraphes présentent respectivement les valeurs de concentrations en porteurs, résistivité électrique, mobilité des porteurs et coefficient Seebeck. A chaque fois, des valeurs récentes de films de tellure de bismuth sont comparées à des valeurs obtenues pour des monocristaux "références" et/ou d'autres films minces et/ou encore à des valeurs théoriques.

1.4.3.1 Concentration en porteurs

La figure 1.14 présente la variation de la concentration en porteurs N en fonction de la composition x de $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$. Les films non recuits présentent les valeurs les plus élevées de concentrations (avec des valeurs proches du maximum pour un semi-métal). Yoo *et al.* montrent que la concentration diminue après un recuit de 250°C à 2h sous atmosphère d'argon (avec 7.2% de H_2). Les monocristaux étudiés par J.-P. Fleurial présentant un excès en tellure possèdent des valeurs plus communes aux semi-métaux. Ainsi, l'ensemble des données référencées semblent grossièrement suivre la tendance même si l'on observe en pratique jusqu'à un ordre de grandeur de différence.

On peut compléter ces valeurs par celle d'Unkelbach *et al.* [77] obtenue par ajustement d'un modèle optique relatif à un monocristal ($N \simeq 2,7 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) et par celles d'El. H. Kaddouri *et al.* [80] sur des films n et p d'épaisseurs 3 μm ($N \simeq 1,71 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ et $2,4 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$).

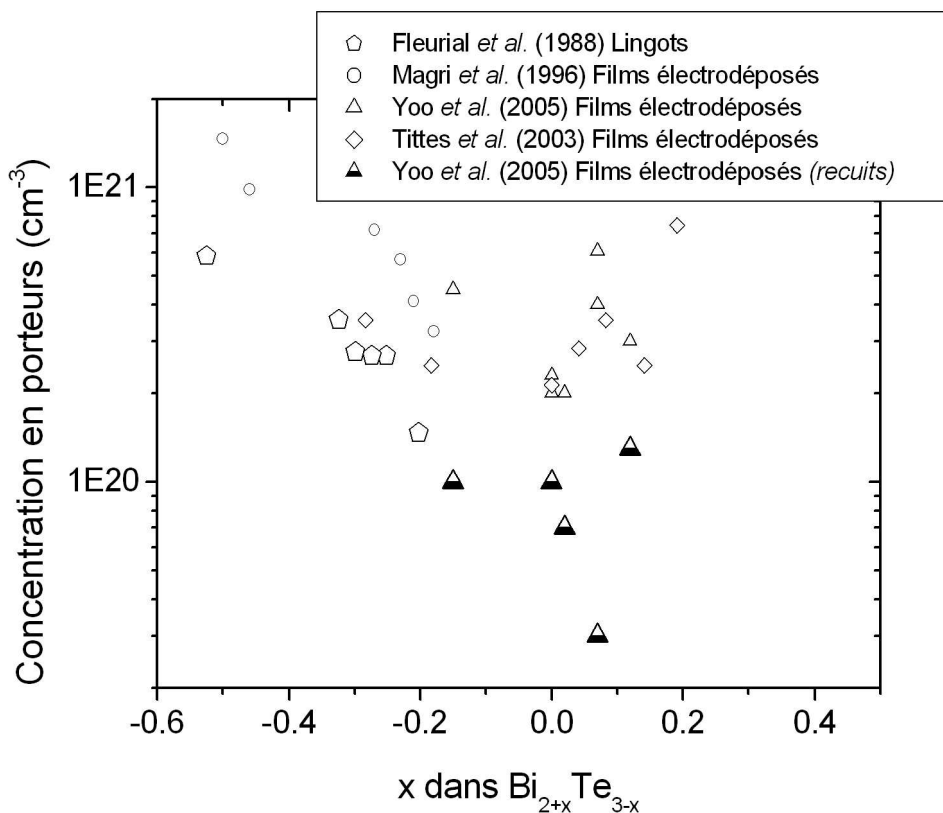


FIG. 1.14 – Variation de la concentration en porteurs majoritaires en fonction de la composition en bismuth (x) dans $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$

1.4.3.2 Résistivité électrique

La figure 1.15 présente la variation de la résistivité électrique ρ en fonction de la composition x de $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$. Les valeurs de Fleurial présentent une continuité en fonction de la composition entre le monocristal et des films électrodéposés recuits [9, 98]. Les valeurs arrivent au mieux au tiers de la valeur référence du spécimen intrinsèque pur référencé par Goldsmid ($\sim 70 \mu\Omega.m$, [?]) excepté pour une composition (film synthétisé à -400 mV/ECS où $\rho \sim 50 \mu\Omega.m$). Dans une zone de valeurs encore plus faibles, les films électrodéposés de Magri *et al.* se rapprochent de la valeur donnée par Zou *et al.* [27] pour des films minces de type n obtenus par co-évaporation.

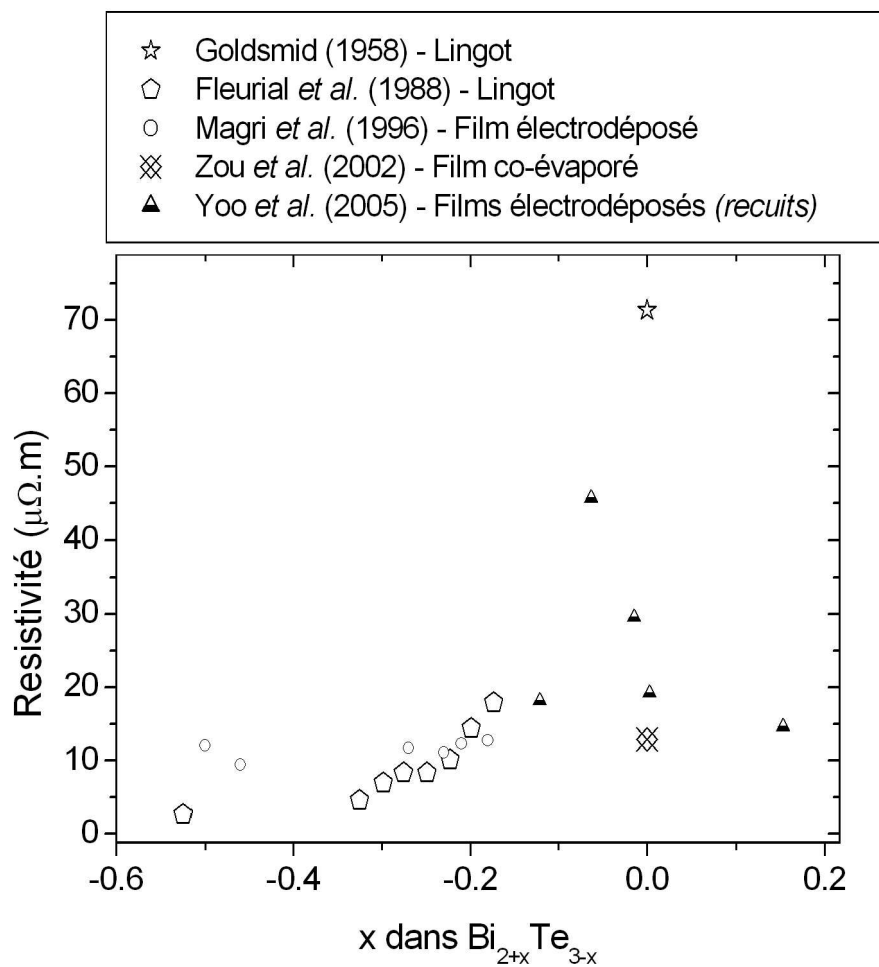


FIG. 1.15 – Variation de la résistivité électrique en fonction de la composition en bismuth (x) dans $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$

1.4.3.3 Mobilité des porteurs

Les valeurs de mobilité pour un monocristal de référence sont particulièrement élevées : $1200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les électrons et $510 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les trous dans le cas d'une mesure perpendiculaire à l'axe \vec{c} (à 293 K) [8]. Les lois de dépendance en température sont respectivement en $T^{-1,68}$ et $T^{-1,95}$ pour les électrons et les trous respectivement. La figure 1.16 présente la variation de la mobilité des porteurs μ en fonction de la composition x de $\text{Bi}_{2\pm x}\text{Te}_{3\mp x}$ pour divers films et lingots.

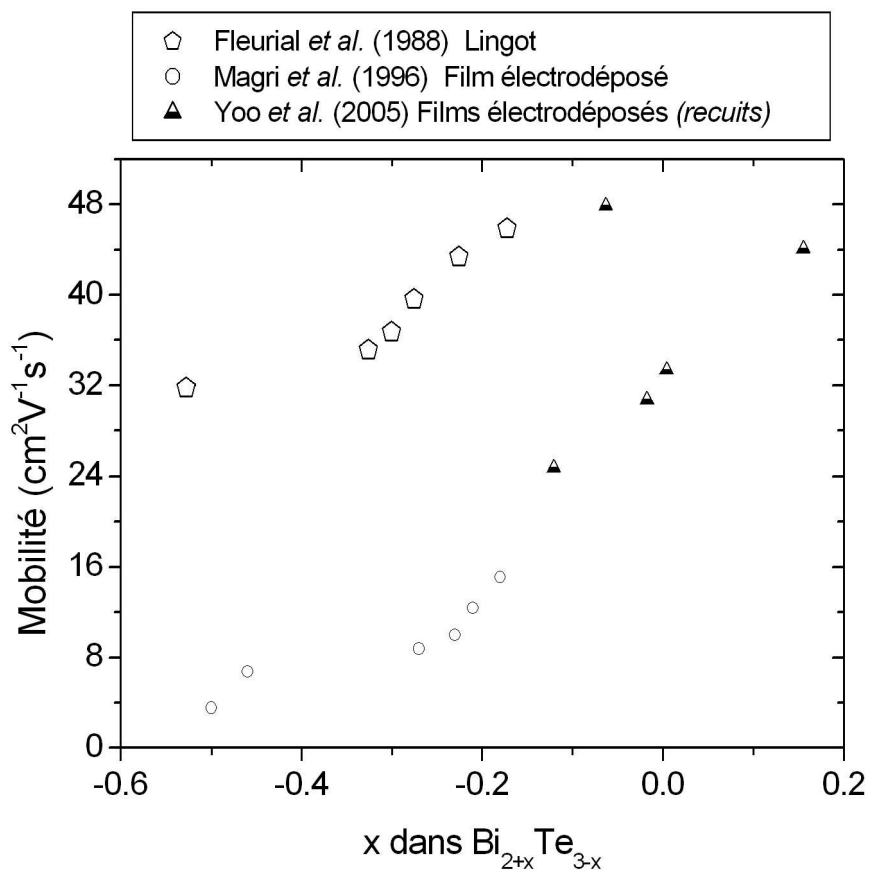


FIG. 1.16 – Variation de la mobilité des porteurs majoritaires en fonction de la composition en bismuth (x) dans $\text{Bi}_{2\pm x}\text{Te}_{3\mp x}$

1.4.3.4 Coefficient Seebeck

De nombreux travaux ont été effectués afin d'optimiser le facteur de mérite en constituant des alliages de la famille du tellure de bismuth. Ainsi les valeurs des coefficients Seebeck obtenus, pour des films minces de Bi_2Te_3 de type n, par différentes méthodes de synthèse, varient de -40 à $-260 \mu V.K^{-1}$ (figure 1.17). Quelque soit la méthode de synthèse, un traitement thermique permet d'améliorer les propriétés thermo-électriques.

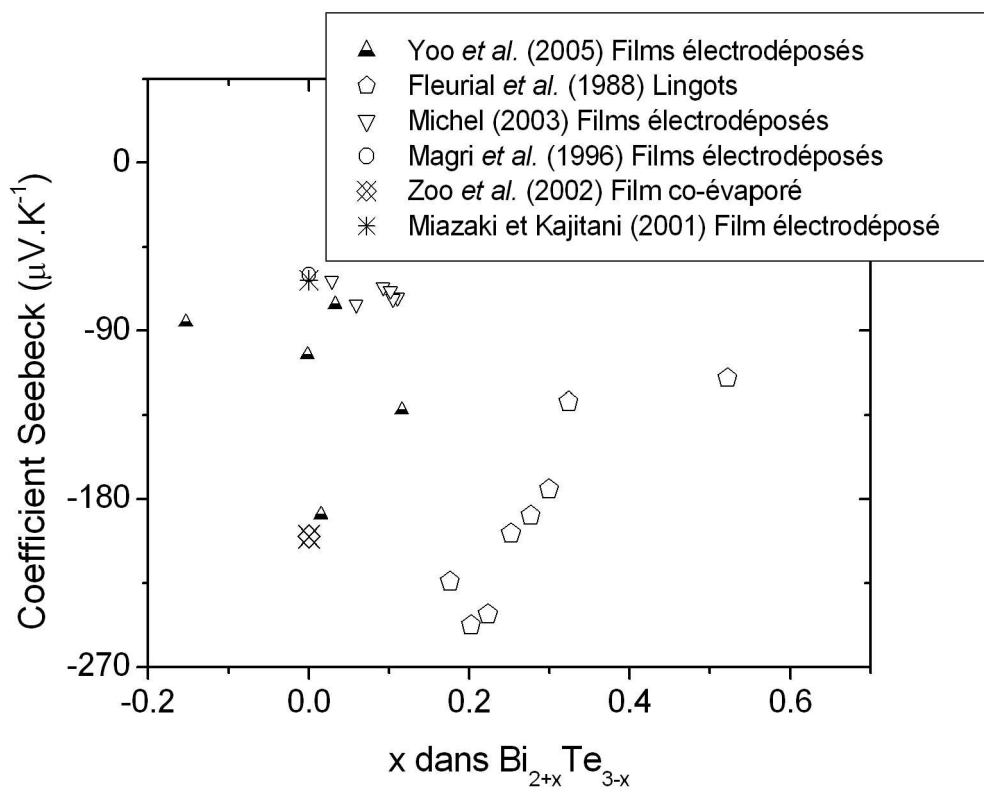


FIG. 1.17 – Variation du coefficient Seebeck en fonction de la composition en bismuth (x) dans $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$

1.5 Extension aux autres composés de la famille de Bi_2Te_3

Cette dernière section passe en revue les données relatives aux autres composés de la famille du tellurure de bismuth. Une étude complète de la solution solide à base de tellurure de bismuth Bi_2Te_3 , de tellurure d'antimoine Sb_2Te_3 et de sélénure de bismuth Bi_2Se_3 a en effet montré que les meilleurs composés de type p pour la réfrigération thermoélectrique ont une composition proche du système pseudo-binaire $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et que les meilleurs composés de type n sont proches du système pseudo-binaire $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [8].

Concernant les propriétés optiques, les diverses fonctions optiques et valeurs de gaps de la littérature sont indiqués. Concernant les propriétés de transport, on se limitera volontairement aux composés ternaires de compositions qui font l'objet d'un chapitre de ce manuscrit. Notez que pour ces composés, on retrouve les principales techniques conventionnelles détaillées dans le cas du binaire (§ 1.1.4). Les détails concernant l'électrodéposition de ces composés est donnée à la section 1.6.

1.5.1 Propriétés optiques et gap

Principaux résultats

Outre Bi_2Te_3 , R. Sehr et L.R. Testardi [73] ont publié les propriétés optiques de six compositions de l'alliage ternaire à base d'antimoine entre 2 et 15 μm . La partie réelle de la fonction diélectrique et le produit $n\alpha$ sont présentés à la figure 1.18 en fonction du carré de la longueur d'onde. Le gap est déterminé optiquement pour les différentes compositions et à trois températures (26°C, -87°C et -188°C). La prise en compte d'une correction est effectuée en calculant l'énergie de Fermi à partir du coefficient Seebeck. Ces résultats sont présentés à la figure 1.19. Par ailleurs, les auteurs estiment que leurs données sont compatibles avec des transitions indirectes.

Des mesures de réflectivité (R) ont été menées entre 0,1 et 12 eV par Greenaway et Harbeke [75] pour douze compositions de l'alliage ternaire à base de sélénium. L'évolution des pics de R est présentée en fonction du pourcentage molaire de Bi_2Se_3 dans Bi_2Te_3 . Le spectre de la réflectivité pour la composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,8}\text{Se}_{1,2}$ à 300 K dans le cas de la polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$ est détaillé. Un autre résultat important est l'évolution du gap du système ternaire avec l'obtention d'un maximum à 0,3 eV pour $\sim 30\%$ de Bi_2Se_3 dans Bi_2Te_3 (soit $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,1}\text{Se}_{0,9}$). Au-delà de 30% les valeurs corrigées pour tenir compte de la dégénérescence s'écartent des précédentes valeurs. Ces résultats sont présentés à la figure 1.19.

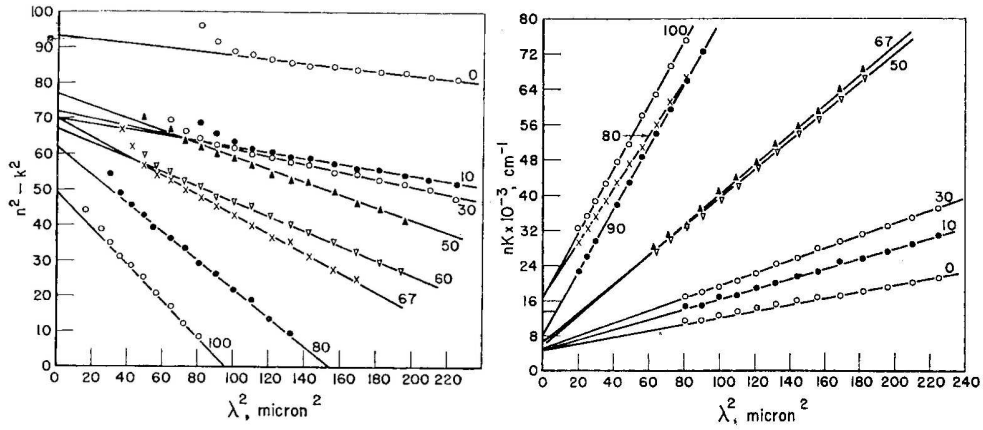


FIG. 1.18 – Partie réelle de la fonction diélectrique et produit de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption en fonction du carré de la longueur d'onde pour différentes compositions de l'alliage $p-Bi_2Te_3 - SbTe_3$ [73]

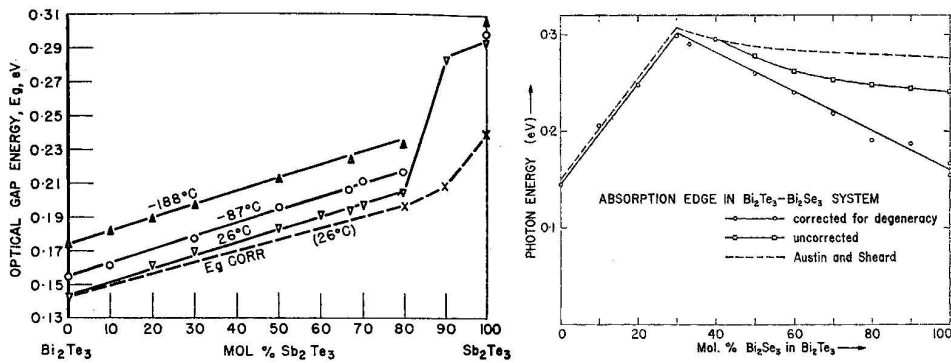


FIG. 1.19 – Gaps E_g en fonction de la composition en Sb_2Te_3 et en Bi_2Se_3 des systèmes $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ et $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ respectivement ($E_{g\text{ CORR}} = E_g - E_F$ où E_F est le niveau de Fermi) [73, 75]

Résultats annexes

Le tableau 1.13 présente de façon synthétique les fonctions optiques relatives aux autres composés binaires et ternaires de type Bi_2Te_3 rencontrés dans la littérature.

Pour terminer, citons un exemple de comportement optique différent du massif à l'échelle nanoscopique. X. Yang *et al.* [103] ont étudié dans le domaine UV-Visible des nanofils de Bi_2Se_3 synthétisés par une méthode solvothermique. Les auteurs trouvent un gap de 1,5 eV indiquant un phénomène de décalage vers le bleu relativement au matériau massif (0,35 eV [47]) et aux films minces [101].

1.5.2 Propriétés de transport

Des valeurs de coefficients Seebeck ont été obtenus par S. Michel [42] pour diverses compositions du système ternaire avec le sélénium à potentiel et courant imposés. Une valeur de $-70 \mu V/K$ est obtenue pour le mode galvanostatique ($j = -0,21 A/dm^2$). Les semi-conducteurs sont donc de type n. Les valeurs observées sont identiques à celles observées d'une part lors de l'étude en mode potentiostatique pour des composés de formule $Bi_{1,94}Te_{2,67}Se_{0,39}$ et d'autre part à celles obtenues sur le binaire.

Les composés ternaires avec antimoine ont été caractérisés par D. Del Frari [104]. Il a été mis en évidence que la composition des films détermine leur conductivité. Pour une composition riche en antimoine, une conductivité de type p est mesurée. Après un recuit, tous les alliages ternaires présentent une conductivité de type p, et un facteur de puissance optimal de $65 \mu W/K^2 m$ a été calculé pour une stoechiométrie de $Bi_{0,54}Sb_{1,49}Te_{2,97}$. Avant recuit, le coefficient Seebeck et la concentration en porteurs de charges indiquent que le ternaire étudié présente une conductivité de type n, contrairement à ce qui était attendu. En outre, la résistivité électrique est très élevée, certainement due à la morphologie pulvérulente du dépôt.

1.6 Electrodeposition des films étudiés

Parmi les techniques de synthèse évoquées au paragraphe 1.1.4, c'est l'électrodeposition qui a été choisie pour la réalisation des films minces de la famille de Bi_2Te_3 analysés. Le premier paragraphe rappelle les avantages de cette voie de synthèse. Les deux paragraphes suivants présentent les travaux récents des thèses de S. Michel [42] et D. Del Frari [104] qui ont établi les différentes conditions de synthèse utilisées dans ce travail.

1.6.1 Les avantages

L'électrodeposition est une méthode émergente pour la synthèse de films minces semi-conducteurs en particulier ceux de chalcogénures et d'oxydes [105]. Le premier matériau semi-conducteur à avoir été ainsi

Type	Auteurs	Ref#	Composé	Fonctions optiques (domaine spectral)	Remarques
L	Procarione&Wood	[99]	$Sb_2Se_3 - Sb_2Te_3$	R,T (0,04-6,5 eV), E_g	explication variation du gap
L	Köhler&Becker	[85]	Bi_2Se_3	ε (FIR), ε_{rel} (BF	DSP : cf. Unkelbach[77]
L	Richter <i>et al.</i>	[89]	Sb_2Te_3	R,n,k (0-12 eV)	$\vec{E} \perp \vec{c}$ à 300 K
T	Mishra <i>et al.</i>	[47]	Bi_2Se_3	E_g	calcul de la structure de bandes
F	Cui <i>et al.</i>	[54]	Sb_2Te_3	n,k (404-740 nm)	
L	Mane <i>et al.</i>	[81]	$Bi_2(S_xTe_{1-x})_3$	E_g	f(x)
T	Jankowska-Saraoui <i>et al.</i>	[100]	Bi_2Se_2Te	ε_i (0-12 eV), E_g	validation par mesures ellipsométriques
F	Pejova <i>et al.</i>	[101]	Bi_2Se_3	α (NIR), E_g	
F	Kityk	[102]	$Bi_{2-x}As_xTe_3$	α (0,11-0,14eV), E_g	épaisseur : 4 μm

TAB. 1.13 – Fonctions optiques des composés de type Bi_2Te_3 : autres valeurs répertoriées dans la littérature. Légende : (L) lingot, (T) théorie, (F) film ; (R) réflectivité, (n) indice de réfraction, (k) coefficient d'extinction, (α) coefficient d'absorption, ($\varepsilon = \varepsilon_r + j\varepsilon_i$) fonction diélectrique, (E_g) gap et (DSP) relation de dispersion.

préparé est le silicium en 1865.

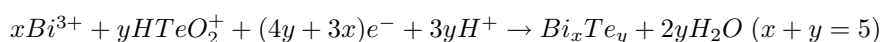
Comparativement aux techniques physiques citées plus haut, l'électrodéposition présente plusieurs intérêts. C'est une technologie de mise en oeuvre requérant des équipements simples d'où un aspect économique appréciable. Elle permet par ailleurs d'obtenir des vitesses de déposition pouvant atteindre 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ ainsi que l'obtention d'élément de grande surface ou, au contraire, ponctuelle. Enfin, l'épaisseur et la composition du film peuvent être contrôlées en intervenant sur les paramètres chimiques (choix de l'électrolyte, concentration des solutions) et électrochimiques (potentiel et densité de courants appliqués, temps de déposition). Il est cependant nécessaire de signaler une caractéristique limitante due au principe même du phénomène électrochimique qui ne conduit à la formation d'un film électrodéposé que sur un support conducteur.

Le plus grand attrait de la voie électrochimique réside dans le contrôle des propriétés électroniques telles que la stoechiométrie, le taux de dopage, la conductivité ou la valeur du gap, en intervenant sur les paramètres expérimentaux, chimiques et électrochimiques.

1.6.2 Les binaires

La première publication sur le sujet est écrite par une équipe japonaise qui a montré la possibilité d'obtenir un mélange de couleur noire contenant du Bi-Te et du tellure métal suivant un phénomène de codéposition par voie potentiostatique [106]. Simultanément, l'électrodéposition d'alliages à base de bismuth et de tellure a été proposée par Magri *et al.* lors de la treizième conférence internationale de thermoélectricité en 1994 [107]. Sept ans plus tard, la fabrication de modules Peltier à partir de composés électrodéposés de la famille du tellurure de bismuth (binaire au quaternaire) se retrouve protégée par Fleurial *et al.* sous les brevets américains n°WO99/38219 et WO00/08693 [108, 109].

L'étude analytique menée par Michel *et al.* [110] sur le comportement électrochimique cathodique d'électrolyte contenant les espèces Bi^{3+} et HTeO_2^+ est en bon accord avec les précédents résultats de Magri *et al.* [169] et Miyazaki *et al.* [39] dans des conditions similaires. La figure 1.20 présente le voltampérogramme obtenu pour un rapport Bi/Te=1 pour une concentration de 10^{-3} M en Te^{IV} . La présence d'une vague de réduction révèle l'existence d'un processus d'électrodéposition, qui est basé sur la réduction du tellurure (IV) en présence de cations de bismuth (III), selon la réaction :[39]



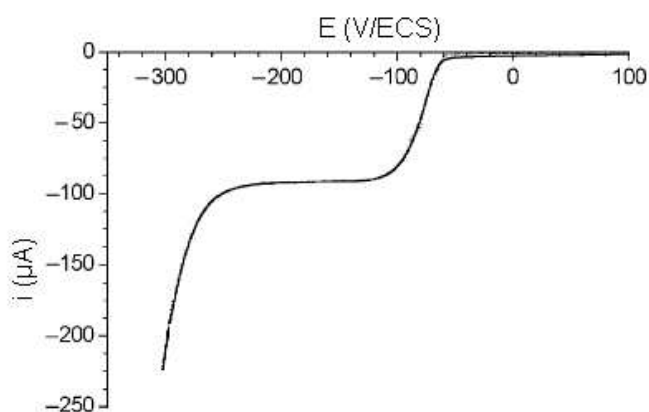


FIG. 1.20 – Voltampérogramme du comportement électrochimique d'une solution mélange de Bi/Te=1, avec une concentration en tellure de 10^{-3} M, en milieu nitrique 1 M (vitesse de balayage : 1 mV/s ; aire de l'électrode : $3,14 \text{ mm}^2$) [110]

Cette étude a montré l'existence d'un large intervalle de compositions accessibles par déposition électrochimique confirmant la possibilité de préparer, en milieu nitrique 1 M, des films riches en bismuth ou tellure par voie potentiostatique mais aussi pour la première fois par voie galvanostatique (Figure 1.21). Les expériences menées ont démontré que la composition n'est pas seulement dépendante de la voie de synthèse mais aussi de la concentration de l'électrolyte. Tous les échantillons sont monophasés, polycristallins et pouvant présenter jusqu'à deux orientations préférentielles suivant la composition. Enfin, la morphologie et la rugosité des alliages déposés sont influencés par leur composition chimique et non directement par les conditions électrochimiques.

En mode galvanostatique, les films présentent une orientation préférentielle suivant le plan $\{10.0\}$ lorsque le pourcentage atomique en tellure présent est supérieur à 65%, $\{11.0\}$ lorsque le pourcentage est compris entre 60% et 65% et la présence simultanée des orientations préférentielles $\{11.0\}$ et $\{10.10\}$ lorsque le pourcentage est inférieur à 60%. L'orientation suivant le plan $\{11.0\}$ signifie que l'axe \vec{c} est parallèle à la surface de l'électrode comme le montre la représentation schématique de la figure 1.22 (a). L'orientation suivant le plan $\{10.0\}$ signifie encore une fois que l'axe \vec{c} est parallèle à la surface du support. Enfin, l'orientation suivant le plan $\{10.10\}$ signifie que l'axe \vec{c} forme un angle de 51° avec la surface de l'électrode (figure 1.22 (b)).

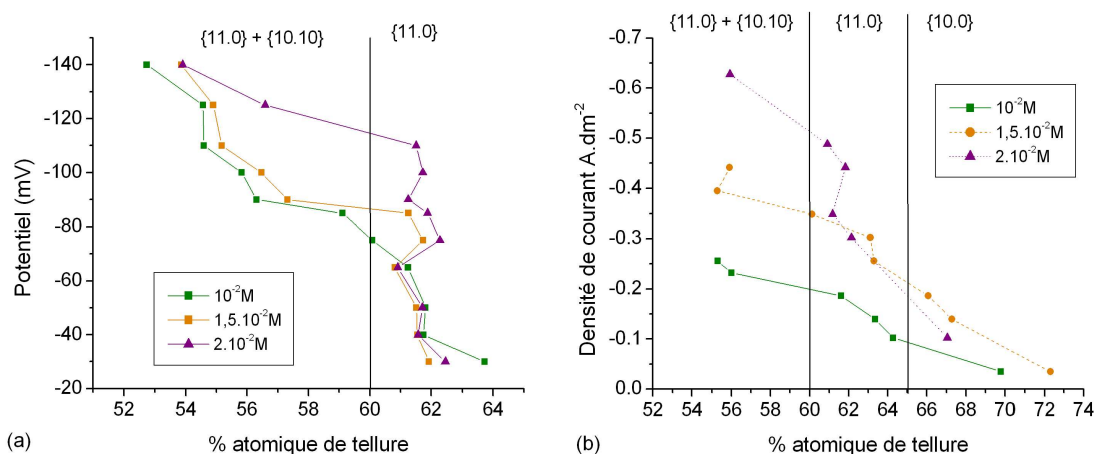


FIG. 1.21 – Textures observées en fonction du pourcentage atomique en tellure pour une solution de rapport Bi/Te = 1 à des concentrations de $10^{-2} M$, $1,5 \cdot 10^{-2} M$ et $2 \cdot 10^{-2} M$: (a) En mode potentiostatique et (b) En mode galvanostatique[110]

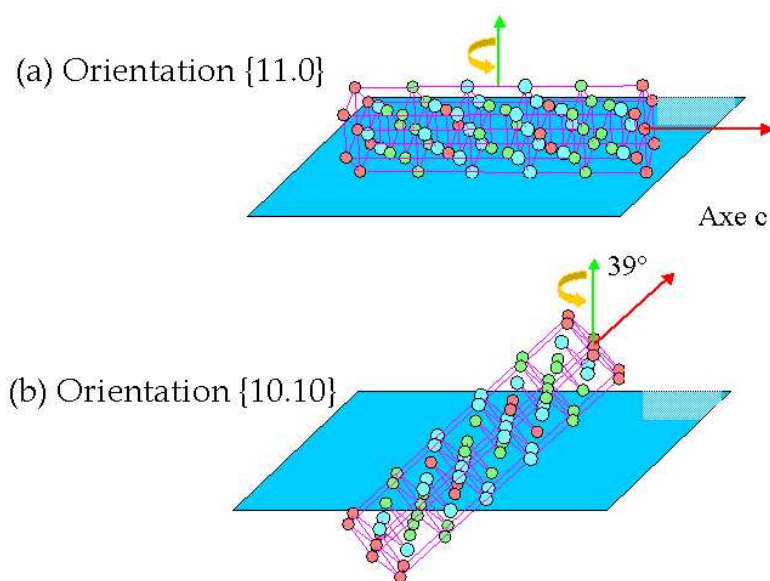


FIG. 1.22 – Positions de l'axe \vec{c} par rapport à la surface dans le cas d'une orientation suivant : (a) le plan $\{11.0\}$ et (b) le plan $\{10.10\}$ [42]

De manière analogue, le système binaire Sb_2Te_3 a été étudié en milieu acide par Leimkühler *et al.* [13, 111] et en milieu acide tartrique par Del Frari *et al.* [104, 112]. Leimkühler *et al.* ont ainsi montré que le composé stoechiométrique pouvait s'obtenir par voie potentiostatique entre -0,65 et -0,85 V/Ag,AgCl pour un rapport Sb/Te de 3/4 ($[Te]=1.10^{-4} M$). Il ressort des travaux de Del Frari *et al.* que le rapport Sb/Te de 1 ($[Te]=1.10^{-2} M$) permet également la formation d'un composé proche de Sb_2Te_3 par voie potentiostatique pour une gamme de potentiels allant de 0,11 à 0,25 V/ECS (Figure 1.23).

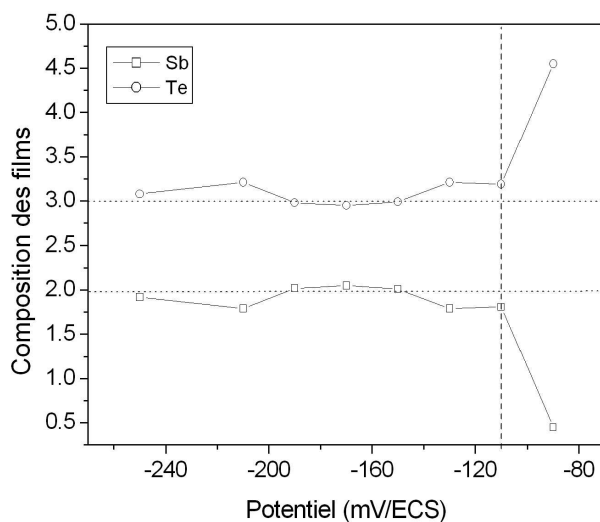
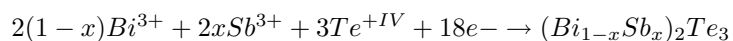


FIG. 1.23 – Evolution de la stoechiométrie de composés Sb_xTe_y électrodéposés en fonction du potentiel de dépôt - $[Sb] = [Te] = 10^{-2}$ M [112]

1.6.3 Les ternaires

Des conditions de synthèse similaires existent pour les systèmes ternaires à base de sélénium [110] et d'antimoine [112]. Comme pour les composés binaires, l'électroformation directe est possible selon les réactions :



Bien qu'il soit possible d'atteindre un large intervalle de compositions pour les deux familles de composés (Figures 1.24 et 1.25), les compositions à atteindre pour obtenir les meilleurs ZT sont $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ et $(Bi_{0,5}Sb_{1,5})Te_3$. Leur obtention peut se faire par voies potentiostatique ou galvanostatique (Figures 1.24 et 1.25) en milieu acide (nitrique 1N avec le sélénium et perchlorique 1 M - tartrique 0,1 M avec l'antimoine).

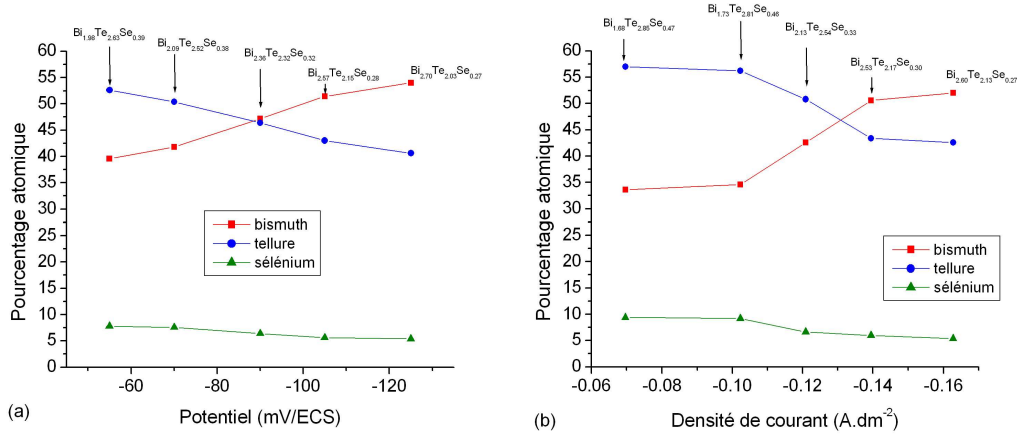


FIG. 1.24 – Evolution du pourcentage atomique de bismuth, tellure et sélénium en fonction : (a) du potentiel appliqué et (b) de la densité de courant appliquée (60% Bi - 36% Te - 4% Se - [Bi] = 10⁻² M) [42]

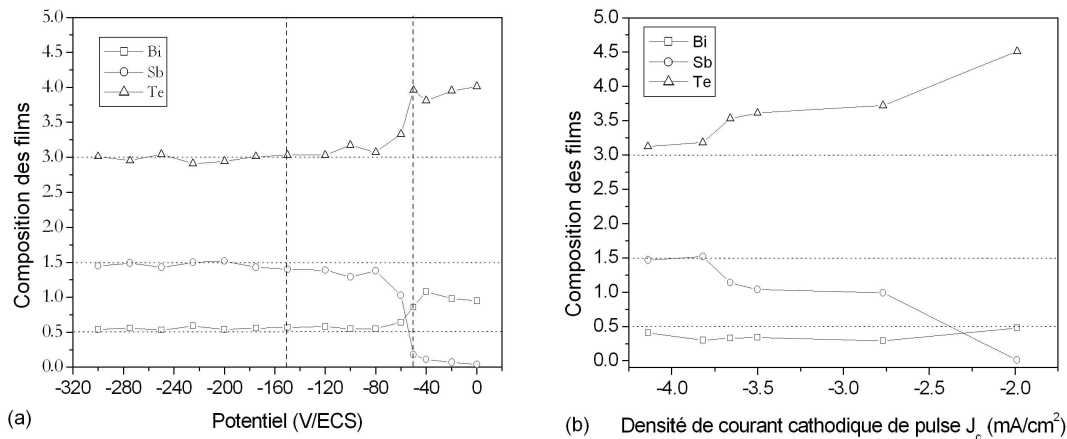


FIG. 1.25 – Evolution de la stoechiométrie de composés $Bi_xSb_yTe_z$ électrodéposés en fonction : (a) du potentiel de dépôt ([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 [Sb]/[Bi] = 3 - [Te] = 10⁻² M et (b) de la densité de courant cathodique de pulse - $T_{on} = 5$ s $T_{off} = 5$ s ([Bi]+[Sb])/[Te] = 1- [Sb]/[Bi] = 8 - [Te] = 10⁻²M. [112]

Del Frari a proposé une optimisation de l'électrodéposition sur substrat d'or du ternaire $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ mettant en jeu une nouvelle technique de synthèse électrochimique basée sur les régimes pulsés. Pour une gamme restreinte de densités de courant comprise entre 3,8 et 4,2 mA/cm² (Figure 1.25 (b)), la stoechiométrie des composés électrodéposés est proche de $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$. Ces valeurs représentent des densités de courant quasiment deux fois plus élevées en valeur absolue que celles définies pour le même électrolyte sur un substrat d'inox.

Chapitre 2

Méthodes de caractérisations

2.1 Ellipsométrie

La toute première étude fondamentale de l'ellipsométrie est à porter au crédit de l'allemand Paul Drude [114]. Il établit en 1887 les équations qui sont encore en usage aujourd'hui pour l'interprétation des résultats et mena à bien les premières études expérimentales sur des couches de matériaux absorbants et transparents.

Ce champ d'investigation resta ensuite près de soixante-quinze ans en sommeil à l'exception de publications telles celles d'Alexandre Rothen en 1946 qui inventa le terme *ellipsométrie* pour différencier cette technique d'une mesure de polarimétrie conventionnelle [115, 116]. Le terme ellipsométrie ne donne pas d'indication sur le principe de la mesure contrairement aux noms d'autres techniques usuelles d'analyse de surface. La lumière réfléchiée par un échantillon possède en général une polarisation elliptique mais la mesure des paramètres de l'ellipse (azimut, ellipticité, sens de parcours) n'est pas suffisante pour accéder aux caractéristiques du matériau. C'est la modification de la polarisation qu'il faut mesurer et ceci n'est possible qu'en tenant compte de la polarisation de l'onde incidente et de l'onde réfléchiée.

2.1.1 Principes de l'ellipsométrie conventionnelle

Polarisation et vecteur de Jones d'une lumière elliptique

Pour une onde plane monochromatique se propageant dans un milieu isotrope selon l'axe Oz, le vecteur champ électrique \vec{E} peut s'écrire dans un système d'axes orthogonaux :

$$\vec{E}(x, y, z, t) = E_x \vec{i} + E_y \vec{j} \quad (2.1)$$

où $E_x = A_x \cos(\omega t - kz + \delta_x)$, $E_y = A_y \cos(\omega t - kz + \delta_y)$, $E_z = 0$ avec A_x, A_y les amplitudes des vibra-

tions, ω la fréquence angulaire, $k = 2\pi/\lambda$ le module du vecteur d'onde et δ_x, δ_y les phases des vibrations.

L'état de polarisation le plus général d'une telle onde dans un milieu homogène est un état de polarisation elliptique. Cet état est déterminé entièrement par les amplitudes et les phases relatives des composantes du vecteur champ électrique \vec{E} sous la forme d'une matrice colonne appelée *vecteur de Jones* :

$$\begin{pmatrix} |E_x| e^{j\delta_x} \\ |E_y| e^{j\delta_y} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Lorsqu'un faisceau lumineux, représenté par une onde de type précédent, se réfléchit sur une surface plane, son état de polarisation est modifié. Les deux composantes de \vec{E} caractérisant l'onde incidente sont notées E_p^i et E_s^i . Elles correspondent respectivement aux composantes parallèle et perpendiculaire ("s" de l'allemand *senkrecht*) au plan d'incidence défini par le rayon incident et la normale à la surface. Il en va de même pour les composantes du vecteur champ électrique de la lumière réfléchie notées E_p^r et E_s^r (Figure 2.1).

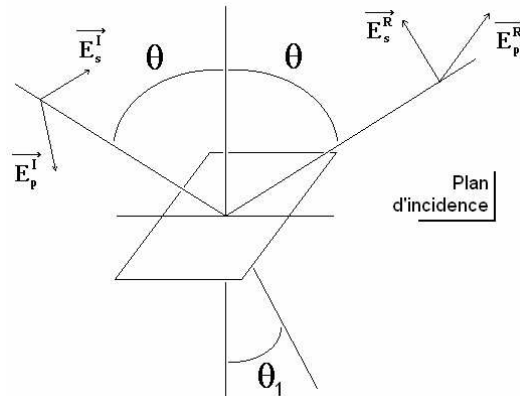


FIG. 2.1 – Réflexion et transmission d'une onde plane monochromatique sur une surface plane séparant les deux milieux 0 (milieu ambiant) et 1 (échantillon rectangulaire). θ et θ_1 sont respectivement les angles d'incidence et de réfraction. Les composantes p et s correspondent respectivement aux directions parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence.

La matrice de Jones relie ces composantes du vecteur champ électrique avant et après réflexion :

$$\begin{bmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{bmatrix} = R_s \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

La matrice de Jones \mathbf{R}_s est diagonale si le milieu est isotrope ou lorsque l'orientation de l'axe optique d'un cristal anisotrope se retrouve dans une situation particulière (par exemple pour un axe optique normal à la surface) :

$$R_s = \begin{bmatrix} R_p & 0 \\ 0 & R_s \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Les coefficients de réflexion complexes et caractérisant la réflexion sont définis par les deux quantités suivantes :

$$r_{pp} = R_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{|E_p^r|}{|E_p^i|} e^{i(\delta_p^r - \delta_p^i)} = |r_p| e^{i\delta_p} \quad (2.5)$$

$$r_{ss} = R_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{|E_s^r|}{|E_s^i|} e^{i(\delta_s^r - \delta_s^i)} = |r_s| e^{i\delta_s} \quad (2.6)$$

avec leurs modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentant la modification de l'amplitude et leurs arguments, δ_p et δ_s , le changement de phase dû à la réflexion. Le changement de l'état de polarisation, qui résulte de la différence de comportement en amplitude et en phase des ondes p et s , peut alors être caractérisé par le rapport :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (2.7)$$

avec $\tan \Psi = |r_p/r_s|$ le rapport des modules et $\Delta = \delta_p - \delta_s$ la différence de phase.

Les angles Ψ et Δ caractéristiques de la surface étudiée, sont appelés *angles ellipsométriques* :

$$0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ \text{ et } 0^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ$$

Dans un milieu isotrope, ils ne dépendent que de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence.

Le rapport ρ est en général complexe et de module différent de l'unité, c'est-à-dire que les deux composantes de la vibration incidente sont différemment atténuées et différemment retardées par la réflexion.

La connaissance des phases et des amplitudes absolues n'est pas nécessaire, ce qui rend la mesure indépendante des fluctuations éventuelles de la source.

Mis à part quelques cas simples (substrat, système monocouche...), l'accès direct aux grandeurs physiques de l'échantillon n'est pas possible à partir des couples de valeurs mesurées (Ψ, Δ). Il est alors nécessaire d'élaborer des modèles physiques plus ou moins complexes suivant les systèmes étudiés (voir le paragraphe 2.1.4.6).

2.1.2 Matrices de Mueller

Les vecteurs et matrices de Jones ne conviennent pas pour représenter la propagation d'une lumière incomplètement polarisée à travers un système optique. De plus, elles ne conviennent pas non plus pour

tenir compte d'une éventuelle dépolarisation introduite par le système lui-même (en particulier lorsqu'elle est causée par des imperfections des composants de l'ellipsomètre).

Une description alternative d'un échantillon polarisé est ainsi donnée par la matrice de Mueller et le formalisme du *vecteur de Stokes* pour pouvoir traiter des situations avec polarisation partielle de l'onde. Ce dernier, noté \vec{S} , représente l'état de polarisation le plus général d'une onde électromagnétique plane. Dans un système de coordonnées de polarisation p et s définies plus haut, les composantes de ce vecteur sont :

$$\begin{pmatrix} S_0 = I_p + I_s \\ S_1 = I_p - I_s \\ S_2 = I_{45} - I_{-45} \\ S_3 = I_{\sigma+} - I_{\sigma-} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

où $I_p, I_s, I_{45}, I_{-45}, I_{\sigma+}, I_{\sigma-}$ représentent les intensités pour les composantes de polarisations $p, s, +45^\circ, -45^\circ$, circulaire gauche et circulaire droite de la lumière, respectivement [60, 117]. S_0 est proportionnel à l'intensité totale du faisceau lumineux :

$$S_0 \geq \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \quad (2.9)$$

L'égalité dans l'équation (2.9) est valable dans le seul cas où le faisceau lumineux est totalement polarisé.

De façon analogue à la relation entre matrice de Jones et vecteurs de Jones incident et réfléchi, la matrice de Mueller M d'un échantillon est définie par la relation linéaire :

$$\vec{S}_r = M \vec{S}_i$$

avec \vec{S}_r et \vec{S}_i les vecteurs de Stokes des rayons réfléchi et incident, respectivement. M est une matrice réelle 4x4 caractéristique de l'échantillon décrivant les changements de chaque quantité après l'interaction de l'onde électromagnétique plane avec le système optique :

$$M = (m_{ij})_{1 \leq i, j \leq 4}$$

En mode réflexion, l'utilisation d'un ellipsomètre basé sur les matrices de Mueller permet de déterminer les angles ellipsométriques classiques Ψ, Δ , la réflectance, les effets de dépolarisation ainsi que l'anisotropie optique.

Concernant les échantillons dépolarisants la lumière (rugosité, diffusion, inhomogénéité, résolution

spectrale inadéquate), le degré de dépolarisation P usuel peut s'exprimer en fonction des m_{ij} :

$$P = \sqrt{\frac{\sum_{i,j \in \zeta} m_{ij}}{4}} \quad (2.10)$$

$$\text{avec } \zeta \in \left\{ \begin{array}{l} (1, 1); (1, 2); (1, 3); (1, 4); (2, 1); (2, 2); (2, 3); (2, 4) \\ (3, 1); (3, 2); (3, 3); (3, 4); (4, 1); (4, 2); (4, 3); (4, 4) \end{array} \right\}$$

La matrice de Mueller pour un échantillon isotrope non dépolarisant est de la forme :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -Ic' & 0 & 0 \\ -Ic' & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Ic & Is \\ 0 & 0 & -Is & Ic \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

avec $Ic' = \cos 2\Psi$, $Is = \sin 2\Psi \sin \Delta$ et $Ic = \sin 2\Psi \cos \Delta$. Ces quantités de ne sont pas indépendantes, elles sont liées par la relation :

$$P = Ic'^2 + Is^2 + Ic^2 \quad (2.12)$$

L'échantillon est dépolarisant si P est inférieure à 1.

Enfin, le rapport complexe ρ (Equation 2.7), et donc les angles ellipsométriques, peuvent aussi être obtenus à partir de Ic' , Is et Ic :

$$\rho = \frac{Ic + iIs}{1 + Ic'} \quad (2.13)$$

2.1.3 Montages expérimentaux utilisés

Bien qu'il existe une multitude de montages ellipsométriques pour mesurer la polarisation par réflexion, tous comportent toujours une source lumineuse, un générateur d'état de polarisation, le système étudié, un analyseur d'état de polarisation et un détecteur d'intensité (voir Figure 2.2). Toutes ces techniques sont décrites dans l'ouvrage de référence sur l'ellipsométrie édité par Azzam et Bashara [117].

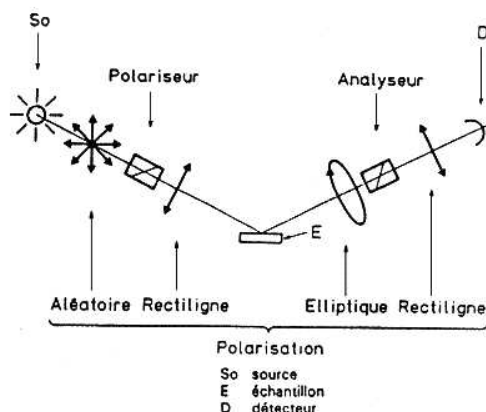


FIG. 2.2 – Schéma général d'un ellipsomètre

Il n'existe pas d'ellipsomètre idéal. Chacun d'entre eux présente des avantages et des inconvénients. Le choix des montages possibles se restreint si l'on désire un ellipsomètre rapide et spectroscopique.

Plusieurs catégories d'ellipsomètres ont été employées dans ce travail. Tout d'abord, concernant les trois ellipsomètres dits à *élément tournant* utilisés, deux d'entre eux appartiennent au *Laboratoire de Physique des Milieux Denses* (UPV-M, Metz). Le troisième appartient au *Département de Métallurgie, Electrochimie et Sciences des Matériaux* (VUB, Bruxelles). Ensuite, concernant la classe dite d'ellipsomètres de Mueller, un ellipsomètre à *modulation de phase* a pu être utilisé au sein de la *Division Couches Minces* du groupe *Horiba Jobin Yvon S.A.S* (Chily-Mazarin).

Dans chaque cas, leurs développements instrumentaux ont donné lieu à plusieurs mémoires et/ou articles. Ainsi leurs descriptions sont volontairement succinctes.

2.1.3.1 Les ellipsomètres à élément tournant utilisés

Dans un ellipsomètre, un élément tournant est un élément agissant sur la polarisation et tournant avec une vitesse de rotation uniforme autour de l'axe optique du système. Le polariseur, l'analyseur ou le compensateur peuvent jouer ce rôle, ce qui conduit à trois types d'ellipsomètre à élément tournant. Deux ellipsomètres de ce type ont été utilisés.

L'ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant à trois éléments (PRPSE)

Description du montage La figure 2.3 représente le montage optique de l'ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant à trois éléments [118, 119]. Un tel ellipsomètre, développé au LPMD [120, 121], est utilisé pour les mesures ellipsométriques dans le visible en mode ex-situ.

La source lumineuse est une lampe Xénon 75 W XBO. Cette lampe est retenue pour sa grande étendue spectrale ($0,3\mu\text{m} - 1\mu\text{m}$) et sa forte luminance. Une lentille permet l'établissement d'un faisceau parallèle.

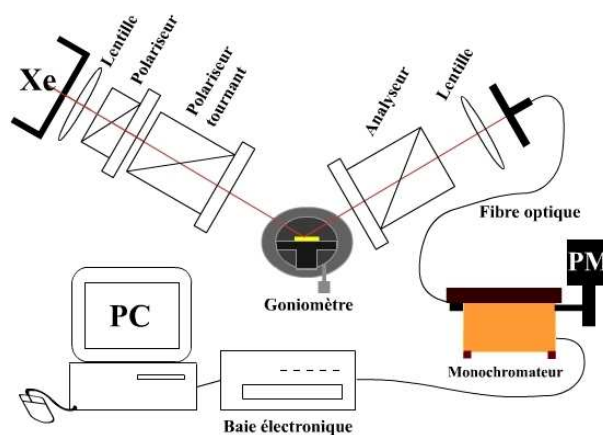


FIG. 2.3 – Montage ellipsométrique à polariseur tournant (PRPSE)

Ce faisceau traverse un premier polariseur. Ce polariseur est fixe et engendre une polarisation linéaire du faisceau incident. La polarisation éventuelle de la source est ainsi éliminée. Le faisceau traverse ensuite un polariseur tournant où son flux est modulé. Ce moteur pas à pas possède une fréquence de rotation de 10 Hz.

Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau traverse un dernier polariseur, dénommé analyseur. A sa sortie une fibre optique l'amène jusqu'à un double monochromateur couplé à un photomultiplicateur. Le photomultiplicateur, utilisé comme compteur de photons, fonctionne de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge ($0,25\mu\text{m} - 0,90\mu\text{m}$). Nous disposons également d'un détecteur infrarouge (photodiode InGaAs : $0,8\mu\text{m} - 1,3\mu\text{m}$) monté à la sortie du monochromateur. Il est possible de sélectionner l'un ou l'autre des détecteurs afin d'étendre la plage de travail (*visible étendu au proche IR*).

Le principal inconvénient de ce montage est le temps d'acquisition. L'utilisation d'un monochromateur à prisme et réseau entraîne un temps de mesure de plusieurs minutes pour le domaine spectral du visible pour établir des spectres de Ψ et Δ .

Détermination des angles ellipsométriques Les valeurs de $\cos \Delta$ et $\tan \Psi$ sont obtenues en appliquant la méthode de Hadamard.

La mesure de $\cos \Delta$ et non de Δ présente deux inconvénients :

- Indétermination du signe dans $\cos \Delta$
- Imprécision de la mesure de Δ lorsque $\cos \Delta \simeq \pm 1$ (erreur importante prédite : $d\Delta = -d(\cos \Delta) / \sin \Delta$).

C'est typiquement le cas avec un substrat transparent (verre).

Méthodes de mesures Lors de la mesure des paramètres ellipsométriques, il convient de tenir compte des erreurs systématiques. Il existe plusieurs causes d'erreurs systématiques :

- les erreurs dues à l'imperfection des polariseurs (*ellipticité résiduelle*)
- les erreurs induites par un mauvais étalonnage qui peut déterminer des positions inexactes des axes privilégiés des différents éléments optiques (*erreurs d'azimuth*)
- les erreurs produites par les fenêtres

Toutes ces erreurs systématiques commises sur les angles ellipsométriques Ψ et Δ ont été évaluées et ont fait l'objet d'études au LPMD [121, 122, 123, 124]. Il ressort de ces diverses études que les erreurs systématiques causées par les angles azimuthaux et les imperfections des éléments peuvent être éliminées par une mesure dite *en double zone*. Celle-ci consiste à déterminer la grandeur recherchée en prenant la moyenne arithmétique de deux mesures effectuées pour des positions symétriques de l'analyseur ($\pm 45^\circ$).

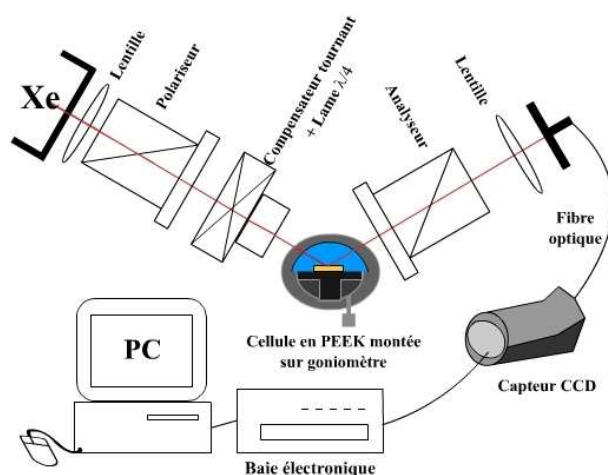


FIG. 2.4 – Montage ellipsométrique à compensateur tournant (RTSRCE)

L'ellipsomètre spectroscopique temps réel à compensateur tournant à trois éléments (Horiba Jobin Yvon S.A.S. RTSRCE) La figure 2.4 représente le montage optique de l'ellipsomètre spectroscopique à compensateur tournant utilisé pour les mesures ellipsométriques in-situ dans le visible.

Le montage à compensateur tournant ne présente pas les inconvénients cités précédemment. Cet ellipsomètre fait partie de la génération d'ellipsomètres spectroscopiques utilisant des détecteurs multiples ou à barettes à photodiodes associées à un élément disperseur pouvant être utilisés pour des suivis en temps réel.

Le montage utilisé au laboratoire est basé sur un détecteur de ce type de la société Horiba Jobin Yvon S.A.S en l'occurrence un détecteur multicanal CCD (*Charge Coupled Device*). Le principal avantage est sa rapidité d'acquisition (quelques secondes pour un spectre dans le visible) mis en avant lors de son utilisation en mode in-situ (40 ms). En contre-partie, les angles ellipsométriques se révèlent moins précis qu'avec le montage PRPSE.

L'ellipsomètre spectroscopique infra-rouge à compensateur tournant à trois éléments (IR-VASE J.A. Wollam Co, Inc.) La figure 2.5 représente le schéma de l'ellipsomètre infrarouge IR-VASE de la société J.A. Wollam Co, Inc. L'accès aux grandes longueurs d'onde ($33\mu m$) permet d'approcher les très faibles gaps.

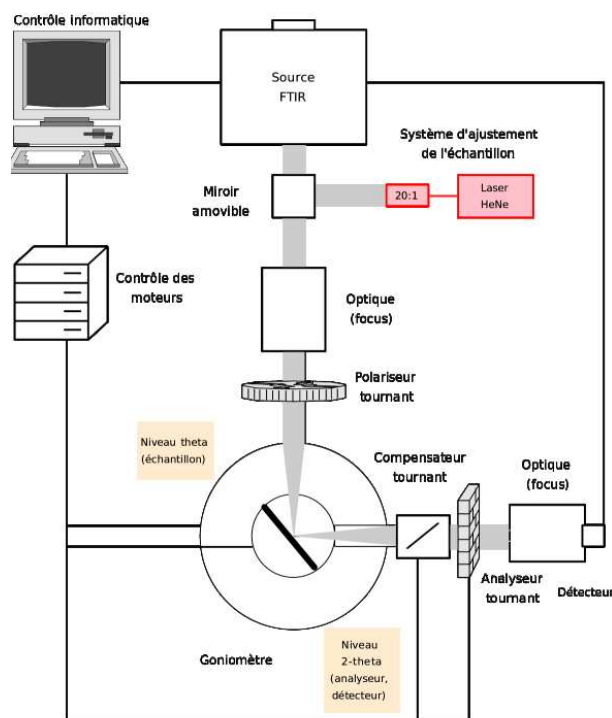


FIG. 2.5 – Représentation schématique de la configuration d'un ellipsomètre infrarouge : polariseur tournant / échantillon / compensateur tournant / analyseur tournant (cas de l'incidence à 45°)

Une source infrarouge Mercure-Cadmium-Tellure illumine l'entrée d'un interféromètre de Michelson qui agit comme élément différentiateur de longueur d'onde. La sortie de l'interféromètre va illuminer un polariseur redirigeant les rayons vers l'échantillon. La lumière réfléchie (ou transmise) par l'échantillon est collectée par un analyseur qui envoie la lumière IR vers le détecteur. Un rayon laser He-Ne préaligné, activable dans le système par rotation d'un miroir, sert à l'alignement de l'échantillon. Des procédures automatisées s'occupent de gérer les moteurs des différents éléments tournants via le contrôle d'un ordinateur. L'angle d'incidence est lui aussi aisément modifiable via le bras automatisé. Les intensités sont enfin analysées pour chaque nombre d'onde par analyse de Fourier pour accéder aux angles ellipsométriques [60, 61, 125].

