

UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

École doctorale : Sciences pour l'Ingénieur
Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie

THÈSE

Présentée par

François MORINI

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université

Spécialité Micro et Nano Technologies, Acoustique et Télécommunications

Thermoélectricité non conventionnelle basée sur l'émission thermoélectronique

Soutenue le 25 juin 2015 devant le jury composé de :

M. Jean-Pierre VILCOT, Directeur de Recherche CNRS, IEMN
M. Jean-Marie BLUET, Maître de Conférences, INSA Lyon
M. Aomar HALIMAOU, Ingénieur R&D, STMicroelectronics
M. Stéphane MONFRAY, Ingénieur R&D, STMicroelectronics
M. Jean-François ROBILLARD, Enseignant Chercheur, ISEN
M. Emmanuel DUBOIS, Directeur de Recherche CNRS, IEMN

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de Thèse

À mon frère

À mes parents

À la mémoire de Ludovic

À la mémoire de Fabienne

À ma famille, à mes amis

Sommaire

REMERCIEMENTS	9
RESUME	13
ABSTRACT	15
GLOSSAIRE	17
INTRODUCTION GENERALE	21
CHAPITRE 1 : PRESENTATION DU CONVERTISSEUR THERMOELECTRIQUE NON CONVENTIONNEL BASE SUR L'EMISSION THERMOELECTRONIQUE	27
1.1 INTRODUCTION	29
1.2 L'EMISSION THERMOELECTRONIQUE : THEORIES ET RELATIONS FONDAMENTALES	30
1.2.1 <i>Historique de l'émission thermoélectronique</i>	30
1.2.2 <i>Richardson et la thermodynamique</i>	30
1.2.2.1 Lien avec la différence de potentiel de contact.....	32
1.2.3 <i>Émission thermoélectronique depuis un élément métallique</i>	33
1.2.3.1 Expression de l'équation de Richardson.....	34
1.2.4 <i>Émission thermoélectronique à partir de matériau semi-conducteur</i>	37
1.2.5 <i>Comparaison des deux approches et équation de Richardson-Dushman</i>	37
1.3 MATERIAUX POUR L'EMISSION THERMOELECTRONIQUE	37
1.3.1 <i>Le tungstène et ses alliages</i>	38
1.3.2 <i>Les hexa borures</i>	39
1.3.3 <i>Les oxydes</i>	39
1.3.4 <i>Les métaux alcalins et leurs oxydes</i>	39
1.3.5 <i>Discussions et propriétés nouvelles</i>	40
1.4 FONCTIONNEMENT DU CONVERTISSEUR THERMOELECTRONIQUE : PERFORMANCES ET ETAT DE L'ART	40
1.4.1 <i>Introduction au convertisseur thermoélectronique conventionnel</i>	40
1.4.2 <i>Présentation du convertisseur thermoélectronique conventionnel à vapeur de césium</i>	41
1.4.3 <i>Présentation du convertisseur thermoélectronique à gap nanométrique sous vide</i>	41
1.4.3.1 Caractéristiques électriques du convertisseur thermoélectronique idéal.....	42
1.4.3.2 Impact et quantification de la puissance thermique dissipée par rayonnement en champ proche sur le rendement de conversion.....	46
1.4.3.3 Modification de l'équation de Richardson-Dushman par la présence de charges d'espace	48
1.4.3.4 Caractéristique électriques du convertisseur thermoélectronique en conditions réelles de fonctionnement	51
1.4.4 <i>Etat de l'art</i>	52
1.5 FONCTIONNEMENT DU CONVERTISSEUR THERMOELECTRIQUE CONVENTIONNEL : ETAT DE L'ART, PERFORMANCES ET POSITIONNEMENT	54
1.6 CONCLUSION DU CHAPITRE	57
CHAPITRE 2 : DEFINITION, MODULATION ET EXTRACTION DU TRAVAIL DE SORTIE.....	61
2.1 INTRODUCTION	63
2.2 DEFINITION ET PROPRIETES DU TRAVAIL DE SORTIE.....	63
2.2.1 <i>Electrons dans un potentiel périodique</i>	63
2.2.2 <i>Définition du travail de sortie de l'électron dans un potentiel périodique</i>	65
2.2.3 <i>Travail de sortie : relation entre niveau de Fermi et du niveau de vide</i>	65
2.2.4 <i>Travail de sortie et densité de porteurs</i>	66
2.2.5 <i>Anisotropie du travail de sortie et modèle de Smoluchowski</i>	68

2.2.6	<i>Travail de sortie et température</i>	70
2.2.7	<i>Influence de l'effet de charge image et du champ électrique appliqué (effet Schottky)</i>	71
2.3	MODULATION DU TRAVAIL DE SORTIE PAR ADSORPTION DE METAUX ALCALINS SUR SURFACE CONDUCTRICE	72
2.3.1	<i>Electronégativité, moment dipolaire et niveau de Fermi</i>	73
2.3.1.1	Electronégativité selon Pauling et pourcentage ionique	73
2.3.1.2	Électronégativité selon Mulliken et niveau de Fermi	74
2.3.1.3	Relation entre électronégativité, moment dipolaire et travail de sortie	76
2.3.2	<i>Application au cas de l'adsorption de métaux alcalins</i>	78
2.4	EXTRACTION ET DETERMINATION EXPERIMENTALE DU TRAVAIL DE SORTIE	81
2.4.1	<i>Extraction du travail de sortie à partir de la formulation de Fowler - DuBridge</i>	81
2.4.2	<i>Extraction du travail de sortie à partir de la formulation de Richardson – Dushman</i>	82
2.4.3	<i>Mesure relative du travail de sortie à partir de la technique de Kelvin</i>	83
2.5	CONCLUSION DU CHAPITRE	83
CHAPITRE 3 : ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES A TRES FAIBLE TRAVAIL DE SORTIE .87		
3.1	INTRODUCTION	89
3.2	PRINCIPES THEORIQUES	89
3.3	LES SYSTEMES POTASSIUM DIOXYGENE ET CESIUM DIOXYGENE	91
3.3.1	<i>Les différents oxydes de potassium</i>	92
3.3.2	<i>Les différents oxydes de césium</i>	92
3.4	SYNTHESE, REACTIVITE ET STABILITE DU PEROXYDE DE POTASSIUM	93
3.4.1	<i>Diagramme de volatilité du système K-O</i>	93
3.4.2	<i>Diagramme d'Ellingham et réactivité du système K-O</i>	95
3.4.3	<i>Diagramme de stabilité du système K-O</i>	95
3.5	SYNTHESE, REACTIVITE ET STABILITE DE L'OXYDE DE CESIUM STœCHIOMETRIQUE	96
3.5.1	<i>Diagramme de volatilité du système Cs-O</i>	96
3.5.2	<i>Diagramme d'Ellingham et réactivité du système Cs-O</i>	97
3.5.3	<i>Diagramme de stabilité du système Cs-O</i>	98
3.5.4	<i>Conclusions et premiers résultats tirés des calculs thermodynamiques</i>	98
3.6	DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LE DEPOT ET LA CARACTERISATION IN SITU DE FILM MINCE	98
3.6.1	<i>L'enceinte ultra vide et ses accessoires</i>	98
3.6.2	<i>Technique de dépôt</i>	99
3.7	TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE	100
3.7.1	<i>Mesure directe du travail de sortie par émission thermoélectronique</i>	100
3.7.2	<i>Mesure directe du travail de sortie par photoémission</i>	101
3.7.3	<i>Mesure du travail de sortie par différence de potentiel de contact</i>	103
3.8	TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS CHIMIQUES DE COUCHES MINCES	105
3.8.1	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	105
3.8.2	<i>Spectroscopie de photoémission par rayons X</i>	106
3.8.3	<i>Analyse dispersive en énergie de photon X</i>	108
3.9	CONCLUSION DU CHAPITRE	108
CHAPITRE 4 : SYNTHESE ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDES ALCALINS METALLIQUES 113		
4.1	INTRODUCTION	115
4.2	SYNTHESE D'UN FILM MINCE D'OXYDE DE POTASSIUM : EXTRACTION DU TRAVAIL DE SORTIE ET CARACTERISATION CHIMIQUE	115
4.2.1	<i>Conditions de synthèse de l'oxyde de potassium</i>	115
4.2.2	<i>Extraction du travail de sortie de l'oxyde de potassium</i>	116
4.2.2.1	Mesure du travail de sortie par émission thermoélectronique	117
4.2.3	<i>Caractérisations morphologique et chimique du film mince d'oxyde de potassium</i>	122

4.2.3.1	Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage	122
4.2.3.2	Caractérisations chimiques par spectroscopie de photons X	123
4.3	SYNTHESE D'UN FILM MINCE D'OXYDE DE CESIUM : EXTRACTION DU TRAVAIL DE SORTIE ET CARACTERISATION CHIMIQUE...	128
4.3.1	<i>Conditions de synthèse de l'oxyde de césium</i>	128
4.3.2	<i>Durabilité d'un film mince d'oxyde de césium dans le vide</i>	128
4.3.3	<i>Extraction du travail de sortie de l'oxyde césium</i>	133
4.3.4	<i>Caractérisations morphologique et chimique du film mince d'oxyde de césium</i>	147
4.3.4.1	Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage	147
4.3.4.2	Caractérisations chimiques par spectroscopie de photons X	148
4.4	INFLUENCE DU NETTOYAGE CHIMIQUE SUR LA DIFFERENCE DE POTENTIEL DE CONTACT	152
4.4.1	<i>Surface de silicium (100) exempte de tout traitement</i>	154
4.4.2	<i>Surface de silicium (100) oxydée par un mélange d'acide sulfurique - eau oxygénée</i>	154
4.4.3	<i>Surface de silicium (100) hydrogénée par un bain d'acide fluorhydrique</i>	156
4.4.4	<i>Discussions</i>	157
4.5	CONCLUSION DU CHAPITRE	159
CONCLUSION GENERALE		161
ANNEXE : DESCRIPTIONS DES ELEMENTS CONSTITUANT LE BATI DE VIDE PRESENTES AU CHAPITRE 3		165
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		171
CONFERENCES ET PUBLICATIONS PERSONNELLES		183

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN). Je remercie Monsieur Lionel Buchaillot, directeur de l'IEMN, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Tout d'abord, je tiens à remercier M. Jean-Pierre VILCOT d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse, ainsi que Messieurs Jean-Marie BLUET et Aomar HALIMAOUI d'avoir bien voulu être les rapporteurs de ce travail de recherche et Messieurs Stéphane MONFRAY et Jean-François ROBILLARD qui ont accepté de remplir le rôle d'examineur.

J'adresse en premier lieu mes plus sincères et vifs remerciements à Monsieur Emmanuel DUBOIS, Directeur de recherche CNRS, pour m'avoir accueilli au sein du groupe Microélectronique Silicium et encadré tout au long de mon travail de thèse. Son expérience, ses connaissances, sa pugnacité et sa rigueur ont significativement contribué à la réussite de ce travail de thèse.

Je remercie également M. Jean-François ROBILLARD, Enseignant chercheur à l'Institut Supérieur d'Electronique et du Numérique (ISEN), pour m'avoir impliqué pour une année supplémentaire au sein du projet UPTeg ERC Starting Grant. Son regard, son implication et sa motivation ont été d'une grande aide dans la réalisation de ce travail de thèse.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel de technologie de l'IEMN avec qui j'ai travaillé : André LEROY, Christophe BOYAVAL, Jean-Louis CODRON, Jean-François DEMEYER, Jean-Philippe NYS, Jean-Michel MALLET.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de l'équipe Microélectronique Silicium de l'IEMN et de l'ISEN : Valérie VANDENHENDE, Florence ALBERTI, Jean-Michel DROULEZ, Christophe KRZEMINSKI, Vikram PASSI, Ilias SOURIKOPOULOS, Baptiste GRAVE, Arnaud WERQUIN, Xiang Lei HAN, Andreas KAISER, Axel FLAMENT, Antoine FRAPPE, Jean-Marc CAPRON, Bruno STEFANELLI.

Que soient remerciées ici toutes les personnes qui ont contribué de manière scientifique et aussi humainement de près ou de loin à ce travail. Pour leur temps et leur énergie qu'ils m'ont généreusement consacrés par leurs conseils et suggestions, en particulier :

- Maciej HARAS (Pologne) pour avoir co-animé les activités scientifiques et culturelles du bureau 220 de l'IEMN, pour m'avoir fait découvrir la Pologne sous tous ses différents angles et de m'avoir fait part de conseils avisés tout au long de mon travail de thèse.
- Zhenkun CHEN et sa ferveur aux produits à la pomme
- Aurélien LECAVELIER DES ETANGS LEVALLOIS, pour ses conseils et sa participation dévastatrice à un jeu en ligne
- Etienne OKADA, le corrézien lillois pour les souvenirs de Cabanis et les divers aspects non conventionnel de Brive
- Valentina GIORGIS, pour son écoute et sa patience en salle blanche, sa cuisine exquise et son livre de recettes authentiques, nos moments franco-italiens et italo-français autour de nos spécialités de gastronomiques respectives
- Valeria LACATENA pour son enthousiasme et sa bonne humeur uniques, ses recettes de tiramisu et de risotto
- Sofiene BOUAZIZ pour ses conseils et discussions lors des longs trajets Lille-Brive-La-Gaillarde
- Houssein FTOUNI et son calme sans égal
- Justine PHILIPPE pour la pratique du chti
- Matthieu BERTHOME et les délie langues français

- David MELE et les « Doctoriales 2013 »
- Matthieu PAWLIK et nos journées CPD
- Djamila CHERFI, « la fille de la polisseuse », pour nos longues discussions sur la thèse, les expériences qui ne marchent pas... Merci de m'avoir hébergé lors de la fête de la musique
- Natalia TUREK d'avoir été compréhensive et patiente lors de mes efforts pour parler polonais
- Alice JENDRZEJCZAK pour avoir rapproché la Pologne à côté de Lille, le tout accompagné de souvenirs mémorables
- Ewa ZBYDNIEWSKA et son vocabulaire français inattendu
- Marina DENG pour m'avoir inclus à la dernière minute dans l'équipe sponsors pour l'organisation des JNRDM lors du retour du laboratoire commun ST-IEMN
- Marie BOUSQUET, la tulliste pour la vie et « femme parfaite », d'avoir fait le déplacement à Lille
- Jennifer GERAUD (Kat Wauman) pour m'avoir maintenu une vie sociale malgré 740km corréziens, ses longues et riches conversations (dont une de 2h47min24sec...), pour m'avoir donné ses spéculos, et surtout pour sa patience et son empathie
- Guillaume VENIAT et Ségolène NAVES, fait l'un pour l'autre et d'avoir rendu possible des soirées « Brivistes » loin de tout rapport avec la thèse
- Pauline BENARD (la creusoise pure souche) pour avoir subtilement essayé de comprendre mon travail de thèse et de me persuader de monter ma boîte à Guéret
- Julien Petit de m'avoir hébergé entre Lille et Brive
- Aure CHAMPANEY et ses cocktails
- Yulia KUTLUBAEVA pour la mise en pratique du russe que je n'avais plus pratiqué depuis fort longtemps
- Tatyana ZHDANOVA et notre grande amitié au cours du temps malgré la distance et nos maintes conversations en vidéoconférence.
- Valeriya VASILYEVA et son français impeccable depuis 2007
- Stéphanie SAY-LIANG-FAT, la meilleure pour la fin, une source inépuisable de motivation

Ce travail n'aurait pas été le même sans le soutien de ma famille : mes parents, mon frère, grands-mères, oncles et tantes, cousins et cousines où que vous soyez en France ou dans le monde.

Un immense et sincère remerciement à tout le monde et je m'excuse par avance pour ceux que j'ai oubliés.

Résumé

Thermoélectricité non conventionnelle basée sur l'émission thermoélectronique.

Les convertisseurs thermoélectriques conventionnels, exploitant l'effet Seebeck, sont constitués de matériaux massifs. Ce principe de conversion est fortement limité par les propriétés antagonistes de tout matériau massif à savoir la conductivité électrique et la conductivité thermique. De manière alternative, une technique de conversion directe basée sur l'émission thermoélectronique a été développée et révèle un rendement élevé à haute température. Le principe d'injection thermoélectronique est fortement limité par le travail de sortie, barrière énergétique que doit surmonter un électron pour être extrait de l'électrode. Un moyen de contourner cette difficulté est de fonctionnaliser la surface des électrodes avec un matériau à faible travail de sortie, typiquement 1eV. Le potassium et le césium ainsi que leurs oxydes ont été identifiés par la littérature comme matériaux candidats pour la fonctionnalisation de surface des électrodes réduisant considérablement leur travail de sortie, entre 0.4eV et 0.9eV.

La première partie de ce manuscrit de thèse présente le convertisseur d'énergie thermoélectronique (TEC), son architecture et les phénomènes physiques qui régissent son fonctionnement. Ses performances ont été calculées et comparées à celles d'un convertisseur thermoélectrique conventionnel dans un même domaine de température. Une analyse critique du rendement de conversion basée sur l'effet Seebeck positionne les performances du TEC de manière très favorable.

La deuxième partie apporte une définition du travail de sortie, à savoir l'énergie nécessaire que doit acquérir un électron situé sur le niveau de Fermi pour atteindre le niveau du vide. Le modèle de bande est présenté et le silicium cristallin est utilisé pour exemple. Ensuite, un modèle basé sur le dipôle électrostatique propose de moduler le travail de sortie à partir du phénomène d'adsorption. Pour finir, les principaux processus physiques gouvernés par le travail de sortie sont brièvement présentés.

La troisième partie propose une étude thermodynamique des systèmes potassium-oxygène et césium-oxygène pour l'établissement de diagrammes de synthèse, de stabilité et de réactivité des phases souhaitées. Les techniques expérimentales pour la synthèse de films minces à faible travail de sortie et leurs caractérisations in situ complètent cette partie. Le travail de sortie est mesuré par différence de potentiel de contact (CPD), émission thermoélectronique et effet photoélectrique. L'analyse chimique du film mince est réalisée par l'analyse dispersive en énergie par photon X (EDX) et par spectroscopie de photons X (XPS).

Enfin, les oxydes de césium et de potassium ont été révélés comme étant des matériaux à faible travail de sortie avec des valeurs respectives de 1.33eV et 1.68eV à température ambiante. A l'origine de cette faible valeur, la présence d'un fort transfert de charge au sein de la liaison chimique se manifestant par un moment dipolaire élevé. Pour compléter l'étude, il a été mis en évidence la dépendance de la nature du nettoyage chimique de surface du silicium avec la CPD. A partir du modèle du dipôle, il a été démontré que les liaisons hydrogènes recouvrent complètement la surface du silicium.

Ce travail de thèse a démontré que l'utilisation d'oxydes de métaux alcalins réduit fortement le travail de sortie d'électrode rendant efficace un TEC à des températures proches de l'ambiante.

MOTS CLE: Emission thermoélectronique, convertisseur d'énergie thermoélectronique, travail de sortie, oxydes d'alcalins métalliques, sonde de Kelvin, analyses spectroscopiques

Abstract

Non-conventional thermoelectricity based on thermionic emission

One main challenge associated with solid-state thermoelectric materials is to combine electron-crystal electrical conductivity and phonon-glass thermal properties that are difficult to conciliate. A markedly different principle of thermoelectric conversion is based on the micro thermionic generator that exploits electron injection and heat rejection across two electrodes, hot and cold, immersed in vacuum, a promising pathway to new electronic devices. To properly operate thermionic emission converters near room temperature, highly efficient emitting electrodes must be integrated. This naturally motivates the development and characterization of thin films that feature a very low work function lower than 1eV. Even better than alkalis like K and Cs, their oxides have been reported to produce work functions as low as 0.4 and 0.9eV respectively.

The first part of this thesis deals with the thermionic energy (TEC) converter architecture and operating modes. The simulated electrical performances has been compared to the solid-state conventional thermoelectricity based on Seebeck effect. The results show that a high efficiency is achieved, close to the Carnot limit, for low work function electrodes coated with alkali metal oxides. The work function is the main parameter which limits the electron injection between the hot electrode and the cold electrode.

The second part stands for the work function as the energy needed to extract an electron from the Fermi level to the vacuum level. As a consequence the band energy model based on Sommerfeld theory is presented and the silicon is taken as an example. A model, for work function modulation, is also presented based on a given surface concentration of electrical dipoles. To finish, the main mechanisms governed by the work function are also presented i.e. thermionic emission and photoelectron emission.

The third part of this thesis focuses on the thermochemical stability of alkali metal oxides, their synthesis conditions and their reactivity with the ambient air. Full volatility and reactivity diagrams are presented respectively for cesium oxide and potassium oxide. The experimental setup and facilities are also presented. The work function measurements are performed by contact potential difference (CPD), thermionic emission and photoelectron emission in the same vacuum conditions as the alkali metal oxide synthesis. Then, the thin films chemical analysis is investigated to understand the composition change due to the air exposure.

Finally, cesium oxide and potassium have revealed a low work function respectively 1.33eV and 1.68eV at room temperature. This strong work function reduction is motivated by the high dipole between the oxygen and the metal. The last part of this work has shown the influence of the wet chemical surface of silicon surface on the CPD. It has been demonstrated from the dipole model an H-terminated silicon surface is fully recovered.

This thesis work clearly show the merits of cesium oxide and potassium oxide thin films on silicon for work function lowering for high efficiency thermionic energy converter.

KEY WORDS: Thermionic emission, thermionic energy converter, work function, alkali metal oxides, Kelvin probe, spectroscopic analysis

Glossaire

Symbole	Nom	Unité (et valeur le cas échéant)
$^{\circ}A$	Affinité électronique	eV
v	Célérité d'une onde plane	$m.s^{-1}$
c	Célérité de la lumière	$2.99792458 \times 10^8 m.s^{-1}$
L	Chaleur latente de vaporisation	J
$\vec{\xi}$	Champ électrique	$V.m^{-1}$
q	Charge élémentaire	$1.60217733 \times 10^{-19} C$
R	Charge externe	Ω
S	Coefficient Seebeck	$V.K^{-1}$
n_i	Concentration de porteur intrinsèque	m^{-3}
N_{ad}	Concentration surfacique d'adsorbat	m^{-2}
κ	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1.380658 \times 10^{-23} J.K^{-1}$
h	Constante de Planck	$6.6260755 \times 10^{-34} J.s$
$\hbar = h / 2\pi$	Constante de Planck réduite	$1.0545727 \times 10^{-34} J.s$
A	Constante de Richardson-Dushman	$A.K^{-2}.m^{-2}$
σ_{SB}	Constante de Stefan-Boltzmann	$5.67032 \times 10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$
i	Courant	A
J	Densité de courant	$A.m^{-2}$
P	Densité de puissance électrique	$W.m^{-2}$
\dot{Q}	Densité de puissance thermique dissipée	$W.m^{-2}$
N_V	Densité effective d'état dans la bande de valence	m^{-3}
N_C	Densité effective d'état dans la bande de valence	m^{-3}
zT	Efficacité thermoélectrique	Dim(1)
ϵ_H	Emissivité du matériau constitutif de l'électrode chaude	Dim(1)
ϵ_C	Emissivité du matériau constitutif de l'électrode froide	Dim(1)
E_F	Energie du niveau de Fermi	eV
E_0	Energie du niveau du vide	eV

EP	Energie potentielle	J
ψ	Fonction d'onde	-)
F	Force d'attraction	N
ν	Fréquence du rayonnement	Hz
E_g	Gap optique	eV
λ	Longueur d'onde	m
\vec{p}	Moment dipolaire	C.m
n_i	Nombre d'électrons par centimètre cube contenu dans le milieu i	m^{-3}
Θ	Oscillateur de Planck	J
ϵ_0	Permittivité du vide	$8.854187 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
α	Polarisabilité	m^3
Ψ	Potentiel de l'électron	V
V	Potentiel électrique	V
P°	Pression à l'état standard	10^5 Pa
p	Pression exercée par un nuage d'électron	Pa
ω	Pulsation angulaire	Rad.s^{-1}
η	Rendement de conversion	Dim(1)
ρ	Résistivité électrique	$\Omega.\text{cm}$
T_S	Température de l'échantillon	K
T_H	Température de l'électrode chaude	K
T_C	Température de l'électrode froide	K
T_T	Température de la sonde	K
ϕ_S	Travail de sortie de l'échantillon	eV
ϕ_H	Travail de sortie de l'électrode chaude	eV
ϕ_C	Travail de sortie de l'électrode froide	eV
ϕ_T	Travail de sortie de la sonde	eV
W	Travail mécanique	W
ΔH°	Variation de l'enthalpie de formation à l'état standard	J.mol^{-1}
ΔG°	Variation de l'enthalpie libre de Gibbs à l'état standard	J.mol^{-1}
ΔS°	Variation de l'entropie à l'état standard	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
\vec{k}	Vecteur d'onde	m^{-1}

Introduction générale

- Un intérêt renouvelé pour l'émission thermoélectronique

Pendant les vingt dernières années, les techniques de récupération d'énergie et de conversion en énergie électrique ont fait l'objet d'un intérêt renouvelé pour le potentiel qu'elles offrent dans le domaine des applications faibles puissances, du nanowatt au milliwatt. Les modules thermoélectriques fortement intégrés sont particulièrement bien adaptés pour de nombreuses applications nomades, en particulier dans le domaine de la communication sans fil et plus généralement pour les réseaux de capteurs (Wireless Sensor Network – WSN) supportant le concept d'intelligence ambiante [SHA06].

Aujourd'hui, les convertisseurs thermoélectriques les plus efficaces sont basés sur l'assemblage de thermopiles dont le principe de fonctionnement exploite l'effet Seebeck. A titre d'exemple, des dispositifs de conversion délivrant une puissance continue typique de 100mW ont été démontrés pour 10 à 20W de puissance dissipée thermiquement par la puce avec laquelle ils sont co-intégrés [VEN07]. Ce type de performance basé sur les matériaux thermoélectriques à l'état de l'art représente un résultat remarquable. Il correspond néanmoins à un rendement global de conversion de l'ordre du pourcent (1%), un chiffre représentatif des meilleurs systèmes thermoélectriques et symptomatiques du potentiel des matériaux correspondants. Parmi les autres méthodes permettant la conversion thermoélectrique, les machines thermiques dynamiques basées, par exemple, sur les cycles thermodynamiques de Stirling ou Rankine sont très mal adaptées à la miniaturisation car elles comportent des éléments mobiles et parce que leur rendement chute considérablement aux tailles micrométriques [VIN09].

De manière alternative, une technique de conversion directe basée sur l'émission thermoélectronique a été développée à la fin des années 50. L'architecture de base du convertisseur thermoélectronique (Thermionic Energy Converter – TEC) est composé de deux électrodes séparées par un gap de vide. Un rendement de conversion supérieur à 15% a été démontré pour une gamme de température de 800 à 1600K (électrode froide et électrode chaude), rendant cette technologie particulièrement adaptée aux applications industrielles et nucléaires [HAT59]. Le travail de sortie, barrière d'énergie que doit surmonter un électron pour être extrait de l'électrode chaude, est de l'ordre de 3 à 6 eV pour la grande majorité des métaux et semi-conducteurs. Cette barrière relativement élevée constitue un obstacle majeur pour rendre efficace la conversion thermoélectronique à des températures proches de l'ambiante. Si cette observation est valide à l'échelle macroscopique, les avancées remarquables en nanotechnologie permettent d'envisager une réduction d'échelle des convertisseurs thermoélectroniques compatible avec les dimensions déca nanométriques des technologies MOS avancées. Dans ces conditions, la mise en œuvre d'un gap inter-électrodes de 5 à 1000 nm permet d'augmenter considérablement le niveau d'injection par émission thermoélectronique et l'abaissement de barrière par charge image [DUB04]. Sur la base de ce concept, cette nouvelle thématique de recherche dévoile un nouveau type de convertisseur thermoélectrique exploitant l'injection thermoélectronique entre des électrodes chaudes et froides séparées par un espace inter électrode nano ou déca nanométrique baignant dans un vide poussé de 10^{-3} à 10^{-9} mbar. Par rapport aux convertisseurs basés sur des matériaux thermoélectriques massifs (système $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$), il est attendu une augmentation significative du rendement de conversion s'approchant du rendement limite de Carnot. Le rendement étant fonction de l'écart de température entre électrodes chaudes et froides. A titre de comparaison avec les convertisseurs thermoélectroniques (TEC) déjà publiés ou brevetés à ce jour, il est attendu un fonctionnement compatible avec des températures d'électrodes chaudes et froides proches de l'ambiante [HAT59] [KIN01] [FIT91] [WAL09].

- Objectifs

Dans ce contexte, ce travail de recherche s'attache à démontrer que l'émission thermoélectronique représente un atout majeur pour la conversion d'énergie thermoélectrique dans l'optique de générer de la puissance électrique utile à partir d'un budget thermique peu élevé et dans un vide poussé. Sur cet aspect, il sera montré que les oxydes métalliques alcalins, synthétisés sous forme de couches minces,

ont la capacité de réduire considérablement le travail de sortie du silicium. Seront également présentés les différents défis technologiques relatifs à la synthèse des oxydes d'alcalins et les outils mis en place pour la mesure des propriétés électriques de ces nouveaux matériaux intégrables sur les technologies silicium actuelles.

- Organisation du manuscrit

Le premier chapitre présente le fonctionnement du convertisseur d'énergie thermoélectronique (TEC) non conventionnel et le positionnement de ses performances par rapport à un convertisseur thermoélectrique conventionnel exploitant l'effet Seebeck. Les aspects théoriques gouvernant l'émission thermoélectronique sont abordés, accompagnés de la description des phénomènes physiques limitant les performances du TEC. Il est ensuite démontré qu'un faible travail de sortie d'électrode rend efficace ce processus de conversion thermoélectrique non conventionnel à des températures proches de l'ambiante.

Le deuxième chapitre de cette thèse se focalise sur la définition du travail de sortie, les techniques à partir desquelles il peut être modulé et expérimentalement déterminé. Un intérêt particulier est donné au travail d'extraction afin de comprendre les phénomènes physiques qui le gouverne. Ensuite, il est démontré que le processus de modulation du travail de sortie le plus efficace et expérimentalement contrôlable, réside dans l'adsorption d'atomes métalliques alcalins sur une surface semi-conductrice, se traduisant par la présence d'un fort moment dipolaire induisant une diminution notable du travail de sortie. Enfin, les aspects théoriques pour l'extraction du travail de sortie sont présentés.

Le troisième chapitre détaille en premier lieu une étude thermodynamique complète pour la détermination des conditions de synthèse, de stabilité des oxydes alcalins métalliques (oxyde de césium et oxyde de potassium) ainsi que leur réactivité avec l'oxygène présent dans l'air ambiant. Ensuite, le bâti de vide, uniquement dédié pour la synthèse de film mince et leur caractérisation électrique, est présenté. Les caractéristiques des instruments de mesure sont présentées en annexe. Pour terminer, une méthodologie pour la mesure du travail de sortie par la méthode de Kelvin, par effet photoélectrique et émission thermoélectronique est présentée et accompagnée de diagrammes de bande.

Enfin, la quatrième partie met en avant les résultats de mesure de travail de sortie de l'ensemble des échantillons réalisés au cours de ce travail de thèse. En premier lieu, sont respectivement présentées les synthèses des oxydes de potassium et des oxydes de césium, l'extraction du travail de sortie, au cours du temps, en température et avec l'influence de l'exposition à l'air. Les analyses chimiques par spectroscopie de photons X complètent l'étude. Ensuite, il a été mis en évidence l'influence de la nature du nettoyage chimique sur la différence de potentiel de contact pour des substrats de silicium différemment dopés. Le modèle du dipôle électrique est appliqué ici pour expliquer les variations du travail de sortie avec les valeurs obtenues par le calcul et déterminer la concentration surfacique de dipôle adsorbé.

« Une théorie nouvelle ne triomphe jamais. Ce sont ses adversaires qui finissent par mourir. »



Max Planck

Chapitre 1 : Présentation du convertisseur thermoélectrique non conventionnel basé sur l'émission thermoélectronique

1.1	INTRODUCTION	29
1.2	L'ÉMISSION THERMOELECTRONIQUE : THEORIES ET RELATIONS FONDAMENTALES	30
1.2.1	<i>Historique de l'émission thermoélectronique.....</i>	<i>30</i>
1.2.2	<i>Richardson et la thermodynamique</i>	<i>30</i>
1.2.3	<i>Émission thermoélectronique depuis un élément métallique</i>	<i>33</i>
1.2.4	<i>Émission thermoélectronique à partir de matériau semi-conducteur.....</i>	<i>37</i>
1.2.5	<i>Comparaison des deux approches et équation de Richardson-Dushman</i>	<i>37</i>
1.3	MATERIAUX POUR L'ÉMISSION THERMOELECTRONIQUE	37
1.3.1	<i>Le tungstène et ses alliages.....</i>	<i>38</i>
1.3.2	<i>Les hexa borures.....</i>	<i>39</i>
1.3.3	<i>Les oxydes.....</i>	<i>39</i>
1.3.4	<i>Les métaux alcalins et leurs oxydes.....</i>	<i>39</i>
1.3.5	<i>Discussions et propriétés nouvelles</i>	<i>40</i>
1.4	FONCTIONNEMENT DU CONVERTISSEUR THERMOELECTRONIQUE : PERFORMANCES ET ETAT DE L'ART	40
1.4.1	<i>Introduction au convertisseur thermoélectronique conventionnel</i>	<i>40</i>
1.4.2	<i>Présentation du convertisseur thermoélectronique conventionnel à vapeur de césium.....</i>	<i>41</i>
1.4.3	<i>Présentation du convertisseur thermoélectronique à gap nanométrique sous vide.....</i>	<i>41</i>
1.4.4	<i>Etat de l'art.....</i>	<i>52</i>
1.5	FONCTIONNEMENT DU CONVERTISSEUR THERMOELECTRIQUE CONVENTIONNEL : ETAT DE L'ART, PERFORMANCES ET POSITIONNEMENT	54
1.6	CONCLUSION DU CHAPITRE	57

1.1 Introduction

Ce chapitre est dédié aux descriptions de l'architecture et du fonctionnement du convertisseur thermoélectronique non conventionnel et à la question de l'optimisation de son rendement. Cette étude majeure apporte les informations essentielles sur les paramètres physiques qui conditionnent les performances du convertisseur ainsi que sur le choix des matériaux qui le constitue. Un intérêt particulier est porté sur les principes théoriques fondamentaux de l'émission thermoélectronique ainsi que sur l'évolution de l'utilisation des matériaux à cet effet. Sur ces bases, les performances du convertisseur thermoélectronique sont calculées puis comparées aux modules thermoélectriques conventionnels, basés sur l'effet Seebeck. Enfin, une synthèse est présentée mettant en avant le fort rendement de conversion du convertisseur thermoélectronique devant le convertisseur thermoélectrique conventionnel. Un convertisseur d'énergie thermoélectronique (Thermionic Energy Converter ou TEC) est une machine thermique qui convertit directement la chaleur en électricité à haute température, dès 1000°C pour les métaux réfractaires. Un convertisseur de base est constitué d'une électrode chaude et d'une électrode froide, parallèles entre elles et séparées par un gap de vide. La conversion d'énergie repose sur l'émission thermoélectronique qui consiste à extraire ou évaporer des électrons de tout matériau conducteur sous l'action de la chaleur. Ce phénomène fut mis en évidence, en 1880, par Thomas Edison à travers d'expériences visant à déterminer l'origine des ruptures de filaments à l'intérieur des lampes ainsi que le noircissement des ampoules de lampes incandescentes [WAI03] [FLE96]. Ce principe de conversion d'énergie a été proposé par W. Schlichter en 1915 [SCH15]. L'architecture la plus simple d'un TEC est constituée de deux électrodes parallèles séparées par du vide, géométrie semblable à celle d'un condensateur. L'électrode chaude émet des électrons donnant lieu à l'apparition d'un courant électrique entre l'électrode chaude et l'électrode froide. Ce courant peut être ensuite exploité au travers d'une charge (Fig. 1.1).

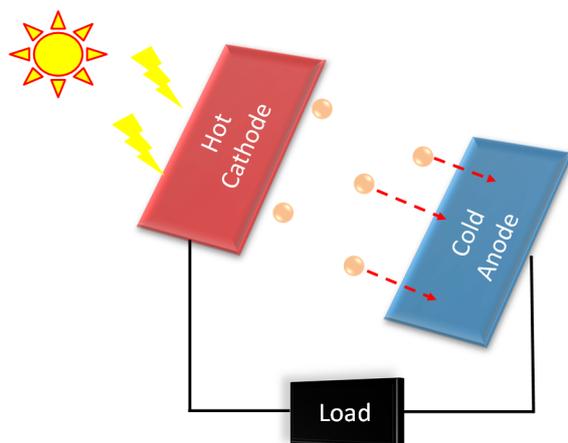


Fig. 1.1 - Architecture générique d'un TEC.

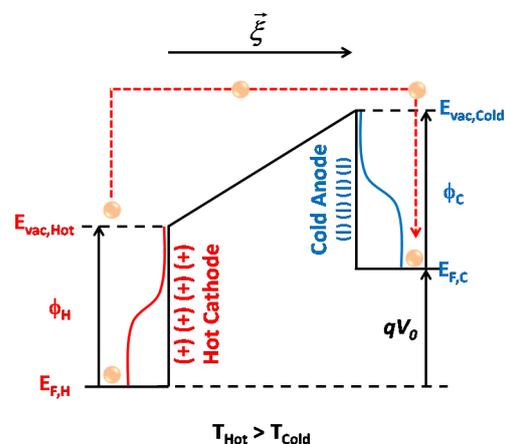


Fig. 1.2 - Diagramme d'énergie du TEC.