2.1.3.2 L'ellipsomètre spectroscopique à modulation par cristaux liquides (Horiba Jobin Yvon S.A.S. MM-16)

L'ellipsomètre spectroscopique MM-16 commercialisé par la société HORIBA Jobin Yvon S.A.S. intègre une technologie de modulation de polarisation à base de cristaux liquides. Cet ellipsomètre couvre la gamme spectrale 430-850 nm et permet en une seule mesure l'obtention des spectres ellipsométriques ainsi que la description complète de l'état de polarisation de l'échantillon (communément appelé matrice de Mueller, voir § 2.1.2) actuellement en moins de deux secondes.

La figure 2.6 représente l'ellipsomètre conçu à l'origine par le Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces de l'Ecole Polytechnique [126, 127]. Cet ellipsomètre a été utilisé dans ce travail à la fois pour des mesures ex- et in-situ.

Pour produire une illumination stable dans le domaine 430-850 nm, la source lumineuse est composée d'une lampe halogène-tungstène et d'une LED bleue. L'ellipsomètre de Mueller se divise en deux blocs identiques comprenant quatre éléments : un polariseur, deux cellules de cristaux liquides ferroélectriques (LCD) et d'une lame quart d'onde usuelle. La lumière est analysée par un spectromètre à détecteur CCD. Le traitement des données fournit alors les 15 coefficients M_{ij} de la matrice de Mueller (normalisés par rapport à l'élément M_{11}).

Le MM-16 a été conçu à base d'éléments fixes : son design s'affranchit d'éléments tournants pendant les phases d'acquisition de données. La procédure de son calibrage a été définie par E. Compain *et al.* [128].

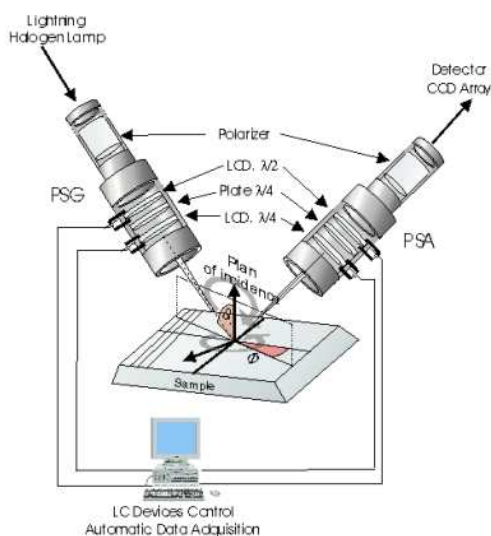


FIG. 2.6 – Schéma de l'ellipsomètre spectroscopique MM-16 (Document Horiba)

Application au calcul du degré de dépolarisation Comme déjà signalé plus haut, un ellipsomètre à matrice de Mueller permet, comme d'autres dispositifs, de calculer le degré de dépolarisation P de l'échantillon ($P < 1$ révélateur d'inhomogénéité, de rugosité, etc.). Le MM-16 est en outre capable de déterminer le degré de dépolarisation général P_{gen} :

$$P_{gen} = \sqrt{\frac{\sum_{ij=1}^4 m_{ij}^2}{4m_{11}^2}} \quad (2.14)$$

L'accès à la totalité de la matrice de Mueller permet d'avoir une image complète de l'échantillon. Dans beaucoup de cas, cette information est vitale pour mener à bien une caractérisation correcte de l'échantillon (même isotrope). Le tableau rassemble les cas d'analyses typiques en fonction des valeurs de P et P_{gen} .

Echantillon anisotrope	Non	Non	Oui	Oui
Echantillon dépolarisant	Non	Oui	Non	Oui
P	1	$P = P_{gen} < 1$	< 1	$P \neq P_{gen} < 1$
P_{gen}	1	$P = P_{gen} < 1$	1	$P \neq P_{gen} < 1$

FIG. 2.7 – Analyse d'échantillons en fonction des facteurs de dépolarisation P et P_{gen} définis aux équations (2.10) et (2.14). (d'après [129])

2.1.4 Exploitation des données ellipsométriques

2.1.4.1 Introduction

L'ellipsométrie est une technique indirecte d'analyse de surface. Le résultat d'une mesure est le couple formé par les angles Ψ et Δ . Pour accéder aux caractéristiques de l'échantillon étudié, il faut tout d'abord établir un modèle physique qui relie les angles ellipsométriques aux grandeurs physiques concernées. Il est donc nécessaire d'émettre des hypothèses sur le nombre et la composition des couches éventuelles, la rugosité, etc. Dans le cas d'une surface exempte de tout film superficiel, il est possible de déterminer analytiquement les fonctions optiques du matériau à partir des angles ellipsométriques. Dans la plupart des autres cas, l'exploitation des mesures ellipsométriques consiste à déterminer les caractéristiques d'un échantillon en ajustant les paramètres d'un modèle théorique jusqu'à minimiser l'écart entre les points de mesure et les points simulés.

2.1.4.2 Cas à résolution analytique d'un substrat

Un substrat est un échantillon massif possédant une surface exempte de tout film superficiel et sans rugosité de surface. L'étude de la réflexion sur un substrat est particulièrement intéressante. D'un point de vue pratique tout d'abord, car nous aurons à exploiter les spectres ellipsométriques d'échantillons

considérés comme substrats. D'un point de vue théorique ensuite, car il s'agit d'un des seuls cas pouvant être inversé analytiquement [130].

La détermination des constantes optiques d'un substrat à partir d'une mesure ellipsométrique se fait en déterminant le rapport de l'équation. Dans ce cas, cette équation se réécrit d'après les coefficients de réflexion de Fresnel :

$$\rho = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \times \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad (2.15)$$

où $N_1 = n_1 + ik_1$ est l'indice de réfraction complexe du substrat, N_0 l'indice de réfraction du milieu ambiant (et en général $N_0 = n_0$), ϕ_0 l'angle d'incidence et ϕ_1 l'angle de réfraction.

Comme une mesure ellipsométrique conduit à la détermination du rapport défini à l'équation (2.7), et avec la loi de Snell-Descartes $N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1$, nous pouvons en déduire les fonctions optiques du substrat :

$$\frac{N_1}{N_0} = \sin \phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \phi} \quad (2.16)$$

soit en termes de fonctions diélectriques réelle et imaginaire :

$$\varepsilon_r = n_1^2 - k_1^2 = n_0^2 \sin^2 \phi_0 \left[1 + \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \tan^2 \phi_0 \right] \quad (2.17)$$

$$\varepsilon_i = 2n_1 k_1 = n_0^2 \sin^2 \phi_0 \tan^2 \phi_0 \left[\frac{\sin 4\Delta \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right] \quad (2.18)$$

Pour un système recouvert d'une seule couche mince supposée homogène en concentration et en épaisseur, il est possible de calculer analytiquement à partir des mesures de Ψ et Δ , l'épaisseur de cette couche si ses constantes optiques sont connues.

2.1.4.3 Notion de périodicité de l'épaisseur

Dans le cas d'une couche transparente (indice d'extinction nul) Ψ et Δ sont des fonctions périodiques de l'épaisseur. Ainsi, pour un film diélectrique, les couples (Ψ, Δ) décrivent périodiquement la même trajectoire d'une courbe fermée en fonction de l'épaisseur.

Pour une couche absorbante, avec donc un indice de réfraction complexe, la période devient elle aussi complexe. Ψ et Δ sont des fonctions pseudo-périodiques de l'épaisseur, la pseudo-période correspondant à la partie réelle de la période. A un couple de mesure (Ψ, Δ) correspond donc une valeur unique pour l'épaisseur. La courbe n'est plus fermée mais part d'un point représentant le substrat (épaisseur de film nulle) jusqu'à un point représentant le film massif (épaisseur de film infinie, cf. § 1.2.2).

2.1.4.4 La théorie du milieu effectif

La théorie du milieu effectif permet de décrire un milieu à plusieurs constituants en fonction des fonctions diélectriques et des fractions volumiques respectives. Considérons le mélange hétérogène de deux matériaux (1 et 2) dont les constantes diélectriques sont connues. Les fonctions diélectriques du mélange sont déduites de la relation :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_h}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_h}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_h} \quad (2.19)$$

où $\varepsilon_h, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ et ε sont respectivement les permittivités diélectriques du milieu hôte, des milieux 1 et 2, et du mélange. f_1 et f_2 sont les fractions volumiques respectives des matériaux 1 et 2 dans le mélange. A partir de cette équation commune, le choix du milieu hôte va conduire à trois modèles :

- $\varepsilon_h = \varepsilon$: le milieu hôte est assimilé au mélange lui-même, qui est composé de particules sphériques de chacun des matériaux et ce de façon aléatoire (microstructure dite en agrégat, voir Figure 2.8). C'est l'approximation du milieu effectif introduite par Bruggeman (Bruggeman effective-medium approximation, BEMA) qui est généralement utilisée pour calculer l'indice de couches rugueuses [131]. C'est elle qui est utilisée par défaut tout au long de ce travail.
- $\varepsilon_h = \varepsilon_1$ ou $\varepsilon_h = \varepsilon_2$: le milieu hôte est l'un des matériaux du mélange, qui est composé de grains isolés de 2 dans 1 ou de 1 dans 2 respectivement (microstructure dite de type cermet). C'est l'approximation de Maxwell-Garnett (MG) [132].
- $\varepsilon_h = 1$: le milieu hôte est le vide, les deux matériaux sont supposés jouer des rôles identiques. C'est l'approximation de Lorentz-Lorenz (LL) [133, 134].

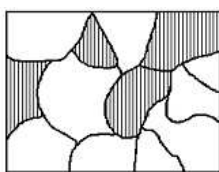


FIG. 2.8 – Structure en agrégat (modèle de Bruggemann)

2.1.4.5 Influence de la rugosité

L'établissement des équations menant aux paramètres ellipsométriques se fait par l'application des équations de Fresnel. Celles-ci supposent que l'interface matériau-milieu ambiant soit rigoureusement plane. Ce modèle ne correspond pas à la plupart des surfaces réelles, qui présentent des irrégularités plus ou moins importantes. Ainsi la rugosité peut constituer une source significative d'erreur sur les valeurs des fonctions optiques calculées.

Aspnes *et al.* [135] ont montré que l'approximation de Bruggeman est la mieux adaptée à la description de la rugosité dans le cas d'un modèle où la rugosité de surface est considérée comme une couche mince dont les propriétés optiques sont intermédiaires entre le matériau et le milieu ambiant.

2.1.4.6 Accès aux grandeurs physiques

Inversion des équations ellipsométriques En dehors des quelques cas présentés plus haut (voir 2.1.4.2) [130], il faut en général utiliser des méthodes numériques de minimalisation pour déterminer les grandeurs physiques d'un système multicouche. Ces grandeurs sont ajustées à partir de valeurs initiales de manière à diminuer l'écart entre les grandeurs ellipsométriques théoriques et expérimentales.

Pour chaque configuration, les paramètres des modèles sont déterminés en minimisant une fonction d'écart χ^2 de la forme :

$$\chi^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N [(\psi_i^{calc} - \psi_i^{exp})^2 + (\Delta_i^{calc} - \Delta_i^{exp})^2] \quad (2.20)$$

où N est le nombre de couples expérimentaux Ψ^{exp}, Δ^{exp} . L'algorithme de minimalisation le plus utilisé est la méthode de Marquardt [136]. Dans tous les cas, il faut imposer des valeurs initiales aux grandeurs inconnues. Ce choix des valeurs initiales est primordial puisque le programme pourra converger ou non vers les solutions suivant les valeurs initiales proposées. C'est pour cela qu'il est fondamental de connaître l'ordre de grandeur du paramètre recherché (valeur théorique, autre(s) valeur(s) expérimentale(s)).

Exploitation d'une mesure spectroscopique Dans le cas d'une mesure spectroscopique, nous obtenons donc N couples $(\Psi^{exp}, \Delta^{exp})$. En principe nous pouvons déterminer théoriquement au maximum $2N$ paramètres indépendants de la longueur d'onde λ par des techniques de minimalisation. Or l'algorithme de minimalisation peut converger vers des valeurs dépendant du point d'initialisation. Nous sommes alors confrontés au problème des minima secondaires. Dès lors, la solution n'est plus unique et ce problème devient d'autant plus aigu que le nombre de paramètres variables augmente.

Lorsque la fonction diélectrique d'un matériau est inconnue, il est possible de déterminer sa relation de dispersion. Selon le type de matériau et le domaine spectral considéré, plusieurs modèles de dispersion sont possibles (voir 1.2.4).

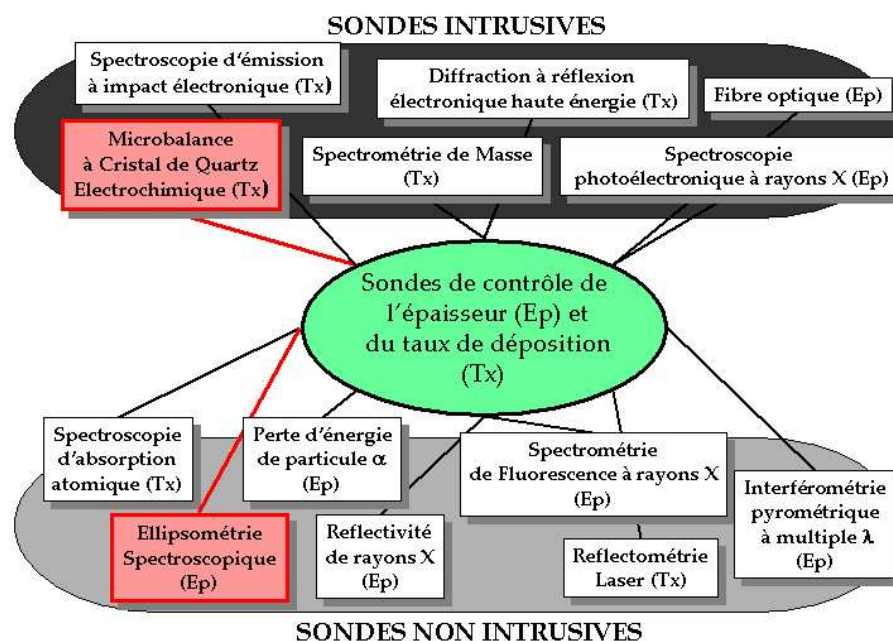


FIG. 2.9 – Diagramme schématisant les sondes communément utilisées pour le suivi de l'épaisseur (T) et du taux de dépôt (R) de couches minces.(adapté de [139])

2.2 Ellipsométrie et couplages avec l'Electrochimie

2.2.1 Etat des lieux

Instrumentation

Le contrôle de l'épaisseur et du taux de dépôt est indispensable pour la fabrication de couches minces. Dans leur état de l'art sur le sujet, C. Buzea et K. Robbie [139] listent ainsi treize sondes pouvant assurer ces fonctions (Figure 2.9).

Dans ce travail, nous avons été amené à combiner deux d'entre elles pour suivre l'électrodéposition des couches minces de tellure de bismuth :

- une sonde intrusive : la microbalance à quartz (électrochimique)
- une sonde non intrusive : l'ellipsométrie spectroscopique

Concernant l'ellipsométrie, c'est le mode en réflexion qui est principalement utilisé pour des mesures spectroscopiques de solides fortement absorbants et de films sur substrats solides ou liquides. L'utilisation courante de l'ellipsométrie en électrochimie permet de déterminer les épaisseurs et les propriétés optiques des films électrodéposés sur des électrodes massives ainsi que suivre le processus de conversion électrochimique de tels films.

L'ellipsométrie peut être appliquée traditionnellement en in-situ du proche ultra-violet au proche in-

frarouge. Le suivi dynamique de tels spectres peut être effectué pendant la croissance électrochimique des films et sous des conditions classiques d'expérimentations électrochimiques (mode galvanostatique, potentiostatique). L'ouvrage de A.J. Bard fait le point sur le sujet [140].

C'est en 1990 que J. Rishpon *et al.* [141] présentent un montage combinant ellipsométrie (monochromatique) et microbalance à quartz électrochimique pour le suivi d'un phénomène d'électrodéposition de couche mince sur substrat conducteur (films de polyaniline et polypyrole sur Pt en mode galvanostatique). Trois années après, la même équipe [142, 143] complète les mesures initiales (simultanées) par une étude ellipsométrique spectroscopique à potentiels constants.

L'utilisation combinée et simultanée des deux sondes est rare surtout en mode spectroscopique. B.H. Erne *et al.* [144, 145, 146] ont en outre étudié la décomposition de cathodes en arséniure de gallium par des études in-situ dans les domaines ultraviolet-visible et IR. Citons encore l'utilisation combinée en mode monochromatique faite par T. Tjærnhage *et al.* en 1996 sur des couches minces de poly(4-vinylpyridine) [147].

La littérature présente de nombreuses études utilisant les deux sondes séparément. Un exemple récent est donné par l'étude in-situ de films d'organosilane sur aluminium par Le Pen *et al.* [148]. Les auteurs ont ainsi pu observer un film de l'ordre de quelques monocouches atomiques.

Dans un récent état de l'art, J.A. Woollam a souligné la diminution d'études menées par ellipsométrie dans les domaines de l'électrochimie [149].

Suivi ellipsométrique de la croissance du tellure de bismuth

A notre connaissance, seule une étude par ellipsométrie spectroscopique de films de tellure de bismuth a été menée. Cui *et al.* ont suivi la croissance de films de Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 et de super-réseaux correspondants obtenus par MOCVD [54, 150]. Des films sont obtenus sur des substrats d'arséniure de gallium dans un réacteur à 350°C sous 350 torr par la réaction pyrolytique du triméthylbismuth et du diisopropyl-tellure pour le tellure de bismuth.

L'étude est menée à un angle d'incidence fixe de 45° dans le domaine spectral du visible (404-740 nm).

La figure 2.10 (points) représente l'évolution des angles ellipsométriques lors de la croissance d'un film de tellure de bismuth obtenu par MOCVD. Les 5-6 premières minutes sont utilisées pour augmenter et stabiliser la température de croissance (350°C). A partir de la 16^e minute, le film est traitable comme semi-infini et les données ellipsométriques sont extraites. Une fois que le film est optiquement épais (50 nm), le substrat GaAs peut être ignoré dans le modèle et la surface de Bi_2Te_3 est supposée être idéalement lisse. Les constantes ainsi déterminées présentent une différence significative avec celles de l'étude ex-situ [54].

Le modèle simple de croissance monocouche de Bi_2Te_3 sur GaAs est utilisé pour ajuster les données relatives à la croissance des films de Bi_2Te_3 . Les constantes de GaAs à température de croissance

sont déterminées en ajustant les données de la 4^e à la 5,5^e minute. Les constantes de Bi_2Te_3 à température de croissance sont celles précédemment extraites et elles restent inchangées lors de l'ajustement. La figure 2.10 (traits) présente les données générées avec le meilleur ajustement. Ce dernier permet de déterminer un taux de croissance de 1,55 Å/s pour Bi_2Te_3 .

2.2.2 Microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM)

2.2.2.1 Principe

La microbalance à cristal de quartz ou *Quartz Crystal Microbalance* (QCM) est composée d'un capteur composé d'un disque fin de quartz dont les deux faces sont couvertes par des électrodes métalliques (voir la photo figure 2.11). Le cristal de quartz étant piézoélectrique, l'application d'une tension aux bornes des deux électrodes provoque un déplacement en cisaillement du disque. Ainsi l'application d'une tension alternative aux bornes des électrodes du quartz provoque la mise en résonance de celui-ci. La fréquence de résonance f des cristaux de quartz se situe dans le domaine du mégahertz. Le cristal de quartz se comporte donc comme un oscillateur harmonique. Cette oscillation est extrêmement sensible à tout changement se produisant à la surface du cristal. En 1959, Günter Sauerbrey [152] a démontré que la fréquence de résonance varie linéairement lorsque l'on dépose une masse sur la surface.



FIG. 2.11 – Cristal de quartz de microbalance électrochimique (Maxtek, Inc.) : surface polie en or

Les microbalances à cristal de quartz peuvent être incorporées dans divers systèmes de production de couches minces comme par exemple l'évaporation sous vide. En milieu liquide, on parle de microbalance à cristal de quartz électrochimique (MCQE) ou *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance* (EQCM). C'est ce type de microbalances qui a été utilisé dans ce travail.

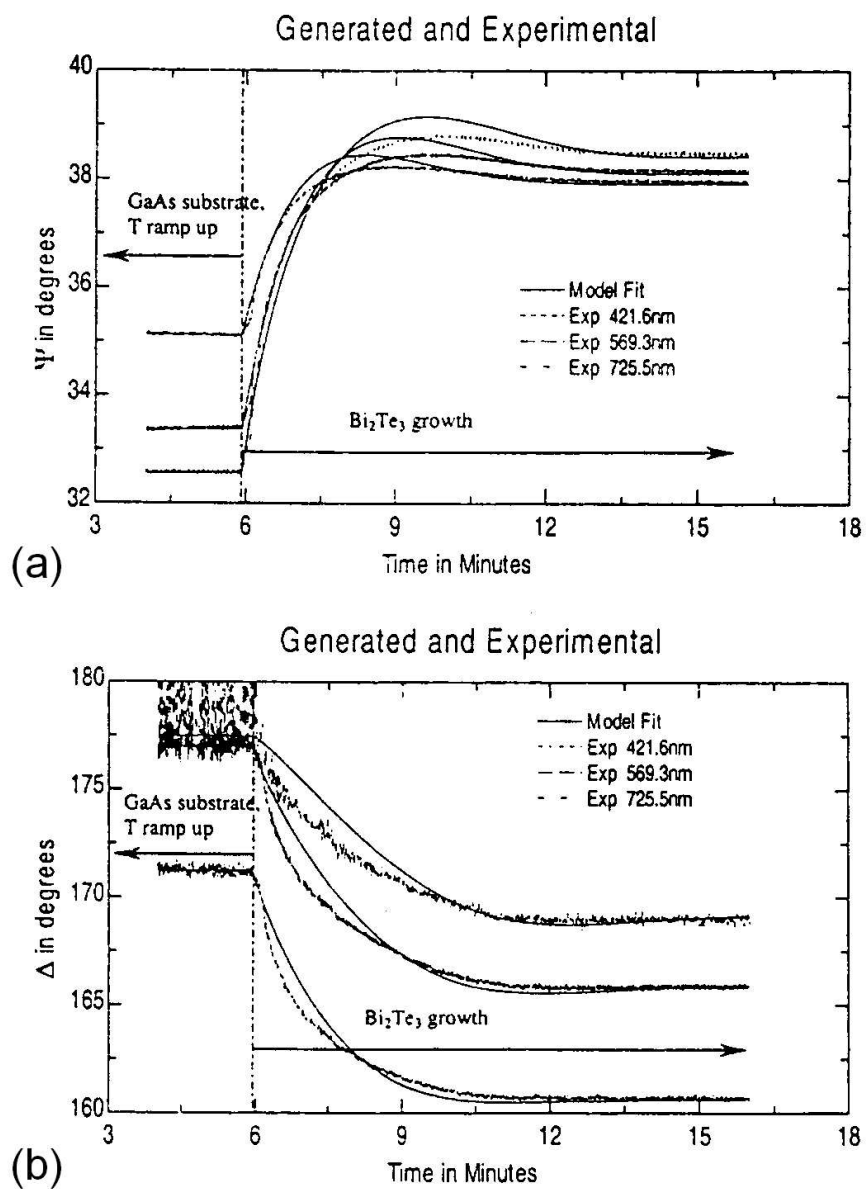


FIG. 2.10 – Suivi de croissance par ellipsométrie de Bi_2Te_3 synthétisé par MOCVD [150]

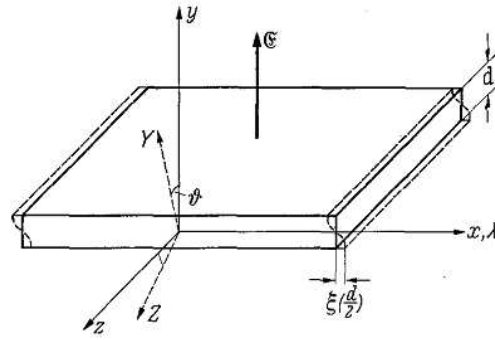


FIG. 2.12 – Vibration en cisaillement d'épaisseur d'une plaque de quartz (y : normale à la plaque, axes x et z dans le plan de la plaque ; X : axe électrique ; Y : axe mécanique et Z : axe optique du cristal de quartz). Suivant la coupe du cristal, il y a un décalage entre les axes z et Z : $35,25^\circ$ pour une coupe AT. Le champ électrique \mathcal{F} appliqué est parallèle à l'axe y . [152]

2.2.2.2 Accès à la masse

Considérons une plaque étendue constituée d'un milieu isotrope (Figure 2.12). Soit un champ électrique \mathcal{F} appliqué qui engendre un déplacement en cisaillement provoquant un décalage $\xi(d/2)$ des couches les unes contre les autres de manière parallèle, sans que des déformations apparaissent dans ces couches. Le déplacement en cisaillement du disque peut être représenté par une onde transversale plane. Avec les notations de la figure 2.12, l'amplitude ξ du cisaillement ne dépend alors que des coordonnées spatio-temporelles y et t :

$$\xi(y, t) = \xi\left(\frac{d}{2}, t\right) \times \sin\left(\frac{\pi y}{d}\right) \quad (2.21)$$

où d est l'épaisseur du quartz dans la direction de propagation de l'onde.

La fréquence de résonance propre du quartz f est reliée à la vitesse V de l'onde acoustique et à la longueur d'onde λ par l'équation :

$$f = \frac{V}{\lambda} = \frac{1}{2d} \sqrt{\frac{C}{\rho}} = \frac{N}{d} \quad (2.22)$$

où C est le module d'élasticité du mode de vibration ($2,947 \cdot 10^{10} \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$), ρ la masse volumique du quartz ($2,648 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), $\lambda = 2d$ la condition de résonance en mode fondamental et N la constante de fréquence caractéristique de la coupe ($=V/2$). Pour un quartz de coupe AT (notre cas), $N=1670 \text{kHz} \cdot \text{mm}$.

Les couches proches de la surface du quartz influencent la fréquence propre par leur masse et non pas par leurs propriétés élastiques. Par conséquent, une couche suffisamment mince ($< 2\%$ de la fréquence initiale) sur la plaque influence la fréquence propre de la même façon qu'une couche de plaque de même masse. La formule (2.22) permet de déterminer la fréquence de résonance de la couche mince en fonction

de l'épaisseur ou inversement.

Loi de Sauerbrey

Le quartz avant dépôt est en résonance à sa fréquence propre donc égale à $f = N/d$. Supposons qu'une couche mince d'épaisseur Δd suffisamment faible pour négliger la différence entre ses propriétés élastiques et celles du quartz soit déposée à la surface du quartz (surfaces identiques). Estimons ainsi la variation relative de fréquence $\Delta f/f$ à partir de la relation (2.22) :

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta m}{\rho_c S d} \quad (2.23)$$

avec ρ_c la masse volumique de la couche mince, S la surface de la couche étrangère déposée et du quartz et Δm la variation de la masse reliée à la variation d'épaisseur Δd par : $\Delta m = \rho_c S \Delta d$.

Ainsi en exprimant d à partir de (2.22) et en l'injectant dans (2.23) il vient :

$$\Delta f = -K \Delta m \quad (2.24)$$

où $K = \frac{f^2}{\rho_c S N}$ est une constante proportionnelle au carré de la fréquence de résonance appelée *constante de calibrage* dans la bibliographie. Le signe moins signifie que la fréquence de résonance diminue avec l'augmentation de la masse déposée. Cette loi n'est valable que sous certaines conditions que nous rappelons :

- l'impédance acoustique du matériau est assimilé à celui du quartz,
- le film déposé est supposé homogène et couvrant la totalité de la surface active de l'électrode de quartz,
- la variation de fréquence est inférieure à 2% de la fréquence initiale du cristal de quartz.

De ce fait, K est connue quel que soit le matériau déposé :

$$K = \frac{2f^2}{S\sqrt{\rho C}} \quad (2.25)$$

Pour des dépôts engendrant des variations de fréquences supérieures à 2% de la fréquence initiale du cristal de quartz, il convient de tenir compte des caractéristiques physiques du matériau déposé. Ces considérations sont prises en compte par la technique d'adaptation d'impédance dite "Z-match"[154]. Cette technique corrige l'équation de Sauerbrey (2.24) et permet d'atteindre jusqu'à 40% de la fréquence initiale du quartz.

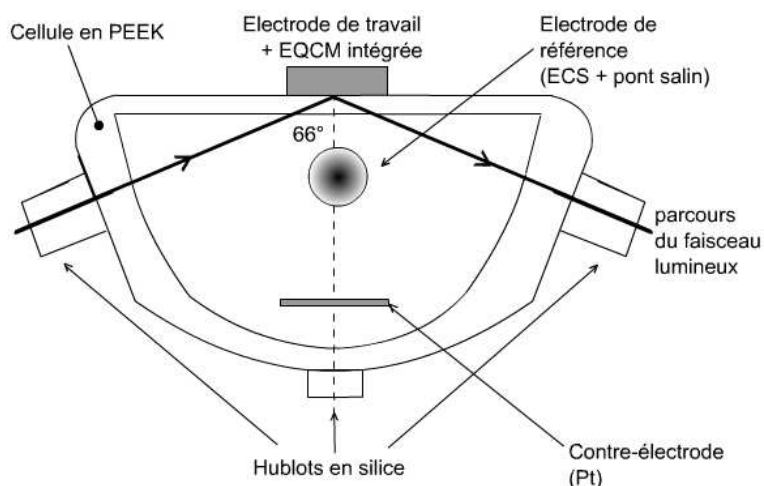


FIG. 2.13 – Schéma de la cellule électrochimique (vue de dessus)

2.2.2.3 Erreurs et calibrage

La constante K ne dépend que des propriétés du cristal de quartz. De ce fait aucun calibrage ne devrait être nécessaire. Toutefois, la différence de la fréquence de résonance fondamentale, les matériaux et le module d'élasticité peuvent varier d'un quartz à l'autre; il est donc nécessaire de déterminer la valeur expérimentale de la constante de calibrage.

Cette partie fait l'objet du mémoire CNAM en instrumentation mesure de R. Beck [138]. L'utilisation de dépôts de cuivre en milieu acide sulfurique s'est avéré être un système fiable et répétable. Ce système a ainsi permis de déterminer une constante de calibrage avec une incertitude relative moyenne de 1,5%.

2.2.3 Cellule de triplage

Les mesures ellipsométriques spectroscopiques *in-situ* sont menées en utilisant une cellule électrochimique spécifique. Cette dernière¹ a été élaborée de manière à satisfaire au mieux les exigences des techniques ellipsométriques et électrochimiques.

2.2.3.1 Spécifications optiques

La cellule est placée sur un goniomètre. Sa conception a imposé un angle d'incidence proche de 66° (Figure 2.13). La cellule possède trois degrés de liberté sur le goniomètre. Elle est placée de manière à ce que les faisceaux incident et réfléchi soient rigoureusement perpendiculaires aux fenêtres d'entrée et de sortie. Ainsi l'incertitude de la mesure liée aux erreurs d'alignement peut être minimisée.

Les fenêtres d'entrée et de sortie en silice sont fixées à la cellule par l'intermédiaire d'une pièce métal-

¹Cellule élaborée par L. Broch et J.-M. Lopez (UPV-M)

lique. La silice évite une erreur de mesure due à la biréfringence, à condition de ne subir aucune contrainte mécanique. L'étanchéité de la cellule est assurée par une graisse de silicone haute viscosité. Des vis de réglages permettent d'ajuster les fenêtres pour qu'elles soient perpendiculaires au faisceau.

2.2.3.2 Spécifications électrochimiques

La cellule est constituée d'un matériau (*Poly Ethylène Ethyl Ketone, PEEK*) suffisamment inerte chimiquement et possédant de bonnes qualités mécaniques. Son inertie chimique a été testée face à différents solvants. Sa conception intègre un logement pour quartz de microbalance électrochimique. Le quartz (Maxtek, Inc.) fait donc office d'électrode travail. La surface en contact avec l'électrolyte est de $1,37 \text{ cm}^2$. La contre-électrode, l'électrode de référence et un bec de dégazage peuvent être introduits dans la cellule à l'aide d'un couvercle adapté, sans perturber les mesures optiques.

Nous avons utilisé une électrode à calomel saturé munie d'un pont salin comme électrode de référence. Toutes les valeurs de potentiel seront données par rapport à cette électrode. Une grille circulaire en platine servant de contre-électrode, de surface identique à la surface de travail, est placée en vis-à-vis de l'électrode de travail. Les quartz utilisés présentent des surfaces polies miroir d'or et de platine.

Toutes les études ont été menées à température ambiante (298 K) et sans agitation (régime de convection naturelle).

2.2.4 Second couplage employé

Un second couplage inédit a pu être réalisé en associant électrochimie et ellipsométrie spectroscopique à Matrice de Mueller pour le suivi temps réel de l'électrodéposition de Bi_2Te_3 .

2.2.4.1 Avantages

Les apports de cet autre couplage sont multiples :

- confirmer les mesures temps réel obtenues par le couplage précédent en accédant à des grandeurs ellipsométriques supplémentaires,
- étudier l'anisotropie optique de notre matériau dès ses premiers instants de croissance ainsi que d'éventuels phénomènes de dépolarisation
- utiliser une technologie alternative innovante qui permet d'éviter tout élément tournant pendant l'acquisition des données (à base de cristaux liquides)

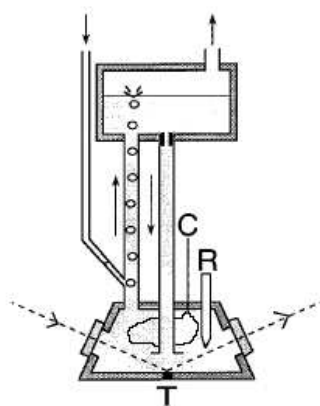


FIG. 2.14 – Schéma de la seconde cellule de couplage : électrode de travail (T), électrode de référence (R) et contre-électrode (C).

2.2.4.2 Cellule de couplage

La cellule utilisée pour cette étude provient de la société HORIBA Jobin Yvon S.A.S. et a déjà servi à plusieurs études de couplage entre ellipsométrie (hors Matrice de Mueller) et électrochimie citées plus haut [145, 146]. Le fond de la cellule a dû être modifié² pour pouvoir accueillir nos substrats de quartz en or poli (Maxtek, Inc). A noter que le quartz est utilisé ici comme simple électrode de travail et non comme sonde EQCM.

Spécifications optiques La cellule est basée sur celle utilisée par Chazaviel et Ozanam [144] comportant deux fenêtres en silice permettant l'entrée et la sortie du faisceau lumineux avec un angle d'incidence de 65° . L'ellipsomètre MM-16 permet de travailler dans le domaine de longueurs d'onde 430-850 nm. Le suivi temps réel proposé dans cette étude correspond à un temps d'acquisition proche de 3 s. A chaque instant, la détermination complète de la matrice de Mueller est ainsi effectuée.

Spécifications électrochimiques Les quartz d'or Maxtek sont choisis comme électrode de travail pour garder des conditions les plus proches possibles de notre étude in-situ principale ($S=1,37 \text{ cm}^2$). Le volume de la cellule est de $\sim 0,1 \text{ dm}^3$. Nous avons utilisé une électrode à calomel saturé munie d'un pont salin comme électrode de référence. La contre électrode est imposée du fait de la conception de la cellule (fil de platine en boucle). A noter que la cellule originale est conçue pour une convection uniforme de l'électrolyte via un système de bullage (Figure 2.14) du fait de l'horizontalité de l'électrode de travail. Cependant, toutes les expériences ont été menées sans agitation (régime de diffusion naturelle) et à température ambiante.

²Cellule modifiée par J.-M. Lopez (UPV-M)

2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

2.3.1 Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique électrochimique non stationnaire. Elle consiste à analyser l'interface électrode | électrolyte et d'en déduire les paramètres cinétiques du système électrochimique. En effet, les phénomènes réactionnels sont différenciés par leurs temps de relaxation : les réactions à l'interface (transferts de charge) sont généralement plus rapides que les phénomènes de transport en solution et en phase solide (diffusion). [155]

Le principe réside dans l'étude de la réponse en courant d'un système suite à l'imposition d'une perturbation de potentiel alternative sinusoïdale de fréquence variable. L'acquisition d'un spectre se fait généralement de la plus haute fréquence à la plus basse.

Le signal d'excitation, exprimé en fonction du temps, a la forme suivante : $\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$ avec ω la pulsation ($\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence en Hz). Dans le cas d'un système électrochimique, pour une faible amplitude du potentiel (cf. 2.3.2), la réponse en courant est de même fréquence mais présente un déphasage ϕ tel que : $\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t + \phi)$. L'impédance est alors définie comme suit :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (2.26)$$

2.3.2 Conditions expérimentales

L'acquisition d'un spectre nécessite deux conditions expérimentales pour obtenir une mesure valable et exploitable.

Tout d'abord, chaque système électrochimique étudié doit rester stable lors de l'acquisition d'une perturbation de fréquence variable. La durée de la mesure étant liée au domaine spectral, il convient de choisir la plage de fréquence balayée (haute fréquence, durée de la perturbation très courte et basse fréquence, durée de la perturbation très longue).

Deuxièmement, la mesure issue de la SIE est exploitable uniquement pour des signaux d'amplitude suffisamment faibles pour que la réponse globale de l'électrode soit linéaire. La réponse en potentiel présente en effet différentes harmoniques : lors de l'application d'une perturbation de type $E_0 \sin(\omega t)$, la réponse en courant s'exprime par la relation suivante :

$$I = \sum_{i=0}^n I_i \sin(i\omega t + \phi_i) \quad (2.27)$$

Afin de se placer dans des conditions de pseudo-linéarité, la perturbation appliquée sera de faible amplitude (quelques mV) et dans ce cas, l'expression du courant sera :

$$I = I_1 \sin(\omega t + \phi_1) \quad (2.28)$$

2.3.3 Cas de l'électrode idéalement polarisable

L'interprétation théorique des mesures doit s'appuyer sur un modèle réactionnel calculé à partir d'un circuit électrique équivalent dont les composants représentent des éléments des processus électrochimiques interfaciaux.

2.3.3.1 Circuit équivalent

Pour établir le diagramme de Mott-Schottky utilisé dans notre étude (section suivante), le circuit équivalent utilisé est composé d'une résistance R_e en série avec un condensateur plan de capacité C_{CE} (Figure 2.15). La signification physique de ces composants est donnée ci-après.

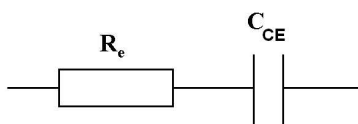


FIG. 2.15 – Circuit équivalent utilisé : résistance de l'électrolyte R_e ; capacité de double couche de l'interface électrode | électrolyte C_{CE}

Résistance R_e Il s'agit de la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Comme la conduction est assurée par les particules chargées, R_e dépend de la concentration ionique, du type d'ions et de la température mais aussi de la géométrie de la surface effective³ de l'électrode de travail, de la résistivité de la solution et de la géométrie de la cellule. Du fait d'une distribution du courant dans l'électrolyte non uniforme, la résistivité de l'électrolyte n'est pas une grandeur aisément estimable.

Capacitance C_{CE} Elle correspond à la double couche électrique existant à l'interface électrode | électrolyte lors de l'application d'un potentiel et est assimilée à un condensateur plan. L'expression générale de son impédance est :

$$Z = \frac{1}{jC_{CE}\omega} \quad (2.29)$$

³la surface effective correspond à celle sur laquelle le processus électrochimique se déroule. Selon la rugosité, cette surface peut être largement supérieure à celle tenant compte uniquement de la géométrie de l'électrode.

2.3.3.2 Représentation de Nyquist

Les différents phénomènes observables peuvent être visualisés avec les composants d'un circuit électrique équivalent via le *diagramme de Nyquist*. Celui consiste à représenter l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance : $-Z_i = f(Z_r)$ dans un repère orthonormé. Dans les cas les plus complexes, ces diagrammes peuvent combiner plusieurs demi-cercles et boucles plus ou moins déformés ainsi que segments linéaires.

Dans le cas d'une électrode idéalement polarisable d'impédance $Z = R_e - j/C_{CE}\omega$, le diagramme de Nyquist possède une allure très simple : (Figure 2.16)

$$-Z_i = 1/C_{CE}\omega = f(R_e) = C^{ste} \quad (2.30)$$

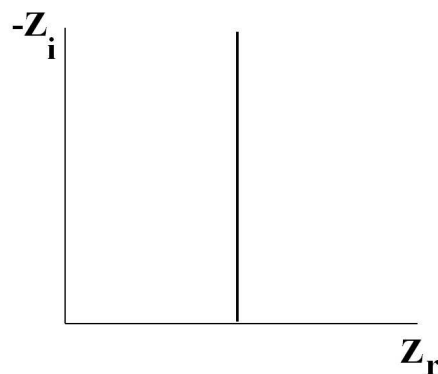


FIG. 2.16 – Diagramme de Nyquist dans le cas d'une électrode idéalement polarisable (la fréquence augmentant de haut en bas)

2.3.4 Diagramme de Mott-Schottky

Nous présentons dans cette partie une application spécifique de la SIE aux semi-conducteurs présentés basée sur les travaux de N.F. Mott [156] et W. Schottky [157]. L'exploitation du diagramme de Mott-Schottky permet en outre de déterminer le type de porteurs d'un matériau semi-conducteur ainsi que sa densité de porteurs.

2.3.4.1 Interface électrode | électrolyte

Soit une électrode semiconductrice de type n en équilibre avec un couple redox en solution. L'équilibre est atteint lorsque le niveau de Fermi du semi-conducteur est égal à celui associé au couple redox. Le comportement de l'électrode semiconductrice en solution résulte d'une série de différentes régions et interfaces ayant des propriétés propres : le contact métallique avec le semi-conducteur, la couche de charge d'es-

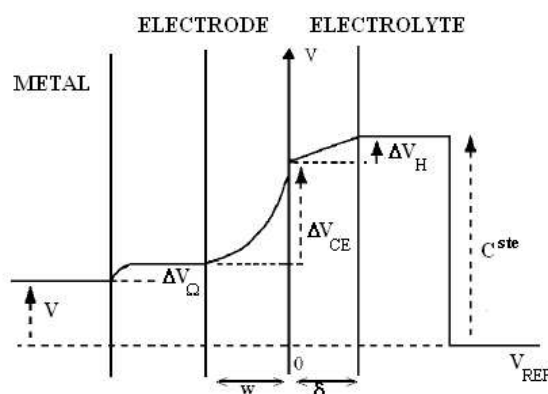


FIG. 2.17 – Distribution du potentiel à travers le système électrochimique.

pace dans le matériau semi-conducteur, la couche de Helmholtz à l'interface électrode semiconductrice | électrolyte, la solution et l'électrode de référence. La Figure 2.17 représente schématiquement le système étudié.

Par un contrôle potentiostatique, un potentiel extérieur V est appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. A l'arrière de l'électrode de travail, une différence de potentiel ΔV_{Ω} existe du fait du contact ohmique.

L'application de ce potentiel extérieur va provoquer une variation de potentiel à l'interface électrode | électrolyte avec deux composantes principales :

- la différence de potentiels à travers la *couche de charge d'espace* de largeur w (ΔV_{CE})
- la différence de potentiels à travers la *couche de Helmholtz* de largeur δ (ΔV_H)

Il existe une autre région où le potentiel électrique varie : c'est la *couche diffuse* du côté de l'électrolyte. Elle n'a pas été représentée sur la figure 2.17 car elle est en général négligeable (extrêmement faible pour des concentrations comme 0,5 M NaCl par exemple).

Ainsi, la différence de potentiel entre l'électrode de référence et la phase liquide est constante et vaut :

$$C^{ste} = (V - V_{REF}) + \Delta V_{\Omega} + \Delta V_{CE} + \Delta V_H \quad (2.31)$$

La capacité de Helmholtz est supposée être bien plus importante que celle de la région de charge d'espace ($C_H \gg C_{CE}$). Ainsi l'application d'un potentiel extérieur se répercutera uniquement dans ΔV_{CE} ($1/C_{CE} \gg 1/C_H$ en série).

Pour un couple donné de semi-conducteur et d'électrolyte, il existe un unique potentiel pour lequel la chute de potentiel entre la surface et l'intérieur de l'électrode est nulle indiquant qu'il n'y a pas de couche de charge d'espace. Ce potentiel est appelé *potentiel de bande plate* V_{BP} , car les bandes d'énergie ne sont pas courbées (Figure 2.18, schéma 1). A ce potentiel, la concentration surfacique en électrons (ou en trous

dans le cas d'un semi-conducteur de type p) est égale à celle de l'intérieur du matériau. Ainsi lorsque $V - V_{REF} = V_{BP} - V_{REF}$, $\Delta V_{CE} = 0$ et :

$$C^{ste} = (V_{BP} - V_{REF}) + \Delta V_{\Omega} + \Delta V_H \quad (2.32)$$

L'équation (2.31) peut donc se réécrire :

$$V_{BP} - V = \Delta V_{CE} \quad (2.33)$$

Le potentiel étant sensible à la température il est nécessaire d'introduire un facteur correctif , ainsi V est remplacé par $V - \frac{kT}{e}$ avec k est la constante de Boltzmann, T la température absolue (en Kelvins) et e la charge électrique élémentaire.

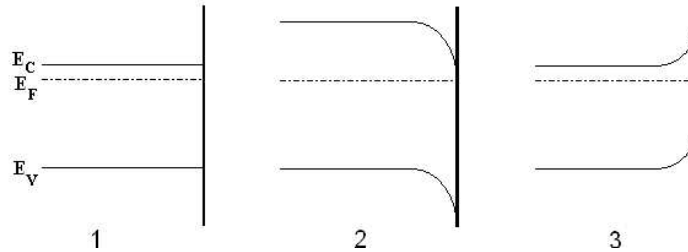


FIG. 2.18 – Diagramme d'énergie à l'interface électrode semiconductrice (de type n) | électrolyte : 1. $V = V_{BP}$ 2. $V > V_{BP}$ (régime de déplétion) 3. $V < V_{BP}$ (régime d'accumulation) E_C , E_F et E_V désignent respectivement les niveaux d'énergie de la bande de conduction, du niveau de Fermi et de la bande de valence.

Régime de déplétion

A des potentiels supérieurs à V_{BP} , la concentration surfacique des trous est décroissante créant ainsi une couche d'accumulation des porteurs majoritaires (électrons) et courbant les bandes d'énergie à la surface vers les faibles énergies (Figure 2.18, schéma 2). Pour des potentiels plus négatifs que V_{BP} , les trous produisent une couche de déplétion courbant vers le haut les bandes d'énergie à l'interface (Figure 2.18, schéma 3).

Dans les conditions de déplétion, les charges proviennent de l'affinité électronique des donneurs (ou des accepteurs dans le cas d'un semi-conducteur de type p). Si l'on suppose la densité de charge constante dans la région de charge d'espace, l'équation de Poisson peut s'écrire :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{eN}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.34)$$

où N la concentration en porteurs libres ou densité de porteurs, ϵ la constante diélectrique du semi-conducteur (1.3) et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide.

En considérant les hypothèses :

- champ électrique (dV/dx) nul en x_0 et loin de la surface
- potentiel V nul à l'intérieur du semi-conducteur

l'intégration de la relation (2.34) aboutit à :

$$\Delta V_{CE} = \frac{eNw^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2.35)$$

En appliquant par ailleurs la loi de Gauss on montre que :

$$\Delta V_{CE} = \frac{Q_{CE}w}{S\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2.36)$$

où S l'aire de la surface de l'électrode et Q_{CE} représente la charge de la région de charge d'espace :

$$Q_{CE} = C_{CE}\Delta V_{CE} \quad (2.37)$$

où C_{CE} est la capacité de la charge d'espace en régime de déplétion.

En identifiant (2.36) avec (2.37), en injectant (2.33) dans (2.35) pour exprimer w^2 , il vient finalement en exprimant le carré inverse de la capacité de charge d'espace :

$$\frac{1}{C_{CE}^2} = \frac{2}{eN\varepsilon\varepsilon_0S^2} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.38)$$

Pour un semi-conducteur de type p, un même raisonnement fournit :

$$\frac{1}{C_{CE}^2} = -\frac{2}{eN\varepsilon\varepsilon_0S^2} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.39)$$

Ainsi un balayage en potentiel effectué lors de mesures d'impédance électrochimique permet de tracer la droite $1/C_{CE}^2$ en fonction du potentiel V . Il s'agit du *diagramme de Mott-Schottky* qui permet d'accéder :

- au type de semi-conducteur (type n ou p suivant le signe de la pente)
- à sa concentration en porteurs (à partir de la valeur de la pente de la droite)
- à son potentiel de bande plate (intersection de la droite avec l'axe des potentiels)

2.3.4.2 Validité

Tant que la zone de charge d'espace est soumise au régime de déplétion ($V > V_{BP}$ pour un semi-conducteur de type n ou $V < V_{BP}$ pour un type p) c'est-à-dire tant que la couche de charge d'espace est une couche de déplétion, la linéarité du diagramme de Mott-Schottky est en théorie vérifiée. Cependant, en pratique, une étude préalable par voltampérométrie cyclique de l'interface électrode | électrolyte se

révèle nécessaire pour écarter les zones de réactivité.

Par ailleurs, bien que la théorie suggère que ces tracés sont indépendants de la fréquence, ce comportement est rarement observé pour des électrodes semiconductrices. Les explications suivantes sont avancées dans la littérature pour cette dispersion : [158, 159, 160, 161, 162]

- la rugosité de surface : possibilité d'introduire un facteur de rugosité dans l'équation de Mott-Schottky ; influence de l'état de surface : par exemple une irrégularité menant à une distribution inégal du signal modulé ou encore une faible contribution à la capacitance due aux états de surface
- la propreté chimique de la surface, la présence d'impuretés, la préparation de la surface de l'électrode
- la géométrie de la cellule électrochimique et l'arrangement des électrodes dans celle-ci
- un mauvais contact ohmique avec le substrat
- la nature polycristalline des films
- une non-uniformité de la distribution des espèces donneuses dans la région proche de la surface du semi-conducteur
- le sens de balayage en potentiels , etc.

2.3.4.3 Application du potentiel de bande plate

Pour les matériaux photovoltaïques, le potentiel de bande plate correspond au voltage maximum applicable à une cellule solaire composée du matériau analysé [164].

Connaissant les valeurs de N (Mott-Schottky), de N^* (valeur théorique calculée de la densité d'état effective de la bande de conduction) et du niveau de Fermi E_F ($= -qV_{BP}$), la position du bas de la bande de conduction peut être calculée en terme de potentiel ou d'énergie. Connaissant le gap de la composition étudiée via des mesures optiques par exemple, la position du haut de la bande de valence peut être déduite ($E_V = E_C - E_g$). Enfin, nous pouvons déterminer la largeur de la couche de déplétion w à la condition que l'électrolyte utilisé contienne un système redox ($V_{F,redox}$) :

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{rel}(BF)(V_{F,redox} - V_{BP})}{eN}} \quad (2.40)$$

Un exemple complet dans ce domaine est donné par l'étude de films électrodéposés de sélénure de molybdène menée par S. Chandra *et al.* [165]. Des mesures combinées en électrochimie et en optique ont permis d'accéder au diagramme énergétique de l'interface. L'exploitation du tracé de Mott-Schottky ($V_{BP} = -0,26$ V/ECS) combinée à la détermination du gap ($E_g = 1,14$ eV) ont en effet permis de positionner les niveaux d'énergie à l'interface :

- Bas de la bande de conduction : -0,347 V/ECS

- Haut de la bande de valence : +0,79 V/ECS
- Niveau de Fermi : -0,251 V/ECS
- Couple redox : $2I^- / I_2$: 0,295 V/ECS

La largeur de la couche de charge d'espace a également été estimée ($w=38$ nm pour un échantillon d'épaisseur $1,1 \mu\text{m}$).

Il est à noter que le tracé des diagrammes de Mott-Schottky a été appliqué avec succès à des semi-conducteurs de gaps largement supérieurs à celui de Bi_2Te_3 . Pour ce dernier, la zone de déplétion peut se révéler ainsi plus faible et le positionnement des niveaux d'énergie moins évident.

2.4 Effets Hall et Seebeck

Les mesures de résistivité, de concentrations en porteurs et de mobilité des porteurs sont effectuées avec un appareil entièrement automatisé : le HEM2000 (Hall Effect Measurement system) de la firme EGK⁴. La cellule de mesure où est positionné l'échantillon est reliée à un PC via une liaison RS232.

Nous avons utilisé la technique dite de "4 contacts" ou de Van der Pauw lorsqu'elle s'applique en particulier aux couches minces qui permet d'obtenir la conductivité (σ) du matériau étudié (échantillons plats et compacts).

En présence d'un champ magnétique supplémentaire orthogonal au courant, les porteurs subissent une déviation sous l'effet de la force de Lorentz conduisant à la formation d'un champ électrique dans le semi-conducteur : c'est l'effet Hall. La tension mesurable obtenue dite tension de Hall (notée V_H , en Volts), est reliée aux paramètres expérimentaux de la façon suivante :

$$V_{Hall} = \pm \frac{R_h B i}{L} \quad (2.41)$$

où L est la dimension de l'échantillon dans la direction du champ magnétique et R_h est la constante de Hall définie comme suit :

$$\frac{1}{R_h} = N e \quad (2.42)$$

où N est le nombre de porteurs par unité de volume et e leur charge. Cette constante est négative dans le cas où la conductivité est assurée par les électrons et positive dans le cas où elle est assurée par les trous.

Ainsi, le signe de la tension de Hall (également celui de la constante de Hall) permet de connaître celui de la charge des particules en mouvement. C'est ainsi que l'on détermine le type n ou p de conduction de l'échantillon semi-conducteur.

Expérimentalement, la mesure de R_h permet de déterminer la valeur de N . Il est également possible de déterminer la valeur de la mobilité à partir de la mesure d'effet Hall et de la résistivité ($\rho = 1/\sigma$) :

$$\mu = \frac{1}{\rho N e} \quad (2.43)$$

Le porte échantillon d'origine (Figure 2.19 (a)) consiste en de petites plaques de dimensions préétablies de manière à pouvoir être insérées sans difficulté dans la cellule de mesure. Sur ce porte-échantillon est gravé un circuit imprimé faisant apparaître quatre points de contact. L'échantillon à étudier est positionné au centre de la plaquette puis relié aux pistes via une pièce amovible comprenant quatre pointes de

⁴Département Chimie (UPV-M)

mesures spécialement conçue au laboratoire⁵ pour s'affranchir de la soudure de fils sur l'échantillon. Le dispositif prend ainsi en sandwich l'échantillon. Les mesures sont effectuées dans un champ magnétique perpendiculaire à la surface des films, généré par un aimant bipolaire de 0,51 T.

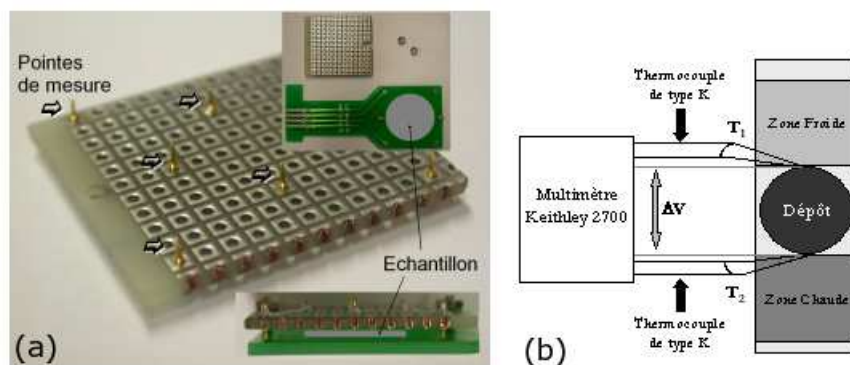


FIG. 2.19 – (a) Dispositif de mesure de l'effet Hall : porte échantillon d'origine (plaque allongée en haut à droite) et pièce amovible (plaque carrée, zoom au milieu et en haut à droite) avec pointes de test rétractables pour prendre l'échantillon en sandwich (en bas à droite) et (b) Schéma du montage de mesure du coefficient Seebeck.

Des mesures du coefficient Seebeck ont été réalisées sur les composés électrodéposés. La détermination du coefficient Seebeck α se définit comme suit :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.44)$$

avec respectivement la différence de potentiel ΔV et de température ΔT aux bornes de l'échantillon.

La mesure du coefficient Seebeck est réalisée parallèlement au film, à température ambiante. Une représentation schématique du montage conçu au laboratoire est représenté à la Figure 2.19 (b).

En pratique, il s'agit d'une mesure moyenne effectuée sur plus d'une heure. La différence de température est établie en plaçant l'échantillon entre une source chaude et une source froide ($\Delta T \simeq 1,5K$) dont les températures sont relevées à l'aide de thermocouples standards de type K (diamètre : 0,1 mm, chromel alumel). La différence de potentiel est quant à elle prise entre deux points de l'échantillon au niveau des sources froide et chaude. Les contacts sont réalisés avec de la laque de graphite. L'ensemble du dispositif n'est pas thermostaté.

⁵Conçue et réalisée par L. Broch (UPV-M)

2.5 Caractérisations additionnelles

2.5.1 Composition

La composition des échantillons étudiés a été contrôlée au laboratoire par Spectrométrie de Fluorescence X (SFX, Brucker S4 Explorer) et corrélée par microsonde de Castaing (CAMECA SX 50 et SX 100), mesures effectuées au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré de Nancy I. La première méthode permet d'obtenir une précision de $\pm 0,05$ sur la stoechiométrie et la seconde de $\pm 0,03$ (mesure de 10 points/échantillon).

2.5.2 Morphologie

Des observations en surface ont été effectuées par Microscopie Electronique à Balayage (HITACHI S2500 LB) au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré de Nancy I.

2.5.3 Rugosité

La rugosité de surface a été déterminée par microscopie à force atomique (AFM) en mode contact (Topometrix Explorer Ecu+ TMX 1010). Des images morphologiques tridimensionnelles ont permis de déterminer la rugosité.

Un critère statistique couramment employé en AFM pour caractériser la rugosité est la RMS (*Root Mean Square*) notée R_q défini à l'équation (2.45). Cette valeur, calculée à partir d'images, représente l'écart quadratique moyen du profil analysé :

$$R_q = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l (y(x) - \bar{y})^2 dx} \quad (2.45)$$

où N est le nombre de mesures, l le pas de mesure, $y(x)$ le profil de la surface analysée et \bar{y} la moyenne du profil (de longueur $L=nl$).

Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Milieux Denses de l'Université Paul Verlaine de Metz.

L'interférométrie verticale à balayage (WYKO NT1100 Optical Profiler) a également servi pour déterminer la rugosité de certains films. Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux de l'Université Paul Verlaine de Metz.

2.5.4 Structure

Les matériaux obtenus sont analysés au laboratoire par diffraction des rayons X à l'aide d'un appareil INEL XRG 2500 muni d'un compteur courbe CPS 120 et utilisant comme source la radiation $K_{\alpha 1}$ du Cuivre ou $K_{\alpha 1}$ du Cobalt.

Les films minces électrodéposés sont placés sur un porte échantillon tournant. L'analyse en réflexion est réalisée directement sur les matériaux non broyés. Les spectres de diffraction sont calibrés en utilisant le silicium comme étalon interne.

2.5.5 Spectroscopie de diffusion inélastique

La technique Raman étudie les transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon. Approximativement 1 sur 10 000 photons sera diffusé élastiquement par les molécules (sans changement d'énergie) : c'est la diffusion Rayleigh. Occasionnellement 1 photon sur 100 000 000 sera diffusé inélastiquement avec une légère perte en énergie (diffusion Raman) correspondant à une transition vibrationnelle. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires.

Pour que la diffusion Raman se produise il faut aussi que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de polarisabilité de la molécule. Un spectre de raies Raman est alors obtenu : une intensité de raie (en unités arbitraires) en fonction de l'énergie usuellement graduée en nombre d'ondes $\bar{\nu}$ (cm^{-1}), rapport de la fréquence de vibration à la célérité de la lumière ($\bar{\nu} = f_{phonon}/c$). La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge.

Une microsonde Raman (spectroscopie Raman sous microscope optique) pour l'étude de films minces a été utilisée (ISA DILOR - Jobin Yvon SPEX (HORIBA)) avec un laser vert comme source (514,5 nm). Les expériences ont été menées au Laboratoire Matériaux Optique Photonique et Systèmes de l'Université Paul Verlaine de Metz.

Le schéma de la figure 2.20 illustre les informations contenues dans une raie de spectre Raman [167]. Tout d'abord, la largeur de raie est un paramètre particulièrement sensible à la nature des liaisons et à leur arrangement dans les première (0,1-0,5 nm) et deuxième (0,5-5 nm) "coquilles atomiques" autour de la liaison sondée. Ensuite, l'intensité des raies est proportionnelle à la concentration de l'espèce sondée dans le matériau. Enfin, l'écart entre le nombre d'ondes mesuré sur l'échantillon et la valeur "référence" du matériau étudié constituera une information à part entière. Ce décalage résultera de toutes les perturbations susceptibles d'agir sur $\bar{\nu}$. Chaque raie du spectre correspond ainsi à un mode de vibration.