La figure (1.2) propose une représentation du diagramme d'énergie du convertisseur, constitué d'une électrode chaude appelée cathode et d'une électrode froide appelée anode. Les deux électrodes sont séparées par un espace vide dont l'ordre de grandeur varie entre la centaine de nanomètre et le micron. À température élevée, les électrons ont suffisamment d'énergie pour franchir la barrière énergétique de l'électrode chaude pour rejoindre l'électrode froide à travers un gap de vide. La cathode devient alors déficitaire en électrons et se charge positivement. L'anode se charge négativement et l'excès de charge induit l'apparition d'une différence de potentiel notée, V_0 . Le TEC est alors un concept alternatif de conversion d'énergie et attractif du fait du simple phénomène physique qui le régit. Aussi, exempt de tout élément mobile, ce convertisseur est particulièrement adapté à la miniaturisation et compatible avec les technologies d'intégration actuelles. Son rendement de conversion peut rapidement atteindre plus de 70% du rendement de Carnot, dépassant largement les technologies conventionnelles.

1.2 L'émission thermoélectronique : théories et relations fondamentales

1.2.1 Historique de l'émission thermoélectronique

L'émission thermoélectronique repose sur la génération d'un flux de charge électrique sous l'action de la chaleur depuis une surface ou par-dessus une barrière d'énergie potentielle. Ce phénomène a lieu grâce à l'énergie cinétique acquise par les électrons, sous l'action de la chaleur, pour surmonter une barrière énergétique appelée travail de sortie. Le premier exemple historique de la mise en évidence de ce phénomène est l'émission d'électrons depuis une cathode métallique, à température élevée, au sein d'un tube à vide. L'électrode chaude est un filament métallique ou un film mince recouvrant le filament. Parmi les matériaux candidats favorables à l'émission thermoélectronique, se comptent les métaux de transition, les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux ainsi que leurs alliages. Le terme « émission thermoélectronique » est désormais communément utilisé pour désigner les phénomènes d'émission d'électrons ou d'ions sous l'action de la température. En 1880, Thomas Edison mit en évidence le phénomène d'émission thermoélectronique au travers d'expériences visant à expliquer la rupture de filaments à l'intérieur des lampes ainsi que le noircissement des ampoules des lampes à incandescence [ELS82] [ELS92] [ELS94] [ELS00]. Plus tard, en 1904, le physicien britannique J. A. Fleming découvrit que l'émission thermoélectronique pouvait être utilisée pour la détection d'ondes radio [FLE19] [ABR05]. Il développa un tube à vide à deux électrodes connu sous le nom de diode, qu'il breveta. Par la suite, issus de cette découverte sont apparus les arcs électriques, la génération de rayons X, le redressement de courants alternatifs, ainsi que la mise au point de lampes à trois électrodes pour la télégraphie. Un autre physicien britannique, O. W. Richardson a été le premier à utiliser le terme d' « émission thermoélectrique » pour décrire ses travaux de recherche [RIC01] et établir la relation mathématique qui décrit ce phénomène en fonction de la température et du travail de sortie de la cathode émettrice.

1.2.2 Richardson et la thermodynamique

La théorie première de Richardson a été revisitée par H. A. Wilson, qui a montré, que l'on pouvait retrouver la loi de Richardson par un raisonnement établi sur les principes de la thermodynamique à partir du principe « d'évaporation des électrons » depuis la surface d'un métal. Une nouvelle théorie proposée par H. A. Wilson, a été elle-même revisitée par J. J. Thomson et Richardson [RIC24]. Dans la théorie de la thermodynamique et de son premier principe, les électrons sont toujours supposés être extérieurs au métal et en équilibre thermique. Le nuage électronique est alors assimilé à un gaz avec toutes les propriétés d'un gaz parfait, et dont les molécules satisfont à la fonction de distribution des vitesses de Maxwell. Cette hypothèse reste valable du fait de la très faible vitesse des particules mises en jeu. Les électrons qui constituent le gaz exercent les uns sur les autres des forces électriques suivant la loi de Coulomb. Ces forces donnent lieu à une interaction de même nature que celles de Van der Waals. De cette manière, les électrons peuvent être assimilés à un « gaz parfait ». Sur la base de cette hypothèse, sont définis les paramètres suivants : p , la pression du gaz électronique extérieur, v son volume, n le nombre de mole contenu dans le gaz, R la constante des gaz parfait et par T la température absolue du système, il est possible de les relier suivant l'équation :

$$pv = nRT = N_A k_B T \quad (\text{Eq.1.1})$$

Avec $k_B = R/N_A$, étant la constante de Boltzmann. En respectant la notation utilisée précédemment définissant par n , le nombre de mole d'électrons assimilé à un gaz dit « parfait », la théorie cinétique des gaz permet d'écrire la relation :

$$p = \frac{n}{2k_B T} = k_B T n \quad (\text{Eq.1.2})$$

Enfin, les électrons qui viennent frapper chaque seconde un centimètre carré de surface du métal sont donnés par le flux électronique n' donnée par la relation :

$$n' = \frac{n}{2\sqrt{\frac{\pi L}{2k_B T}}} \quad (\text{Eq.1.3})$$

Avec L, la chaleur latente de vaporisation des électrons rapportée à une mole d'électrons négligeant le volume du fluide électronique intérieur vis-à-vis de celui du gaz extérieur. Dans cette étude, l'hypothèse faite sur le système électronique du métal, est basée sur le fait que qu'il est comparé à un fluide condensé, qui se mettrait en équilibre avec le gaz extérieur comme un liquide avec une vapeur. Cependant les propriétés cinétiques ne sont pas apportées par l'étude thermodynamique. Ainsi, la répartition d'équilibre est donnée par l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$L = \nu T \frac{dp}{dT} \quad (\text{Eq.1.4})$$

Le travail nécessaire pour extraire un électron du métal a déjà été introduit précédemment par le paramètre ϕ . La chaleur d'évaporation s'obtient en ajoutant à ce travail, le travail extérieur produit par la détente isotherme du gaz, ce qui conduit à l'écriture de l'équation:

$$L = N_A \phi + p\nu = N_A (\phi + k_B T) \quad (\text{Eq.1.5})$$

La relation de Clausius-Clapeyron se réécrit alors sous la forme:

$$k_B \frac{dp}{p} = \frac{\phi + k_B T}{T^2} dT \quad (\text{Eq.1.6})$$

La pression exercée par le nuage d'électrons évaporés est le résultat de l'intégration:

$$p = AT \exp\left(\int \frac{\phi}{k_B T^2} dT\right) \quad (\text{Eq.1.7})$$

Avec, A, constante pré exponentielle indépendante de la température. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, le nombre d'électrons qui frappent par seconde et par unité de surface le métal chauffé est le même que le nombre d'électrons qui sont éjectés du métal par la même surface et pendant le même temps. D'après la relation (Eq.1.7), les électrons émis par la surface chauffée transporteront un courant « thermoélectronique » donné par :

$$i = \frac{ne}{2\sqrt{\frac{\pi m}{2k_B T}}} \quad (\text{Eq.1.8})$$

Ou encore, en tenant compte des relations (Eq.1.2) et (Eq1.8) :

$$i = A\sqrt{T} \exp\left(\int \frac{\phi}{k_B T^2} dT\right) \quad (\text{Eq.1.9})$$

Si, dans un premier temps, ϕ est indépendant de T, la relation (Eq.1.9) s'écrit :

$$i = A\sqrt{T} \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq.1.10})$$

On retrouve au travers de l'équation (Eq.1.10), l'équation de Richardson sous sa forme originale. Les travaux menés en parallèle par Richardson ont montré une inconstance de la valeur du travail d'extraction d'un électron avec la température. En négligeant la chaleur spécifique d'électricité dont la grandeur régit l'effet Thomson, on peut écrire l'équation :

$$\phi = \phi_0 + \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{Eq.1.11})$$

D'après ce résultat, le travail d'extraction d'un électron depuis la surface d'un métal serait une fonction linéaire de la température absolue. En tenant compte de la contribution de la température, et en combinant les équations (Eq.1.10) et (Eq.1.11), la relation suivante s'écrit :

$$i = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq.1.12})$$

Avec A et ϕ_0 , désignent des grandeurs physiques indépendantes de la température. En conclusion, les résultats établis par les théories précédentes proposent une formulation du courant de saturation du type :

$$i = AT^n \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (\text{Eq.1.13})$$

A et B désignent des constantes physiques indépendantes de la température et n un nombre de l'ordre de l'unité. La constante B est reliée simplement à la différence de potentiel de contact entre le métal et le milieu extérieur. D'autres théories sur l'émission thermoélectronique ont été proposées et en particulier la théorie photoélectrique du phénomène. Le métal incandescent émet des radiations visibles et ultra violettes suivant la loi de déplacement de Wien. Il est également possible d'attribuer à l'effet photoélectrique, l'émission électronique observée aux températures élevées. Cependant, l'émission photoélectrique développée par Fowler et DuBridge, a montré que cette cause d'émission était d'un ordre de grandeur insuffisant en rapport à l'émission thermoélectronique.

1.2.2.1 Lien avec la différence de potentiel de contact

Ces premières considérations théoriques s'achèvent sur les relations qui existent entre les phénomènes d'émission thermoélectronique dans le vide et les différences de potentiel de contact [BLO23]. En effet, si deux métaux de nature différente (cas du zinc et cuivre lors de la première expérimentation de Thomson) sont mis en regard l'un de l'autre dans le vide, et reliés l'un à l'autre par un fil conducteur, il existe entre deux points A et B voisins des surfaces de ces deux métaux une différence de potentiel dite «différence de potentiel apparente au contact ». Les deux électrodes métalliques sont reliées entre elles par un fil conducteur et portées à une température uniforme et suffisamment élevée dans un vide poussé. Lors de la mise en contact, chaque métal va libérer des électrons jusqu'à un état d'équilibre tel qu'un métal soit chargé positivement par rapport à l'autre. Le point A voisin de la surface du premier sera donc à un potentiel plus élevé que le point B voisin de la surface du second : une différence de potentiel apparente au contact apparaît. Il est alors introduit la grandeur V, associée la valeur de la différence, et n_A et n_B , les nombres d'électrons par centimètre cube provenant respectivement du milieu A et du milieu B dès que l'équilibre est atteint. L'énergie nécessaire pour transporter un électron de A en B est égale à qV . Les lois de la mécanique statistique permettent de calculer le travail mécanique qV à partir des densités électroniques, à l'équilibre, du milieu A et du milieu B, le théorème général d'équipartition de Boltzmann permet d'écrire la relation:

$$\frac{n_A}{n_B} = \exp\left(-\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq.1.14})$$

D'après les résultats des théories explicités précédemment, les densités électroniques volumiques n_A et n_B sont proportionnelles aux courants de saturation i_A et i_B . La relation (Eq.1.14) peut être alors réécrite sous la forme suivante:

$$\frac{i_A}{i_B} = \exp\left(-\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq.1.15})$$

À l'équilibre thermique, à température T_0 fixée, la différence de potentiel de contact est notée V_0 . En écrivant littéralement les courants thermoélectroniques i_A et i_B de l'expression (Eq.1.15) à partir de l'équation (Eq.1.14), il est possible de faire apparaître les travaux de sortie des métaux, notés respectivement ϕ_A et ϕ_B . L'équation (Eq.1.15) se réécrit suivant l'expression:

$$\frac{qV_0}{k_B T_0} = \ln\left(\frac{i_B}{i_A}\right) \quad (\text{Eq.1.16})$$

L'objectif est d'exprimer ici la différence de potentiel de contact comme étant une combinaison linéaire entre le travail de sortie du matériau A et le travail de sortie du matériau B. En supposant que le facteur pré exponentiel au sein de l'expression du courant reste le même pour les matériaux A et B et que l'équilibre thermique est atteint. La relation (Eq.1.16) se simplifie et s'écrit sous la forme explicite suivante:

$$\frac{qV_0}{k_B T_0} = \frac{\phi_A - \phi_B}{k_B T_0} \quad (\text{Eq.1.17})$$

Soit encore :

$$V_0 = \frac{\phi_A - \phi_B}{q} \quad (\text{Eq.1.18})$$

L'équation (Eq.1.18) indique qu'il est expérimentalement possible de réaliser une mesure relative de tout travail de sortie par l'usage de la mesure de la différence de potentiel de contact. V_0 est exprimé en volt, ϕ_A et ϕ_B en électronvolt, et la constante de proportionnalité q représente la charge élémentaire de l'électron.

1.2.3 Émission thermoélectronique depuis un élément métallique

Dans la partie précédente, l'établissement de l'équation de Richardson a reposé sur le fait que les électrons évaporés de la surface du métal sont en concentration très faible et peuvent être assimilés à un nuage de gaz infiniment dilué. Dans ces conditions la distribution de vitesse des électrons obéit alors à la statistique de Maxwell-Boltzmann. A partir de résultats issus de la mécanique quantique, l'utilisation de cette fonction de distribution ne peut plus être utilisée pour décrire le comportement des électrons au sein d'un métal, du fait de leur grande densité volumique (10^{28} à 10^{29} m^{-3}). Aussi, le principe d'exclusion de Pauli interdit à deux électrons d'être dans le même état d'énergie. Afin de les différencier, la notion de spin demi-entier a été introduite et une nouvelle fonction de distribution a été développée pour satisfaire au principe d'exclusion de Pauli [DIR26]. La fonction de distribution de Fermi-Dirac est donnée par l'expression :

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F(T)}{k_B T}\right)} \quad (\text{Eq.1.19})$$

Une représentation graphique de cette fonction de distribution est donnée figure (1.3).

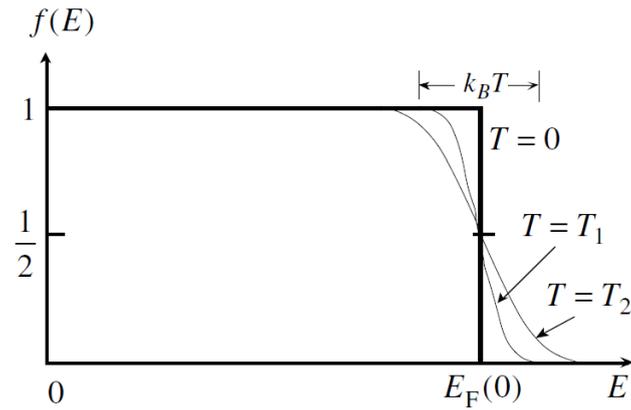


Fig. 1.3 - Représentation graphique de la fonction de distribution de Fermi-Dirac à différentes températures.

L'énergie de Fermi, notée $E_F(T)$ à température donnée est appelée niveau de Fermi.

1.2.3.1 Expression de l'équation de Richardson

Les électrons contenus dans un métal ou un semi-conducteur obéissent à la statistique de Fermi-Dirac, fonction de distribution utilisée pour montrer leur répartition au sein du métal en fonction de la température. À concentration d'électrons et température élevée, la fonction de distribution de Fermi-Dirac remplace celle de Maxwell-Boltzmann, utilisée dans la partie précédente. L'objectif de cette partie est de déterminer sous quelles conditions les électrons situés au sein du métal peuvent s'en échapper. Il est plus aisé de considérer les électrons comme étant des particules mobiles ayant une vitesse v et une quantité de mouvement p .

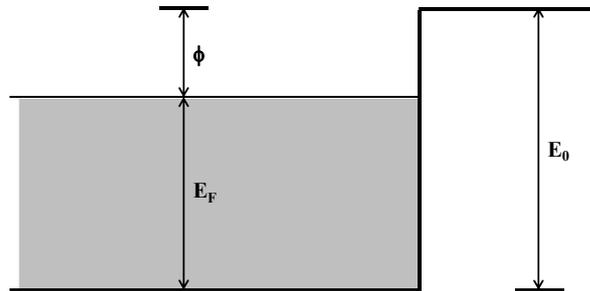


Fig. 1.4 - Représentation du travail d'extraction ϕ du métal. La partie grisée représente la bande de valence. L'énergie E_0 nécessaire pour exciter un électron du bas de la bande de valence jusqu'au niveau du vide.

Comme le montre la figure (1.4), un minimum d'énergie ϕ est nécessaire pour faire passer un électron de son niveau de Fermi E_F jusqu'au niveau du vide, E_0 . Le minimum d'énergie ϕ est défini par la relation ($\phi = E_0 - E_F$). Ici, E_0 est le travail nécessaire pour extraire un électron du plus bas niveau d'énergie de la bande de valence. ϕ représente le travail d'extraction du métal. De ce fait, un électron du métal situé au niveau de Fermi peut être excité jusqu'au niveau du vide si son énergie E est supérieure à ($E_F + \phi$). Un plan bidimensionnel yz contenant un électron animé d'une vitesse v_x selon la direction x est considéré. La condition pour laquelle un électron peut s'échapper de la surface d'un métal est donnée par la relation:

$$\frac{mv_x^2}{2} = \frac{p_x^2}{2m} \geq E_F + \phi \quad (\text{Eq.1.20})$$

Lorsqu'un métal est placé dans le vide, les électrons peuvent s'échapper de la surface sous l'action de la température. Les particules éjectées de la surface du métal ont été historiquement des ions et le terme d'émission thermoionique fut alors adopté. De manière plus rigoureuse, dans le cas d'électrons, il s'agit

d'émission thermoélectronique. L'émission d'électrons par unité de surface du métal selon la direction x est décrit comme étant une densité de courant notée J_x et donnée par la relation:

$$J_x = ne\langle v_x \rangle = \frac{\int_{v_{x0}}^{\infty} v_x dN}{N} = \frac{eN}{V} \frac{\int_{v_{x0}}^{\infty} v_x dN}{N} \quad (\text{Eq.1.21})$$

Où $\langle v_x \rangle$ représente la vitesse moyenne de l'électron suivant la direction x, n est le nombre d'électrons par unité de volume $n = N/V$. La limite inférieure d'intégration v_{x0} de l'expression (Eq 1.29) est donnée par l'inégalité décrite précédemment (Eq.1.20) :

$$\frac{mv_{x0}^2}{2} = \frac{p_{x0}^2}{2m} = E_F + \phi \quad (\text{Eq.1.22})$$

Le nombre total d'électrons contenus au sein du métal à la température T peut être écrit sous la forme :

$$N = \frac{2V}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(p, T) \frac{dp}{\hbar^3} \quad (\text{Eq.1.23})$$

Sa différentielle s'écrit sous la forme :

$$dN = \frac{2V}{8\pi^3 \hbar^3} f(p, T) dp \quad (\text{Eq.1.24})$$

En utilisant la relation (Eq.1.23), l'équation (Eq.1.24) s'écrit sous une nouvelle forme donnée par :

$$J_x = \frac{e}{V} \frac{2V}{8\pi^3 \hbar^3} \int_{p_{x0}}^{\infty} \frac{p_x}{m} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(p_x, p_y, p_z, T) dp_y dp_z \right) dp_x \quad (\text{Eq.1.25})$$

Le travail de sortie ϕ d'un métal ordinaire est de l'ordre de quelques électronvolts comme il est rapporté dans la littérature [MIC77] [HAL06]. Cette énergie est très grande devant l'énergie thermique donnée par $k_B T$. Ainsi, l'inégalité : $E - E_F > \phi \gg k_B T$ est toujours vérifiée. La validité de cette hypothèse permet de proposer une approximation de la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(p, T)$ et de retrouver l'expression de la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$f(p, T) \cong \exp\left[-\frac{E - E_F}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{E_F}{k_B T}\right] \exp\left[-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mk_B T}\right] \quad (\text{Eq.1.26})$$

En insérant l'équation (Eq.1.26) dans l'expression (Eq1.25), il possible résoudre l'intégrale représentée par l'expression (Eq.1.25). Le résultat de l'intégration, dans les directions y et z, est donné par les relations (Eq.1.27-a) et (Eq.1.27-b) :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_y^2}{2mk_B T}\right) dp_y = \sqrt{2mk_B T} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{2\pi mk_B T} \quad (\text{Eq.1.27-a})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_z = \sqrt{2\pi mk_B T} \quad (\text{Eq.1.27-b})$$

Avec : $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}$. Le résultat de l'intégration implique que la composante x est indépendante des composantes y et z. Son calcul est donné par l'expression:

$$\int_{p_{x_0}}^{\infty} \frac{p_x}{m} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x = 2k_B T \int_{x_0}^{\infty} x \exp(-x^2) dx = k_B T \exp(-x_0^2) \quad (\text{Eq.1.28})$$

$$= k_B T \exp\left(-\frac{p_{x_0}^2}{2mk_B T}\right) = k_B T \exp\left(-\frac{\phi + E_F}{k_B T}\right)$$

En posant:

$$p_x = (2mk_B T)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq.1.29})$$

Il est possible de réécrire l'équation (Eq.1.25) de la densité de courant sous la forme:

$$J_x = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq.1.30})$$

Il est ici introduit et explicité la constante de Richardson-Dushman, notée A, exprimée en fonction des constantes fondamentales:

$$A = \frac{4\pi me k_B^2}{h^3} \approx 120 \text{ Amp cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2} \quad (\text{Eq.1.31})$$

Expérimentalement, le travail de sortie du métal est mesuré à partir de la caractéristique d'Arrhenius qui consiste à tracer le logarithme népérien du rapport entre le courant thermoémis en régime de saturation et la température au carré $[\ln(J_s/T^2)]$ en fonction de l'inverse de la température $[1/T]$. La caractéristique est une droite dont la pente est directement proportionnelle au travail de sortie du matériau constitutif de la surface émettrice. L'ordonnée à l'origine permet de mesurer la constante de Richardson renseignant sur la densité d'état électronique. Aussi, l'émission thermoélectronique est également connue pour être très sensible au degré d'oxydation de toute surface métallique. Cette observation permet l'introduction de la constante effective de Richardson, notée A^* . L'équation de Richardson-Dushman régissant l'émission thermoélectronique s'écrit finalement:

$$J_x = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq.1.32})$$

Cette valeur effective représente un moyen de prendre en compte les écarts par rapport à la valeur théorique A :

élément	AA* (A.cm ⁻² K ⁻²)	φ (eV)
Mo	55	4.15
Ta	60	4.12
W	60	4.54
Ba	60	2.11
Cs	160	2.14
LaB ₆	29	2.70

Tableau 1.1 - Propriétés thermoélectroniques de divers matériaux [FOM66].

La détermination de A^* permet d'identifier la nature du matériau constitutif de la surface émettrice. Quelques valeurs expérimentales de ϕ et de A^* , pour des métaux, sont listées dans le tableau (1.1) :

1.2.4 Émission thermoélectronique à partir de matériau semi-conducteur

Comme les métaux, les matériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés comme source émettrice d'électrons sous l'action de la température. Leur travail de sortie, noté ϕ , est défini comme étant la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau du vide :

$$\phi = |E_0 - E_F| \quad (\text{Eq1.33})$$

En utilisant la notation de Sze [SZE81], il est possible d'écrire l'équation de Richardson en introduisant les paramètres caractéristiques des matériaux semi-conducteurs, comme la concentration de dopants, N_D et la densité d'états électroniques, N_{DS} . Elle est donnée par la relation:

$$J = A \frac{N_D}{N_{DS}} T^2 \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq.1.34})$$

Le terme N_D/N_{DS} s'identifie à la constante effective de Richardson A^* pour un matériau semi-conducteur et se décompose en deux parties faisant apparaître les propriétés intrinsèque du semi-conducteur. La validité de cette équation repose sur l'hypothèse selon laquelle la position de la partie basse de la bande de conduction reste constante au sein du matériau.

1.2.5 Comparaison des deux approches et équation de Richardson-Dushman

Les deux statistiques proposées donnent lieu à la même expression de la densité de courant en fonction de la température. Le courant thermoélectronique augmente exponentiellement avec la température. La théorie cinétique des gaz, basée sur l'utilisation de la statistique de Maxwell-Boltzmann, permet uniquement l'identification du travail d'extraction. Le facteur pré exponentiel, A , n'est pas explicité. La statistique de Fermi-Dirac permet d'explicitier la constante de Richardson en fonction des constantes fondamentales, ainsi que sa constante effective associée, notée A^* . Elle est caractéristique de l'élément constitutif de la surface émettrice faisant référence à la densité de porteurs pour un matériau semi-conducteur.

1.3 Matériaux pour l'émission thermoélectronique

Le courant thermoélectronique, dépendant de la température, est limité par le travail de sortie du matériau qui constitue la surface émettrice. Les éléments solides conducteurs présents dans la classification périodique possèdent un travail de sortie élevé incompatible avec une forte émission à des températures proches de l'ambiante. La figure (1.5) montre que la majorité des métaux et semi-conducteurs possède un travail de sortie compris entre 4 et 5.eV. Cette partie a pour objectif de rassembler les propriétés thermoélectroniques des éléments et matériaux connus et de déterminer de quelles manières le travail de sortie peut être au mieux diminué en les associant entre eux.

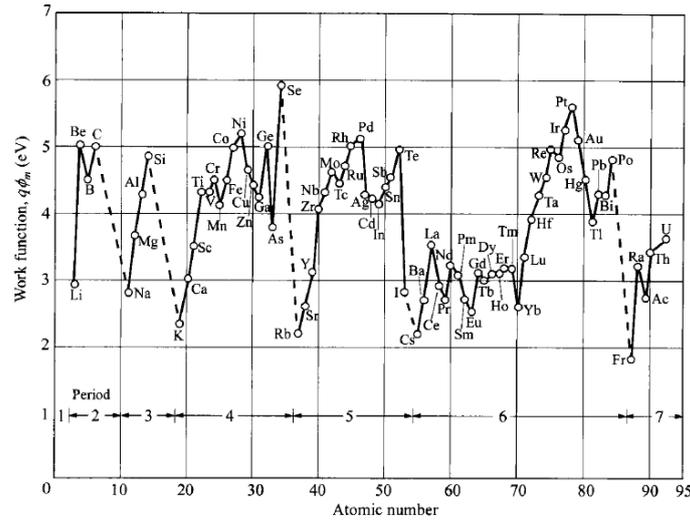


Fig. 1.5 -- Travail de sortie des métaux en fonction de leur numéro atomique. [SZE81].

1.3.1 Le tungstène et ses alliages

Le tungstène a été le premier élément chimique à être utilisé comme une source émettrice de thermo courant. Malgré son travail de sortie élevé (4.55eV), la densité de courant générée reste proche de 1 A.cm⁻², lorsqu'il est chauffé à haute température. L'utilisation de cet élément comme source de courant a été proposée par Langmuir, sous la forme d'un filament [MOT26]. Ce procédé fut développé à l'échelle industrielle par la société « General Electric Compagny » et fut également la première à la produire de lampe pour l'éclairage domestique au début des années 1900.

Ensuite au cours de l'année 1930, avec l'invention de la microscopie électronique, le tungstène fut également utilisé pour la fabrication de pointe pour la génération d'électrons, jusqu'à ce qu'il soit remplacé par l'hexaborure de lanthane (LaB₆) dont le travail de sortie égal à 2.55eV. Il est capable de générer une densité de courant bien plus élevée que le tungstène à même température. Le terme d' « émission froide » a été introduit du fait qu'il est possible de produire une densité de courant relativement forte à plus basse température.

Dans les années 1970, les cathodes en LaB₆ ont été remplacées par le tungstène en utilisant cette fois l'émission par effet de champ donnant lieu à l'obtention d'une densité de courant encore plus élevée. L'avantage de l'utilisation du tungstène pour la génération d'électrons réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de travailler sous vide poussé contrairement à l'hexaborure de lanthane. L'utilisation de hautes températures limite fortement les phénomènes d'adsorption de gaz en surface des sources d'émission. Néanmoins, le fonctionnement prolongé à haute température limite fortement la durée de vie du matériau à cause de sa dégradation progressive due à son évaporation.

Jusqu'à ce jour, la densité de courant du tungstène a été fortement améliorée grâce à un dépôt d'oxyde de thorium (ThO₂) en surface entre 0.5 et 1.5% en masse qui se décompose seulement à température très élevée (2700K). Lorsque le filament est chauffé, les atomes de thorium diffusent au travers du tungstène pour former un film mince en surface. Le travail de sortie, initialement de 4.5eV, est réduit à 2.6eV. Cette cathode, connue sous le nom de cathode de tungstène « thoré », produit une densité de courant jusqu'à 4 fois supérieure à celle du tungstène pour une température de fonctionnement proche de 2000K [DUS62] [HEM62]. Le travail de sortie du matériau binaire ainsi obtenu possède un travail de sortie égal à 2.6eV, inférieur à celui du thorium (3.4eV) et à celui du tungstène (4.55eV). Cette cathode fut la première à être réalisée à partir d'un matériau sous forme d'un film mince. Cependant, l'usage de l'oxyde de thorium est fortement réglementé en raison de son fort caractère radioactif. Un matériau alternatif a été développé à base d'un oxyde de lanthane dopé au molybdène. La liaison La-O induit un fort dipôle électrique qui contribue à la stabilité du très faible travail de sortie de la cathode.

1.3.2 Les hexa borures

De tous les composés, l'hexa borure de lanthane (LaB_6) présente les meilleures performances en matière de source d'émission de courant et se positionne à l'état de l'art. Il possède une conductivité électrique aussi bonne que celle du plomb avec un point de fusion élevé et une structure cristallographique identique à celle du chlorure de césium (cubique simple). Après leur découverte dans les années 1930, les hexaborures métalliques n'ont pas fait l'objet de recherche intensive. C'est seulement, après la moitié du XX^{ème} siècle, que la propriété thermoélectronique de LaB_6 a pu être mise en avant [BRO69]. À titre de comparaison, de nombreux éléments ont été combinés au bore pour former une structure similaire à celle de LaB_6 (cérium, strontium, thorium, baryum...) dans le but d'obtenir des propriétés thermoélectroniques similaires à hautes températures.

1.3.3 Les oxydes

En parallèle, les oxydes alcalino-terreux ont été les premiers matériaux constituant des cathodes, successeurs directs du tungstène. En 1904, Wehnelt découvrit les propriétés de CaO et BaO et leur capacité à générer de forte densité de courant. Leur stabilité à haute température ainsi que leur faible coût de fabrication font de ces matériaux les meilleurs composés. Un des inconvénients de ce groupe de matériaux est leur faible conductivité électrique vis-à-vis de celle des métaux. La chaleur dissipée par effet Joule limite alors fortement la densité de courant générée sous l'action de la chaleur. De plus, un chauffage excessif, détériorerait la cathode par frittage et fusion du matériau.

Les cathodes actuellement commercialisées sont réalisées à partir de tungstène poreux dans lequel a été imprégné différentes solutions solides d'oxyde de baryum [GAR97]. L'imprégnation s'effectue généralement par pulvérisation, en déposant l'oxyde de baryum en surface de l'électrode de tungstène. L'utilisation d'un matériau secondaire favorise l'émission d'électrons dans une gamme de température donnée et permet d'élargir le domaine d'application de ce type d'électrode. C'est pourquoi un oxyde ternaire constitué de BaO , CaO et Al_2O_3 en concentration massique variable a été ensuite proposé. Des compositions optimales pour un compromis entre stabilité en température et maximum de courant généré pour système $\text{BaO} : \text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ ont été obtenues : les rapports massiques sont du type 4 :1 :1 et 5 :3 :2 [MAG97].

De plus, sous l'action de la température, le tungstène a la propriété de réduire chimiquement et simultanément BaO et CaO pour former d'une part, les Ba et Ca élémentaires et d'autre part un complexe métallique de tungstène alcalinoterreux. Ce processus chimique, ayant lieu à température très élevée, représente un moyen d'extraire les atomes de baryum et d'oxygène de l'électrode. Ces deux mécanismes chimiques concomitants donnent lieu à l'apparition d'un dipôle électrique à la surface de l'électrode diminuant ainsi le travail de sortie apparent de l'électrode [MUL97] [ZAG97]. La capacité de thermo émission de l'électrode dépend aussi des propriétés de surface d'où l'intérêt de fonctionnaliser pour optimiser l'émission [HER49].

1.3.4 Les métaux alcalins et leurs oxydes

En 1925, Langmuir et Kingdon montrèrent expérimentalement que le césium gazeux encapsulé dans une chambre à proximité d'un filament de tungstène chauffé à très haute température, s'ionise, augmentant considérablement la densité de courant émise par le filament de tungstène [LAN25]. Ainsi, est mise en évidence l'émission d'ions césium, s'ajoutant à l'émission d'électrons. De par leur position dans la première colonne de la classification périodique, les métaux alcalins présentent naturellement un faible travail de sortie ($\phi_K=2.30\text{eV}$, $\phi_{Cs}=2.14\text{eV}$). Leur usage est cependant fortement limité à cause de leur température de fusion relativement faible. Cependant, il a été montré expérimentalement que l'oxydation des métaux alcalins donnait lieu à une augmentation de la température de fusion et aussi de leur pouvoir thermoélectronique. En effet, la présence de l'atome d'oxygène, élément très électronégatif, augmente considérablement le pourcentage ionique de la liaison dans laquelle il est impliqué. Un fort moment dipolaire apparaît induisant une diminution du travail de sortie par rapport au métal alcalin élémentaire [MOR14].

1.3.5 Discussions et propriétés nouvelles

La problématique concernant le choix des matériaux réside dans le compromis à trouver entre haute température de fusion et faible travail de sortie. Avec leur haut point de fusion, les métaux de transition ont été les premiers matériaux utilisés en tant que cathode. Plus adapté à la miniaturisation, la fonctionnalisation de surface, à partir d'un film mince possédant un faible travail de sortie, reste la solution la plus efficace pour diminuer le travail de sortie d'une électrode métallique. En effet, la présence d'un dipôle électrique induit l'apparition d'un transfert de charge appuyant la diminution du travail de sortie. La classification périodique des éléments positionne les métaux alcalins comme étant les matériaux candidats à plus faibles travail de sortie vis-à-vis des métaux et semi-conducteurs usuels. Leur oxydation a le double avantage de diminuer leur travail de sortie et d'augmenter significativement leur température de fusion. De plus, grâce à leurs propriétés intrinsèques, ils sont faciles à évaporer et semblent être adaptés aux techniques de dépôt par CVD et ALD.

1.4 Fonctionnement du convertisseur thermoélectronique : performances et état de l'art

1.4.1 Introduction au convertisseur thermoélectronique conventionnel

La première étude du TEC a été menée par Schlichter en 1915. Il considéra seulement le régime de transport d'électrons en régime balistique, s'affranchissant du phénomène de charge d'espace [SCH15]. Ce nouveau composant fut breveté en 1923 et une application possible pour la conversion d'énergie fut abordé. Plus tard, en 1925, Langmuir démontra que l'ionisation de vapeur de césium sembla être responsable d'une forte augmentation du courant thermoélectronique. Il associa alors l'émission thermoélectronique et l'émission thermoionique [LAN25]. Il a fallu attendre 1941, pour apercevoir une première démonstration pratique du TEC par les russes Gurtovoy et Kovalenko [GUR41]. Dès 1956, Hatsopoulos [HAT58], Wilson [WIL59], Rasor [RAS63], Houston [HOU59] et Nottingham [NOT56], proposent indépendamment un modèle théorique, basé sur les résultats des travaux de Richardson sur l'émission thermoélectronique [RIC24] pour décrire et comprendre intégralement le comportement ainsi que les modes de fonctionnement d'un TEC. Ils confirmèrent tous que le rendement d'un TEC est tout d'abord limité par le phénomène d'accumulation de charge limitant le transport d'électrons entre les électrodes. Ce phénomène fut déjà identifié par Langmuir en 1913 [LAN13]. L'injection de vapeurs métalliques (césium gazeux) au sein du convertisseur a permis de minimiser ces effets [LAN25].

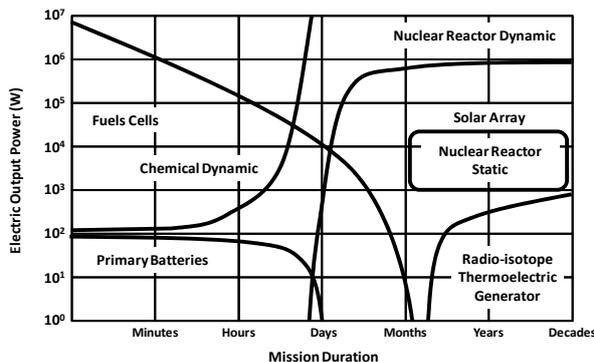


Fig. 1.6 - Capacités de différents types de générateurs électriques suivant les besoins et la durée des missions spatiales.



Fig. 1.7 - Réacteur thermoélectronique TOPAZ II [BLO14].

Les premières missions spatiales russes ont été un élément moteur pour le développement des technologies de générateurs thermoélectrique fonctionnant grâce à l'émission thermoélectronique, utilisant des réacteurs nucléaires comme source de chaleur. La figure (1.6) positionne le TEC comme étant le générateur thermoélectronique à l'autonomie la plus longue. Cette durée est limitée par le temps de demi-vie ou la période l'isotope radioactif, agissant comme source de chaleur. Le premier système a été développé sous le nom de TOPAZ par les russes (Fig.1.7) et TOPAZI par les américains [LAN25] [GUR41].

1.4.2 Présentation du convertisseur thermoélectronique conventionnel à vapeur de césium

L'architecture conventionnelle d'un convertisseur thermoélectronique comporte une électrode chaude appelée cathode et une électrode froide appelée anode. Dans l'espace inter électrode, un gaz (vapeur de césium) est introduit afin d'augmenter la densité de courant générée sous l'effet de la température. La figure (1.8) donne une représentation schématique du convertisseur conventionnel. Sous l'action de la température, l'émission thermoélectronique est activée et le césium gazeux s'ionise. Le césium ionisé s'associe aux électrons et se réduit en surface des électrodes sous sa forme solide, diminuant ainsi leur travail de sortie.

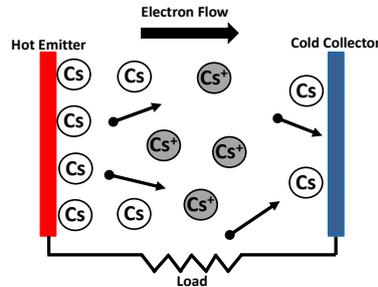


Fig. 1.8 - Principe de fonctionnement d'un TEC sous vapeur de césium.

Pour générer une puissance électrique de l'ordre de quelques watt, la cathode est chauffée à des températures comprises entre 1700 et 2000K et l'anode entre 700 et 1000K. Le gap inter électrode dimensionné entre 100 et 500 μ m contient un plasma de césium vapeur ainsi que d'autres gaz, l'ensemble contenu dans un réservoir dont la pression est fixée à quelques centaines de millibar. Afin d'augmenter le rendement de conversion, la fonctionnalisation de surface des électrodes par des oxydes de baryum a été réalisée [HAT87]. La fin des années 1990 a mis un terme à ce type de générateur car il demandait un budget thermique bien trop important pour être efficace. Il fut cependant considéré comme étant un convertisseur d'énergie le plus performant de sa génération.

1.4.3 Présentation du convertisseur thermoélectronique à gap nanométrique sous vide

Grâce aux avancées en matière de miniaturisation, les nanotechnologies permettent de proposer une architecture nouvelle du convertisseur thermoélectronique avec un gap de dimension micro ou nanométrique. Désormais, compte tenues des dimensions réduites de l'espace inter électrode, il est difficile de contrôler la température et la pression d'un gaz. Le fonctionnement sous vide poussée permet de s'affranchir de cette dernière contrainte. Pour aborder l'étude du TEC à gap de vide, une première représentation schématique est donnée sur la figure (1.9). Le diagramme d'énergie qui lui est associé est montré figure (1.10).

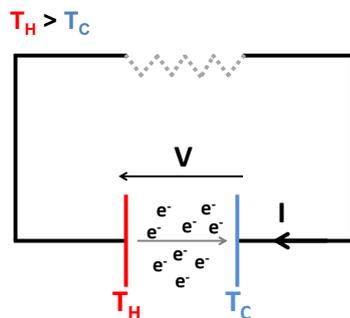


Fig. 1.9 - Schéma électrique équivalent du convertisseur thermoélectronique en mode générateur en régime d'émission thermoélectronique pure.

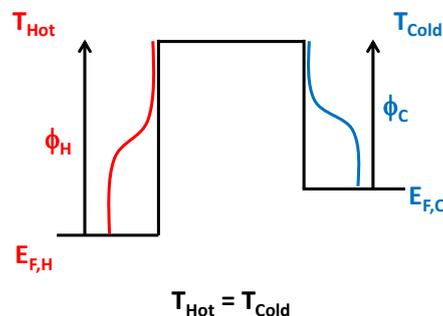


Fig. 1.10 - Représentation schématique de l'énergie potentielle d'un électron dans l'espace séparant les deux électrodes à l'équilibre thermique. La charge résistive n'est pas représentée.

Il est constitué de manière générique d'une électrode chaude et d'une électrode froide séparées par du vide et éventuellement reliées à une charge résistive extérieure. L'axe des y positifs représente les énergies croissantes et simultanément les potentiels décroissants. Sous l'action de la température, les électrons émis de l'électrode chaude vers l'électrode froide neutralisent les électrons émis dans le sens opposé, comme représenté sur la figure (1.11). Les électrons issus de l'électrode chaude gagnent suffisamment d'énergie thermique pour être injectés vers l'électrode froide. L'accumulation de charges négatives sur l'électrode froide est compensée par sa charge image positive sur l'électrode chaude, contribuant à l'établissement d'un champ électrique entre la cathode et l'anode. Un équilibre s'établit et un décalage du niveau de Fermi de l'électrode froide d'une quantité qV , V étant la différence de potentiel induit par le déplacement de charges, apparaît.

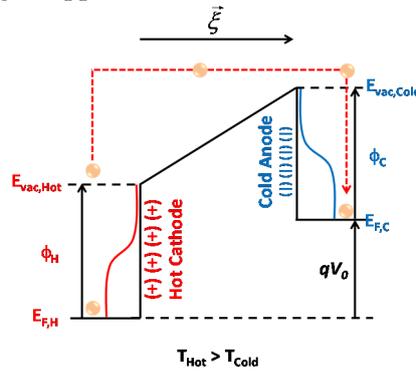


Fig. 1.11 - Diagramme de bande d'un TEC hors équilibre thermique.

Une connexion éventuelle des électrodes à un circuit extérieur permet l'établissement d'un courant et un fonctionnement en mode générateur du convertisseur lorsque le courant I est positif et la différence de potentiel V est négative.

1.4.3.1 Caractéristiques électriques du convertisseur thermoélectronique idéal

Dans cette partie, il n'est tenu compte que de l'émission thermoélectronique pure. Une brève présentation des phénomènes de charges d'espaces, responsables de la diminution de la densité de courant émise en raison de la répulsion des charges négatives dans l'espace inter électrode sera présentée dans le paragraphe suivant, de même que pour l'impact et la quantification du transfert thermique radiatif en régime évanescent sur le rendement de conversion. Trois régimes d'émission de courant thermoélectronique ont été identifiés. Le premier cas correspond à l'émission d'un courant majoritaire depuis l'électrode chaude. Le deuxième cas fait l'hypothèse suivant laquelle le courant thermoélectronique généré par l'électrode froide est majoritaire. Le troisième et dernier cas, est un cas particulier où les niveaux du vide sont alignés. Les résultats des calculs sont basés sur des propriétés d'électrodes chaude et froide à très faibles travail d'extraction égal à 0.4eV , électrode de silicium fonctionnalisée par un film mince de peroxyde de potassium [WU99]. La température de l'électrode froide est fixée à la température ambiante, 300K et la température de l'électrode chaude est successivement augmentée par pas de 100K , jusqu'à 1000K , température limite d'utilisation correspondant à la température de fusion du film mince.

- 1^{er} cas : lorsque $V > \frac{\phi_H - \phi_C}{q}$:

Le courant émis de l'électrode chaude vers l'électrode froide est majoritaire. Le diagramme de bande associé à cette configuration est représenté figure (1.12).

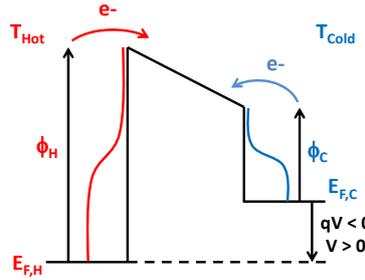


Fig. 1.12 - Diagramme de bande du TEC dont le courant thermoélectronique est dominé par l'électrode chaude, hors équilibre thermique.

Le courant total entre les deux électrodes est égal à la différence entre le courant émis de l'anode vers la cathode et celui émis de la cathode vers l'anode, soit :

$$J_{TOT(A)} = j_{H \rightarrow C} - j_{C \rightarrow H} = AT_H^2 \exp\left(-\frac{\phi_H}{k_B T_H}\right) - AT_C^2 \exp\left(-\frac{\phi_H - qV}{k_B T_C}\right) \quad (\text{Eq.1.35})$$

- 2^{ème} cas : lorsque $V < \frac{\phi_H - \phi_C}{q}$:

Le courant émis de l'électrode froide vers l'électrode chaude est majoritaire. Le diagramme de bande associé à cette deuxième configuration est représenté figure (1.13).

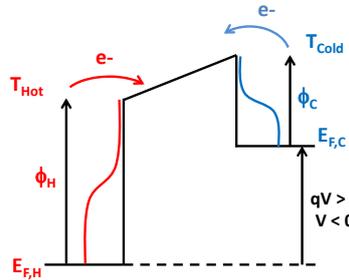


Fig. 1.13 - Diagramme de bande du TEC dont le courant thermoélectronique est dominé par l'électrode froide, hors équilibre thermique.

Le courant total entre les deux électrodes est égal à la différence entre le courant émis de l'anode vers la cathode et celui émis de la cathode vers l'anode, soit :

$$J_{TOT(B)} = j_{H \rightarrow C} - j_{C \rightarrow H} = AT_H^2 \exp\left(-\frac{\phi_C + qV}{k_B T_H}\right) - AT_C^2 \exp\left(-\frac{\phi_C}{k_B T_C}\right) \quad (\text{Eq.1.36})$$

- 3^{ème} cas : lorsque les niveaux du vide sont alignés grâce à la présence d'un potentiel V :

Le 3^{ème} cas correspond à un des deux cas limites présentés précédemment. Le diagramme de bande associé à cette configuration est représenté figure (1.14).

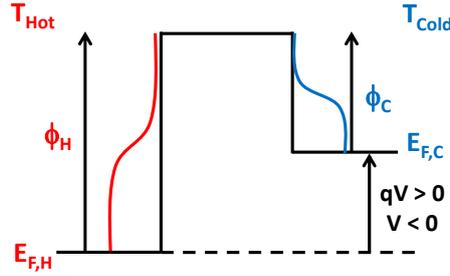


Fig. 1.14 - Diagramme de bande du TEC lorsque les niveaux du vide sont alignés, hors équilibre thermique.

La tension d'annulation de courant ou tension en circuit ouvert, noté V_{OL} , est déterminée à partir de l'équation (1.35). Elle est donnée par la relation :

$$V_{OL} = \frac{2k_B T_H}{q} \ln\left(\frac{T_H}{T_C}\right) + \phi_C \left(\frac{T_H}{T_C} - 1\right) \quad (\text{Eq.1.37})$$

La tension, V_{OL} , est indépendante du travail de sortie de l'électrode chaude. Elle ne dépend que des températures des électrodes chaude et froide et du travail de sortie de l'électrode froide. Issus des équations associées aux différents cas, sont successivement représentés la densité de courant, les différents modes de fonctionnement du convertisseur avec la puissance électrique générée ainsi que le rendement de conversion en fonction du travail d'extraction et de la température de l'électrode chaude. Tout d'abord, la figure (1.15) montre la caractéristique courant tension pour un convertisseur en fonctionnement idéal en régime générateur. Le logarithme décimal de la densité de courant est tracé en fonction de la tension de sortie. Le courant est constant et saturé tant que la tension de sortie est inférieure à $(\phi_H - \phi_C)/q$. Quand la tension de sortie est supérieure à $(\phi_H - \phi_C)/q$, la densité de courant est indépendante du travail de sortie de la cathode et décroît exponentiellement. L'inflexion de la courbe se situe au point $V = (\phi_H - \phi_C)/q$. La figure (1.16) montre les deux régimes de fonctionnement du convertisseur lorsqu'une tension est appliquée à l'anode et hors équilibre thermique.

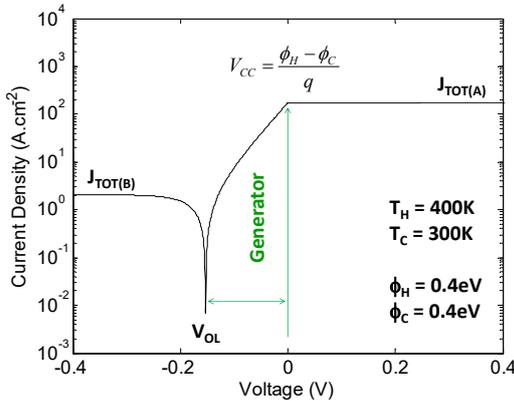


Fig. 1.15 - Caractéristique densité de courant/tension faisant apparaître les trois cas d'émission thermoélectronique.

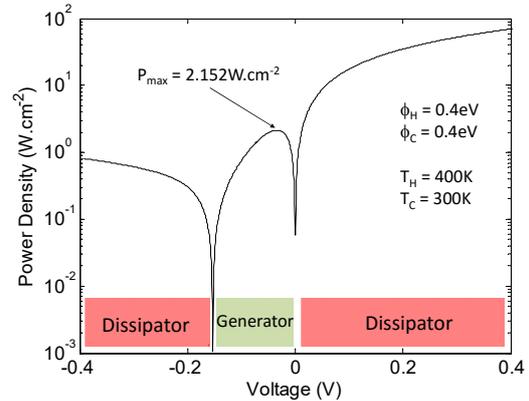


Fig. 1.16 - Caractéristique densité de puissance électrique/tension montrant les différents régimes de fonctionnement du convertisseur.

La densité de puissance électrique P générée ou absorbée par le convertisseur est représentée par :

$$P = JV \quad (\text{Eq.1.38})$$

Le convertisseur se comporte en mode générateur pour une gamme réduite de tension et présente un maximum associé à la puissance électrique utile atteignant plus de 2W.cm^{-2} . Le flux de chaleur, \dot{Q}_e ou courant thermique, transporté entre la cathode et l'anode est donnée par la relation:

$$\dot{Q}_{e^-} = \frac{\partial Q_{e^-}}{\partial t} = J_{H \rightarrow C} (2k_B T_H + \phi_H + qV) - J_{C \rightarrow H} (2k_B T_C + \phi_C + qV) \quad (\text{Eq.1.39})$$

La puissance thermique dissipée par rayonnement, \dot{Q}_R , au sein du gap inter électrode suit la loi du rayonnement du corps noir en champ lointain décrit par la relation de Stefan-Boltzmann :

$$\dot{Q}_R = \frac{\sigma_{SB}}{\frac{1}{\epsilon_H} + \frac{1}{\epsilon_C} - 1} (T_H^4 - T_C^4) \quad (\text{Eq.1.40})$$

Avec ϵ_H et ϵ_C les émissivités respectives des matériaux constitutifs de l'électrode chaude et de l'électrode froide et σ_{SB} , la constante de Stefan-Boltzmann. Le rendement de conversion thermoélectronique η est défini par le rapport entre la puissance électrique utile générée et la puissance dissipée thermiquement. Il est donné par l'expression :

$$\eta = \frac{P}{\dot{Q}_{e^-} + \dot{Q}_R} \quad (\text{Eq.1.41})$$

Le deuxième principe de la thermodynamique impose une limite théorique de rendement de conversion donné par l'analyse d'un cycle réversible de Carnot. Le rendement de conversion est donc limité à :

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (\text{Eq.1.42})$$

Dans ces conditions, un rendement conversion thermoélectronique de 21% est obtenu lorsque le convertisseur fonctionne en mode générateur.

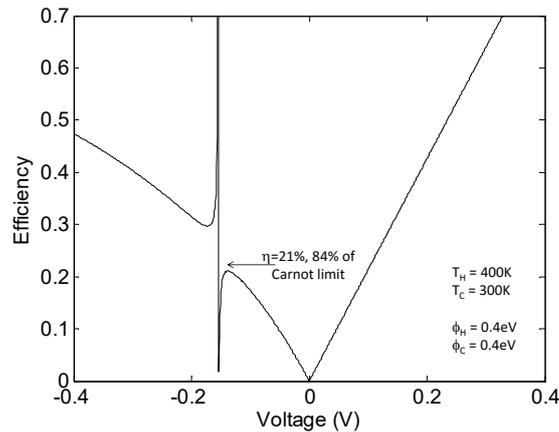


Fig. 1.17 - Rendement de conversion thermoélectronique. Un maximum de conversion est atteint, proche de 85% de celui de Carnot.

Ce rendement se positionne à 85% du rendement de Carnot, limite thermodynamique de conversion d'énergie de toute machine thermique.

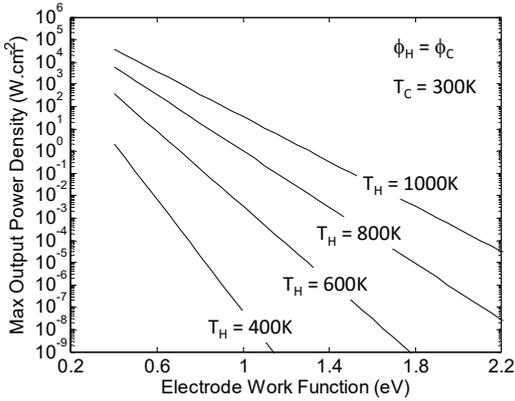


Fig. 1.18 - Maximum de la densité de puissance électrique générée en fonction du travail de sortie des électrodes.

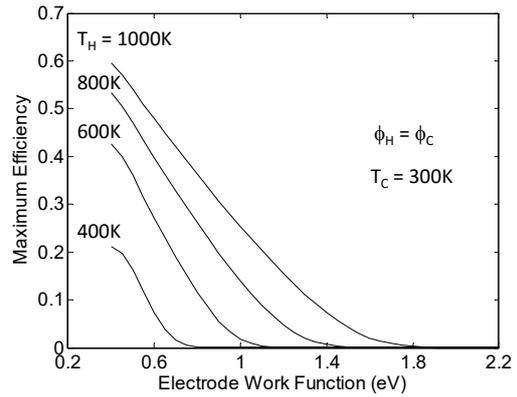


Fig. 1.19 - Maximum du rendement de conversion thermoélectronique en fonction du travail de sortie des électrodes.

La puissance électrique utile générée et le rendement sont tracés en fonction du travail de sortie des électrodes et en température, sur les figures (1.18) à (1.21).

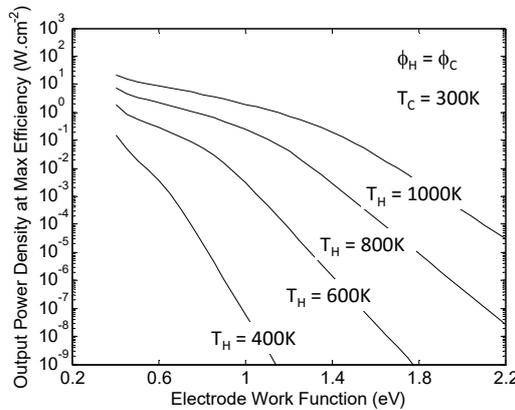


Fig. 1.20 - Densité de puissance électrique générée au maximum du rendement de conversion thermoélectronique en fonction du travail de sortie des électrodes.

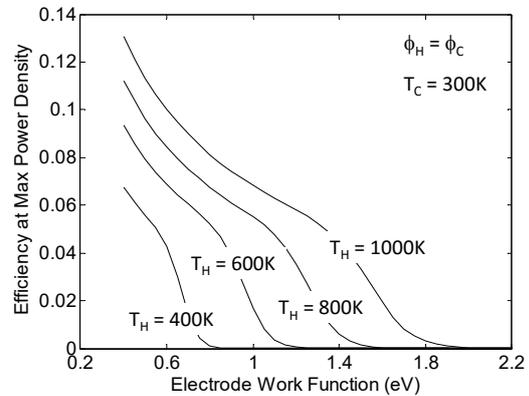


Fig. 1.21 - Rendement de conversion thermoélectronique au maximum de puissance électrique générée en fonction du travail de sortie des électrodes.

Il a été démontré qu'il est indispensable d'avoir un faible travail de sortie d'électrodes chaude et froide pour générer de la puissance électrique utile à des températures proches de l'ambiante et obtenir un rendement de conversion s'approchant du rendement limite de Carnot.

1.4.3.2 Impact et quantification de la puissance thermique dissipée par rayonnement en champ proche sur le rendement de conversion

Dans le vide, la génération de courant thermoélectronique est indépendante de la distance séparant l'électrode chaude de l'électrode froide. Les pertes de chaleur se présentent uniquement sous la forme de rayonnement. Ces pertes sont très faibles en comparaison des autres modes de propagation de chaleur, notamment la conduction au sein du matériau massif. A très faible distance entre l'électrode chaude et l'électrode froide, la longueur du gap devient alors inférieure à la longueur d'onde associée aux rayonnements thermiques générés par l'électrode chaude et l'électrode froide. Cette longueur d'onde, donnée par la loi de déplacement de Wien, se positionne autour de l'infrarouge pour des températures supérieures à l'ambiante. La longueur d'onde thermique est donnée par la relation :

$$\lambda_{th} \times T = 2898 \mu m K \quad (\text{Eq.1.43})$$

La limite entre le mode évanescent et le mode propagatif est fixée par la valeur de la longueur d'onde thermique qui est comparée à la longueur du gap entre l'électrode chaude et l'électrode froide. Lorsque le gap est inférieur à la longueur d'onde thermique, le régime évanescent est majoritaire devant le régime propagatif. Lorsque le gap est supérieur à la longueur d'onde thermique, le régime propagatif domine et les transferts thermiques deviennent indépendants de la dimension du gap et suivent la loi de Stefan-Boltzmann. Lorsque la distance séparant les deux électrodes devient inférieure à la longueur d'onde thermique, la puissance totale dissipée par rayonnement est alors donnée par la somme de la puissance thermique dissipée par rayonnement en mode propagatif et celle dissipée par rayonnement en mode évanescent :

$$\dot{Q}_{R,Prop-Evan} = \dot{Q}_{R,Prop} + \dot{Q}_{R,Evan} \quad (\text{Eq.1.44})$$

La puissance thermique dissipée en mode propagatif est donnée par la relation :

$$\dot{Q}_{prop} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty [\Theta(\omega, T_H) - \Theta(\omega, T_C)] d\omega \times \int_0^\omega s_{prop}(\omega, \beta, \varepsilon_1(\omega), \varepsilon_2(\omega)) d\beta \quad (\text{Eq.1.45})$$

La puissance thermique dissipée en mode évanescent est donnée par l'équation :

$$\dot{Q}_{evan} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty [\Theta(\omega, T_H) - \Theta(\omega, T_C)] d\omega \times \int_0^\omega s_{evan}(\omega, \beta, \varepsilon_1(\omega), \varepsilon_2(\omega)) d\beta \quad (\text{Eq.1.46})$$

La puissance totale dissipée par rayonnement peut s'écrire sous la forme (Eq.1.47) :

$$\dot{Q}_{R,Prop,Evan} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \left\{ (\Theta(\omega, T_H) - \Theta(\omega, T_C)) \times \left(\int_0^{\omega_{evan}/c} Z(\beta) \cdot \beta \cdot d\beta + \int_{\omega_{prop}/c}^\infty Z(\beta) \cdot \beta \cdot d\beta \right) \right\} d\omega \quad (1.47)$$

$\Theta(\omega, T)$ représente un oscillateur de Planck qui donne l'énergie moyenne dissipée par rayonnement d'une source thermique de température T et de pulsation ω . Il est donné par l'équation :

$$\Theta(\omega, T) = \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{Eq.1.48})$$

β et $Z(\beta)$ sont respectivement la composante parallèle du vecteur d'onde et la fonction de transfert en mode évanescent dépendant de la dimension du gap et proportionnelle l'inverse du carré de la distance entre l'électrode chaude et l'électrode froide [BAS09]. La longueur d'onde thermique, λ_{th} , fixant la limite entre le régime évanescent et le régime propagatif s'exprime en fonction des pulsations par la relation :

$$\lambda_{th} = \frac{\omega_{evan}}{c} = \frac{\omega_{prop}}{c} \quad (\text{Eq.1.49})$$

La figure (1.22) positionne et compare les puissances thermiques dissipées par conduction et par rayonnement au sein du silicium pour la même différence de température.

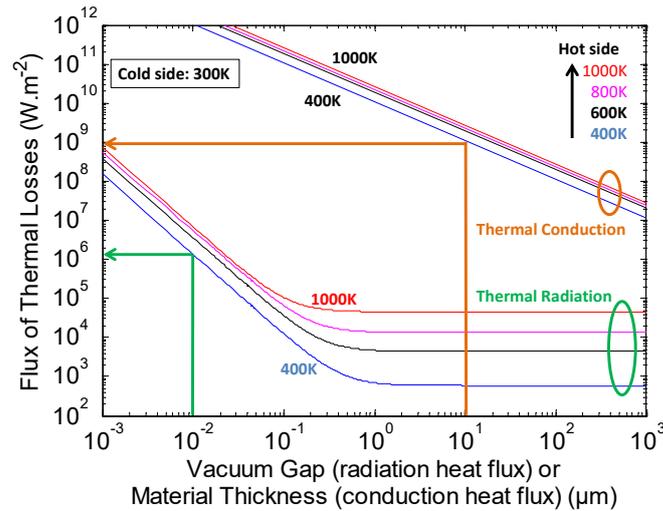


Fig. 1.22 - Comparatifs des puissances dissipées par conduction d'un barreau de silicium et celles dissipées par rayonnements thermiques en mode propagatif (champ lointain) et en mode évanescent (champ proche).

Les pertes par conduction, pour un barreau de silicium assimilé à un matériau thermoélectrique conventionnel de 10 nm d'épaisseur, sont six ordres de grandeurs plus importantes que les transferts radiatifs ayant lieu entre deux plaques parallèles séparées par un gap de vide de 10nm. Au-delà de la longueur d'onde thermique ($\approx 1\mu\text{m}$), les pertes radiatives deviennent indépendantes de la dimension du gap et sont deux ordres de grandeurs plus faibles que les pertes par conduction. Pour des dimensions de gap inférieures à un micron, le régime du transfert thermique radiatif passe du mode propagatif au mode évanescent. Les pertes thermiques augmentent fortement lorsque la distance inter électrode diminue. Connaissant l'intensité des pertes thermiques radiatives en régime évanescent, il est possible d'estimer pour quelles dimensions de gap inter électrode, la puissance électrique utile et le rendement de conversion thermoélectronique sont optimaux. La discussion portant sur l'intervalle de distance inter électrode pour lequel le rendement est maximum est présentée dans le dernier paragraphe.

1.4.3.3 Modification de l'équation de Richardson-Dushman par la présence de charges d'espace

En condition réelle de fonctionnement, le courant approchant asymptotiquement le courant de saturation, n'est pas observé dans le quadrant associé à la génération de puissance électrique. Dans le cas où la distance séparant la cathode de l'anode est de l'ordre de quelques microns, les électrons émis depuis la cathode sont responsables de la présence de charges négatives dans l'espace inter électrode. Pour de fortes densités de courant thermo émises (supérieures à $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), les électrons émis de la cathode vers l'anode, créent un volume de charges libres négatives entre les deux électrodes. Ce volume, électriquement chargé, induit l'apparition d'un champ électrique, qui se traduit par l'apparition d'une barrière énergétique supplémentaire que les électrons doivent surmonter pour atteindre l'énergie du niveau du vide. Cet obstacle énergétique influe sur le rendement de conversion. La présence de charges d'espace modifie la distribution d'énergie potentielle dans l'espace inter électrode dont la forme est prédite par l'équation de Poisson en tenant compte des conditions aux limites de fonctionnement du TEC. La densité électronique dans l'espace inter électrode doit être absolument connue pour la résolution de l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2\Psi}{dz^2} = -\frac{q^2 n_e(z)}{\epsilon_0} \quad (\text{Eq.1.50})$$

Cette équation permet de représenter le profil d'énergie potentielle des électrons modulé par la distance inter électrode, notée d , comme le montre la figure (1.23). Le potentiel électronique, symbolisé par Ψ , est une fonction dépendante de la distance séparant l'électrode chaude de l'électrode froide suivant l'axe

z représenté figure (1.23). L'énergie potentielle électronique maximale, induite par la présence de charge d'espace, est notée Ψ_{\max} .

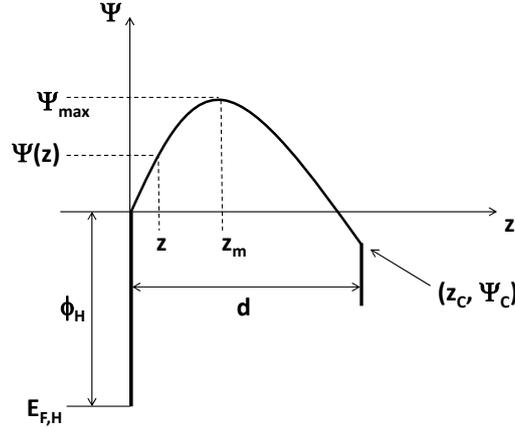


Fig. 1.23 - Distribution de l'énergie potentielle dans le gap inter électrode.

Pour la résolution de l'équation de Poisson, la densité électronique, $n_e(z)$, doit être préalablement calculée, ainsi que la fonction de distribution des électrons, notée $f_e(z, v_e)$, en fonction de la position z , au sein du gap, et de la vitesse des électrons. La somme continue de la fonction de distribution sur toutes les vitesses donnent la densité électronique. La densité d'électrons doit être exprimée en termes de f_e , et la fonction de distribution en fonction de Ψ_H . Pour illustrer la résolution de l'équation de Poisson, deux changements de variables sont effectués : le premier sur la distance inter électrode et le second sur l'énergie potentielle. Les variables sans dimensions, ξ et γ , sont introduites et données par les expressions :

$$\xi = \frac{z - z_m}{d} \quad (\text{Eq.1.51})$$

$$\gamma = \frac{\psi_m - \psi(z)}{k_B T_H} \quad (\text{Eq.1.52})$$

A partir de l'équation de transport de Boltzmann, utilisée pour la détermination de la fonction de distribution des électrons, il est possible d'écrire l'équation de Poisson sous une nouvelle forme tenant compte du changement de variable effectué ci-dessus. permet de distinguer deux cas suivant le signe du champ électrique ξ :

$$\begin{cases} 2 \frac{d^2 \gamma}{d\xi^2} = \exp[1 + \text{erf}(\sqrt{\gamma})] \\ \xi < 0 \end{cases} \quad (\text{Eq.1.53})$$

$$\begin{cases} 2 \frac{d^2 \gamma}{d\xi^2} = \exp[1 - \text{erf}(\sqrt{\gamma})] \\ \xi > 0 \end{cases} \quad (\text{Eq.1.54})$$

D'après la figure (1.24), les conditions aux limites sont données par : $\gamma = 0$ quand $\xi = 0$ et $d\gamma/d\xi = 0$ quand $\xi=0$. En intégrant à deux reprises l'équation (Eq.1.50), le champ électrique s'écrit sous deux formes distinctes suivant le signe de ξ :

$$\xi = \sqrt{\int_0^\gamma \frac{1}{\left[\exp(t) - 1 + \exp(t) \operatorname{erf}(\sqrt{t}) + 2 \left(\sqrt{\frac{t}{\pi}} \right) \right]} dt} \quad \text{pour } \xi < 0 \quad (\text{Eq.1.55})$$

Et :

$$\xi = \sqrt{\int_0^\gamma \frac{1}{\left[\exp(t) - 1 - \exp(t) \operatorname{erf}(\sqrt{t}) + 2 \left(\sqrt{\frac{t}{\pi}} \right) \right]} dt} \quad \text{pour } \xi > 0 \quad (\text{Eq.1.56})$$

La figure (1.25) montre la représentation de la hauteur de barrière de potentiel en tenant compte des paramètres unidimensionnel, γ et ξ . L'équation (Eq.1.52) montre que le nouveau système de coordonnées (ξ, γ) a maintenant une justification sur la forme parabolique et sur le maximum de la courbe de l'énergie potentielle au sein du gap inter électrode.

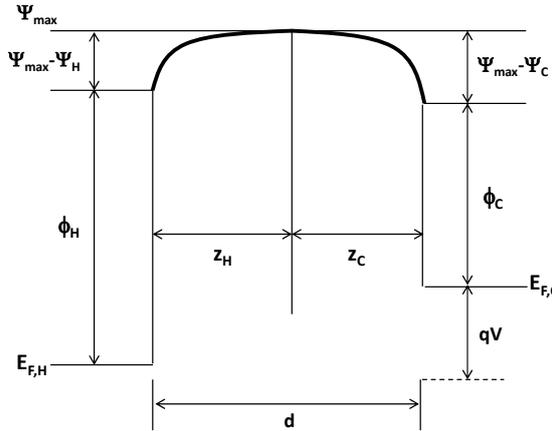


Fig. 1.24 - Diagramme d'énergie potentielle avec la nomenclature associée pour la description de la théorie des charges d'espace, sans changement de variable.

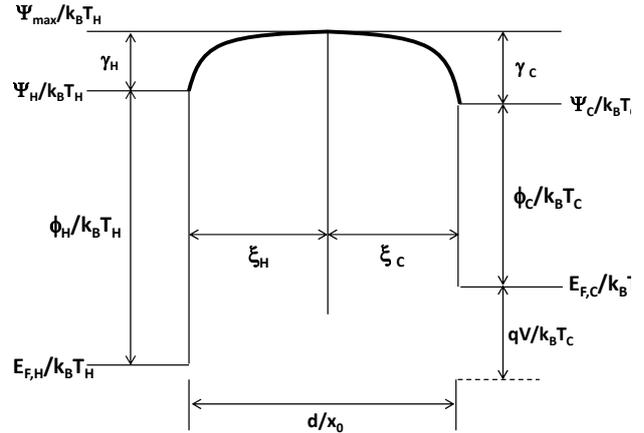


Fig. 1.25 - Diagramme d'énergie potentielle modifié par la présence de charges d'espace dans le gap inter électrode d'énergie. Le paramètre adimensionnel ξ permet de positionner le maximum de la barrière de potentiel supplémentaire γ_H .

Sa position correspond au couple (z_m, Ψ_{\max}) dans l'ancien système de coordonnées (z, Ψ) . Les barrières de charges d'espace, γ_E et γ_C , respectivement associées à la cathode et à l'anode, peuvent s'écrire :

$$\gamma_H = \frac{\Psi_{\max} - \Psi_H}{k_B T_H} \quad (\text{Eq.1.57})$$

$$\gamma_C = \frac{\Psi_{\max} - \Psi_C}{k_B T_C} \quad (\text{Eq.1.58})$$

La distance d , séparant la cathode de l'anode, s'écrit :

$$\xi_H = \frac{z_H}{x_0} \quad \text{et} \quad \xi_C = \frac{z_C}{x_0} \quad (\text{Eq.1.59})$$

Sachant que, $z_E + z_C = d$, on peut aussi écrire : $\xi_E + \xi_C = d/x_0$. Le terme x_0 donne une normalisation de la distance entre la cathode et l'anode. Cette variable est une fonction de la température de la cathode et de la densité de courant décrite par la relation :

$$x_0 = \left(\frac{\varepsilon_0^2 k_B^3}{2\pi m_e q^2} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{T_H^{\frac{3}{4}}}{J_H^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Eq.1.60})$$

Issue de l'équation (Eq 1.60), est déterminée l'expression de la densité de courant limitée par les charges d'espace connue sous le nom de la loi de Child-Langmuir :

$$J_{CL} = \frac{2}{3} \varepsilon_0 \sqrt{\frac{q}{m_e}} \frac{V^{\frac{3}{2}}}{d^2} \quad (\text{Eq.1.61})$$

Les charges d'espace limitent le rendement de conversion lorsque la densité de courant thermoélectronique dépasse 100A.cm^{-2} et des gaps inter électrodes largement supérieurs au micromètre [KIN04]. Pour s'en affranchir, l'utilisation d'un fort champ électrique (500V.cm^{-1}) permet un abaissement de barrière à partir de l'effet Schottky.

1.4.3.4 Caractéristique électriques du convertisseur thermoélectronique en conditions réelles de fonctionnement

Les conditions réelles de fonctionnement du convertisseur thermoélectronique tiennent compte des modifications des profils de potentiels aux électrodes ainsi que de la présence d'ondes évanescentes pour des dimensions de gap comprises entre 100nm et $1 \mu\text{m}$ pour des températures d'électrodes chaudes comprises entre 400K et 1000K et la température d'électrode froide fixée à 300K .

La puissance électrique utile nette, s'écrit :

$$P_{net} = J_{net} (V - J_{net} R_{res}) \quad (\text{Eq.1.62})$$

Avec, J_{net} , la densité de courant thermoélectronique réduite par la présence de charges d'espace, augmentant localement le travail d'extraction des électrons aux électrodes. Les travaux de sortie aux électrodes sont donnés par :

$$\phi_{H,net} = \phi_H + \Psi_H \quad \text{et} \quad \phi_{C,net} = \phi_C + \Psi_C \quad (\text{Eq 1.63})$$

Ψ_H et Ψ_C représentent respectivement les barrières supplémentaires induites par les charges d'espaces à l'électrode chaude et à l'électrode froide, fonction de la dimension du gap, comme illustré figure (1.26). R_{res} représente la charge externe connectée.

Les pertes thermiques radiatives possèdent alors deux composantes, la première correspondant au régime propagatif \dot{Q}_{prop} et la seconde au régime évanescent \dot{Q}_{evan} . L'expression finale des pertes thermiques est donnée par la relation :

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{e^-} + \dot{Q}_{prop} + \dot{Q}_{evan} \quad (\text{Eq.1.64})$$

L'expression du rendement net du convertisseur thermoélectronique est donnée par la relation:

$$\eta = \frac{J_{net} (V - J_{net} R_{res})}{\dot{Q}_{e^-} + \dot{Q}_{prop} + \dot{Q}_{evan}} \quad (\text{Eq.1.65})$$

Les caractéristiques électriques réelles sont à nouveau calculées et tiennent compte des dimensions du gap inter électrodes.