Dans le cas de cristaux périodiques, un modèle possible pour décrire ces modes est basé sur les élé-

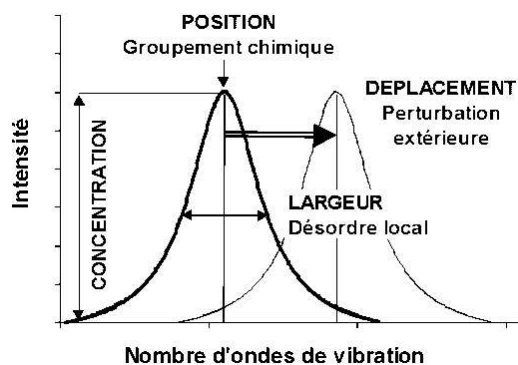


FIG. 2.20 – Nature des informations apportées par une raie Raman [167]

ments de symétrie du solide. Cette description par la théorie des groupes permet de procéder à une décomposition en termes de symétrie, sans chercher à décrire a priori le type de mouvement. Dans le cas de matériaux covalents, le modèle est basé sur une description moléculaire où chaque raie est associée à la vibration d'un groupement chimique donné.

Chapitre 3

Caractérisations des films électrodéposés

3.1 Introduction

Tout d'abord une caractérisation optique par ellipsométrie spectroscopique (ES) puis par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées sur des électrodépôts de type Bi_2Te_3 . Une discussion générale sur les valeurs des paramètres électroniques obtenues par ces différents moyens ainsi que par différentes mesures complémentaires (effet Hall, effet Seebeck) conclue la partie consacrée aux films électrodéposés de composés binaires.

Une étude annexe fait le point sur les modes de résonance accessibles par les spectres ellipsométriques IR et des mesures micro-Raman complémentaires.

Enfin une extension aux films électrodéposés de composés ternaires est réalisée par ellipsométrie.

3.2 Conditions opératoires

3.2.1 Les échantillons

3.2.1.1 Substrat

Les quartz Maxtek, Inc. font office d'électrode de travail. La surface en contact avec l'électrolyte est de $1,37 \text{ cm}^2$. L'adhérence des films de tellure de bismuth y est particulièrement effective. Une étude optique préalable de la surface d'or utilisée est faite au paragraphe 3.3.1.1.

3.2.1.2 Epaisseurs des films

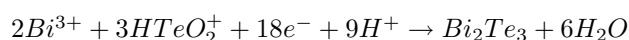
Suivants les campagnes d'étude, différentes épaisseurs de film ont été envisagées (1, 2 et 4 μm). Il est nécessaire de rappeler l'épaisseur minimale de film à partir de laquelle le substrat ne sera plus visible

par le faisceau lumineux incident durant les analyses ellipsométriques (cf. Tableau 1.4) dans le domaine spectral du visible. D'après Cui *et al.* cette épaisseur est estimée à 50 nm dans le visible [54].

La détermination du temps t nécessaire à l'obtention de l'épaisseur désirée se fait par application de la loi de Faraday. En effet, connaissant la quantité de Coulomb $Q = It = \int idt$ utilisée lors de la synthèse électrochimique, il est possible de calculer la masse m théoriquement déposée par l'équation : (loi de Faraday)

$$m = \frac{QM}{zF} \quad (3.1)$$

où M est la masse molaire du produit électrodéposé, F la constante de Faraday (≈ 96485 C/mol) et z le nombre d'électrons engagés dans la réaction électrochimique. Cette relation repose sur l'hypothèse que le rendement faradique est de 100% et en considérant la réaction électrochimique globale suivante :



Ainsi les valeurs des constantes de la relation (3.1) sont $z=18$ et $M=800,21$ g/mol. Il est important de noter que ces valeurs sont celles du composé stoechiométrique.

La détermination de la masse de composé électrodéposé permet donc d'obtenir l'épaisseur du dépôt via la masse volumique du composé ($7,859$ g.cm⁻³ à 293 K [168]) et la surface de l'électrode ($1,37$ cm²).

3.2.2 Optimisation des conditions de dépôt pour l'étude optique

Parmi les conditions de synthèse proposées par le travail de S. Michel [42], nous avons choisi une solution de rapport Bi/Te=1 à une concentration de 10^{-2} M (milieu nitrique) permettant d'accéder à une gamme complète de composés allant d'un déficit à un excès en bismuth $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$ ($0 < |x| < 0,2$). Cependant les films possèdent une rugosité relativement importante.

Afin de pouvoir caractériser les dépôts par ellipsométrie, nous avons cherché à définir de nouvelles conditions conduisant à des dépôts adhérents et présentant un aspect métallique. Ces états de surface permettent la réflexion d'une lumière incidente et l'obtention d'un flux lumineux suffisant pour réaliser les mesures optiques. De plus ils évitent une rugosité trop importante, source de phénomènes de dépolarisation.

3.2.2.1 Morphologie des films électrodéposés

De précédents travaux réalisés sur substrat d'inox ont montré qu'un dépôt obtenu en mode galvanostatique est moins rugueux avec des grains de dimensions plus faibles qu'un dépôt obtenu en mode potentiostatique [42]. De plus, ce ne sont ni les paramètres chimiques ni les paramètres électrochimiques

qui influent sur la morphologie mais la composition des composés électrodéposés. Ainsi pour des composés présentant un excès de tellure par rapport à la stoechiométrie, la surface est très fine et constituée de grains. Pour des composés moins riches en tellure, la surface est totalement recouverte par des nodules de tailles différentes d'aspect rose des sables. Notre optimisation des conditions de synthèse en vue de l'étude optique s'est faite sur le composé stoechiométrique.

La figure 3.1 présente les images obtenues par microscopie à force atomique (AFM, *Atomic Force Microscopy*) sur un film stoechiométrique de Bi_2Te_3 électrodéposé à $-0,2A/dm^2$ sur un substrat en or. Une rugosité moyenne de 92 nm est obtenue (valeur RMS). A titre comparatif, une valeur de 508 nm est obtenue pour un film identique électrodéposé cette fois à $-75mV/ECS$ [151]. L'analyse des images permet d'estimer la taille moyenne des cristallites à $2\ \mu m$.

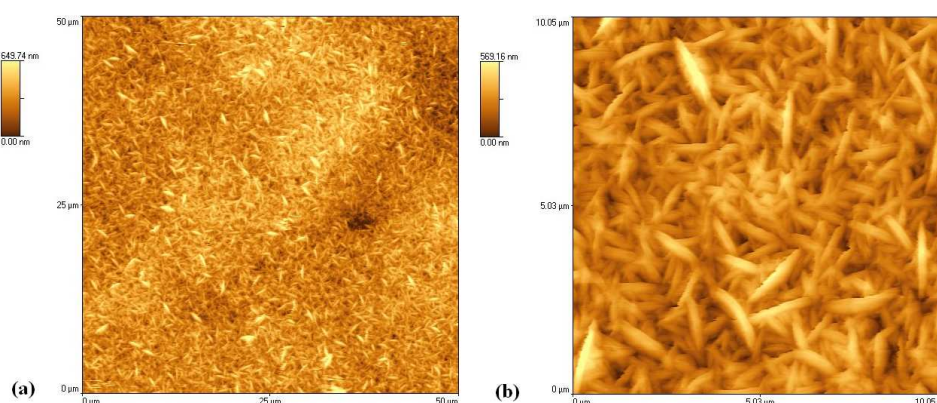


FIG. 3.1 – Images par AFM d'un composé électrodéposé de Bi_2Te_3 obtenu à partir d'une solution de rapport Bi/Te=1 de concentration 0,01 M à $j=-0,2\ A/dm^2$ sans tensioactif : (a) $50\ \mu m \times 50\ \mu m$ (b) $10\ \mu m \times 10\ \mu m$

3.2.2.2 Rugosité

Afin d'obtenir la surface la plus réfléchissante possible et un dépôt présentant une bonne adhérence, deux facteurs ont été envisagés : l'ajout de tensioactif et l'électrolyse à basse température.

Agent tensioactif Les tensioactifs (ou *surfactants*) sont des molécules le plus souvent allongées, comportant une extrémité hydrophile et une extrémité hydrophobe. En solution aqueuse, ces composés généralement électrochimiquement inactifs peuvent influencer la croissance des cristaux et permettent d'obtenir des dépôts de faible rugosité et d'éclat métallique [169].

La plupart des tensioactifs sont des additifs organiques qui agissent en augmentant la polarisation cathodique et la surtension d'hydrogène sur l'électrode pouvant éliminer ainsi tous les effets de pointe qui provoquent localement des accroissements de la densité de courant par abaissement de la tension

superficielle des solutions. C'est cette régularité de la densité de courant qui amène à des dépôts réguliers et uniformes.

Divers agents ont été envisagés. Lors de cette étude nous avons utilisé un agent nommé *gomme arabique* encore appelée *gomme du Sénégal*. Des études menées précédemment ont démontré l'efficacité de ce composé à améliorer l'éclat des dépôts parmi plusieurs agents tensioactifs [151, 169, 170]. Nous avons ainsi préféré la gomme arabique au dodécylsulfate de sodium (plus moussant) ou encore au xanthane. La concentration utilisée est basée sur celle déterminée par P. Bommersbach soit environ 0,02 % en masse [151].

La gomme arabique est un polysaccharide fortement ramifié, exsudat naturel de l'arbre *Acacia senegal* principalement utilisée dans l'industrie alimentaire (code E414) [171, 172, 173]. Les Egyptiens la connaissent sous le nom de *kami* et l'auraient utilisée dès la troisième dynastie (2650 av J.C.) pour assurer la cohésion des bandages de momies. Sel complexe d'acide proteoglycanique (surtout de sels de sodium, potassium, de magnésium et de calcium) de poids moléculaire élevé (4×10^5 Da en moyenne), la gomme est composée de D-galactose, L-arabinose, L-rhamnose, d'acide D-glucuronique et de son 4-O-méthyléther. La gomme utilisée est conditionnée sous forme de poudre blanche (Prolabo).

Une étude morphologique comparative par microscopie électronique à balayage des modes d'électrodéposition d'un film stoechiométrique Bi_2Te_3 en présence de gomme arabique a été menée (mode potentiostatique et en mode galvanostatique). Pour un grossissement de $\times 1\ 000$, les images ont révélé que les films déposés à potentiel imposé présentent des craquelures (Figure 3.2 (a)) au contraire des films déposés à courant imposé (Figure 3.2 (b)). Pour pouvoir observer les cristallites, il faut avoir recours à de forts grossissements ($\times 40\ 000$ et $\times 60\ 000$, Figure 3.2 (c) à (f)). Les images MEB ne révèlent pas de différence de taille entre les cristallites, de l'ordre de 500 nm soit environ quatre fois plus petites qu'en absence de tensioactif.

Dans les deux cas, l'usage du tensioactif permet d'obtenir un état de surface d'aspect miroir. Les craquelures à potentiel imposé témoignent de contraintes internes trop importantes.

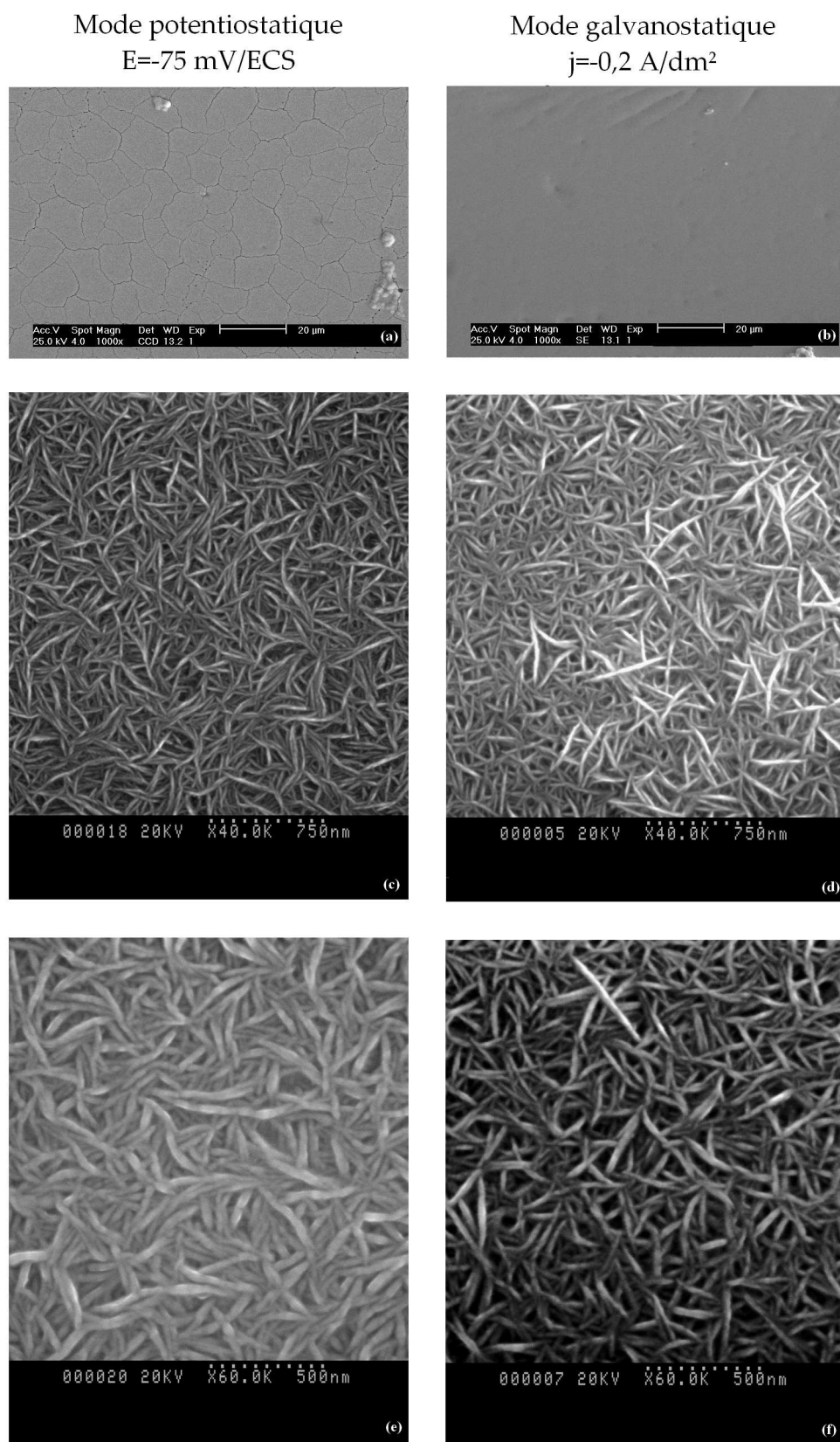


FIG. 3.2 – Etude morphologique comparative par microscopie électronique à balayage des modes d'électrodéposition d'un film stoechiométrique Bi_2Te_3 d'épaisseur $1 \mu\text{m}$ en présence de gomme arabique ($\sim 0,02\%$ en masse) : en mode potentiostatique (a, c, e) et en mode galvanostatique (b, d, f)

Par des images AFM, les films obtenus en mode galvanostatique présentent une valeur moyenne de rugosité de 9,44 nm soit environ dix fois moins qu'en absence de gomme (Figure 3.3). Il est à noter que la limite de résolution de l'AFM est atteinte dans la configuration utilisée (mode contact). Les images par AFM ne permettent plus de voir distinctement les cristallites. Une représentation en trois dimensions ne semble pas plus adaptée (Figure 3.4 (a)). La comparaison avec une image 3D obtenue par interférométrie verticale à balayage (IVB) donne une image semblable (Figure 3.4 (b)).

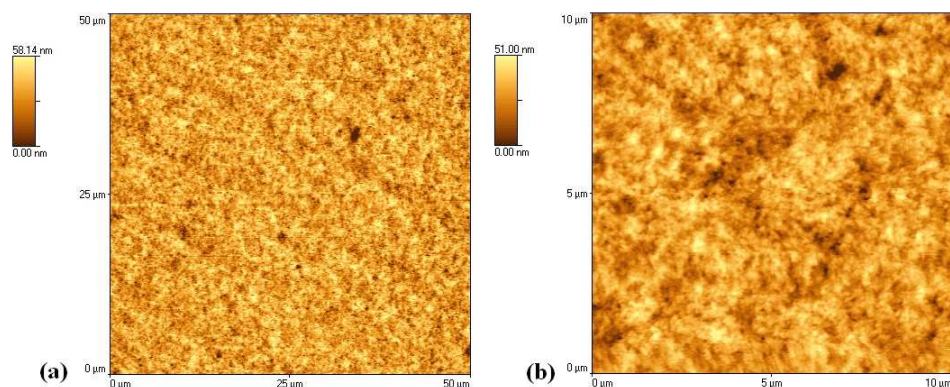


FIG. 3.3 – Images par AFM d'un composé électrodéposé de Bi_2Te_3 obtenu à partir d'une solution de rapport Bi/Te=1 de concentration 0,01 M à $j=-0,2 A/dm^2$ avec tensioactif (gomme arabique $\sim 0,02\%$ en masse) : (a) $50\ \mu m \times 50\ \mu m$ (b) $10\ \mu m \times 10\ \mu m$

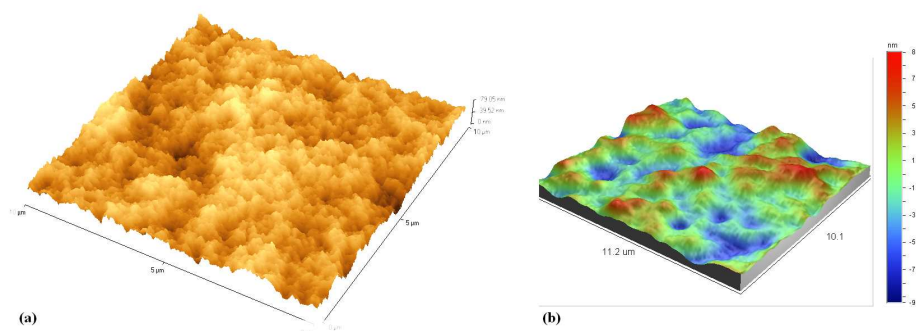


FIG. 3.4 – Images 3D $10\ \mu m \times 10\ \mu m$ d'un composé électrodéposé de Bi_2Te_3 obtenu à partir d'une solution de rapport Bi/Te=1 de concentration 0,01 M à $j=-0,2 A/dm^2$ avec tensioactif : (a) par microscopie à force atomique (b) par interférométrie verticale à balayage

Basse température Une tentative d'électrodéposition en mode potentiostatique à basse température a été testée. M. Martin-Gonzalez *et al.* [40] ont en effet proposé une électrodéposition à $2^\circ C$ pour deux valeurs de potentiel différentes de celles de S. Michel dans un électrolyte similaire : Bi/Te=3/4, $|Te^{IV+}| = 10^{-2} M$: (sans tensioactif)

- déposition "lente" : $E=-190\ mV/ECS$, à $2^\circ C$ pendant 1 heure sur un substrat de Pt

– déposition “rapide” : $E = -590$ mV/ECS, à 2°C pendant 1 heure sur un substrat de Pt

Une première série d’expériences a ainsi été effectuée en cellule thermostatée avec un mélange eau/glycol (30/70) dans le circuit refroidissant. Les conditions de déposition lente ont permis d’obtenir un film adhérent d’apparence noire brûlée. Des images MEB de ce dernier montrent que la morphologie s’apparente davantage au cas de déposition rapide de Martin-Gonzalez (Figure 3.5). Par contre, en appliquant cette fois les conditions de déposition rapide, le dépôt obtenu est encore noir mais en plus non adhérent (pou-dreux). Aucune image MEB n’a été prise dans ce cas.

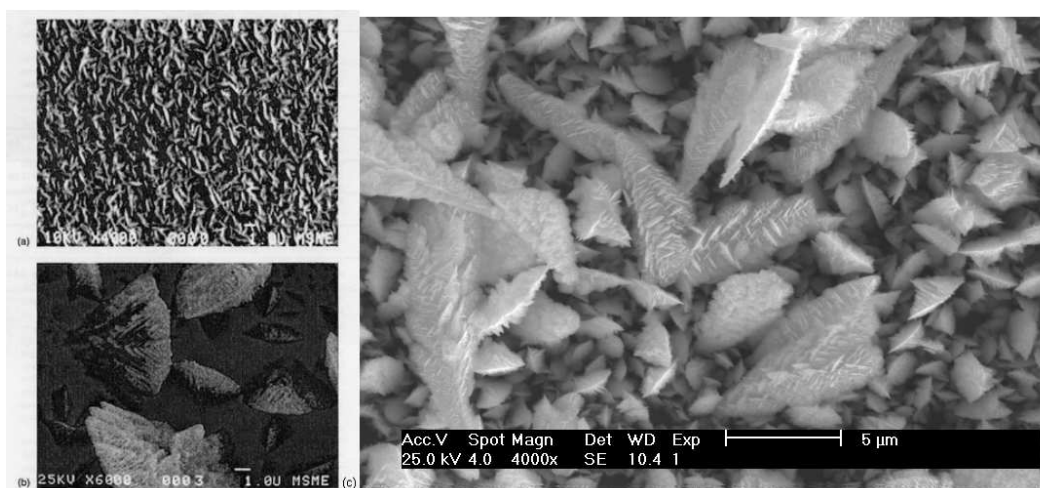


FIG. 3.5 – Images MEB de l’électrodéposition d’un film de Bi_2Te_3 à 2°C : (a) Déposition lente sur Pt (-190 mV/ECS)[40] (b) Déposition rapide sur Pt (-590 mV/ECS)[40] (c) Déposition lente sur inox (-190 mV/ECS)

Combinaison du tensioactif et de la température de l’électrolyte Nous avons mené une autre série d’expériences en cellule thermostatée (10°C et 2°C) en testant les valeurs de potentiel et d’intensité déterminées par S. Michel pour aboutir au composé stoechiométrique. Un ajout de gomme arabique est effectué dans les deux cas de part son rôle décisif sur la qualité de l’état de surface des films ($\sim 0,02\%$ en masse).

La figure 3.6 présente les images MEB de films de Bi_2Te_3 d’épaisseur théorique $1 \mu\text{m}$ obtenus par les deux modes d’électrodéposition à 2°C en présence de tensioactif. Alors qu’en mode potentiostatique, le film présente le même genre de craquelures (Figure 3.6 (a)) qu’à température ambiante (Figure 3.2 (a)), le film obtenu en mode galvanostatique (Figure 3.6 (b)) présente curieusement de grandes cristallites en forme de feuilles (10 à $30 \mu\text{m}$ de long) visibles à un grossissement de $\times 500$. Le mode galvanostatique à 2°C a donc été écarté.

L’analyse d’images AFM a permis de calculer la rugosité RMS dans le cas du mode potentiostatique. Comparativement au mode potentiostatique à température ambiante, les valeurs de rugosité sont améliorées à 10°C (394 nm) et à 2°C (108 nm). Toutefois, pour ce dernier cas, une meilleure valeur RMS est

obtenue à température ambiante en mode galvanostatique (92 nm). Le mode potentiostatique à 2°C est donc également écarté.

Au final, nous choisissons donc de poursuivre en mode galvanostatique à température ambiante et en présence de tensioactif.

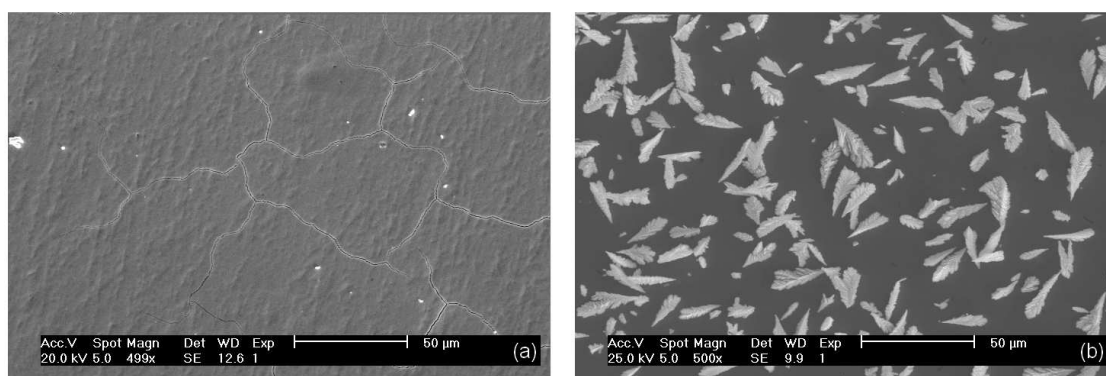


FIG. 3.6 – Images MEB de l'électrodéposition d'un film de Bi_2Te_3 à 2°C en présence de tensioactif : a. $E = -75$ mV/ECS b. $j = -0,2$ A/dm²

3.2.2.3 Expérimentations en mode galvanostatique avec tensioactif

Le but de cette partie est de vérifier que le tensioactif sélectionné ne perturbe pas l'électrodéposition de tellure de bismuth.

Etude voltampérométrique Pour vérifier le comportement électrochimique des solutions contenant Bi^{III} et Te^{IV} en présence de tensioactif, nous avons réalisé une étude voltampérométrique en régime stationnaire. L'électrode de travail est toujours un quartz d'or poli (Maxtek, Inc).

Préalablement nous avons vérifié le domaine d'électroactivité en milieu acide nitrique 1 M. La figure 3.7 (a) présente le voltampérogramme correspondant.

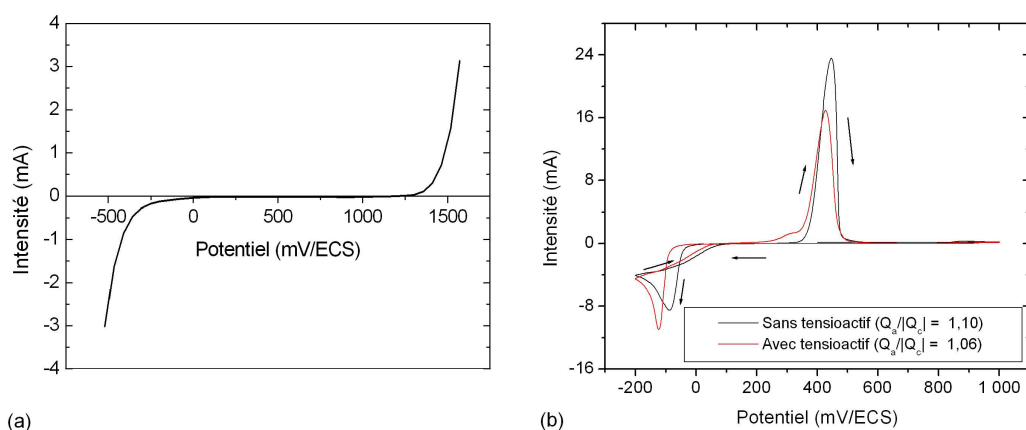


FIG. 3.7 – (a) Domaine d'électroactivité en milieu acide nitrique 1 M sur électrode d'or poli Maxtek et (b) Comportement électrochimique d'une solution $Bi/Te = 1$ ($|Bi^{3+}| = 10^{-2}M$, milieu nitrique 1M) avec et sans tensioactif réalisé par voltampérométrie cyclique. Vitesse de balayage : 10 mV/s. Dégazage : Ar.

Les courbes $i(E)$ avec et sans tensioactif sont représentées à la figure 3.7 (b). Lors du balayage vers des potentiels cathodiques, les pics de réduction se retrouvent décalés : à -60 mV/ECS sans tensioactif et à -110 mV/ECS avec tensioactif. La présence de tensioactif engendre donc une surtension cathodique de près de 50 mV ainsi qu'une baisse d'amplitude (23 mA sans tensioactif contre 16,5 mA avec tensioactif). Enfin, il est à noter la présence d'un épaulement situé à +300 mV/ECS dans le cas avec tensioactif pouvant être attribué à l'oxydation de Bi de Bi_2Te_3 [40]. Le bilan coulométrique nous indique, dans les deux cas, un léger excès de charge anodique.

Etude de la composition des films La gomme arabique introduit donc une légère surtension cathodique pour le dépôt de Bi_2Te_3 . Cependant, son influence semble limitée permettant ainsi de garder les conditions de synthèse établies en absence de tensioactif définies dans le tableau . Les solutions utilisées sont renouvelées après chaque électrodéposition. Par ailleurs, l'ajout de gomme arabique a été systématiquement réalisé juste avant l'introduction de l'électrolyte dans la cellule électrochimique. Une étape préalable d'agitation de 20 minutes est ainsi effectuée pour homogénéiser le mélange (mousse très légère). Les solutions d'électrolyte avec tensioactif peuvent se conserver quelques jours sans constater de dégradation.

L'intensité est donc ajustable suivant une plage s'étendant de 55 à 65% atomique en Te [42] pour aboutir aux stoechiométries recherchées. Il faut noter par ailleurs que sur les 11 valeurs de densités données, 6 proviennent d'extrapolations des travaux de S. Michel (signalées par une astérisque dans le tableau). Les valeurs expérimentales (Tableau 3.2) confirment que la gomme arabique ne modifie pas la composition attendue par les conditions définies sans gomme.

Stoechiométrie recherchée en Bi	Pourcentage atomique en Te	Densité de courant (A/dm ²)
1,75	65	-0,10
1,80	64*	-0,12
1,85	63	-0,15
1,90	62*	-0,18
1,95	61	-0,19
2,00	60*	-0,20
2,05	59*	-0,21
2,10	58*	-0,22
2,15	57*	-0,23
2,20	56	-0,24
2,25	55	-0,26

TAB. 3.1 – Valeur des densités de courant appliquées en mode galvanostatique [42] (*extrapolations)

Stoechiométrie recherchée	1,88	1,91	2,00	2,10	2,20	2,24
Stoechiométrie mesurée	1,84	1,95	2,02	2,14	2,17	2,19

TAB. 3.2 – Exemples de stoechiométries recherchées et effectivement obtenues (composition atomique en bismuth)

Texture La figure 3.8 présente les clichés de diffraction de rayons X typiques obtenus pour des composés stoechiométrique (60% at. Te), riche en bismuth (56% at. Te) et riche en tellure (63% at. Te). L'indexation a été faite pour tous les pics avec la carte ASTM n°15-863 du tellure de bismuth [174]. Certains clichés (Figure 3.8 (c)) peuvent présenter des pics relatifs au substrat d'or (carte ASTM n°4-0784 [175]).

Les clichés confirment ainsi l'obtention de composés monophasés polycristallins avec une orientation préférentielle du plan (11.0). Cette texture est similaire aux électrodépôts obtenus en absence de tensioactif.

3.2.2.4 Bilan

Parmi les modes de synthèse existants par électrochimie, notre choix s'est porté sur le mode galvanostatique (à température ambiante). Le dépôt ainsi obtenu est en effet plus lisse avec des grains de dimensions plus faibles que le dépôt obtenu en mode potentiostatique. Nous pouvons aussi noter que ce mode de protocole est plus facilement transférable au niveau industriel.

L'utilisation de gomme arabique en tant qu'agent tensioactif permet encore de diminuer significativement la rugosité RMS (9 nm) et réduit également la taille des cristallites (500 nm) tout en conservant les conditions de dépôt et de stoechiométrie établies par les précédents travaux menés au laboratoire (sans tensioactif).

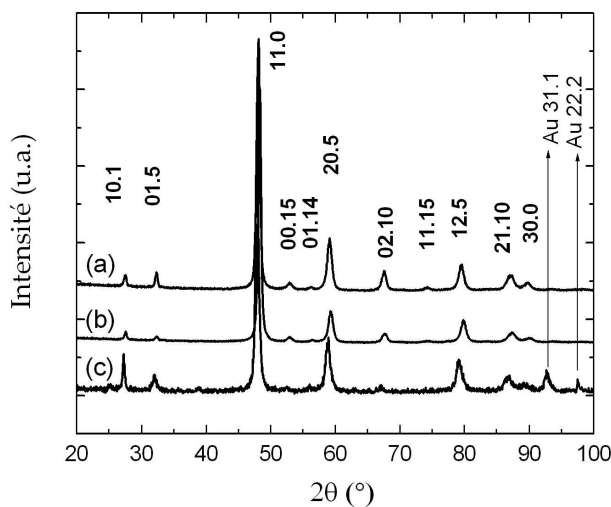


FIG. 3.8 – Clichés de diffraction des rayons X obtenus pour trois composés électrodéposés à partir d’une solution de rapport Bi/Te=1 à une concentration de 10^{-2} M : a. $Bi_{2,19}Te_{2,81}$ b. $Bi_{2,02}Te_{2,98}$ c. $Bi_{1,84}Te_{3,16}$ (Indexation selon les cartes ASTM de Bi_2Te_3 et Au [174, 175])

3.3 Caractérisations optiques

Dans un premier temps, une étude ellipsométrique ex-situ dans le domaine spectral du visible doit permettre d’établir les constantes optiques de notre matériau afin de suivre, dans un second temps, sa croissance par une étude in-situ (Chapitre 5).

Nous avons ainsi débuté l’étude ellipsométrique par le domaine du visible avec le montage PRPSE. Plus exactement avec une lampe au xénon comme source, les mesures s’étendent de 300 à 900 nm. Le suivi in-situ par ellipsométrie temps réel sera limité strictement au domaine du visible.

Nous avons poursuivi l’étude ellipsométrique par les domaines du proche et moyen infrarouge (NIR-MIR, *near infrared, mid infrared*) grâce au montage ESIR (paragraphe 2.1.3.1). Une étude indépendante des données infrarouge a été menée avant d’envisager le traitement sur l’ensemble des données ellipsométriques.

3.3.1 Etudes préalables

3.3.1.1 Etude du substrat Au

L’étude optique du substrat est nécessaire afin d’analyser nos films à la fois dans le domaine de l’IR et pour modéliser les premiers instants de croissance dans le domaine du visible. Nous avons ainsi choisi de traiter séparément les deux domaines spectraux.

Concernant le domaine IR, la figure 3.9 (Δ , \square , ∇) représente les pseudo-fonctions diélectriques obte-

nues avec un quartz représentatif pour trois angles d'incidence (45,55 et 65°). Le modèle utilisé est celui du substrat (§ 2.1.4.2). La bonne qualité des mesures se reflète par la superposition des différentes inversions analytiques. Afin d'extraire le plus de données possibles le substrat, la pseudo-fonction diélectrique peut être ajustée par le modèle de Drude :

$$\varepsilon = -\frac{\omega_p^{*2}}{\omega(\omega + i\gamma_p)} \quad (3.2)$$

avec ω_p^* la fréquences de pulsation plasma : $\omega_p^* = e\sqrt{N/\varepsilon_0 m^*}$ (N la concentration en porteurs de charge libres et m^* leur masse effective) et γ_p l'inverse du temps de relaxation moyen : $\gamma_p = 1/\tau = e/m^* \mu$ (μ la mobilité). Un paramètre est ajouté à cette loi de dispersion pour tenir compte des énergies supérieures non mesurées¹.

Le résultat du meilleur ajustement obtenu simultanément sur les trois angles d'incidence mesurés (Figure 3.9, trait) est présenté au tableau 3.3. Le logiciel d'ajustement utilisé en IR est WVASE32 (J.A.Woollam, Co.). La figure 3.10 (a) présente les valeurs des pseudo-indices optiques correspondant en fonction de la longueur d'onde.

Paramètre	Valeur	Erreur
ω_p^*	34,5 eV	0,3 eV
γ_p	0,0451 eV	0,0007 eV
ε_∞	-4,6	0,7

TAB. 3.3 – Résultats du meilleur ajustement obtenu avec le modèle de Drude pour le substrat d'or Maxtek, Inc. ($\chi^2=0,3929$)

A partir des valeurs de ω_p^* et γ_p il est donc possible de déterminer les paramètres électroniques de l'or en considérant $m^* = 1,16m_0$ [178] :

- résistivité électrique : $\rho = (62,4 \pm 0,9)n\Omega.m$
- concentration en porteurs libres : $N = (4,520 \pm 0,014) \times 10^{22} cm^{-3}$
- mobilité optique : $\mu = (22,1 \pm 0,3)cm^2/(V.s)$
- temps de relaxation moyen : $\tau = (14,6 \pm 0,2)fs$

Il est à noter que la valeur de résistivité obtenue est trois fois supérieure à celle de la littérature (24,4 nΩ.m à 20°C [181]).

Dans le visible, un modèle plus élaboré tenant compte d'une surcouche représentant la rugosité peut être envisagé pour expliquer la différence observée avec la littérature dans le visible (figure 3.10). Le milieu effectif de Bruggeman est utilisé. Les paramètres sont l'épaisseur de la surcouche (d) et la fraction volumique d'or dans la surcouche (f). Les indices optiques d'Aspnes sont pris comme référence [180].

¹offset, terme constant noté ε_∞ , voir remarque au § 3.3.3.2.

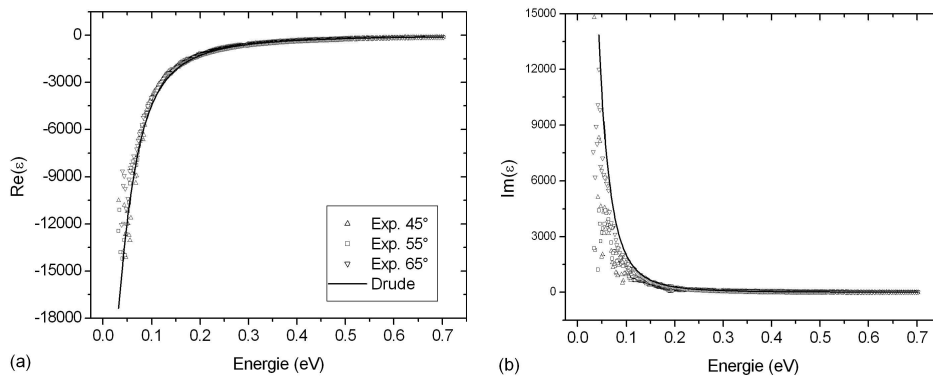


FIG. 3.9 – Pseudo-fonction diélectrique du substrat d'or Maxtek, Inc. : inversion analytique (Δ : 45°, \square : 55°, ∇ : 65°) et meilleur ajustement du modèle de Drude obtenu à multiple angles d'incidence (traits)

Les conditions initiales sont prises comme suit : l'épaisseur est prise égale à la valeur de la RMS obtenue par une image AFM ($RMS < 10$ nm) et la fraction volumique initiale est fixée à 50%. Les spectres calculés coïncident bien avec les spectres expérimentaux (Figure 3.11). Les résultats fournissent pour la surcouche : $d = (4,9 \pm 0,3)nm$ et $f = (62 \pm 1)\%$ ($\chi^2=0,8768$).

Ainsi le substrat or, peut être considéré dans le visible comme présentant une très fine couche de rugosité (~ 5 nm). L'écart entre les pseudo-constantes et les valeurs de la littérature s'expliquent par cette faible rugosité.

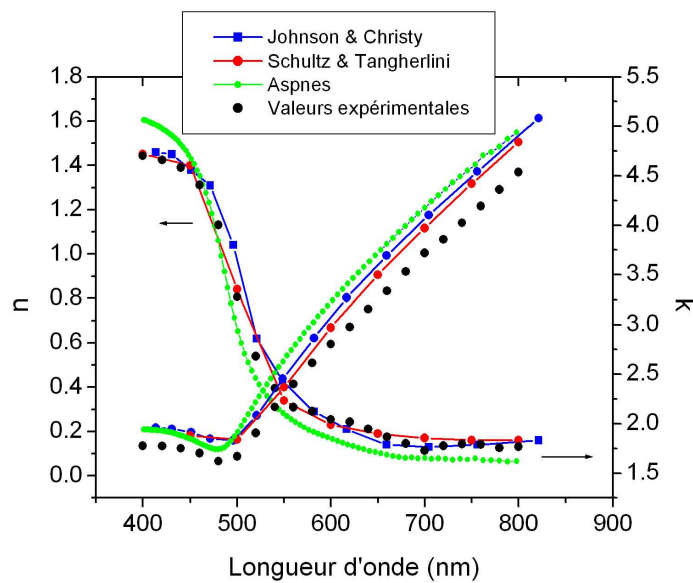


FIG. 3.10 – Pseudo-indices optiques de l'or : comparaison des valeurs du domaine du visible avec la littérature[176, 177, 179, 180]

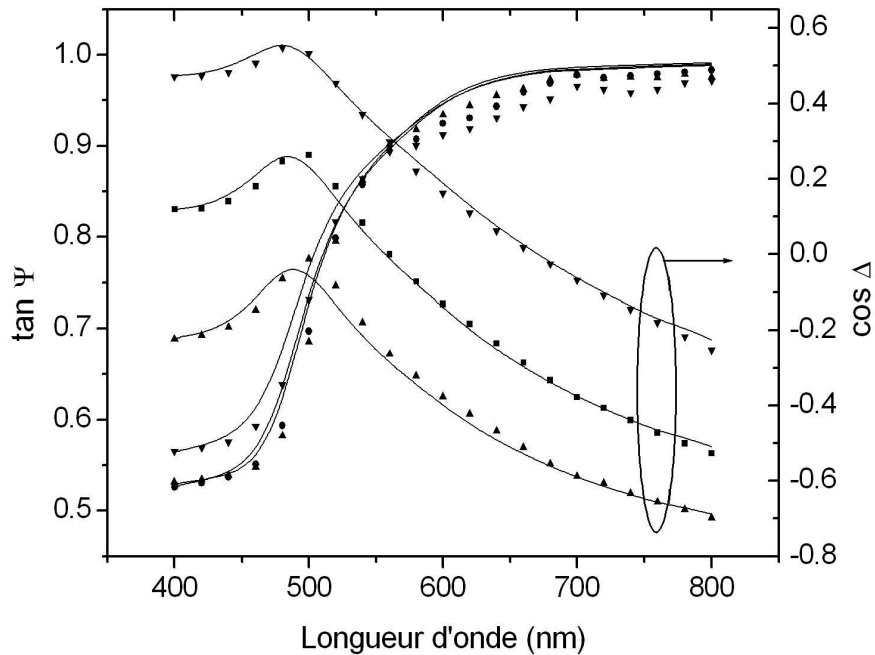


FIG. 3.11 – Spectres ellipsométriques expérimentaux (points) et modélisés (traits) pour le meilleur ajustement du modèle avec milieu effectif (\blacktriangle 65°, \blacksquare 70°, \blacktriangledown 75°)

3.3.1.2 Isotropie optique

Suivant le type d'anisotropie optique du matériau étudié, l'ellipsométrie conventionnelle (présentée au chapitre 2) peut se révéler insuffisante. Il est donc important de savoir si le matériau analysé peut être considéré comme optiquement isotrope ou non. Dans ce cas, le recours à l'ellipsométrie dite généralisée peut être nécessaire.

La présente étude se propose de rechercher une éventuelle anisotropie optique dans les films de tellurures de bismuth étudiés jusqu'ici (soit de quelques microns d'épaisseur). Pour cela, deux analyses ellipsométriques sont envisagées : l'influence de la rotation de l'échantillon et l'analyse de sa matrice de Mueller.

Variation de l'azimut Tout d'abord des spectres ellipsométriques dans le visible ont été mesurés sur un échantillon stoechiométrique type pour différentes configurations. L'échantillon, monté sur une platine 2θ , est tourné autour de la normale à la surface du film d'une position initiale quelconque P à la position $P+330^\circ$ (Figure 3.12). Le porte échantillon rotatif utilisé est doté de deux vis de réglage fin permettant de positionner soigneusement l'échantillon afin que sa normale coïncide avec l'axe de rotation. L'angle d'incidence est de 70° .

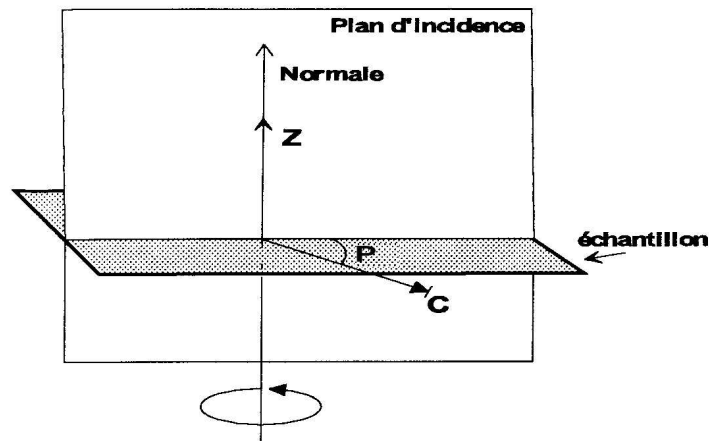


FIG. 3.12 – Normale à l'échantillon confondue avec l'axe de rotation z (P l'angle azimuthal)

Pour huit positions mesurées de l'azimut φ , les valeurs de $\tan \Psi$, $\cos \Delta$ se décalent à moins de 1% de celles obtenues à la position P initiale (Figure 3.13, valeurs tabulées en Annexe 1). Ces résultats mettent en évidence que le matériau ne présente pas d'axe optique parallèle à la surface du film.

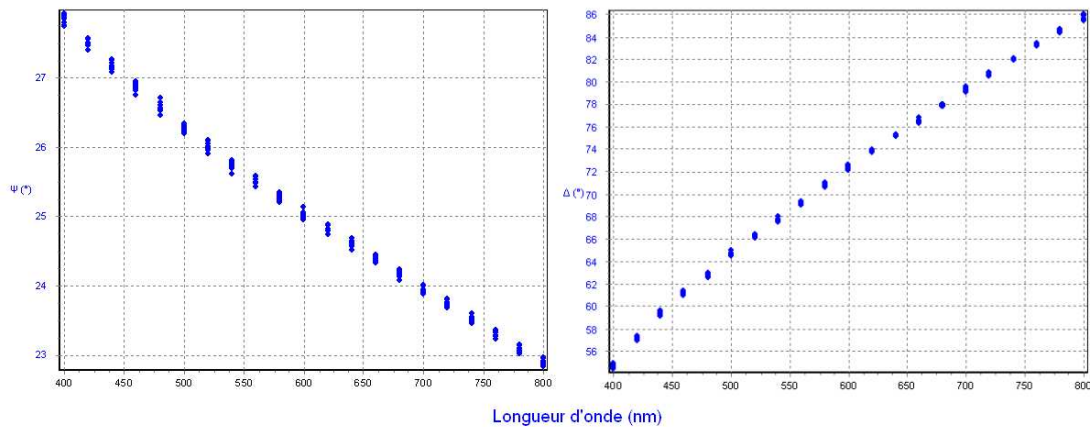


FIG. 3.13 – Superposition des spectres ellipsométriques d'un film stoechiométrique de Bi_2Te_3 pour différents azimuts à partir d'une position P initiale : $+30, +60, +90, +120, +150, +210, +300$ et $+330^\circ$

Matrice de Mueller Ce même échantillon est analysé par l'ellipsomètre à Matrice de Mueller (MM) décrit au paragraphe 2.6. Le domaine spectral analysé est 470-830 nm pour un angle d'incidence fixe de $69,5^\circ$. Les 16 éléments de la matrice de Mueller obtenue par réflexion sont représentés à la figure 3.14.

Les huit éléments M_{ij} des deux blocs hors-diagonale de la MM ($ij=13, 14, 23, 24, 31, 32, 41$ and 42) sont nuls aux erreurs expérimentales près. La matrice de Mueller obtenue a les caractéristiques d'un milieu isotrope :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -Ic' & 0 & 0 \\ -Ic' & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Ic & Is \\ 0 & 0 & -Is & Ic \end{pmatrix}$$

Les facteurs de dépolarisation P et P_{gen} peuvent par ailleurs être évalués (Figure 3.15). Des valeurs identiques et proches de l'unité (<0,8%) sont obtenues aux erreurs expérimentales près confirmant que l'échantillon est isotrope et non dépolarisant (Tableau 2.7).

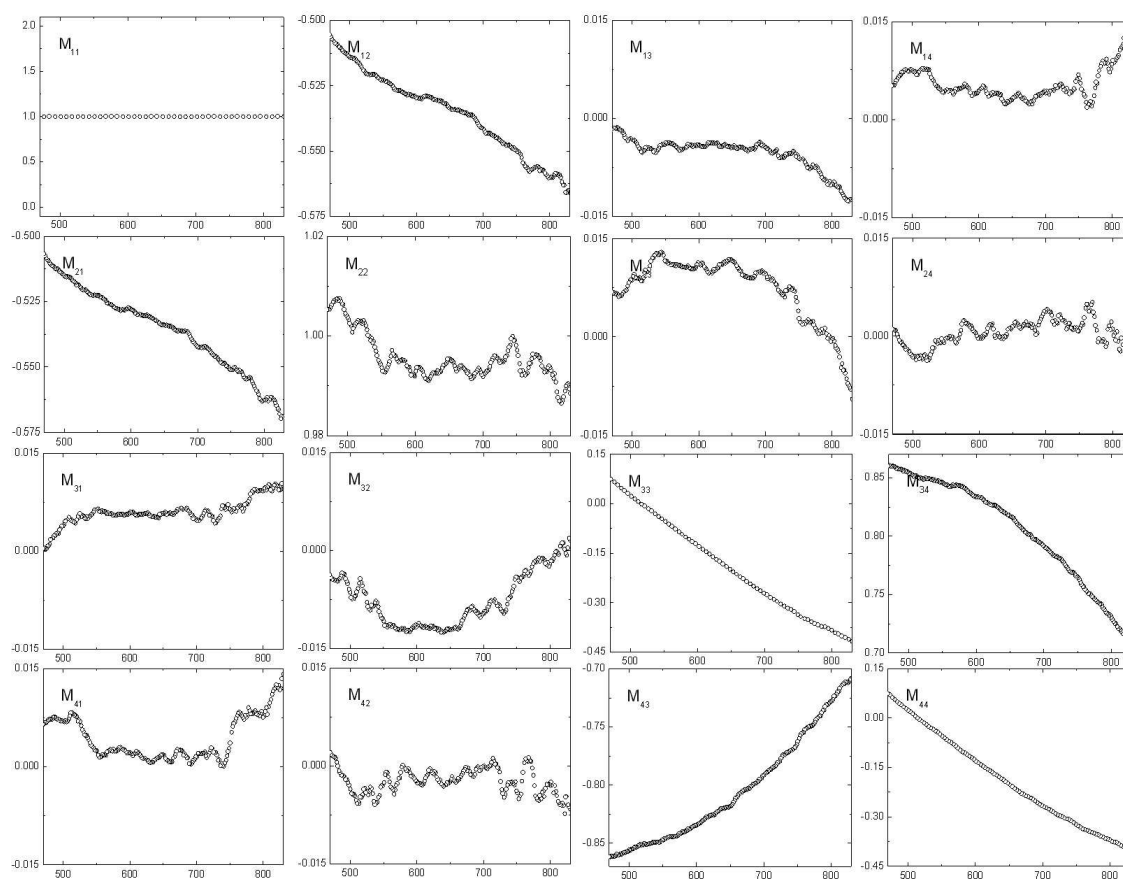


FIG. 3.14 – Matrice de Mueller d'un film stoechiométrique de Bi_2Te_3 : éléments M_{ij} en fonction de la longueur d'onde (en nm)

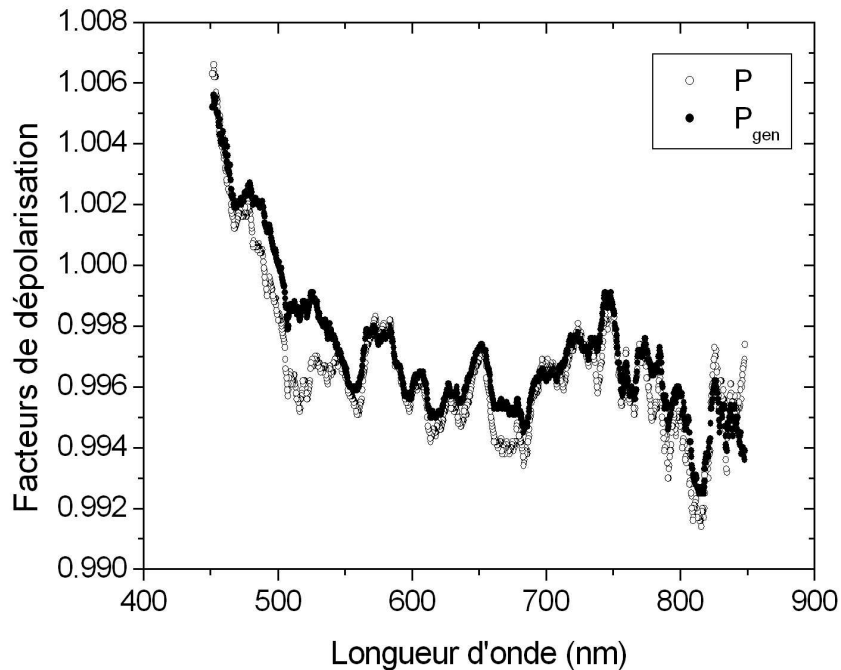


FIG. 3.15 – Facteurs de dépolarisation P et P_{gen} déterminés à partir des éléments m_{ij} de la matrice de Mueller de Bi_2Te_3

Bilan Un premier résultat préalable majeur est donc ici obtenu : l'orientation azimutale aléatoire des cristallites de Bi_2Te_3 est optiquement équivalente à un matériau isotrope dans le cas de ces films électro-déposés de nature polycristalline. Le recours à l'ellipsométrie généralisée est donc inutile.

3.3.2 Etude dans le domaine du visible

3.3.2.1 Choix de l'angle d'incidence

En ellipsométrie le choix de l'angle d'incidence n'est pas anodin. Si le montage expérimental n'est pas limité par des contraintes géométriques (cellule avec un angle fixe, taille de spot importante,...), il est intéressant de pouvoir obtenir des spectres ellipsométriques présentant les plus grandes variations possibles.

Cui *et al.* indiquent un angle optimum de 75° pour Bi_2Te_3 [54]. Nous avons ainsi enregistré plusieurs spectres de $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ pour un film type de Bi_2Te_3 dans le domaine du visible avec le montage PRPSE. La figure 3.16 représente les spectres correspondant à l'intervalle 60° - 80° par incréments de 5° .

Le tableau 3.4 présente les variations maximales dans les spectres de $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ pour les cinq angles d'incidence. Le meilleur compromis correspond à un angle de 70° .

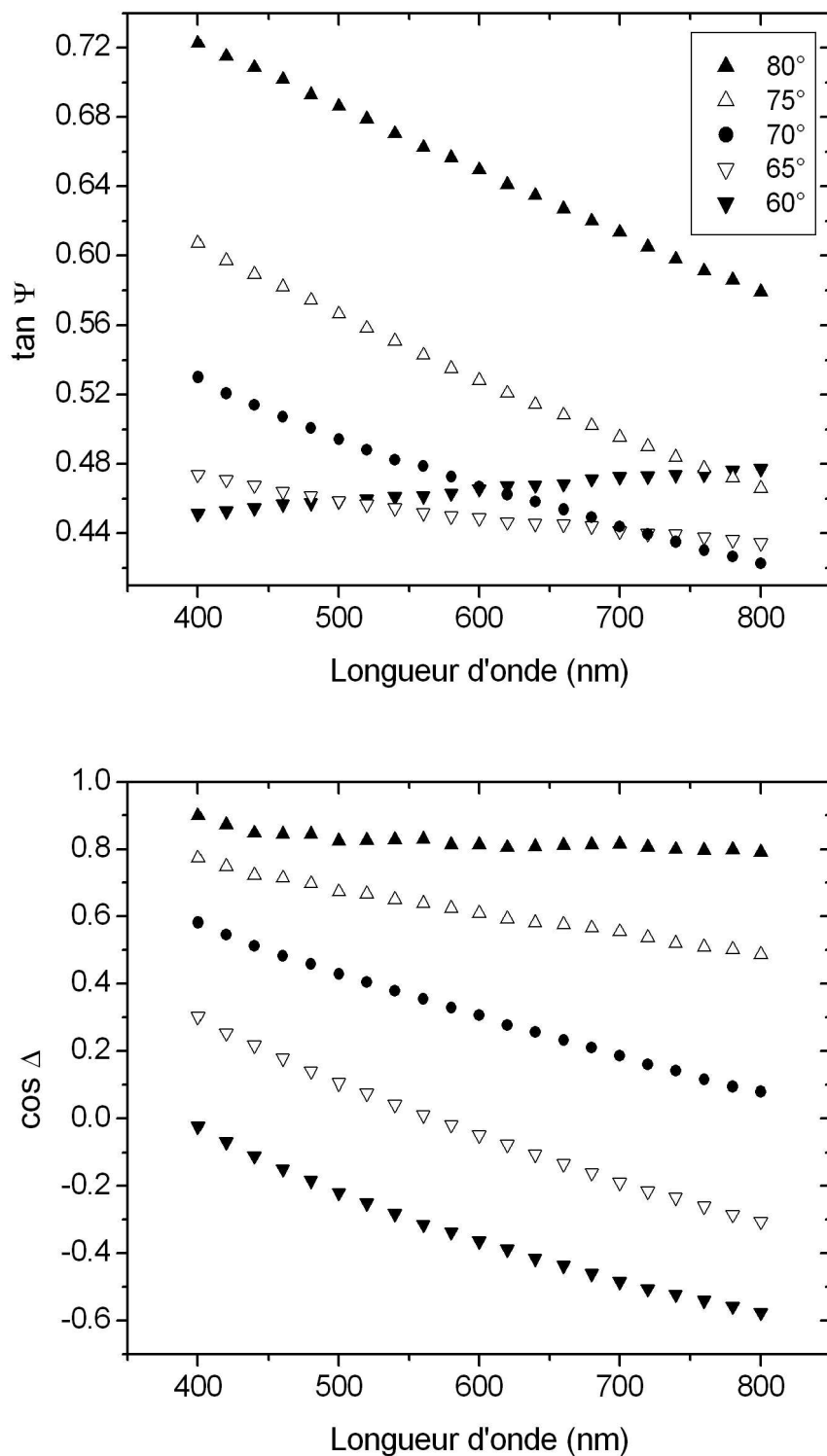


FIG. 3.16 – Spectres ellipsométriques du visible d'un film de Bi_2Te_3 pour cinq angles d'incidence compris entre 60° et 80°

Angle d'incidence (°)	$\tan \Psi^{max} - \tan \Psi^{min}$	$\cos \Delta^{max} - \cos \Delta^{min}$
60	0,026	0,555
65	0,020	0,608
70	0,107	0,502
75	0,141	0,286
80	0,144	0,108

TAB. 3.4 – Choix de l'angle d'incidence optimal (visible)

Il faut ici rappeler que les grandeurs physiques (constantes optiques, fraction volumique, épaisseur) déduites par ellipsométrie sont indépendantes de l'angle d'incidence. Ainsi la technique dite d'*ellipsométrie spectroscopique à multiple angles d'incidence* (ou VASE pour *Variation Angle Spectroscopic Ellipsometry*) va permettre de valider un modèle physique proposé pour interpréter les données ellipsométriques. En effet avec cette technique, la modélisation tient simultanément compte de plusieurs spectres obtenus à plusieurs angles. Classiquement, les trois angles utilisés sont centrés autour de la valeur optimale. Le logiciel d'ajustement utilisé est DeltaPsi 2 (Horiba Jobin Yvon S.A.S). Dans notre cas, dans le domaine visible, nous utiliserons donc les angles d'incidence de 65, 70 et 75°. Il est important de noter qu'il existe une variante en tenant compte de plusieurs spectres obtenus pour différentes épaisseurs d'échantillons. Le logiciel de traitement doit cependant pouvoir gérer cette spécificité.

3.3.2.2 Taille de la zone analysée

En ellipsométrie une mesure correspond à une réponse moyenne de la surface analysée, posant le problème de l'homogénéité des échantillons vis-à-vis de la zone examinée.

Surface analysée L'interception du rayon lumineux (limité par un diaphragme) sur la surface de l'échantillon donne un impact de forme ellipsoïdale. L'aire de cet impact où est effectuée la mesure ellipsométrique est donc celle d'une ellipse de demi-axes $d/2$ et $L/2$ soit :

$$\pi \times \frac{dL}{4} \quad (3.3)$$

En se plaçant à un angle d'incidence de 70°, l'aire de cette surface est égale à 2,3 mm².

Etude de l'homogénéité des échantillons Des échantillons ont été analysés en trois impacts obtenu avec un diaphragme de diamètre de 1 mm. Un exemple de résultat est présenté à la figure 3.17 (Δ , \square , ∇). Peu de différences significatives ont été mesurées, ce qui montre une bonne homogénéité de la surface des échantillons.

D'autre part, une mesure effectuée avec une zone analysée plus importante de $9,2 \text{ mm}^2$ (impact obtenu avec un diaphragme de diamètre 2 mm) est identique aux valeurs observées pour les impacts d'aire inférieure (Figure 3.17 (●)).

Nous avons donc choisi d'effectuer l'ensemble des mesures avec des impacts larges dans la suite de l'étude menée avec le montage PRPSE puisque dans ces conditions les mesures optiques sont représentatives de chaque échantillon.

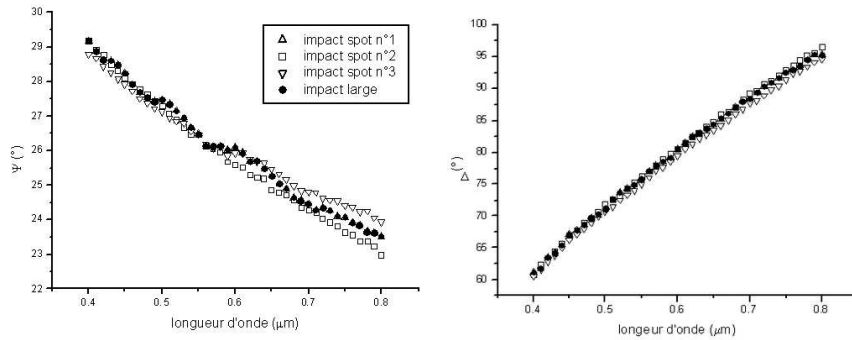


FIG. 3.17 – Etude de l'homogénéité et comparaison des impacts "spot" ($2,3 \text{ mm}^2$) et "large" ($9,2 \text{ mm}^2$) : spectres ellipsométriques pour un angle d'incidence de 70° dans le domaine du visible

3.3.2.3 Reproductibilité des échantillons

Une étude de reproductibilité a été menée sur 5 échantillons stoechiométriques. Un impact "large" obtenu avec un diaphragme de diamètre 2 mm est utilisé.

La figure 3.18 présente les spectres obtenus sur le domaine du visible pour ces films à 75° (résultats similaires à 70 et 65°). Les décalages observés proviennent probablement d'une rugosité légèrement différente d'un échantillon à l'autre. L'allure générale est conservée quels que soient les échantillons.

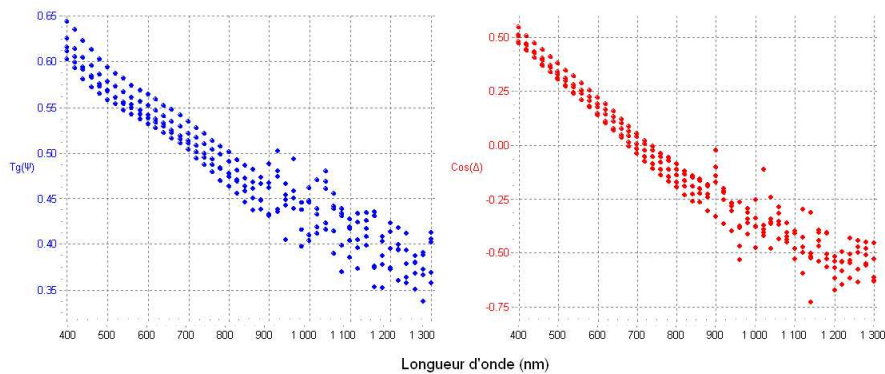


FIG. 3.18 – Superposition des spectres ellipsométriques obtenus pour cinq échantillons de Bi_2Te_3 proches de la stoechiométrie à un angle d'incidence de 75°

3.3.2.4 Spectres ellipsométriques

Choix du domaine étudié La figure 3.19 présente les spectres ellipsométriques expérimentaux $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ représentatifs d'un échantillon stoechiométrique de Bi_2Te_3 . La dispersion des points expérimentaux au-delà de 900 nm correspond à la moindre sensibilité du détecteur utilisé quelle que soit la méthode de mesure utilisée (double zone, tracking optimisé). Aucune amélioration notable n'a pu être obtenue dans ce domaine spectral. En conséquence, seul le domaine 400-900 nm est utilisé pour l'ajustement.

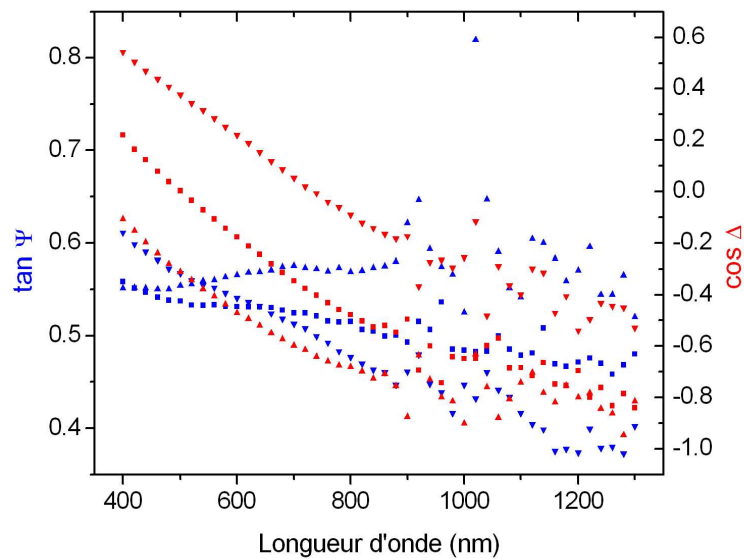


FIG. 3.19 – Spectres ellipsométriques expérimentaux obtenus pour un film électrodéposé de Bi_2Te_3 pour trois angles d'incidence ($\blacktriangle 65^\circ$, $\blacksquare 70^\circ$, $\blacktriangledown 75^\circ$)

Signe de Delta Le montage PRPSE mesurant directement $\cos \Delta$ ne permet pas déterminer le signe de Δ . Aussi une mesure monochromatique (laser 632,8 nm) a été réalisée avec un ellipsomètre à compensateur tournant RCE (SOFIE). Les mesures montrent que Delta est positif. Ainsi, les spectres expérimentaux (Ψ , Δ) sont à présent connus sans ambiguïté de signe.

3.3.2.5 Modèle VIS1

Une première approche consiste à considérer l'échantillon comme un substrat parfaitement lisse (§ 2.1.4.2). C'est le modèle le plus simple : il permet de calculer directement, sans ajustement de paramètres, la fonction diélectrique en fonction des angles ellipsométriques. La figure 3.20 (pointillés) représente les pseudo-indices optiques moyens (moyenne faite sur cinq échantillons et trois angles d'incidence).

Les films électrodéposés de tellurure de bismuth ne présentent pas de contamination en surface, au

contraire du dépôt chimique assisté en phase vapeur (CVD). Cependant, suivant les paramètres électrochimiques expérimentaux, un élément qui pourrait mettre en défaut l'hypothèse de substrat est la rugosité de surface. Dans ce travail, rappelons que les irrégularités de surface ont été réduites par l'utilisation conjuguée du mode galvanostatique et d'agent tensioactif (paragraphe 3.2.2.3). Néanmoins, une rugosité de quelques nanomètres dans le domaine du visible provoque une forte dépendance des angles ellipsoométriques avec la rugosité de surface (§ 2.1.4.5). C'est pourquoi nous avons proposé de vérifier l'influence de cette rugosité en établissant un second modèle.

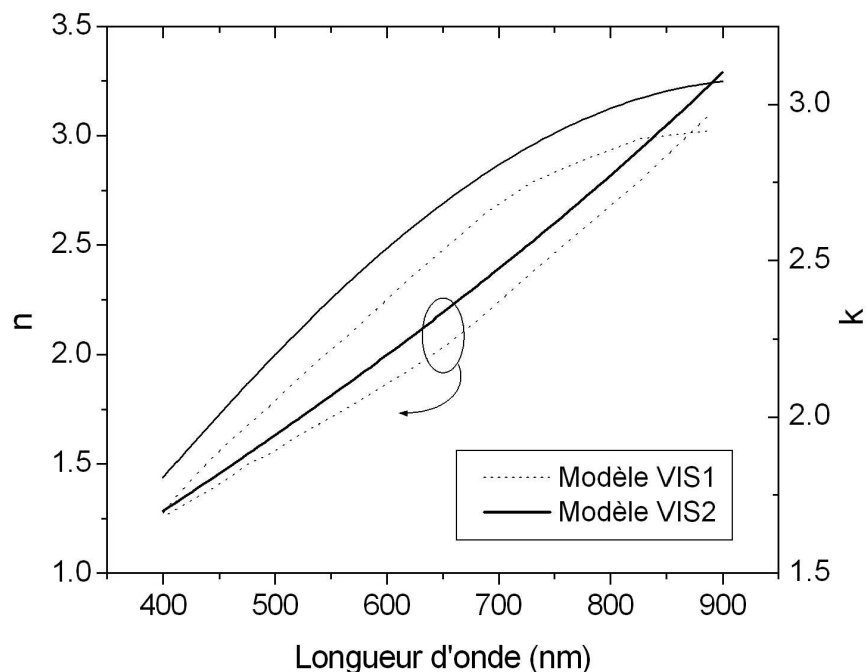


FIG. 3.20 – Pseudo-indices optiques moyens (Modèle VIS1) et indices optiques moyens (modèle VIS2) de Bi_2Te_3 déposé par électrochimie

3.3.2.6 Modèle VIS2

Il est donc nécessaire d'établir un modèle décrivant les interfaces substrat | film | milieu ambiant. Le modèle retenu correspond à un substrat massif de tellure de bismuth (couche 0) comportant une couche superficielle rugueuse (couche 1, Figure 3.21). Pour décrire les indices optiques de la couche 0, nous avons choisi la loi de dispersion de *Sellmeier absorbant* suivant les équations (1.18). La couche 1 est composée d'un mélange de Bi_2Te_3 et de milieu ambiant (air assimilable au vide) suivant la théorie du milieu effectif de Bruggeman (§ 2.1.4.4). Cette couche est caractérisée par une épaisseur d et une fraction volumique f en matériau. Le film a été considéré comme optiquement isotrope (§ 3.3.1.2). Grâce à ce modèle les indices

optiques ont pu être déterminés ainsi que la rugosité des films.

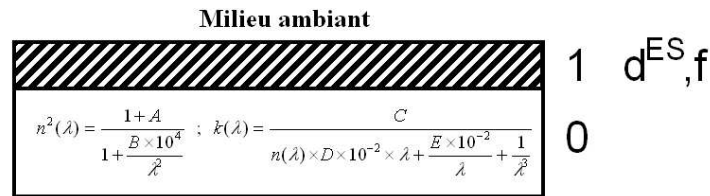


FIG. 3.21 – Modèle VIS2 à 7 paramètres : indices optiques (n, k) du substrat (couche 0) décrit par la loi de *Sellmeier Absorbant* (paramètres d’ajustement A à E, λ la longueur d’onde en μm) et couche surfacique (couche 1) d’épaisseur d^{ES} constituée d’un mélange effectif de substrat (de fraction volumique f) et de milieu ambiant (vide)

La figure 3.22 (traits) présente les spectres ellipsométriques générés après ajustement des paramètres du modèle sur le domaine du visible pour un des cinq films. Un très bon accord est observé avec les spectres expérimentaux (Figure 3.22, points). Le tableau 3.5 rassemble les valeurs des paramètres du modèle pour le meilleur ajustement obtenu pour cet échantillon. La figure 3.20 (traits) présente les indices optiques moyens (moyenne sur cinq échantillons).

Paramètre	A	B	C	D	E	d^{ES}	f
Valeur	25	-258	200	0,56	430	12 nm	11%
Erreur	4	32	27	0,09	59	2 nm	2 %

TAB. 3.5 – Valeurs des paramètres du modèle VIS2 après ajustement pour un échantillon type de Bi_2Te_3

Des analyses ont été menées par AFM afin de corrélérer les valeurs de rugosités. Les surfaces analysées correspondent à des zones de 10×10 , 20×20 et $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ dont les rugosités sont résumées dans le tableau 3.6. Les valeurs obtenues selon les surfaces analysées sont relativement constantes ; la moyenne est de 9,44 nm. Le rapport d^{ES}/d^{RMS} vaut alors 1,25 ce qui est cohérent avec certains résultats observés dans la littérature [182, 183].

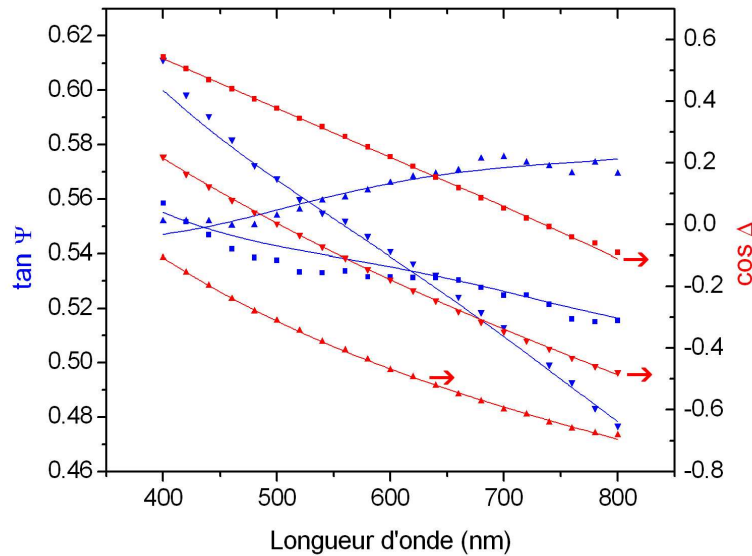


FIG. 3.22 – Spectres ellipsométriques expérimentaux et générés par le modèle VIS2 pour un film électro-déposé de Bi_2Te_3 pour trois angles d'incidence ($\blacktriangle 65^\circ$, $\blacksquare 70^\circ$, $\blacktriangledown 75^\circ$)

Zone RMS (μm^2)	100	400	2 500	Moyenne
d^{RMS} (nm)	9,83	9,59	8,89	9,44
d^{ES}/d^{RMS}	$1,20 \pm 0,17$	$1,23 \pm 0,18$	$1,33 \pm 0,19$	$1,25 \pm 0,18$

TAB. 3.6 – Rugosités obtenues par analyse AFM et comparaison à la valeur déterminée par ellipsométrie spectroscopique (modèle VIS2)

3.3.2.7 Bilan

Bien que les lois de dispersion utilisées soient exprimées en termes d'indices optiques en fonction de la longueur d'onde, nous adoptons à présent de façon plus commode pour aborder la suite des résultats, la représentation des fonctions diélectriques, réelle ($Re(\epsilon)$) et imaginaire ($Im(\epsilon)$), en fonction de l'énergie.

A la figure 3.23 sont superposées nos fonctions diélectriques (modèles VIS1 et VIS2) et quelques fonctions de la littérature en particulier celles de Cui *et al.* [54], également obtenues par ellipsométrie, pour un film monocristallin et celles de Greenaway et Harbeke [75] obtenus pour un monocristal.

Concernant nos deux modèles, bien que la fonction diélectrique réelle (modèle VIS2) soit très proche de la pseudo-fonction diélectrique réelle (modèle VIS1), la fonction diélectrique imaginaire est quant à elle supérieure à sa pseudo-fonction. Par ailleurs, nous observons que les fonctions diélectriques sont inférieures en valeur absolue à celles de la littérature (film et lingot). Cette différence peut s'expliquer par la présence dans les films de micro-vides ou de micro-cristallites. Cet aspect sera discuté dans la section infrarouge et au chapitre 5.

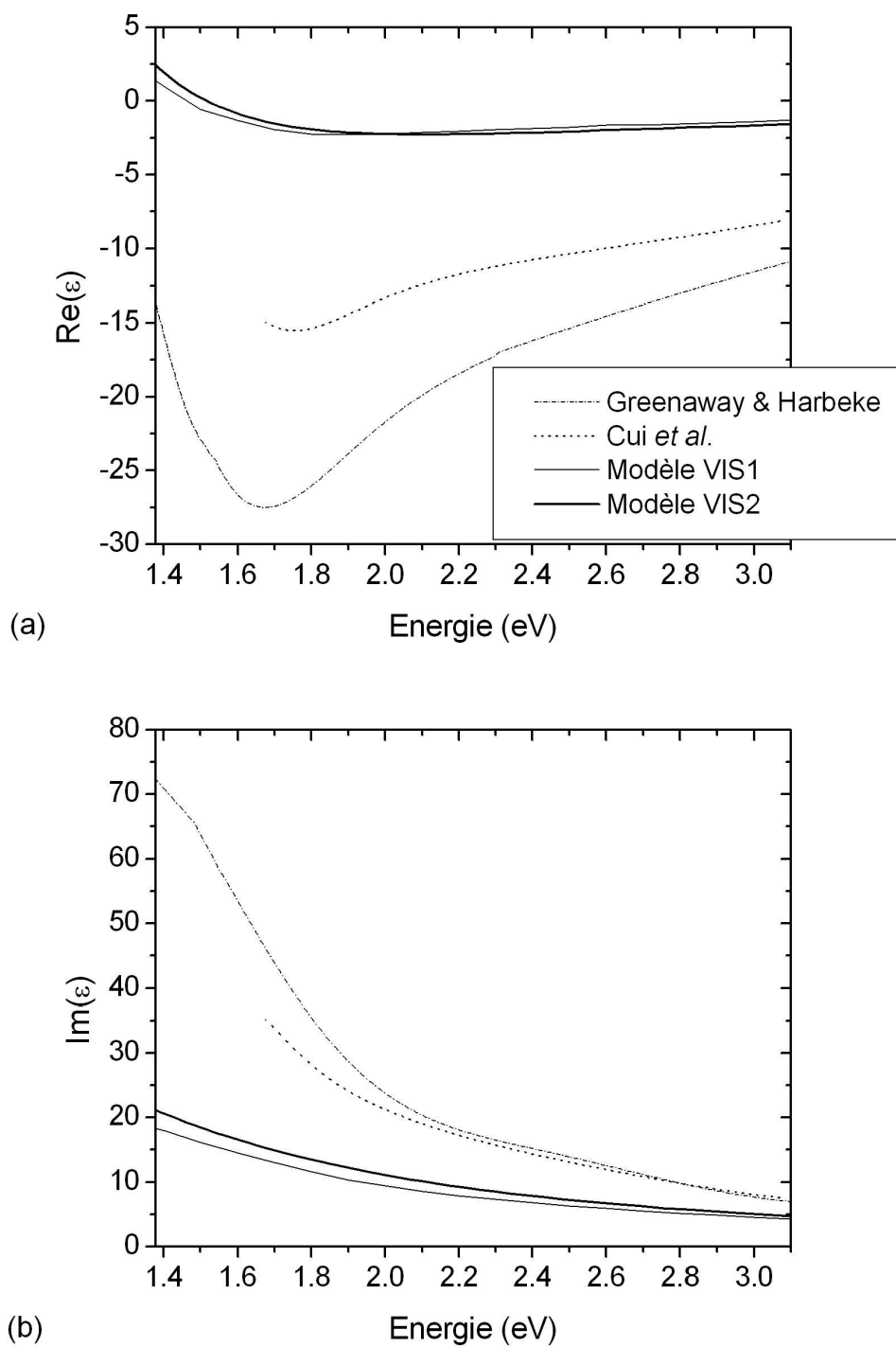


FIG. 3.23 – Fonctions diélectriques de Bi_2Te_3 : résultats des deux modèles utilisés et comparaison avec la littérature : (a) partie réelle et (b) partie imaginaire

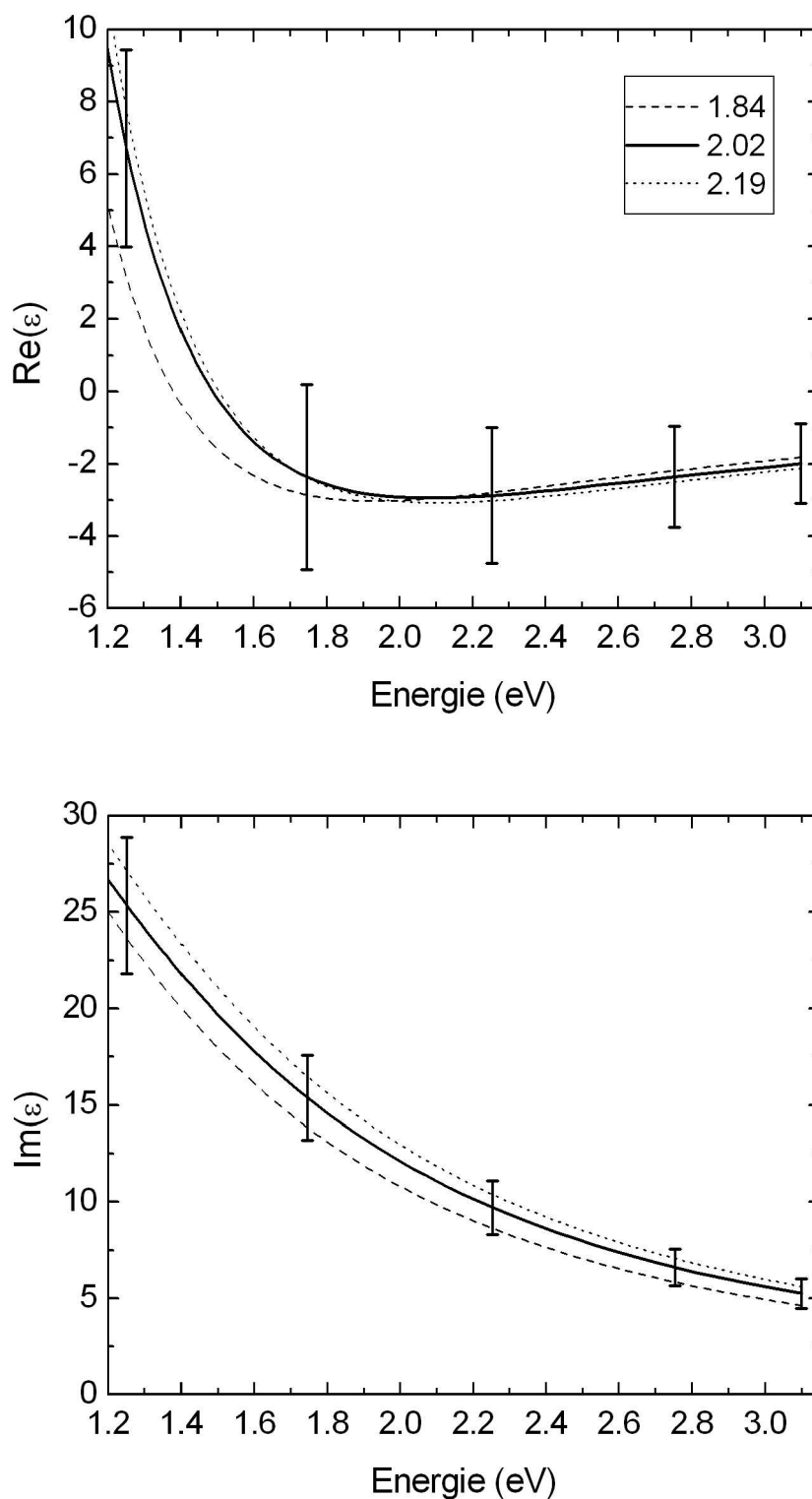


FIG. 3.24 – Influence de la composition sur les fonctions diélectriques de $Bi_{2+x}Te_{3-x}$ (modèle VIS-2) pour trois compositions représentatives (valeurs de $2+x$ indiquées dans la légende).

3.3.2.8 Influence de la composition

Différents échantillons ont été réalisés avec des teneurs en bismuth allant de 1,84 à 2,19. La technique à multiple angles d'incidence a été employée à des angles plus faibles (45,55, et 65°) afin d'être compatible avec des mesures IR complémentaires. Le tableau 3.7 présente les caractéristiques des échantillons analysés.

Le modèle VIS2 a été appliqué de façon systématique aux douze échantillons et les légères variations observées sont comprises dans les barres d'erreurs calculées à partir des incertitudes des coefficients A...E. (Tableau 3.7). Aucune différence significative n'est observée dans les fonctions diélectriques de films électro-déposés de Bi_xTe_{5-x} pour $1,80 < x < 2,25$ (aux erreurs expérimentales près) dans le domaine du visible.

Echantillons		Paramètres de modélisation								AFM
n°	Bi	A	B	C	D	E	d^{ES} (nm)	f (%)	χ^2	d^{RMS} (nm)
1-3	1,91	20± 3	-231± 29	93± 12	0,24± 0,04	191± 30	7,7± 1,8	16± 4	1,314	-
1-4	1,91	21± 3	-239± 30	122± 16	0,33± 0,05	250± 38	6,2± 1,5	20± 6	1,120	-
1-5	2,17	19± 2	-167± 11	129± 11	0,29± 0,03	224± 36	15,6± 1,5	49± 3	0,347	-
1-6	2,19	28± 5	-256± 33	316± 35	0,89± 0,11	607± 86	12,2± 2,4	16± 3	0,995	-
1-7	1,86	35± 7	-349± 63	171± 23	0,51± 0,07	354± 56	7,5± 2,5	13± 4	1,467	-
1-8	1,84	27± 5	-303± 49	190± 26	0,51± 0,08	410± 65	7± 2	15± 5	1,421	-
2-1	2,02	27± 4	-266± 36	59± 8	0,18± 0,03	118± 18	9± 2	18± 3	1,026	13,03
2-2	2,08	23± 4	-231± 30	93± 12	0,27± 0,04	180± 28	7,6± 0,2	19± 4	1,177	14,16
2-3	2,17	20± 2	-154± 11	86± 9	0,23± 0,03	140± 38	15,6± 0,6	47± 3	0,584	16,63
2-4	2,05	37± 6	-293± 39	132± 15	0,47± 0,06	264± 34	16± 3	15± 3	0,981	14,71
2-5	2,14	22± 5	-209± 30	102± 15	0,31± 0,05	192± 36	13,2± 1,1	17± 2	1,507	15,22
2-6	2,06	25± 4	-255± 42	106± 15	0,31± 0,05	210± 36	8,8± 0,6	55± 4	1,473	11,84

TAB. 3.7 – Liste des échantillons et résultats du modèle VIS2.

3.3.2.9 Conclusion

La fonction diélectrique de film de tellure de bismuth a été déterminée dans le domaine du visible pour différentes compositions s'écartant jusqu'à ±4% atomique de la stoechiométrie. Aucune variation significative n'a été décelée pour ces différentes compositions.

Les indices optiques ainsi déterminés seront utilisés comme référence lors du suivi in-situ de la croissance de Bi_2Te_3 (Chapitre 5).

3.3.3 Etude dans le domaine de l'infrarouge

Le choix d'une loi de dispersion présentant davantage de paramètres physiques va nous permettre d'obtenir plus d'informations sur nos films à partir des fonctions diélectriques. Pour cela, l'exploration du domaine IR est fondamentale pour les composés de type Bi_2Te_3 dont le gap est proche de 0,11 eV soit

11,2 μ m.

Une série de compositions et d'épaisseur variables a été étudiée (Tableau 3.8). Il est à noter que certains échantillons ont été conjointement analysés dans le domaine du visible.

n°	Bi	Épaisseur (μ m)	Spectres ellipsométriques avec oscillations
1-3	1,91	2	Oui
1-4	1,91	2	Oui
1-5	2,17	2	Non
1-6	2,19	2	Non
1-7	1,86	2	Oui
1-8	1,84	2	Oui
2-1	2,02	4	Non
2-2	2,08	4	Non
2-3	2,17	4	Non
2-4	2,05	4	Non
2-5	2,14	4	Non
2-6	2,06	4	Non
3-1	1,95	4	Non
3-2	1,95	4	Non

TAB. 3.8 – Liste des échantillons étudiés dans le domaine de l'infrarouge

3.3.3.1 Présentation des spectres ellipsométriques

Concernant le domaine de l'infrarouge, il s'est avéré nécessaire d'abaisser l'angle d'incidence optimum. Le montage impose en effet une largeur de spot trop importante dépassant la surface de l'échantillon à 70°. Le diamètre du faisceau incident (d), limité par un diaphragme, est reliée à l'angle d'incidence (ϕ) et à la longueur du spot (L) sur l'échantillon par la relation :

$$L = \frac{d}{\cos \phi} \quad (3.4)$$

Nous avons donc dû travailler aux angles d'incidence de 45, 55 et 65° afin d'obtenir des valeurs de L inférieures au diamètre de l'échantillon. Par ailleurs, le diamètre limitant le faisceau incident pouvant être très important (jusqu'à 2 cm), une mesure englobe tout l'échantillon et moyenne donc celui-ci d'office.

Deux types de spectres ont été enregistrés : avec et sans oscillations. La figure 3.25 présente les spectres ellipsométriques obtenus pour un échantillon de Bi_2Te_3 ($n^{\circ}2-1$) représentatifs du comportement optique observé pour les échantillons sans oscillations. A noter la présence d'un léger artefact vers 0,3 eV (2300 cm^{-1}) dû au dioxyde de carbone ambiant plus ou moins fort selon les spectres (Figure 3.25, flèches).

La figure 3.26 présente les spectres ellipsométriques obtenus pour un échantillon présentant des oscillations ($n^{\circ}1-3$) dans le NIR-MIR à multiple angle d'incidence.

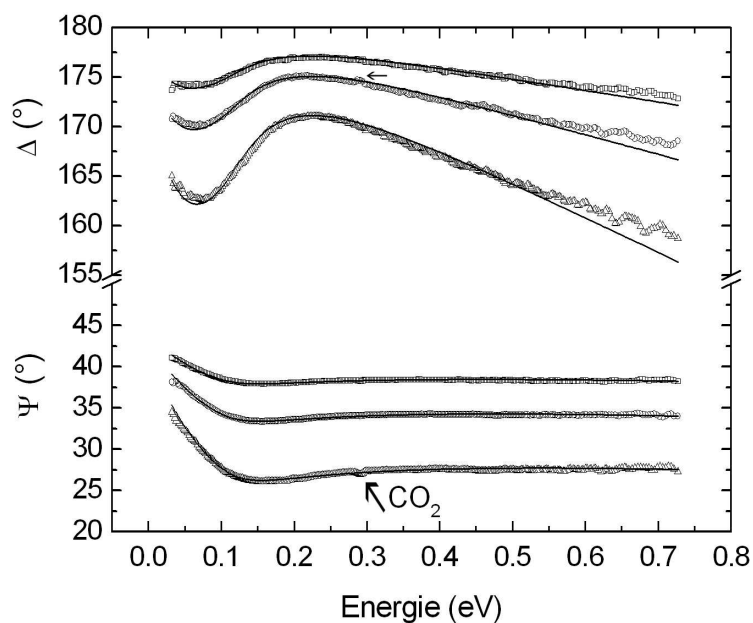


FIG. 3.25 – Spectres ellipsométriques expérimentaux et générés du film de Bi_2Te_3 n°2-1 dans le NIR-MIR à multiple angle d'incidence (Expériences : \square 45°, \circ 55°, \triangle 65° de haut en bas ; Modèle IR2 : traits)

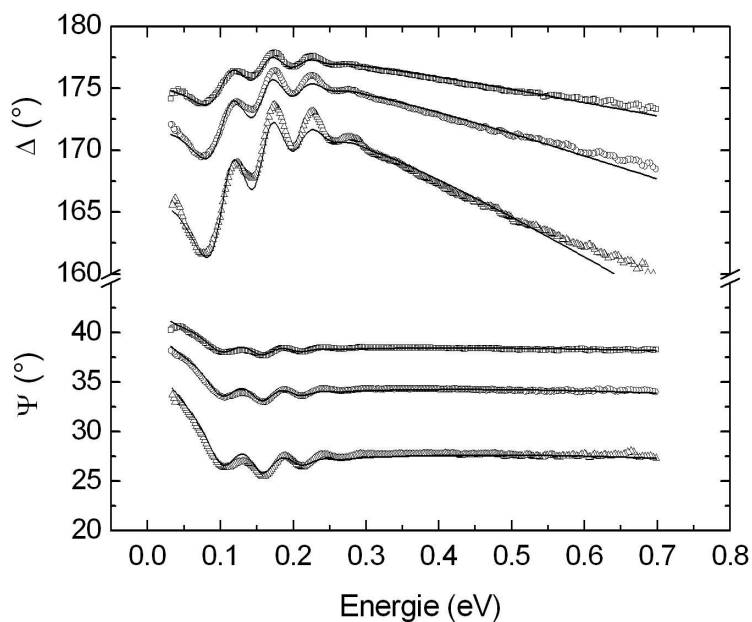


FIG. 3.26 – Spectres ellipsométriques expérimentaux avec oscillations du film de Bi_2Te_3 n°1-3 (\square 45°, \circ 55°, \triangle 65°) et générés par le modèle IR2 (traits)

Continuité avec le domaine du visible La figure 3.27 présente les angles ellipsométriques entre 0,03 et 3,1 eV pour les trois angles d'incidence. Aux dispersions relatives aux limites des deux domaines spectraux analysés près, il est intéressant de noter la continuité des angles ellipsométriques entre les deux ellipsomètres utilisés.

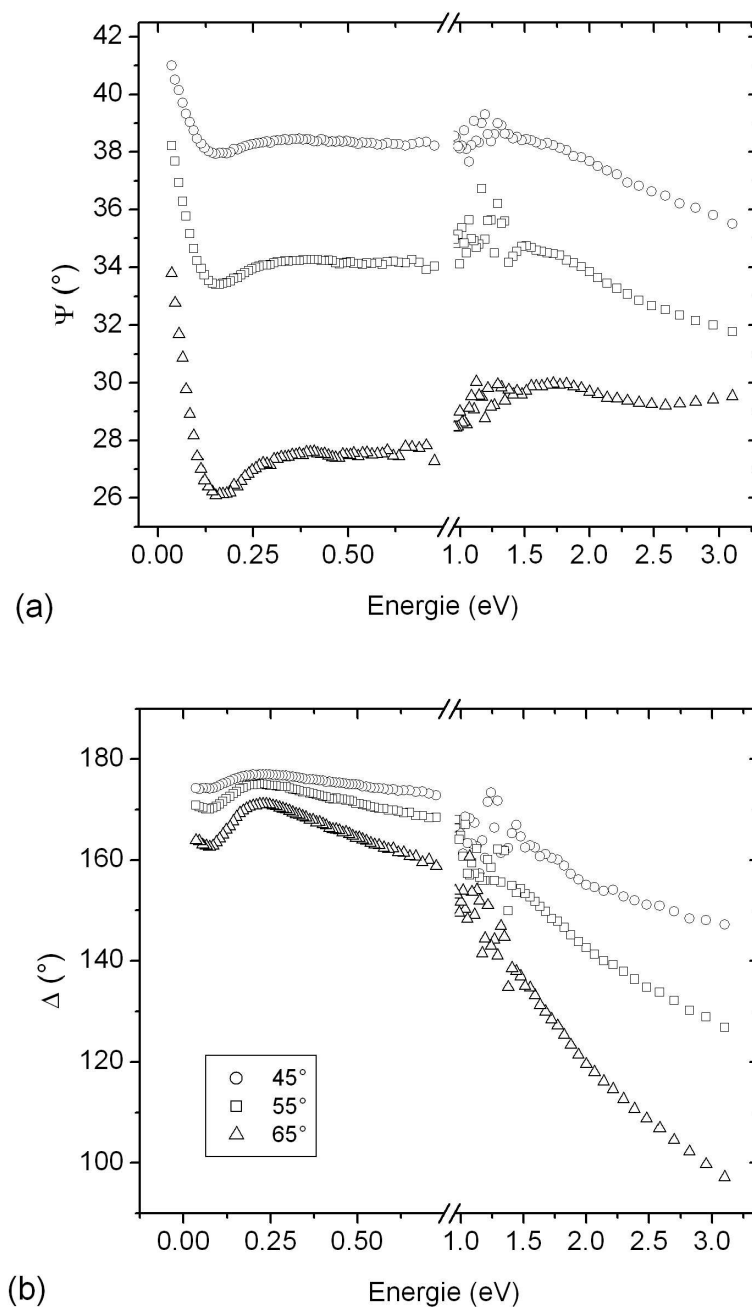


FIG. 3.27 – Spectres ellipsométriques expérimentaux du visible à l'infrarouge pour le film de Bi_2Te_3 n°2-1.

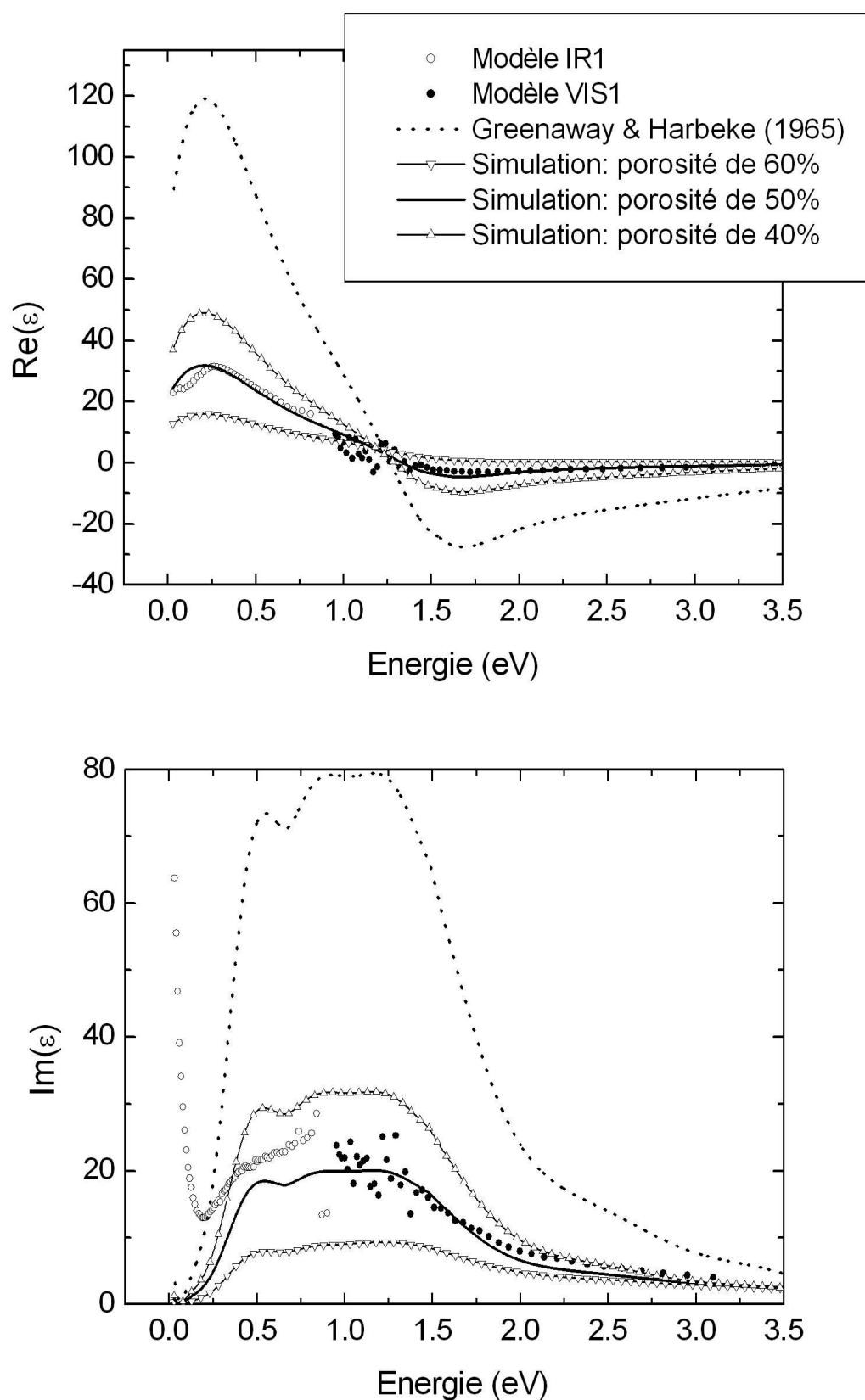


FIG. 3.28 – Spectres de la pseudo-fonction diélectrique obtenue par inversion de l'IR au visible, de la fonction diélectrique d'un lingot spécimen et spectres simulés à partir de cette dernière pour différentes valeurs de porosité : (a) parties réelles et (b) parties imaginaires.

3.3.3.2 Interprétation

Modèle IR1 Tout comme pour le domaine du visible, le modèle le plus simple consiste à considérer l'échantillon comme un substrat parfaitement lisse (§ 2.1.4.2). A priori cette hypothèse est d'autant plus justifiée dans l'infrarouge car la rugosité révélée par AFM (de l'ordre de 10 nm) est très inférieure aux longueurs d'onde explorées (2-40 μm). Dans un premier temps, nous avons appliqué ce modèle uniquement aux spectres sans oscillations.

Une comparaison de la pseudo-fonction diélectrique dans tout le domaine spectral étudié est faite avec la littérature à la figure 3.28. La pseudo-fonction diélectrique déterminée dans ce travail présente une allure semblable à celle du monocristal étudié par Greenaway et Harbeke pour une polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$ ([75], Figure 3.28, pointillés). A noter que Sehr et Testardi [73] ont obtenu des valeurs différentes pour la fonction diélectrique d'un lingot pour une polarisation proche de $\vec{E} // \vec{c}$. Nous avons choisi de travailler uniquement sur les valeurs de Greenaway et Harbeke car les valeurs obtenues par Sehr et Tesardi sont limitées à l'intervalle 9-15 μm .

Les parties imaginaires expérimentale et de la littérature présentent un pic centré autour de 1 eV et large de 1-1,5 eV. Concernant les deux parties réelles, elles présentent un pic centré à 0,2 eV. Cependant, les deux fonctions se distinguent notamment par leurs amplitudes respectives. Que cela soit pour la partie réelle ou imaginaire, la fonction expérimentale présente en effet une amplitude quatre fois plus faible que la fonction de la littérature.

Nous envisageons ici un premier traitement global de tout le domaine spectral analysé à l'aide d'une simulation. En se basant sur les images MEB, la notion de porosité est avancée pour tenter d'expliquer les différences observées avec les valeurs de la littérature. Le modèle optique proposé repose sur un milieu effectif de type Bruggeman. Cette couche est considérée comme un substrat semi-infini avec une fraction f de Bi_2Te_3 et une fraction $(1-f)$ de vide correspondant à la porosité du film. Les données de Bi_2Te_3 utilisées sont celles du monocristal de Greenaway et Harbeke.

Ainsi, il apparaît que nos données expérimentales peuvent être cohérentes avec une porosité d'environ 50% (Figure 3.28, trait plein). Il s'agit là d'une valeur surprenante par rapport à la forme et la disposition compacte des cristallites issues des images MEB. Cette valeur de porosité est donc à prendre avec précautions. En effet, rappelons que les données de Greenaway et Harbeke correspondent à une polarisation particulière du monocristal anisotrope ($\vec{E} \perp \vec{c}$) alors que nous avons pu considérer les films de Bi_2Te_3 obtenus par électrochimie comme optiquement isotropes. Le résultat de la simulation effectuée peut ainsi se révéler fortuit. Dans tous les cas, il s'agit d'un résultat à confirmer par des analyses complémentaires.

Modèle IR2 Les paramètres électroniques des films étudiés peuvent être estimés optiquement à partir d'une loi de dispersion décrivant la fonctions diélectrique dans l'IR. Une analyse physique de cette

dernière est nécessaire pour déterminer les lois de dispersion possibles.

Choix de la loi de dispersion Aux faibles énergies, la fonction diélectrique adopte le comportement d'un métal (augmentation et diminution asymptotiques des parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique vers les plus faibles énergies, respectivement). Un modèle classique de Drude de la forme suivante est utilisé :

$$\varepsilon_{Drd}(E) = -\frac{\hbar^2}{\varepsilon_0 \rho (\tau E^2 + jE)} \quad (3.5)$$

avec ρ la résistivité électrique et τ le temps de relaxation moyen comme paramètres.

Pour les plus hautes énergies, une relation de dispersion adaptée au comportement semi-conducteur a été choisi. Forouhi et Bloomer ont publié une loi pour décrire les fonctions optiques des semi-conducteurs amorphes et des isolants [184] avant d'étendre leur travaux aux semi-conducteurs cristallins et aux métaux [185]. En se basant sur ces travaux, Jellison et Modine [186] reportent une nouvelle paramétrisation pour le cas des semi-conducteurs amorphes : il s'agit de la relation dite de Tauc-Lorentz (TL). Il a été récemment observé que les données ellipsométriques de films d'oxydes polycristallins ou amorphes [188, 189, 190] peuvent être aussi modélisés par cette relation de TL. Nous retenons donc cette relation de dispersion : la partie imaginaire de sa fonction diélectrique est donnée par l'équation :

$$\varepsilon_{2TL}(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2} \frac{\Theta(E - E_g)}{E} \quad (3.6)$$

La partie réelle de sa fonction diélectrique est obtenue en effectuant une intégration de Kramers-Kronig (cf. § 1.2.1.5) de $\varepsilon_{2TL}(E)$:

$$\varepsilon_{1TL}(E) = \frac{2}{\pi} \wp \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_{2TL}(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (3.7)$$

Le modèle de cette fonction diélectrique utilise quatre paramètres : E_0 est la position du pic de Tauc-Lorentz (eV), C sa largeur (eV) et A son amplitude (sans dimension) ; E_g est le gap optique (eV). Θ est la fonction Theta de Heaviside telle que $\Theta(x) = 0$ pour $x < 0$ et $\Theta(x) = 1$ pour $x \geq 0$. La résolution analytique de l'intégrale de Cauchy est donnée à l'Annexe 2.

La loi de dispersion retenue correspond donc à une combinaison d'un modèle de Drude et d'une relation de Tauc-Lorentz :

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_{Drd}(E) + \varepsilon_{TL}(E) \quad (3.8)$$

avec ε_{∞} une constante sans dimension qui représente les contributions électroniques à la polarisabilité

aux énergies au-delà du domaine étudié (hautes fréquences). Néanmoins comme les transitions électro-
niques à plus haute énergie induisent toujours une dispersion, une évaluation précise de $\varepsilon_{rel}(HF)$ à partir
des résultats du meilleur ajustement obtenu par analyse ESIR (noté alors ε_{∞}) est difficile [61]. En parti-
culier, il faut éviter de comparer ε_{∞} à la valeur de la constante diélectrique haute fréquence $\varepsilon_{rel}(HF)$
déterminée par ailleurs (§ 3.3.5). Notre modèle référencé "IR2" comporte donc 7 paramètres, il s'agit d'un
nombre relativement important de paramètres.

Application aux spectres sans oscillations Les données IR sont donc ajustées avec un modèle consi-
dérant le substrat compact. Le meilleur ajustement obtenu pour l'échantillon représentatif n°2-1 est indi-
qué à la figure 3.25 (traits). Ainsi la paramétrisation combinée Drude/Tauc-Lorentz s'applique dans notre
cas si l'on se fie au très bon accord entre les spectres expérimentaux et ceux générés. Le tableau 3.9 présente
les valeurs des sept paramètres pour le meilleur ajustement ($\chi^2=0,455$).

Paramètres	E_0 (eV)	C (eV)	A	E_g (eV)	ε_{∞}	$\rho(\mu\Omega.m)$	τ (fs)
Valeurs	0,87	1,70	46	0,112	6,6	29	2,25
Erreurs	0,02	0,07	2	0,002	0,4	6	0,04

TAB. 3.9 – Valeurs des paramètres du modèle IR2 après ajustement pour un échantillon type de Bi_2Te_3
(sans oscillations)

Application aux spectres avec oscillations La présence des oscillations peut être due à des phéno-
mènes d'interférences. Pour vérifier cette hypothèse, une légère adaptation du modèle est nécessaire : le
film n'est plus considéré comme un substrat mais comme une couche d'épaisseur d sur un substrat d'or
de fonction diélectrique connue (cf. § 3.3.1.1). La variante du modèle IR2 (désignée dans la suite par "
IR2-Osc") comporte à présent huit paramètres.

La figure 3.26 (traits) représente le meilleur ajustement numérique pour un échantillon représentatif
des échantillons avec oscillations. Le tableau 3.10 présente les valeurs des huit paramètres obtenues pour
le meilleur ajustement ($\chi^2=0,865$). Les oscillations observées pour certains échantillons (voir Tableau 3.8)
sont bien dues à un phénomène d'interférences avec le substrat d'or.

Paramètres	E_0 (eV)	C (eV)	A	E_g (eV)	ε_{∞}	$\rho(\mu\Omega.m)$	τ (fs)	d (nm)
Valeurs	0,90	1,7	47	0,113	7,0	24	3,38	1989
Erreurs	0,03	0,1	2	0,002	0,5	2	0,04	5

TAB. 3.10 – Valeurs des paramètres du modèle IR2-Osc après ajustement pour l'échantillon type de
 Bi_2Te_3 (avec oscillations)

Modèle IR3 Il peut à présent être intéressant de voir si le modèle précédent est compatible avec l'hypo-
thèse d'une porosité importante (50%) révélée lors de la simulation précédente. Nous sommes amenés à

considérer deux nouveaux modèles.

Pour les échantillons qui ne présentent pas d'oscillations, le nouveau modèle consiste en deux modifications majeures du modèle IR2. Tout d'abord, l'ajout d'une fraction volumique f de vide dans le substrat (milieu effectif) augmente le nombre de paramètres à huit. Un traitement simultané sur l'ensemble des données ellipsométriques visible et IR est par ailleurs effectué (toujours à trois angles d'incidence).

Il est à noter que les paramètres électroniques du modèle IR3 ainsi construits sont relatifs aux cristallites et non plus aux films (modèle IR2).

La figure 3.29 présente le meilleur ajustement pour l'échantillon n°2-1 et le tableau 3.11 rassemble les valeurs des paramètres correspondants ($\chi^2 = 0,9945$). La prise en compte de tout le domaine spectral n'apporte pas forcément un meilleur ajustement. En effet, les spectres générés dans l'IR ne suivent qu'approximativement les variations de Ψ aux plus basses énergies et le spectre généré de Δ à 65° présente un léger décalage à la continuité entre le visible et l'IR.

Paramètres	E_0 (eV)	C (eV)	A	E_g (eV)	ε_∞	$\rho(\mu\Omega.m)$	τ (fs)	f (%)
Valeurs	1,097	1,89	198	0,101	1,8	8,0	1,0	50,0
Erreurs	0,009	0,03	3	0,005	0,5	0,2	0,2	0,3

TAB. 3.11 – Valeurs des paramètres du modèle IR3 après ajustement pour l'échantillon de Bi_2Te_3 n°2-1 (sans oscillations)

Variante IR3-Osc Pour les échantillons présentant des oscillations, la variante consiste à adapter le modèle IR2-Osc en ajoutant la fraction f au sein de la couche représentant le film sur le substrat d'or. L'épaisseur étant également ajustée, le nombre de paramètres passe à neuf pour cette variante.

La figure 3.30 présente le meilleur ajustement obtenu pour l'échantillon n°1-7 et le tableau 3.12 rassemble les valeurs des paramètres correspondants ($\chi^2 = 0,7138$). Un très bon accord est constaté entre les spectres expérimentaux et ceux générés au niveau des oscillations dans l'IR.

Ces ajustements confirment la simulation effectuée au paragraphe 3.3.3.2 en proposant des valeurs de paramètres compatibles avec une porosité élevée de 50% et ce dans les cas avec ou sans oscillations.

Les paramètres électroniques les plus modifiés sont la résistivité et le temps de relaxation qui diminuent par rapport au modèle IR2. D'autre part, le paramètre A (amplitude de la relation de Tauc-Lorentz) augmente de près d'un facteur cinq avec la porosité confirmant l'écart entre la pseudo-fonction diélectrique et la fonction diélectrique de la littérature. Nous pouvons ainsi extraire une fonction diélectrique propre aux cristallites exempte de tout vide et alors très proche des valeurs de la littérature.

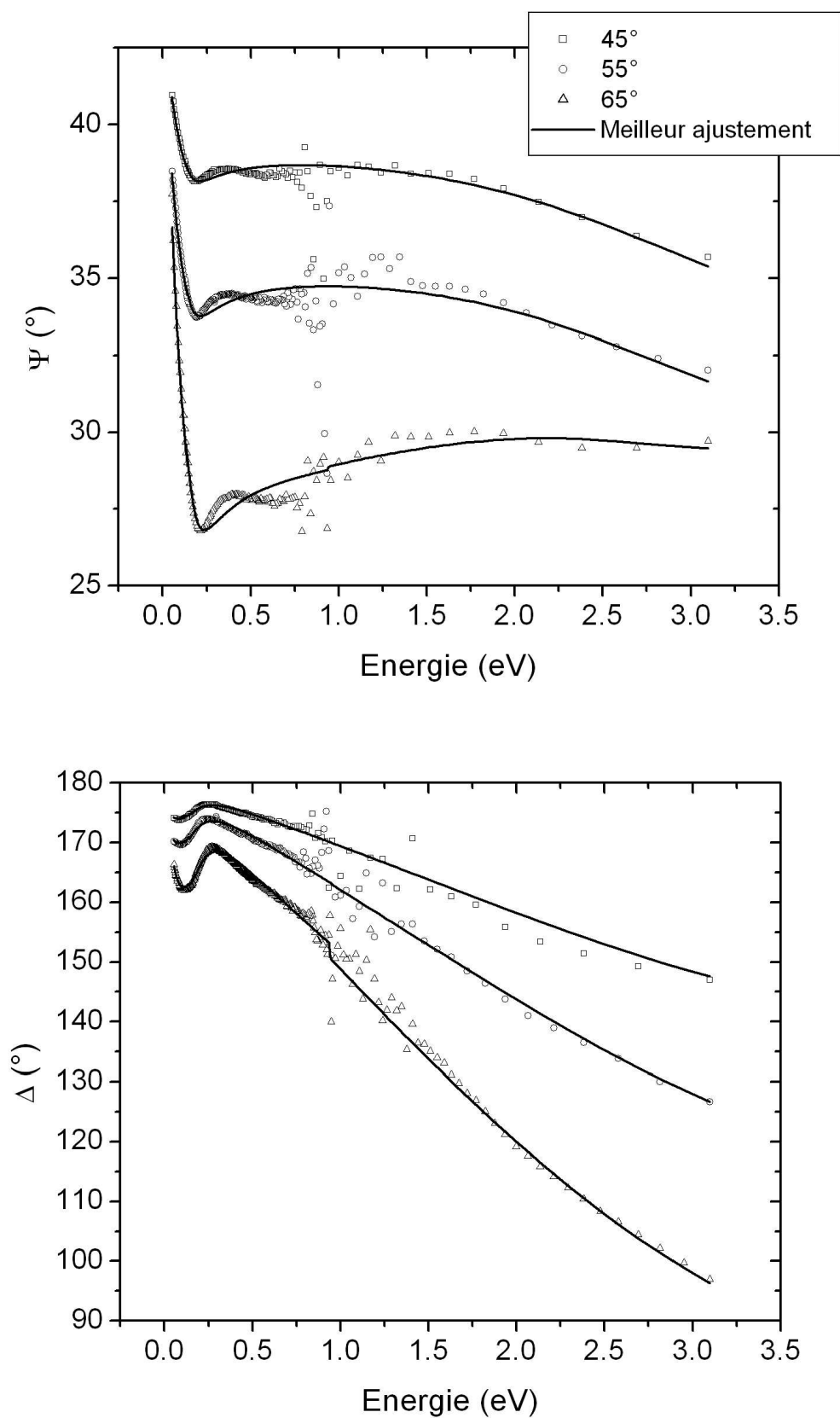


FIG. 3.29 – Spectres ellipsométriques expérimentaux du film de Bi_2Te_3 $n^{\circ}2-1$ ($\square 45^\circ$, $\circ 55^\circ$, $\triangle 65^\circ$) et générés par le modèle IR3 (traits)

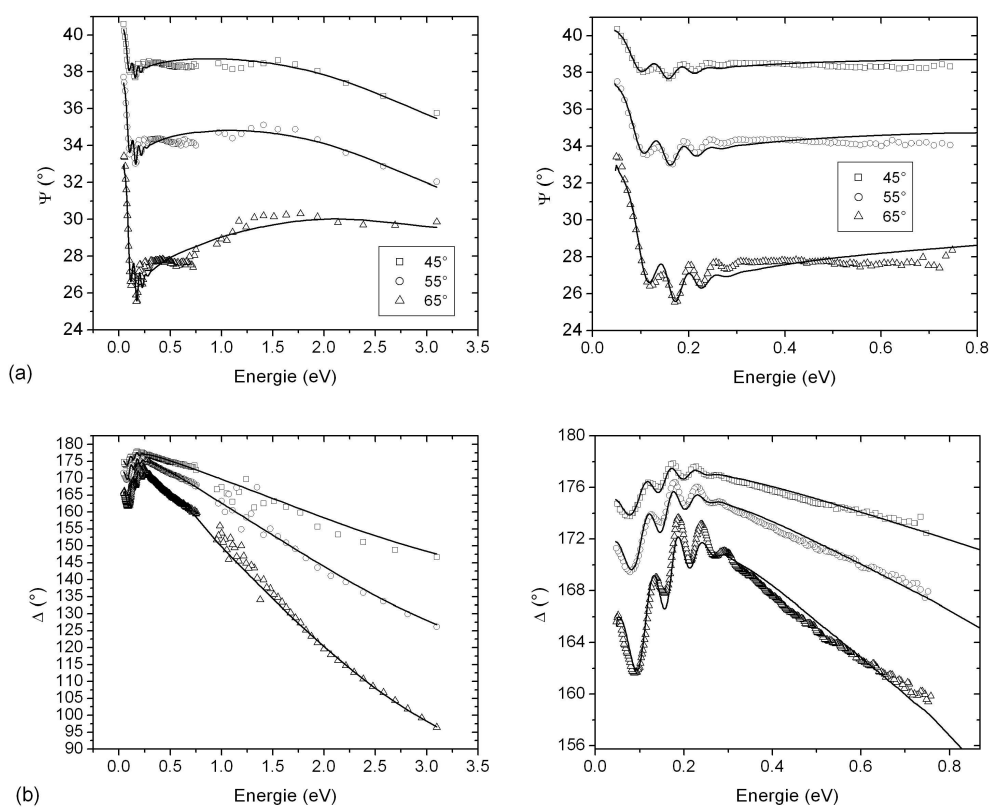


FIG. 3.30 – Spectres ellipsométriques expérimentaux du film de Bi_2Te_3 $n^{\circ}1-7$ ($\square 45^{\circ}$, $\circ 55^{\circ}$, $\triangle 65^{\circ}$) et générés par le modèle IR3-P/Osc (traits) : (a) Psi et (b) Delta

Paramètres	E_0 (eV)	C (eV)	A	E_g (eV)	ε_∞	$\rho(\mu\Omega.m)$	τ (fs)	f (%)	d (nm)
Valeurs	1,059	1,97	226,0	0,113	2,1	6,9	2,84	50,0	2013
Erreurs	0,005	0,03	0,9	0,002	0,3	0,1	0,08	0,4	5

TAB. 3.12 – Valeurs des paramètres du modèle IR3-P/Osc après ajustement pour l'échantillon de Bi_2Te_3 n°1-7 (avec oscillations)

3.3.3.3 Discussion

Deux modèles (IR2, IR3) permettent de décrire fidèlement les fonctions diélectriques expérimentales. Cependant, le modèle IR3 fait intervenir une porosité très importante dont la validité va être discutée dans le paragraphe suivant.

Le tableau 3.13 récapitule les épaisseurs déterminées dans ce travail (variantes IR2-Osc et IR3-Osc). En dehors de l'échantillon n°1-4, l'ajout de porosité dans le modèle augmente l'épaisseur d'environ 30 nm. En théorie, d'après la loi de Faraday, en considérant que le rendement faradique est de 100%, nous pouvons calculer l'évolution de l'épaisseur d'un film de porosité P en introduisant sa masse volumique apparente ρ_{app} telle que :

$$P = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{th}} \quad (3.9)$$

où ρ_{th} est la masse volumique théorique du composé. Ainsi un film d'épaisseur théorique $e(0)$ dans une hypothèse compacte ($P=0$) augmente son épaisseur à la valeur $e(P)$ dans une hypothèse poreuse (fraction de vide P) selon l'équation :

$$e(P) = \frac{e(0)}{1 - P} \quad (3.10)$$

Pour l'échantillon n°1-7 une porosité de 50% devrait ainsi donner une épaisseur de près de 4 μm (Figure 3.31).

Echantillon	1-3	1-4	1-7	1-8
Bi	1,91	1,91	1,86	1,84
IR2-Osc	1766	1774	1989	1955
IR3-Osc	1792	1753	2013	1986

TAB. 3.13 – Epaisseurs en nm des films de $Bi_{2+x}Te_{3-x}$ obtenues par les modèles IR2-Osc et IR3-Osc (épaisseur théorique : 2 μm selon Faraday)

Manifestement aucun des échantillons n'est compatible avec une telle épaisseur. Il reste l'hypothèse d'un rendement faradique inférieur à 100%. Cependant, le calcul du rendement faradique d'un film de 2013 nm donne une valeur totalement aberrante (< 3%!) dans l'hypothèse d'une porosité de 50%. Ces

considérations invalident donc l'hypothèse d'une porosité. Seul le modèle IR2 sera pris en compte dans la suite.