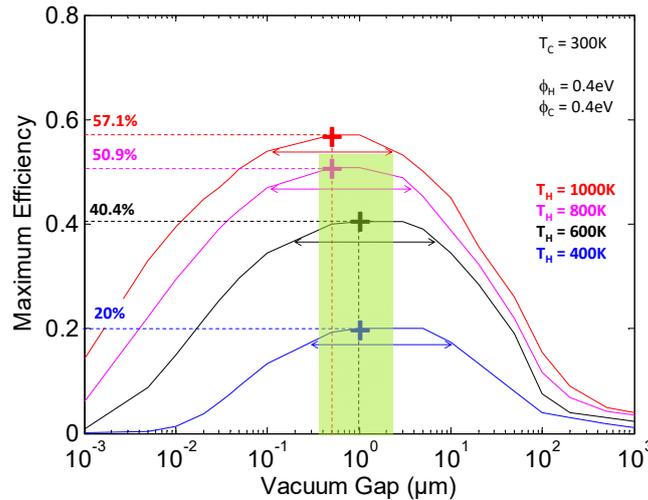


Fig. 1.26 - Rendement de conversion thermoélectronique en fonction de la distance entre l'électrode chaude et l'électrode froide paramétré en fonction de la température de l'électrode chaude.

La figure (1.26) présente un maximum de rendement de conversion qui reste constant pour un intervalle restreint de dimensions de gap. Dans cet intervalle, les pertes thermiques radiatives en régime évanescent sont compensées par les charges d'espaces. Pour des gaps supérieurs à quelques microns, les charges d'espace deviennent majoritaires, la puissance électrique utile en devient très fortement diminuée. Inversement, si la distance inter électrode est inférieure au micron, le transfert thermique radiatif augmente fortement à cause de la domination du mode évanescent devant le mode propagatif. Le processus de conversion thermoélectronique reste globalement le plus élevé quand le flux d'énergie total est dominé par l'émission thermoélectronique. Pour des températures d'électrodes chaudes de 400K et 600K, le gap inter électrodes doit être compris entre 1µm et 5µm. Entre 800K et 1000K, la distance entre l'électrode chaude et l'électrode froide doit être comprise entre 500nm et 1µm. Le rectangle vert délimite l'intervalle pour lequel le rendement de conversion est proche de son maximum. Pour des températures d'électrodes chaudes comprises entre 400K et 1000K, le convertisseur aura un rendement proche de son maximum pour des gaps compris entre 400nm et 20µm.

1.4.4 Etat de l'art

En matière de fabrication technologique, l'université de Stanford en Californie est, à ce jour, la seule à proposer un convertisseur thermoélectronique à gap micrométrique fonctionnant à une température seuil de 1200°C. L'université de Stanford possède actuellement un groupe de recherche travaillant activement sur le développement de ce type de convertisseur. Tout d'abord, les travaux de Karl. A Littau [LIT13] et de Jae-Hyung Lee [LEE14] montrent deux architectures de convertisseur différentes, opérationnelles et fonctionnant à haute température. Seuls les principaux résultats sont rappelés ici. L'architecture du convertisseur proposée par Karl. A Littau [LIT13] comprend une cathode en baryum et une anode constituée d'un film épais de tungstène déposé par CVD sur un substrat de silicium oxydé

thermiquement. La cathode et l'anode sont reliées entre-elles par des microbilles d'alumine d'un micron de diamètre. L'alumine possède des propriétés réfractaires et reste stable chimiquement et mécaniquement en température. Le convertisseur est encapsulé et possède une surface de 32mm² et un espace inter électrode de 5microns. L'émission thermoélectronique est activée par chauffage résistif depuis la cathode. La figure (1.27) donne une représentation schématique du convertisseur.

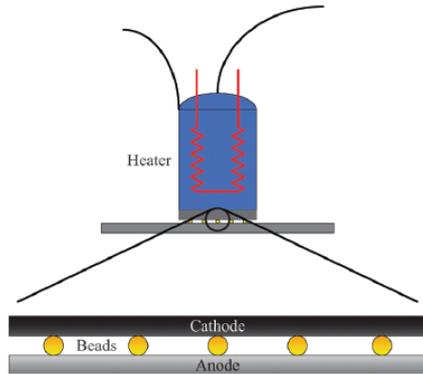


Fig. 1.27 - Schéma d'un convertisseur thermoélectronique. La cathode et l'anode sont séparées par des microbilles d'alumine de diamètre micrométrique [LIT13].

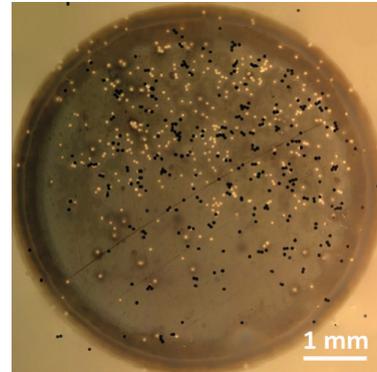


Fig. 1.28 - Micrographie optique de microbilles d'alumine sur l'anode de tungstène du convertisseur thermoélectronique. Le baryum se manifeste par les microbilles claires [LIT13].

Le travail de sortie du baryum est de 2.2eV et celui du tungstène de 4.55eV. Dès 1200°C, le baryum se sublime en surface et se déplace de la cathode vers l'anode. Ce processus active la surface de l'électrode réceptrice réduisant ainsi son travail de sortie à 1.8eV. La photographie figure (1.28) montre effectivement que l'anode est recouverte de baryum (cercle blanc). Les microbilles d'alumine apparaissent en noir. Un maximum 290mW.cm⁻² est généré à une tension de 350mV associé à un courant de 830mA.cm⁻². Le rendement calculé au maximum de puissance électrique générée est de 0.61%, dans ces conditions de fonctionnement. Une architecture différente a été réalisé par Jae-Hyung Lee repose sur la suspension de l'anode au-dessus de la cathode dont les étapes technologiques de fabrications ont été reportées dans leur publication respective [LEE09] [LEE13].

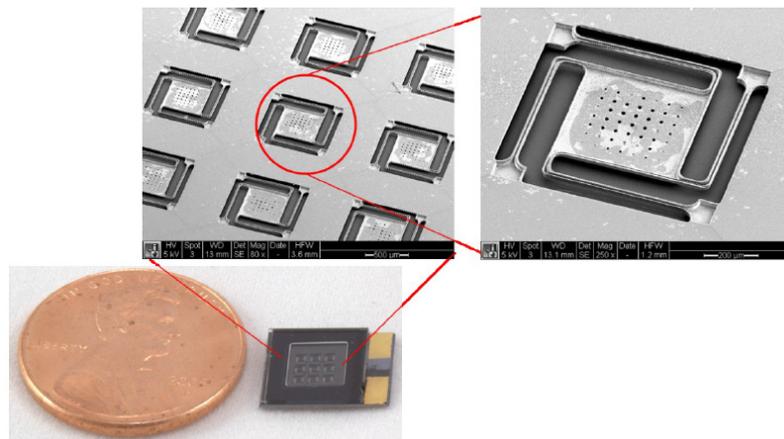


Fig. 1.29 - Encapsulation d'un ensemble de micro convertisseurs pour la conservation des conditions de vide. L'image obtenue par microscopie électronique montre les anodes suspendues [LEE13].

Les dimensions du composant sont optimisées pour un domaine de distance inter électrodes pour lesquelles les pertes, majoritairement issues du transfert thermique en champ proche, sont minimales. Pour des températures d'électrodes chaudes comprises entre 1200°C et 2200°C, le gap doit être compris entre 500nm et 50microns. La figure (1.29) montre l'association et l'encapsulation de plusieurs micro convertisseurs de dimensions 500 microns sur 500 microns. La profondeur de gravure faisant office de gap entre la cathode et l'anode a été estimée à 30microns. Les électrodes sont constituées de films de

2microns d'épaisseur de carbures de silicium (SiC) ensuite recouvertes de baryum et d'oxyde de baryum, réduisant le travail de sortie de l'ensemble de 4.72eV à 2.14eV. Le chauffage a été réalisé sur un seul convertisseur pour un intervalle de température compris entre 650°C et 1250°C. À température maximale, un maximum de 9nW est relevé à une tension de 0.3V associée à un courant thermoélectronique de 30nA. Le rendement calculé au maximum de puissance électrique générée est de 0.04%. L'architecture ainsi que les performances des générateurs thermoélectroniques vont être maintenant comparées à celles des générateurs thermoélectriques conventionnels exploitant l'effet Seebeck.

1.5 Fonctionnement du convertisseur thermoélectrique conventionnel : état de l'art, performances et positionnement

A titre de comparaison, le convertisseur thermoélectronique massif conventionnel est présenté afin de positionner ses performances avec le convertisseur thermoélectronique non conventionnel à gap de vide nanométrique. L'architecture conventionnelle d'un générateur thermoélectrique est représentée figure (30), est basée sur l'assemblage de thermopiles de dopage de différentes natures dont le principe de fonctionnement exploite l'effet Seebeck. Un gradient de température est responsable de la diffusion de porteurs de charge donnant lieu à l'apparition d'une différence de potentiel.

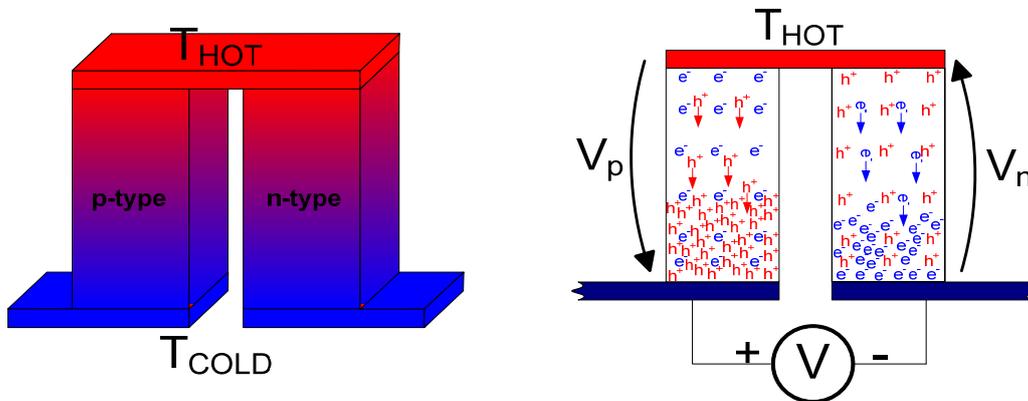


Fig. 1.30 - Représentation schématique d'un convertisseur thermoélectrique conventionnel en mode générateur exploitant l'effet Seebeck.

L'efficacité thermoélectrique de matériaux massifs est quantifiée par la figure de mérite adimensionnelle zT , donnée par l'expression :

$$zT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (\text{Eq.1.66})$$

où T (K) représente la température de moyenne de fonctionnement, S ($V.K^{-1}$) spécifie le coefficient Seebeck, ρ ($\Omega.cm$) la résistivité et κ ($W.cm^{-1}.K^{-1}$) la conductivité thermique du matériau thermoélectrique massif. En tenant compte de cette définition, le rendement maximum de conversion pouvant être atteint par un matériau thermoélectrique massif est donné par la relation [IOF57] [GOU11] :

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + zT} - 1}{\sqrt{1 + zT} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (\text{Eq.1.67})$$

A titre d'illustration, les figures (1.31) et (1.32) quantifient graphiquement la relation (Eq.1.67) en fonction de la température et du facteur de mérite zT sous des formes complémentaires. Pour une différence de température de $\Delta T = T_H - T_C = 400 - 300 = 100K$ par rapport à la température ambiante, un matériau thermoélectrique massif présentant un excellent facteur de mérite égal à l'unité ($zT=1$) affiche

néanmoins un rendement limité à environ 5%. Il est intéressant de noter que pour un hypothétique matériau dont le paramètre zT atteindrait 10, le rendement avoisinerait les 14% pour la même différence de température de 100K.

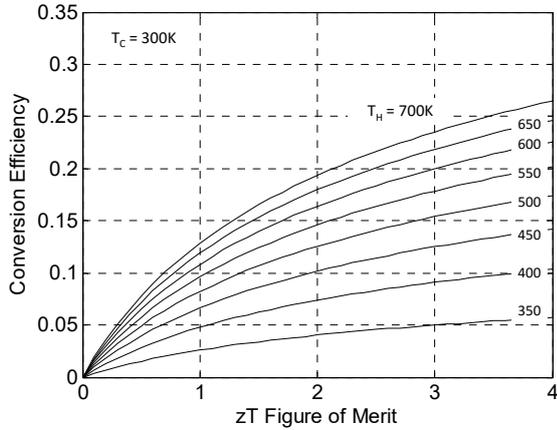


Fig. 1.31 - Evaluation du rendement d'un matériau thermoélectrique massif en fonction du facteur de mérite zT et paramétré par la température d'électrode chaude (T_H). La température d'électrode froide est fixée à $T_c=300K$.

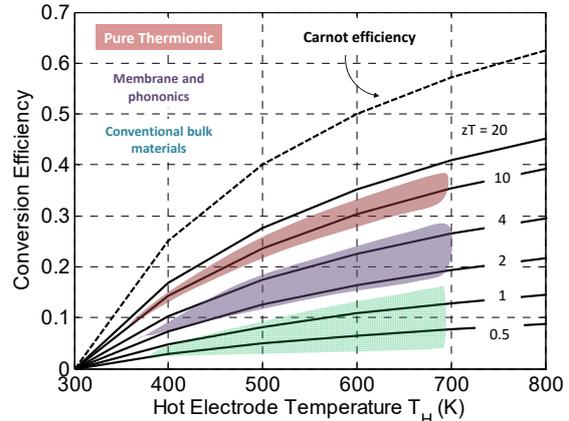


Fig. 1.32 - Evaluation du rendement d'un matériau thermoélectrique massif en fonction de la température d'électrode chaude et paramétré par le facteur de mérite zT . La température de l'électrode froide est fixée à $T_c=300K$.

La figure (1.33) extraite de la revue publiée par Minnich, Dresselhaus, Ren et Chen du MIT [MIN09] révèle en effet des valeurs pic de zT de matériaux nanostructurés (super-réseaux, nanofils ou boîtes quantiques) de l'ordre de 1.5 sur une fenêtre relativement étroite de température et montre également une répartition des performances des différents matériaux thermoélectriques massifs et nanostructurés, à l'état de l'art, en fonction de la température. Elle pointe aussi la très forte dépendance de zT en fonction de la température, rendant les propriétés des matériaux thermoélectriques optimales pour une gamme de température donnée.

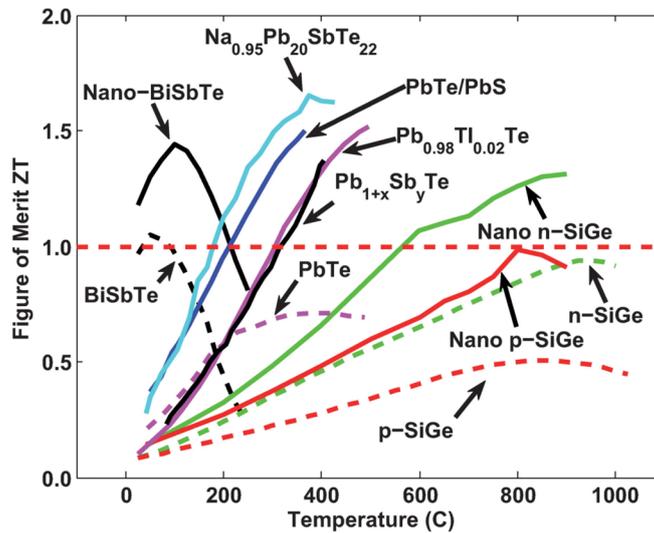


Fig. 1.33 - Etat de l'art des matériaux thermoélectriques en fonction de la température. Les courbes en pointillés correspondent à des matériaux massifs tandis que les courbes en trait plein désignent des matériaux nanostructurés [MIN09].

Un état de l'art récent des matériaux thermoélectriques montre néanmoins que $zT=10$ représente actuellement une performance hors de portée, même en intégrant les résultats les plus avancés exploitant la faible dimensionnalité et les matériaux composites nanostructurés. Une analyse critique du rendement de conversion thermoélectrique classique basée sur l'exploitation de l'effet Seebeck dans des matériaux massifs positionne les performances de la conversion thermoélectronique de manière très favorable.

Comparaison	Convertisseur thermoélectrique conventionnel	Convertisseur thermoélectronique
Architecture		
Matériaux	Bi_2Te_3 , SiGe	Fonctionnement sous vide – Electrode en silicium fonctionnalisée
Mécanisme de transport électronique	Diffusion	Régime balistique, thermoélectronique
Pertes thermiques	Conduction thermique	Transport thermique radiatif
Quantification des pertes thermiques ($T_c=300$ et $T_h=400\text{K}$)	$\text{Si} : 10^7 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ $\text{Bi}_2\text{Te}_3 : 10^5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ épaisseur de $10\mu\text{m}$	$10^3 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ électrodes séparées par un gap supérieur à $10\mu\text{m}$
Rendement théorique ($T_c=300$ et $T_h=400\text{K}$)	5% avec $zT=1$ (Bi_2Te_3)	20% avec $\phi = 0.4\text{eV}$ (K_2O_2)
zT	≤ 1	> 20 (zT équivalent)

Tableau 1.2 - Comparaison des performances entre un convertisseur thermoélectrique conventionnel exploitant l'effet Seebeck et un convertisseur thermoélectronique constitué de deux électrodes séparées d'un gap de vide.

La discussion menée dans le paragraphe précédent a en effet mis en lumière un rendement supérieur à 20% pour une différence de température de 100K autour de la température ambiante et un travail de sortie d'électrode de 0.4eV. Pour une même différence de température et un travail d'extraction d'électrode de 0.5eV, la figure (1.34) révèle également un rendement de l'ordre de 16.3% équivalent à celui qu'atteindrait un matériau thermoélectrique classique présentant un zT de 17.3 Il est également intéressant de noter que l'une des caractéristiques de base du convertisseur thermoélectrique consiste à mettre en œuvre un mécanisme de transport électronique balistique dans le vide et par opposition au transport diffusif intervenant dans les matériaux thermoélectriques massifs. Le rendement de conversion donné par le rapport entre la puissance électrique utile et le flux thermique est également directement impacté par les mécanismes de transfert de chaleur.

Pour les deux principes de conversion, thermoélectrique Seebeck diffusif ou thermoélectronique en régime balistique, le flux de chaleur fait intervenir deux contributions, l'une associée au flux d'énergie thermique transporté par les charges, l'autre résultant d'un mécanisme classique d'échange thermique (conduction ou rayonnement thermique). La première contribution ne peut être réduite sans une réduction conjointe du transport électronique. Agir sur ce mécanisme de transport de charge et de chaleur ne constitue donc pas un levier d'optimisation efficace. En revanche, l'optimisation des matériaux thermoélectriques classiques est essentiellement polarisée par la réduction significative de la conduction thermique. En ce sens, l'ingénierie de matériau thermoélectrique vise à préserver la conductivité électrique tout en minimisant la conduction thermique propagée par les phonons. Le tableau (2) permet de résumer les points communs et différences d'un convertisseur thermoélectrique conventionnel et d'un convertisseur thermoélectronique. La situation est radicalement différente lorsqu'on considère le

principe d'injection thermoélectronique, car seul interviennent les pertes thermiques propagées par rayonnement dont l'impact est nettement inférieur à celles résultant de la conduction thermique.

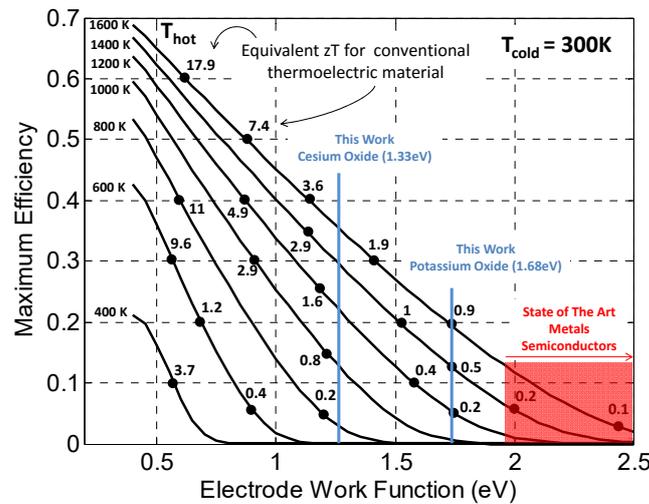


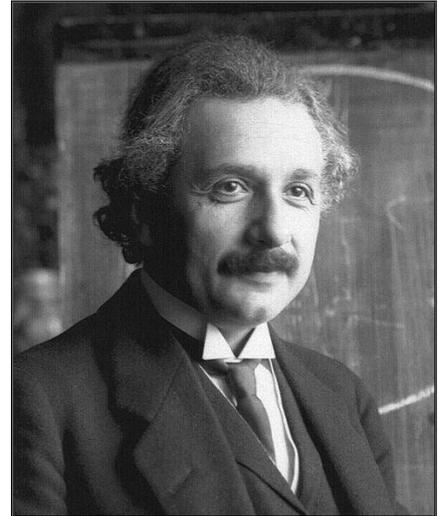
Fig. 1.34 - zT équivalent des oxydes métalliques d'alcalins pour des TEC avec électrodes fonctionnalisées.

Les résultats illustrés sur la figure (1.34) permettent de positionner les performances, en température, des films minces d'oxydes métalliques d'alcalins synthétisés [MOR13] [MOR14]. Ils possèdent des travaux de sortie respectifs largement inférieurs à ceux des métaux et semi-conducteurs à l'état de l'art.

1.6 Conclusion du chapitre

L'émission thermoélectronique, aussi connue sous le nom d'effet Edison, a fait l'objet de recherches approfondies qu'au début du XX^e siècle par les travaux de Richardson et de Dushman. Appliquée à la conversion d'énergie thermoélectrique, ce phénomène physique fut exploité à partir du milieu du XX^{ème} siècle pour le développement de générateurs électriques pour les missions spatiales longues durées. Cette technique de conversion d'énergie thermoélectrique fut ensuite abandonnée à cause des limitations technologiques de l'époque, notamment la difficulté de réaliser des espaces micrométriques de façon maîtrisée et l'utilisation de très hautes températures requises pour un fonctionnement à fort rendement. L'apparition de nouveaux matériaux à faible travail de sortie devant les métaux et semi-conducteurs et les avancées en matière de miniaturisation ont permis de reconsidérer très récemment les convertisseurs thermoélectroniques à fort rendement de conversion à des températures proches de l'ambiante. Les oxydes métalliques d'alcalins restent à ce jour les matériaux à plus faible travail de sortie et compatibles avec les techniques de dépôt de film minces. Les convertisseurs thermoélectroniques à gap de vide dont les dimensions de l'espace inter électrodes est compris entre 400nm et 20µm présentent un maximum rendement de conversion net proche du rendement de Carnot jusqu'à une température maximale de fonctionnement de 1000K à partir de 300K. Ce type de convertisseur possède un zT équivalent de plus de 20 pour un travail de sortie d'électrodes chaude et froide, chacun égal à 0.4eV, laissant loin derrière le principe de conversion thermoélectrique conventionnel basé sur l'effet Seebeck, dont le zT atteint difficilement 4, pour le même intervalle de température.

« C'est la théorie qui décide de ce que nous pouvons observer. »



Albert Einstein

Chapitre 2 : Définition, modulation et extraction du travail de sortie

2.1	INTRODUCTION	63
2.2	DEFINITION ET PROPRIETES DU TRAVAIL DE SORTIE.....	63
2.2.1	<i>Electrons dans un potentiel périodique</i>	63
2.2.2	<i>Définition du travail de sortie de l'électron dans un potentiel périodique</i>	65
2.2.3	<i>Travail de sortie : relation entre niveau de Fermi et du niveau de vide.....</i>	65
2.2.4	<i>Travail de sortie et densité de porteurs.....</i>	66
2.2.5	<i>Anisotropie du travail de sortie et modèle de Smoluchowski.....</i>	68
2.2.6	<i>Travail de sortie et température</i>	70
2.2.7	<i>Influence de l'effet de charge image et du champ électrique appliqué (effet Schottky)</i>	71
2.3	MODULATION DU TRAVAIL DE SORTIE PAR ADSORPTION DE METAUX ALCALINS SUR SURFACE CONDUCTRICE	72
2.3.1	<i>Electronégativité, moment dipolaire et niveau de Fermi</i>	73
2.3.2	<i>Application au cas de l'adsorption de métaux alcalins</i>	78
2.4	EXTRACTION ET DETERMINATION EXPERIMENTALE DU TRAVAIL DE SORTIE.....	81
2.4.1	<i>Extraction du travail de sortie à partir de la formulation de Fowler - DuBridge</i>	81
2.4.2	<i>Extraction du travail de sortie à partir de la formulation de Richardson – Dushman</i>	82
2.4.3	<i>Mesure relative du travail de sortie à partir de la technique de Kelvin.....</i>	83
2.5	CONCLUSION DU CHAPITRE	83

2.1 Introduction

Il a été démontré dans le premier chapitre que le rendement d'un convertisseur d'énergie thermoélectronique (TEC) est conditionné par le travail de sortie des électrodes. L'utilisation d'un très faible travail d'extraction permet d'élargir le domaine de température pour lequel le TEC possède un rendement élevé. Cependant les convertisseurs thermoélectriques, exploitant l'effet Seebeck, resteront toujours plus performants pour de faibles différences de température. Le terme travail de sortie a été utilisé pour la première fois en 1923, pour décrire l'énergie nécessaire, exprimée en électronvolts, pour extraire un électron de la surface d'un cristal [DUS23]. Il régit les processus d'émission thermoélectronique, d'émission photoélectrique ainsi que les phénomènes d'adsorption. Les premiers essais de mesures du travail de sortie ont été réalisés par Langmuir au début du XX^{ème} siècle [KIN23]. Ces expériences furent menées pour la compréhension des phénomènes électroniques sur la surface des métaux pour l'optimisation des propriétés d'émission de cathode et pour le développement industriel de lampes sous vide. Le besoin de matériaux stables pour la réalisation des sources électroniques et des surfaces photosensibles a imposé une définition formelle du travail de sortie pour en maîtriser tous les effets. Aujourd'hui, le développement des techniques d'obtention de vide poussé permettent la croissance de films minces métalliques stables et de haute pureté, à échelle industrielle. Grâce à ces avancées, le travail de sortie de la majorité des éléments solides de la classification périodique a pu être publié [HAL06] [MIC77]. Les phénomènes d'adsorption d'atomes et de molécules en surface de tout élément métallique et semi-conducteurs influent sur la structure électronique du matériau présentant une variation du travail de sortie de plusieurs électronvolts, induite par la création d'une distribution surfacique de dipôles électriques. En maîtrisant ce phénomène, il est possible de contrôler et quantifier la concentration d'adsorbats en surface. Le travail de sortie des métaux et semi-conducteurs dépend également de l'orientation cristallographique, ce qui lui donne un caractère anisotrope.

2.2 Définition et propriétés du travail de sortie

Ce paragraphe apporte une définition du travail de sortie basée sur le modèle de bande décrit par la théorie de Sommerfeld.

2.2.1 Electrons dans un potentiel périodique

Le comportement des électrons contenus dans tout matériau est décrit par le modèle de Sommerfeld. Chaque électron en mouvement est modélisé par une fonction d'onde, notée $\Psi(\vec{r},t)$ dépendant de sa position en un point noté \vec{r} à l'instant t . Le carré de la fonction d'onde est associé à la densité de probabilité de présence de l'électron pour une orbitale donnée. L'équation de Schrödinger permet de relier la fonction d'onde de l'électron et l'énergie qui lui est associée par l'expression :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{Eq.2.1})$$

En régime stationnaire, elle s'écrit sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\vec{r})\psi = E\psi \quad (\text{Eq.2.2})$$

Dans l'hypothèse d'une énergie potentielle uniforme, dont le diagramme d'énergie est représenté figure (2.1), une solution de l'équation (2.2) s'exprime sous la forme :

$$\psi = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{Eq.2.3})$$

L'énergie cinétique de l'électron est donnée par la relation :

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{Eq.2.4})$$

Les conditions aux limites sont de deux types. La première consiste en l'annulation de la fonction d'onde en surface du cristal. Pour illustration, un cube de côté a est considéré avec comme axes de coordonnées cartésiennes trois de ses arêtes perpendiculaires entre elles, deux à deux. En supposant que Ψ est nulle sur toutes les faces du cubes, les composantes de \vec{k} s'écrivent respectivement pour les axes, x , y et z :

$$k_x = \frac{n_x \pi}{a} \quad k_y = \frac{n_y \pi}{a} \quad k_z = \frac{n_z \pi}{a} \quad (\text{Eq.2.5})$$

Avec, n_x , n_y et n_z trois nombres naturels. Le vecteur \vec{k} ne prend que des valeurs discrètes dans des directions discrètes. La seconde condition aux limites s'appuie sur le fait qu'un cristal cubique, de côté a , est répété indéfiniment. Le caractère périodique donné à la fonction d'onde vérifie la relation :

$$\psi(\vec{r} + \vec{T}) = \psi(\vec{r}) \quad (\text{Eq.2.6})$$

Avec, \vec{T} le vecteur de translation associé au réseau cubique de paramètre de maille a . Les fonctions d'ondes de l'électron s'écrivent sous la forme :

$$\psi = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{Eq.2.7})$$

Il s'agit d'une onde plane dont la célérité est :

$$\vec{v} = \frac{\hbar}{m} \vec{k} \quad (\text{Eq.2.8})$$

Les valeurs de discontinuités d'énergie en $k = n\pi/a$, c'est-à-dire les largeurs des bandes interdites, dépendent directement de la valeur du potentiel périodique $V(\vec{r})$. Ces résultats sont généralisables aux deux autres dimensions spatiales, y et z .

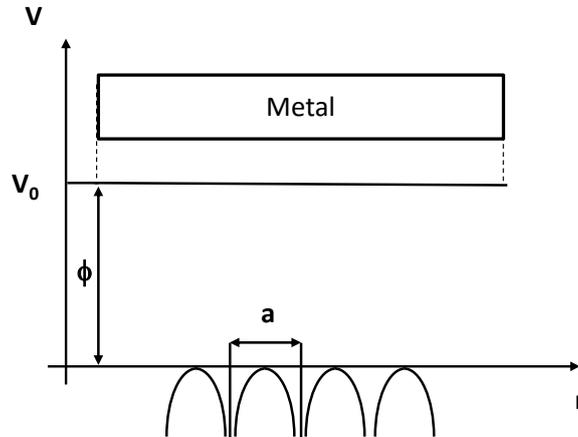


Fig. 2.1 - Potentiel périodique d'un métal cubique de paramètre de maille a .

La figure (2.1) montre deux caractéristiques notables. Tout d'abord, la discontinuité périodique qui a été décrite précédemment. Ensuite, l'introduction d'un potentiel V_0 , associé à l'énergie du niveau du

vide, qui correspond à des électrons dont l'énergie cinétique est nulle. Sur cette base, le travail de sortie est défini comme étant l'énergie qu'il faut fournir pour extraire un électron de son puit de potentiel issu d'un atome de la maille cristalline de manière à ce qu'il atteigne le niveau de vide.

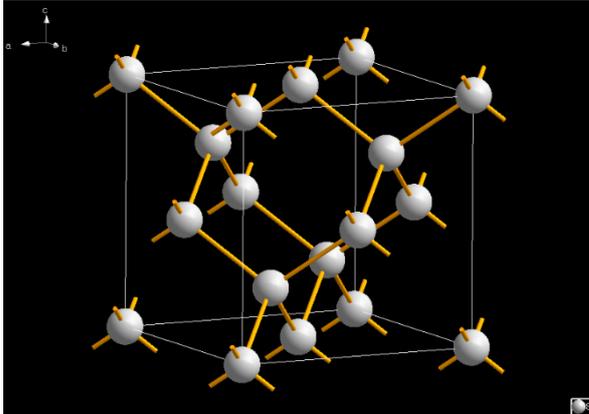


Fig. 2.2 - Maille élémentaire cubique à face centrée du silicium.

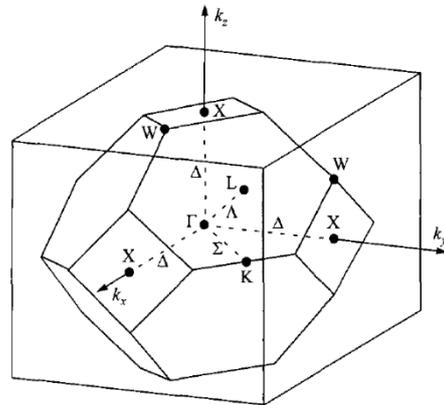


Fig. 2.3 - Première zone de Brillouin du silicium [SZE87].

La figure (2.2) montre une représentation tridimensionnelle de la structure du silicium. Le silicium cristallise dans le système cubique face centrée et le groupe d'espace associée est $Fd\bar{3}m$. La première zone de Brillouin, représentée figure (2.3), permet de représenter les solutions $E(\vec{k})$ de l'équation de Schrödinger. Elle donne également la position des points équidistants d'un atome et de ces plus proches voisins et distingue les points et axes de symétrie caractéristique de la maille cristalline du silicium.

2.2.2 Définition du travail de sortie de l'électron dans un potentiel périodique

Dans tout solide cristallin conducteur, les atomes et leurs électrons sont dans une position d'équilibre maintenue par les forces électrostatiques d'attraction et de répulsion. Sur la figure (2.1), est représentée l'énergie ϕ qu'il faut fournir pour extraire les électrons de leur position d'équilibre jusqu'à un potentiel V_0 donné. Ce potentiel est celui pour lequel l'énergie cinétique des électrons est nulle.

2.2.3 Travail de sortie : relation entre niveau de Fermi et du niveau de vide

Le paragraphe précédent a permis d'apporter une première définition du travail d'extraction. Maintenant, une définition analytique du travail de sortie est présentée. Selon Wigner et Bardeen [WIG35], le travail de sortie ϕ d'un métal est la différence d'énergie entre un cristal électriquement neutre et un cristal auquel un électron aurait été extrait. Cette affirmation ne reste vrai qu'au zéro absolu et dans un vide parfait. Cela sous-entend que le métal n'est pas dans son état fondamental, que ce soit avant et après qu'un électron lui ait été enlevé. Il s'agit d'une définition abstraite peu exploitable. Pratiquement, le travail de sortie ϕ est défini comme étant l'énergie qV_0 qu'il faut fournir pour extraire un électron du niveau de Fermi E_F d'un métal jusqu'au niveau du vide E_0 . L'expression du travail de sortie s'écrit:

$$\phi = E_0 - E_F \quad (\text{Eq.2.9})$$

Soit, encore :

$$\phi = qV_0 - E_F \quad (\text{Eq.2.10})$$

Cette définition sera la seule utilisée lors des mesures du travail de sortie à partir des techniques expérimentales présentées dans le paragraphe dédié. La figure (2.4) donne une représentation des niveaux d'énergie de Fermi et du vide et positionne le travail de sortie au sein du diagramme énergétique.

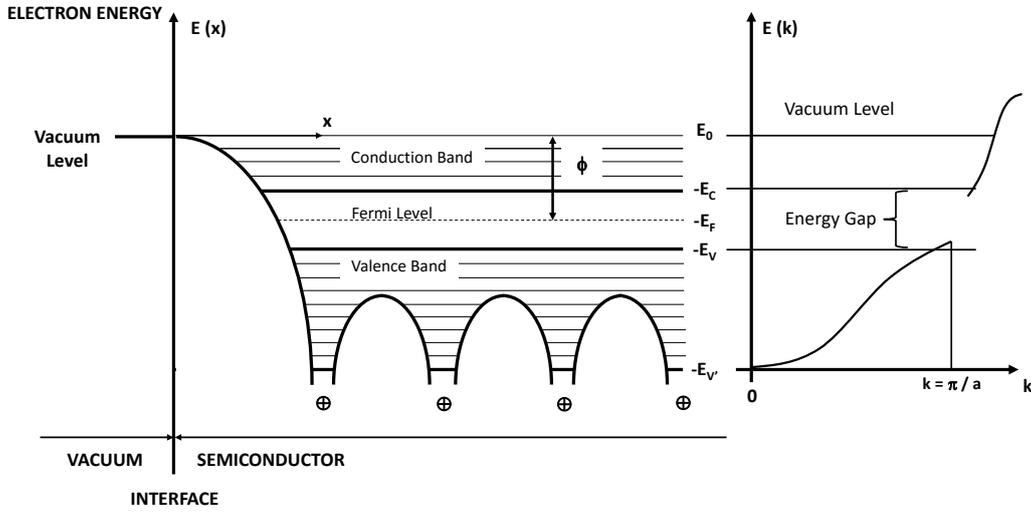


Fig. 2.4 - Représentation d'un diagramme de bande d'un matériau semi-conducteur intrinsèque.

Le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite délimitée par la partie supérieure de la bande de valence et la partie inférieure de la bande de conduction. L'introduction de porteurs de charges supplémentaires permet de moduler le travail de sortie *via* la modulation du niveau de Fermi.

2.2.4 Travail de sortie et densité de porteurs

Pour un matériau semi-conducteur, le travail de sortie est défini comme étant l'énergie nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi vers le niveau du vide. La figure (2.5) montre la position du niveau de Fermi pour un semi-conducteur intrinsèque et suivant la nature du dopant.

Deux cas sont considérés. Le premier cas concerne les semi-conducteurs intrinsèques dont le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite. L'expression de l'énergie du niveau de Fermi d'un semi-conducteur intrinsèque est donnée par :

$$E_{F,i} = \chi + \frac{1}{2} k_B T \ln \left(\frac{N_V}{N_C} \right) \quad (\text{Eq.2.11})$$

Avec, N_V la densité effective d'état dans la bande de valence, N_C la densité effective d'état dans la bande de conduction et χ l'affinité électronique. L'expression du travail de sortie d'un semi-conducteur intrinsèque en fonction des énergies du niveau du vide et du niveau de Fermi est donnée par :

$$\phi_i = |E_0 - E_{F,i}| \quad (\text{Eq.2.12})$$

Le second cas tient compte de la nature des porteurs de charge (électrons ou trous) paramétrant la position du niveau de Fermi au sein de la bande interdite. La figure (2.5) permet de positionner des grandeurs physiques comme l'affinité électronique χ , le gap optique E_g , le travail de sortie ϕ et le niveau du vide E_0 .