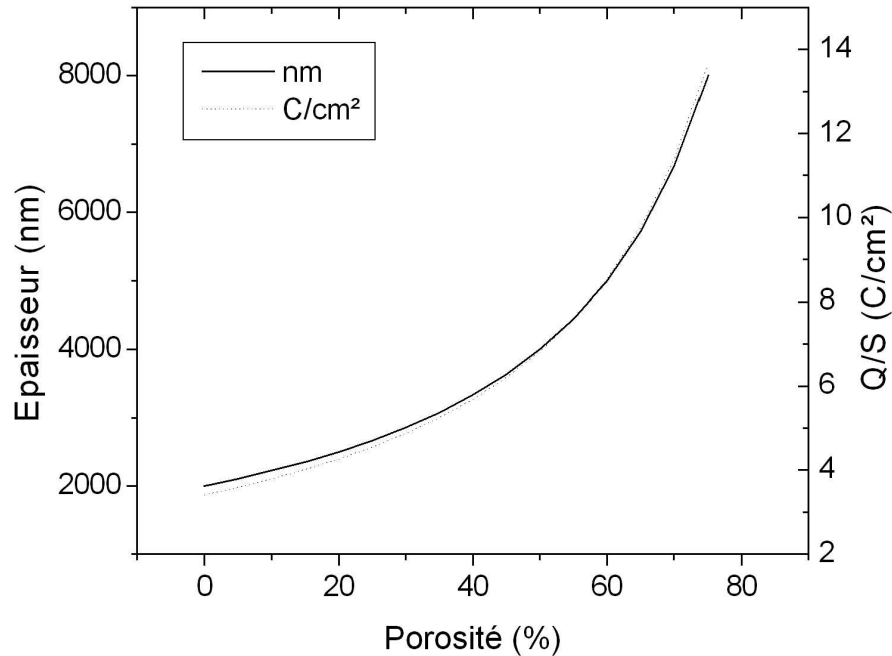


FIG. 3.31 – Evolution théorique de l'épaisseur d'un film de 2000 nm ainsi que du rapport Q/S en fonction de sa porosité (d'après la loi de Faraday)

Concernant le phénomène d'oscillations observé pour certains films, ce phénomène a déjà été observé par El. H. Kaddouri *et al.*[80] dans le spectre de la réflectance d'un film épitaxié de Bi_2Te_3 de 3 microns d'épaisseur (déposé sur un substrat de Si). Nous pouvons ici vérifier par le calcul que les échantillons de 2 microns électrodéposés sur substrat d'au de faible teneur en bismuth présentent des oscillations dues aux interférences avec le substrat du fait de valeurs de k plus faibles que les autres.

Pour cela considérons par exemple les coefficients d'extinction obtenus pour les échantillons n°1-5 (riche en bismuth, pas d'oscillations) et n°1-7 (pauvre en bismuth, oscillations) en appliquant le modèle IR2 et IR2-Osc (Figure 3.32). Au minimum des spectres $k(\lambda)$, soit pour une longueur d'onde entre 5 et 6 μm suivant l'échantillon, les coefficients d'extinction sont respectivement de ~ 2 et de ~ 1 pour les échantillons n°1-5 et n°1-7. En considérant une atténuation du faisceau lumineux transmis au substrat de 99% ($\Phi/\Phi_0=1\%$ (cf. (1.7))), nous pouvons calculer la longueur de pénétration ℓ_p :

- pour l'échantillon plus riche en bismuth (n°1-5), nous obtenons $\ell_p = 0,87 \mu\text{m} < 2 \mu\text{m}$: dans ce cas, le film se comporte comme un substrat ;
- pour l'échantillon pauvre en bismuth (n°1-7), nous obtenons $\ell_p = 2,19 \mu\text{m} > 2 \mu\text{m}$: dans ce cas,

le film d'épaisseur est insuffisant pour masquer complètement (à 1% près) le substrat d'or et son spectre ellipsométrique présente ainsi des oscillations dues au phénomène d'interférence avec l'or dans ce domaine de longueur d'onde.

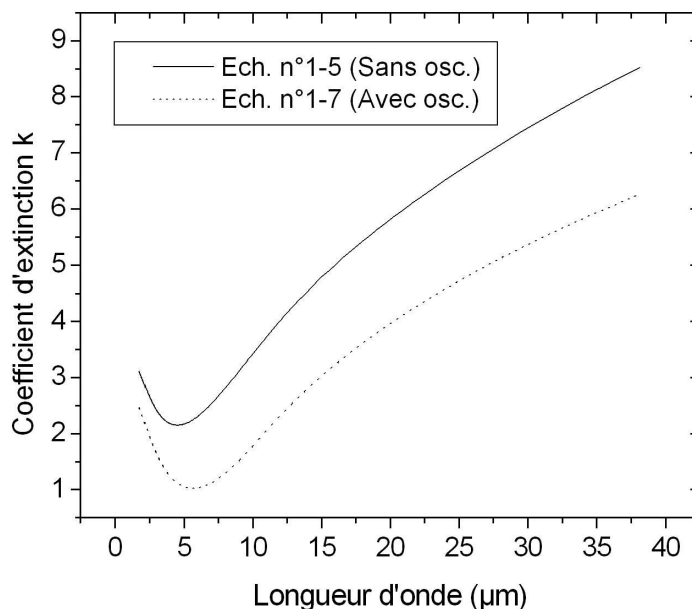


FIG. 3.32 – Spectres du coefficient d'extinction des échantillons n°1-5 et n°1-7 obtenus par les modèles IR2 et IR2-Osc, respectivement.

3.3.3.4 Influence de la composition

Les différents films synthétisés par électrochimie de composition variable en bismuth et tellure sont donc analysés par ellipsométrie IR et visible en appliquant le modèle IR-2 décrit précédemment.

L'allure générale des pseudo-fonctions diélectriques est la même pour toutes les compositions. Au contraire de l'étude dans le visible, la composition des films semblent influencer la fonction diélectrique (Figure 3.33). La partie réelle de la fonction diélectrique est décalée vers de plus faibles valeurs en augmentant la proportion de bismuth tandis que la partie imaginaire est décalée vers de plus fortes valeurs.

La figure 3.34 présentent les paramètres de Drude en fonction de la fraction de composition x de $Bi_{2+x}Te_{3-x}$. La concentration en porteurs et la mobilité optique peuvent alors être calculées à partir des équations (1.21) et (1.22) en considérant une masse effective de $0,58 m_0$ (Figure 3.35). Pour chaque paramètre, les principales valeurs de la littérature concernant des films récents sont superposés à nos résultats. L'ensemble des données de la littérature a par ailleurs déjà été donnée au Chapitre 1. Les différentes barres d'erreur représentées proviennent des incertitudes d'ajustements données par le logiciel WVASE32.

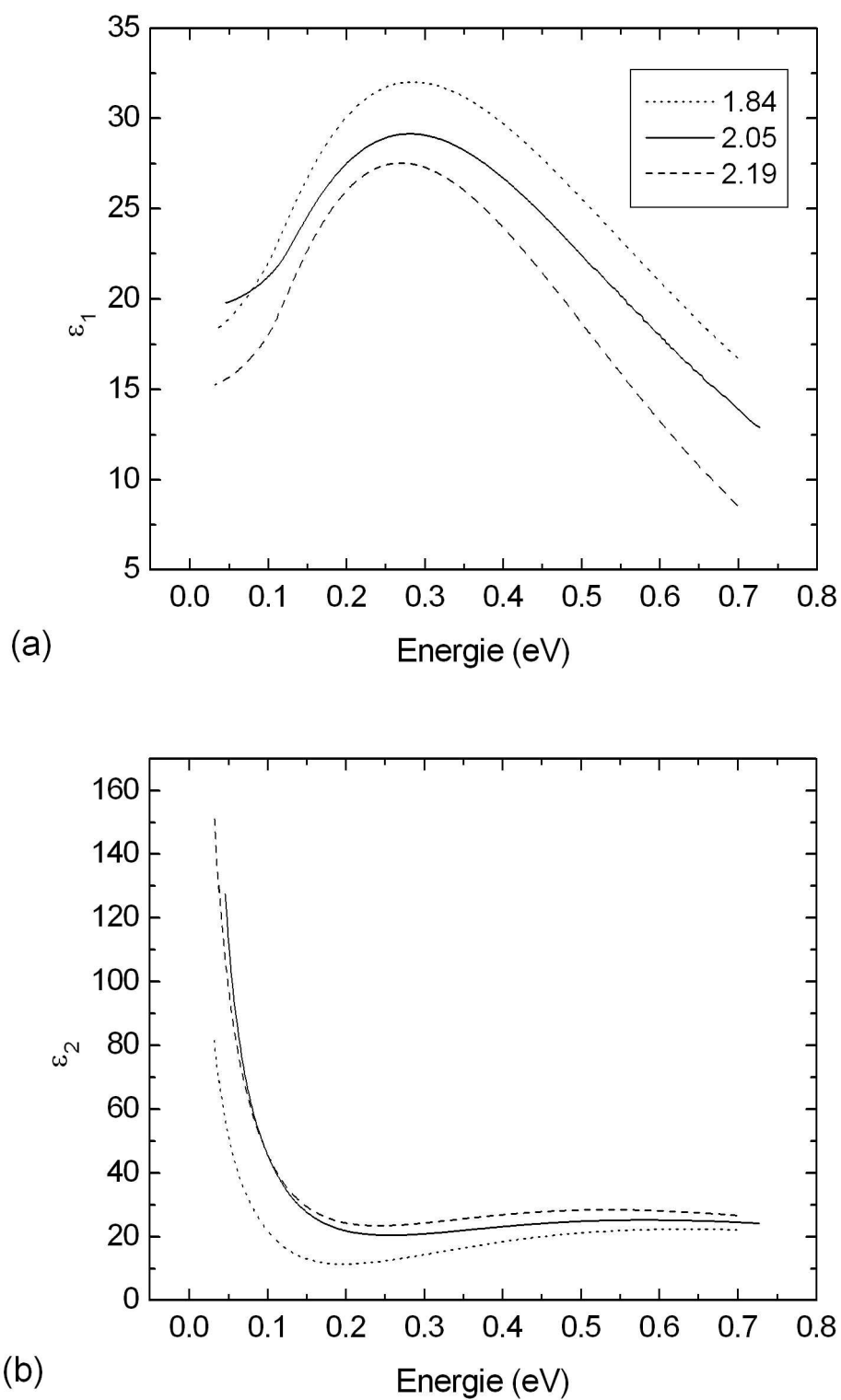


FIG. 3.33 – (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique IR pour trois compositions de films de $Bi_{2+x}Te_{3-x}$ d'après le modèle IR2

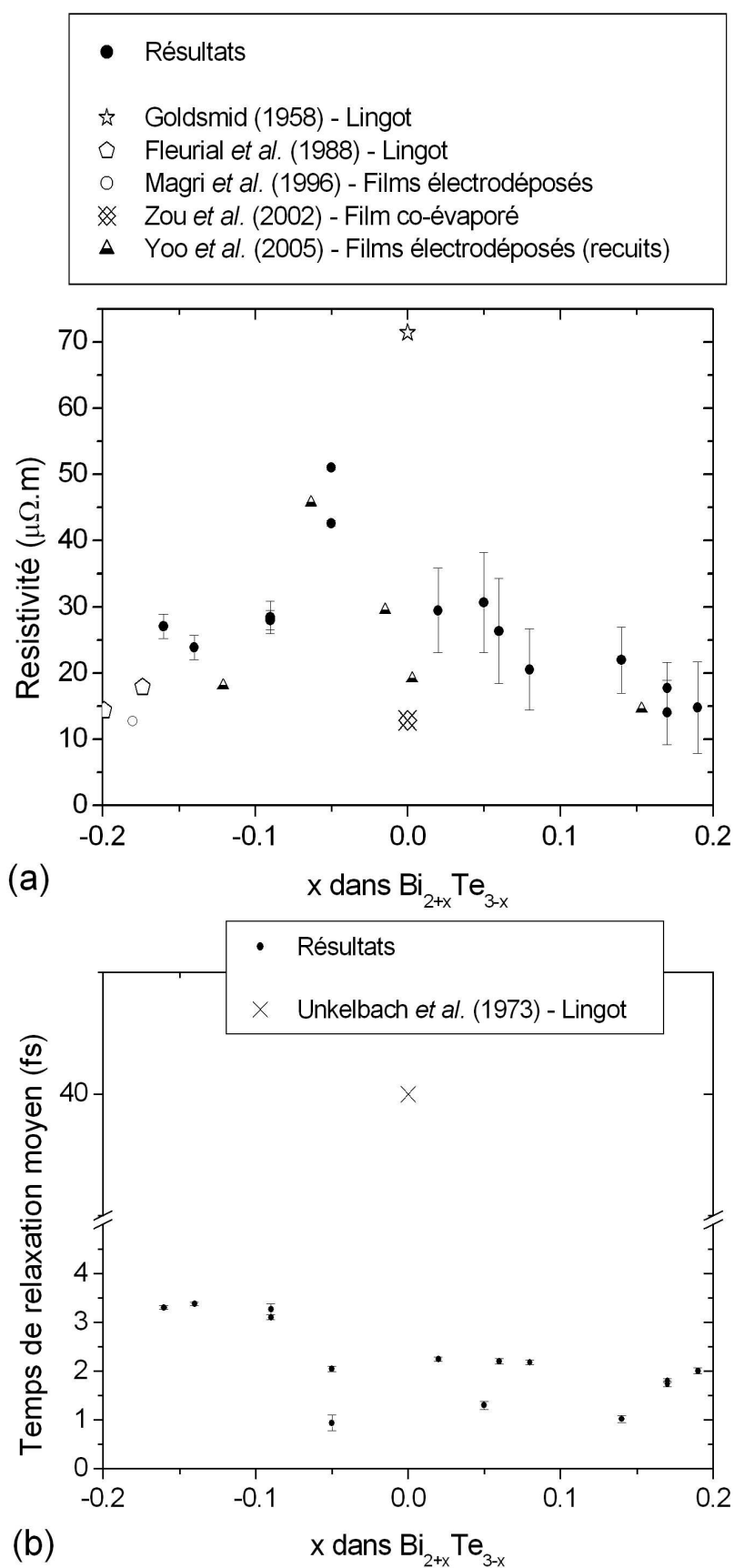


FIG. 3.34 – Evolution des paramètres de Drude issus du modèle IR2 en fonction de la fraction de composition x des films électrodéposés et comparaison à diverses valeurs de la littérature : (a) Résistivité électrique (optique) (b) Temps de relaxation moyen [4, 77, 97, 98]

D'après la figure 3.34 (a), en partant d'un composé plus riche en tellure vers le composé stoechiométrique, la résistivité optique augmente de manière quasi-parabolique jusqu'à atteindre la valeur maximum ($\sim 45\mu\Omega.m$) pour $x=-0,05$. A partir de cette composition, la résistivité décroît linéairement jusqu'à un composé riche en bismuth ($\sim 15\mu\Omega.m$). Dans l'absolu les valeurs sont faibles par rapport aux spécimens de monocristaux mais cohérentes avec d'autres valeurs de films électrodéposés. Rappelons que nos valeurs proviennent de mesures optiques, ne nécessitant pas de contact avec la surface des échantillons.

Concernant l'autre paramètre du modèle de Drude, à savoir ici le temps de relaxation moyen, ses valeurs sont très faibles, de l'ordre de quelques femtosecondes suivant x (Figure 3.34 (b)). L'allure est globalement décroissante. Les valeurs issues du modèle IR2 sont inférieures d'un ordre de grandeur à la seule valeur référencée dans la littérature obtenue par mesure galvanomagnétique (40 fs). Cette observation est à corrélérer avec la nature polycristalline des films.

Comme le montre la figure 3.35 (a), le logarithme de la concentration en porteurs semble constant entre -0,2 et -0,1 avant d'augmenter linéairement en fonction de x entre 3×10^{20} et $10^{21}cm^{-3}$ avec des barres d'erreur relativement importantes. Là encore, nos valeurs sont proches de celles obtenues par d'autres équipes pour des films semblables. Les valeurs de ρ et N sont celles attendues à la frontière entre semi-métal (semi-conducteur) et métal.

Si le temps de relaxation est commode à utiliser dans une approche phénoménologique, il peut être intéressant d'utiliser une autre grandeur qui lui est directement liée, à savoir la mobilité μ . Proche des valeurs de Magri *et al.* pour des films plus riches en tellure, la mobilité est trois à quatre fois inférieures aux autres valeurs référencées sur la figure (b). Une autre représentation possible de ces résultats est la courbe représentant la mobilité en fonction de la concentrations en porteurs (Figure 3.36). La tendance indique une diminution de celle-ci avec l'augmentation de la population de porteurs de charge. La dispersion des points peut s'expliquer par la structure du film notamment par les défauts et joints de grains affectant la mobilité [98].

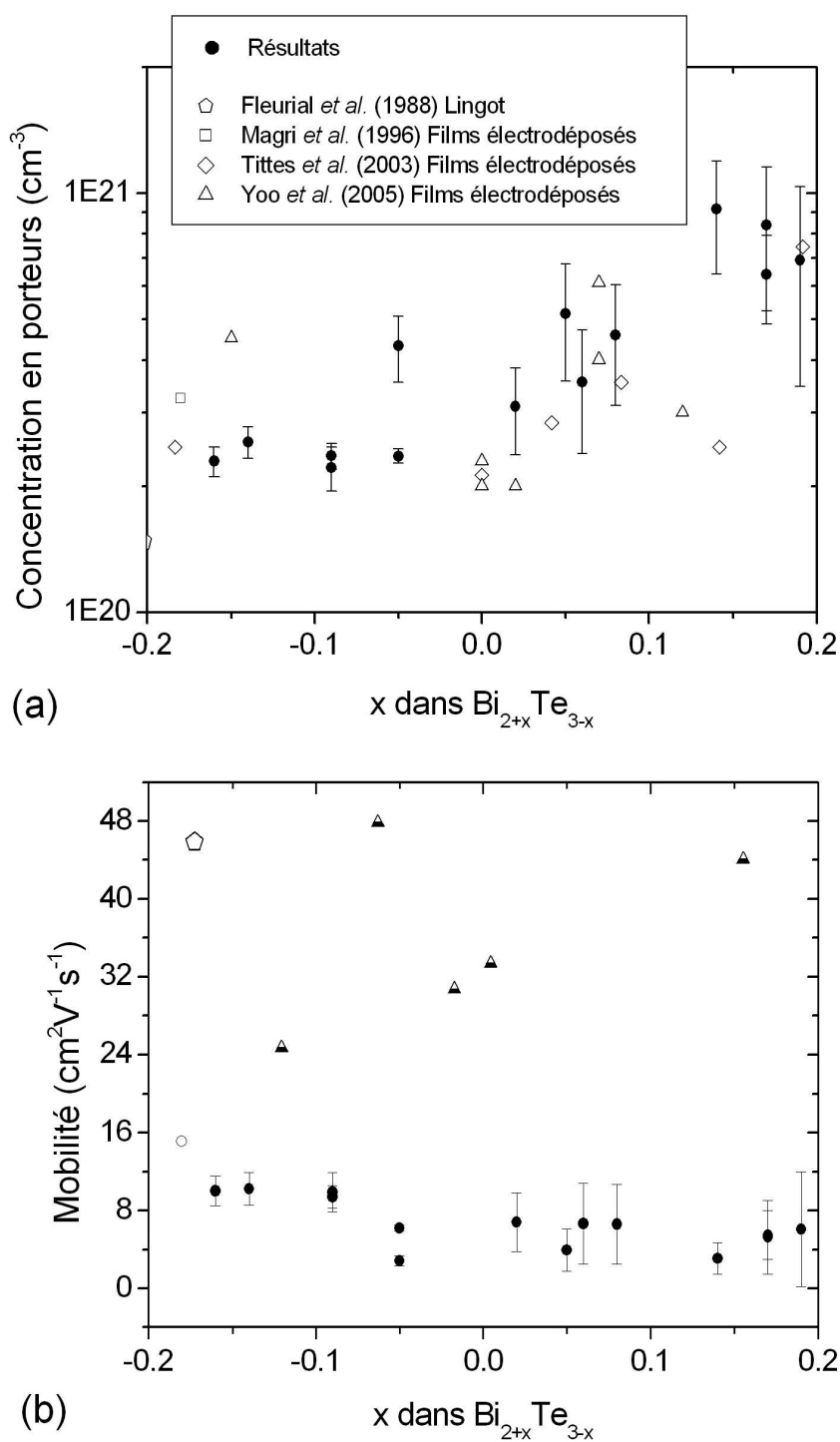


FIG. 3.35 – Evolution des paramètres électroniques déduits des paramètres de Drude issus du modèle IR2 en fonction de la fraction de composition x des films électrodéposés et comparaison à diverses valeurs de la littérature : (a) Concentration en porteurs (b) Mobilité des porteurs (optique)[4, 97, 98]

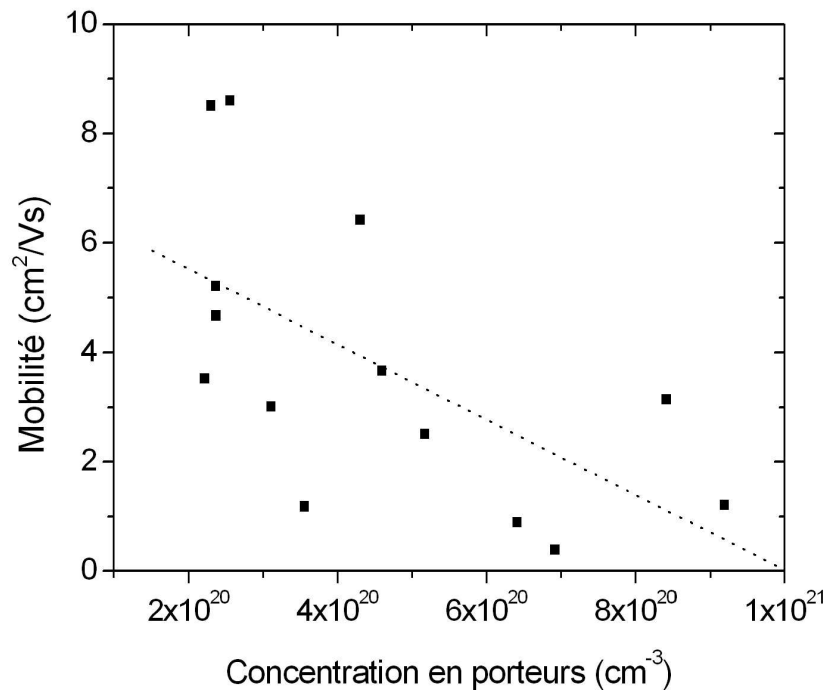


FIG. 3.36 – Variation de la mobilité (optique) en fonction de la concentration en porteurs des films électro-déposés de $Bi_{2+x}Te_{3-x}$

3.3.4 Détermination de l'énergie de bande interdite

3.3.4.1 Loi de dispersion

La figure 3.37 (•) présente les valeurs des gaps ajustés par les modèles IR2. Avec le modèle sans porosité, les valeurs de gap obtenues avec la relation de TL sont toutes très proches de 0,11 eV à l'exception notable d'une composition (2 échantillons de $Bi_{1,91}Te_{3,09}$) qui présentent des valeurs nettement plus faibles (0,069 et 0,087 eV). En écartant pour l'instant ces échantillons, nos résultats ne montrent pas de variations significatives avec la composition de l'alliage binaire. Cette évolution mineure du gap est à mettre en regard de la variation somme toute limitée de la composition ; en effet, la teneur en bismuth varie seulement de $\pm 4\%$ atomique comparativement au composé stoechiométrique. Il est donc plausible que des variations plus importantes (comme celles observées pour des alliages ternaires, dont le gap est fonction des gaps des composés binaires) ne soient pas attendues. Si des variations doivent théoriquement exister entre $Bi_{1,8}Te_{3,2}$, $Bi_{2,0}Te_{3,0}$ et $Bi_{2,2}Te_{3,2}$, elles doivent être infimes et, expérimentalement, contenues dans les barres d'erreurs (soit de l'ordre de quelques meV).

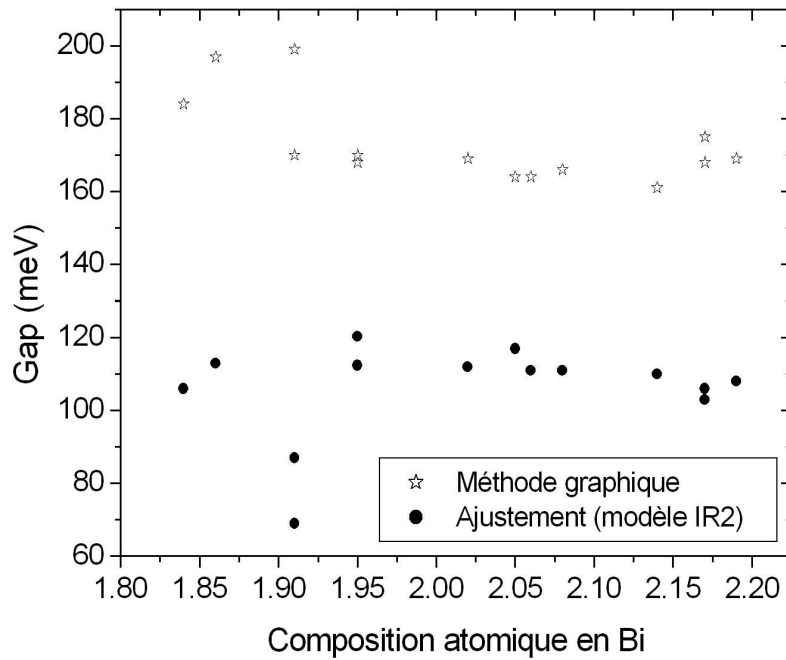


FIG. 3.37 – Valeurs du gap optique déterminé par le modèle IR2 (●) et par la méthode graphique (☆) en fonction de la composition atomique en Bi des films de $Bi_{2+x}Te_{3-x}$

Nos valeurs correspondent aux valeurs théoriques déterminées par Mishra *et al.*[47] (0,11 eV) et Kaddouri *et al.* [94] pour des substrats différents ($\sim 0,12$ eV). Concernant les valeurs expérimentales de films relevées dans l'étude bibliographique du chapitre 1, nous sommes en accord avec Kaddouri *et al.* [80] (0,105-0,110 eV) mais des différences apparaissent avec Morsy *et al.* [79] (0,21 eV) et surtout avec Mane *et al.* [81] (0,65 eV). Cependant, ces deux dernières équipes ont déterminées le gap en estimant la transition interbande de type direct à la différence de Kaddouri et de nous (voir prochain paragraphe).

Afin de s'assurer de cette non évolution du gap, un autre traitement peut être effectué sur les données ellipsométriques, et cela sans procédure d'ajustement de données à un modèle.

3.3.4.2 Méthode graphique

Le coefficient d'absorption peut être recalculé à partir de la pseudo-fonction diélectrique. Celui-ci servira pour déterminer le gap par méthode graphique (cf. § 3.3.4). La figure 3.38 présente le coefficient d'absorption moyen du film n^2-1 .

En plus de la valeur du gap, une étude de l'absorption fondamentale peut fournir des informations supplémentaires concernant le type de transition interbande, i.e. si le type de transition autorisé est direct ou indirect. Cette méthode graphique, basée sur l'exploitation du coefficient d'absorption, a été présentée

au paragraphe 1.2.3.2. Une telle exploitation est possible en recalculant les coefficients d'absorption à partir des pseudo-diélectriques déterminées dans l'IR avec le modèle IR2.

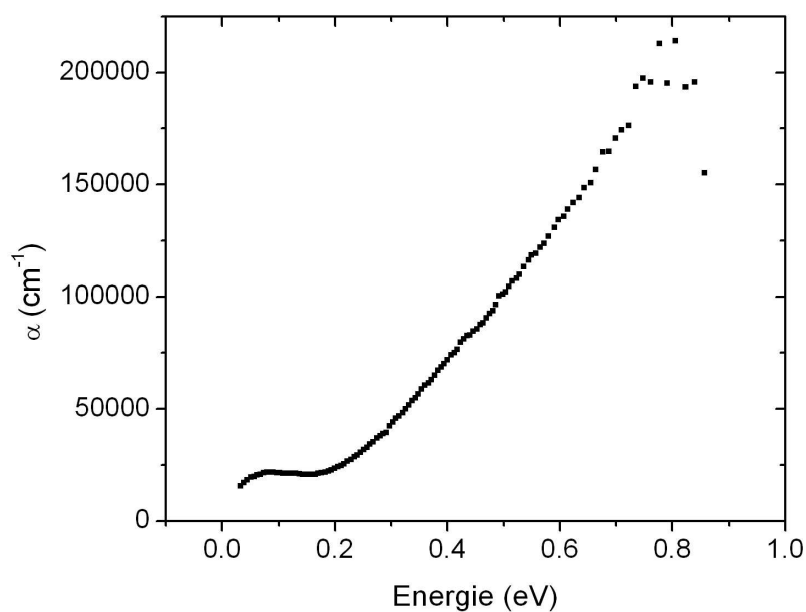


FIG. 3.38 – Coefficient d'absorption α recalculé à partir des pseudo-fonctions diélectriques (moyenne des trois inversions : 45°, 55° et 65°)

La figure 3.39 présente un exemple de telles exploitations pour le film n°2-1. Nous trouvons des valeurs de gap de 0,59 eV et 0,17 eV pour des transitions directe et indirecte, respectivement. Les erreurs sur les valeurs de gap peuvent être calculées à partir de la régression linéaire (1 meV). La forme des graphiques est similaire l'ensemble des échantillons.

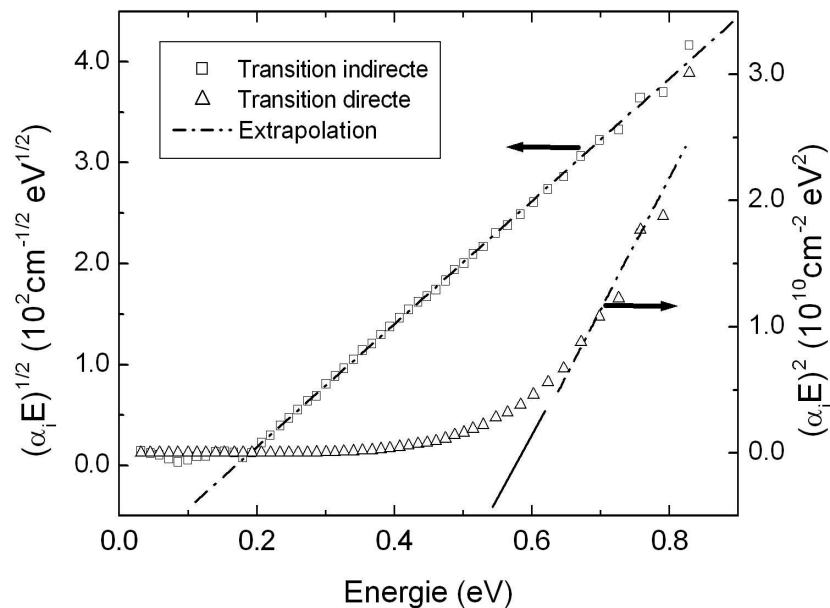


FIG. 3.39 – Détermination des gaps direct et indirect par extrapolations des courbes $\sqrt{\alpha_i E}$ et $(\alpha_i E)^2$ où α_i est le coefficient d'absorption interbande et E l'énergie pour le film de Bi_2Te_3 n°2-1.

La valeur moyenne observée de 0,17 eV pour un gap indirect est plus proche de la valeur de 0,11 eV déterminée par la loi de dispersion de de Tauc-Lorentz au paragraphe précédent que celle observée pour un gap indirect. Par ailleurs, il est clair d'après la figure 3.39 (a) que le terme $\sqrt{\alpha_i E}$ est linéairement plus dépendant de l'énergie que le terme $(\alpha_i E)^2$. A partir de ces résultats, la transition interbande est probablement de type indirect. Nous ne disposons actuellement pas d'autres éléments expérimentaux ou théoriques concernant la structure de bandes de films électrodéposés de Bi_2Te_3 pour justifier plus avant ce fait.

Cependant, revenons un instant sur les valeurs élevées de la littérature, en particulier la valeur de 0,65 eV déterminée par Morsy *et al.*. Ces derniers ont considéré une transition interbande de type direct et leur valeur de 0,65 est compatible avec notre valeur de 0,59 eV déterminée dans le même cas. Aucune réponse définitive n'est proposée dans la littérature concernant cette controverse.

Une hypothèse à envisager est peut-être l'évolution très fine de la structure de bandes lorsque le pourcentage en bismuth diminue, même pour de très faibles variations. Un tel phénomène a été observé par Lenoir [187] pour différentes compositions d'antimoine dans l'alliage $Bi_{1-x}Sb_x$ (gap indirect pour $0,07 < x < 0,09$ et $0,16 < x < 0,22$, gap direct pour $0,09 < x < 0,16$).

3.3.4.3 Bilan

Le tableau 3.14 récapitule les valeurs obtenues pour les deux méthodes. Les valeurs de gaps déterminées par la méthode graphique sont systématiquement supérieures d'au-moins 50% en moyenne à celles provenant de l'ajustement du modèle IR2. Cet écart a priori important est à relativiser du fait de la très faible valeur du gap de Bi_2Te_3 . Ainsi nos différentes valeurs (0,11 à 0,17 eV selon la méthode) restent tout à fait cohérentes avec les valeurs de la littérature issues de calculs théoriques, d'échantillons massifs et de films minces.

Echantillon	Teneur en Bi*	Gap TL	Gap T2I	Echantillon	Teneur en Bi*	Gap TL	Gap T2I
1-3	1,91	0,069	0,199	2-2	2,08	0,112	0,164
1-4	1,91	0,087	0,170	2-3	2,17	0,111	0,166
1-5	2,17	0,103	0,168	2-4	2,05	0,106	0,175
1-6	2,19	0,108	0,169	2-5	2,14	0,117	0,164
1-7	1,86	0,113	0,197	2-6	2,06	0,110	0,161
1-8	1,84	0,106	0,184	3-1	1,95	0,112	0,170
2-1	2,02	0,112	0,169	3-2	1,95	0,120	0,168

TAB. 3.14 – Valeurs numériques des gaps en électron-volts déterminés par la relation de Tauc-Lorentz (colonne TL, modèle IR2) et par méthode graphique dans le cas d'une transition interbande indirecte (colonne T2I). *composition atomique

Pour terminer, signalons que l'aspect du film électrodéposé de tellure de bismuth est en adéquation avec l'amplitude de son gap. En effet, la longueur d'onde minimale que les semi-conducteurs peuvent absorber dépend de la largeur de la bande interdite [192]. Si celle-ci est inférieure à l'énergie de la composante la moins énergétique du visible (soit le rouge à 1,55 eV), toute la lumière visible est absorbée et le semi-conducteur a un aspect métallique (comme Si) ou noir (comme CdSe) suivant la vitesse de réémission des photons. Un aspect gris métallique est bien vérifié pour les films de Bi_2Te_3 (Figure 3.40).



FIG. 3.40 – Photographie d'un quartz de microbalance Maxtek en or recouvert d'un film de Bi_2Te_3

3.3.5 Détermination optique des constantes diélectriques haute et basse fréquences

3.3.5.1 Problématique

Afin de compléter la connaissance fondamentale des données optiques concernant les films électrodéposés de tellure de bismuth, il peut être utile de calculer, ou du moins d'estimer, les valeurs particulières de la fonction diélectrique (à 300 K) :

- la constante diélectrique haute fréquence (H.F.) notée $\varepsilon_{rel}(HF)$
- la constante diélectrique basse fréquence (B.F.) notée $\varepsilon_{rel}(BF)$

En effet, ces dernières valeurs peuvent servir dans l'exploitation d'autres caractérisations de ces films notamment par impédance électrochimique.

3.3.5.2 Calcul de la constante HF

Deux déterminations de cette grandeur peuvent être faites à partir des données optiques.

Modèle de Spitzer et Fan Ce modèle décrit la contribution de la susceptibilité électrique des porteurs libres à la partie réelle de la fonction diélectrique d'un matériau [74]. R. Sehr et L.R. Testardi l'ont appliqué à un cristal de Bi_2Te_3 pour des mesures optiques IR à des longueurs d'onde supérieures à la limite d'absorption de Bi_2Te_3 [73].

La formule de Spitzer et Fan [74] fait apparaître la concentration en porteurs N et la masse effective m^* :

$$\varepsilon = \varepsilon_{rel}(HF) - \frac{Ne^2\lambda^2}{4\pi^2c^2\varepsilon_0m^*} \quad (3.11)$$

Dans ce cas, le tracé de la partie réelle en fonction du carré de la longueur d'onde doit donner une droite, l'ordonnée à l'origine fournissant la valeur de $\varepsilon_{rel}(HF)$.

Le modèle est appliqué aux données IR d'un film stoechiométrique. La figure 3.41 (a) présente la zone de validité du modèle. L'extrapolation à l'axe des ordonnées fournit une valeur de $\varepsilon_{rel}(HF)=33-34$ qui est légèrement inférieure à la littérature (50-85 à 300 K).

Modèle de Walton et Moss Une variante au modèle de Spitzer et Fan est d'appliquer, en-dessous de la limite d'absorption cette fois, le modèle de Walton et Moss comme l'ont fait Morsy *et al.* [79] sur des films minces thermiquement déposés de tellure de bismuth. En effet, selon Walton et Moss, les propriétés HF d'un matériau peuvent être représentées par un oscillateur simple à une longueur d'onde infinie. L'exploitation de ce modèle conduit à tracer la droite :

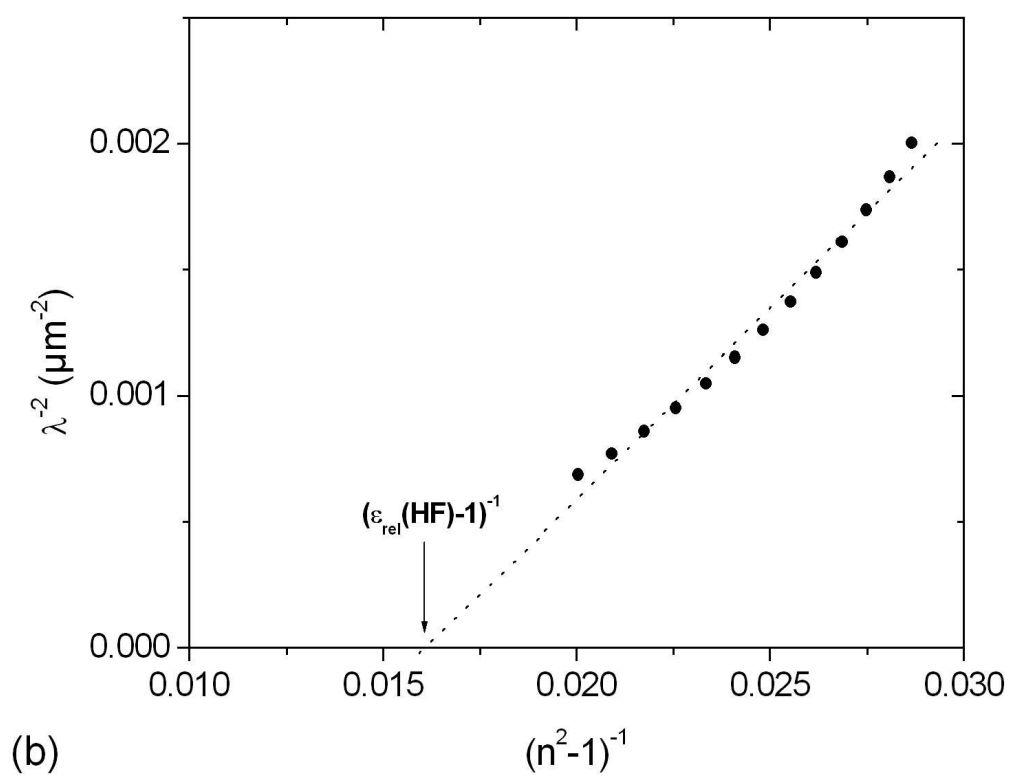
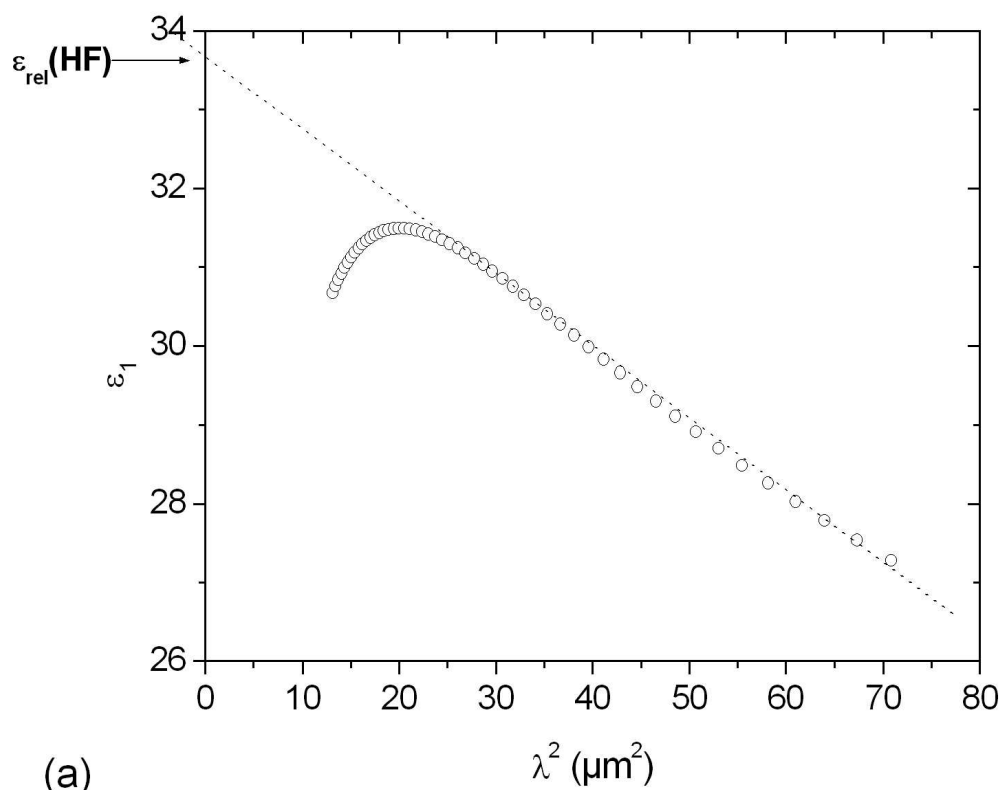


FIG. 3.41 – Détermination de la constante diélectrique haute fréquence : (a) Modèle de Spitzer et Fan (b) Modèle de Walton et Moss

$$1/\lambda^2 = f(n^2 - 1)^{-1} \quad (3.12)$$

Une extrapolation permet de déterminer $(n_\infty^2 - 1)^{-1}$ et $n_\infty^2 = \varepsilon_{rel}(HF)$ par intersection avec l'axe des abscisses.

Le modèle est appliqué aux données IR d'un film stoechiométrique. La figure 3.41 (b) présente la zone de validité du modèle. L'extrapolation fournit une valeur de $\varepsilon_{rel}(HF)=63$. Cette valeur est plus en adéquation avec la littérature et en particulier avec la détermination faite par Morsy avec cette méthode sur des films minces (58).

3.3.5.3 Calcul de la constante BF

Aucun calcul direct n'est ici possible pour la constante BF puisque les mesures optiques sont réalisées dans une gamme énergétique très éloignée des "basses" fréquences (§ 1.2.1.4). Néanmoins, des estimations de $\varepsilon_{rel}(BF)$ basées sur les valeurs calculées précédemment de $\varepsilon_{rel}(HF)$ sont possibles.

Tout d'abord, en considérant la formule (1.24) proposée par Unkelbach *et al.*[77] :

$$\varepsilon_{rel}(BF) = \varepsilon_{rel}(HF) + \sum_{s=1}^2 \Delta\varepsilon_s$$

en substituant à $\varepsilon_{rel}(HF)$ notre valeur la plus plausible, soit 63, nous obtenons dans ce cas une valeur de $\varepsilon_{rel}(BF) = 343 \pm 50$.

D'autre part, nous pouvons appliquer la formule de Szigetti (1.25) utilisée par Richter *et al.* [14] qui relie la fréquence de vibration transversale ω_{TO} du mode IR E_u^2 à sa fréquence de vibration longitudinale déterminée par le modèle de Jenkins ω_{LO} :

$$\varepsilon_{rel}(HF) = \left(\frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2} \right) \times (\varepsilon_{rel}(BF) + 2) - 2$$

En tenant compte des valeurs de Richter pour ω_{TO} , de Jenkins pour ω_{LO} et en considérant $\varepsilon_{rel}(HF)=63$ nous obtenons $\varepsilon_{rel}(BF)=218$.

En dehors de ces données optiques, une valeur de $\varepsilon_{rel}(BF)$ de nos films devrait être accessible en combinant une mesure d'impédance électrochimique et d'effet Hall (cf. prochaine section).

Il est intéressant de rappeler que, compte tenu de la forte anisotropie des cristaux de Bi_2Te_3 , des valeurs tabulées dans la littérature existent pour les deux orientations (parallèle et perpendiculaire à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique) à 15 et 300 K (Tableau 3.15).

300 K	15 K	Orientation
360 ± 50 [77]	290 [14]	$\vec{E} \perp \vec{c}$
-	75[14]	$\vec{E} // \vec{c}$

TAB. 3.15 – Valeurs de la constante diélectrique basse fréquence $\varepsilon_{rel}(BF)$.

Seule la valeur de $\varepsilon_{rel}(BF, //c)$ à 300 K n'est donc pas connue. A 15 K, le ratio $\varepsilon_{rel}(BF, \perp c)/\varepsilon_{rel}(BF, //c)$ est de 3,87. En considérant un écart similaire à 300K, on peut estimer $\varepsilon_{rel}(BF, //c)$ à 93. Dans tous les cas, du fait de la nature polycristalline de nos films et de leur isotropie optique, nos films présentent sans doute une valeur intermédiaire entre les deux orientations (93 et 360). Nous reviendrons sur cette constante basse fréquence dans la prochaine section car elle sera déterminante pour accéder à la concentration en porteurs des films via le diagramme de Mott-Schottky.

3.3.5.4 Bilan

Le tableau 3.16 récapitule les valeurs plausibles pour les constantes HF et BF à 300 K des films électro-déposés de tellure de bismuth déterminées à partir des mesures optiques.

Constante	$\varepsilon_{rel}(HF)$	$\varepsilon_{rel}(BF)$
Valeur	63	218

TAB. 3.16 – Constantes diélectriques haute et basse fréquence d'un film électrodéposé stoechiométrique déterminées par mesures optiques

3.3.6 Modes de résonance

3.3.6.1 Infrarouge

Concernant les modes optiquement actifs en IR, l'étude ellipsométrique IR menée (jusqu'à environ 33 μm) ne permet pas de les approcher. En effet, le tableau 3.17 rappelle les valeurs théoriques des modes de résonance IR A_{1u}^i et E_u^i ($i=1,2$). Seule une étude dans l'IR lointain pourrait les révéler (*ellipsométrie térahertz*). Aucun résultat concernant les modes de résonance IR de films électrodéposés de Bi_2Te_3 n'a donc été obtenu dans ce travail.

Mode	cm^{-1}	μm	meV
A_{1u}^1	141	71	17,5
E_u^1	116,4	86	14,4
A_{1u}^2	93,5	107	11,6
E_u^2	84,6	118	10,5

TAB. 3.17 – Valeurs théoriques des modes de résonance IR de Bi_2Te_3 en cm^{-1} , μm et meV

3.3.6.2 Raman

Certains modes de résonance Raman ont pu être observés pour les films électrodéposés de Bi_2Te_3 étudiés dans ce travail par micro-Raman. Une étude de reproductibilité a pu être menée sur cinq films identiques.

Les spectres Raman de tous les échantillons analysés présentent une série de cinq pics. L'intensité Raman (en unités arbitraires) est représentée en fonction du nombre d'onde Raman pour un échantillon type à la figure 3.42.

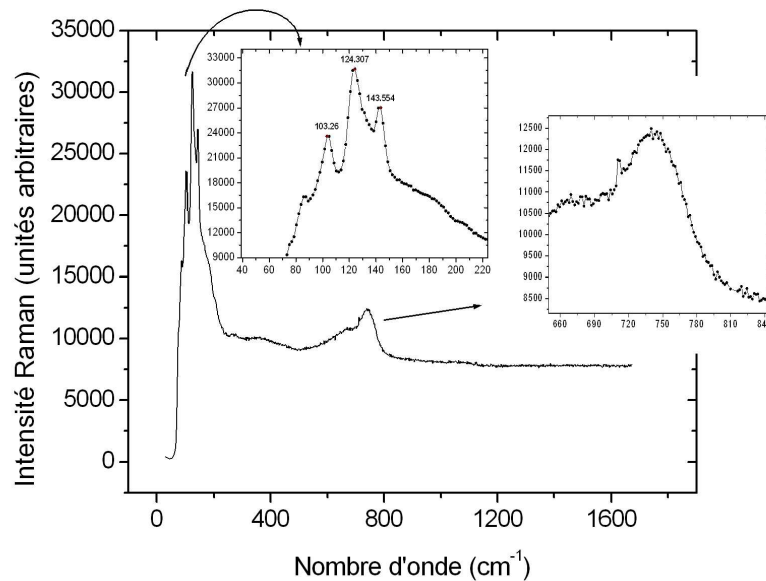


FIG. 3.42 – Spectre micro-Raman d'un film électrodéposé de Bi_2Te_3 à 293 K (configuration : $z(,)z$)

La comparaison des spectres obtenus avec la littérature (paragraphe 1.3) permet d'indiquer deux pics caractéristiques de Bi_2Te_3 . Le pic d'intensité maximale centré à $124 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ peut être attribué au mode E_g^2 tandis que celui centré à $140 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ est attribuable au mode A_{1g}^2 .

Les pics situés à 84 et 103 cm^{-1} ne correspondent pas au matériau analysé mais à des artefacts systématiques dûs au décrochage pour des valeurs inférieures à 100 cm^{-1} (filtre Notch).

Enfin, un pic plus étalé centré à $737 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, présente des similitudes avec le pic attribué au mode *plasmon-LO-phonon* d'un film épitaxié de Sb_2Te_3 par Richter *et al.* En effet, ces derniers ont étudié la dispersion et l'anisotropie des modes plasmons du composé Sb_2Te_3 . Des similitudes dans les spectres de réflectométrie IR et de spectroscopie Raman ont permis de mettre en évidence un mode de type plasmon-LO-phonon (PLP) noté Ω_3 qui se manifeste par un pic centré autour de 1000 cm^{-1} dans le spectre Raman (Figure 3.43).

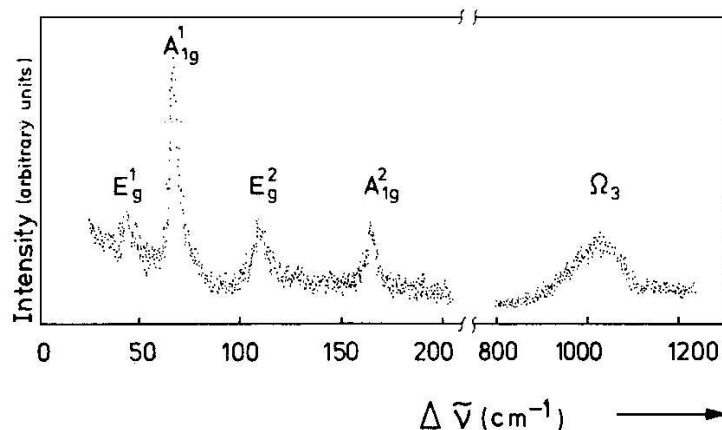


FIG. 3.43 – Spectre Raman de Sb_2Te_3 à 20 K (configuration : $z(x, x)\bar{z}$) [89]

Ainsi, seule la moitié des modes de résonance attendus a été observée et, par conséquent, il nous est apparu impossible de remonter à plus d'informations par microspectroscopie Raman.

3.4 Impédance électrochimique

L'objet de cette section concerne la mise en place du diagramme de Mott-Schottky (MS) pour la caractérisation de films électrodéposés de tellure de bismuth.

Cette méthode, caractérisant l'interface semi-conducteur | électrolyte, doit permettre de déterminer le type de porteurs de charge du semi-conducteur examiné ainsi que la détermination de ses paramètres électroniques : le produit $N\varepsilon_{rel}(BF)$ et le potentiel de bande plate.

Comme le tellure de bismuth peut avoir un type de porteurs de charge différent suivant sa composition, nous avons décidé de tester préalablement la technique des diagrammes de MS à un matériau de référence. Notre choix s'est porté sur Sb_2Te_3 , semi-conducteur p membre de la famille des chalcogénures V_2VI_3 , qui peut être synthétisé par électrodéposition.

3.4.1 Etude de Sb_2Te_3

3.4.1.1 Conditions d'étude

Conditions d'électrodéposition Le protocole de synthèse retenu est celui proposé par Delfrari en mode potentiostatique : [104]

- Electrolyte : $|Sb| = |Te| = 10^{-2}M$ en milieu acide perchlorique 1 M / acide tartrique 0,1 M
- Potentiel imposé : -170 mV/ECS
- Substrat : Au (quartz Maxtek, Inc.)

Un dépôt d'une durée égale à une heure permet de déposer un film d'épaisseur voisine de $3 \mu\text{m}$. Le film obtenu a certes un aspect métallique mais aussi un peu laiteux. Le film est rincé et séché comme pour les électrodépôts de Bi_2Te_3 avant d'être remis en solution pour les mesures de SIE.

Choix de l'électrolyte L'utilisation de diagrammes de MS par voie électrochimique a été réalisée sur un grand nombre de composés avec presque autant d'électrolytes différents. Ainsi suivant la nature du matériau, les conditions chimiques nécessaires à sa stabilité [163, 193] ou encore la recherche d'un potentiel de référence pour étudier son interface sont autant de facteurs responsables de la diversité des électrolytes utilisés [165, 194].

Notre principale motivation était de retenir une solution proche du milieu électrolytique de dépôt en terme de stabilité vis à vis du film de Sb_2Te_3 , à savoir un milieu aqueux de pH égal à 1. Nous avons choisi une solution tampon : un mélange équimolaire d'acide perchlorique et de perchlorate de sodium (0,1 M). La possibilité d'obtenir des électrodépôts de Sb_2Te_3 et de Bi_2Te_3 en milieu perchlorique/tartrique a influencé ce choix [104].

Choix du domaine de potentiels d'étude Une voltampérométrie cyclique a été réalisée sur le film de tellure d'antimoine avec une vitesse de balayage de 1 mV/s dans le but d'étudier sa réactivité en présence de l'électrolyte choisi. Un dégazage à l'argon est réalisé au préalable pendant 20 minutes puis un balayage en potentiel a été effectué à partir du potentiel libre (100 mV/ECS). La courbe intensité-potential ainsi obtenue est donnée à la figure 3.44. En dehors du mur de réduction, aucun signal significatif n'est observé dans la zone cathodique. L'exploration anodique montre la présence de pics d'oxydation au-delà de 300 mV/ECS correspondant à l'oxydation du composé. Ce voltampérogramme démontre qu'aucune réactivité notable n'est à signaler dans la zone $-500 < V(\text{mV/ECS}) < 300$.

Choix de la fréquence d'étude Un autre paramètre est la fréquence à laquelle le balayage en potentiel V est effectué. Un phénomène de dispersion peut être observé suivant les fréquences de travail employées. Différentes explications existent à ce sujet dans la littérature (cf. § 2.3.4.2). Il semble que bien souvent il existe une part d'arbitraire dans le choix de la fréquence retenue le rendant d'autant plus problématique.

Afin de nous guider vers le choix final de la fréquence de travail, nous avons réalisé un spectre d'impédance électrochimique pour différents potentiels dans l'intervalle $-500 < V(\text{mV/ECS}) < 300$. La figure 3.45 montre le diagramme de Nyquist obtenu pour un film de Sb_2Te_3 (d'épaisseur $3 \mu\text{m}$) pour des fréquences comprises entre 100 Hz et 30 kHz. L'amplitude du signal a été fixée à 5 mV de manière à obtenir un bon rapport Signal/Bruit tout en étant dans le domaine de linéarité.

Il ressort de ce diagramme une allure proche de celle prédite pour le cas d'une électrode idéalement polarisable. D'autre part, à partir de 3 kHz, les impédances n'évoluent plus que par moins d'un dixième

d'ohm. Différents essais de diagrammes MS ont été réalisés entre 3 kHz et 30 kHz. Il apparaît que les mesures à 10 kHz semblent les moins dispersées. Nous retenons donc cette fréquence pour la suite de l'étude.

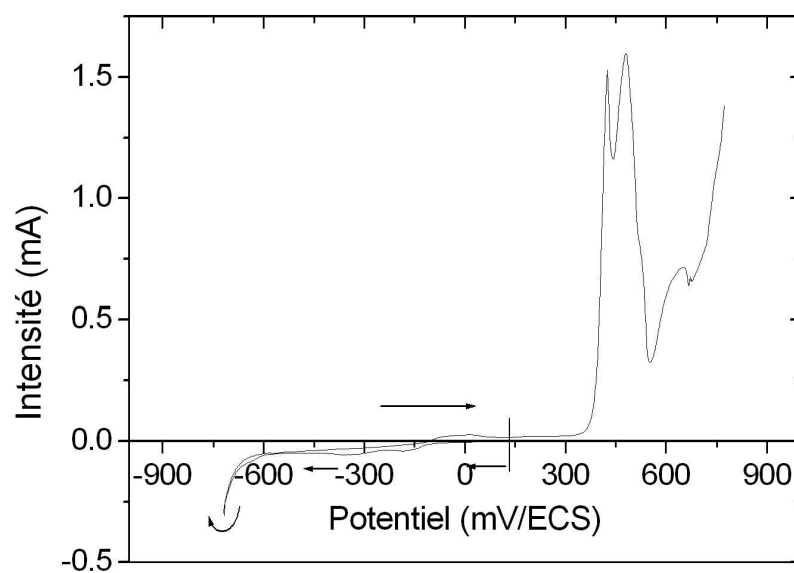


FIG. 3.44 – Voltampérométrie cyclique d'un film de Sb_2Te_3 sur substrat d'or dans une solution de $HClO_4/NaClO_4$ 0,1 M (Vitesse de balayage : 1 mV/s, sous argon)

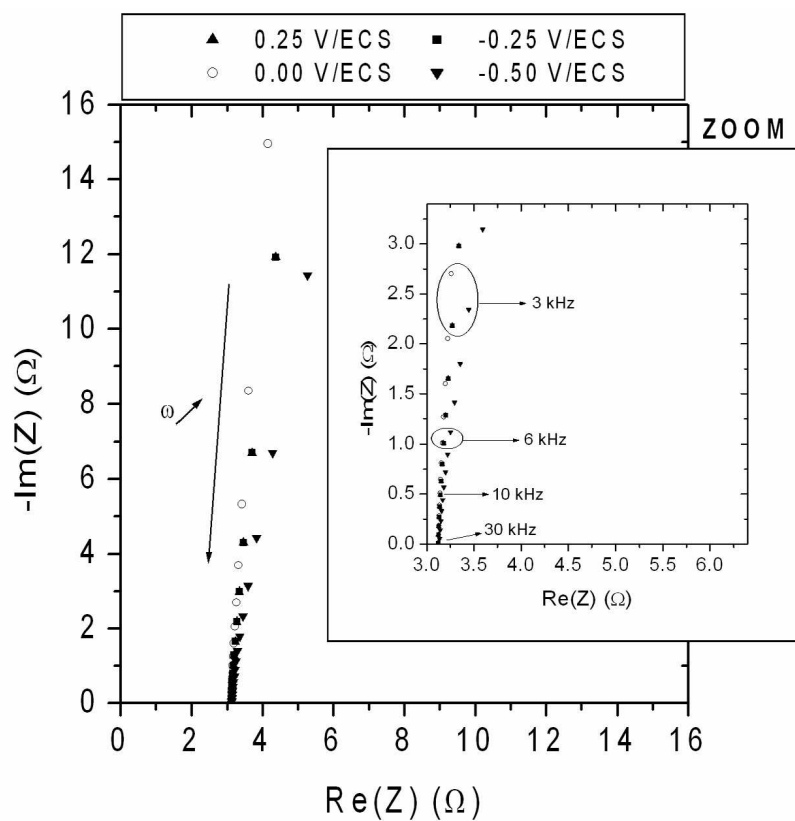


FIG. 3.45 – Diagramme de Nyquist d'un film de Sb_2Te_3 réalisés en milieu $HClO_4/NaClO_4$ pour quatre potentiels (fréquence ω croissante de 100 Hz à 30 kHz)

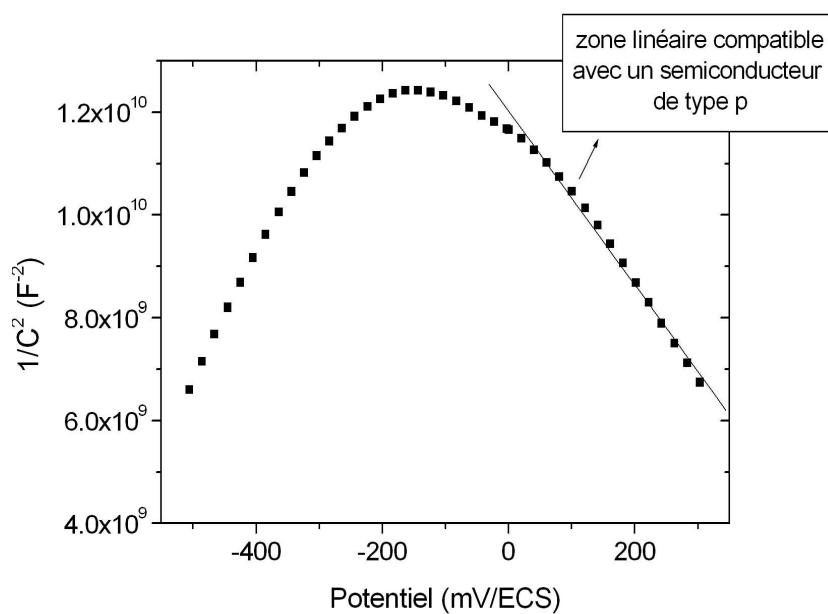


FIG. 3.46 – Diagramme de Mott-Schottky d'un film de Sb_2Te_3 réalisé en milieu $HClO_4/NaClO_4$ (10 kHz ; 5 mV ; potentiel de départ : -500 mV/ECS)

3.4.1.2 Diagramme de Mott-Schottky

Dans ces conditions, un diagramme de MS est tracé à partir de mesures d'impédance réalisées à 10 kHz en réalisant un balayage allant de -500 mV/ECS à +300 mV/ECS (Figure 3.46). Le modèle décrit dans le chapitre 3 permet d'extraire les valeurs du carré inverse de la capacité de charge d'espace notée ici C. Il apparaît clairement une zone linéaire négative pour des potentiels croissants compatible avec un semi-conducteur de type p, cette zone s'étendant de 0 à environ 300 mV/ECS.

Exploitation Ce segment est compatible avec un semi-conducteur de type p et suit ainsi l'équation :

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{eN\epsilon_{rel}(BF)\epsilon_0S^2} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.13)$$

Nous pouvons donc déterminer :

- le produit $N\epsilon_{rel}(BF) = 4,15 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ soit $N \simeq 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ en considérant $\epsilon_{rel}(BF) = 600$ [195];
- le potentiel de bande plate $V_{BP} = 0,65 \text{ V/ECS}$ (en corrigeant la valeur à 20°C) à partir de l'intersection avec l'axe des abscisses.

Nous pouvons comparer ces résultats avec les propriétés thermoélectriques de composés de type Sb_2Te_3 , électrodéposés sur inox et sur or [104]. Ce composé étant amorphe après synthèse, une cristallisation est nécessaire. Le tableau 3.18 présente les valeurs ainsi obtenues après un recuit de 1 heure effectué à 200°C (inox) et de 1 heure à 480°C (or). Leur conductivité est de type p avant et après recuit comme le montre le signe positif du coefficient Seebeck.

	Inox	Au
Coefficient Seebeck ($\mu\text{V}/\text{K}$)	+76	+40
Résistivité électrique ($\mu\Omega.m$)	648	6
Concentration en porteurs (cm^{-3})	$2,1 \times 10^{19}$	$6,8 \times 10^{19}$
Mobilité des porteurs ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	4,7	160,4

TAB. 3.18 – Valeurs thermoélectriques obtenues pour le composé Sb_2Te_3 , électrodéposé à -170 mV/ECS sur inox et or après recuit (d'après [104])

La valeur de concentration en porteurs déterminée par le diagramme de MS est donc plus faible d'un ordre de grandeur par rapport aux valeurs de Delfrari. Cet écart est possible en considérant l'influence du recuit. De plus, il faut noter l'utilisation d'une constante de la littérature élevée pour accéder à la valeur de N : la valeur de la constante diélectrique basse fréquence $\epsilon_{rel}(BF)$. Seule valeur disponible à 300K, cette valeur est élevée par rapport à Bi_2Te_3 et correspond à une orientation précise d'un lingot ($\vec{E} \perp \vec{c}$). Ainsi la valeur de N passe par exemple à $1,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ en diminuant de moitié cette constante.

Bilan L'étude du tellure d'antimoine a défini des conditions opératoires (électrolyte, potentiels, fréquence) pour l'obtention de diagramme de MS confirmant le type de porteurs de ce matériau. Ces résultats vont nous permettre d'étudier le cas des composés de type Bi_2Te_3 .

3.4.2 Etude de Bi_2Te_3

3.4.2.1 Films analysés

Quatre quartz en or sont utilisés pour cette étude. Pour chaque quartz, les étapes suivantes sont effectuées :

1. Dépôt d'un film présentant un excès en tellure en milieu nitrique,
2. Caractérisation par SIE en milieu $HClO_4/NaClO_4$,
3. Redissolution anodique du film, nettoyage de la surface du quartz,
4. Dépôt d'un film stoechiométrique en milieu nitrique,
5. Caractérisation par SIE en milieu $HClO_4/NaClO_4$,
6. Redissolution anodique du film, nettoyage de la surface du quartz,
7. Dépôt d'un film présentant un excès en bismuth en milieu nitrique,
8. Caractérisation par SIE en milieu $HClO_4/NaClO_4$,
9. Redissolution anodique du film, nettoyage de la surface du quartz.

Le tableau 3.19 récapitule les conditions électrochimiques utilisées. Un dégazage est systématiquement réalisé avant le début des mesures d'impédance électrochimique (20 min sous Ar). La température de l'électrolyte est relevée à l'aide d'une thermosonde.

Série	Densité de courant (A/dm^2)	Temps (s)	Épaisseur* (μm)	Composition	Echantillons
MS1	-0,139	3723	3	$Bi_{1.8}Te_{3.2}$	x4
MS2	-0,200	2540	3	$Bi_{2.0}Te_{3.0}$	x4
MS3	-0,232	2143	3	$Bi_{2.2}Te_{2.8}$	x4

TAB. 3.19 – Conditions électrochimiques et caractéristiques des films électrodéposés dans l'étude des diagrammes de Mott-Schottky de Bi_2Te_3 (*selon la loi de Faraday)

3.4.2.2 Réactivité de Bi_2Te_3 dans l'électrolyte

Une voltampérométrie cyclique a été réalisée sur un film de tellure de bismuth en présence de cet électrolyte, avec une vitesse de balayage lente (1 mV/s). Un dégazage est toujours effectué au préalable pendant une vingtaine de minutes (Ar). Un balayage en potentiel a été réalisé à partir du potentiel libre (-75 mV/ECS) et la courbe intensité-potential obtenue est donnée à la figure 3.47. Le balayage cathodique

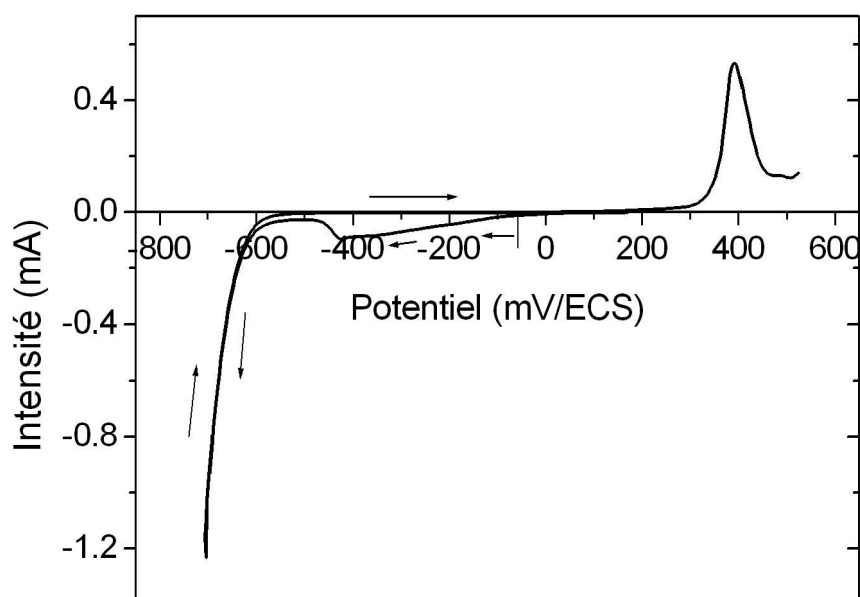


FIG. 3.47 – Comportement électrochimique d'un film de Bi_2Te_3 sur substrat d'or dans une solution de $HClO_4/NaClO_4$ 0,1 M (pH=1) par voltampérométrie cyclique (Vitesse de balayage : 1 mV/s, dégazage : Ar)

aller fait état d'un premier signal de réduction étalé entre -100 et -500 mV/ECS (intensité <0,1 mA) suivi du mur de réduction. Lors du balayage retour aucun courant notable n'est détecté. L'exploration anodique démontre la présence du pic d'oxydation du film vers 400 mV/ECS [97] juste avant l'arrêt du balayage (500 mV/ECS). Ainsi ce film ne montre aucune réactivité dans la zone $-550 < V(mV/ECS) < 250$ lors d'un balayage anodique. En se basant sur l'étude préliminaire de Sb_2Te_3 , nous avons donc choisi d'exploiter les diagrammes de MS dans la zone de potentiels 0-250 mV/ECS.

3.4.2.3 Choix de la fréquence d'étude

De manière analogue à Sb_2Te_3 , nous avons réalisé un spectre d'impédance électrochimique d'un film de Bi_2Te_3 (d'épaisseur 3 μm) dans $HClO_4/NaClO_4$ pour des fréquences comprises entre 100 Hz et 30 kHz à 100 mV/ECS (Figure 3.48). Il ressort de ce diagramme que la fréquence de 10 kHz semble une nouvelle fois adaptée à l'établissement d'un diagramme de MS.

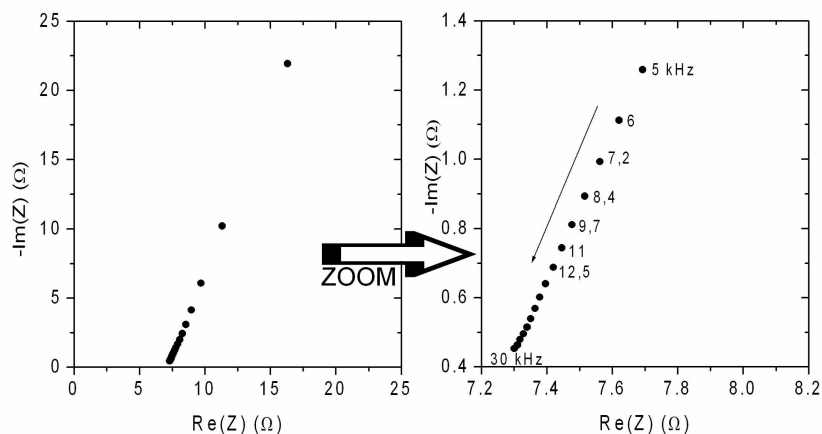


FIG. 3.48 – Diagramme de Nyquist d'un film de Bi_2Te_3 réalisés en milieu $HClO_4/NaClO_4$ à 100 mV/ECS (fréquence croissante de 100 Hz à 30 kHz)

3.4.2.4 Allure des diagrammes

Quatre diagrammes de MS sont obtenus pour chacune des compositions étudiées sur quatre quartz d'or différents. La figure 3.49 rassemble les diagrammes de MS obtenus sur un des quartz. La tendance observée se confirme pour les autres quartz.

Pour les différents quartz, nous avons certes des allures semblables de $C^{-2}(V)$ en fonction de la composition mais décalées les unes par rapport aux autres. Les différentes mesures présentent des parties linéaires de pentes reproductibles. Ainsi, l'état de surface initial de l'or semble jouer un rôle dans les valeurs obtenues de capacités. Autrement dit, des mesures effectuées sur un même substrat montrent que des films de compositions variées ($Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$, $-0,2 < x < 0,2$) sont systématiquement discernables.

En examinant plus en détails la figure 3.49 (flèches), un petit épaulement apparaît dans le tracé de $C^{-2}(V)$ pour un enrichissement croissant du film en bismuth entre -200 et -100 mV/ECS :

- pour une composition $Bi_{1,8}Te_{3,2}$ riche en tellure (64% at.), théoriquement de type n (>62,8%), le diagramme de MS devrait être une droite de pente positive ; ce comportement est bien observé sur le domaine balayé de -0,40 à 0,20 V/ECS.
- pour une composition stoechiométrique $Bi_{2,0}Te_{3,0}$, le composé ne comportant plus que 60% at. en Te devrait théoriquement déjà être de type p (<62,8%), et le signe de la pente du diagramme de MS devrait s'inverser. Nos résultats montrent un faible épaulement vers -200/-100mV/ECS amorçant un tronçon décroissant sur environ quelques dizaines de mV. Cependant la zone 0-0,20 V/ECS demeure linéaire avec un signe positif (type n).
- pour une composition $Bi_{2,2}Te_{2,8}$ riche en bismuth (56% at. de Te << 62,8%) le diagramme de MS devrait présenter une droite de pente négative significative d'un semi-conducteur de type p ; expé-

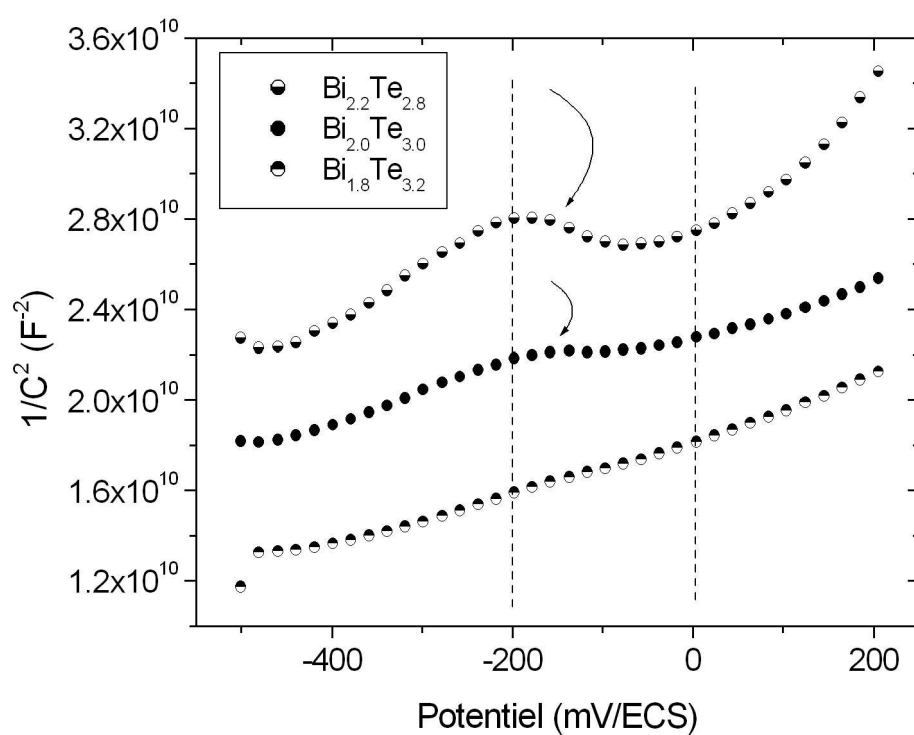


FIG. 3.49 – Diagrammes de Mott-Schottky de films de Bi_2Te_3 réalisés en milieu $HClO_4/NaClO_4$ (10 kHz ; 5 mV ; potentiel de départ : -500 V/ECS) : comparaison des trois compositions sur un même substrat (Quartz n°1).

rimentalement, une pente positive est toujours observée à partir de 0 V/ECS. Nous notons que le phénomène d'épaulement est accentué.

La présence progressive de cet épaulement suivant la teneur en tellure démontre un comportement électronique différent entre les trois compositions. Néanmoins, tous les échantillons présentent un comportement de type n. Un traitement thermique est certainement nécessaire pour changer le type de porteurs de charge. Malheureusement, il n'a pas été possible d'étudier l'influence du recuit sur le diagramme de MS de films binaires. Plusieurs écueils techniques sont en effet intervenus au cours des essais. Les conditions de recuit étant incompatibles avec les supports en quartz (1h à 380°C sous argon), nous avons vainement tenté de recuire des films obtenus sur des substrats en verre métallisé à l'or. A l'issue de chaque traitement thermique les électrodépôts n'étaient effectivement pas assez adhérents pour pouvoir les immerger dans un électrolyte.

3.4.2.5 Exploitation des données

Estimation de la valeur de $\varepsilon_{rel}(BF)$ La pente du tracé $1/C^2 = f(V)$ permet d'obtenir non pas directement la concentration de porteurs de charge majoritaires N mais le produit $N\varepsilon_{rel}(BF)$. Il est nécessaire de préciser la valeur de $\varepsilon_{rel}(BF)$ sachant que nous disposons uniquement de celle obtenue pour un monocristal avec une orientation particulière à 300 K (360±50).

Afin d'accéder expérimentalement à cette valeur, nous avons réalisé sur des films de Bi_2Te_3 épais de 20 μm :

- tout d'abord des mesures de SIE permettant d'accéder au produit $N\varepsilon_{rel}(BF)$;
- ensuite des mesures d'effet Hall déterminant entre autres la concentration en porteurs de charge N . Pour ces mesures les films déposés sur substrat inox ont été décollés via un enrobage en résine époxy.

Les résultats sont indiqués au tableau 3.20 montrant une valeur de 226 pour $\varepsilon_{rel}(BF)$. Ce résultat est compatible avec l'estimation de 218 obtenue par mesures optiques (cf. § 3.3.5.3). Nous retiendrons donc cette valeur de 226 pour la suite de cette étude.

300K	Pente MS	$N\varepsilon_{rel}(BF)$	N	$\varepsilon_{rel}(BF)$
Valeurs	$3,23 \times 10^9 F^{-2} V^{-1}$	$2,35 \times 10^{22} cm^{-3}$	$1,04 \times 10^{20} cm^{-3}$	$226 \pm 16^*$

TAB. 3.20 – Constante diélectrique basse fréquence d'un film électrodéposé de Bi_2Te_3 déterminée par mesures combinées d'effet Hall et de Mott-Schottky (*erreur répercutée d'après l'erreur estimée sur la pente lors de l'extrapolation du diagramme de MS)

Densités de porteurs de charge Pour chacune des compositions $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$ étudiées ($-0,2 < x < 0,2$), le tableau 3.21 présente les valeurs des quatre produits $N\varepsilon_{rel}(BF)$ issus des pentes correspondantes ainsi

que les valeurs des concentrations en porteurs. Les valeurs moyennes de N sont également présentées avec les barres d'erreurs provenant de l'écart-type (Tableau 3.21). L'ensemble des résultats montre une densité de porteurs de charge de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} , valeur cohérente avec des échantillons massifs correspondants.

Description énergétique qualitative de l'interface Les extrapolations des droites avec l'axe des potentiels fournissent les valeurs de potentiel de bande plate V_{BP} . La figure 3.50 fait apparaître des valeurs dispersées. En outre, l'électrolyte utilisé ne contenant pas de système redox, son potentiel d'équilibre n'est pas défini. Ces deux éléments ne nous permettent pas de décrire les niveaux énergétiques de l'interface ainsi que la largeur de la couche de déplétion (cf. § 2.3.4.3).

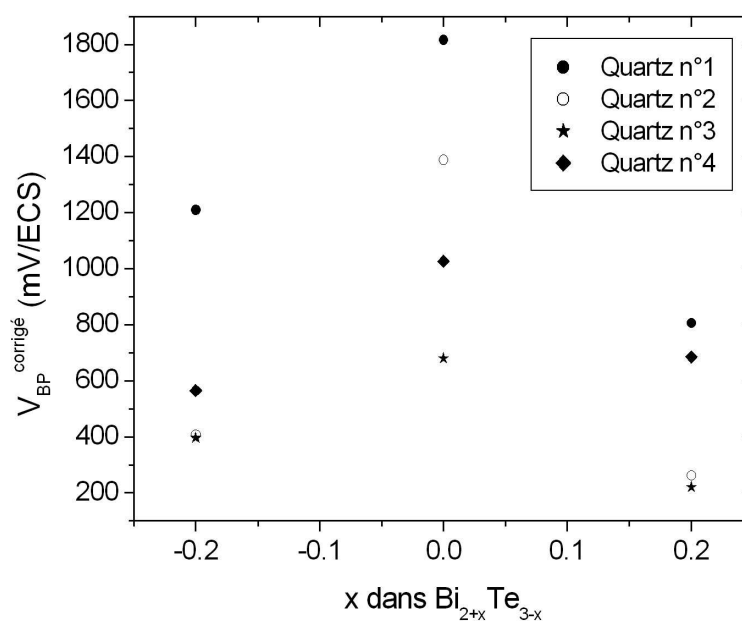


FIG. 3.50 – Potentiels de bande plate obtenus pour les films électrodéposés de $\text{Bi}_{2\pm x}\text{Te}_{3\mp x}$ (valeurs corrigées avec la température de l'électrolyte)

Composition	$Bi_{1.8}Te_{3.2}$				$Bi_{2.0}Te_{3.0}$				$Bi_{2.2}Te_{2.8}$			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Quartz n°												
$R_{MS}^2(y=A+Bx)$	0,995	0,985	0,997	0,992	0,995	0,988	0,989	0,961	0,984	0,988	0,988	0,974
B($10^8 F^{-2} V^{-1}$)	152	12,8	16,2	5,36	126	3,85	19,3	5,26	341	48,3	117	6,21
A ($10^8 F^{-2}$)	180	4,90	6,03	2,90	226	5,25	12,7	5,26	266	11,4	22,8	4,10
Type	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n
$N_{\varepsilon_{rel}}(BF)$ ($10^{22} cm^{-3}$)	0,493	5,86	4,62	14,0	0,596	19,5	3,889	14,3	0,221	1,55	0,642	12,1
N ($10^{20} cm^{-3}$)	0,22	2,6	2,1	6,2	0,26	8,6	1,7	6,3	0,097	0,69	0,28	5,4
Moyenne (cm^{-3})	$2,8 \times 10^{20}$				$4,2 \times 10^{20}$				$1,6 \times 10^{20}$			

TAB. 3.21 – Résultats numériques de l'exploitation des diagrammes de Mott-Schottky des films électro-déposés de $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$. Légende : Modélisation avec $y=A+Bx$ (coefficient de corrélation R_{MS}^2), $\varepsilon_{rel}(BF)=226$

3.5 Discussion des propriétés électroniques

Cette dernière section conclue le chapitre 4 consacré aux caractérisations de films électrodéposés Bi_2Te_3 . Il va s'agir de confronter les valeurs de paramètres électroniques obtenues par ellipsométrie spectroscopique infrarouge (ESIR, cf. § 3.3), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE, cf. § 3.4) et par des mesures complémentaires présentées dans cette section (résistivité électrique, effet Hall et coefficient Seebeck).

Nous avons donc réalisé des mesures additionnelles sur un banc combinant la mesure de résistivité par la méthode Van der Pauw et d'effet Hall ainsi qu'un second banc de mesure pour l'effet Seebeck. A partir de ces données et en les comparant celles obtenues par ESIR et SIE, il est alors possible de préciser les propriétés de transport de nos films.

3.5.1 Mesure d'effet Hall

Les mesures électriques sont directement réalisées sur les films électrodéposés sur les quartz en or Maxtek pour l'effet Hall via un support avec des pointes de mesures. Trois mesures sont réalisées par échantillon. La moyenne de ces mesures est présentée au tableau 3.22.

	$Bi_{1,8}Te_{3,2}$	$Bi_{2,0}Te_{3,0}$	$Bi_{2,2}Te_{2,8}$
Concentration en porteurs ($10^{20} cm^{-3}$)	$3,50 \pm 1,1$	$4,85 \pm 1,2$	$4,85 \pm 1,66$
Mobilité (cm^2/Vs)	$6,24 \pm 1,9$	$7,6 \pm 3,1$	$10,4 \pm 3,6$
Résistivité ($\mu\Omega.m$)	$13,8 \pm 0,03$	$15,3 \pm 0,03$	$13,54 \pm 0,03$
Concentration surfacique (cm^{-2})	$1,74 \pm 0,9$	$2,45 \pm 1,1$	$2,03 \pm 0,7$
Constante de Hall ($10^{-8} m^3/C$)	$-(1,78 \pm 0,42)$	$-(1,29 \pm 0,26)$	$-(1,29 \pm 0,33)$
Conductivité (S/cm)	724 ± 2	653 ± 1	738 ± 2

TAB. 3.22 – Résultats des mesures électriques (Van der Pauw et effet Hall) effectuées sur des films électrodéposés de $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$ à 293 K (épaisseurs de 4 μm)

3.5.2 Mesure d'effet Seebeck

La mesure du coefficient Seebeck a pu être effectuée uniquement sur des échantillons réalisés sur substrat de Bi_2Te_3 obtenu par cémentation. Pour cela, une couche de 100 nm de tellurure de bismuth a été déposée chimiquement sur un substrat de verre métallisé au nickel (Figure 3.51). Cette étape préalable de transformation provient des travaux de thèse de L. Scidone [196]. L'électrodéposition s'effectue ensuite de manière classique. Le tableau 3.23 présente les valeurs obtenues pour les trois composés types.

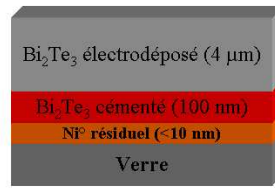


FIG. 3.51 – Coupe de l'échantillon analysé par la mesure d'effet Seebeck

T=293 K	$Bi_{1,8}Te_{3,2}$	$Bi_{2,0}Te_{3,0}$	$Bi_{2,2}Te_{2,8}$
Coefficient Seebeck S ($\mu V/K$)	-167	-115	-56
FP ($\mu W/K^2m$)	2021	864	232
ZT	0,59	0,25	0,068

TAB. 3.23 – Résultats des mesures d'effet Seebeck et calcul des facteurs de puissance ($FP = S^2/\rho$) et de mérite (ZT) pour des films électrodéposés de $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$ à 293 K

3.5.3 Bilan

Les trois campagnes précédentes ont donné lieu à l'évaluation de différents paramètres. Dans ce paragraphe, nous comparons les valeurs obtenues par les différentes méthodes et la littérature.

Résistivité

Concernant la résistivité, les valeurs s'étalent de 5 à 70 $\mu\Omega.m$ quels que soient les points (Figure 3.52). Globalement, les valeurs de nos films sont inférieures à celles de la bibliographie pour un lingot stoechiométrique référencé par Goldsmid ($\sim 70\mu\Omega.m$ [92]) mais sont bien cohérentes avec d'autres résultats sur des films polycristallins ([27, 97, 98]).

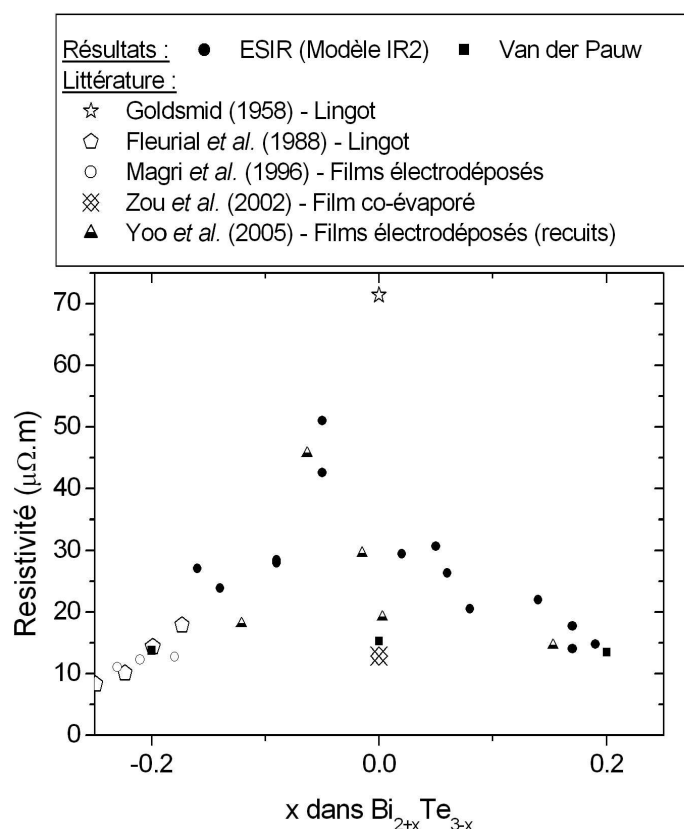


FIG. 3.52 – Evolution comparée de la résistivité pour différentes compositions de films électrodéposés de Bi_2Te_3 analysés par ellipsométrie spectroscopique infrarouge (ESIR, via le modèle IR2) et par des mesures électriques (Méthode 4 points)

Les mesures d'effet Hall et d'ESIR autour du composé stoechiométrique semblent divergentes puisque l'étude optique IR fait apparaître des valeurs cinq fois plus élevées que par effet Hall. Cette mesure par effet Hall est comparable à celles de la littérature pour des films polycristallins évaporés [27] ou électrodéposés [98] (recuits). Ce point est à modérer car malgré tout une tendance apparaît. Les valeurs de résistivité

montrent un maxima autour de la stoechiométrie et diminuent avec un excès ou un déficit de bismuth. Ainsi les points à $x=0,05$ (ESIR) confirment cette tendance.

Pour les points s'écartant fortement de la stoechiométrie ($x=\pm 0,2$) nos valeurs entre effet Hall, ESIR et la littérature sont cohérentes entre elles en particulier pour $x=-0,2$ où elles rejoignent des valeurs obtenues précédemment par Magri *et al.* pour des films électrodéposés dans des conditions similaires.

Estimation de ZT

Le signe des coefficients Seebeck confirme le type de conductivité n estimée par effet Hall et SIE quelle que soit la composition. Cependant, ce coefficient augmente avec la teneur en bismuth. A partir de la mesure de ces coefficients et des valeurs de résistivité ρ il est donc possible de déterminer directement le facteur de puissance $FP = S^2/\rho$ (Tableau 3.23). En prenant comme hypothèse une conductivité thermique de 1 W/mK [8] nous pouvons extrapoler le facteur de mérite Z et donc la valeur de ZT à température ambiante. Le composé $Bi_{1,8}Te_{3,2}$ possède ainsi une valeur satisfaisante ($ZT \simeq 0,6$) pour ce type de matériau. Le facteur de mérite décroît ensuite fortement avec la teneur en bismuth pour atteindre une très faible valeur ($0,06$) pour $Bi_{2,2}Te_{2,8}$. Cette évolution est corrélée à celle du coefficient Seebeck. Les mauvaises performances des semi-conducteurs ayant un excès de bismuth sont liées à leur type n qui devrait être théoriquement p pour cette composition. Un traitement thermique permettrait une recristallisation afin de changer la nature des porteurs de charge et donc d'améliorer ZT [197]. Cet effet a déjà été vérifié sur des électrodépôts de Bi_2Te_3 obtenus sur des précouches cémentées [196]. Du fait de la nature des substrats utilisés au cours de ce travail, aucun recuit n'a pu être envisagé.

Concentration et mobilité des porteurs de charge

Sur le graphique de la figure 3.53 est représentée l'évolution de N en fonction de la composition x . Mis à part à $x=0,2$, toutes les mesures sont cohérentes et montrent une augmentation de N avec une augmentation de la composition en bismuth. Cette évolution est en accord avec la bibliographie [4, 9, 97, 98].

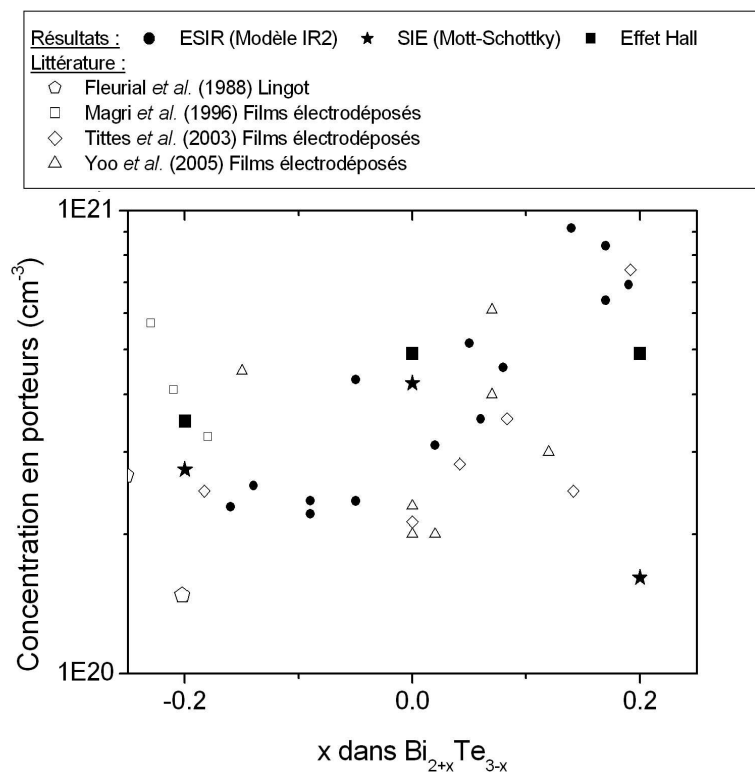


FIG. 3.53 – Evolution comparée de la concentration en porteurs N pour différentes compositions de films électrodéposés de Bi_2Te_3 par : spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE, via le diagramme de Mott-Schottky), par ellipsométrie spectroscopique infrarouge (ESIR, via le modèle IR2) et par des mesures électriques (effet Hall)

Pour la composition $Bi_{1.8}Te_{3.2}$, les mesures de SIE sont nettement inférieures à celles obtenues par les deux autres méthodes. Ce constat est lié avec l'allure singulière de la courbe $C^{-2}(V)$ à partir de laquelle a été extraite N . En effet, cette courbe présente une portion linéaire plus limitée que pour les deux autres compositions.

Enfin, la figure 3.54 présente les valeurs de mobilité obtenues par ESIR et effet Hall ainsi que des valeurs de la littérature. Encore une fois, nos données obtenues par optique sont en accord avec celles d'effet Hall. Nos valeurs sont nettement inférieures à celles de films électrodéposés recuits [98] et à celles de lingots [9]. Concernant ces derniers, il est à noter que des valeurs non représentées sur la figure de 1200 et 510 cm^2/Vs [8] sont données pour une orientation perpendiculaire à l'axe \vec{c} du cristal pour les électrons et les trous, respectivement. Nos valeurs sont par contre en accord avec Magri et al. [97] pour des films de nature identique et sans traitement thermique. Ces faibles valeurs de mobilités sont sans doute à mettre sur le compte des nombreux défauts et joints de grains présents dans les composés polycristallins. En effet, ces derniers engendrent un grand nombre de collisions électroniques ce qui diminue le libre parcours moyens des électrons et consécutivement μ et τ .

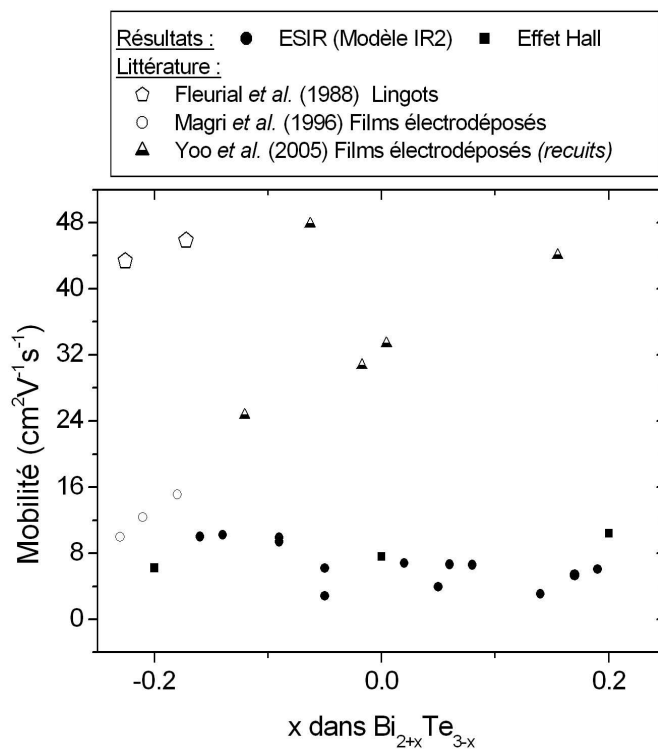


FIG. 3.54 – Evolution comparée de la mobilité pour différentes compositions de films électrodéposés de Bi_2Te_3 par ellipsométrie spectroscopique infrarouge (ESIR, via le modèle IR2) et par des mesures électriques (effet Hall).

3.6 Extension aux composés ternaires

Cette section est consacrée aux films électrodéposés de $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ et de $(Bi_{0,5}Sb_{1,5})Te_3$, compositions optimum pour une utilisation thermoélectrique à température ambiante. Les compositions retenues correspondent donc respectivement à 10 % molaire de Bi_2Se_3 et 75 % molaire de Sb_2Te_3 . Les tables donnant l'évolution des gaps pour des monocristaux de ternaires (Figures 1.19) indiquent une valeur commune de 0,20 eV.

A 300 K, le produit kT (où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue en K) est égal à 26 meV : le choix des compositions est ainsi conforme à la règle générale [2] stipulant que le gap optimum d'un matériau thermoélectrique à la température T est approximativement de 10 kT (kT représentant l'énergie thermique disponible à la température absolue donnée).

Seules les fonctions diélectriques dans le domaine de l'infrarouge ont été étudiées afin d'extraire les paramètres électroniques. Nous ne présentons pas les résultats du domaine du visible puisqu'aucun suivi de croissance de ces films n'a été réalisé.

3.6.1 Etude de $(Bi_{0,5}Sb_{1,5})Te_3$

A partir du travail de D. Delfrari, les conditions de synthèse en mode pulsé ont été employées avec les paramètres suivants : [104]

- substrat : quartz en or poli Maxtek, Inc.
- électrolyte initial : $(|Bi|+|Sb|)/|Te|=1$ et $|Sb|/|Bi|=8$, $|Te| = 10^{-2}M$, en milieu $HClO_4$ 1 M / $C_4H_6O_6$ 0,1 M ; nous avons ajouté de la gomme arabique pour diminuer la rugosité des films ($\sim 0,02$ % en masse)
- cycle de pulse : $T_{on}=5$ s, $T_{off}=5$ s, $J_a=0$ mA/cm² et $J_c=-4,15$ mA/cm² (4096 cycles pour une épaisseur de 5 μm)

Malgré l'ajout de tensioactif dans l'électrolyte, les échantillons présentent une piètre qualité réfléchissante comparativement à ceux du tellure de bismuth. Les analyses ont nécessité des temps d'intégration importants afin d'obtenir des spectres de qualité suffisante.

Seuls des spectres ellipsométriques présentant des oscillations ont pu être obtenus sur des films d'épaisseurs de 3, 7 et 12 microns comme le montre le spectre caractéristique de la figure 3.55 (échantillon de 12 μm).

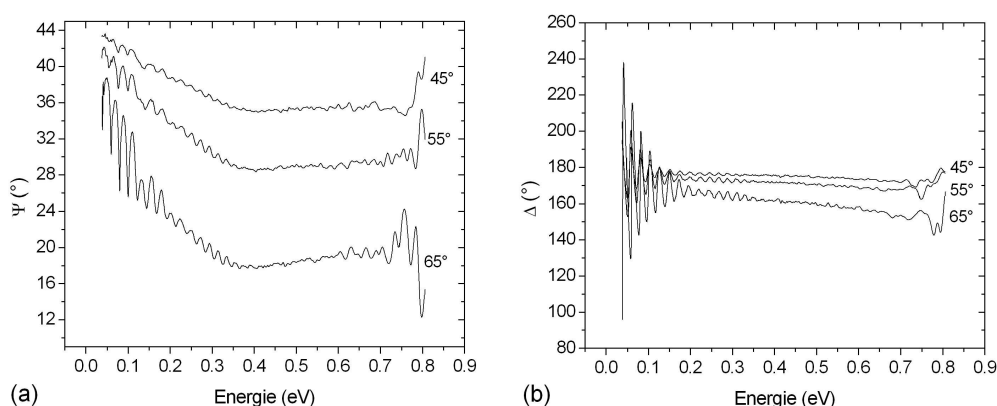


FIG. 3.55 – Spectres ellipsométriques expérimentaux d'un film électrodéposé de $(Bi_{0,5}Sb_{1,5})Te_3$ dans le NIR-MIR à multiple angle d'incidence (45° , 55° et 65° de haut en bas)

Aucune modélisation n'a abouti pour permettre la description de ces spectres. A partir des données bibliographiques l'épaisseur limite d'invisibilité du substrat a été estimée à plus de 30 microns suivant la longueur d'onde infrarouge. L'origine de ces oscillations est ainsi probablement due à des phénomènes d'interférences. Aussi des synthèses de films massifs d'épaisseur suffisante ont été réalisés (36 microns) afin de pouvoir les considérer comme matériau semi-infini. Leur état de surface n'a cependant pas permis d'obtenir un flux conséquent pour enregistrer le moindre spectre ellipsométrique. En conséquence, aucun résultat n'est présenté.

3.6.2 Etude de $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$

Proches des conditions de synthèse de Bi_2Te_3 , les films à base de sélénium présentent un état de surface de qualité comparable à celle du tellure de bismuth. Une étude complète par ellipsométrie infrarouge a ainsi pu être réalisée.

3.6.2.1 Films analysés

Les paramètres de synthèse sont basés sur les travaux de S. Michel conduisant à la composition de film $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$: [42]

- substrat : quartz en or poli Maxtek, Inc.
- électrolyte initial : $|Bi^{3+}| = 10^{-2}M$, $|Te^{IV}| = 0,6 \times 10^{-2}M$, $|Se^{IV}| = 0,65 \times 10^{-3}$ en milieu acide nitrique 1 M ; nous avons ajouté de la gomme arabique pour diminuer la rugosité des films ($\sim 0,02$ % en masse)
- densité de courant : $j = -0,11 A/dm^2$ (2617 s pour une épaisseur de $5 \mu m$)

Une étude de reproductibilité a été menée sur quatre échantillons identiques.

3.6.2.2 Isotropie optique

De manière analogue à Bi_2Te_3 un échantillon de $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ a été analysé par un ellipsomètre à Matrice de Mueller (MM-16). Plusieurs matrices sont obtenues pour différents azimuths. Toutes les matrices se superposent. Une de ces matrices est présentée à la figure 3.56.

Les huit éléments M_{ij} des deux blocs hors-diagonale de la matrice ($ij=13, 14, 23, 24, 31, 32, 41$ et 42) sont nuls aux erreurs expérimentales près. La matrice de Mueller obtenue a les caractéristiques d'un milieu isotrope. Ainsi l'orientation azimutale aléatoire des cristallites de $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ est optiquement équivalente à un matériau isotrope dans le cas de films électrodéposés de nature polycristalline. Tout comme Bi_2Te_3 , le recours à l'ellipsométrie généralisée est ici inutile.

3.6.2.3 Spectres ellipsométriques

Tous les échantillons présentent des spectres similaires. La figure 3.57 représente un spectre caractéristique pour l'un des échantillons analysés (#0711C). Nous pouvons noter que leur allures sont similaires à celles obtenues pour Bi_2Te_3 .

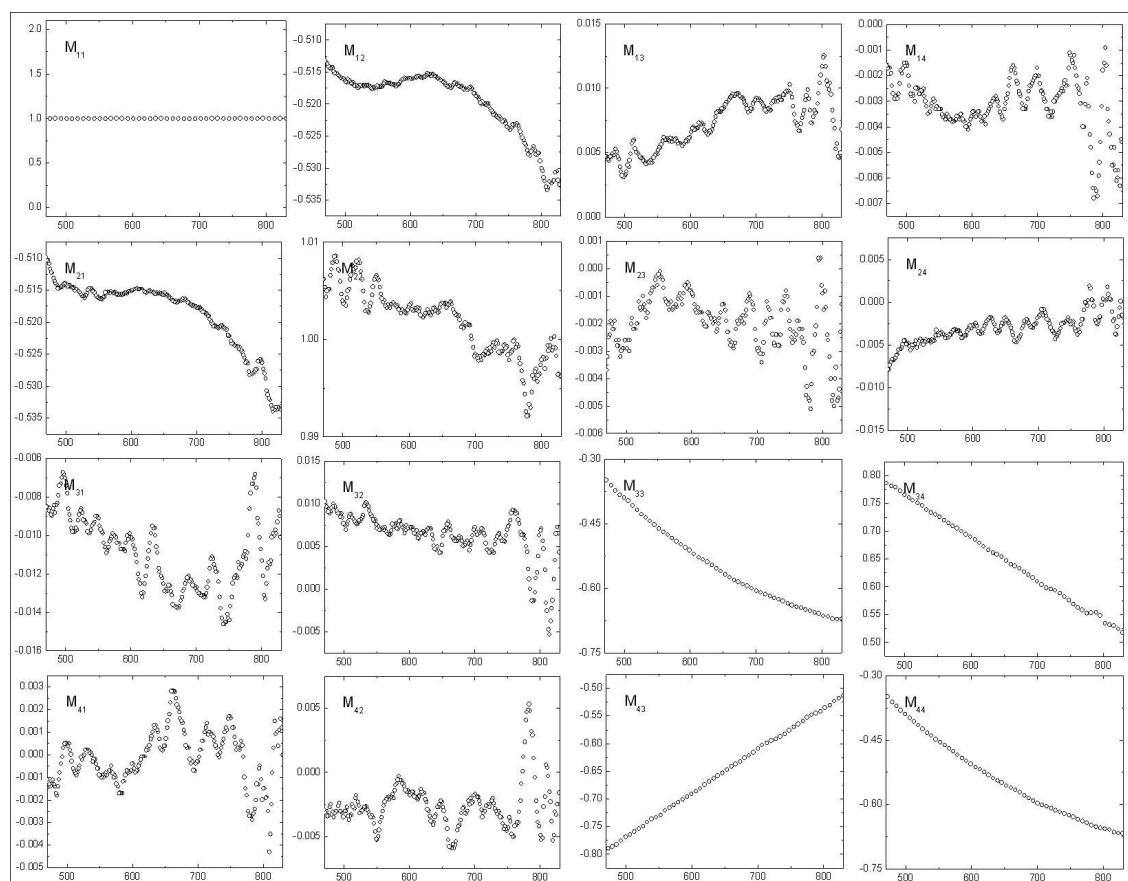


FIG. 3.56 – Matrice de Mueller d'un film de $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$: éléments M_{ij} en fonction de la longueur d'onde (en nm).

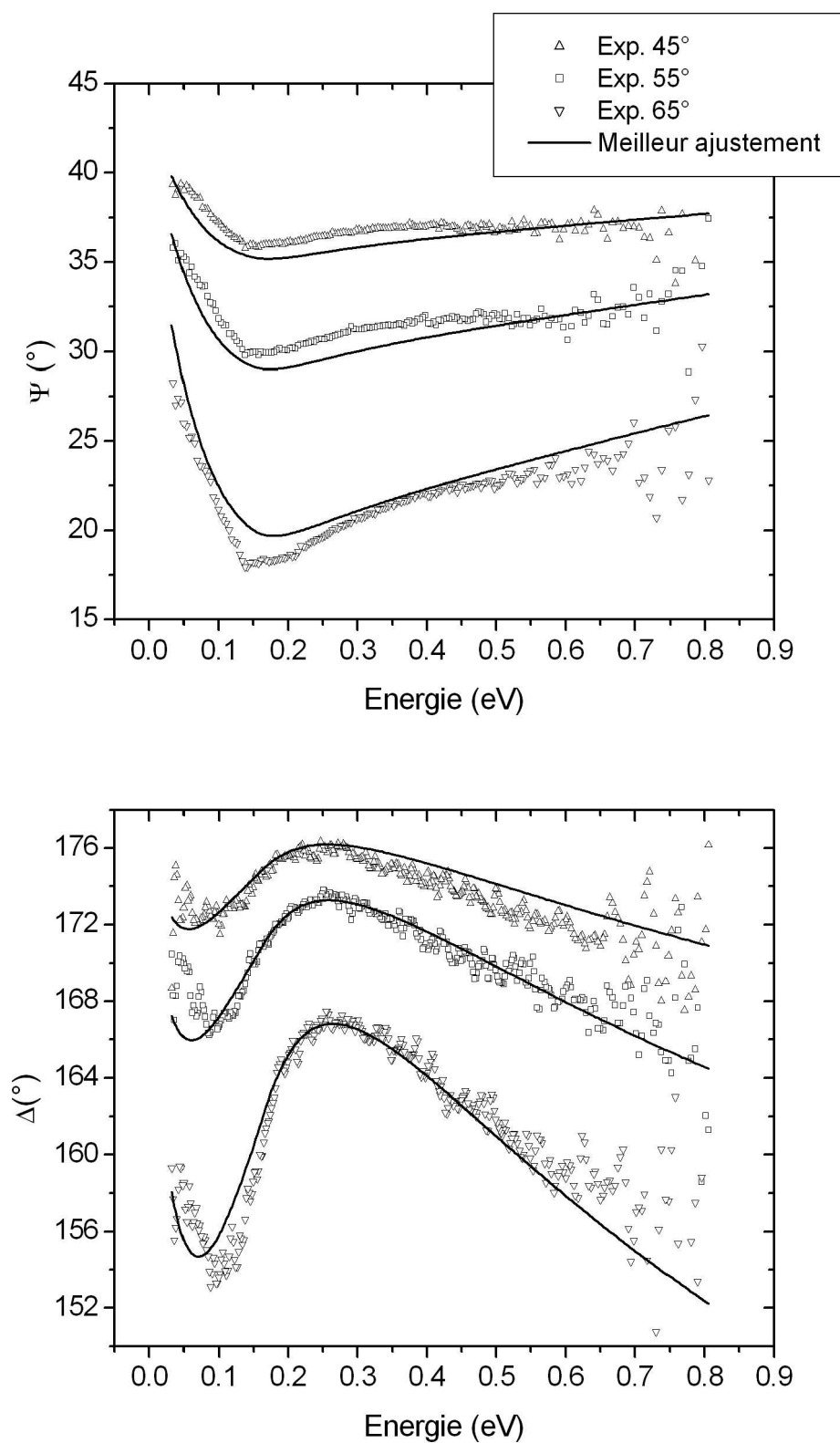


FIG. 3.57 – Spectres ellipsométriques expérimentaux (symboles) d'un film de $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ (#0711C) à plusieurs angles d'incidence et spectres générés (trait) lors du meilleur ajustement avec le modèle indiqué au paragraphe 3.6.2.4

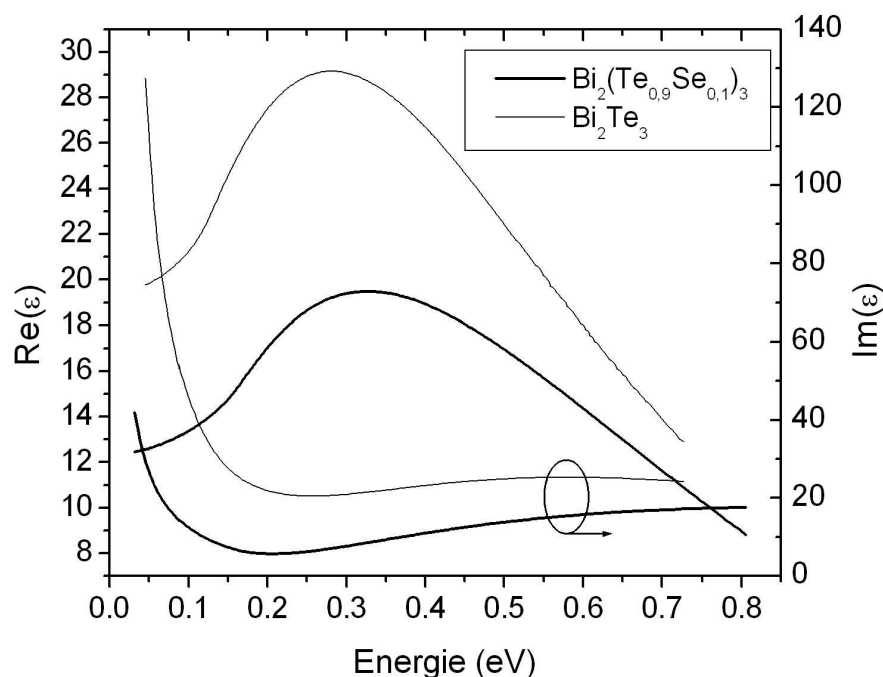


FIG. 3.58 – Comparaison des fonctions diélectriques des films électrodéposés de Bi_2Te_3 et de $Bi_2(Te_{0,87}Se_{0,13})_3$

3.6.2.4 Modélisation

Nous avons proposé un modèle identique au cas de Bi_2Te_3 , où la fonction diélectrique du matériau est une combinaison Drude/Tauc-Lorentz (modèle IR-2). La figure 3.58 (traits gras) présente la fonction diélectrique moyenne des quatre échantillons analysés.

Toutes les valeurs des sept paramètres du modèle sont regroupées au tableau 3.24. Les valeurs moyennes sont indiquées dans la dernière ligne. Les phases d'ajustement ont été plus délicates conduisant à des modélisations de moindre qualité par rapport au binaire. Nous pouvons observer que le comportement de la fonction diélectrique est semblable à celle de Bi_2Te_3 (Figure 3.58 (traits fins)), l'ajout de sélénium réduisant les amplitudes.

Echantillon	ρ ($\mu\Omega.m$)	τ (fs)	E_g (eV)	E_0 (eV)	A (eV)	C (eV)	ε_∞	χ^2
0311B	$58,4 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,1$	$0,144 \pm 0,003$	$1,01 \pm 0,04$	41 ± 1	2,28	$12,1 \pm 0,1$	0,4929
0711C	87 ± 5	$2,2 \pm 0,4$	$0,16 \pm 0,02$	$1,46 \pm 0,14$	65 ± 3	2,06	-10 ± 11	3,292
1912B	51 ± 1	$2,4 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,01$	$1,68 \pm 0,07$	44 ± 1	3,50	$-0,5 \pm 0,5$	0,6197
NS208	$38,1 \pm 0,9$	$1,9 \pm 0,3$	$0,15 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,03$	32 ± 1	2,09	$2,0 \pm 0,3$	0,6091
Moyenne	58,6	2,10	0,154	1,24	46	2,48	-	-

TAB. 3.24 – Valeurs des paramètres obtenus pour le meilleur ajustement des fonctions diélectriques de quatre échantillons de $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$

Discussion Les paramètres de Drude permettent de calculer la concentration ainsi que la mobilité des porteurs de charge. En considérant une masse effective identique à celle de Bi_2Te_3 ($0,58 m_0$) nous obtenons pour les valeurs moyennes du tableau précédent :

- $N = 1,7 \times 10^{20} cm^{-3}$
- $\mu = 6,4 cm^2/(V.s)$

Toutes les valeurs de paramètres électroniques seront discutées au paragraphe 3.6.2.6.

3.6.2.5 Détermination de l'énergie de bande interdite

Le gap peut être déterminé de manière graphique à partir du coefficient d'absorption interbande α_{int} . La figure 3.59 présente les quantités $(\alpha_{int}E)^2$ et $\sqrt{\alpha_{int}E}$ en fonction de l'énergie pour un échantillon représentatif. Les extrapolations des segments linéaires fournissent :

- dans le cas d'un transition directe : $E_g = 0,60$ eV
- dans le cas d'une transition indirecte : $E_g = 0,22$ eV

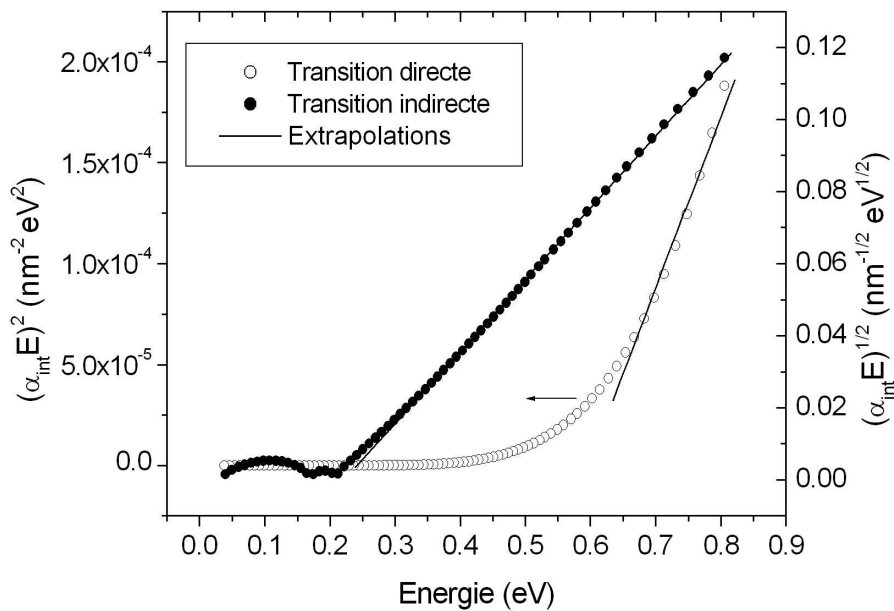


FIG. 3.59 – Détermination des gaps direct et indirect par extrapolations des courbes $\sqrt{\alpha_i E}$ et $(\alpha_i E)^2$ où α_i est le coefficient d'absorption interbande et E l'énergie pour le film de $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$

La quantité $\sqrt{\alpha_{int}E}$ présente une meilleure linéarité que la quantité $(\alpha_{int}E)^2$ ($R^2 = 0,9998$ contre $0,993$) et sur une plus grande zone d'énergie ($0,6$ eV contre $0,15$ eV). Ainsi, le semi-conducteur semble plutôt être à transition interbande indirecte. Le tableau 3.25 présente les valeurs de gap indirects obtenues pour les quatre échantillons analysés et rappelle les valeurs obtenues par le modèle de Tauc-Lorentz (TL).

Echantillon	0311B	0711C	1912B	NS208
Gap TL	0,144	0,16	0,16	0,15
Gap T2I	0,20	0,24	0,22	0,16

TAB. 3.25 – Valeurs numériques des gaps en électron-volts déterminés par la relation de Tauc-Lorentz (TL, modèle IR2) et par méthode graphique dans le cas d’une transition interbande indirecte (T2I)

Exception faite de l’échantillon NS208, une valeur moyenne de 0,22 eV est trouvée. Cette valeur est très proche de la valeur attendue pour le lingot correspondant à la composition étudiée ($\sim 0,20$ eV). Nous pouvons remarquer que le gap déterminé via la méthode graphique donne une valeur systématiquement supérieure à celle obtenue par la modélisation (Tauc-Lorentz) comme pour Bi_2Te_3 .

3.6.2.6 Discussion des propriétés électroniques

Cette partie confronte les valeurs d’échantillons de $Bi_2(Te_{0,87}Se_{0,13})_3$ obtenues par ellipsométrie d’une part et par des mesures complémentaires d’autre part (effet Hall et coefficient Seebeck). Le tableau 3.26 présente des résultats d’analyses réalisées au Fraunhofer Institute de Freiburg s/ Brisgau (IPM) dans le cas d’un film d’épaisseur 5 microns déposé sur un substrat en verre métallisé à l’or.

Paramètre	$\mu(cm^2/Vs)$	$N(cm^{-3})$	$\rho(\mu\Omega.m)$	$S(\mu V/K)$
Valeur	10,8	$4,48 \times 10^{20}$	12,9	-41,9

TAB. 3.26 – Paramètres électroniques d’un film de $Bi_2(Te_{0,87}Se_{0,13})_3$ déterminés par mesure des effets Hall et Seebeck. Légende : (μ) mobilité, (N) concentration en porteurs, (ρ) résistivité et (S) coefficient Seebeck.

Commentaires

La valeur de $-42 \mu V/K$ de coefficient Seebeck confirme le type de conduction n de part son signe négatif. Cependant, dans la littérature, un coefficient nettement supérieur de $-208 \mu V/K$ est observé pour 10% molaire de Bi_2Se_3 dans l’alliage ternaire [8].

Concernant la résistivité, les valeurs optiques sont supérieures à la mesure électrique (58 contre 13 $\mu\Omega.m$). Cet écart peut être dû à la qualité moyenne des ajustements dans la zone 0,2-0,5 eV correspondant à la contribution du modèle de Drude. Les valeurs de mobilité et de concentration en porteurs obtenues par ESIR sont quant à elles inférieures à celles déterminées par effet Hall (6,4 et 10,8 cm^2/Vs ; 1,67 et 4,48 $\times 10^{20} cm^{-3}$).

Ainsi en considérant la valeur du coefficient Seebeck, nous pouvons estimer le facteur de puissance correspondant à 136 $\mu V/K^2m$ avec la valeur de résistivité électrique et à 30 $\mu V/K^2m$ avec la valeur de résistivité optique. En prenant une valeur de 1 W/mK pour la conductivité thermique, les facteurs de mérite correspondants sont respectivement de 0,04 et de 0,009 à 293 K. Ces faibles valeurs de ZT sont

majoritairement dues aux coefficients Seebeck modérés des électrodépôts. Un traitement thermique est probablement nécessaire pour améliorer leurs performances.

Quelle que soit la méthode de détermination du gap optique, les résultats (0,154 et 0,205 eV) conduisent à des valeurs supérieures à celles de Bi_2Te_3 (0,11 et 0,17 eV). Cette tendance est en accord avec les données des matériaux massifs. De plus, une transition interbande indirecte caractérise le semi-conducteur $Bi_2(Te_{0,87}Se_{0,13})_3$.