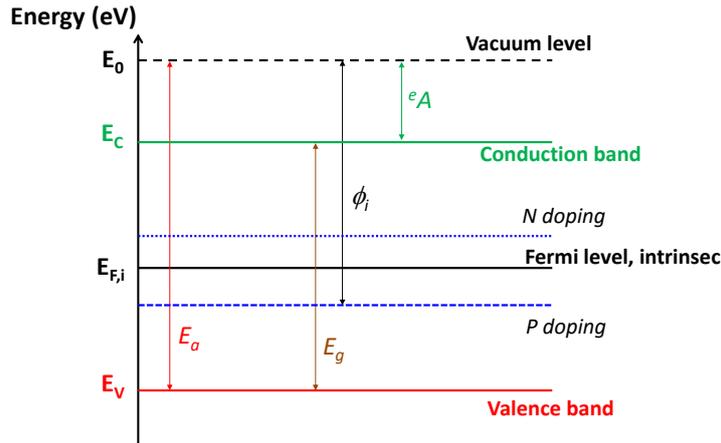


Fig. 2.5 - ositionnement du niveau du Fermi au sein de la bande interdite pour un semi-conducteur intrinsèque et en fonction de la nature des porteurs de charges.

Un dopage de type n consiste à implanter dans le réseau cristallin d'un élément semi-conducteur de la IVe colonne (silicium), un élément de la Ve colonne (phosphore) apportant un électron supplémentaire. Cet électron supplémentaire n'intervient pas dans au sein des liaisons chimiques et se déplace librement dans le cristal. L'atome inséré est appelé donneur. Le travail de sortie du matériau semi-conducteur exprime en fonction de la concentration de donneur par l'équation :

$$E_{F,n} = eA + \frac{E_g}{2} - k_B T \ln\left(\frac{n}{n_i}\right) \quad (\text{Eq.2.13})$$

Un dopage de type n décale la position du niveau de Fermi du matériau semi-conducteur vers la bande de conduction. Un dopage de type p consiste à introduire dans le réseau cristallin un élément de la IVe colonne, un élément de la IIIe colonne. Au sein du réseau, la tétravalence de l'élément IV est localement substituée par la trivalence de l'élément III (bore) créant un déficit de charges négatives, appelé trou. Afin de rétablir l'équilibre, l'atome déficitaire est en mesure d'accepter un électron issu de sa bande valence. L'atome inséré de valence inférieure est appelé accepteur. Le travail de sortie en fonction de la concentration de trou est donnée par :

$$E_{F,p} = eA + \frac{E_g}{2} + k_B T \ln\left(\frac{p}{n_i}\right) \quad (\text{Eq.2.14})$$

Un dopage de type p décale la position du niveau de Fermi du matériau semi-conducteur vers la bande de valence.

Type de dopage	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Densité de porteurs (cm^{-3})	Travail de sortie (eV)
n par le phosphore	0.02 – 0.04	$4 \cdot 10^{17} - 1,3 \cdot 10^{18}$	4.162 – 4.192
n par le phosphore	5 - 10	$4,8 \cdot 10^{14} - 1,1 \cdot 10^{15}$	4.343 – 4.364
p par le bore	5 – 10	$1,1 \cdot 10^{15} - 2,4 \cdot 10^{15}$	4.937 - 4.957
p par le bore	0.05 – 0.07	$4 \cdot 10^{17} - 8,8 \cdot 10^{17}$	5.088 – 5.108

Tableau 2.1 - Valeur du travail de sortie du silicium à 300K, orienté (100) en fonction du dopage. Le travail de sortie du silicium intrinsèque est de 4.850eV.

Le tableau (2.1) rassemble les différentes valeurs du travail de sortie de substrat de silicium étudié en fonction de la nature des porteurs de charge et de la résistivité électrique à 300K.

2.2.5 Anisotropie du travail de sortie et modèle de Smoluchowski

De nombreuses expériences ont rapporté que le travail de sortie des métaux et semi-conducteurs dépend fortement de l'orientation cristallographique. Ce caractère anisotrope peut être interprété ici comme un phénomène de surface. Le travail nécessaire pour extraire un électron du métal vers le milieu extérieur doit tenir compte de la disposition des atomes. Ainsi, la différence de potentiel entre le métal et le niveau du vide est sensiblement contrôlée par la dispersion du nuage électronique. L'effet du nuage électronique en surface du métal est fortement dépendant de la disposition des atomes au sein d'une maille cristalline. *A contrario*, pour un cristal idéal neutre, le potentiel électrostatique est constant et isotrope. Le caractère anisotrope du travail de sortie induit un champ électrique à proximité du niveau du vide de cristaux neutres. Ce type de champ se propage jusqu'à plusieurs mailles cristallines. Selon que l'on sonde une face ou l'autre du cristal, le résultat de mesure du travail de sortie diffère du fait de la différence de densité atomique. Au sein du métal, le niveau de Fermi est invariant à l'équilibre thermodynamique et de ce fait peut être utilisé comme référence. Le potentiel au voisinage d'une direction cristallographique (hkl) du métal cristallin est donné par :

$$V_{(hkl)} = E_F + \phi_{(hkl)} \quad (\text{Eq.2.15})$$

La conservation de l'énergie montre que le travail nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi jusqu'au niveau du vide reste le même quelle que soit la nature de la surface.

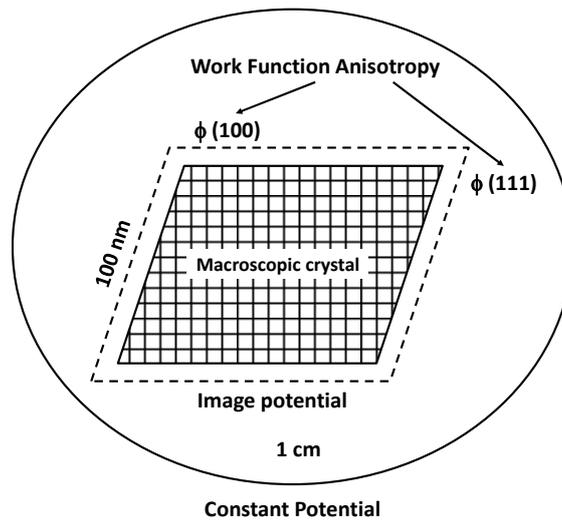


Fig. 2.6 - Représentation du caractère anisotrope du travail de sortie pour un cristal parfait dans un vide parfait sans phénomène d'adsorption en surface.

La relation (2.15) montre qu'il n'est pas tenu compte d'éventuelles variations de potentiel électrostatique au niveau du vide. La différence de potentiel entre deux directions cristallographiques est compensée par un faible champ électrique au niveau du vide qui assure la continuité du potentiel électrostatique pour les différentes surfaces du cristal. Les champs à l'extérieur du cristal sont induits par une faible distribution de charge dépendant des plans atomiques [FOR90]. Ces charges de surface dépendent aussi du caractère cristallin du métal, et comme le métal est dans son ensemble neutre électriquement, la somme des potentiels de chaque surface est nulle. Cependant, l'orientation cristallographique impacte fortement la position du niveau du vide, ce qui modifie localement le potentiel en surface. Nous considérons maintenant un cristal neutre ayant le plus faible niveau de symétrie afin de mettre en avant son anisotropie. De cette manière, en l'absence de champ électrique appliqué, le niveau du vide est supposé dépendant de l'orientation cristallographique. Afin de connaître explicitement l'origine d'extraction de l'électron, le travail de sortie devient une fonction dépendante des différentes directions cristallographiques. En effet, un cristal réel se caractérise par la présence de défauts induisant une rupture de périodicité. Les distances entre plans atomiques et les directions cristallographiques associées

sont des paramètres dont dépend la mesure du travail de sortie (tableau 2.2). La figure (2.6) laisse apparaître plusieurs faces associées à la géométrie du cristal, renforçant le caractère anisotrope du travail de sortie.

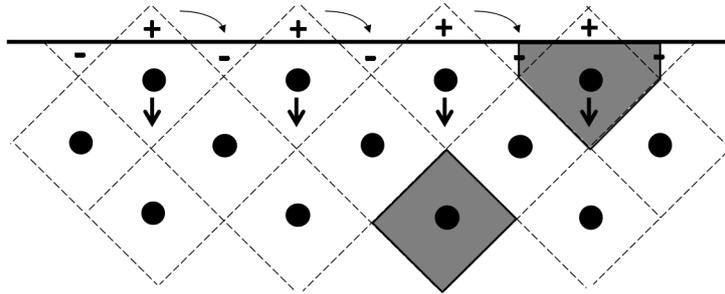


Fig. 2.7 - Représentation schématique de la densité de charge et sa résultante au niveau de la surface du métal. Les charges positive et négative en surface se compensent mutuellement.

Le modèle proposé par Smoluchowski permet de décrire le caractère anisotrope du travail de sortie en supposant que la surface du métal se forme en deux étapes. La première étape est de considérer une maille cristalline du type Wigner-Seitz [GRA12] ainsi que tous les électrons contenu au sein du métal. Les électrons sont arrangés de manière à minimiser l'énergie totale du cristal. La répartition des électrons s'effectue dans des directions perpendiculaires à la surface. En surface et en l'absence de maille cristalline voisine, les électrons sont moins liés au métal que ceux présents au sein du cristal. Par conséquent, la densité de charge s'étend de manière perpendiculaire à la surface du métal jusqu'au niveau du vide, créant ainsi un important dipôle en surface. La portée de la densité de charge électronique atteignant le niveau du vide est dû à la présence de la fonction de distribution de charge radiale dans le cas d'un atome isolé. Le principe de « lissage de Smoluchowski » est schématisé sur la figure (2.6) pour un réseau cubique simple bidimensionnel. A la surface du métal, la densité électronique est réorganisée à partir de la maille du type Wigner-Seitz, représentée en pointillée en distribution « lisse » illustrée par la ligne horizontale en gras. La redistribution de charges, schématisée par la zone en gris foncée, induit un dipôle de surface dépendant de l'orientation cristallographique et mène à un phénomène de relaxation forçant les atomes à se diriger vers l'intérieur de la maille cristalline, par répulsion.

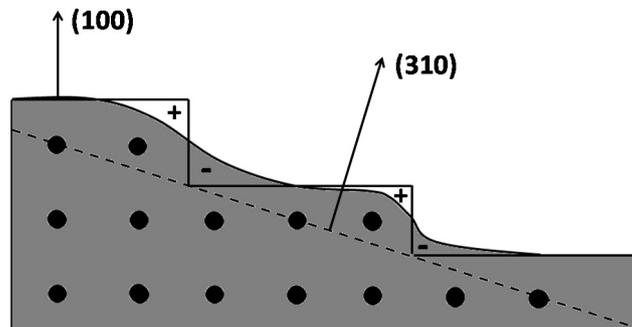


Fig. 2.8 - « Lissage » de Smoluchowski sur une surface à grand indice de Miller : la direction (310) est représentée selon la direction (100).

En effet, le réarrangement des électrons se manifeste par la création d'un second dipôle illustré par les signes « + » et « - », de sens opposé à celui créé par l'extension du nuage électronique depuis la surface jusqu'au niveau du vide et réduisant ainsi le travail de sortie, au point considéré. Aussi, pour une densité électronique de parfaite uniformité et supposant un « lissage » parfait en surface, le dipôle opposé ainsi créé dépend de l'orientation cristallographique d'où il provient. Les surfaces métalliques ayant une densité électronique élevée, induite par un haut niveau de dopage et ne permettant pas un « lissage » suffisant, n'induisent pas ou très peu la présence de dipôles opposés. Cela se manifeste par une augmentation du travail de sortie. Le modèle de Smoluchowski suppose une augmentation du travail de sortie avec la croissance, en surface, du nombre de dipôle induit par la redistribution de charge. La figure (2.8) montre que le réarrangement électronique du haut de la marche vers le bas forme un dipôle opposé supplémentaire responsable de la diminution du travail de sortie, dans le cas d'un réseau cubique simple.

La redistribution de charge à la surface du métal se reproduit périodiquement jusqu'à l'apparition d'un défaut cristallin. Le défaut marquera un arrêt dans la diminution du travail de sortie. Cet effet a été expérimentalement mis en évidence pour de nombreux métaux [KRA77] [BES77].

Elément	Plan (hkl)	ϕ_{hkl} (eV)	Technique de mesure	Références
Au	(100)	5.47	Effet photoélectrique	[MIC77]
	(110)	5.37		
	(111)	5.31		
Cu	(100)	4.59	Effet photoélectrique	[MIC77]
	(110)	4.48		
	(111)	4.98		
Si	(100)	4.91	Différence de potentiel de contact	[MIC77]
	(111)	4.60	Effet photoélectrique	
K	(100)	2.40	Effet photoélectrique	[LAN71]
	(110)	2.75		
	(111)	2.35		
Cs	(100)	2.30	Effet photoélectrique	[LAN71]
	(110)	2.25		
	(111)	1.80		

Tableau 2.2 - Dépendance du travail de sortie avec l'orientation cristallographique pour des différents éléments métalliques et semi-conducteurs.

Le tableau (2.2) montre une dépendance notable du travail de sortie selon la nature des cristaux. Le silicium cristallin orienté (100) possède un travail de sortie de 4.91eV et de 4.60eV lorsqu'il est orienté (111), soit une différence de 0.31eV. Cette différence d'énergie remarquable est à considérer et afin d'enlever toute source d'erreur de mesure sur un matériau donnée, l'orientation cristalline doit être mentionnée.

2.2.6 Travail de sortie et température

Il a été montré précédemment que le travail de sortie est défini comme étant la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau du vide. Avec la température, pour une direction cristallographique donnée, le niveau de Fermi varie avec la température suivant l'équation [BLA85]:

$$E_F(T) \approx E_{F,0K} \left(1 - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{12 E_{F,0K}^2} \right) \quad (\text{Eq.2.16})$$

Le tableau (2.3) rassemble les valeurs de travail de sortie de métaux usuels en fonction de la température.

Métal	Intervalle de température (K)	$d\phi/dT$ (eV.K ⁻¹)	Technique de mesure	Référence
Si	1335 < T < 1638	$3.3 \cdot 10^{-4}$	Emission thermoélectronique	[BUR76]
In	429.77 < T < 618.16	$-(2.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	Effet photoélectrique	[BLA85]
Ga	302.94 < T < 623.16	$-(1.20 \pm 0.25) \cdot 10^{-4}$	Effet photoélectrique	
Sn	3.5 < T < 3.75	$+(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	Sonde de Kelvin	
Ni (100)	298.16 < T < 593.16	$-1.7 \cdot 10^{-4}$	Sonde de Kelvin	
Cu (111)	293 < T < 717	$-(10 \pm 6) \cdot 10^{-5}$	Effet photoélectrique	
Cu (110)	293 < T < 798	$-(20 \pm 10) \cdot 10^{-5}$	Effet photoélectrique	

Tableau 2.3 - Variation du travail de sortie des métaux à basse et haute températures.

Expérimentalement, la variation du travail de sortie observée est, au maximum, de l'ordre du milli électronvolt, très faible devant les variations associées aux phénomènes de sorption, de croissance préférentielle dans des directions cristallographiques données.

2.2.7 Influence de l'effet de charge image et du champ électrique appliqué (effet Schottky)

Le but de ce paragraphe est de montrer que l'application d'une tension lors de la détermination du travail de sortie a une influence sur le résultat de mesure. L'abaissement de la hauteur de barrière par effet de charge image, connu sous le nom d'effet Schottky ou abaissement de barrière Schottky, consiste à diminuer la barrière énergétique que doivent surmonter tout porteur de charge pour atteindre le niveau du vide grâce à l'application d'un champ électrique externe. En l'absence de champ électrique, l'énergie minimale que doit acquérir un électron pour s'échapper de la surface d'un métal du niveau de Fermi jusqu'au niveau du vide est égale au travail de sortie du métal, noté ϕ_M . Lorsqu'un électron est à la distance l de la surface d'un métal, une charge positive apparaît pour compenser la perte d'un électron. La force d'attraction entre l'électron et la charge positive induite est équivalente à la force qu'il y aurait entre un électron et une charge positive située à la distance $-l$. Cette charge positive est qualifiée de charge image. La force d'attraction induite en direction du métal, appelée force image, est donnée par la relation :

$$F = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0(2l)^2} = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 l^2} \quad (\text{Eq.2.17})$$

L'énergie ou le travail mécanique W acquis par un électron de l'infini à sa position l est donnée par l'expression :

$$W(x) = \int_{\infty}^l F dl = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 l} \quad (\text{Eq.2.18})$$

La figure (2.9) montre l'énergie W correspondant à l'énergie potentielle d'un électron placé à la distance l d'une surface métallique.

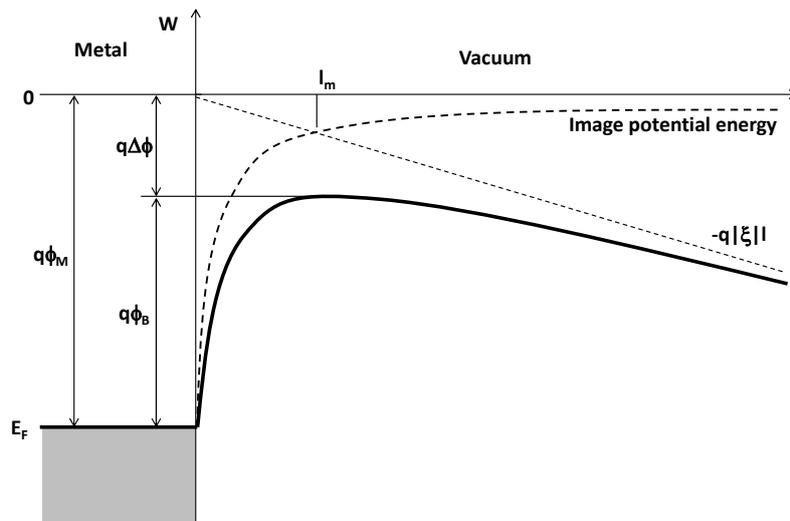


Fig. 2.9 - Energie potentielle d'un électron au voisinage de la surface d'un métal La barrière effective est diminuée en raison de l'application d'un champ électrique. L'abaissement de barrière est dû à la combinaison des effets du champ électrique et de la présence d'une charge image.

Lorsqu'un champ électrique externe ξ est appliqué, l'énergie potentielle totale, EP, devient une fonction dépendant de la distance, donnée par l'équation :

$$EP(l) = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 l} - q|\xi|l \quad (\text{Eq.2.19})$$

Cette relation présente un maximum au point l_m . L'abaissement de barrière par l'effet de charge image $\Delta\phi$ et sa position au point l_m , est donnée par l'annulation de la dérivée de l'énergie potentielle, qui s'écrit $d(EP)/dl = 0$, soit :

$$l_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon_0|\xi|}} \quad (\text{Eq.2.20})$$

Et :

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q|\xi|}{4\pi\epsilon_0}} = 2|\xi|l_m \quad (\text{Eq.2.21})$$

A partir des équations (Eq 2.20) et (Eq 2.21), un abaissement de $\Delta\phi = 0.12\text{eV}$ à une distance de $l_m = 6\text{nm}$ de la surface est obtenu lorsqu'un champ électrique $\xi = 10^5 \text{ V/cm}$ est appliqué. Ici, les techniques de mesure pour la détermination du travail de sortie nécessitant l'application d'un champ électrique sont l'émission thermoélectronique et l'effet photoélectrique. Dans ces deux situations, une tension maximale de 10V est appliquée à une sonde métallique située à environ 1cm au-dessus de l'échantillon. Au maximum, un champ électrique de 10V/cm est appliqué entre l'échantillon et la sonde. L'abaissement de barrière serait alors de $\Delta\phi = 0.0002\text{eV}$ soit 0.2meV. L'effet Schottky n'a aucune incidence sur la mesure du travail de sortie. Seuls des champs électriques supérieurs à 10^5V/cm peuvent contribuer à l'abaissement de barrière.

2.3 Modulation du travail de sortie par adsorption de métaux alcalins sur surface conductrice

Ce paragraphe montre un modèle issu de la littérature pour expliquer les variations du travail de sortie en fonction de la nature de l'adsorbat sur une surface métallique. La théorie associée au changement du travail de sortie d'un métal par la présence d'adsorbat en surface a été instaurée par Langmuir, utilisant le modèle classique de la théorie électrostatique [LAN32] [TAY33]. Gurney proposa plus tard une approche nouvelle se basant sur les résultats récents à l'époque, issus de la mécanique quantique [GUR35].

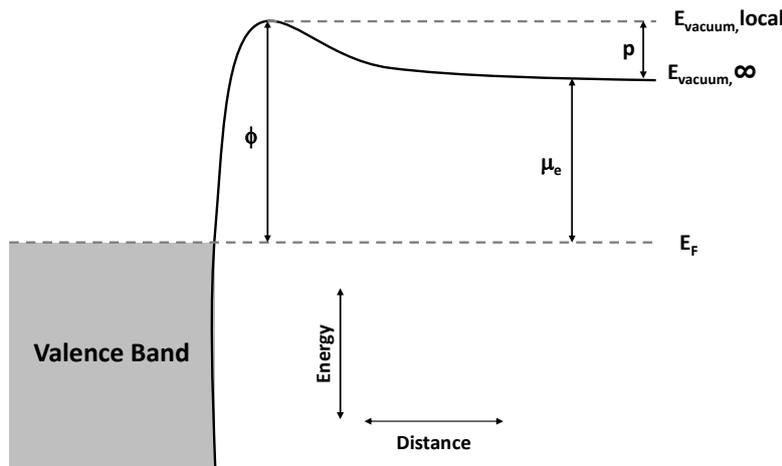


Fig. 2.10 - Représentation schématique des niveaux d'énergie pour un métal. Le travail d'extraction ϕ , le potentiel électrochimique μ_e , le niveau de Fermi E_F , le dipôle p en surface ainsi que les niveaux du vide sont également représentés [GRE12].

Le travail de sortie est un paramètre unique pour la compréhension des transferts de charge car il représente l'énergie requise pour fournir ou extraire un électron vers ou en dehors d'un solide. Le travail

de sortie de tout matériau dépend principalement du potentiel électrochimique et du dipôle présent en surface, comme représenté figure (2.10). Le potentiel électrochimique μ_e représente l'énergie associée au niveau de Fermi par rapport au niveau du vide absolu noté $E_{\text{vacuum},\infty}$. Le dipôle p présent en surface est une barrière énergétique supplémentaire à prendre en compte pour l'expression complète du travail de sortie. L'origine du dipôle peut provenir de la présence d'un champ électrostatique formé par un étalement de la densité électronique du matériau jusqu'en surface ainsi que des phénomènes d'adsorption d'atomes ou de molécules. Le travail de sortie est alors un paramètre physique difficile à contrôler. Par conséquent, les valeurs de travail de sortie reportées dans la littérature peuvent différer pour un élément ou matériau donné [HAL06] [MIC77] [EAS70]. La nature cristalline du matériau, ses terminaisons chimiques et sa rugosité affecte la nature du dipôle. [SMO41]. Le potentiel électrochimique μ_e est, quant à lui, principalement dépendant de la concentration de dopants et de la structure cristalline du matériau. Jusqu'ici, il a été passé en revue l'influence des paramètres macroscopiques tels que la température, le dopage et l'orientation cristalline. Maintenant, les effets de surfaces sont détaillés, en particulier, l'adsorption d'un atome ou d'une molécule sur une surface. Le dépôt d'une couche mince sur un matériau massif est un moyen de mettre en évidence la présence de dipôles électrostatiques et de déterminer leur concentration surfacique à partir d'un modèle reliant travail de sortie, électronégativité, moment dipolaire et niveau de Fermi.

2.3.1 Electronégativité, moment dipolaire et niveau de Fermi

2.3.1.1 Electronégativité selon Pauling et pourcentage ionique

Il existe de nombreuses relations empiriques qui permettent de déterminer le travail de sortie d'un élément en fonction de ses propriétés chimiques, comme le numéro atomique, l'énergie de première ionisation, l'enthalpie de sublimation, le volume atomique, la compacité et autres propriétés. La propriété chimique la plus adaptée est l'électronégativité. Il a été observé que le travail de sortie des éléments métalliques a tendance à évoluer avec la structure électronique des atomes [MIC77]. De nombreuses études empiriques ont montré une corrélation entre le travail de sortie et la capacité des atomes à attirer les électrons vers eux, propriété connue sous le nom d'électronégativité. L'électronégativité χ d'un élément chimique a été définie par Pauling et Mulliken, comme étant l'aptitude ou la propriété d'un atome, lorsqu'il est engagé dans une liaison chimique, à attirer vers lui les électrons de la liaison. Pauling définit une échelle relative d'électronégativité, dont la différence d'électronégativité est obtenue à partir de la différence d'énergie entre l'énergie de la partie covalente de la liaison et de son énergie de dissociation, faisant référence à sa partie ionique [PAU32]. L'énergie de dissociation ou enthalpie de dissociation est une valeur moyenne de l'énergie de liaison définie par la relation :

$$\Delta_{diss} H^\circ(A-B) = \sqrt{\Delta_{diss} H^\circ(A_2) \times \Delta_{diss} H^\circ(B_2)} + C |\chi_A - \chi_B| \quad (\text{Eq.2.22})$$

Le terme $|\chi_A - \chi_B|$ représente la différence d'électronégativité des atomes A et B sous leur forme élémentaire. C représente une constante de proportionnalité égale à 96.26 eV^{-1} , si la différence d'électronégativité est exprimée en électronvolt et l'énergie de dissociation en kilojoule par mole. L'atome d'hydrogène est pris comme référence et possède une électronégativité égale à 2.1 eV. A partir du principe d'égalisation des électronégativités proposé par Sanderson [MOR87], il est possible de calculer l'électronégativité moyenne ou intermédiaire de tout composé chimique à partir de sa formule brute, du type $A_x B_y$. Elle est égale à la moyenne géométrique des électronégativités des composés A_x , et B_y . L'expression de l'électronégativité intermédiaire est donnée par :

$$\langle \chi \rangle = \sqrt[x+y]{\chi_A^x \chi_B^y} \quad (\text{Eq.2.23})$$

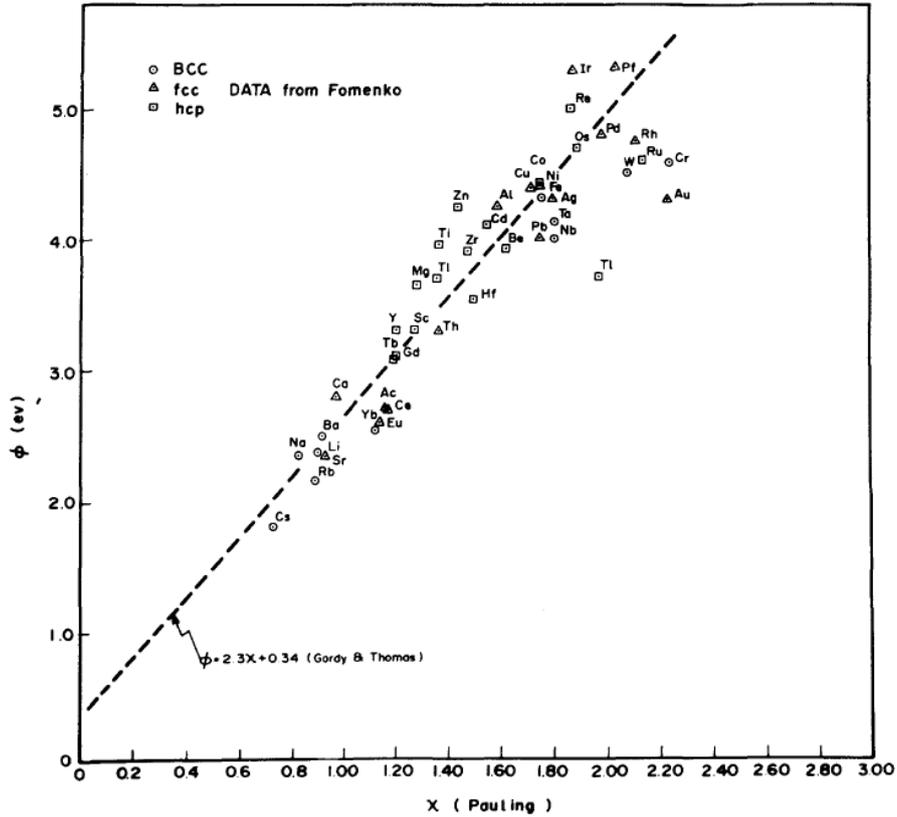


Fig. 2.11 - Corrélation entre travail de sortie d'élément métallique et leur électronégativité selon Pauling (en eV) [YAM74].

Ce principe implique qu'il y ait un transfert de charge car c'est le transfert de charge qui fait varier l'électronégativité. Il est possible de déterminer la capacité d'un atome, intervenant dans une liaison à fort transfert de charge, à attirer vers lui les électrons de la liaison en fonction de l'électronégativité intermédiaire. La figure (2.11) présente une relation empirique afin d'estimer le travail de sortie d'un élément à partir de son électronégativité, définie selon l'échelle relative de Pauling. Il est ainsi défini le pourcentage ionique de la liaison, c'est à dire la capacité de l'élément A à attirer vers lui les électrons de la liaison A-B. Ce pourcentage est donné par la relation :

$$\delta_A = \frac{\langle \chi \rangle - \chi_A}{2.08\sqrt{\chi_A}} \quad (\text{Eq.2.24})$$

De manière plus générale, le pourcentage ionique au sein de la liaison d'un composé binaire A- B s'écrit :

$$\delta_{A-B} = 1 - \exp\left[-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}\right] \quad (\text{Eq.2.25})$$

La mesure expérimentale du moment dipolaire permet d'estimer le pourcentage ionique de la liaison chimique. L'échelle d'électronégativité absolue de Mulliken est maintenant présentée.

2.3.1.2 Électronégativité selon Mulliken et niveau de Fermi

Mulliken mis en place une échelle absolue obtenue à partir du calcul de la moyenne arithmétique entre l'énergie de première ionisation et l'affinité électronique d'un atome donné [MUL35].

L'électronégativité d'un métal M, χ_M est donnée par la relation :

$$\chi_M = \frac{I_1 + {}^eA}{2} \quad (\text{Eq.2.26})$$

Avec I_1 , l'énergie de première ionisation et eA , l'affinité électronique du métal, étant chacune exprimée en électronvolt.

Le passage de l'échelle de Pauling à l'échelle de Mulliken se fait grâce à la relation :

$$\chi_{Mulliken} = \frac{1}{0.33} (\chi_{Pauling} + 0.18) \quad (\text{Eq.2.27})$$

$\chi_{Mulliken}$ et $\chi_{Pauling}$ s'expriment en électronvolt. Michaelson proposa d'apporter une correction afin de corréliser travail de sortie et électronégativité [MIC78].

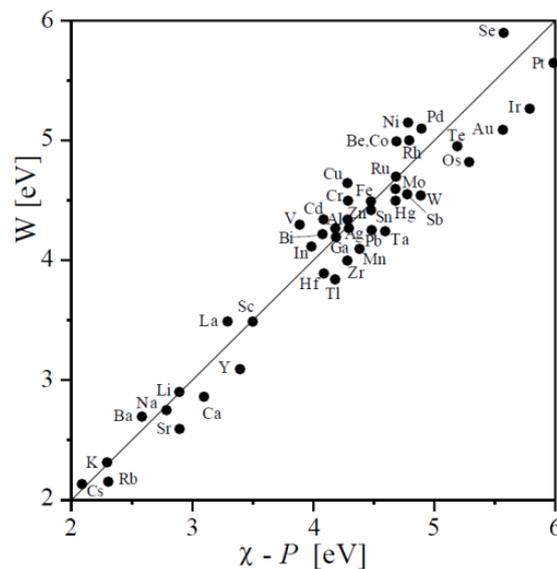


Fig. 2.12 - Corrélation entre électronégativité χ corrigée avec le paramètre p (correction arbitraire introduite par Michaelson) et le travail de sortie.

L'objectif ici défini est d'établir une relation linéaire entre l'électronégativité χ (selon Mulliken) et le travail de sortie ϕ des éléments chimiques issu de la classification périodique. Pour cela, un paramètre p est calculé et dépend de la famille des éléments à laquelle ils appartiennent. Les données sont tracées pour 51 éléments chimiques, pris comme exemple, appartenant aux familles des métaux alcalins, de transition et des semi-conducteurs. En tenant compte du paramètre P , dont la valeur dépend la position de l'élément au sein de la classification, les éléments se positionnent au tour d'une droite dont le coefficient de Pearson R^2 est supérieur à 0.9. Pour les métaux alcalins, P est estimé à 0.7eV et la relation : $\phi = (\chi - P)$ est vérifiée. Il existe une déviation importante pour les métaux de transition (Pt, W, Au, Pb...). P est compris en 0.8eV et 1.3eV. Cet écart provient du fait que leur configuration électronique est plus complexe car ils possèdent un nombre élevé d'électrons par rapport aux métaux alcalins et semi-conducteurs. La figure (2.12) montre effectivement une tendance de ces paramètres et présente la même tendance que celle illustrée sur la figure (2.11). Ces relations empiriques sont valables uniquement que pour les composés monoatomiques. Pour les métaux, l'énergie du niveau de Fermi d'un alliage est obtenue à partir de la moyenne géométrique des électronégativités des éléments qui le constitue [NET74]. Pour un composé binaire A_mB_n , l'énergie du niveau de Fermi est donnée par la relation :

$$E_F = {}^{m+n}\sqrt{A_m B_n} \quad (\text{Eq.2.28})$$

Cette relation est similaire à (Eq.2.23), associée au calcul de l'électronégativité d'un composé donné. L'électronégativité selon Pauling est une échelle relative utilisée pour quantifier un transfert de charge au sein d'une liaison chimique ainsi que le moment dipolaire induit. L'échelle de Mulliken est une échelle absolue qui permet de calculer directement l'énergie du niveau de Fermi d'un métal ou d'alliages métalliques.

2.3.1.3 Relation entre électronégativité, moment dipolaire et travail de sortie

L'adsorption d'atomes ou de molécules sur la surface d'un métal ou d'un semi-conducteur induit un transfert de charge entre l'adsorbat et la surface solide [ATT98]. Cette situation a lieu lors du changement des propriétés électriques d'un matériau induit par un nettoyage chimique. Ces effets influent sur la différence de potentiel de contact et une étude originale est présentée au chapitre 4. Un transfert de charge s'explique par la présence d'un dipôle électrique et modifie le potentiel de surface. Le calcul analytique faisant intervenir la notion du dipôle électrique et le potentiel de surface s'appuie sur le modèle d'un condensateur à armatures parallèles :

$$\Delta\Psi = \frac{N_{M-Ad}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \vec{p} \cdot \vec{n} \quad (\text{Eq.2.29})$$

Avec, Ψ le potentiel de surface, N_{M-Ad} la concentration surfacique d'adsorbat ou de liaison entre métal et adsorbat, ϵ_0 et ϵ_r les permittivités du vide et relative et $\vec{p} \cdot \vec{n}$ le produit scalaire définissant le moment dipolaire. Le potentiel de surface est directement accessible dans notre configuration car il est l'opposé de la différence de potentiel de contact, mesurable à l'aide de la sonde de Kelvin :

$$\Delta\phi = -\Delta\Psi \quad (\text{Eq.2.30})$$

Un dipôle électrique est un vecteur représentant la direction dans laquelle le transfert de charge a lieu entre deux éléments donnés. Il se définit alors comme étant un moment dipolaire donné par l'expression :

$$\vec{p} = q \cdot \delta_{M-Ad} d_{M-Ad} \vec{i} \quad (\text{Eq.2.31})$$

d_{M-Ad} représente la longueur de la liaison entre le métal et l'adsorbat. δ_{M-Ad} indique le pourcentage ionique de la liaison qui est fortement dépend de la différence d'électronégativité entre le métal et l'adsorbat [SAT27]. La figure (2.13) montre une représentation au travers de laquelle est défini le moment dipolaire.

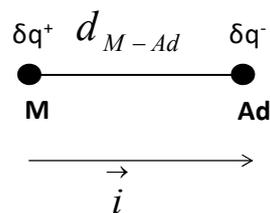


Fig. 2.13 - Définition du moment dipolaire au sein d'une liaison ionique.

La figure (2.14) montre comment peut se manifester un transfert de charge donnant ainsi une direction au moment dipolaire.

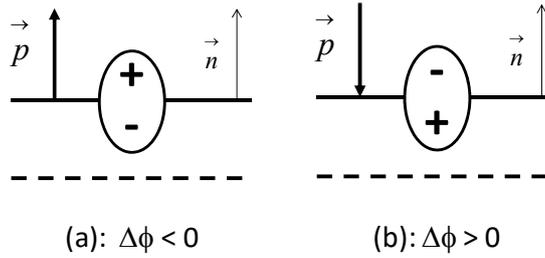


Fig. 2.14 - Orientation du dipôle électrique induit par la présence d'un adsorbat sur une surface métallique plane.