Chapitre 4

Etude de la croissance du tellure de bismuth

4.1 Présentation

L'apport de l'ellipsométrie spectroscopique temps réel dans l'étude des premiers instants de croissance du tellure de bismuth constitue la seconde partie de résultats de ce manuscrit. Cette partie combine les caractérisations optiques et électrochimiques de façon simultanée. En effet, la réalisation d'un banc de caractérisation original a permis de suivre l'électrodéposition de Bi_2Te_3 en enregistrant simultanément les données électrochimiques, ellipsométriques et gravimétriques. Une seconde association originale a permis d'affiner l'étude des premiers instants en couplant électrochimie et ellipsométrie à matrice de Mueller. Divers résultats annexes complètent l'étude de la cinétique de croissance (microscopie électronique à balayage, cartographie ellipsométrique,...).

4.2 Suivi des premiers instants par couplages Ellipsométrie-Electrochimie

4.2.1 Données électrochimiques

En ne considérant que les paramètres électrochimiques (valeur des densités de courant, concentration de l'électrolyte), nous avons tenté de relier nos observations sur l'aspect du film aux modèles de cristallisation des électrodépôts référencés dans la littérature.

4.2.1.1 Rappels des conditions de synthèses

L'électrolyte utilisé contient les espèces bismuth III (ions bismuth 3+) et tellure IV (ions tellurites) dans un rapport de 1 pour une concentration de 0,01 M en milieu acide nitrique dilué (1 M). La gomme arabique est utilisée en tant qu'agent tensioactif (environ 0,02 % en masse).

Les composés stoechiométrique Bi_2Te_3 et les composés $Bi_{2\pm x}Te_{3\pm x}$ présentant un écart x de $\pm 0,2$ sont électrodéposés en mode galvanostatique. Des densités de courant de -0,139; -0,200; et -0,232 A/dm^2 sont respectivement appliquées pour obtenir les compositions $Bi_{1,8}Te_{3,2}$, $Bi_{2,0}Te_{3,0}$ et $Bi_{2,2}Te_{2,8}$. Le contrôle in-situ s'effectue typiquement sur 10 minutes. La cadence d'acquisition maximale est de 100 ms pour le potentiostat. Quelques suivis plus longs ont été effectués (1 heure) avec un temps d'acquisition ajusté en conséquence.

4.2.1.2 Modèles de cristallisation des dépôts par électrochimie

L'électrodéposition permet d'obtenir une large variété de microstructures pour les métaux en intervenant sur les conditions de dépôts ou sur la composition du bain. A ce jour, il n'existe pas de théorie générale permettant de prédire la microstructure de métaux ou d'alliages électroformés. Toutefois, la relation entre les conditions d'électrodéposition et la microstructure a largement été étudiée par H. Fischer [198] qui a souligné l'importance d'un phénomène d'inhibition à travers le rapport J/C entre la densité de courant (J) et la concentration du bain (C). Quarante ans plus tard, ces concepts sont repris et améliorés par R. Winand [199]. Les schémas théoriques basés sur l'hypothèse d'une inhibition vont être présentés brièvement avant de discuter des observations microstructurales et morphologiques de nos échantillons.

Selon Fischer, l'inhibition est due à la présence, à la surface de l'électrode, dans la double couche ou dans la couche de diffusion, de substances (molécules, atomes, ions) différentes du cation à réduire ou de l'adatome correspondant. Ces substances qui sont chimiquement ou physiquement adsorbées, gênent le processus cathodique en augmentant le phénomène de surtension et par conséquent sont appelés inhibiteurs. Leur effet s'étend jusqu'à modifier la microstructure métallographique et la texture.

Il est à noter que l'intensité d'inhibition est un paramètre difficile à appréhender même si Winand prend pour hypothèse que celle-ci est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur dans la solution ou adsorbée à la surface.

Les allures de cristallisation résultent d'une compétition entre une croissance parallèle et une croissance perpendiculaire au substrat. Cette dernière dépend de la nucléation bidimensionnelle. Il est observé expérimentalement que l'épaisseur des couches augmente avec la densité de courant mais diminue avec une intensité d'inhibition croissante. Ainsi, la vitesse de croissance latérale diminue quand la densité de courant augmente pour une inhibition donnée, favorisant la formation de cristaux isolés voire de den-

drites. Au contraire, lorsque l'inhibition augmente à densité de courant fixée, la vitesse de croissance latérale augmente conduisant à des dépôts denses et cohérents. Pour de faibles valeurs d'inhibition et de densité de courant, l'absence de nucléation 2D peut être constatée du fait d'une trop faible énergie. A l'opposé, des cristaux peuvent être générés à travers une croissance 3D pour des fortes inhibitions et/ou densités de courant. La figure 4.1 rassemble ces considérations et les quatre principaux types de croissance proposés par Winand :

- cristaux isolés orientés selon le champ (FI)
- cristaux colonnaires reproduisant l'orientation de la base (BR)
- cristaux texturés parallèles et orientés selon le champ (FT)
- cristaux dispersés et non orientés (UD)

Tous ces types sont caractérisés sur la base d'une structure métallographique et non sur celle d'une texture cristallographique.

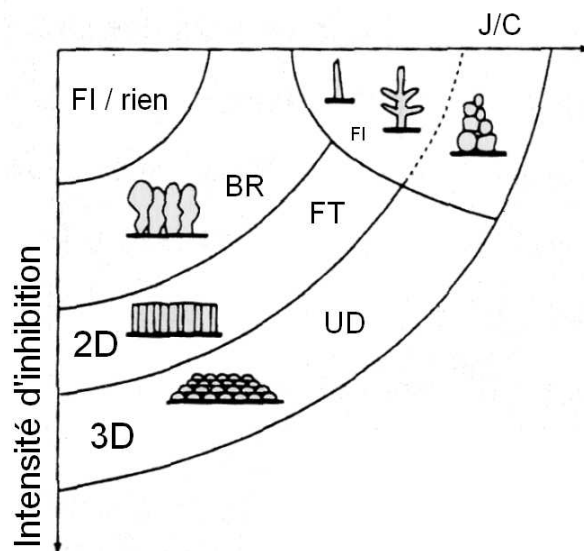


FIG. 4.1 – Diagramme récapitulant les différents types de dépôts polycristallins observables par électrochimie en fonction de la densité de courant et de l'intensité d'inhibition d'après Winand [199]

4.2.1.3 Application du modèle de Winand

En se basant sur les observations morphologiques expérimentales, nous pouvons tenter d'approcher qualitativement nos résultats en s'appuyant sur le modèle de Winand. Dans de précédents travaux [42], Bi_2Te_3 déposé en mode potentiostatique et en absence de tensioactif a été examiné via des coupes transversales de MEB. L'analyse morphologique démontre clairement une structure colonnaire résultant d'un dépôt de type BR (Figure 4.2 (a)). Nous pouvons comparer ce résultat avec une coupe d'un film obtenu pour $j=0,2 A/dm^2$ en présence de tensioactif (Figure 4.2 (b)). Sa morphologie fait apparaître un amas de

cristallites qui correspond davantage à un dépôt en trois dimensions de type UD. Ce constat peut s'expliquer par l'intensité d'inhibition qui augmente en présence du tensioactif dans l'électrolyte. L'ajout de gomme arabique amène des cations inorganiques (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) ainsi que des composés organiques (oses, acide D-glucuronique et son 4-O-méthyléther). Si les premiers n'ont que très peu d'action inhibitrice voire aucune action, les seconds peuvent augmenter considérablement l'intensité d'inhibition car ils s'adsorbent à la surface du substrat. Ainsi l'électrodéposition de Bi_2Te_3 avec et sans tensioactif correspond, selon le diagramme de Winand, au passage d'une cristallisation colonnaire à tridimensionnelle.

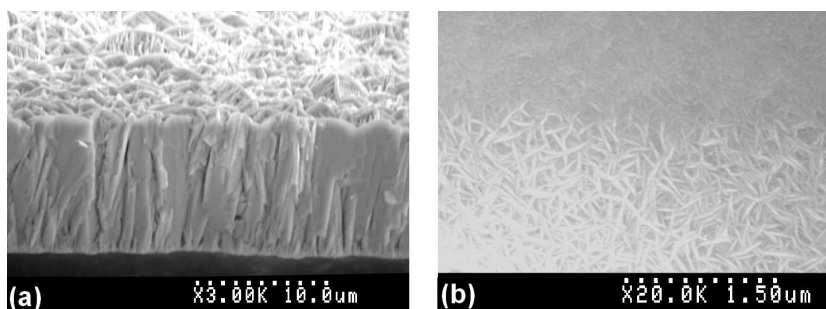


FIG. 4.2 – Images MEB de coupes transversales de films électrodéposés de $Bi_{2,0}Te_{3,0}$: (a) en mode potentiostatique sans tensioactif [42] et (b) en mode galvanostatique en présence de tensioactif

4.2.1.4 Allure du chronopotentiogramme

La figure 4.3 présente les évolutions du potentiel E (en mV/ECS) et du courant imposé i (en mA) enregistrées pendant 600 s pour un dépôt type de Bi_2Te_3 réalisé à partir du banc de caractérisation. La manipulation permet l'enregistrement du potentiel libre avant l'imposition du courant tout en permettant déjà l'enregistrement simultané des autres données (EQCM, ellipsométrie). Nous avons ici choisi une durée de trente secondes afin de bien observer le début du processus d'électrodéposition lorsque les différentes données seront superposées en fonction du temps. Les plus fortes variations en potentiel sont enregistrées pendant les 60 premières secondes environ avant de se stabiliser à une valeur de -50 mV/ECS.

Cette valeur de -50 mV/ECS correspond à des conditions thermodynamiques stables en réduction de Bi_2Te_3 [110]. En se basant sur la courbe $i = f(E)$ déterminée par Michel [42] dans un électrolyte à $10^{-3}M$, cette valeur de potentiel observée à courant imposé correspond à 50 % de la vague de réduction.

4.2.2 Données gravimétriques

Le substrat en or sur lequel s'est déposé le dépôt correspondant aux courbes (i,E) précédentes (Figure 4.3) est un cristal de microbalance à quartz qui permet, via le montage effectué, d'enregistrer la variation de fréquence résultante de sa mise en résonance tout au long du dépôt. La connaissance de cette

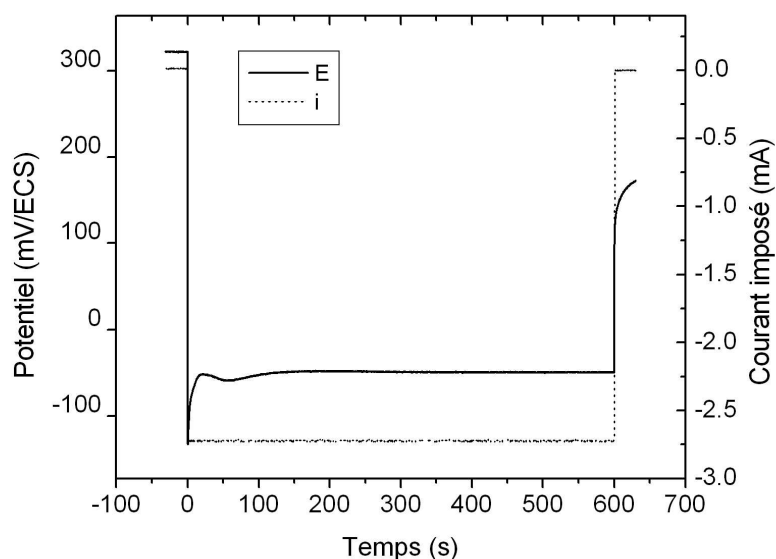


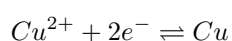
FIG. 4.3 – Evolutions du potentiel E et du courant i en fonction du temps pour un électrodépôt de Bi_2Te_3 suivi par couplages ellipsométrie-électrochimie à densité de courant imposée ($j = -0,2 \text{ A/dm}^2$)

variation de fréquence Δf va permettre de calculer la masse déposée à chaque instant avec un étalonnage préalable du cristal de quartz utilisé.

4.2.2.1 Calibrage de l'EQCM avec le système du cuivre

Il ressort de l'étude de Beck [138] que l'utilisation du système électrochimique du cuivre en milieu H_2SO_4 est un système fiable et répétable pour la détermination de la constante de calibrage K . Son étude a confirmé le rôle prépondérant de l'activation électrochimique de l'électrode en or du cristal de quartz. Cette opération préalable consiste à effectuer plusieurs cycles voltamétriques dans le milieu de l'électrolyte afin de libérer de toutes contraintes l'interface électrode | solution.

Rappelons que le processus électrochimique du cuivre est connu pour être un système réversible et avoir un rendement de 100% [200]. La réaction électrochimique du cuivre est définie par l'équation bilan suivante :



Les protocoles définis par Beck ont été strictement appliqués aux quartz utilisés pour l'électrodépôt de Bi_2Te_3 .

Détermination de la constante de calibration En appliquant ces protocoles nous obtenons pour les quartz utilisés dans ce manuscrit la constante de calibration : $K = 37,9 \text{ Hz}/\mu\text{g}$. Il est à noter que la valeur théorique, déterminée à l'aide de l'équation (2.25) et pour une surface active de $1,37 \text{ cm}^2$, est de $41,31 \text{ Hz}/\mu\text{g}$.

4.2.2.2 Linéarité des premiers instants

La figure 4.4 présente l'évolution de la variation de fréquence Δf enregistrée pendant 600 s pour un dépôt type de Bi_2Te_3 réalisé à partir du banc de caractérisation. Dans nos conditions, un électrodépôt de 10 minutes de $\text{Bi}_{2,0}\text{Te}_{3,0}$ correspond à une chute de près de 26 kHz de la fréquence. Cette variation de fréquence est inférieure à 2% de la fréquence initiale du cristal de quartz de 5 MHz ce qui permet d'appliquer la loi de Sauerbrey.

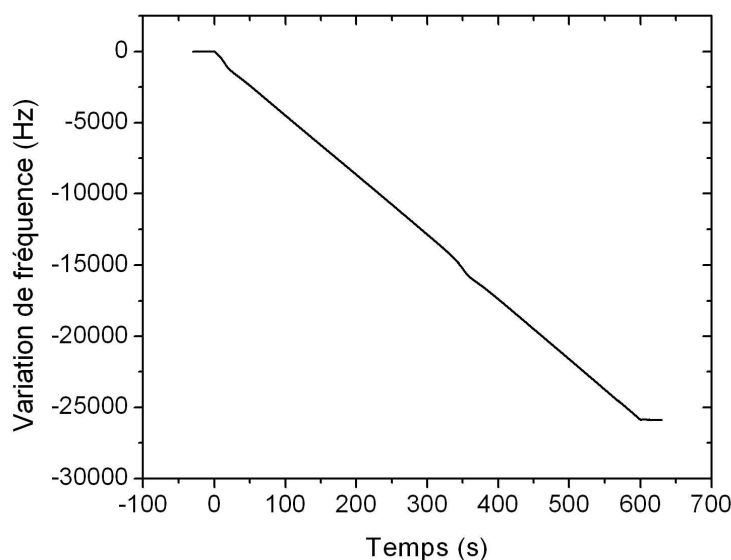


FIG. 4.4 – Evolution de la variation de fréquence Δf en fonction du temps pour un électrodépôt de Bi_2Te_3 suivi par couplages ellipsométrie-électrochimie à densité de courant imposée ($j = -0,2 \text{ A}/\text{dm}^2$)

La variation de masse correspondante est représentée à la figure 4.5 en utilisant la valeur de K déterminée précédemment. Une comparaison avec la variation théorique à partir de la loi de Faraday est effectuée. Le zoom de la figure 4.5 met en évidence un très bon accord entre la masse fournie par EQCM et la masse théorique prédite par Faraday pendant les sept premières secondes avant d'observer un écart à la linéarité jusqu'à 50 secondes. A partir de cet instant, la masse va continuer de croître linéairement mais avec une pente inférieure à celle de la loi de Faraday. Après 10 minutes, un déficit de 10 % est constaté par rapport à la masse théorique.

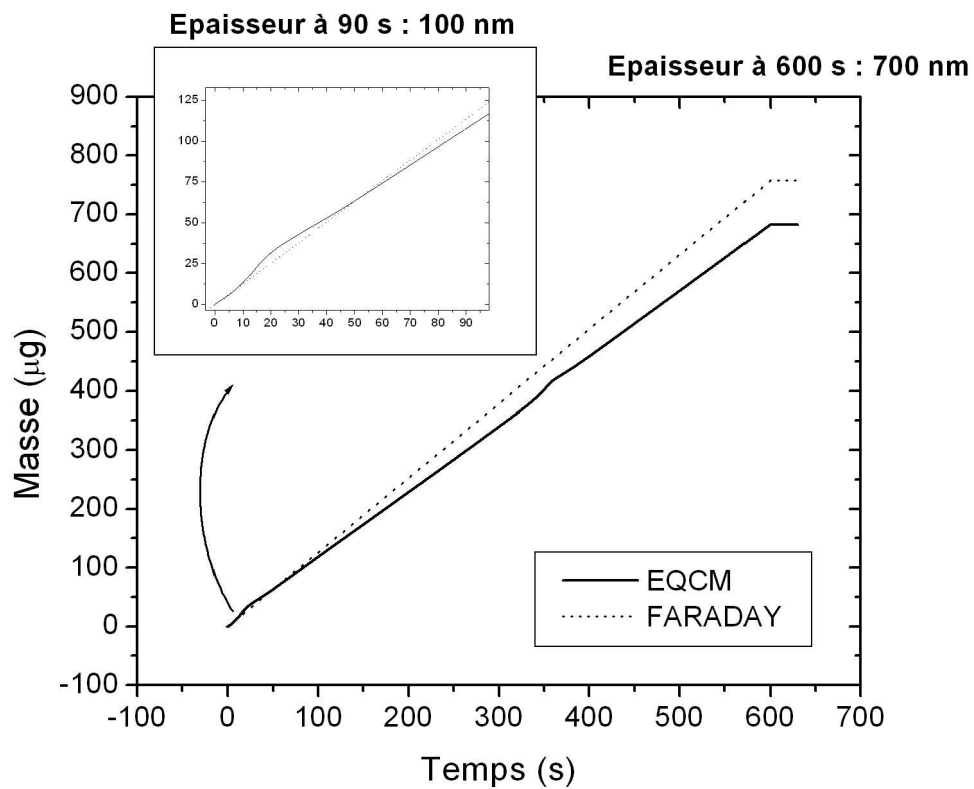


FIG. 4.5 – Evolutions de la masse théorique (Loi de Faraday) et de la masse calculée à partir de la variation de fréquence présentée à la figure 4.4 - Insert : zoom sur les 90 premières secondes

Plusieurs dépôts de 10 minutes ont été réalisés successivement suivis d'une dissolution anodique. Il ressort de ces résultats que l'écart par rapport à la linéarité observé précédemment entre 10 et 50 s peut varier d'un excès à un défaut de fréquence plus ou moins important selon les dépôts réalisés. La prise de masse des premiers instants est donc loin d'être totalement linéaire et semble donc passer par une sorte de régime transitoire (Figure 4.6). Ce phénomène n'a pas pu être expliqué et doit être complété par d'autres analyses.

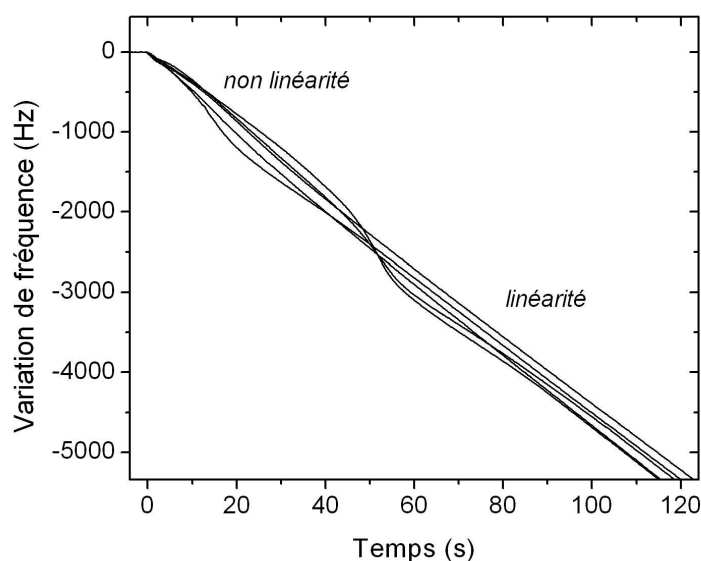


FIG. 4.6 – Evolution de la fréquence dans les 120 premières secondes pour six électrodépôts de 10 minutes de Bi_2Te_3 à densité de courant imposée

4.2.2.3 Exploitations

La combinaison des données gravimétriques et coulométriques lors de l'électrodéposition d'un film de tellurure de bismuth devrait nous permettre d'accéder à plusieurs informations concernant ce composé.

Rapport M/z Pour étudier les mécanismes intervenant au cours de la croissance du composé étudié, il peut être intéressant de déterminer le rapport M/z où M est la masse molaire du composé électroformé et z le nombre d'électrons mis en jeu dans le processus d'électrodéposition. En effet, en combinant les lois de Sauerbrey et de Faraday il vient :

$$\Delta f = -\left(\frac{M}{z}\right) \times \frac{KQ}{F} \quad (4.1)$$

Ainsi le tracé de la variation de fréquence en fonction de $-KQ/F$ donne une droite de pente M/z .

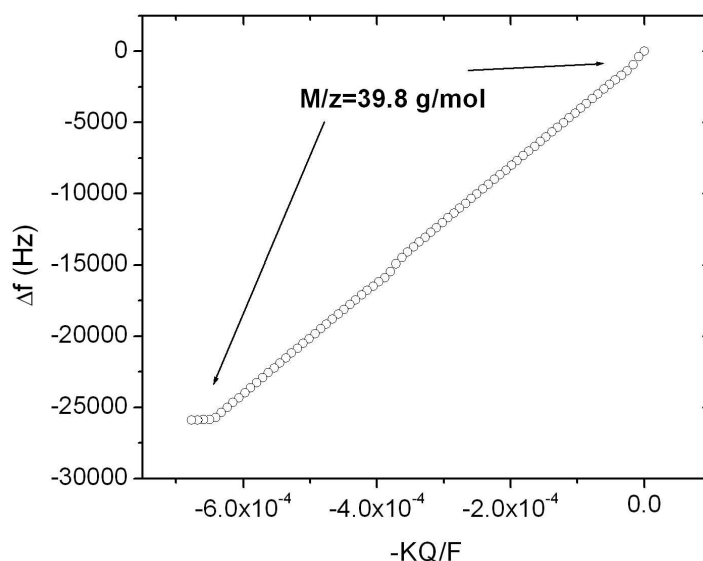


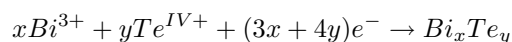
FIG. 4.7 – Accès au rapport M/z par exploitation des données gravimétriques et coulométriques

L'électrodéposition de tellure de bismuth correspond à un rapport M/z = 44,4 g/mol tandis que :

- l'électrodéposition de bismuth donne un rapport M/z = 69,7 g/mol ($Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$);
- la formation de tellure correspond à M/z=32 g/mol ($Te^{IV} + 4e^- \rightarrow Te$).

Dans notre cas (Figure 4.7), une valeur moyenne de 40 g/mol est obtenue pour le rapport M/z. L'écart d'environ 10% par rapport à la valeur théorique n'est pas suffisant pour envisager la formation d'un autre composé (Bi ou Te par exemple).

Accès à la stoechiométrie L'évolution de la stoechiométrie du composé peut être obtenue en fonction du temps. En effet, rappelons que nous avons pris comme hypothèse le mécanisme de formation :



La valeur expérimentale de M/z confirme que ce mécanisme est plausible pour x=2 et y=3. Soient x et y les nombres de moles respectifs de Bi et de Te engagés dans la réaction. En prenant comme hypothèse la co-réduction des ions tellurites et bismuth (III), et en considérant un rendement faradique de 100 %, nous aboutissons à la relation suivante :

$$3Fx + 4Fy = Q \quad (4.2)$$

avec F la constante de Faraday ($\simeq 96500$ C) et Q la quantité de Coulombs (C) recensés pour un temps

t. Les chiffres 3 et 4 représentant respectivement les nombres d'électrons échangés lors des réactions de passage des cations en métaux.

D'autre part, la masse du dépôt (m) supposé monophasique (Bi_2Te_3) peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$M_{Bi}x + M_{Te}y = m \quad (4.3)$$

avec $M_{Bi}=208,98$ g/mol et $M_{Te}=127,60$ g/mol les masses molaires des éléments.

Nous accédons alors à un système de deux équations (4.2) et (4.3) à deux inconnues (x,y) qui peut être résolu à partir de deux données expérimentales : la masse (EQCM) et la quantité de coulomb (chronopotentiométrie).

En résolvant ce système on obtient les valeurs x et y correspondantes au nombre de moles de chaque élément présent dans l'alliage obtenu. Il est alors possible d'accéder à la stoechiométrie de Bi_XTe_Y où X , Y représentent les nombres d'atomes de Bi et Te, respectivement.

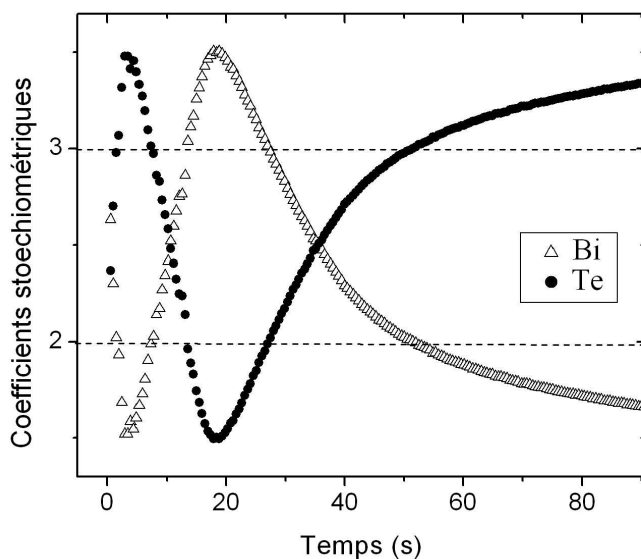


FIG. 4.8 – Accès à la stoechiométrie du film électrodéposé de Bi_XTe_Y au cours du temps par exploitation des données gravimétriques et coulométriques (taux moyen de dépôt estimé par la loi de Faraday : 1,2 nm/s).

La figure 4.8 représente l'évolution de la stoechiométrie du film électrodéposé précédemment. Tout d'abord, durant les 50 premières secondes, la composition évolue fortement avec notamment un passage par un composé très riche en bismuth. Ensuite elle se stabilise et tend vers $Bi_{1,4}Te_{3,6}$. Cette valeur finale est en contradiction avec les analyses chimiques de ces dépôts obtenues par SFX. L'estimation par gravimétrie et coulométrie de la stoechiométrie semble sous-estimer la teneur en bismuth. Deux hypothèses

peuvent être à l'origine de cet écart :

- la quantité de Coulomb peut être trop importante. D'autres réactions cathodiques peuvent intervenir en supplément de la réaction de synthèse envisagée. Cependant, une co-réduction de dioxygène est a priori à exclure car nous travaillons sous atmosphère inerte. De plus, des analyses par diffraction des rayons X n'ont pas montré d'autres phases dans le film tels que Bi^0 ou Te^0 . Seules des réactions parasites peuvent être envisagées (Te^{VI} , NO_3^- , ...).
- la masse obtenue par EQCM est plus faible que celle attendue. Ce résultat est aussi surprenant puisqu'un étalonnage du quartz a été préalablement réalisé.

Enfin, cette méthode d'accès à la stoechiométrie n'est pas évidente, plusieurs paramètres expérimentaux diminuant son exactitude.

4.2.3 Données ellipsométriques

Simultanément aux mesures précédentes, le banc développé dans le cadre de cette étude enregistre continuellement les spectres ellipsométriques (Ψ , Δ). Un cycle de dépôt/dissolution d'un composé stoechiométrique a été effectué sur une électrode d'or. L'électrolyte a la composition indiquée dans le paragraphe précédent. Un courant cathodique (-2,74 mA soit $-0,20 \text{ A/dm}^2$) a été appliqué durant 600 s suivi d'un courant anodique (3 mA soit $0,22 \text{ A/dm}^2$) jusqu'à la dissolution complète du film sous dégazage.

4.2.3.1 Evolution des données optiques

La synchronisation des mesures permet d'exploiter l'ensemble des données (électrochimiques, gravimétriques et ellipsométriques). Ainsi chaque donnée est enregistrée sur une même échelle de temps. L'intervalle entre deux mesures spectroscopiques est de 40 ms. Pour atteindre ce temps d'acquisition, les mesures optiques s'effectuent avec une position de l'analyseur unique à $+45^\circ$ ou -45° . Cependant, entre deux cycles de dépôt/redissolution, des mesures ponctuelles en double zone sont effectuées. Rappelons que la mesure double zone est un moyen de corriger les erreurs systématiques (cf. § 2.1.3.1).

La figure 4.9 récapitule sur un même graphique le potentiel, la variation de fréquence et les angles ellipsométriques (à une longueur d'onde) pour les 90 premières secondes de croissance du film de Bi_2Te_3 (avec une phase préalable de stabilisation pour s'assurer du potentiel libre).

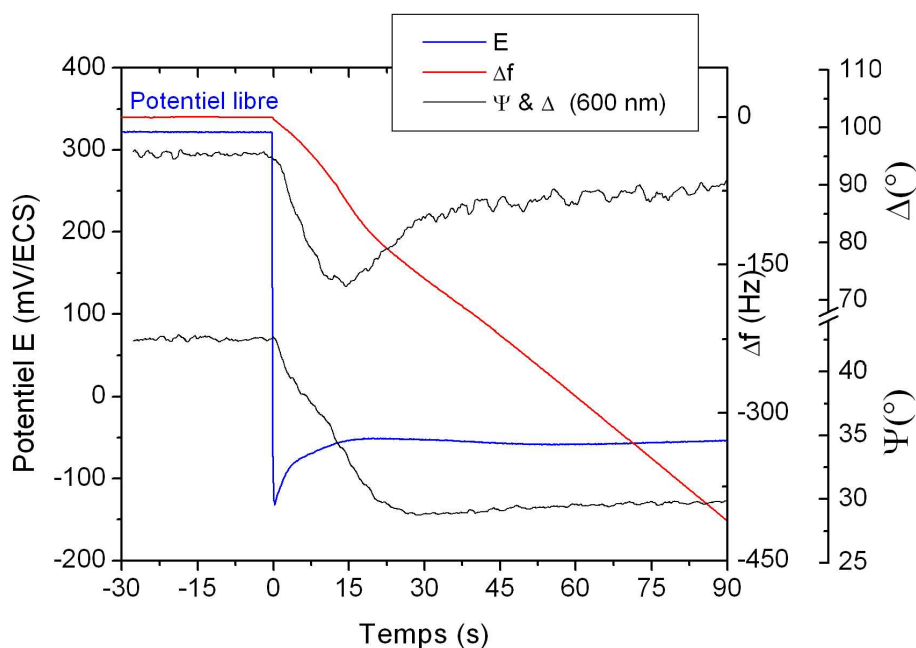


FIG. 4.9 – Evolution des données optiques (Δ , Ψ à 600 nm) et électrochimiques (E , Δf) lors des 90 premières secondes de dépôt du film de Bi_2Te_3

Lors de l'électrodéposition en mode galvanostatique, l'évolution des spectres ellipsométriques montre une stabilisation au-delà de 30 s (Figure 4.10). Ceci démontre que l'électrode est recouverte d'un film d'épaisseur suffisante pour le considérer comme un substrat. Au-delà de la zone de fortes variations de Ψ , Δ (due à la visibilité de l'or), les variations observées peuvent correspondre à l'apparition et au développement d'une rugosité de surface croissante. Les mesures bruitées des angles ellipsométriques s'expliquent par un flux optique plus faible.

4.2.3.2 Etude de la réversibilité du système électrochimique

La réversibilité du système peut être analysée par une exploitation directe des données ellipsométriques sans étape de modélisation. Une représentation utile pour estimer la réversibilité du système est l'évolution de la courbe $\Delta = f(\Psi)$ à une longueur d'onde (Figure 4.11).

Cette représentation confirme l'hypothèse de la réversibilité du système électrochimique de Bi_2Te_3 . En effet, après un cycle, les valeurs initiales de Ψ , Δ du substrat d'or sont à nouveau obtenues. Les évolutions différentes observées lors des deux processus (électrodéposition et redissolution anodique) peuvent s'expliquer par des mécanismes de croissance/dissolution différents.

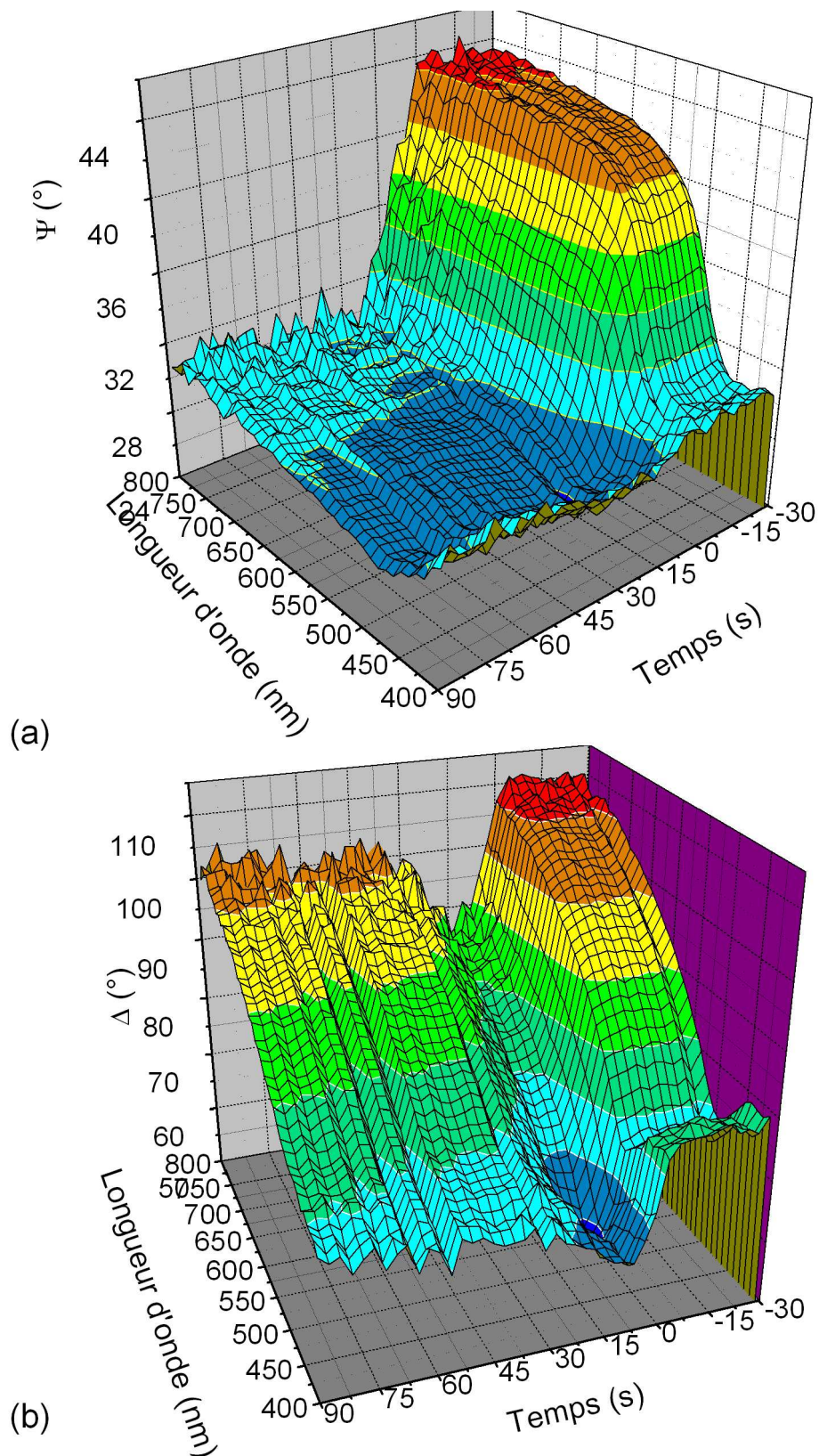


FIG. 4.10 – Evolution des angles ellipsométriques en fonction du temps et de la longueur d'onde dans le domaine du visible : (a) Psi et (b) Delta

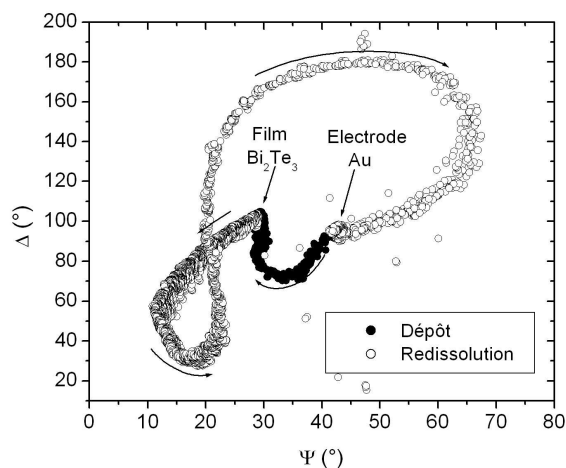


FIG. 4.11 – Evolution de Δ en fonction de Ψ (à 600 nm) lors des phases de dépôt et de redissolution.

Nous avons vérifié que le système mis en jeu est réversible à l'aide de mesures complémentaires ponctuelles en double zone de la surface d'or, avant et après un cycle galvanostatique. En considérant l'électrode de travail comme substrat, il est possible de déterminer ses indices optiques. La figure 4.12 montre que les valeurs initiales de n et k de l'or recouvrent celles obtenues à l'issue des étapes de dépôt/dissolution. L'état de surface de l'électrode n'étant pas modifiée, l'électrodépôt de Bi_2Te_3 se redissout donc entièrement. Dans la suite de l'étude, nous utiliserons les constantes expérimentales du substrat or initial comme données de modélisations.

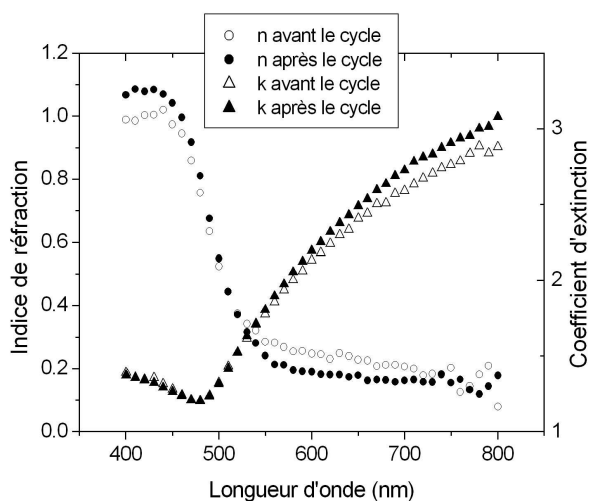


FIG. 4.12 – Indices optiques du substrat d'or avant et après un cycle de dépôt/dissolution.

4.2.4 Etude de l'anisotropie optique dans les premiers instants (couplage MM-16)

Des expériences réalisées au chapitre précédent ont révélé que les films épais (typiquement $4 \mu\text{m}$) de Bi_2Tl_3 sont optiquement isotropes (cf. § 3.3.1.2). La présente étude s'intéresse à l'anisotropie optique potentielle de ces films dès leurs premiers instants de croissance.

Le tableau 4.1 présente les conditions électrochimiques et les caractéristiques des films étudiés par ce couplage. Les évolutions du potentiel sont enregistrées tandis que simultanément la matrice de Mueller 4x4 complète est extraite à chaque instant (3 s). Les spectres des 16 éléments de Mueller m_{ij} sont enregistrés pour 250 longueurs d'onde comprises entre 430 et 850 nm.

Echantillon	Densité de courant (A/dm^2)	Durée de croissance (s)	Epaisseur finale* (nm)	Composition
1	-0,139	377	303	$\text{Bi}_{1,8}\text{Tl}_{3,2}$
2	-0,200	423	500	$\text{Bi}_{2,0}\text{Tl}_{3,0}$
3	-0,232	411	575	$\text{Bi}_{2,2}\text{Tl}_{2,8}$

TAB. 4.1 – Conditions électrochimiques et caractéristiques des films électrodéposés dans l'étude in-situ de l'anisotropie optique de Bi_2Tl_3 (* selon la loi de Faraday)

La matrice de Mueller (MM) est conforme à un matériau isotrope dès les premiers instants de croissance montrant l'absence d'un axe optique dans le plan de l'échantillon :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -Ic' & 0 & 0 \\ -Ic' & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Ic & Is \\ 0 & 0 & -Is & Ic \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

L'élément M_{22} est en effet proche de 1 tout au long du processus. De plus, les éléments hors-diagonaux M_{ij} ($ij=13,14, 23, 24, 31, 32, 41, 42$) sont globalement nuls aux erreurs expérimentales près (0,01) mis à part M_{13} . Cette isotropie optique est cependant à pondérer car les mesures ellipsométriques correspondent toujours à une réponse optique moyenne d'une surface donnée. Si au niveau des grains des effets locaux d'anisotropie peuvent exister, ils sont masqués par la surface examinée (quelques mm^2).

Pour étudier l'évolution des M_{ij} en fonction du temps, seule une longueur d'onde est représentée sur les figure 4.13 et 4.14 (633 nm).

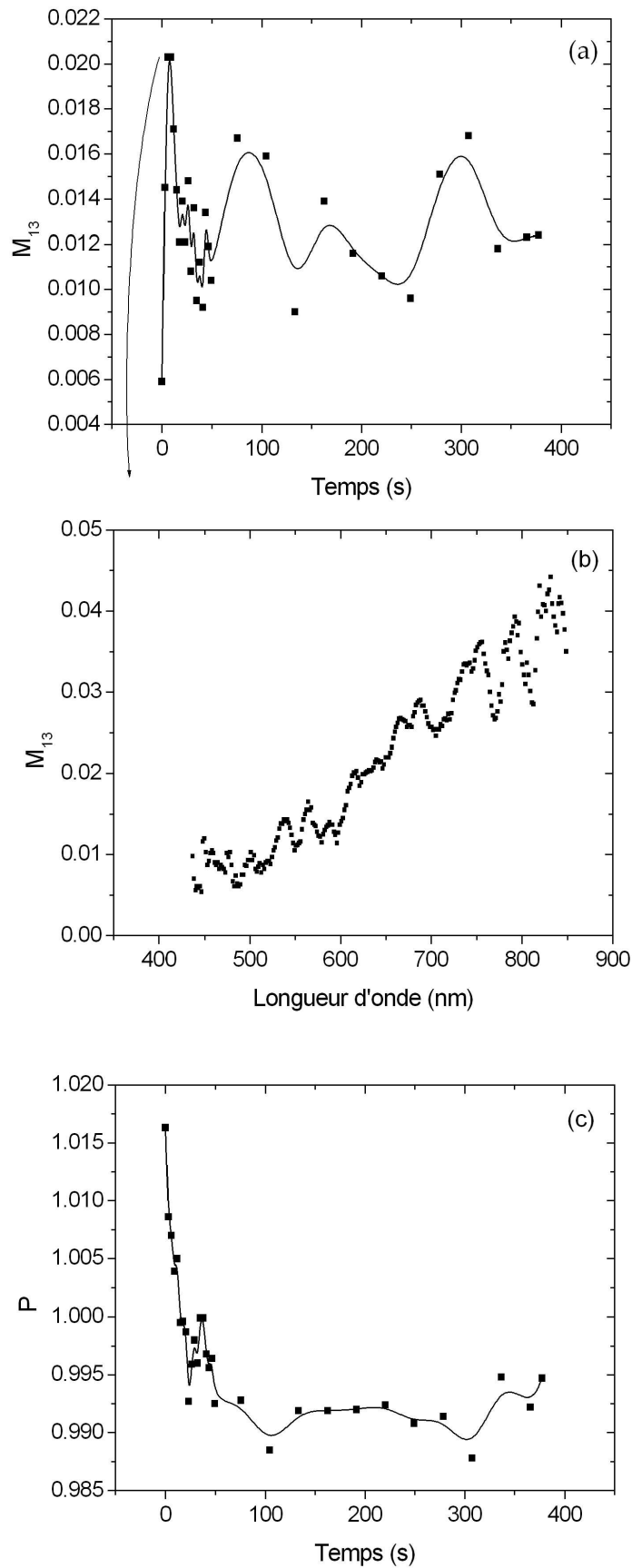


FIG. 4.13 – (a) Élément M_{13} en fonction du temps à 633 nm (b) Élément M_{13} en fonction de la longueur d'onde à 8,7 s (c) Facteur de dépolarisation P en fonction du temps à 633 nm

Seul l'élément M_{13} est différent de zéro durant les premiers instants comme l'illustre son spectre à $t=8,7$ s (Figure 4.13 (b)). A cet instant, aux longueurs d'onde supérieures à 600 nm, les valeurs de M_{13} s'éloignent de zéro d'un écart supérieur à l'erreur expérimentale (jusqu'à $0,03 \pm 0,01$ à 800 nm). Sa valeur à 633 nm (Figure 4.14 (a)) débute à 0 comme attendu sur un substrat d'or isotrope et augmente à $0,02 (\pm 0,01)$ dans les 30 premières secondes puis chute à 0,01. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette faible variation :

1. une faible anisotropie dans les premières étapes de croissance (pour une épaisseur inférieure à 30 nm)
2. une incompatibilité entre le taux de croissance (environ 1 nm/s) et la durée d'acquisition (3 s)

Le facteur de dépolarisation P est calculé à partir des éléments M_{ij} (Figure 4.13 (c)). Ce paramètre est proche de 1 pendant les premiers instants et stagne autour de 0,99 au cours du processus d'électrodéposition. Cette valeur confirme l'absence de rugosité dépolarisante.

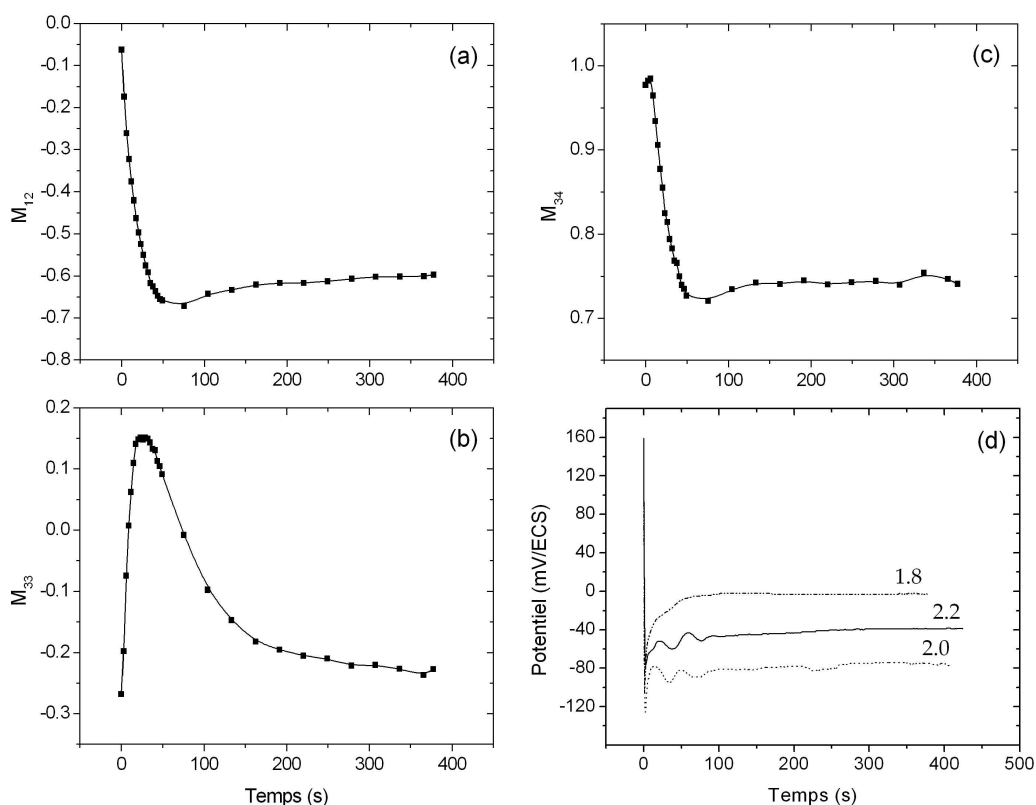


FIG. 4.14 – Evolution en fonction du temps d'électrodéposition de Bi_2Te_3 (échantillon n°1, voir Tableau 4.1) des éléments de Mueller : (a) $M_{12} = -Ic'$ (b) $M_{33} = Ic$ (c) $M_{34} = Is$ et (d) du potentiel pour les trois échantillons (composition atomique en Bi indiquée)

Concernant enfin les six éléments non triviaux (dont trois sont représentés à la figure 4.14 (a-c)), leurs fortes variations correspondent à la phase de transition du potentiel (Figure 4.14 (d)). Dans le cas isotrope

mis en évidence dans cette étude, ces six éléments correspondent aux grandeurs I_s, I_c et I_c' permettant également d'accéder à ρ comme Ψ, Δ (cf. (2.7) et (2.11)). L'ajustement d'un modèle peut alors s'effectuer sur ces trois paramètres contre deux en ellipsométrie classique.

Les analyses par matrice de Mueller démontrent les propriétés d'isotropie optique des films polycristallins électrodéposés de Bi_2Te_3 des premières dizaines d'angströms jusqu'à plusieurs micromètres d'épaisseur.

4.2.5 Modélisation des premiers instants

Cette section concerne l'exploitation des résultats combinant les données optiques, gravimétriques et électrochimiques. En particulier, ce sont les premiers instants de croissance qui font l'objet de cette étude (de 0 à environ 1 minute, temps à partir duquel les différents spectres se stabilisent).

Plusieurs suivis in-situ ont été effectués à l'aide du banc de couplages. Une seule série de données jugée représentative des différentes expériences a servi pour la phase d'ajustement numérique. Diverses approches ont été tentées afin d'interpréter l'ensemble des données expérimentales. Cette section présente uniquement celle qui a permis d'obtenir des résultats significatifs.

4.2.5.1 Modèle et ajustements

Nous avons opté pour un modèle "dynamique" considérant des indices optiques pouvant varier avec le temps à l'aide d'une relation de dispersion. Il est nécessaire de préciser qu'aucun réel ajustement dynamique n'a pu être réalisé. En pratique, des spectres spectroscopiques Ψ, Δ ont été extraits à différents instants de la croissance. Le modèle proposé est alors appliqué à chacun des instants sélectionnés. Les différents temps d'acquisitions (ellipsométrie : 40 ms ; potentiostat : 100 ms et EQCM : 160 ms) ont imposé de trouver des séries communes de paramètres (angles, potentiel et variation de fréquence) correspondant à des instants quasi-identiques.

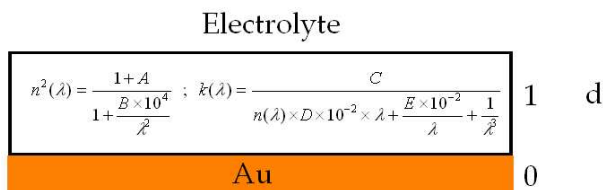


FIG. 4.15 – Modèle utilisé pour l'ajustement des données ellipsométriques du film de tellure de bismuth électrodéposé dans l'électrolyte en milieu nitrique. Six paramètres : indices optiques (n, k) du film (couche 1) décrits par la loi de *Sellmeier Absorbant* (paramètres d'ajustement A à E, λ la longueur d'onde en μm) d'épaisseur d

Présentation du modèle Une loi de dispersion de type *Sellmeier Absorbant* [64] a été envisagée pour décrire l'évolution des indices optiques n, k du film de Bi_2Te_3 au cours du temps. Ainsi, à chaque instant, les paramètres à ajuster par la procédure de minimalisation sont au nombre de six : (Figure 4.15)

- les cinq coefficients de la loi de Sellmeier (A...E)
- l'épaisseur optique de film (d)

L'indice de réfraction de l'électrolyte a été considéré égal à celui de l'eau dans la mesure où les concentrations sont suffisamment faibles et la solution transparente.

Résultats La majorité des spectres Ψ, Δ sont extraits entre la 3^e seconde et la 50^e seconde. Quelques instants ultérieurs sont également traités (90^e, 130^e). Enfin une mesure double zone est réalisée à la fin de l'électrodépôt soit à 600 secondes.

Les résultats d'ajustement de neuf instants sont présentés à la figure 4.16. Ils montrent que le modèle reproduit bien les mesures expérimentales durant la première minute. A noter qu'une période de 3 s est nécessaire pour commencer à observer des valeurs de χ^2 satisfaisantes, c'est à dire inférieures à 1. Des valeurs maximales de χ^2 de 0,993 et 0,956 sont observées à la 31^e et à la 50^e secondes respectivement. En dehors de ces instants, la valeur de la fonction d'erreur est inférieure ou égale à 0,67.

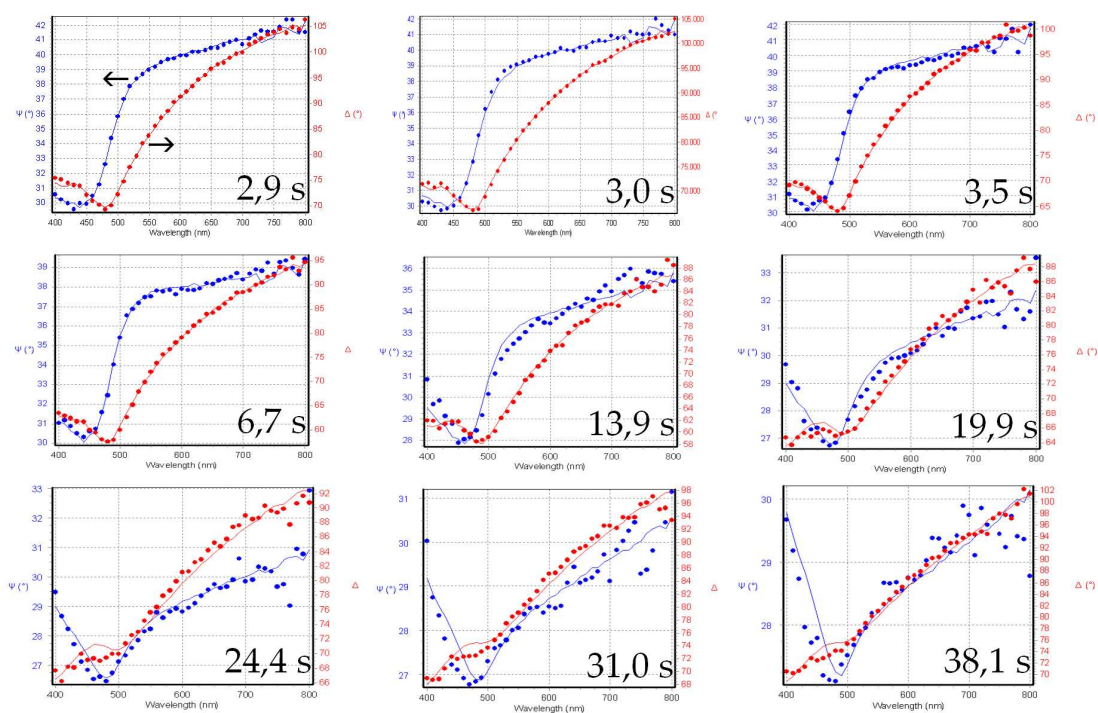


FIG. 4.16 – Angles ellipsométriques expérimentaux et modélisés dans le domaine du visible pour un film de tellure de bismuth Bi_2Te_3 en milieu nitrique pour différents instants de sa croissance : Ψ et Δ .

4.2.5.2 Evolution de l'épaisseur et des indices optiques

Epaisseur Au vu des ajustements réalisés sur les spectres ellipsométriques enregistrés dans la période 0-3 s, l'épaisseur du film est trop faible pour permettre sa détermination optique (quelques angströms). A partir de 3 s, le paramètre d du modèle représentant l'épaisseur semble correctement ajusté comme le montre la figure 4.17 où est représentée l'évolution de l'épaisseur optique en fonction du temps ainsi que celle calculée par la loi de Faraday. Jusqu'à la 10^e seconde, la valeur de l'épaisseur déterminée optiquement rejoint parfaitement la valeur théorique. Au-delà, la valeur optique n'évolue plus linéairement et indique une épaisseur supérieure à celle estimée par la loi de Faraday.

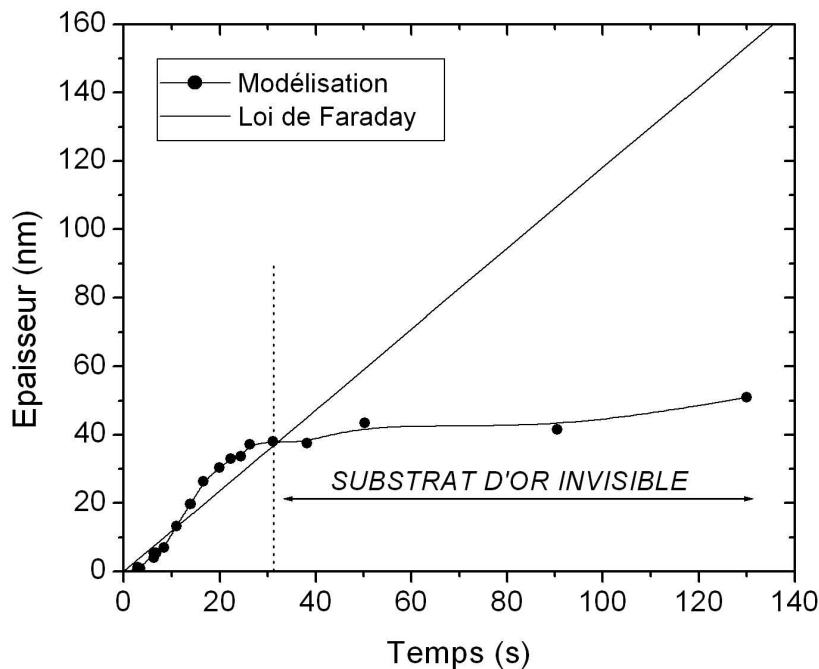


FIG. 4.17 – Evolution de l'épaisseur du film de Bi_2Te_3 : d'après les résultats de la modélisation et d'après la loi de Faraday

Il existe une épaisseur maximum e_{max} correspondant au temps au bout duquel le substrat d'or ne sera plus visible par la lumière. Dans ce cas, la valeur de l'épaisseur déterminée par le modèle optique va stagner en fonction du temps. Ce palier est bien observé pour Bi_2Te_3 à partir de la 30^e seconde. Ainsi notre exploitation va se concentrer de 3 à 30 s pour bénéficier de l'ajustement du paramètre d .

Indices optiques La figure 4.18 superpose les indices optiques dans le domaine du visible obtenus via les coefficients A...E pour différents instants de croissance et ce jusqu'à 600 s. Une forte variation des indices est ainsi observée dans les premiers instants. Vers 15 s les indices de réfraction et d'extinction évoluent

peu. Pour mieux aborder ce phénomène, la figure 4.19 présente l'évolution de n,k à une longueur d'onde en fonction du temps en superposant l'évolution du potentiel.

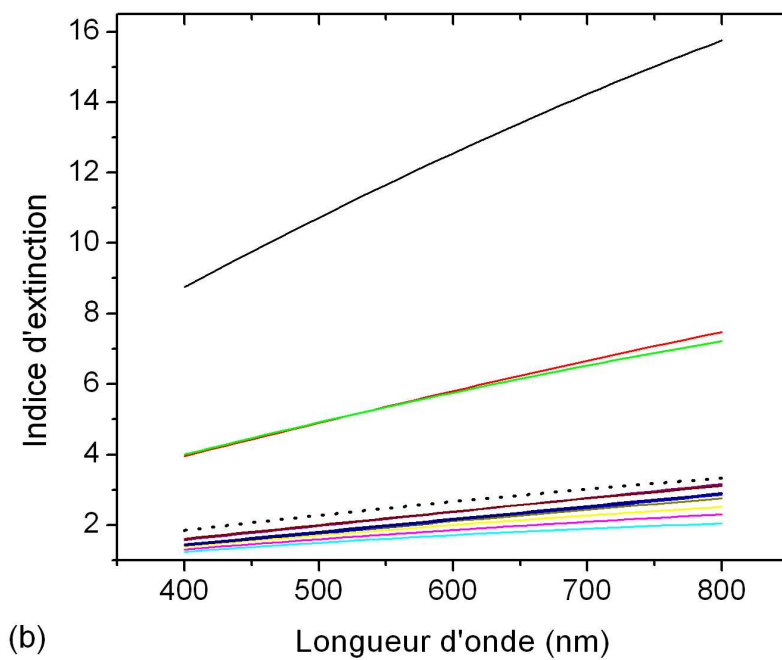
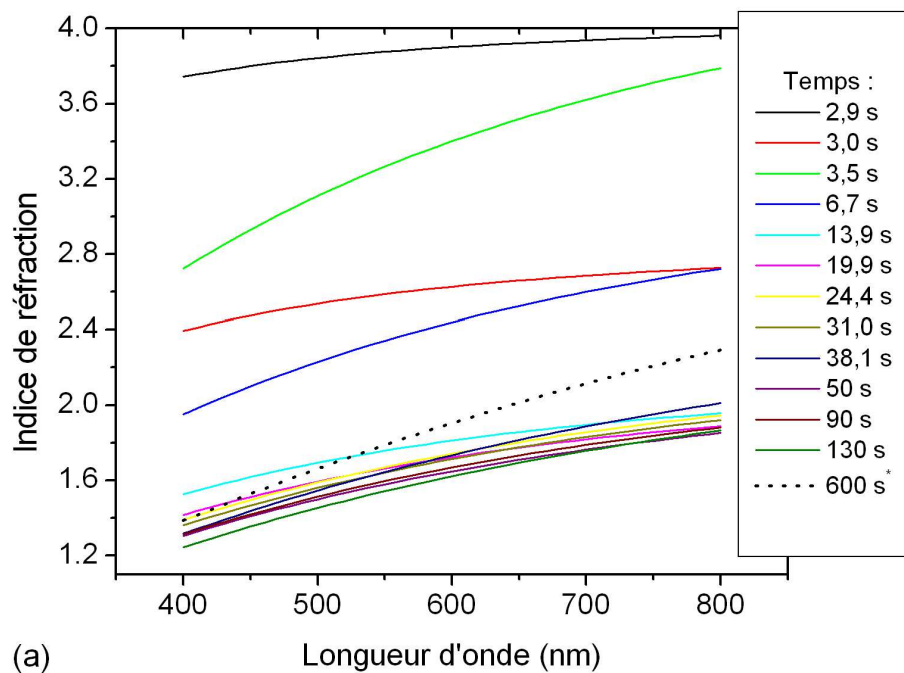


FIG. 4.18 – Evolution des indices de réfraction et d'extinction lors de la croissance de Bi_2Te_3 issus du modèle optique proposé à la figure 4.15 (*inversion point par point avec une mesure double zone)

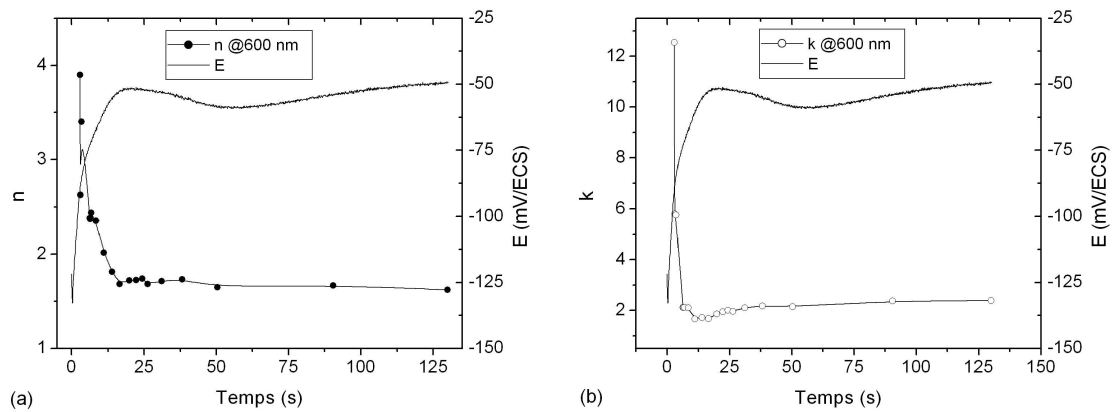


FIG. 4.19 – Evolution temporelle comparée des indices optiques à 600 nm et du potentiel : (a) Indice de réfraction et (b) Indice d'extinction

Les zones de fortes variations des indices optiques correspondent à la zone de forte variation du potentiel dans les premières secondes. Des analyses par MEB de la surface ont été réalisées à $t=5$ s, 15 s, 26 s et 90 s (Figure 4.20(a-b)). A 5 s une structure en réseau apparaît sur l'électrode d'or où des îlots isolés ont coalescés. Le film la recouvre totalement la surface à partir de 15 s. L'évolution de n et k durant cette période traduit ce recouvrement progressif et leurs valeurs correspondent à celles d'un milieu hétérogène et non à celles des microcristaux de Bi_2Te_3 . Il est à signaler qu'aucun modèle incluant une couche effective (BEMA) n'a permis d'expliquer les données optiques. Les images MEB à 26 et 90 s se sont révélées floues.

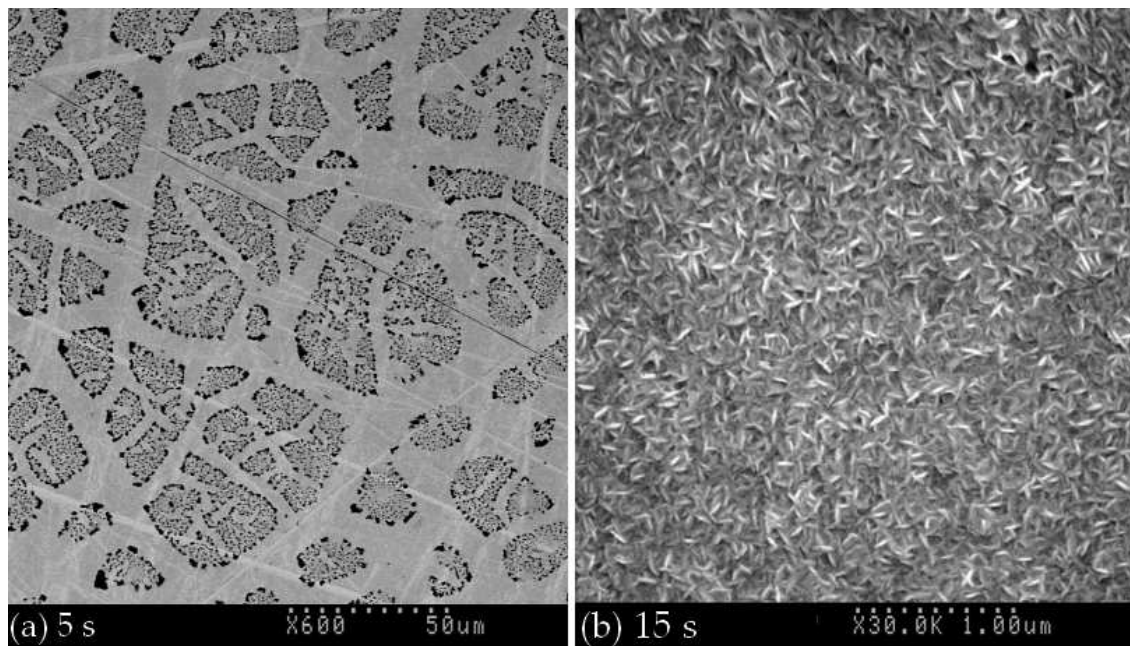


FIG. 4.20 – Images MEB obtenues sur des films électrodéposés de Bi_2Te_3 après : (a) 5 s, (b) 15 s à densité de courant imposée

A partir d'une minute de croissance, les faibles variations des indices optiques peuvent être dues à l'évolution de l'état de surface du film. Cependant un modèle incorporant une couche supplémentaire simulant la rugosité de surface n'a pu aboutir quels que soient les spectres extraits de 60 à 600 secondes. Dans le chapitre 4 une rugosité de 10 nm a pu être modélisée avec un film obtenu dans les mêmes conditions après 850 s de croissance (environ 1 micron). Si une rugosité se développe dans les premiers instants, elle n'est pas décelable par ellipsométrie ($RMS < 10$ nm).

Cette étude permet aussi de déterminer l'épaisseur minimum e_{min} à partir de laquelle le film a des propriétés optiques proches d'un film épais (plusieurs micromètres d'épaisseur). La connaissance de cette information revêt un intérêt tout particulier pour l'élaboration de multicouches. Les dérivées dn/dt et dk/dt sont représentées à la figure 4.21 en fonction des 50 premières secondes de croissance.

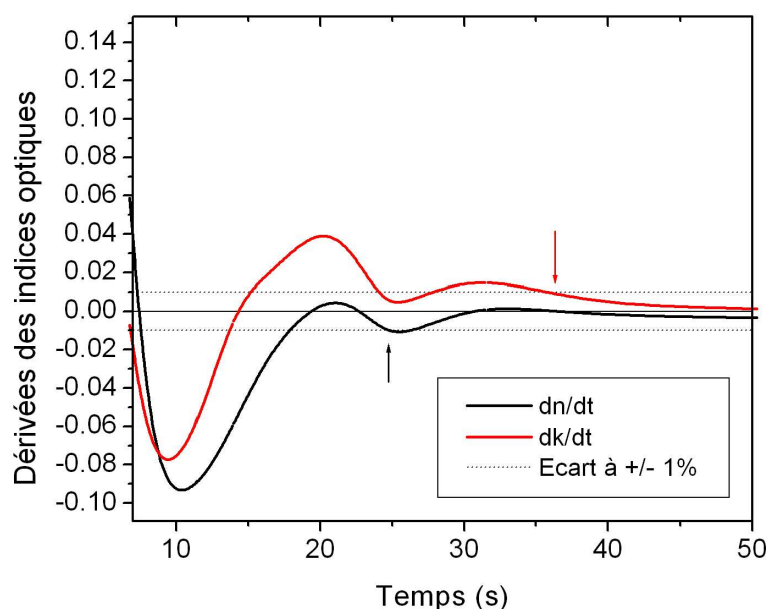


FIG. 4.21 – Dérivées temporelles des indices de réfraction dn/dt et d'extinction dk/dt entre 7 et 50 secondes

En posant le critère d'une évolution inférieure à 1 % pour les indices optiques, nous pouvons estimer l'épaisseur e_{min} à partir de la 25^e seconde en considérant dn/dt et à partir de la 36^e en considérant dk/dt (Figure 4.21, flèches). Pour $t=36$ s, l'épaisseur optique d n'est plus valable car le substrat n'est plus visible par le faisceau incident ($t > 30$ s, § 4.2.5.2). Par contre, à $t=25$ s, le modèle fournit une épaisseur $e_{min} = 35$ nm.

4.2.5.3 Densité

La variation de fréquence Δf obtenue en fonction du temps et la constante de calibrage K déterminée préalablement sur le système du cuivre nous permettent de déterminer la masse déposée au cours

du processus de formation de Bi_2Te_3 . Nous venons par ailleurs de déterminer l'épaisseur optique d en fonction du temps. L'utilisation combinée des données gravimétriques et ellipsométriques permet alors de déterminer la densité effective ρ_{app} du film électrodéposé :

$$-\Delta f = K \times \Delta m = K \times \rho_{app} \times S \times d \quad (4.5)$$

Le tracé de la courbe $-\Delta f = f(d)$ est réalisé à la figure 4.22. Une droite de pente égale à $K\rho_{app}S$ est obtenue. Nous pouvons ainsi déterminer la valeur de la densité apparente du film connaissant K ($37,9 \text{ Hz}/\mu\text{g}$) et S ($1,37 \text{ cm}^2$) :

$$\rho_{app} = 7,34 \text{ g/cm}^3$$

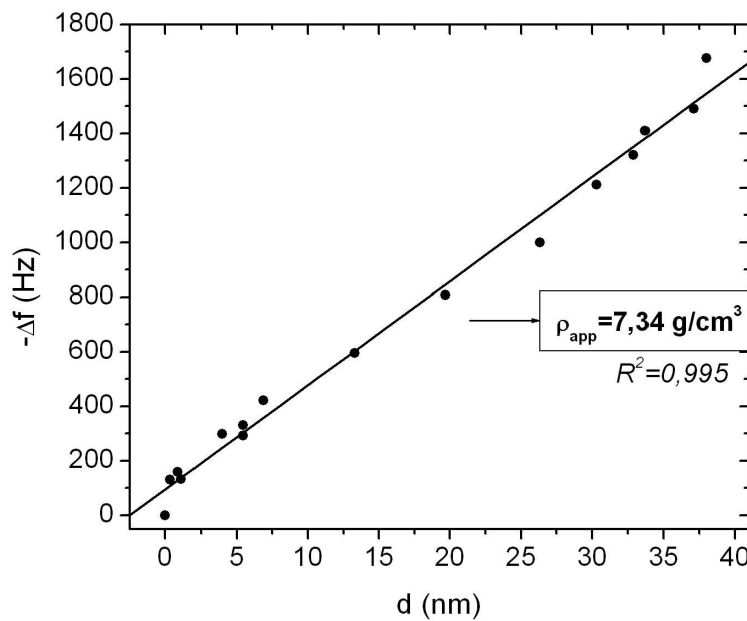


FIG. 4.22 – Accès à la densité apparente du film de Bi_2Te_3 en traçant la droite $-\Delta f = f(d)$ de 3 à 30 secondes

Il est alors possible de déterminer la porosité P correspondante du film d'après la formule (3.9) introduite au chapitre 4 en considérant la valeur théorique de la densité ($\rho_{th}=7,86 \text{ g/cm}^3$) :

$$P = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$$

Une porosité de 6,6 % est ainsi déterminée pour expliquer la différence observée dans les masses vo-

lumières. Même si cette valeur est déterminée sur des films de très faible épaisseur, ce résultat invalide l'hypothèse d'une forte porosité des films discutée au chapitre 4 (50%).

4.3 Conclusion

Nous avons suivi la formation du tellure de bismuth sur électrode d'or à densité de courant imposée en milieu HNO_3 1M. Le contrôle optique de l'électrode de travail au cours de cycle dépôt/dissolution a montré la réversibilité totale du système électrochimique.

De plus, l'étude combinée de l'épaisseur optique et de la variation de fréquence nous a permis d'estimer la densité des films électrodéposés. Par comparaison avec le matériau massif, nous en avons déduit une porosité de 7%.

Enfin, l'ensemble des données optiques, gravimétriques et électrochimiques a permis de décrire les instants initiaux de la croissance de Bi_2Te_3 . Il apparaît une première étape d'une trentaine de secondes où le potentiel thermodynamique évolue fortement et la prise de masse est non linéaire. Cette période correspond à une variation importante des indices n , k de la couche du modèle optique. D'après les observations au microscope électronique à balayage, ce comportement est corrélé avec le recouvrement progressif de la surface par Bi_2Te_3 .

La modélisation des données ellipsométriques a permis de mettre en avant qu'une épaisseur de 35 nm environ est nécessaire pour obtenir un film ayant des caractéristiques morphologiques et optiques proches de celles d'un film épais de plusieurs micromètres d'épaisseur. Au-delà de cette première étape, la croissance de Bi_2Te_3 est régulière avec une prise de masse linéaire et des constantes optiques évoluant peu. Visuellement, la surface du film au stade 35 nm possède déjà l'aspect métallique observé pour un film de plusieurs micromètres d'épaisseur. Des images MEB confirment cette observation par une morphologie identique à celle observée pour un film épais à la taille des cristallites près. L'augmentation de la longueur moyenne des cristallites de 100 à 500 nm est concomitante avec l'évolution des indices optiques. Cette évolution des indices correspond à l'apparition d'une rugosité de surface modélisée optiquement à partir d'un micron d'épaisseur.

Conclusion générale

Le travail présenté a porté sur la caractérisation du Tellure de Bismuth élaboré par voie électrochimique. Pour cela, des méthodes originales par spectroscopie d'impédance électrochimique et par ellipsométrie spectroscopique ont été spécifiquement développées pour établir les propriétés physiques des électrodépôts polycristallins.

Les principaux résultats se résument à :

Une étude préalable de l'anisotropie optique des films électrodéposés de Bi_2Te_3 a été réalisée par analyse de matrices de Mueller. L'orientation azimuthale aléatoire de nos cristallites anisotropes (Bi_2Te_3 uniaxe) est optiquement équivalente à un matériau isotrope. Ce résultat fondamental a été démontré des premières monocouches atomiques jusqu'à plusieurs micromètres d'épaisseur.

La fonction diélectrique $\varepsilon(E)$ a été déterminée par ellipsométrie spectroscopique (ES) du visible au moyen infrarouge (3,1-0,03 eV) pour la gamme de composés $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$ ($-0,2 < x < 0,2$).

L'écart à la stoechiométrie étudié permet de discerner les films étudiés à partir de leurs fonctions diélectriques dans le domaine infrarouge. Une tendance moins nette apparaît pour le strict domaine du visible.

Une paramétrisation combinant les lois dispersives de Drude et de Tauc-Lorentz dans l'IR a permis d'extraire les paramètres électroniques des films électrodéposés à partir des données ellipsométriques infrarouge : résistivité, mobilité, concentration en porteurs, temps de relaxation, gap et constantes diélectriques haute et basse fréquences.

Concernant le gap optique E_g , il apparaît quasi-constant quelle que soit la composition, la fonction diélectrique indiquant une valeur de 0,11 eV. De plus la transition interbande est de type indirect.

Concernant les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), les conditions d'étude (choix de l'électrolyte, de la fréquence, des potentiels balayés et de la constante diélectrique basse fréquence) ont permis de discerner les trois compositions types étudiées : $Bi_{1,8}Te_{3,2}$, $Bi_{2,0}Te_{3,0}$ et $Bi_{2,2}Te_{2,8}$. Le tracé de Mott-Schottky a notamment montré que le semi-conducteur Bi_2Te_3 est de type n quelle que soit la composition.

En combinant les résultats issus des mesures ellipsométriques et électrochimiques et en les complétant

par des mesures conventionnelles (Hall, Seebeck), nous avons pu obtenir des propriétés électroniques de nos électrodépôts.

Les trois compositions types, s'échelonnant théoriquement d'un type n (excès atomique de Te >62,8%) à un type p (déficit de Te), sont tous de type n après électrodéposition directe. Ce résultat est confirmé par les mesures de SIE (signe de la pente du diagramme de MS), d'effets Hall (signe de la constante de Hall) et Seebeck (signe du coefficient S).

Les différentes mesures montrent que les échantillons étudiés ont une concentration en porteurs comprise entre 1×10^{20} et $9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité comprise entre 4 et $14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et une résistivité comprise entre 15 et $50 \mu\Omega.m$. Un enrichissement en bismuth entraîne une augmentation de la densité de porteurs. L'écart entre les valeurs expérimentales de la résistivité et de la mobilité avec les données de matériaux massifs s'explique par le caractère polycristallin des films.

Concernant l'efficacité thermoélectrique des composés électroformés, une estimation du facteur de mérite ZT a mis en évidence des valeurs de 0,6 pour $Bi_{1,8}Te_{3,2}$, 0,25 pour $Bi_{2,0}Te_{3,0}$ et 0,06 pour $Bi_{2,2}Te_{2,8}$. La faible valeur de cette dernière composition est due à un coefficient Seebeck peu élevé. Ce comportement est à rapprocher du fait que $Bi_{2,2}Te_{2,8}$ doit être théoriquement un semi-conducteur de type p . Un traitement thermique est probablement nécessaire pour changer la nature des porteurs de charge du matériau et ainsi améliorer son facteur de mérite.

Une détermination des constantes diélectriques basse et haute fréquences a été réalisée pour un film de composition Bi_2Te_3 à l'aide de mesures couplées SIE/Effet Hall.

Les caractérisations ont été étendues avec succès au composé $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$. La fonction diélectrique $\varepsilon(E)$ a été obtenue dans l'IR pour le composé $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$. Son comportement très proche de Bi_2Te_3 a été exploité par un modèle optique identique. Des valeurs de paramètres électroniques sont là aussi extraites des spectres ellipsométriques et confirmées par des mesures électriques complémentaires. Il apparaît de faibles valeurs de ZT dues notamment par une résistivité élevée et un faible coefficient Seebeck. Tout comme $Bi_{2,2}Te_{2,8}$, le composé ternaire devrait aboutir à de meilleures propriétés après un traitement thermique.

Enfin, le banc de caractérisation combinant ellipsométrie visible - électrochimie - EQCM a permis de suivre la croissance du composé stoechiométrique.

Le système électrochimique est totalement réversible.

La densité apparente des films électrodéposés est de 7,34. Nous en déduisons une porosité inférieure à 7% par comparaison avec le matériaux massif.

Les premiers instants de croissance font apparaître deux étapes. De 0 à environ 30 secondes, le recouvrement progressif de la surface d'or par des cristallites engendre des variations du potentiel, des indices optiques de la couche représentant le système et, dans une moindre mesure, de la prise de masse, qui n'est

pas totalement linéaire. Dans une seconde étape, cette dernière retrouve un comportement linéaire cohérent avec la loi de Sauerbrey. La faible évolution des indices du film traduit l'apparition d'une rugosité de surface due à l'augmentation de la taille des cristallites. Néanmoins cette rugosité demeure faible (10 nm) pour un film ayant une épaisseur de 1 μm .

Ce travail a permis de mettre en avant plusieurs perspectives regroupées en trois volets :

Tout d'abord concernant la poursuite de la présente étude sur le tellure de bismuth, une approche plus complète sur l'accès à la capacité de double couche via l'établissement des diagrammes de Mott-Schottky s'avère nécessaire ; en particulier la recherche d'un modèle réactionnel mieux adapté à l'interface électrochimique examinée et l'utilisation d'un électrolyte comportant un couple redox permettant d'accéder à un potentiel de bande plate stable et ainsi de décrire complètement l'interface d'un point de vue énergétique.

A partir des données ellipsométriques, des modèles optiques plus élaborés devraient permettre de décrire plus finement la croissance de Bi_2Te_3 , en proposant par exemple des films structurés en plusieurs couches.

Le système électrochimique de Bi_2Te_3 pourrait être analysé par des courbes $i=f(E)$ menées conjointement avec des contrôles gravimétriques et ellipsométriques.

Concernant les méthodes de caractérisation, il apparaît nécessaire d'accéder à la conductivité thermique des films pour déterminer complètement le facteur de mérite ZT (méthodes 3ω et Völklein-Kessler [201]).

Afin d'exploiter pleinement le potentiel d'une analyse par spectroscopie Raman il serait intéressant d'essayer d'approcher notamment la bande Rayleigh jusqu'à 50 cm^{-1} .

Une étude par ellipsométrie magnéto-optique généralisée dans le domaine de l'infrarouge lointain (jusqu'à des énergies de 0,0087 eV) permettrait d'une part d'accroître les informations déjà obtenues aux énergies supérieures en approchant les modes de résonance infrarouge et, d'autre part, d'estimer tous les paramètres électroniques sans hypothèse sur la masse effective de nos composés [202].

Toujours en Ellipsométrie spectroscopique infrarouge, il serait intéressant de suivre la croissance du tellure de bismuth par une analyse in-situ via un montage adapté exploitant le phénomène de résonance plasmon de surface (SPR, [203]).

Enfin d'une manière générale concernant l'étude des électrodépôts thermoélectriques, une étude complète de l'influence du recuit sur les propriétés de transport des films doit être réalisée afin d'améliorer leurs performances notamment pour le semi-conducteur $\text{Bi}_{2,2}\text{Te}_{2,8}$ de type p.

Afin de poursuivre l'étude du ternaire $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5})\text{Te}_3$, des améliorations des conditions de synthèse doivent encore être apportées sur sa cristallinité ainsi que sur son état de surface.

Une étude similaire pourrait être menée sur Sb_2Te_3 comme pour Bi_2Te_3 . Cela permettrait d'envi-

sager la synthèse, le contrôle et la caractérisation de systèmes multicouches ("super-réseaux") de type Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 par l'ensemble des méthodes développées au cours de ce travail.

Annexes

Annexe 1 : Variation de l'azimut

$$\frac{\tan \Psi(x) - \tan \Psi(P)}{\tan \Psi(P)}$$

λ (nm)	$\alpha=P+30^\circ$	$\alpha=P+60^\circ$	$\alpha=P+90^\circ$	$\alpha=P+120^\circ$	$\alpha=P+150^\circ$	$\alpha=P+210^\circ$	$\alpha=P+300^\circ$	$\alpha=P+330^\circ$
400	0.24	0.60	0.73	0.81	0.06	0.32	1.08	1.17
420	0.18	0.16	0.03	0.45	0.27	0.13	0.56	0.54
440	0.28	0.40	0.23	0.56	0.16	0.30	0.60	0.73
460	0.25	0.33	0.14	0.63	0.20	0.32	0.47	0.59
480	0.20	0.29	0.25	0.57	0.48	0.18	0.45	0.69
500	0.31	0.40	0.16	0.49	0.20	0.09	0.42	0.54
520	0.16	0.14	0.03	0.49	0.37	0.23	0.34	0.48
540	0.20	0.27	0.17	0.64	0.18	0.13	0.42	0.47
560	0.48	0.47	0.45	0.74	0.05	0.46	0.89	0.87
580	0.14	0.22	0.10	0.38	0.23	0.25	0.46	0.48
600	0.05	0.10	0.08	0.34	0.45	0.15	0.14	0.46
620	0.15	0.14	0.14	0.38	0.25	0.05	0.34	0.47
640	0.23	0.23	0.21	0.44	0.28	0.21	0.15	0.52
660	0.01	0.30	0.17	0.38	0.18	0.08	0.42	0.35
680	0.06	0.27	0.21	0.51	0.17	0.08	0.36	0.44
700	0.04	0.31	0.14	0.26	0.29	0.02	0.06	0.00
720	0.04	0.12	0.26	0.22	0.31	0.16	0.37	0.13
740	0.14	0.12	0.06	0.26	0.37	0.02	0.12	0.18
760	0.22	0.22	0.03	0.22	0.40	0.38	0.23	0.21
780	0.36	0.19	0.28	0.15	0.25	0.28	0.17	0.53
800	0.42	0.27	0.23	0.37	0.16	0.15	0.24	0.29

$$\frac{\cos \Delta(x) - \cos \Delta(P)}{\cos \Delta(P)}$$

λ (nm)	$x=P+30^\circ$	$x=P+60^\circ$	$x=P+90^\circ$	$x=P+120^\circ$	$x=P+150^\circ$	$x=P+210^\circ$	$x=P+300^\circ$	$x=P+330^\circ$
400	0.32	0.59	0.97	0.75	0.69	0.54	0.41	0.10
420	0.47	0.17	0.53	1.04	1.09	0.63	0.42	0.05
440	0.02	0.11	0.10	0.82	0.33	0.58	0.10	0.06
460	0.34	0.48	0.07	0.43	0.01	0.17	0.85	0.49
480	0.02	0.45	0.78	0.70	0.22	0.25	1.06	0.05
500	0.70	0.46	0.27	0.88	0.30	0.15	0.58	0.03
520	0.48	0.43	0.29	1.28	0.21	0.04	0.36	0.16
540	0.17	0.28	0.19	0.17	0.76	0.89	1.66	0.66
560	0.18	0.78	0.29	0.15	0.08	0.56	0.77	0.84
580	0.26	0.48	0.19	0.73	0.78	0.05	0.87	0.54
600	0.19	1.31	1.09	1.54	0.19	0.02	0.83	0.18
620	0.14	0.07	0.19	0.09	1.30	0.87	1.93	1.41
640	1.11	0.26	1.13	1.07	0.19	0.20	1.05	0.72
660	0.11	0.06	0.71	0.32	0.12	1.76	1.65	2.06
680	0.18	0.98	1.40	0.05	0.78	0.67	0.63	0.35
700	0.29	2.57	0.76	0.27	0.12	2.28	3.32	3.00
720	1.45	3.38	0.36	0.69	2.29	3.28	3.52	4.09
740	1.19	1.33	0.82	0.57	1.86	1.71	4.93	1.38
760	0.24	4.17	1.45	0.67	2.55	0.84	4.83	5.52
780	3.70	2.16	0.10	2.67	3.74	1.86	4.82	3.11
800	13.17	11.79	8.63	9.26	8.89	4.28	0.56	0.29

Annexe 2 : Expression exacte de la fonction diélectrique réelle de Tauc-Lorentz

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1TL}(E) = \varepsilon_{1TL}(\infty) + \frac{AC}{\pi\zeta^4} \times \frac{a_{ln}}{2\alpha E_0} \ln\left(\frac{E_0^2 + E_g^2 + \alpha E_g}{E_0^2 + E_g^2 - \alpha E_g}\right) - \frac{A}{\pi\zeta^4} \times \frac{a_{atan}}{E_0} \left[\pi - \arctan\left(\frac{2E_g + \alpha}{C}\right) + \arctan\left(\frac{-2E_g + \alpha}{C}\right) \right] \\ + \frac{2AE_0}{\pi\zeta^4\alpha} \times E_g(E^2 - \gamma^2) \left[\pi + 2 \arctan\left(2\frac{\gamma^2 - E_g^2}{\alpha C}\right) \right] \\ - \frac{AE_0C}{\pi\zeta^4} \times \frac{E^2 + E_g^2}{E} \ln\left(\frac{|E - E_g|}{E + E_g}\right) + \frac{2AE_0C}{\pi\zeta^4} \times E_g \ln\left[\frac{|E - E_g|(E + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 C^2}}\right] \end{aligned}$$

avec : [186]

$$a_{ln} = (E_g^2 - E_0^2)E^2 + E_g^2 C^2 - E_0^2(E_0^2 + 3E_g^2)$$

$$a_{atan} = (E^2 - E_0^2)(E_0^2 + E_g^2) + E_g^2 C^2$$

$$\zeta^4 = (E^2 - \gamma^2)^2 + \frac{\alpha^2 C^2}{4}$$

$$\gamma = \sqrt{E_0^2 - C^2/2}$$

$$\alpha = \sqrt{4E_0^2 - C^2}$$

Bibliographie

- [1] A.F. Ioffe, *Semiconductors Thermoelements and Thermoelectrics Cooling*, Info Search, London (1957).
- [2] E.J. Winder, A.B. Ellis et G.C. Lisensky, *J. of Chem. Education*, 73, 10, 940 (1996).
- [3] G. Mahan, B. Sales et J. Sharp, *Physics Today*, 03, 42 (1997).
- [4] K. Tittes, A. Bund, W. Plieth, A. Bentien, S. Paschen, M. Plötner, H. Gräfe et W.J. Fischer, *J. Solid State Electrochem*, 7, 714 (2003).
- [5] R. Fettig et W. Ruppel, *NASA gab Auftrag nach Karlsruhe : Ein Infrarotdetektor für CASSINI, UniKaTH*, 04 (1996).
- [6] W. Becker, R. Fettig, et W. Ruppel, *Infrared Physics & Technology*, 40, 431 (1999).
- [7] R.R. Heikes et R.W. Ure Jr., *Thermoelectricity : Science and Engineering*, Interscience : New York (1961).
- [8] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, *Materials Science, Thermoelectrics : Basic principles and new materials development*, Springer-Verlag, New York (2001).
- [9] J.P. Fleurial, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (1988).
- [10] J.P. Fleurial, G.J. Snyder, J. Patel, J.A. Herman, T. Caillat, B. Nesmith, E.A. Kolawa, 34th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Vancouver (1999)
- [11] G. J. Snyder, J.R. Lim, C.-K. Huang, et J.-P. Fleurial, *Nature Materials*, 2, 528 (2003).
- [12] J.G. Stockholm, Review of ICT Adelaïde 2004, 2nd ETS, Krakow (2004).
- [13] G. Leimkühler, thèse de l'Université de Hannover (2003).
- [14] W. Richter, H. K Köhler et C. R. Becker, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 84, 619 (1977).
- [15] Fiches n°15-863 et 8-27, X-Ray Powder Data, Centre international de données de diffraction.
- [16] L. Kullmann, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 125, 131 (1984).
- [17] W.M. Yim et F.D. Rosi, *Solid. Stat. Electronics*, 15, 1121 (1972).
- [18] J. Nagao, E. Hatta, K. Mukasa, *J. Appl. Phys.*, 83, 4807 (1998).
- [19] N.C. Abrikosov, T.E. Svechnikova et S. Chizhevskaya, *Neorg. Mat.*, 14, 43 (1978).

- [20] R.A. Laudise, W.A. Sunder, R.L. Barns, R.J. Cava et T.Y. Kometani, *J. Cryst. Growth*, 94, 53 (1989).
- [21] R. Griot, G. Brun et J.C. Tedenac, *Proceedings of the 8th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, Nancy (1988).
- [22] T. Ohta, T. Uesugi, T. Tokiai, N. Nosaka et T. Kajikawa, *Trans. IEEE of Japan*, 111-B, 670 (1991).
- [23] L.D. Hicks et M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, 47, 19, 12727 (1993).
- [24] L.D. Hicks et M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, 47, 19, 16631 (1993).
- [25] J.P. Fleurial, A. Borshchevsky, M.A. Ryan, W.M. Philipps, J.G. Snyder, T. Caillat, E.A. Kolawa, J.A. Herman, P. Mueller et M. Nicolet, *Mater. Res. Soc.*, 545, 493 (1999).
- [26] J. Przyluski et K. Borkowski, *6th Int. Conf. on Thermoelectrics Energy Conversion*, Arlington (1987).
- [27] H. Zou, D. M. Rowe, and S. G. K. Williams, *Thin Solid Films*, 408, 270 (2002).
- [28] C. Machet, P. Lebon, A. Septier, *Le vide - les couches minces*, 211, 125 (1982).
- [29] F. Volklein, V. Baier, U. Dillner, E. Kesslem, *Thin Solid Films*, 187, 253 (1990).
- [30] Y. Shing, Y. Chang, A. Mirshaffi, L. Hayashi, S. Roberts, J. Josefouriez et N. Tran, *J. Vac. Sci. Technol.*, A1, 503 (1983).
- [31] E. Charles, E. Groubert et A. Boyer, *J. Mat. Sci. Lett.*, 7, 575 (1988).
- [32] A. Dauscher, A. Thomy et H. Scherrer, *Thin Solid Films*, 280, 61 (1996).
- [33] R. Venkatasubramanian, M.L. Timmons et J.A. Hutchby, *Proceedings 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, Yokohama (1993).
- [34] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watdo, M. Lamvik et N. El-Masry, *J. Cryst. Growth*, 170, 817 (1997).
- [35] A. Boulouz, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, M. Boulouz, A. Foucaran et A. Boyer, *J. Cryst. Growth*, 194, 336 (1998).
- [36] E. Khoukarenko, N. Frety, V.G. Shepelevich et J.C. Tedenac, *J. Alloys Comp.*, 229, 254 (2000).
- [37] L. Scidone, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, et J.M. Lecuire, *Materials Letters*, 59, 746 (2005).
- [38] J.P. Fleurial, A. Borshchevsky, M.A. Ryan, W.M. Philips, J.G. Snyder, T. Caillat, E.A. Kolawa, J.A. Herman, P. Mueller, M. Nicolet, *Mater. Res. Soc.*, 545, 493 (1999).
- [39] Y. Miyazaki et T. Kajitani, *J. Crystal Growth*, 229, 542 (2001).
- [40] M. Martin-Gonzales, A.M. Prieto, R. Gromsky, T. Sands, et A.M. Stacy, *J. Electrochem. Soc.*, 149, C546 (2002).
- [41] S. Golia, M. Arora, R.K. Sharma, et A.C. Rastogi, *Curr. Appl. Phys.*, 3, 195 (2003).

- [42] S. Michel, thèse de l'Université de Metz (2003).
- [43] R. Venkatasubramanian, E. Siilvola, T. Colpitts et B. O'Quinn, *Nature*, 413, 597 (2001).
- [44] S.H. Yu, M. Yoshimura, *Adv. Mater.* 14, 296 (2002).
- [45] B. Zhou, Y. Zhao, L. Pu et J.J. Zhu, *Mater. Chem. and Physics*, 96, 2-3, 192 (2006).
- [46] X.H. Ji, X.B. Zhao, Y.H. Zhang, B.H. Lu, et H.L. Ni, *J. of Alloys and Compounds*, 387, 282 (2005).
- [47] S.K. Mishra, S. Satpathy and O. Jepsen, *J. Phys. : Condens. Matter*, 9, 461 (1997).
- [48] J.O. Jenkins, J.A. Rayne et R.W. Ure, Jr., *Phys. Rev. B*, 5, 8 (1972).
- [49] M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK (1999).
- [50] L. Ward, *The optical constants of bulk materials and thin films*, IOP Publishing, Bristol, UK (1988).
- [51] R. Kleim, *Polarisation de la lumière et modulation acousto-optique*, Cours DESS, Metz, 1992/1993.
- [52] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5e édition, Dunod Université (1986).
- [53] E.D. Palik, *Handbook of optical constants of solids II*, 711, Academic Press (1991).
- [54] H. Cui, I.B. Bhat, B. O'Quinn, et R. Venkatasubramanian, *J. Electron. Mater.*, 28, 1111 (1999).
- [55] M. V. Klein et T. E. Furtak, *Optik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1988).
- [56] A. Aydi, thèse en co-tutelle entre la Faculté de Sfax et l'Université de Bordeaux I (2005).
- [57] P. Mauret, *Contribution à l'étude des moments dipolaires en chimie organique*, Annales de la faculté des sciences de Toulouse, 4^{me} série, tome 18 (1954).
- [58] I.G. Austin, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 72, 545 (1958).
- [59] H.Y. Fan, *Rep. Progr. Phys.*, 19, 107 (1956).
- [60] A. Röseler, *Infrared Spectroscopic Ellipsometry*, Akademie-Verlag, Berlin, Germany (1990).
- [61] M. Schubert, *Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures Phonons, Plasmons and Polaritons*, Springer-Verlag, Heisenberg, (2004).
- [62] T. Ito, H. Yamaguchi, T. Masumi, et S. Adachi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 67, 9, 3304 (1998).
- [63] Manuel WVASE32TM, J.A. Woollam Co., Lincoln, USA.
- [64] Manuel DeltaPsi 2, HORIBA Jobin Yvon SAS.
- [65] P. Drude, *Ann. Phys. (Leipzig)* 1, 566 (1900) et 3, 369 (1900)
- [66] J.M. Siqueirosa, R. Machorro, et S. Wang, *Thin Solid Films*, 269, 1 (1995).
- [67] P.G. Snyder, T.E. Tiwald, D.W. Thompson, N.J. Ianno, J.A. Woollam, M.G. Mauk, et Z.A. Shellenbarger, *Thin Solid Films*, 313-314, 668 (1998).

- [68] T.E. Tiwald, D.W. Thompson, J.A. Woollam, W. Paulson, et R. Hance, *Thin Solid Films*, 313-314, 662 (1998).
- [69] A.I. Galuza et A.B. Beznosov, *Low Temp. Phys.*, 27, 3, 216 (2001).
- [70] N. L. Wang, J. J. McGuire, T. Timusk, R. Jin, J. He, et D. Mandrus, *Phys. Rev. B*, 66, 014534 (2002).
- [71] P. Grosse, *Free Electrons in Solids*, Mir, Moscow (1982) cité dans [69]
- [72] I.G. Austin, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 76, 169 (1960).
- [73] R. Sehr et L.R. Testardi, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1219 (1962).
- [74] W.G. Spitzer et H.Y. Fan, *Phys. Rev.*, 106, 882 (1957).
- [75] D.L. Greenaway et G. Harbeke, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1585 (1965).
- [76] V.V. Sobolev, S.D. Shutov, Y.V. Popov et S.N. Shestatskii, *Phys. Stat. Sol.*, 30, 349 (1968).
- [77] K.H. Unkelbach, Ch. Becker, H. Köhler, et A.V. Middendorff, *Phys. Status Solidi B*, 60, K41 (1973).
- [78] T. Hoshino, A. Moritani, et J. Nakai, *J. de Physique*, supplément au n°12, 44, C10 (1983).
- [79] A.Y. Morsy, S.S. Fouad, E. Hashem, and A.A. El-Shazly, *Acta Phy. Pol. A.*, 80, 819 (1991).
- [80] E.H. Kaddouri, T. Maurice, X. Gratens, S. Charar, S. Benet, A. Mefleh, J.C. Tedenac, et B. Liautard, *Physica Status Solidi A*, 176, 1071 (1999).
- [81] R.K. Mane, B.D. Ajalkar, and P.N. Bhosale, *Mater. Chem. Phys.*, 84, 247 (2004).
- [82] J. Dheepa, R. Sathyamoorthy et A. Subbarayan, *J. Cryst. Growth*, 274, 100 (2005).
- [83] R. Sathyamoorthy, J. Dheepa, et A. Sbararayan, *J. Cryst. Growth*, 281, 563 (2005).
- [84] J. Dheepa , R. Sathyamoorthy , A. Subbarayan, S. Velumani, P.J. Sebastian, et R. Perez, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 88, 187 (2005).
- [85] H. Köhler et C.R. Becker, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 61, 533 (1974).
- [86] H. Gobrecht, S. Seeck, et T. Klose, *Z. Phys.*, 190, 427 (1966) cité dans [14].
- [87] I.P. Grigas, V.F. Kunigelis, A.S. Orlyukas, et V.I. Samulionis, *Soviet Physics - Solid state*, 14, 3, 796 (1972).
- [88] R. Groth et P. Schnabel, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 1261 (1964).
- [89] W. Richter, A. Krost, U. Nowak, et E. Anastassakis, *Z. Phys. B - Cond. Matter*, 49, 191 (1982).
- [90] O. Pagès, Y. Feutelais, J.R. Didry, G. Keller, H. Jacquemin, et B. Legendre, *Mater. Res. Bull.*, 34, 7, 1065 (1999).
- [91] J. Black, E.M. Conwell, L. Seigle, et C.W. Spencer, *J. Phys. Chem. Solids* 2, 240 (1957).
- [92] H.J. Goldsmid, *Proc. Phys. Soc.*, 71, 633 (1958).

- [93] G.A. Thomas, D.H. Rapkine, R.B. Van Dover, L.F. Mattheiss, W.A. Sunder, L.F. Schneemeyer et J.V. Waszczak, *Phys. Rev. B*, 46, 3, 1553 (1992).
- [94] El. H. Kaddouri, S. Benet, S. Charar, M. Makowaska-Janusik, J.C. Tedenac et I.V. Kityk, *Phys. Rev.*, 62, 24, 17 108 (2000).
- [95] O.E. Oleshko, *Sov. Phys. Sol. State*, 27, 9, 1723 (1985).
- [96] I.V. Kityk, *Optical Properties of the Me_2X_3 Materials*, Moscow, reprint, 150, Physico-Mechanical Institute of Russia, Moscow, 1994 cité dans [80].
- [97] P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *J. Mater. Chem.* 6, 773 (1996).
- [98] B.Y. Yoo, C.-K. Huang, J.R. Lim, J. Herman, M.A. Ryan, J.-P. Fleurial, et N.V. Myung, *Electrochimica Acta*, 50, 22, 4371 (2005).
- [99] W. Procarione et C. Wood, *Phys. Stat. Sol.*, 42, 871 (1970).
- [100] E. Jankowska-Sahraoui, A. Slezak, et J. Kimura, *Physica B*, 349, 143 (2004).
- [101] B. Pejova, I. Grozdanov, et A. Tanusevski, *Materials Chemistry and Physics*, 83, 245 (2004).
- [102] I.V. Kityk, 2nd Regional Congress of Semiconductors Physics, Wrocalw (3 septembre 2004).
- [103] X. Yang, X. Wang, et Z. Zhang, *J. of Crystal Growth*, 276, 3-4, 566 (2005).
- [104] D. Del Frari, thèse de l'Université Paul Verlaine-Metz (2005).
- [105] D. Lincot, *Thin Solid Films*, 487, 4048 (2005).
- [106] M. Takahashi, Y. Oda, O. Takayuki, et S. Furuta, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2550 (1993).
- [107] P. Magri, C. Boulanger, et J.M. Lecuire, *Proceeding de la XIII^e International Conference on Thermoelectrics*, Kansas City, MO (USA), 30 août-1 septembre 1994, édité par B. Mathiprakasam et P. Heenan, AIP Press, NY, *AIP conference proceeding* 316, p.277-281 (1995).
- [108] T. Caillat, N.T. Orson, W.M. Philips, M.A. Ryan, A. Borshchevsky, J.P. Fleurial et E. Kolawa, *Electronic device featuring thermoelectric power generation*, Brevet Américain n°WO9938219 (1999).
- [109] J.P. Fleurial, M. Ryan, A. Borshchevsky, W. Philips, E. Kolawa, G. Snyder, T. Caillat, T. Kascich et P. Mueller, *Microfabricated thermoelectric power-generation devices*, WO00/08693 (2000).
- [110] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Stein, et J.M. Lecuire, *J. of Crystal Growth*, 277, 274 (2005).
- [111] G. Leimkühler, I. Kerkamm, et R. Reineke-Kochen, *J. of The Electrochem. Soc.*, 14910, C474 (2002).
- [112] D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, et J.M. Lecuire, *Thin Solid Films*, 483, 44 (2005).
- [113] D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, et J.M. Lecuire, *J. of Appl. Electrochem.*, 36, 449 (2006).
- [114] P. Drude, *Ann. Phys.* 34, 489 (1888).

- [115] A. Rothen, *Rev. Sci. Instrum.* 16, 26 (1945).
- [116] K. Vedam, *Thin Solid Films*, 313-314, 1, 9 (1998).
- [117] R.M.A. Azzam et N.M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, North-Holland (1986).
- [118] R.W. Stobie, B. Rao, M.J. Dignam, *J. Opt. Soc. Am.*, 65, 25 (1975)
- [119] F. Ferrieu, J.H. Lecat, *Thin Solid Films*, 164, 43 (1988)
- [120] A. Pawlowski, mémoire CNAM, Metz (1995).
- [121] S. Bertucci, mémoire CNAM, Metz (1995).
- [122] Y. Rundstadler, mémoire CNAM, Metz (1995).
- [123] N. Nicolas, mémoire CNAM, Metz (1994).
- [124] S. Bertucci, A. Pawlowski, N. Nicolas, L. Johann, A. El Ghemmaz, N. Stein, R. Kleim, *Thin Solid Films*, 313, 73 (1998).
- [125] T. E. Tiwald, D. W. Thompson, J. A. Woollam, and S. V. Pepper, *Thin Solid Films*, 313-314, 718 (1998).
- [126] E. Compain and B. Drévilon, *Rev. Sci. Instrum.*, 69, 1574 (1998).
- [127] B. Kaplan, thèse de l'Ecole Polytechnique (2002).
- [128] E. Compain, thèse de l'Ecole Polytechnique (1999).
- [129] R.A. Chipman, *Handbook of Optics*, 2, Chapitre 22, OSA, McGraw-Hill (1994).
- [130] J.P. Drolet, S.C. Russev, M.I. Boyanov et R.M. Leblanc, *J. Opt. Soc. Am. A*, 11, 12, 3284 (1984).
- [131] D.G.A. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 24, 636 (1935).
- [132] J.C.M. Garnett, *Philos. Trans. Roy. Soc.(London)*, 203, 385 (1904) et A205, 237 (1906).
- [133] H.A. Lorentz, *Theory of electrons*, Teubner Cambridge, Massachusetts, 2nd edition (1913).
- [134] L. Lorenz, *Ann. Phys. Chem. (Leipzig)*, 11, 70 (1880).
- [135] D.E Aspnes, J.B. Theeten et F. Hottier, *Phys. Rev. B*, 20, 8, 3292 (1979).
- [136] D.W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11, 431 (1963).
- [137] N. Stein, mémoire de DEA, Université de Metz (1994).
- [138] R. Beck, mémoire CNAM, Metz (2006).
- [139] C. Buzea et K. Robbie, *Rep. Prog. Phys.*, 68, 385 (2005).
- [140] A.J. Bard, *Eletroanal. Chem.*, 15, Marcel Dekker, New York (1989).
- [141] J. Rishpon, A. Redondo, C. Derouin, et S. Gottesfeld, *J. Electroanal. Chem.*, 294, 73 (1990).
- [142] E. Sabatani, A. Redondo, J. Rishpon, A. Rudge, I. Rubinstein, et S. Gottesfeld, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 287 (1993).

- [143] E. Sabatani, E. Ticianelli, A. Redondo, I. Rubinstein, J. Rishpon, et S. Gottesfeld *Synth. Metals*, 55-57, 1293 (1993).
- [144] J. N. Chazalviel, F. Ozanam, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 1809 (1992).
- [145] B.H. Erné, M. Stchakovsky, F. Ozanam, et J.-N. Chazaviel, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2, 447 (1998).
- [146] B.H. Erné, F. Ozanam, M. Stchakovsky, D. Vanmaekelbergh, et J.-N. Chazaviel, *J. Phys. Chem. B*, 104, 5961 (2000).
- [147] T. Tjärnhage, B. Skarman, B. Lindholm-Sethson, et M. Sharp, *Electrochimica Acta*, 41, 3, 367 (1996).
- [148] C. Le Pen, B. Vuillemin, S. Van Gils, H. Terryn, et R. Oltra, *Thin Solid Films*, 483, 66 (2005).
- [149] J.A. Woollam, *Milestones in Ellipsometry*, 4th Workshop Ellipsometry (Berlin, Allemagne, 20-22 février 2006).
- [150] H. Cui, I. Bhat, B. O'Quinn, et R. Venkatasubramanian, *J. Electronic Materials*, 30, 11, 1376 (2001).
- [151] P. Bommersbach, mémoire de DEA, Université de Metz (2002).
- [152] G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 155, 206 (1959).
- [153] Manuel Maxtek, Inc. *EQCM Operation & Service*.
- [154] Y.-M. Jiang, thèse de l'Université Paris XI (1992).
- [155] C. Gabrielli, *Mesures d'impédances*, traité Analyse et caractérisation, Techniques de l'Ingénieur, Dossier P2210 (04/1994).
- [156] N.F. Mott, *Proc. R. Soc. A*, 171, 27 (1939).
- [157] W. Schottky, *Z. Phys.*, 113, 367 (1939).
- [158] W.H. Laflere, F. Cardon, et W. P. Gomes, *Surface Science*, 44, 2, 541 (1974).
- [159] P. Herrasti, E. Fatas, *Electrochimica Acta*, 35, 345 (1990).
- [160] T. Hurlen, S. Hornkjol, *Electrochimica Acta*, 36, 189 (1991).
- [161] A. Fikus, U. Rammelt, et W. Plieth, *Electrochimica Acta*, 44, 2025 (1999).
- [162] R. Ramesham, *Thin Solid Films*, 322, 158 (1998).
- [163] P. Bourdet, F. Vacandio, L. Argème, S. Rossi, et Y. Massiani, *Thin Solid Films*, 483, 205 (2005).
- [164] J.P. Petit, thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (1987).
- [165] S. Chandra, D.P. Singh, P.C. Srivastava, et S.N. Sahu, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 17, 2125 (1984).
- [166] K.Y. Rajpure et C.H. Bhosale, *Materials Chemistry and Physics*, 64, 14 (2000).
- [167] G. Gouadec, thèse de l'Université de Rennes I (2001).
- [168] G.R. Miller, Che-Yu-Li, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 173 (1965).

- [169] P. Magri, thèse de l'Université de Metz (1995).
- [170] S. Sever et J.S. Wenneckers, mémoire de stage de maîtrise au LEM (2000).
- [171] http://fr.wikipedia.org/wiki/Gomme_arabique (lien vérifié le 20/07/06).
- [172] K.A. Karamallah, *Gum Arabic-quality and quantity assured* dans P. A. Williams, & G. O. Phillips (Eds.), *Gums and stabilizers for the food industry*, The Royal Society of Chemistry, 10, 3752 (2000).
- [173] M. Hanssen, *E for Additives*, Thorsons Publishers Limited (1987).
- [174] Power Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, ASTM, Carte n°15-863.
- [175] Power Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, ASTM, Carte n°4-07841.
- [176] L.G. Schultz, *J. Opt. Soc. Am.*, 44, 5, 357 (1954).
- [177] L.G. Schultz et F.R. Tangherlini, *J. Opt. Soc. Am.*, 44, 5, 362 (1954).
- [178] D. Beaglehole, *Proc. Phys. Soc.*, 87, 461 (1966).
- [179] P.B. Johnson et R.W. Christy, *Phys. Rev. B*, 6, 12 (1972).
- [180] D.E. Aspnes, base de données du logiciel DeltaPsi 2.
- [181] *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th edition, CRC Press, Inc. (1974)
- [182] H. Fujiwara, J. Koh, P.I. Rovira and R.W. Collins, *Phys. Rev. B*, 61, 16, 10832 (2000).
- [183] P. Petrik, L. P. Biró, M. Fried, T. Lohner, R. Berger, C. Schneider, J. Gyulai et H. Ryssel, *Thin Solid Films*, 315, 186 (1998).
- [184] A. R. Forouhi et I. Bloomer, *Phys. Rev. B*, 34, 7018 (1986).
- [185] A. R. Forouhi et I. Bloomer, *Phys. Rev. B*, 38, 1865 (1988).
- [186] G. E. Jellison, Jr. et F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 371 (1996) et Erratum, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 2137 (1996).
- [187] B. Lenoir, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (1994).
- [188] D. Bhattacharyya, N. K. Sahoo, S. Thakur, et N. C. Das, *Thin Solid Films*, 360, 96 (2000).
- [189] K. Postava, M. Aoyama, T. Yamaguchi, et H. Oda, *Appl. Surf. Sci.*, 175/176, 276 (2001).
- [190] D. Bhattacharyya, A. Biswas, et N. K. Sahoo, *Appl. Surf. Sci.*, 233, 155 (2004).
- [191] J.P. Mercier, G. Zambelli et W. Kurz, *Traité des matériaux : 1. Introduction à la science des matériaux*, Troisième édition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1999).
- [192] M. Gerl et J.P. Issi, *Traité des matériaux : 8. Physique des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [193] C. Bhattacharya et J. Datta, *Materials Chemistry and Physics*, 89, 170 (2005).

- [194] V. Damodara Des et L. Damodare, *Solid State Communications*, 103, 3, 173 (1997).
- [195] K.H. Unkelbach, thèse de l'Université d'Aachen (1973) dans [14].
- [196] L. Scidone, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *Bismuth telluride growth by combined chemical bath deposition and electroplating*, 3rd European Conference on Thermoelectrics (1-2 septembre 2005, Nancy, France).
- [197] O. Yamashita et S. Tomiyoshi, *J. Appl. Physics*, 95, 1, 161 (2004).
- [198] H. Fischer, *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Berline, Springer Verlag, Berlin, 1954.
- [199] R. Winand, *Electrochimica Acta*, 39, 1091 (1994).
- [200] Y. Bade, *Techniques de l'ingénieur, Traité de matériaux métalliques*, M1-6058.
- [201] A. Jacquot, thèse en co-tutelle entre l'Université Martin-Luther de Halle-Wittenberg et l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2003).
- [202] M. Schubert, T. Hofmann et C. M. Herzinger, *Thin Solid Films*, 455-456, 563 (2004).
- [203] M. Poksinski et H. Arwin, *Thin Solid Films*, 455-456, 716 (2004).

Liste de travaux

Articles

Revue internationale avec comité de lecture

- A.ZIMMER, M.STCHAKOVSKY, N.STEIN, L.JOHANN, C.EYPERT, C.BOULANGER, “Optical characterization of electroplated $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$ films by Mueller Matrix Spectroscopic Ellipsometry”, *Thin Solid Films*, *submitted*
- A.ZIMMER, N.STEIN, L.JOHANN, S.VAN GILS, H.TERRYN, E.STIJNS, C.BOULANGER, “Infrared and Visible Dielectric Function of Electroplated $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$ Films Determined by Spectroscopic Ellipsometry”, *Journal of the Electrochemical Society*, 152, 10 (2005) pp.G772-G777
- A.ZIMMER, N.STEIN, C.BOULANGER, L.JOHANN, “Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique de films minces de tellure de bismuth obtenus par voie électrochimique”, *Journal de Physique IV*, 122 (2004) pp.87-92

Actes de congrès

- A.ZIMMER, N.STEIN, L.JOHANN, C.BOULANGER, “Optical Properties of Electroplated Bi_2Te_3 Films”, 2nd European Conference on Thermoelectrics, Kraków, Poland (15-17 septembre 2004)

Présentations orales

- A.ZIMMER, N.STEIN, L.JOHANN, C.BOULANGER, “Apports du couplage ellipsométrie/électrochimie”, Séminaire à la Division Couches Minces, HORIBA Jobin-Yvon SAS, Chilly-Mazarin, France (26 janvier 2005)
- A.ZIMMER, N.STEIN, L.JOHANN, C.BOULANGER, “Optical Properties of Electroplated Bi_2Te_3 Films”, 2nd European Conference on Thermoelectrics, Cracovie, Pologne (15-17 septembre 2004)
- A. ZIMMER, N.STEIN, C.BOULANGER, L.JOHANN, “Caractérisation par ellipsométrie spectro-

scopique de films minces de tellure de bismuth obtenus par voie électrochimique", 30^e Journées d'Etude des Equilibres entre Phases, Saint-Avold, France (31 mars-1^{er} avril 2004)

Posters

- A.ZIMMER, M.STCHAKOVSKY, N.STEIN, L.JOHANN, C.EYPERT, C.BOULANGER, "Optical characterization of electroplated $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$ films by Mueller Matrix Spectroscopic Ellipsometry", E-MRS 2006 SPRING MEETING, Nice, France (29 mai-2 juin 2006)
- A.ZIMMER, R.BECK, N.STEIN, L.JOHANN, C.BOULANGER, H.TERRYN, "In-situ Monitoring of the Electrodeposition of Bi_2Te_3 Films Using Spectroscopic Ellipsometry", 4th Workshop BAM Ellipsometry, Berlin, Allemagne (20-22 février 2006)
- A.ZIMMER, N.STEIN, S.VAN GILS, C.BOULANGER, "Infrared Dielectric Function of electroplated $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$ films determined by Spectroscopic Ellipsometry", Séminaire franco-russe "New Achievements in Materials Science", EEIGM, Nancy, France (27-29 octobre 2004)

Caractérisations optiques et électrochimiques de films électrodéposés de type Bi_{2±x}Te_{3∓x}.

Ce travail concerne la caractérisation de films électrodéposés de tellure de bismuth Bi_{2±x}Te_{3∓x} (-0,2≤x≤0,2), semi-conducteur thermoélectrique à faible gap. Les paramètres de transport ont été déterminés par ellipsométrie spectroscopique, spectroscopie d'impédance électrochimique (diagramme de Mott-Schottky) et par des mesures additionnelles d'effets Hall et Seebeck. Ces techniques ont nécessité l'optimisation des conditions de synthèse pour améliorer l'état de surface des couches électrodéposées. L'analyse des films par matrices de Mueller a démontré leur isotropie optique. Les fonctions diélectriques des films ont été déterminées dans le domaine spectral 0,03-3,1 eV. Une modélisation combinant les lois dispersives de Drude et de Tauc-Lorentz a été utilisée dans l'infrarouge. Le gap E_g apparaît constant (0,11 eV) quel que soit x. Cette analyse a été étendue avec succès à des films de Bi₂(Te_{0,9}Se_{0,1})₃. Tous les résultats sont en accord avec un semi-conducteur de type n et ce quel que soit x. Les films présentent des concentrations en porteurs de l'ordre de 10²⁰ cm⁻³, une résistivité de 15-50 μΩ.m et une mobilité de 4-14 cm²/(V.s) liées à leur nature polycristalline. Un banc de caractérisation original a été utilisé combinant simultanément des données de microbalance à cristal de quartz électrochimique, électrochimiques et une analyse par ellipsométrie spectroscopique temps réel dans le domaine du visible. Le système électrochimique est totalement réversible et la masse volumique apparente des films est de 7,34 g/cm³. La croissance de la couche a révélé une première période d'environ 30 secondes correspondant au recouvrement progressif du substrat d'or par les cristallites de Bi₂Te₃. Une épaisseur minimum de 35 nm est nécessaire pour obtenir des caractéristiques morphologiques et optiques identiques à celles d'échantillons épais.

Mots clefs : films minces, électrochimie, ellipsométrie, tellure de bismuth, thermoélectrique, caractérisation in-situ.

Optical and electrochemical characterizations of electroplated films of bismuth telluride compounds

This work concerns the characterization of electroplated films of bismuth telluride Bi_{2±x}Te_{3∓x} (-0.2≤x≤0.2) which is a semiconductor compound with narrow band-gap generally used for thermoelectric applications. Transport parameters were determined using Spectroscopic Ellipsometry, Electrochemical Impedance Spectroscopy (Mott-Schottky plot) and additional measurements (Hall & Seebeck effects) which required to optimize the synthesis conditions to improve surface quality of electroplated layers. Mueller Matrix analysis showed the optically isotropic behavior. The dielectric functions of the films were determined in the energy range of 0.03 to 3.10 eV. In the infrared range, Tauc-Lorentz combined with Drude dispersion relations were successfully used. The energy band gap E_g was found to be about 0.11 eV independent of x. This analysis was successfully extended to Bi₂(Te_{0,9}Se_{0,1})₃ films. All results showed that the films are described as n-type semiconductor independently of x. Carrier concentration of the order of 10²⁰ cm⁻³, resistivity of 15-50 μΩ.m and mobility of 4-14 cm²/(V.s) were explained by polycrystalline material features. An original experimental setup was carried out including simultaneously electrochemical quartz crystal microbalance data, electrochemical data and real time ellipsometer analysis in the visible range. The electrochemical system was found to be fully reversible and the apparent volumic mass of the film is equal to 7.34 g/cm³. The analysis of the layer growth revealed a first period around 30 seconds where the gold substrate is progressively covered by the crystallites of Bi₂Te₃. A minimum of 35 nm-thick film is necessary to obtain morphological and optical characteristics quite similar to thick samples.

Key words : thin films, electrochemistry, ellipsometry, bismuth telluride, thermoelectrics, in-situ characterization.