Toute modification de surface induite par l'adsorption d'un atome ou d'une molécule s'accompagne d'une variation de travail de sortie. Cette variation sera d'autant plus importante que la différence d'électronégativité entre les deux atomes sera grande si l'adsorbat possède une électronégativité plus grande que le substrat, l'adsorbat va déformer le nuage électronique des atomes constitutifs de la surface et va les attirer vers lui. Ainsi le potentiel de surface diminue conduisant à une augmentation du travail de sortie. Dans la situation opposée, le substrat possède une électronégativité plus élevée que celle de l'adsorbat, le potentiel de surface augmente et le travail de sortie diminue. Pour les deux cas présentés sur la figure (2.14), le dipôle est supposé perpendiculaire à la surface du matériau. La présence du dipôle électrique ainsi que son sens est une raison pouvant justifier d'une variation de travail de sortie. Par exemple, le cas (a) présenté sur la figure (2.14) montre que l'effet de la polarisation de l'adsorbat avec le pôle positif orienté vers le côté du vide montre une diminution de ϕ . La situation (b) montre que l'effet de la polarisation de l'adsorbat avec le pôle négatif orienté dans la direction du vide est responsable de l'augmentation de ϕ . Cet effet est proportionnel au nombre de liaisons adsorbat-métal et permet d'estimer leur concentration par unité de surface pour une direction cristallographique donnée. L'effet de l'orientation du dipôle par rapport à la normale du substrat est donné par le calcul du produit scalaire $\vec{p} \cdot \vec{n}$. À savoir que seulement la composante perpendiculaire du moment dipolaire contribue au changement du travail de sortie pour un couple métal adsorbat donné, comme le montre la figure (2.15), dans le cas où le matériau constitutif de la surface est plus électronégatif que l'adsorbat.

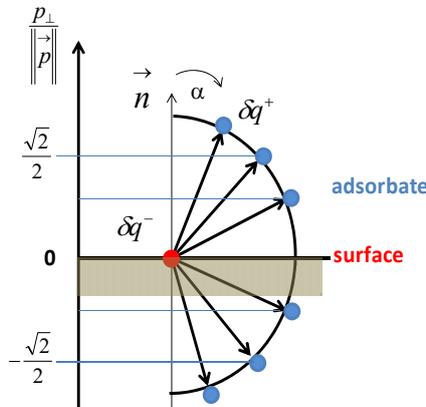


Fig. 2.15 - Impact de l'orientation du dipôle sur la variation du travail de sortie. Le moment dipolaire est rapporté à sa composante perpendiculaire.

Dans l'hypothèse où le dipôle fait un angle α avec la surface, la contribution du dipôle par rapport à la normale est donnée par :

$$\left\| \vec{p} \right\|_{\perp} = \left\| \vec{p} \right\| \cos \alpha \quad (\text{Eq.2.32})$$

En suivant le même raisonnement, il est possible de considérer le fait que l'adsorbat soit lié simultanément à deux atomes de la surface, comme représenté sur la figure (2.22).

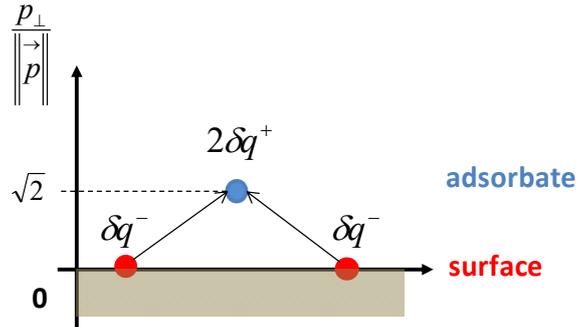


Fig. 2.16 - Nature du dipôle dans la situation où l'adsorbate est lié à deux atomes de la surface. Le potentiel de surface est doublé comparé au cas de la liaison simple.

Ainsi la norme du moment dipolaire est doublée par rapport au cas de la liaison simple décrit précédemment.

2.3.2 Application au cas de l'adsorption de métaux alcalins

L'adsorption de métaux alcalins sur une surface métallique représente une technique d'ingénierie de surface pour la diminution et la modulation du travail de sortie. La figure (2.17) montre de manière représentative la diminution du travail de sortie d'un cristal de tungstène, pour différentes orientations cristallographiques, en fonction du nombre d'atomes de césium adsorbés [KIE96]. Pour une faible densité d'adsorbate, le travail de sortie du tungstène diminue très fortement.

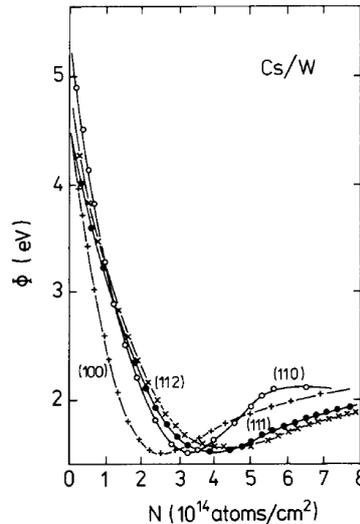


Fig. 2.17 - Mesures du travail de sortie d'un cristal de tungstène pour différentes orientations cristallographiques en fonction de la densité d'atomes (atomes de césium adsorbés) [KIE96].

Il est important de noter la présence d'un minimum pour une densité d'atomes en surface donnée. La densité pour laquelle est obtenu ce minimum dépend de l'orientation cristallographique de la surface de tungstène. Afin d'illustrer le propos, le nombre de sites disponibles en surface du tungstène est calculé pour les directions cristallographiques (100), (110) et (111). Le tungstène est un métal de transition qui cristallise dans le système cubique centré à température ambiante. La densité atomique N pour un plan (hkl) considéré est donnée par la relation :

$$N_w(hkl) = \frac{aZ_w(hkl)N_{Av}\rho}{M_w} \quad (\text{Eq.2.33})$$

Avec a le paramètre de maille, $Z(hkl)$ le nombre d'atome contenus dans le plan (hkl) , N_{Av} la constante d'Avogadro, ρ la masse volumique et M la masse molaire. Une monocouche est alors formée. Le taux d'occupation θ d'adsorbats en surface du métal est alors donné par la relation :

$$\theta = \frac{N_{\text{site occupé}}}{N_{\text{Site disponible}}(hkl)} \quad (\text{Eq.2.34})$$

Avec, N , la concentration surfacique d'un élément donné. Dans une structure cubique centrée, les plans denses se situent suivant les directions (110) . Le tableau (2.4) donne les densités atomiques pour le tungstène pour différentes directions cristallographiques. La surface d'un métal de transition est complètement recouverte par des atomes métalliques alcalins lorsque le nombre d'adsorbats présent en surface est égal au nombre d'atomes disponible à la surface du métal. Langmuir expliqua les changements de travail de sortie d'un métal par l'adsorption d'alcalin en surface par l'ionisation des adatoms. Il supposa que les électrons de valences de l'alcalin adsorbé est transféré au métal. La densité de charge associée à l'électron de l'alcalin est localisée à proximité de la surface du métal qui fait écran au champ électrique induit par l'alcalin ionisé.

Elément	Orientation cristallographique (hkl)	Z(hkl)	Densité atomique (atomes/cm ²)
Tungstène (cubique centré)	(100)	1	$2 \cdot 10^{15}$
	(110)	3	$6 \cdot 10^{15}$
	(111)	2	$4 \cdot 10^{15}$

Tableau 2.4 - Densités atomiques du tungstène calculées pour les plans cristallins (100), (110) et (111).

L'ion, et la densité de charge écran qui lui est associée, est alors assimilé à un moment dipolaire, noté p . La variation de travail de sortie notée, $\Delta\phi$, est proportionnelle au nombre d'adatoms N_{ad} par unité de surface. Elle est donnée par l'équation de Helmholtz :

$$\Delta\phi = -4\pi p N_{ad} \quad (\text{Eq.2.35})$$

Il est supposé ici que le moment dipolaire est indépendant de la concentration d'adsorbat en surface du métal, en montrant simplement une relation linéaire. L'écart à la proportionnalité, s'il y a lieu, est attribué à la dépolarisation du dipôle formé en surface par le champ coulombien induit par la présence des autres dipôles à proximité. Cet effet a été quantifié par la relation de Topping [TOP27] et apporta ainsi une correction à l'équation d'Helmholtz :

$$\Delta\phi = -\frac{4\pi p_0 N_{ad}}{1 + 9\alpha N_{ad}^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{Eq.2.36})$$

Avec, p_0 le moment dipolaire exempt de toute variation et α la polarisabilité de la liaison associée au dipôle. Ces deux approches ont été revisitées par Verhoef [VER97] de manière à calculer la variation du travail de sortie induite par l'adsorption d'un métal alcalin sur une surface métallique et de ce fait quantifier la densité de dipôles électriques induits ainsi que leur polarisation. Cette variation n'est visible que pour une quantité infime d'adsorbat. Lorsqu'un atome approche la surface d'un métal, son énergie associée à son niveau de cœur est proche du niveau de Fermi du métal. Lorsque l'adatome est en position d'équilibre, son niveau de résonance possède une énergie 2Γ et son énergie moyenne est décalée de ΔE_A à cause de l'effet de charge image et la présence d'électrons de spin opposé [SCH72], le tout représenté sur la figure (2.18). Le centre du niveau d'énergie de l'adatome se situe au-dessus du niveau de Fermi de la surface et les électrons de valence de l'adsorbat peuvent se déplacer par effet tunnel au sein du métal, laissant alors en surface un ion alcalin de charge positive.

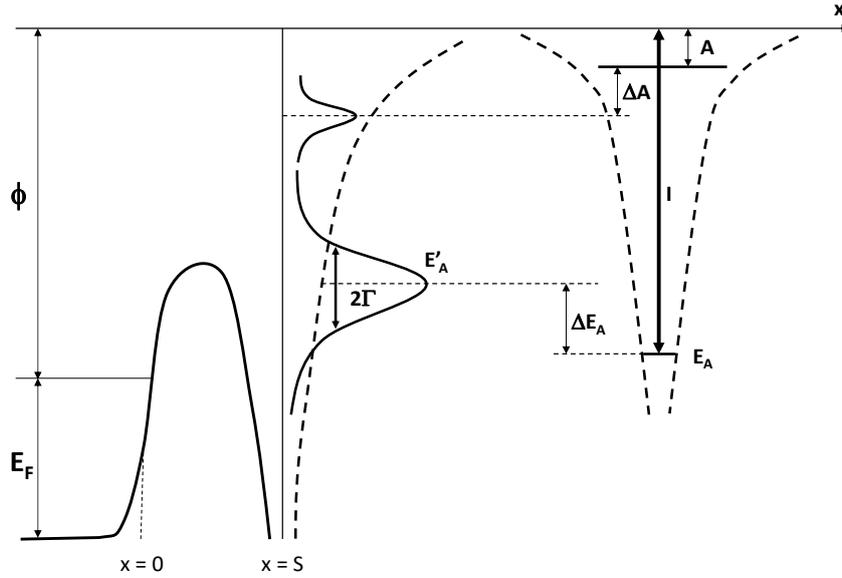


Fig. 2.18 - Représentation schématique du diagramme d'énergie associé au système surface adsorbat.

Ainsi, les ions alcalins polarisent le gaz d'électrons situé en surface et induisent l'apparition de charge image. Suite à cela, un dipôle apparaît réduisant le travail de sortie de la surface et favorisant l'émission d'électron. Le processus d'ionisation n'est pas encore finalisé. En effet, le degré d'ionisation, qui détermine la norme du moment dipolaire créé par le phénomène d'adsorption, est relié au taux d'occupation d'atomes adsorbés en surface. Le taux d'occupation peut être calculé dans le cas où la densité d'état électronique est connue. La densité d'état locale associée à la position E de l'adotome, notée, $N_A(E)$, peut être exprimée sous la forme d'une lorentzienne donnée par [GAD67] [NEW69]:

$$N_A(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(E - E'_A)^2 + \Gamma^2} \quad (\text{Eq.2.37})$$

Où, $\Delta E_A = E'_A - E_A$ est la position du niveau d'énergie de l'adotome décalé de ΔE_A . Γ et ΔE_A dépendent de la résultante de l'interaction entre l'orbitale 1s de l'adotome et les différentes valeurs propres issues de la fonction de Bloch associée à la surface. Une fois le transfert d'électron de l'adsorbat vers le niveau de Fermi du substrat effectué, la surface complètement recouverte d'adsorbats, le taux d'occupation d'adsorbat est défini par la relation :

$$\langle N_{Ad} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} N_{Ad}(E) dE \quad (\text{Eq.2.38})$$

Le degré d'ionisation de l'atome, ou sa charge effective de signe positif, est égale à $1 - \langle N_{As} \rangle$. Elle est déterminée à partir par la largeur à mi-hauteur Γ et par la position du centre de gravité du niveau d'énergie E'_A . Plus la surface est recouverte d'adotome, plus la valeur de E'_A diminue. A partir de l'équation (Eq 2.38), le degré d'ionisation de l'adsorbat tend à diminuer et par conséquent, le moment dipolaire qui est associé aussi, ce qui implique une variation non linéaire du travail de sortie en fonction du taux d'occupation.

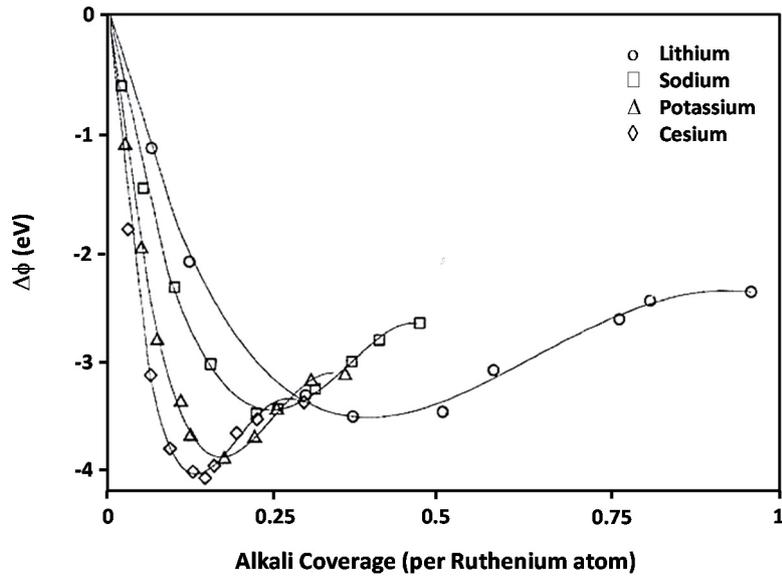


Fig. 2.19 - Variation du travail de sortie en fonction du recouvrement de surface pour Li, Na, K, Cs sur une surface de ruthénium orientée (001) [VOR97].

La figure (2.19) révèle un minimum dans la diminution du travail de sortie en fonction du taux de recouvrement de la surface réceptrice. Le modèle présenté précédemment permet d'extraire les valeurs de polarisabilité α , du nombre d'adsorbats par unité de surface ainsi que la norme du moment dipolaire induit de par la présence d'une différence d'électronégativité élevée entre l'adsorbat et les atomes de la surface métallique. A titre indicatif, lorsque la surface métallique est complètement recouverte par un métal alcalin (ML=1), les polarisabilités des éléments Li, Na, K et Cs sont respectivement égales à 24.3, 24.1, 43.4 et 59.6Å³. Pour des faibles épaisseurs (ML<0.12, soit un taux de recouvrement égal à 12%), pour lesquelles le moment dipolaire est non nul, les valeurs des dipôles induits par l'adsorption de métaux alcalins sur le tungstène sont de 3.1D pour le lithium, 4.3D pour le sodium, 6.7D pour le potassium et 8.5D pour le césium. Le potassium et le césium sont les éléments pour lesquels le dipôle électrique et le transfert de charge induit sont les plus élevés. De plus, il a été montré que le processus d'oxydation du potassium accentue le transfert de charge. Le moment dipolaire du potassium élémentaire est de 6.7D et celui de l'oxyde de potassium du type K_xO_y est de 10.3D [MOR14].

2.4 Extraction et détermination expérimentale du travail de sortie

L'objectif de cette partie est de présenter les fondements théoriques pour la détermination du travail de sortie, à partir de l'effet photoélectrique, l'émission thermoélectronique et la différence de potentiel de contact. Les techniques expérimentales pour sa détermination peuvent être classées en deux catégories. La première catégorie est basée sur la détermination absolue du travail de sortie reposant sur l'émission d'électrons à partir d'une surface métallique. En excitant la surface, de manière optique ou thermique, des électrons sont extraits de la surface et leur détection permet la mesure du travail de sortie. La seconde catégorie consiste à effectuer une mesure relative du travail de sortie par mesure de la différence de potentiel de contact entre l'échantillon et la sonde de mesure. Les instruments de mesures utilisant ces effets sont présentés au chapitre 3.

2.4.1 Extraction du travail de sortie à partir de la formulation de Fowler - DuBridge

La détermination du travail de sortie basée sur l'effet photoélectrique est une méthode absolue dont la résolution est associée à celle du monochromateur [CRO62]. Lorsqu'une surface métallique est excitée par un rayonnement monochromatique, des photoélectrons sont éjectés de la surface et un courant photoélectrique est ainsi généré. L'expression du courant photoélectrique $J(h\nu)$ par unité de photon

absorbé, aussi appelée photo réponse notée R_{hv} , en fonction de l'énergie des photons incidents a été établie par les travaux de Fowler [FOW31] et DuBridge [DUB33]:

$$J(h\nu) \propto B(k_B T^2) \left[\frac{(h\nu - \phi)^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} + \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \frac{\exp[-n(h\nu - \phi)]}{n^2} \right] \quad (\text{Eq.2.39})$$

Avec, $(h\nu - \phi)$ positif. D'un point de vue expérimental, la surface métallique est éclairée successivement par différentes longueurs d'onde jusqu'à la détection d'un courant photoélectrique (Fig.2.21). Pour des grandes valeurs d'énergie de photon $h\nu$, le courant photoélectrique varie simplement de manière proportionnelle avec le carré de la fréquence ν du rayonnement incident :

$$J(h\nu) \propto (h\nu - \phi)^2 \quad (\text{Eq.2.40})$$

En reportant la racine carrée du courant photoélectrique enregistrée en fonction de l'énergie des photons incidents, la tendance linéaire peut alors extrapolée à zéro pour la détermination du travail de sortie du métal.

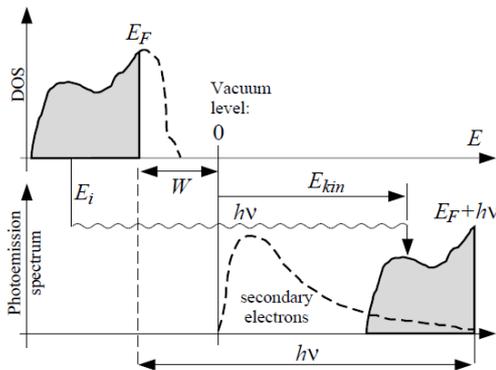


Fig. 2.20 - Diagramme énergétique associé au processus d'émission de photoélectrons.

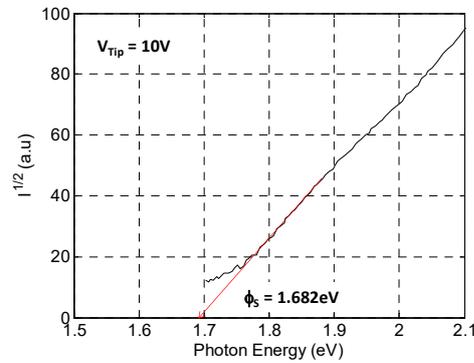


Fig. 2.21 - Mesures du photocourant en mode spectromètre pour la mesure du travail de sortie de l'oxyde de potassium.

Un rayonnement incident d'énergie $h\nu$ excite les électrons de la bande de valence E_V jusqu'au niveau du vide figure (2.20). Les interactions inélastiques induites donnent lieu à l'émission d'électrons secondaires. La largeur spectrale $(h\nu - \phi)$ est le domaine d'énergie des photons incident contenant la valeur expérimentale du travail de sortie. L'extrapolation à valeur nulle de photocourant donne la valeur du travail de sortie égale à l'énergie des photons incidents : $\phi = 2.110$ eV. Il s'agit du seuil d'émission photoélectrique.

2.4.2 Extraction du travail de sortie à partir de la formulation de Richardson – Dushman

Il est également possible de déterminer le travail de sortie d'une surface métallique sous l'action de la température. En référence au chapitre 1, le courant de saturation thermoélectronique suit la loi d'Arrhenius et le travail de sortie du métal s'écrit sous la forme :

$$\phi_H = -k_B T_H \left[\ln \left(\frac{J_0}{T_H^2} \right) + \ln(AA^*) \right] \quad (\text{Eq.2.41})$$

Le travail s'extrait à partir de la caractéristique $\ln(J_0/T_H^2) = f(1/T)$, représentée figure (2.22). L'ordonnée à l'origine renseigne sur la constante effective de Richardson, faisant référence au matériau constitutif de la surface émettrice [HOL79].

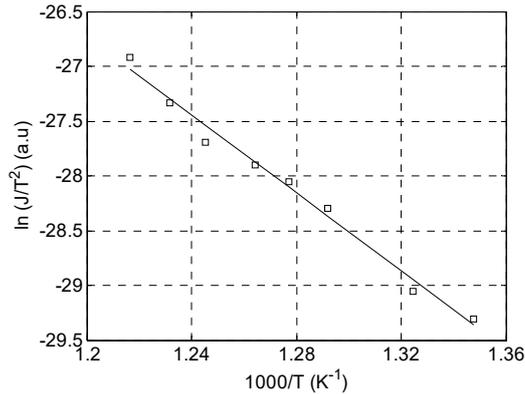


Fig. 2.22 - Caractéristique d'Arrhenius du courant de saturation en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [470°C – 550°C]. Le travail de sortie de l'oxyde de potassium est de 1.53eV.

Les erreurs de mesure du travail de sortie peuvent provenir de divers facteurs. Tout d'abord, l'application d'une tension est nécessaire pour la mesure du courant thermoélectronique ce qui donne lieu à une diminution du travail de sortie. Ainsi, une correction doit être appliquée seulement pour des tensions supérieures à plusieurs centaines de volts. Aussi, le travail de sortie est une fonction dépendante de la température, de l'ordre de $\pm 10^{-3}$ et 10^{-4} eV.K⁻¹ pour les métaux et semi-conducteurs. Cette variation en température est très faible devant l'incertitude de mesure due à l'étape de calibration de la cellule chauffante.

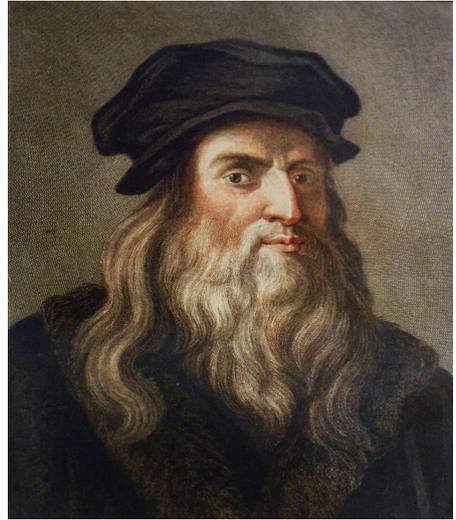
2.4.3 Mesure relative du travail de sortie à partir de la technique de Kelvin

La mesure de la différence de potentiel de contact (contact potential difference ou CPD) est une méthode relative de mesure de travail de sortie entre un matériau conducteur et une sonde [DES96]. Deux électrodes sont séparées par une distance d fixe et connectées entre-elles par le biais d'un ampèremètre. En l'absence de tension externe, et dans le cas où les électrodes possèdent chacune un travail de sortie ϕ_S et ϕ_T différents, un flux de charges apparaît de manière à ce que les niveaux de Fermi des électrodes s'alignent. Un condensateur est ainsi formé de charge de surface q_S et de différence de potentiel de contact : $\Delta V = \phi_S$ et ϕ_T . Cette méthode permet l'obtention d'une résolution de l'ordre de 1 mV.

2.5 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a présenté la définition du travail de sortie pour les matériaux métalliques et semi-conducteurs ainsi que les différents paramètres physico-chimiques dont il dépend. Les dépendances du travail de sortie ont été priorisés : de l'effet le plus significatif (dopage) à l'effet le moins visible (effet Schottky). Le travail de sortie est l'énergie qu'il faut fournir pour extraire un électron du niveau de Fermi jusqu'au niveau du vide. Cette énergie est, au sein d'un cristal, une fonction dépendante des plans cristallographiques définis par les indices de Miller (hkl). Ainsi, le travail de sortie est une grandeur anisotrope qui peut cependant être modulée par introduction de dopants ou par adsorption. L'adsorption d'atomes implique la présence de dipôles électriques en surface. Plus la différence d'électronégativité entre les atomes constitutifs de la surface et les adsorbats est importante, plus la norme du dipôle sera élevée et la diminution du travail de sortie effective. Le contrôle de la concentration de dipôles électriques formés à partir du couple métal-adsorbat permet de quantifier, de moduler et de minimiser le travail de sortie d'une surface métallique. La diminution du travail de sortie permet de réduire la gamme de température pour atteindre une densité de courant thermoélectronique donnée. L'émission thermoélectronique représente également un moyen supplémentaire pour extraire la valeur du travail de sortie d'un matériau donné à partir de la représentation d'Arrhenius, tout comme l'exploitation du courant photoélectrique décrit par le modèle de Fowler et la différence de potentiel de contact. Cette dernière reste une méthode de mesure relative avec une excellente résolution.

« L'expérience ne se trompe jamais, ce sont nos jugements qui se trompent. »



Léonard de Vinci

Chapitre 3 : Elaboration et caractérisation de films minces à très faible travail de sortie

3.1	INTRODUCTION	89
3.2	PRINCIPES THEORIQUES.....	89
3.3	LES SYSTEMES POTASSIUM DIOXYGENE ET CESIUM DIOXYGENE	91
3.3.1	<i>Les différents oxydes de potassium.....</i>	92
3.3.2	<i>Les différents oxydes de césium</i>	92
3.4	SYNTHESE, REACTIVITE ET STABILITE DU PEROXYDE DE POTASSIUM	93
3.4.1	<i>Diagramme de volatilité du système K-O.....</i>	93
3.4.2	<i>Diagramme d'Ellingham et réactivité du système K-O.....</i>	95
3.4.3	<i>Diagramme de stabilité du système K-O.....</i>	95
3.5	SYNTHESE, REACTIVITE ET STABILITE DE L'OXYDE DE CESIUM STOECHIMETRIQUE	96
3.5.1	<i>Diagramme de volatilité du système Cs-O</i>	96
3.5.2	<i>Diagramme d'Ellingham et réactivité du système Cs-O</i>	97
3.5.3	<i>Diagramme de stabilité du système Cs-O.....</i>	98
3.5.4	<i>Conclusions et premiers résultats tirés des calculs thermodynamiques.....</i>	98
3.6	DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LE DEPOT ET LA CARACTERISATION IN SITU DE FILM MINCE	98
3.6.1	<i>L'enceinte ultra vide et ses accessoires</i>	98
3.6.2	<i>Technique de dépôt.....</i>	99
3.7	TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE.....	100
3.7.1	<i>Mesure directe du travail de sortie par émission thermoélectronique</i>	100
3.7.2	<i>Mesure directe du travail de sortie par photoémission.....</i>	101
3.7.3	<i>Mesure du travail de sortie par différence de potentiel de contact</i>	103
3.8	TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS CHIMIQUES DE COUCHES MINCES	105
3.8.1	<i>Microscopie électronique à balayage.....</i>	105
3.8.2	<i>Spectroscopie de photoémission par rayons X.....</i>	106
3.8.3	<i>Analyse dispersive en énergie de photon X</i>	108
3.9	CONCLUSION DU CHAPITRE	108

3.1 Introduction

Ce chapitre présente la méthodologie utilisée pour l'établissement des conditions de synthèse et de stabilité de K_2O_2 et Cs_2O , ainsi que la description de l'ensemble des techniques de caractérisation électriques et chimiques. Les mesures de travail de sortie sont effectuées à partir de la différence de potentiel de contact par la sonde de Kelvin, l'effet photoélectrique et l'émission thermoélectronique. Les analyses morphologiques et chimiques des oxydes synthétisés sont réalisées par microscopie électronique et spectroscopie par photon X.

Le chapitre 1, paragraphe 1-3 (« matériaux pour l'émission thermoélectronique ») a mentionné que les oxydes d'alcalins possèdent un travail de sortie compris entre 0.4 et 2eV, hauteur de barrière relativement faible, vis-à-vis des métaux et semi-conducteurs classiquement utilisés dans l'industrie microélectronique dont le niveau de Fermi est compris entre 4 et 6eV [HAL06] [MIC77]. Ce travail de sortie élevé est incompatible avec un fonctionnement efficace du convertisseur thermoélectronique à des températures proches de l'ambiante.

La première partie concerne l'étude thermodynamique pour la détermination des familles d'oxydes stables en température ainsi que leurs conditions de synthèse à partir des diagrammes de volatilités établis. Ensuite, la représentation d'Ellingham va suivre la réactivité de l'oxyde lors de l'exposition à l'air, réactivité exprimée en fonction de la variation de l'enthalpie libre de Gibbs et de la température qui permet de positionner les différentes réactions d'oxydation en compétition. La dernière représentation montre le diagramme de stabilité des différents oxydes. Il détermine des domaines de températures et de pressions où prédominent les oxydes en compétition. La deuxième partie présente les techniques expérimentales pour le dépôt de film mince sous ultravide et les instruments de mesure pour les caractérisations électriques dans ces conditions. Les analyses de surface, décrites précédemment, sont effectuées dans des enceintes différentes qui nécessitent d'exposer l'échantillon à l'air lors du transfert.

3.2 Principes théoriques

L'étude des diagrammes de composition des systèmes K-O et Cs-O a pu réduire le nombre de phases stables sur une large gamme de température. Sont concernées par le système K-O, les composés définis suivant : K_2O , K_2O_2 et KO_2 ainsi que le potassium sous sa forme élémentaire. Les phases Cs_2O , Cs_2O_2 et CsO_2 seront considérées pour l'étude du système Cs-O ainsi que le césium métallique. Maintenant que le nombre de phases de chaque système est connu, il est possible de déterminer toutes les réactions d'oxydation en compétition. L'étude thermodynamique de chaque système permet de mettre en place les diagrammes de volatilité, les diagrammes d'Ellingham et les diagrammes de stabilité. La réaction d'oxydation R est considérée comme point de démarrage [MAI99]:



Afin de déterminer les échanges de chaleur et le sens de transformation de la réaction d'oxydation R, les fonctions d'état, au sens thermodynamique, vont être calculées. La variation d'enthalpie associée à la réaction R, $\Delta_R H^\circ(T)$, rapporté à une mole de dioxygène et à température fixe, suit la loi de Hess et est définie par l'équation :

$$\Delta_R H^\circ(T) = \frac{2}{y} H^\circ_{f, M_x O_y}(T) - \frac{2x}{y} H^\circ_{f, M}(T) - H^\circ_{f, O_2}(T) \quad (\text{Eq.3.2})$$

De manière similaire, la variation d'entropie associée à la réaction d'oxydation R s'écrit :

$$\Delta_R S^\circ(T) = \frac{2}{y} S^\circ_{M_x O_y}(T) - \frac{2x}{y} S^\circ_M(T) - S^\circ_{O_2}(T) \quad (\text{Eq.3.3})$$

La variation d'enthalpie de formation de l'espèce considérée à la température T s'écrit en fonction de l'enthalpie standard de formation entre 0 et 298.15 K de l'espèce considérée et est donnée par la loi de Kirchoff:

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T = 298.15K) + \int_{T=298.15K}^T \sum_i \nu_i C_{P_i} dT \quad (\text{Eq.3.4})$$

ν_i représente la valeur du coefficient stœchiométrique de l'espèce intervenant au cours de la réaction R. Il est compté négativement pour un réactif et positivement pour un produit, respectant la loi de Hess. C_{P_i} représente la capacité calorifique molaire de l'espèce i à pression standard fixe égale à 10^5 Pa. L'entropie standard obéit également à la loi de Kirchoff suivant l'expression :

$$S_f^\circ(T) = S_f^\circ(T = 298.15K) + \int_{T=298.15K}^T \frac{\sum_i \nu_i C_{P_i}}{T} dT \quad (\text{Eq.3.5})$$

Les relations (Eq.3.4) et (Eq.3.5) supposent que l'espèce considérée ne change pas d'état. Dans le cas contraire, il suffit d'ajouter la chaleur latente de changement d'état, indépendante de la température. Le sens d'évolution de la réaction est prédit par l'étude de l'enthalpie libre G qui diminue pour un système réactif en cours de transformation. La variation d'enthalpie libre entre l'état initial et l'état final de la réaction R à la température T et à l'état standard, notée $\Delta_R G^\circ(T)$ s'écrit en fonction de $\Delta_R H^\circ(T)$ et $\Delta_R S^\circ(T)$ donnée par:

$$\Delta_R G_i^\circ(T) = \Delta_R H^\circ(T) - T \Delta_R S^\circ(T) \quad (\text{Eq.3.6})$$

Où, $\Delta_R H^\circ(T)$ et $\Delta_R S^\circ(T)$ sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie standards de la réaction R à l'état standard et à la température T. La variation d'enthalpie libre indique si une réaction peut se produire ou non suivant son signe :

- $\Delta_R G_T > 0$ implique que la réaction ne peut pas avoir lieu ;
- $\Delta_R G_T < 0$ montre que la réaction doit se faire.

Lorsque l'enthalpie libre est nulle, $\Delta_R G_T = 0$, le système est à l'équilibre, sa composition ne change pas. A partir des équations (Eq.3.4) et (Eq.3.5), la variation d'enthalpie libre standard peut facilement se calculer en fonction de l'enthalpie standard de formation et l'entropie standard pour une température de réaction donnée grâce aux tables thermodynamiques [PER11]. La variation d'enthalpie libre associée à la réaction d'oxydation R du métal M à la température T, $\Delta_R G(T)$, pour une mole de dioxygène qui réagit, s'écrit en fonction de la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_R G^\circ(T)$, de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} et de la température T selon l'équation:

$$\Delta_R G(T) = \Delta_R G^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P^\circ}{P_{O_2}} \right) \quad (\text{Eq.3.7})$$

P° représente la pression standard, soit 10^5 Pa. Afin de délimiter les domaines de stabilité des différentes espèces à l'équilibre, il est nécessaire de connaître les équilibres réactionnels mis en jeu. A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre de la réaction R, à la température T est nulle : $\Delta_R G(T) = 0$. De ce fait, l'expression (Eq. 3.7) peut se réécrire sous la forme alternative suivante:

$$\Delta_R G^\circ(T) = RT \ln \left(\frac{P_{O_2,eq}}{P^\circ} \right) \quad (\text{Eq.3.8})$$

$$\log(P_{O_2,eq}) = \frac{\Delta_R G^\circ(T)}{RT \times \ln 10} + 5 \quad (\text{Eq.3.9})$$

Où, les notations « log » et « ln » désignent respectivement le logarithme décimal et le logarithme népérien. À température fixe et suffisamment élevée de manière à avoir simultanément les deux réactifs sous leur forme gazeuse, il est possible d'exprimer l'enthalpie libre en fonction de la pression partielle des réactifs [MAI99]:

$$\log \chi(T) = -\frac{\Delta_R G(T)}{R \times T \times \ln 10} \quad (\text{Eq.3.10})$$

Avec χ , la constante à l'équilibre de la réaction :

$$\chi = \frac{P^\circ}{P_M^{\frac{2x}{y}} P_{O_2}} \quad (\text{Eq.3.11})$$

À partir des valeurs numériques d'enthalpie de formation et d'entropie rassemblées dans le tableau (3.2), l'enthalpie libre peut être calculée en fonction de la température et de la pression partielle de dioxygène pour toute réaction d'oxydation.

	ΔH_f° (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) [J.K ⁻¹ .g ⁻¹]
Système K - O			
K	0	65	30 [0.767]
K₂O	-379	94	72 [0.764]
K₂O₂	-495	109	-
KO₂	-285	123	77 [1.08]
Système Cs- O			
Cs	0	85	32 [0.241]
Cs₂O	-346	147	76 [0.269]
Cs₂O₂	-498	144	-
CsO₂	-286	140	-
Dioxygène			
O₂	0	205	29 [0.906]

Tableau 3.1 - Données thermodynamiques des oxydes d'alcalin stables incluant les enthalpies de formation, les entropies, l'enthalpie libre et capacités calorifiques molaires associées, dans les conditions standards à T = 298,15 K et P = 10⁵ Pa.

Les différentes expressions faisant intervenir l'enthalpie libre donnent lieu à de nombreuses représentations graphiques faisant apparaître les différents domaines d'existence des oxydes en fonction de la température et de la pression de dioxygène. Il est possible de positionner et de suivre la réactivité des différentes phases en compétition avec le dioxygène.

3.3 Les systèmes potassium dioxygène et césium dioxygène

Pour rappel, les films minces d'oxydes de métaux alcalins ont pour but de fonctionnaliser les électrodes du convertisseur afin de diminuer leur travail de sortie respectif et d'augmenter le rendement de conversion. Ils doivent être stables, à partir de la température ambiante jusqu'à des températures élevées de fonctionnement. Les diagrammes de phases des systèmes considérés permettent de dénombrer l'ensemble des oxydes stable en fonction de la température et du pourcentage molaire en oxygène. Ainsi, pour chaque oxyde sont mentionnés la température de fusion, les températures de changement de phase ainsi que les domaines de solutions solides pour lesquels il n'existe pas de composés définis.

3.3.1 Les différents oxydes de potassium

Le diagramme de phase du système potassium oxygène représenté figure (3.1), montre trois composés définis d'oxyde de potassium: K_2O , K_2O_2 et KO_2 , présentés par des verticales. Ils sont stables à température ambiante jusqu'à leur température de fusion respective. Le suboxyde de potassium, noté K_2O , possède un point de fusion à 646°C . Le peroxyde de potassium, noté K_2O_2 , devient liquide à 409°C . Le superoxyde de potassium, noté, KO_2 , se liquéfie à partir de 528°C . Le suboxyde de potassium possède quatre variétés cristallographiques: α - K_2O , β - K_2O , γ - K_2O , δ - K_2O . Le peroxyde de potassium voit un bouleversement cristallographique à 260°C . Le superoxyde de potassium possède une transition de phase autour de 350°C .

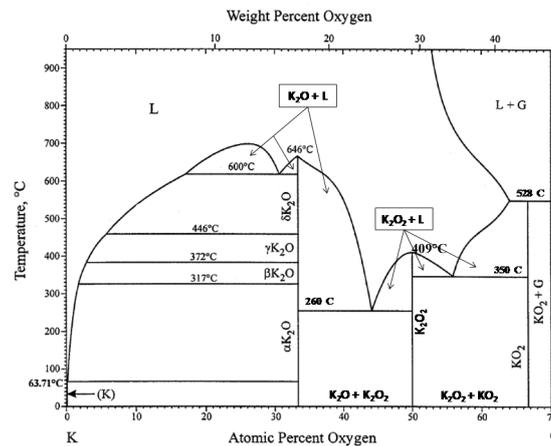


Fig. 3.1 - Diagramme de phase du système potassium-oxygène [OKA99].

Dans le cadre de notre étude, ces considérations présentent peu d'intérêt du fait que les paramètres cristallographiques pour les phases citées ne sont pas encore complètement déterminés. En effet, lors du dépôt du film mince, le matériau possède un niveau élevé de désordre et se présente sous sa forme amorphe. La phase souhaitée est le peroxyde de potassium pour lequel un travail de sortie de 0.4eV a été obtenu à une température de 270°C [WU99].

3.3.2 Les différents oxydes de césium

Les mêmes critères de sélection sont appliqués à la famille des oxydes de césium. Les contraintes de stabilité en température restent inchangées.

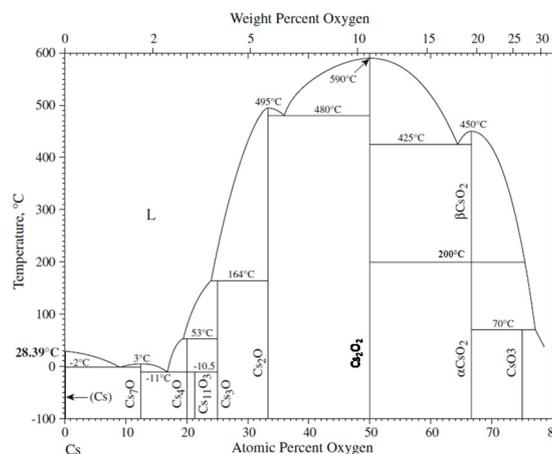


Fig. 3.2 - Diagramme de phase du système césium oxygène [OKA10].

La composition souhaitée est l'oxyde de césium stœchiométrique, notée Cs₂O. Un travail de sortie de 0.9 eV a été relevé dans la littérature [WU01]. La figure (3.2) montre la présence de nombreux oxydes de césium ayant chacun des domaines de prédominance très différents les uns des autres. Les composés Cs₇O, Cs₄O, Cs₁₁O₃, Cs₃O et CsO₃ deviennent tous liquides dès 170°C. Cette température relativement proche de l'ambiante, est incompatible avec une large gamme de fonctionnement de convertisseur en température. Elles sont exclues de l'étude. Seules les phases Cs₂O, Cs₂O₂ et CsO₂ sont retenues car elles possèdent la propriété de rester à l'état solide sur une variation de température de plus de 500°C. L'oxyde de césium stœchiométrique, Cs₂O, fond à 495°C. Le peroxyde de césium, Cs₂O₂, possède un point de fusion à 590°C. Le superoxyde de césium se liquéfie à 450°C. Seule la phase CsO₂ possède deux variétés cristallographiques : le passage de la variété α-CsO₂ (système tétragonal) à la variété β-CsO₂. (Système cubique) s'effectue à 200°C.

3.4 Synthèse, réactivité et stabilité du peroxyde de potassium

3.4.1 Diagramme de volatilité du système K-O

L'établissement du diagramme de volatilité s'effectue à température fixe lorsque les deux réactifs sont simultanément à l'état gazeux. La température d'évaporation du potassium est égale à 760°C (environ 1000K) et est utilisée pour le calcul des constantes d'équilibre des réactions d'oxydation donnant lieu aux espèces déduites précédemment, à savoir : K₂O, K₂O₂ et KO₂. Sept réactions sont à considérer :



À titre d'exemple, à la température de 1000K, pour la réaction (b), la constante d'équilibre associée, s'écrit :

$$\chi_{(b)}(1000K) = \frac{P^\circ}{P_K^4 P_{O_2}} \quad (\text{Eq.3.12})$$

L'enthalpie libre associée à la constante d'équilibre (χ_b) s'écrit :

$$\log \chi_{(b)}(1000K) = -\frac{\Delta_R G(1000K)}{RT \times \ln 10} \quad (\text{Eq.3.13})$$

$$\log P_K = \frac{1}{4} (5 - \log P_{O_2} - \log \chi_{(b)}) \quad (\text{Eq.3.14})$$

De manière systématique, les équilibres associés à l'ensemble des réactions listées précédemment vont donner lieu à un réseau de droites, notées (a), (b), (c), (d), (f), (g), (h). L'équilibre (e) n'est pas représenté car il correspond à des pressions partielles qui ne sont pas reproductibles expérimentalement : $P(O_2) = 10^{-50}$ Pa. Le tableau (3.2) résume l'ensemble des droites d'équilibre ainsi que les valeurs numériques des constantes pour chaque réaction à l'équilibre. Une fois l'ensemble des droites représentées dans un intervalle de pression partielle de gaz réactif compatible avec les conditions de vide disponible, l'intersection des droites montre des points particuliers qui délimitent les domaines d'existence des phases dénombrées, ce qui aère considérablement la représentation graphique. Cette simplification s'effectue en considérant, pour une phase donnée, sa formation à partir du métal gazeux et celle à partir de l'oxyde formé à l'état solide. Ainsi, pour chaque oxyde, leur domaine d'existence apparaît successivement en fonction des pressions partielles des gaz réactifs.

Etape	Réaction	Constante d'équilibre à la température T	Equation de la droite d'équilibre	Log χ_i à T
(a)	$K_{(g)} = K_{(s)}$	$\chi_1 = P^{\circ}P_K^{-1}$	$\text{Log } P_K = 5 - \text{Log } \chi$	-0.499
(b)	$4 K_{(g)} + O_{2(g)} = 2 K_2O_{(s)}$	$\chi_2 = P^{\circ}P_K^{-4}P_{O_2}^{-1}$	$\text{Log } P_K = 0.25 (5 - \text{Log } P_{O_2} - \text{Log } \chi_2)$	54.2
(c)	$2 K_{(g)} + O_{2(g)} = K_2O_{2(s)}$	$\chi_3 = P^{\circ}P_K^{-2}P_{O_2}^{-1}$	$\text{Log } P_K = 0.5 (5 - \text{Log } P_{O_2} - \text{Log } \chi_3)$	32.1
(d)	$K_{(g)} + O_{2(g)} = KO_{2(s)}$	$\chi_4 = P^{\circ}P_K^{-1}P_{O_2}^{-1}$	$\text{Log } P_K = (5 - \text{Log } P_{O_2} - \text{Log } \chi_4)$	16.3
(e)	$4K_{(s)} + O_{2(g)} = 2 K_2O_{(s)}$	$\chi_5 = P^{\circ}P_{O_2}^{-1}$	$\text{Log } P_{O_2} = 5 - \text{Log } \chi_5$	56.2
(f)	$2 K_2O_{(s)} + O_2 = 2 K_2O_{2(s)}$	$\chi_6 = PP_{O_2}^{-1}$	$\text{Log } P_{O_2} = 5 - \text{Log } \chi_6$	8.2
(g)	$K_2O_{2(s)} + O_2 = 2 KO_{2(s)}$	$\chi_7 = P^{\circ}P_{O_2}^{-1}$	$\text{Log } P_{O_2} = 5 - \text{Log } \chi_7$	-0.2

Tableau 3.2 - Constante d'équilibre et équations des droites délimitant les domaines d'existence des phases du système binaire potassium oxygène.

La figure (3.3) montre l'ensemble des droites d'équilibre calculées dans un intervalle de pressions partielles des composés réactifs compatibles avec des conditions de vide accessibles. Le domaine d'existence du potassium solide est délimité par l'équilibre (a) et la droite $P(O_2) = 10^{-50}$ Pa. Même dans les meilleures conditions de vide, le potassium solide s'oxyde spontanément pour former le suboxyde de potassium. L'équilibre associé à la formation du suboxyde de potassium à partir du potassium gazeux et du dioxygène est donné par la droite (b). La droite (f) fixe la limite entre l'équilibre associé à la formation du peroxyde de potassium à partir du suboxyde de potassium solide.

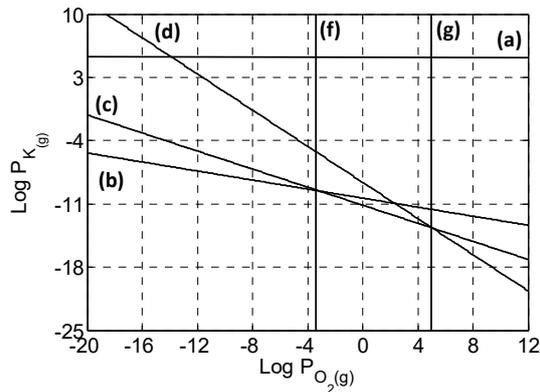


Fig. 3.3 - Réseau des droites d'équilibre associées aux oxydations successives du potassium à 1000K.

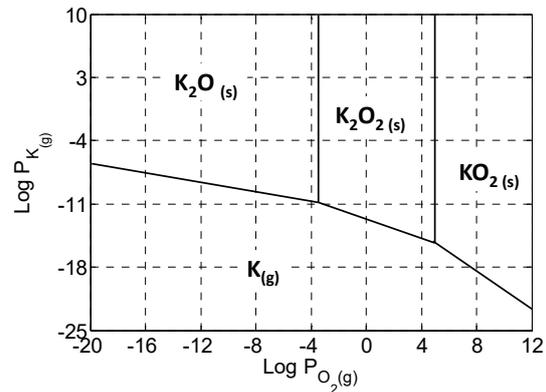


Fig. 3.4 - Droites d'équilibre délimitant les domaines d'existence des oxydes de potassium à l'état solide.

Le domaine de prédominance du suboxyde de potassium est défini par le demi-espace dont les frontières sont données par le domaine situé au-dessus de la droite (b) et celui situé à gauche de la droite (f). Le domaine de prédominance du suboxyde de potassium est délimité à partir des droites (b) et (f) associées à l'oxydation du potassium gazeux et à l'oxydation du potassium solide. Les droites associées aux autres équilibres sont éliminées. De la même manière, apparaissent successivement les domaines de prédominances des phases solides du peroxyde de potassium et du superoxyde de potassium. Le diagramme de volatilité simplifié à la température de 1000K, température pour laquelle tous les réactifs sont à l'état gazeux, est représenté figure (3.4). La lecture du diagramme de volatilité montre que le peroxyde de potassium est en compétition avec le suboxyde et le superoxyde. Cependant les domaines de pression sont peu restrictifs au point de vue expérimental. Une fois que la phase voulue est déposée sur le substrat, la stabilité de l'oxyde à température ambiante et à pression atmosphérique est à discuter. Le paragraphe qui suit décrit la méthodologie permettant déterminer l'ordre dans lequel les différents oxydes sont susceptibles de réagir avec le dioxygène ambiant ainsi que la nature des produits de réaction. Le calcul de la variation d'enthalpie libre en fonction de la température va répondre à cette nouvelle problématique.

3.4.2 Diagramme d'Ellingham et réactivité du système K-O

Le diagramme d'Ellingham est une représentation de la variation d'enthalpie libre, à l'équilibre, qui permet de suivre la réactivité (au sens thermodynamique) des systèmes potassium – oxygène en fonction de la température à pression partielle de gaz réactif fixée. A l'équilibre, en fonction de la pression de dioxygène, la variation d'enthalpie libre s'écrit comme précédemment:

$$\Delta_R G^\circ(T) = RT \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right) \quad (\text{Eq.3.15})$$

La figure (3.5) permet de positionner les différents mécanismes réactionnels en compétition lors de l'exposition du film mince à l'air et à température ambiante. Dans ces conditions, les réactions (e), (f) et (g) possèdent toutes une variation d'enthalpie libre strictement négative et vont spontanément former l'oxyde associé au produit de la réaction à savoir, K_2O , K_2O_2 et KO_2 . La réaction ayant la variation d'enthalpie libre la plus négative est prioritaire vis-à-vis des autres.

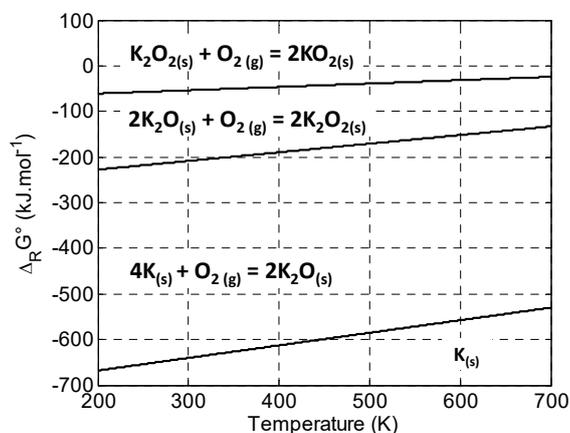


Fig. 3.5 - Diagramme d'Ellingham du système binaire potassium oxygène calculé à pression d'oxygène atmosphérique : $P(O_2) = 2.10^4 \text{ Pa}$.

De ce diagramme, il peut être déduit que le film mince contenant K_2O_2 est instable et va réagir spontanément avec le dioxygène pour former en surface une couche de passivation constituée de KO_2 . Un diagramme complémentaire faisant varier la pression partielle de dioxygène permet de délimiter les domaines prédominance de la phase solide souhaitée en fonction de la température. Cette nouvelle représentation est appelée diagramme de stabilité.

3.4.3 Diagramme de stabilité du système K-O

Ce diagramme donne les domaines de température et de pression où prédominent les oxydes de potassium solide à savoir les phases : K_2O , K_2O_2 et KO_2 . La superposition des courbes obtenues pour les réactions (e), (f) et (g) mises en jeu lors de l'oxydation de la couche mince sont illustrées sur la figure (3.6). Le diagramme de stabilité montre qu'à température ambiante et à la pression de dioxygène contenue dans l'atmosphère, seule la phase KO_2 est stable.

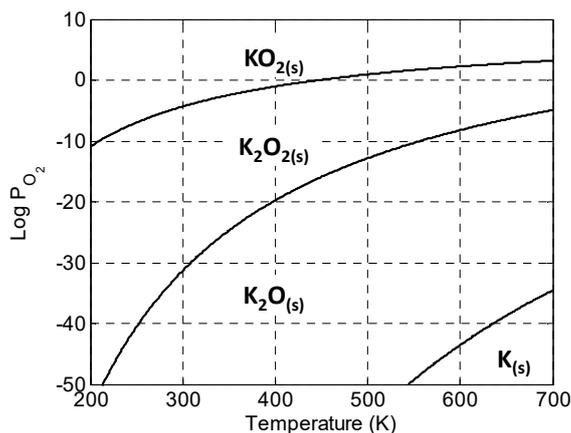


Fig. 3.6 - Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de potassium.

Le diagramme de volatilité permet de mettre en évidence que la synthèse de K_2O_2 est possible sous une large gamme de pression de gaz réactifs. Lors de la remise à l'air, les diagrammes d'Ellingham et de stabilité montre que K_2O_2 disparaît au profit de KO_2 .

3.5 Synthèse, réactivité et stabilité de l'oxyde de césium stœchiométrique

3.5.1 Diagramme de volatilité du système Cs-O

Les calculs thermodynamiques pour l'établissement du diagramme de volatilité ont été effectués à 1000K, température à laquelle le césium est gazeux. L'ensemble des réactions tient compte de l'oxydation du césium à l'état gazeux et à l'état solide. Une fois l'oxyde déposé sur l'échantillon, celui-ci peut continuer à s'oxyder. Sept réactions d'oxydation sont à considérer, à savoir :



A titre d'exemple, à 1000K, pour la réaction (i), la constante d'équilibre associée, s'écrit :

$$\chi_i(T) = \frac{P^\circ}{P_{\text{Cs}}^4 P_{\text{O}_2}} \quad \text{(Eq. 3.16)}$$

Chaque constante χ est calculée à partir de l'équation (3.13) et permet alors de tracer une droite d'équilibre pour chacune des réactions envisagées.

Etape	Réaction	Constante d'équilibre à la température T	Equation de la droite d'équilibre	Log χ_i à T
(h)	$\text{Cs}_{(g)} = \text{Cs}_{(s)}$	$\chi_1 = P^\circ P_{\text{Cs}}^{-1}$	$\text{Log } P_{\text{Cs}} = 5 - \text{Log } \chi$	5.57
(i)	$4 \text{Cs}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{Cs}_2\text{O}_{(s)}$	$\chi_2 = P^\circ P_{\text{Cs}}^{-4} P_{\text{O}_2}^{-1}$	$\text{Log } P_{\text{Cs}} = 0.25 (5 - \text{Log } P_{\text{O}_2} - \text{Log } \chi_2)$	22.06
(j)	$2 \text{Cs}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = \text{Cs}_2\text{O}_{2(s)}$	$\chi_3 = P^\circ P_{\text{Cs}}^{-2} P_{\text{O}_2}^{-1}$	$\text{Log } P_{\text{Cs}} = 0.5 (5 - \text{Log } P_{\text{O}_2} - \text{Log } \chi_3)$	13.78
(k)	$\text{Cs}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CsO}_{2(s)}$	$\chi_4 = P^\circ P_{\text{Cs}}^{-1} P_{\text{O}_2}^{-1}$	$\text{Log } P_{\text{Cs}} = (5 - \text{Log } P_{\text{O}_2} - \text{Log } \chi_4)$	7.09
(l)	$4 \text{Cs}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{Cs}_2\text{O}_{(s)}$	$\chi_5 = P^\circ P_{\text{O}_2}^{-1}$	$\text{Log } P_{\text{O}_2} = 5 - \text{Log } \chi_5$	19.35
(m)	$2 \text{Cs}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2 = 2 \text{Cs}_2\text{O}_{2(s)}$	$\chi_6 = P P_{\text{O}_2}^{-1}$	$\text{Log } P_{\text{O}_2} = 5 - \text{Log } \chi_6$	0.507
(n)	$\text{Cs}_2\text{O}_{2(s)} + \text{O}_2 = 2 \text{CsO}_{2(s)}$	$\chi_7 = P^\circ P_{\text{O}_2}^{-1}$	$\text{Log } P_{\text{O}_2} = 5 - \text{Log } \chi_7$	4.607

Tableau 3.3 - Constante d'équilibre et équations des droites délimitant les domaines d'existence des phases du système binaire césium oxygène.

Chaque droite délimite les domaines d'existence des oxydes de césium pour chaque réaction. L'ensemble des droites d'équilibre sont présentées dans le tableau (3.3). La figure (3.7) montre aussi un réseau de droites montrant l'ensemble des réactions d'oxydation à 1000K, température à laquelle le césium et le dioxygène sont simultanément à l'état gazeux. Elle se simplifie en tenant compte des étapes d'oxydations des différentes espèces à partir du césium gazeux et de l'ensemble des oxydes solides. Le domaine d'existence du césium stœchiométrique est délimité par les droites (i) et (m). Le peroxyde de césium prédomine entre les droites (m), (n) et (j). Le superoxyde de césium existe au-dessus de la droite (k) et à droite de la droite (n). Partout ailleurs le césium est gazeux. La figure (3.8) donne une représentation simplifiée du diagramme de volatilité du système césium oxygène à 1000K.

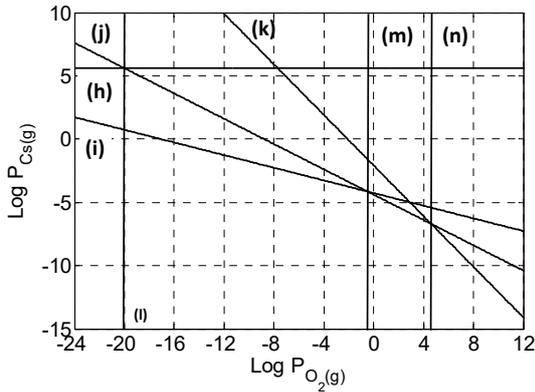


Fig. 3.7 - Droites d'équilibre représentant tous les processus réactionnels entre le césium et le dioxygène à 1000K.

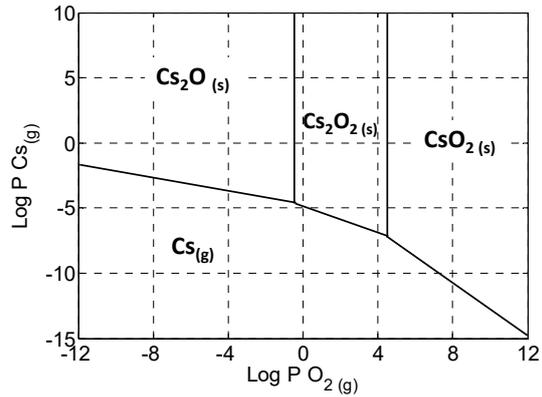


Fig. 3.8 - Diagramme de volatilité simplifié du système césium oxygène à 1000K.

Les trois oxydes, Cs_2O , Cs_2O_2 et CsO_2 apparaissent distinctement dans un domaine de pression reproductible dans des conditions de vide secondaire.

3.5.2 Diagramme d'Ellingham et réactivité du système Cs-O

Sur le même principe que celui de la figure (3.5), la figure (3.9) permet de suivre l'évolution de la composition du film mince du césium stœchiométrique lors de son exposition à pression atmosphérique, une fois sorti du bâti du vide.

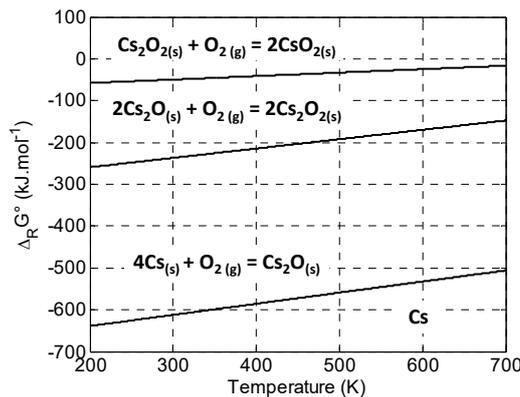


Fig. 3.9 - Diagramme d'Ellingham du système binaire césium oxygène à $P_{\text{O}_2} = 2.10^4$ Pa.

Spontanément, à température ambiante, le césium stœchiométrique se transforme en peroxyde puis en superoxyde. La réaction s'arrête lorsque la surface est totalement recouverte. Chaque réaction possède une enthalpie strictement négative dans le domaine solide des oxydes. Il n'y a pas transformation possible dans le sens indirect. Elles ne sont pas réversibles dans les domaines de température et de pression considérés.

3.5.3 Diagramme de stabilité du système Cs-O

La même méthodologie est appliquée ici pour l'étude du césium et de ses oxydes. La lecture des diagrammes de phases a montré que seuls les composés définis suivants sont stables dans l'intervalle de température défini (25°C jusqu'à 425°C) : Cs, Cs₂O, Cs₂O₂, CsO₂. Les réactions entre le césium et l'oxygène sont les suivantes :



Les calculs correspondant à ces trois réactions sont réalisés à partir de l'équation (Eq.3.9) et permettent de tracer le diagramme de stabilité, à l'équilibre, des oxydes de césium présentés figure (3.10).

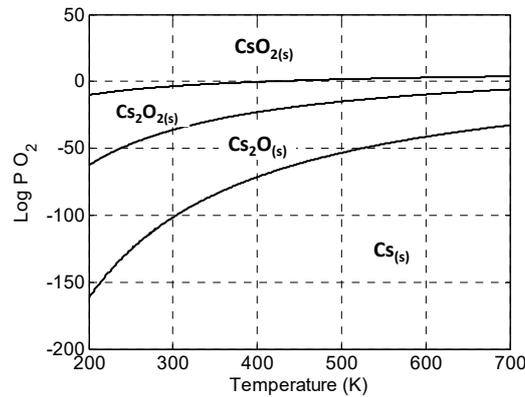


Fig. 3.10 - Diagramme de stabilité à l'équilibre du césium et de ces oxydes.

L'oxyde de césium stœchiométrique (Cs₂O) est instable et s'oxyde à l'air ambiant pour former successivement Cs₂O₂ et CsO₂ stable à température ambiante.

3.5.4 Conclusions et premiers résultats tirés des calculs thermodynamiques

La thermodynamique est un outil puissant capable de déterminer par le calcul les domaines d'existence de matériaux en fonction de la température et des pressions partielles de gaz réactifs, leur pouvoir réactionnel et leur domaine de stabilité. La condition principale de fonctionnement du convertisseur thermoélectronique réside dans la stabilité des matériaux constitutifs des électrodes en température. De cette étude, ressort trois oxydes, à savoir le l'oxyde stœchiométrique, le peroxyde et le superoxyde, pour le potassium et le césium. L'étude de l'ensemble des fonctions d'état, a permis d'établir un ensemble de diagrammes faisant apparaître clairement les domaines de synthèse, de réactivité et de stabilité pour l'ensemble des oxydes des métaux alcalins en température et en pression. Les phases souhaitées étant instables à l'air ambiant, il serait plus adapté de les caractériser sous un vide poussé.

3.6 Dispositif expérimental pour le dépôt et la caractérisation in situ de film mince

3.6.1 L'enceinte ultra vide et ses accessoires

Le bâti de vide a été assemblé en salle blanche et est représenté sur la figure (3.11). Il est composé d'un sas pour l'introduction et l'extraction des échantillons et d'une chambre dans laquelle les dépôts et les mesures sont effectuées. Les deux compartiments sont séparés par une vanne tiroir.

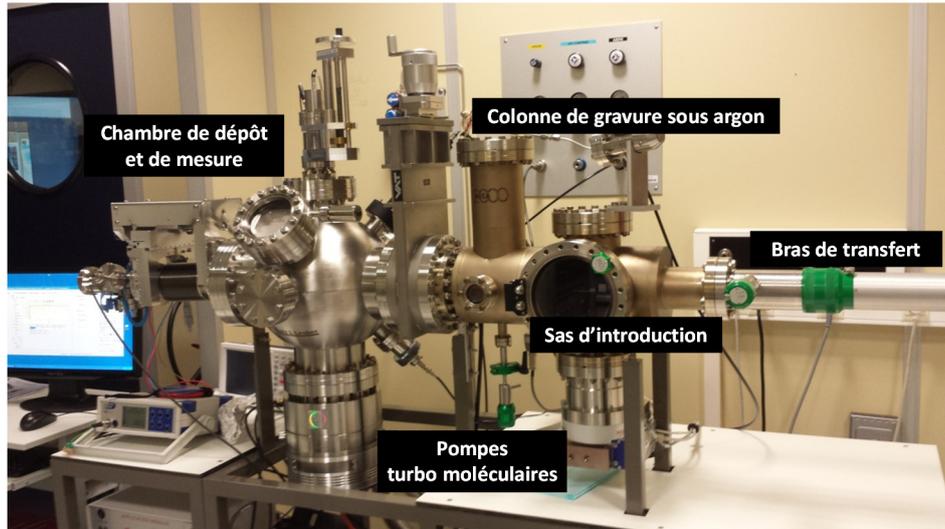


Fig. 3.11 - Photographie du bâti ultra vide avec ses accessoires.

Le descriptif de l'ensemble des accessoires et instruments de mesure est détaillé en annexe. La figure (3.12) est une représentation schématique complète de l'enceinte ultravide. L'originalité du dispositif expérimental réside dans la possibilité de mesurer le travail d'extraction du film mince dans des conditions de vide poussées sans dégrader ses propriétés. En effet, trois techniques complémentaires de mesures sont disponibles, à savoir une mesure relative du travail d'extraction par différence de potentiel de contact (Kelvin probe) et deux mesures absolues réalisées à partir de l'émission thermoélectronique et de l'effet photoélectrique.

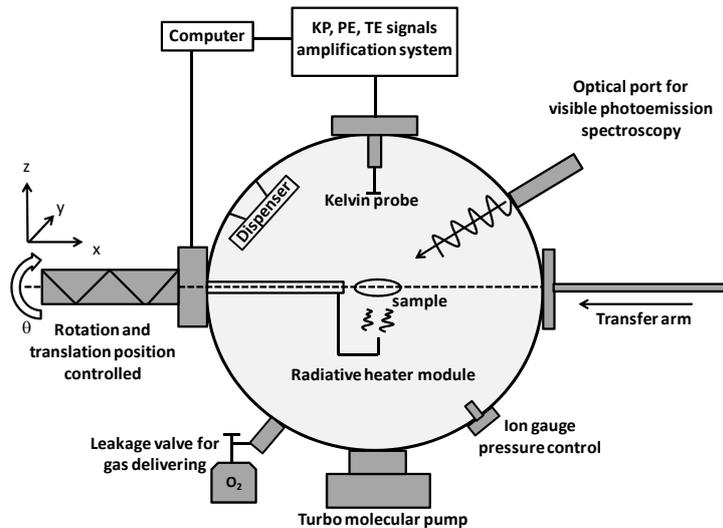


Fig. 3.12 - Représentation schématique de la chambre de dépôt et de l'ensemble des instruments de mesure sous ultra vide.

Le porte échantillon est placé au-dessus d'une cellule chauffante permettant l'acquisition des mesures électriques en température.

3.6.2 Technique de dépôt

Les films minces d'oxyde métallique d'alcalin sont déposés par CVD. Les réactifs sont introduits dans la chambre sous leur état gazeux et réagissent entre eux à haute température pour ensuite se condenser sur la surface froide de l'échantillon. Le métal alcalin est contenu dans une cartouche métallique. Le métal à évaporer, est contenu dans un matériau cage associé un agent réducteur, un chromate métallique d'alcalin. Les chromates utilisés sont des sels métalliques d'alcalins anhydres, de formule chimique M_2CrO_4 , avec M le symbole chimique du métal alcalin (potassium ou césium). Le métal alcalin est

sublimé par effet Joule grâce au passage d'un courant de forte intensité au travers de la cartouche. Indépendamment, une vanne de fuite permet l'injection de dioxygène dans la chambre de dépôt. Le flux de dioxygène introduit dans la chambre est contrôlé manuellement par le biais de la vanne de fuite.

3.7 Techniques expérimentales pour la mesure du travail de sortie

La mesure du travail de sortie s'effectue sur toute surface conductrice de manière absolue par émission thermoélectronique et effet photoélectrique et de manière relative par différence de potentiel de contact. La profondeur théorique associée à la définition du travail de sortie ainsi que les différentes lois physiques qui lui sont associées ont été présentées dans le chapitre 2.

3.7.1 Mesure directe du travail de sortie par émission thermoélectronique

L'équation de Richardson-Dushman décrit le phénomène d'émission d'électrons à partir d'une surface soumise à une température suffisamment élevée. Si cette énergie, quantifiée par le produit $k_B T$, est grande devant la hauteur de barrière de la surface émettrice, notée ϕ , des électrons peuvent alors être éjectés du matériau sous l'action de la température et ensuite collectés grâce à une sonde à laquelle une tension positive lui est appliquée. La présence d'une différence de potentiel entre la sonde et l'échantillon permet l'acquisition de courbe isotherme courant-tension. Dans la configuration présentée ici, l'échantillon est considéré comme étant l'électrode chaude d'un TEC à la température T_S et de travail de sortie ϕ_S . La sonde est située au-dessus de l'échantillon est associée à l'électrode froide à la température T_T et de travail de sortie ϕ_T . Les deux éléments sont dans un vide poussé et séparé par une distance de l'ordre de 4cm. Le courant total mesuré est alors la différence entre le courant émis depuis l'échantillon vers la sonde et le courant émis depuis la sonde vers l'échantillon. L'expression faisant état du bilan des courants émis entre l'électrode chaude et l'électrode froide a été précédemment établie dans le chapitre 1 paragraphe « Présentation du convertisseur thermoélectronique à gap nanométrique sous vide ». Elle est rappelée ici et adaptée à la situation décrite précédemment :

$$J_{total} = J_{S \rightarrow T} - J_{T \rightarrow S} = AA * T_S^2 \exp\left(-\frac{\phi_S + qV}{k_B T_S}\right) - AA * T_T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_T}{k_B T_T}\right) \quad (\text{Eq.3.20})$$

A titre d'exemple, il est supposé qu'un film mince de peroxyde de potassium (K_2O_2) de travail de sortie égal à 0.4eV a été déposé sur un substrat de silicium (100). Son travail de sortie est supposé égal à 0.4eV et aussi rester à température ambiante lors du chauffage du peroxyde de potassium.

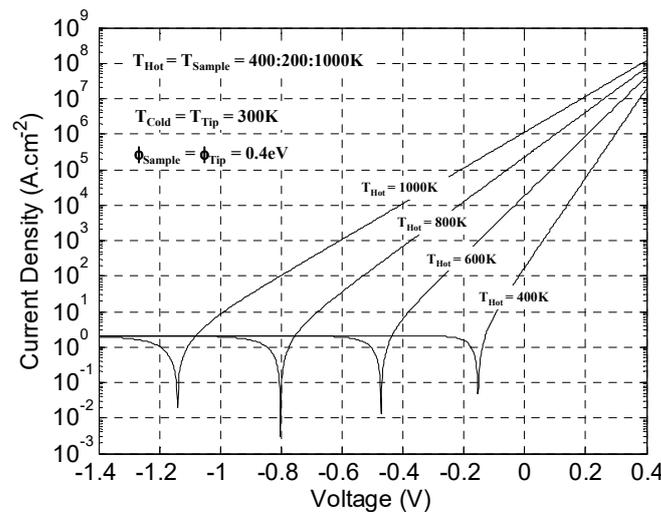


Fig. 3.13 - Caractéristique courant tension pour différents couple de températures d'échantillon et de sonde.

Maintenant que tous les paramètres expérimentaux sont fixés, le bilan des courants peut être tracé en fonction de la tension appliquée à la sonde et paramétré en température. La représentation graphique du bilan des courants (Eq.3.20) est représenté figure (3.13). En l'absence de tension appliquée à l'anode, les électrons thermo émis ne possède pas assez d'énergie pour surmonter la barrière de potentiel de la sonde. Ils ne sont pas détectés. Lorsqu'une forte tension positive est appliquée à l'anode, son niveau de Fermi est abaissé par rapport à sa position de départ ce qui permet la détection des charges négatives émises depuis la surface émettrice.

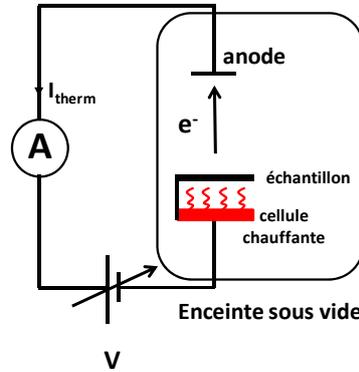


Fig. 3.14 - Représentation schématique du circuit électrique pour la mesure du travail de sortie par l'émission thermique d'électrons (e-) émis depuis une surface chaude et collecté par la sonde.

Le dispositif expérimental permettant la détection du courant thermoélectronique est représenté figure (3.14). En régime de saturation, lorsqu'une tension positive est appliquée à a sonde, le courant total devient indépendant du potentiel V. L'équation des bilans des courants (Eq.3.20) de Richardson-Dushman se simplifie et se réécrit sous la forme :

$$j_{sat} = AA^* T_S^2 \exp\left(-\frac{q\phi_S}{k_B T_S}\right) \quad (\text{Eq.3.21})$$

La représentation d'Arrhenius permet la linéarisation de l'équation (Eq.3.21) pour une large gamme de température. La pente de la caractéristique $\ln(j_0/T^2)$ en fonction de $1/T$ connue sous le nom de graphique de Richardson, est égale à $-q\phi/k_B$. L'ordonnée à l'origine de la linéarisation de l'équation de Richardson donne renseigne sur la constante effective de Richardson, A^* , dépendante de la nature chimique de l'échantillon ainsi que sur la densité de porteur pour un semi-conducteur.

3.7.2 Mesure directe du travail de sortie par photoémission

La détermination du travail de sortie par effet photoélectrique a été proposée au travers de théories mises en place par Fowler [FOW31] et DuBridge [DUB33]. Lorsqu'une onde lumineuse monochromatique d'énergie $h\nu$ interagit avec la surface d'un matériau conducteur, un flux de photoélectron est généré depuis la surface émettrice se traduisant par un photocourant détectable L'émission de photoélectron est possible si l'énergie du rayonnement incident est supérieure au travail de sortie ϕ du matériau conducteur. L'expression du photocourant en fonction de l'énergie du rayonnement incident et du travail de sortie du matériau a été décrite au chapitre 2, paragraphe 2.4.1 « Extraction du travail de sortie à partir de la formulation de Fowler DuBridge ». Seule l'expression simplifiée est rappelée ici. Elle est donnée par la relation:

$$\sqrt{I_{ph}} \propto (h\nu - \phi) \quad (\text{Eq.3.22})$$

La racine carrée du photocourant varie linéairement avec l'énergie des photons incidents. À photocourant nul, il y a égalité entre énergie de photon et travail de sortie du matériau. Le dispositif expérimental pour la mesure du travail de sortie utilisant l'effet photoélectrique est représenté figure (3.15). La détection de photocourant s'effectue par le biais d'une sonde à laquelle est appliquée une tension positive.

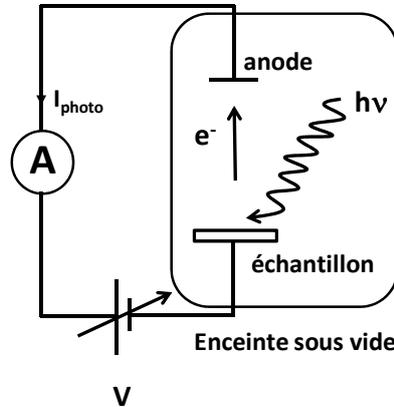


Fig. 3.15 - Représentation schématique du circuit électrique pour l'observation de l'effet photoélectrique. Lorsqu'un photon d'énergie $h\nu$ supérieur à ϕ_s frappe la surface de l'échantillon, les photoélectrons émis (e^-) sont éjectés de la surface et collectés par la sonde.

L'intérêt de cette configuration est double. Il est possible de déterminer, d'une part, le travail de sortie de l'échantillon en faisant varier l'énergie des photons incidents à tension de sonde fixe et la plus élevée possible, et d'autre part, le travail de sortie de la sonde en faisant varier la tension qui lui est appliquée à énergie de photon fixe.

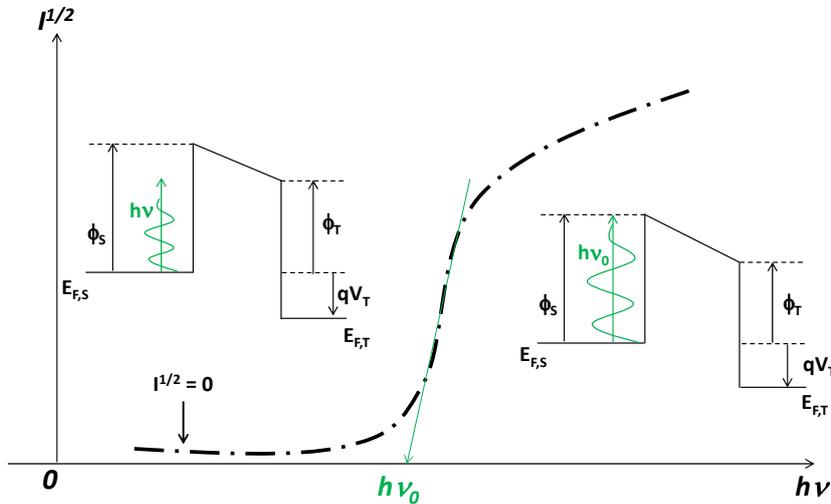


Fig. 3.16 - Acquisition du photocourant en mode spectromètre.

Sur la figure (3.16), la tension appliquée à la sonde est positive et maximale de manière à positionner son niveau de Fermi très bas vis à vis de celui de la sonde. Le courant photoélectrique émis est dominé par le travail de sortie de l'échantillon. La mesure du photocourant s'effectue en balayage de longueur d'onde. Au seuil de détection de photocourant, l'énergie des photons incidents est égale au travail de sortie de l'échantillon. Le deuxième cas consiste à travailler à énergie de photon fixe et supérieure à celle du travail de sortie de l'échantillon de manière à générer des photoélectrons. Ensuite un balayage en tension permet de déterminer le seuil de détection de photocourant.

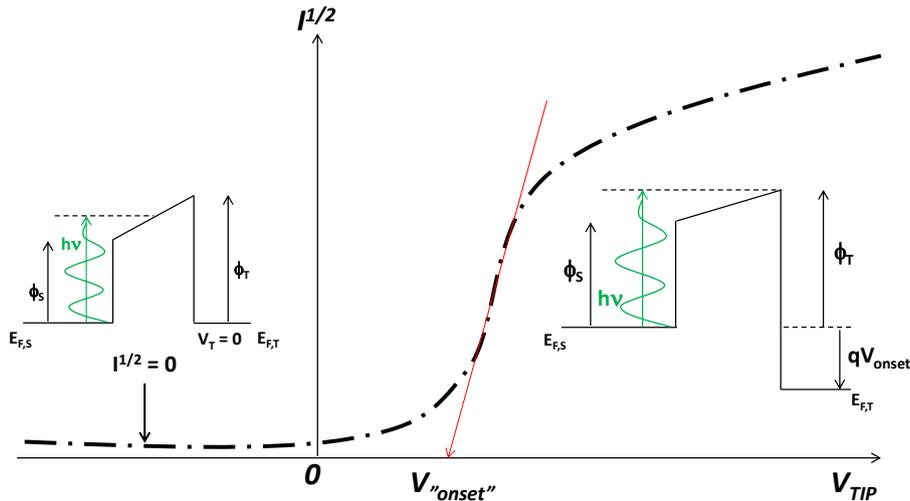


Fig. 3.17 - Courbe typique courant –tension à énergie de photon incident constant.

Les diagrammes d'énergie représentés sur la figure (3.17) permettent d'établir une relation simple entre l'énergie des photons incidents $h\nu$, la tension seuil de détection de photoélectrons V_{onset} et le travail de sortie de la sonde ϕ_T . Elle est donnée par l'expression :

$$h\nu = \phi_T + qV_{\text{onset}} \quad (\text{Eq.3.23})$$

Le tracé de la tension seuil pour différentes longueurs d'onde en fonction de l'énergie des photons incident permet d'obtenir le travail de sortie de la sonde.

3.7.3 Mesure du travail de sortie par différence de potentiel de contact

La différence de potentiel de contact permet de déterminer les changements relatifs de travail d'extraction en mesurant la différence de travail de sortie entre deux matériaux constituant les deux armatures d'une capacité variable. La première armature est l'échantillon et la deuxième est la sonde, toutes deux séparées par un espace vide. La figure (3.18) montre qu'en l'absence de connexion électrique, seuls les niveaux du vide de l'échantillon et de la sonde sont alignés entre eux.

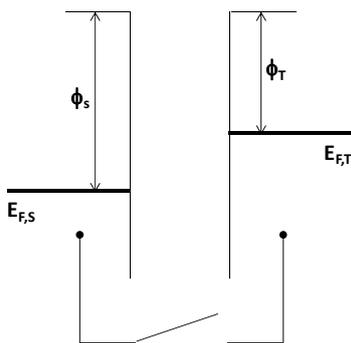


Fig. 3.18 - Diagrammes d'énergie de l'échantillon et la sonde de niveau de Fermi respectif $E_{F,S}$ et $E_{F,T}$. Les deux matériaux sont isolés électriquement.

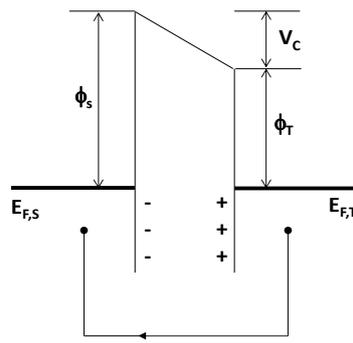


Fig. 3.19 - Diagramme d'énergie de l'échantillon et la sonde en contact. Le flux de charge induit l'apparition du potentiel de contact V_C .

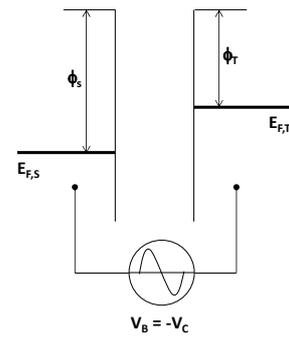


Fig. 3.20 - Diagramme d'énergie de l'échantillon et de la sonde montrant l'effet de l'application du potentiel V_B à leur borne.

Lorsqu'un contact électrique est établi entre l'échantillon et la sonde, un flux de charge est généré induisant l'apparition d'un potentiel noté V_C sur la figure (3.19). Les deux surfaces sont chargées électriquement et de signes opposés. La compensation du potentiel de contact s'effectue en appliquant un potentiel dit « retour » à la sonde noté V_B , de même valeur et de signe opposé. Ce potentiel retour, représenté sur la figure (3.20) annule le champ électrique entre les deux électrodes. Dans notre

configuration, la sonde oscille au-dessus de l'échantillon, faisant varier l'espace inter électrode et la valeur de la capacité au court du temps. La figure (3.21) donne une représentation schématique du dispositif. Le mouvement oscillatoire de la sonde au-dessus de l'échantillon s'écrit sous la forme :

$$d(t) = d_0 + d_1 \sin(\omega t) \quad (\text{Eq.3.24})$$

En remplaçant $d(t)$ dans l'expression de la capacité variable, il vient:

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + e \sin(\omega t)} \quad (\text{Eq.3.25})$$

Avec : C_0 la capacité moyenne et e l'indice de modulation défini par le rapport d_1/d_0 .

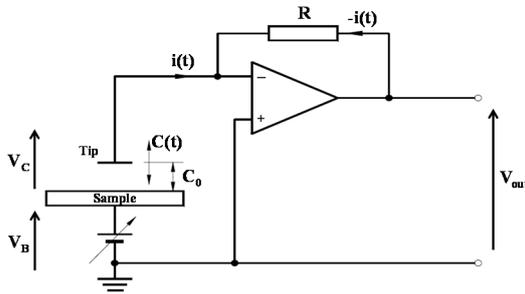


Fig. 3.21 - Schéma électrique équivalent de la sonde de Kelvin incluant le convertisseur courant-tension (I/V).

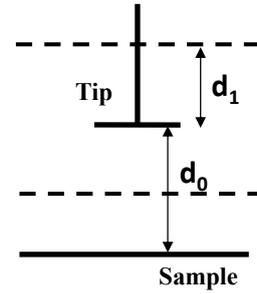


Fig. 3.22 - Schéma représentant un agrandissement de la sonde vibrant au-dessus de l'échantillon et définissant l'indice de modulation.

Le circuit électrique pour la détection du signal est composé d'un convertisseur courant-tension connecté à la sonde. A chaque instant, la charge totale par unité de surface, notée Q_S , accumulée sur la sonde est exprimée par donnée par:

$$Q_S = (V_C + V_B)C \quad (\text{Eq.3.26})$$

Le courant à la sortie est:

$$i(t) = \frac{dQ_S}{dt} = G(V_C + V_B) \frac{dC}{dt} \quad (\text{Eq.3.27})$$

En faisant apparaître la contribution oscillatoire de la sonde, la tension de sortie V_{out} du convertisseur courant-tension est donnée par :

$$V_{out}(t) = -G(V_{CPD} - V_B) \frac{C_0 \omega e \cos(\omega t + \varphi)}{(1 + e \sin(\omega t))^2} \quad (\text{Eq.3.28})$$

V_{CPD} représente la différence de potentiel entre la sonde et l'échantillon. V_B est la tension externe appliquée afin d'annuler la tension de sortie. La variation de la tension V_{out} au cours du temps est représenté figure (3.23).

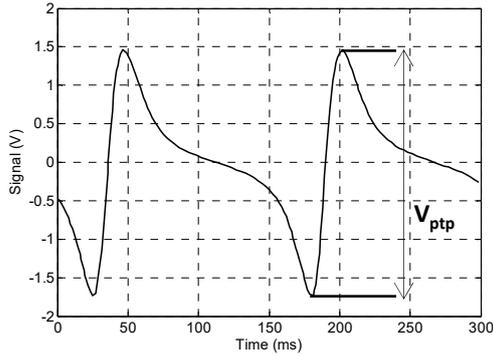


Fig. 3.23 - Forme du signal de sortie avec un grand indice de modulation. La tension « pic à pic » (ici égale à -3.25V) est négative si le minimum apparaît avant le maximum, comme sur la figure ci-dessus.

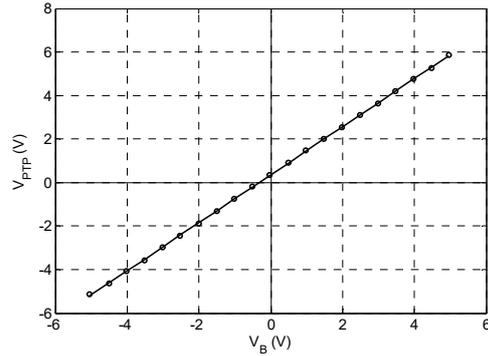


Fig. 3.24 - Relation affine entre la tension V_B appliquée et la tension « pic à pic » V_{ptp} mesurée. Ici, V_{PTP} s'annule lorsque $V_B = -V_C$.

L'expression (Eq.3.28) montre que pour certaines valeurs de V_B , la tendance donnée par les valeurs de V_{PTP} est une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses (V_B) est un point pour lequel $V_C = -V_B$, qui annule le signal de sortie. Sur la figure (3.24), la tension V_B varie entre -5 et 5V par pas de 0.33V. Il est appelé signal de détection « off-null ». En principe, il n'est pas nécessaire d'avoir autant de point pour obtenir la caractéristique linéaire. Deux points suffisent, par exemple -5V et +5V. Néanmoins, pour minimiser le rapport signal sur bruit et s'affranchir du bruit global existant dans le système complet, la valeur de V_C est interpolée à partir d'un ensemble de valeur de tension au plus éloignée de la valeur réelle d'annulation du signal de sortie. La valeur de V_C obtenue est calculée.

3.8 Techniques de caractérisations chimiques de couches minces

3.8.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse de surface de matériaux massifs. Un faisceau d'électrons accéléré interagit avec la surface de l'objet et produit différents type de rayonnements exploitables pour l'étude de la topographie, de la composition et de la surface de l'échantillon étudié. La synchronisation du faisceau d'électrons avec le signal reçu par le détecteur permet la réalisation d'une image de la surface analysée en X et en Y. Les interactions entre les électrons et la surface de l'échantillon sont multiples et nécessitent de nombreux détecteurs pour les différencier.

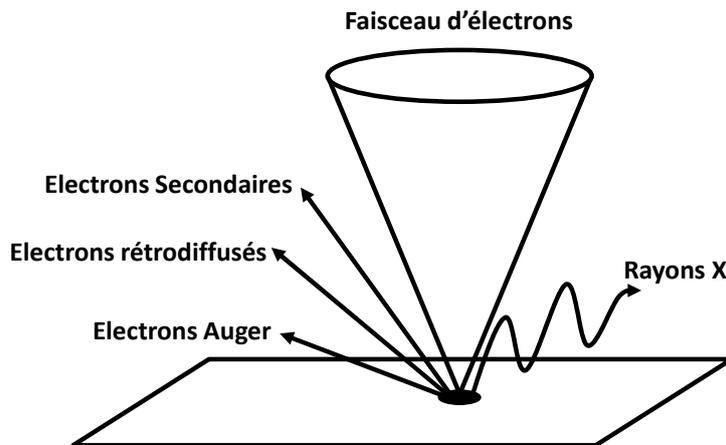


Fig. 3.25 - Interactions entre un faisceau d'électrons incidents et la surface d'un échantillon.

La figure (3.25) donne une représentation des interactions multiples entre un faisceau d'électrons et la surface d'un matériau. Les images se caractérisent par une grande profondeur de champ et sont riches d'information. Le tableau (3.4) rassemble les informations qu'il est possible d'obtenir sur le matériau en analysant de la nature des électrons ou du rayonnement émis depuis la surface de l'échantillon.

Electrons ou rayonnement provenant de la surface de l'échantillon	Interaction et information recueillies
Electrons secondaires	Ils sont réémis par les atomes la surface de l'échantillon suite à des interactions inélastiques. Leur intensité dépend de l'orientation des grains et renseigne sur la morphologie de la surface.
Electrons rétrodiffusés	Interaction élastique avec la surface de l'échantillon. L'intensité augmente avec le numéro atomique des éléments contenus dans l'échantillon.
Electrons Auger	Electrons issus de l'extrême surface (<1nm) et sont également caractéristique de la nature des éléments chimiques. A la différence avec les électrons rétrodiffusés, leur analyse apporte une meilleure sensibilité pour la mise en œuvre de dosage. Le détecteur est associé à spectromètre spécialement conçu.
Rayons X	L'énergie des rayons X est caractéristique de la nature des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Il est possible de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives des éléments présents.

Tableau 3.4 - Nature des particules émises lors des interactions entre photons et matière pour l'analyse de surface.

Le microscope utilisé (Gemini Ultra 55) fonctionne grâce à un canon à effet de champ dont l'accélération des électrons varie entre 200eV et 20keV. La résolution atteinte est de l'ordre de 1.7nm à 1kV et de 1.5nm à 15kV. Il est équipé de détecteur d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et d'un détecteur à rayon X pour l'analyse dispersive en énergie.

3.8.2 Spectroscopie de photoémission par rayons X

La technique spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS) est la technique la plus utilisée pour caractériser simultanément qualitativement et quantitativement la surface d'un matériau. La surface à analyser est irradiée par un faisceau de photons X, générés par une anti cathode d'aluminium, de 1487eV (0.834 nm). Lorsqu'un photon d'énergie $h\nu$ interagit de manière élastique avec un électron de valence d'énergie $E(X)$, l'énergie transportée par le photon est intégralement transmise à l'électron. L'électron ainsi éjecté de sa position X possède une énergie cinétique E_C et est qualifié de photoélectron (Fig. 3.26). L'énergie cinétique de l'électron s'écrit alors :

$$E_C(h\nu, X) = h\nu - E - \phi \quad (\text{Eq.3.29})$$

Avec ϕ , le travail de sortie du matériau. L'énergie des photons incidents doit être très grande devant l'énergie de liaison des électrons.

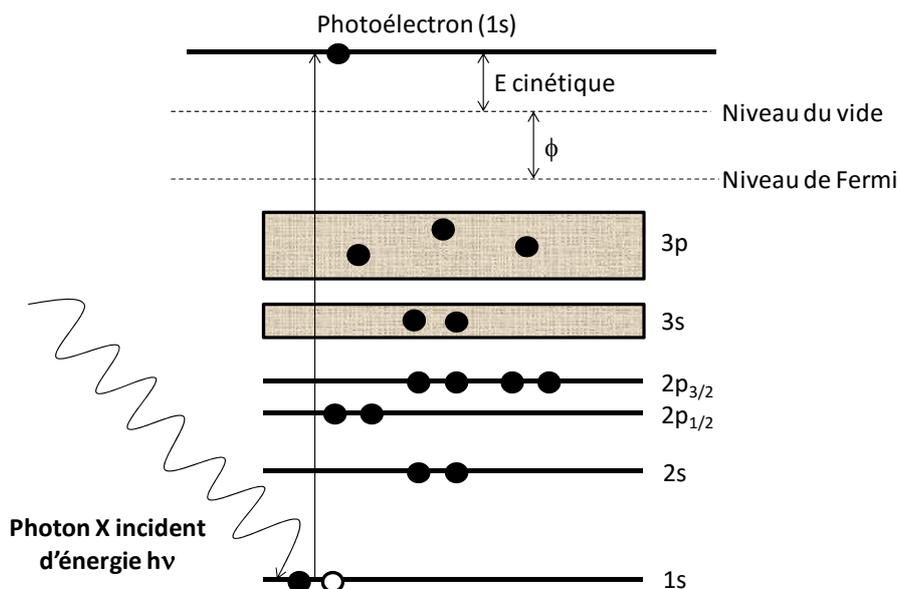


Fig. 3.26 - Diagramme d'énergie d'émission de photoélectrons dans les solides. L'électron impliqué dans le processus de photoémission est représenté par un cercle blanc.

D'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons peuvent occuper un même niveau d'énergie, si et seulement si, ils sont de spin opposé. Ainsi, cette technique d'analyse permet de différencier la nature des photoélectrons émis. L'équation (Eq. 3.29) montre que la moindre variation d'énergie E se manifeste directement dans la valeur de l'énergie cinétique. Cette variation peut être induite par tout changement de l'environnement chimique dans lequel se situe l'atome analysé. Cette technique s'applique à tous les éléments naturels de la classification périodique excepté les atomes d'hydrogène et d'hélium. La figure (3.27) montre un spectre typique dont l'abscisse des bandes représente l'énergie associée à un atome dans un environnement chimique particulier.

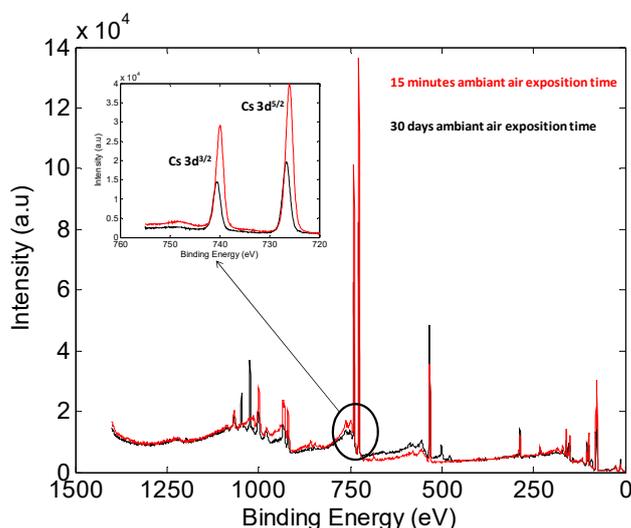


Fig. 3.27 - Acquisition d'un spectre XPS d'un film mince d'oxyde de césium avant et après une longue exposition à l'air.

Le zoom sur la bande d'énergie 3d du césium montre un décalage de l'abscisse du maximum. L'environnement chimique du césium a été modifié induisant un changement de la stœchiométrie du film mince de l'oxyde initialement formé.

3.8.3 Analyse dispersive en énergie de photon X

Cette méthode d'analyse non destructive est basée sur l'analyse du spectre de rayons X réémis par un atome excité dont le rayonnement émis est issu d'un faisceau d'électrons (Fig. 3.16). Les électrons incidents transfèrent une partie de leur énergie aux électrons des atomes de l'échantillon, et ceux-ci se trouvent temporairement élevés à un niveau d'énergie supérieur, dans un état excité. En revenant dans leur état fondamental stable, les électrons libèrent leur excès d'énergie sous forme d'un rayonnement X dont le spectre de longueur d'ondes est caractéristique des transitions des niveaux d'énergie effectuées, donc de la nature de l'élément chimique présent à la surface de l'échantillon. Le rayonnement X réémis est analysé à l'aide de détecteurs couplés à ceux du microscope électronique à balayage pour faire une cartographie de la composition chimique d'une surface.

3.9 Conclusion du chapitre

Dans une première partie, l'apport de la thermodynamique a permis dans un premier temps de dénombrer les oxydes alcalins métalliques stables dans le domaine de température compatible avec le fonctionnement du convertisseur, à savoir l'oxyde stœchiométrique, le peroxyde et le superoxyde. L'introduction des diagrammes de volatilité a permis de délimiter les domaines d'existence du peroxyde de potassium et de l'oxyde de césium stœchiométrique. Ensuite les diagrammes d'Ellingham et de stabilité apportent une réponse à la problématique de la réactivité du film mince lors de la remise à l'air, à savoir la variation de la composition de la phase solide formée en température et sous l'effet de la pression atmosphérique. Dans une seconde partie, le bâti de vide pour la synthèse de film mince d'oxyde alcalin métallique a été présenté ainsi que les différents instruments associés à la mesure du travail d'extraction. La configuration du bâti de vide présentée, possède le double avantage de pouvoir synthétiser et de caractériser directement les films minces d'oxydes alcalin métalliques dans les mêmes conditions de vide. La mesure du travail de sortie s'effectue par les techniques basées sur l'émission thermoélectronique, l'effet photoélectrique et différence de potentiel de contact. Dans une dernière partie, les techniques de caractérisation de surface ont été présentées dans le but de connaître la composition chimique du film mince après une courte et une longue exposition à l'air. Ces analyses complémentaires vont permettre de connaître la composition chimique du film mince obtenu pour des conditions de synthèse donnée et de la comparer avec celle prévue par l'étude thermodynamique effectuée préalablement.

« Il y a deux résultats possibles : si le premier confirme l'hypothèse, il s'agit d'une mesure. Si le second est contraire à l'hypothèse, il s'agit d'une découverte »



Enrico Fermi

Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation de films minces d'oxydes alcalins métalliques

4.1	INTRODUCTION	115
4.2	SYNTHESE D'UN FILM MINCE D'OXYDE DE POTASSIUM : EXTRACTION DU TRAVAIL DE SORTIE ET CARACTERISATION CHIMIQUE	115
4.2.1	<i>Conditions de synthèse de l'oxyde de potassium</i>	115
4.2.2	<i>Extraction du travail de sortie de l'oxyde de potassium.....</i>	116
4.2.3	<i>Caractérisations morphologique et chimique du film mince d'oxyde de potassium</i>	122
4.3	SYNTHESE D'UN FILM MINCE D'OXYDE DE CESIUM : EXTRACTION DU TRAVAIL DE SORTIE ET CARACTERISATION CHIMIQUE... ..	128
4.3.1	<i>Conditions de synthèse de l'oxyde de césium.....</i>	128
4.3.2	<i>Durabilité d'un film mince d'oxyde de césium dans le vide.....</i>	128
4.3.3	<i>Extraction du travail de sortie de l'oxyde césium.....</i>	133
4.3.4	<i>Caractérisations morphologique et chimique du film mince d'oxyde de césium.....</i>	147
4.4	INFLUENCE DU NETTOYAGE CHIMIQUE SUR LA DIFFERENCE DE POTENTIEL DE CONTACT	152
4.4.1	<i>Surface de silicium (100) exempte de tout traitement</i>	154
4.4.2	<i>Surface de silicium (100) oxydée par un mélange d'acide sulfurique - eau oxygénée.....</i>	154
4.4.3	<i>Surface de silicium (100) hydrogénée par un bain d'acide fluorhydrique</i>	156
4.4.4	<i>Discussions</i>	157
4.5	CONCLUSION DU CHAPITRE	159

4.1 Introduction

Ce chapitre présente la méthodologie pour la réalisation de films minces d'oxydes métalliques d'alcalins sur substrat de silicium cristallin orienté (100). La première et la deuxième partie présentent respectivement le protocole de synthèse par CVD de l'oxyde de potassium et l'oxyde de césium. Pour chacun des oxydes obtenus, le travail de sortie est mesuré dans les mêmes conditions de vide, à partir de l'effet photoélectrique, l'émission thermoélectronique et la différence de potentiel de contact. Ensuite sont révélées les caractéristiques courant/tension d'un convertisseur thermoélectronique dont l'électrode chaude est représentée par le film mince d'oxyde alcalin métallique synthétisé et l'électrode froide par la sonde en acier inoxydable. De ces caractéristiques, la puissance électrique générée est déterminée en fonction de la température et de la distance entre l'électrode chaude et l'électrode froide. Après l'étude des propriétés électriques, on s'intéresse aux caractérisations morphologique et chimique par microscopie électronique et spectroscopie de photons X qui s'effectuent uniquement dans leurs enceintes respectives nécessitant la remise à l'air de l'échantillon. Pour terminer, la dernière partie présente une ouverture et met en avant l'influence du nettoyage chimique en surface de silicium sur la mesure de la différence de potentiel de contact. Pour un niveau de dopage et un protocole de nettoyage chimique de surface donnés, la différence de potentiel de contact est mesurée et ensuite corrélée à la nature de dipôles induits par la présence d'adsorbats, à leur concentration et à leur moment dipolaire.

4.2 Synthèse d'un film mince d'oxyde de potassium : extraction du travail de sortie et caractérisation chimique

Le dépôt de l'oxyde de potassium est réalisé sur un substrat de silicium, fortement dopé au phosphore ($0.02 - 0.04 \Omega \cdot \text{cm}$) nettoyé successivement par un mélange acide sulfurique/ eau oxygénée durant 10 minutes et rincé à l'eau distillée. Ensuite, le substrat est immergé dans un bain d'acide fluorhydrique pendant 1 minute, puis rincé à l'eau distillée pendant la même durée. La surface de silicium est alors hydrophobe et possède une majorité de liaisons hydrogène. La synthèse du film mince est réalisée par CVD. Dans les mêmes conditions de vide, le travail de sortie de l'échantillon est mesuré par effet photoélectrique, émission thermoélectronique et différence de potentiel de contact. Le travail de sortie est déterminé de manière absolue par effet photoélectrique. Pour procéder à l'analyse chimique, le film mince est exposé à l'air puis observé au microscope électronique à balayage. Sa stœchiométrie est déterminée par spectroscopie de photons X.

4.2.1 Conditions de synthèse de l'oxyde de potassium

L'évaporation du potassium s'effectue en faisant passer un courant d'intensité 7.5A dans la cartouche qui contient le métal alcalin, au sein d'une atmosphère oxydante. La pression de dioxygène est maintenue à $4 \cdot 10^{-7}$ mbar.

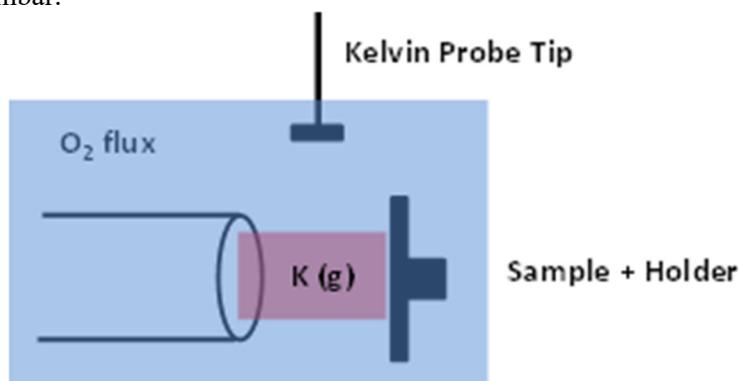


Fig. 4.1 - Représentation schématique du principe de dépôt de l'oxyde de potassium par CVD.

La durée du dépôt est de 30 minutes. La figure (4.1) montre le schéma de principe de la réalisation du film mince. Le porte échantillon est incliné à 90° devant le flux de potassium gazeux afin

d'homogénéiser la surface de dépôt. Pour minimiser le risque de contamination de la sonde, la pression d'oxygène est au minimum de 4 fois plus élevée que la pression de potassium afin de limiter la condensation d'atomes de potassium sur la sonde.

4.2.2 Extraction du travail de sortie de l'oxyde de potassium

A partir de l'effet photoélectrique, la première valeur du travail de sortie du film mince d'oxyde de potassium est mesurée. La figure (4.2) montre que le seuil d'émission de photocourant, à tension de sonde fixée à 10V et en balayage en énergie de photons, se situe à 1.682eV, égale au travail de sortie du film mince réalisé. Le diagramme de bande inséré dans la figure illustre le fait qu'il est nécessaire de travailler à tension de sonde positive et suffisamment élevée pour favoriser la détection de photocourant. Pour comparaison, le travail de sortie du potassium massif est de 2.300eV, soit une différence de 0.618eV. Cette différence nous renseigne sur la réactivité de l'oxygène avec le potassium, un oxyde a été formé.

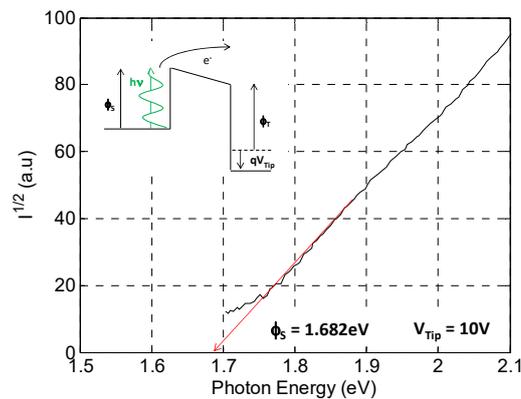


Fig. 4.2 - Acquisition du photocourant en mode spectromètre pour la mesure du travail de sortie de l'oxyde de potassium.

A l'aide de la même technique, le travail de sortie de la sonde est déterminé à énergie de photons fixe en faisant varier la tension qui lui est appliquée. La tension associée au seuil d'émission de photocourant, notée V_{seuil} (V_{onset}), est relevée pour chaque énergie de photons, supérieure au travail de sortie de l'oxyde de potassium. La figure (4.3) montre les caractéristiques courant/tension, pour les longueurs d'onde comprises entre 430 et 600nm, en fonction de la tension appliquée à la sonde. La figure (4.4) est une représentation de la tension de seuil d'émission de photocourant en fonction de la longueur d'onde à partir de laquelle la tension a été déterminée. A tension nulle, l'énergie des photons incidents est égale au travail de sortie de la sonde.

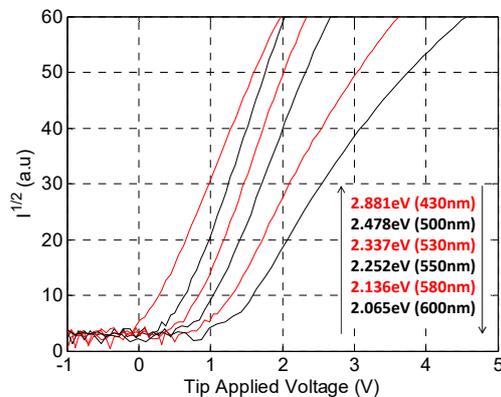


Fig. 4.3 - Caractéristique I/V à longueur d'onde fixe pour la détermination de la tension seuil d'émission de photocourant.

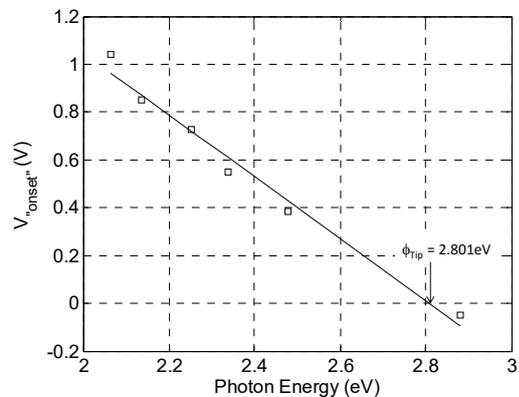


Fig. 4.4 - Représentation de la tension seuil en fonction de l'énergie des photons incidents. A tension de seuil nulle, l'énergie des photons est égale au travail de sortie de la sonde.

Dans ces conditions, le travail de sortie de la sonde est estimé à 2.801eV. La sonde est en acier inoxydable (type 304), matériau métallique par nature ayant un travail de sortie environ égal à 4.3eV [WIL66]. La sonde a probablement été contaminée pendant le dépôt. Les valeurs de travaux de sortie de l'échantillon et de la sonde sont soustraites et la valeur obtenue va être comparée à la différence de potentiel de contact mesurée par la méthode de Kelvin. La différence de potentiel de contact donne une mesure relative du travail de sortie entre celui de l'oxyde de potassium et celui de la sonde. La mesure a été effectuée avant dépôt sur silicium hydrogéné puis, après dépôt, sur l'oxyde de potassium. La figure (4.5) montre une variation de CPD égale à 1.887V entre le silicium hydrogéné et l'oxyde de potassium.

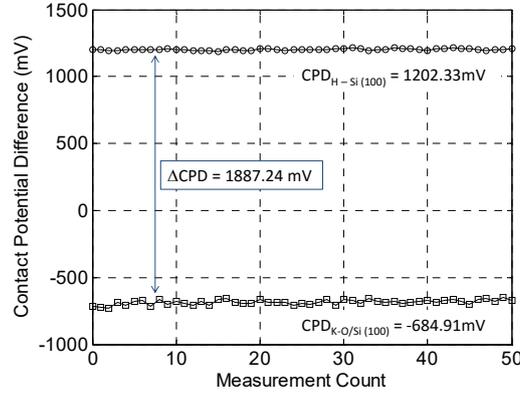


Fig. 4.5 - Mesure relative du travail de sortie avant et après dépôt de l'oxyde de potassium.

Le tableau (4.1) rassemble les valeurs de travaux de sortie, obtenues par effet photoélectrique et différence de potentiel de contact pour le film mince d'oxyde de potassium et la sonde. Le silicium hydrogéné possède un travail de sortie environ égal à 3.7eV [THI12]. Cette énergie est trop élevée et se situe hors domaine du monochromateur. Il n'est pas possible de mesurer le travail de sortie du silicium par effet photoélectrique mais seulement par différence de potentiel de contact.

	ϕ (eV)	$\phi_{S,h\nu} - \phi_{T,h\nu}$ (eV)	CPD (V)
K-O/Si(100)	1.682	-1.119	-0.6849
Sonde	2.801		
H-Si(100)	(-)	(-)	1.202

Tableau 4.1 - Comparaison des valeurs de travaux de sortie déterminées par effet photoélectrique et différence de potentiel de contact pour le silicium hydrogéné, l'oxyde de potassium et la sonde.

Le résultat de la soustraction des travaux de sortie déterminés de manière absolue par effet photoélectrique ($\phi_{S,h\nu} - \phi_{T,h\nu}$) est élevé devant la différence de potentiel de contact (CPD). Cet écart peut provenir d'une inhomogénéité au sein du film mince déposé et de la différence de la taille de la zone analysée pendant la mesure du travail de sortie. Le travail de sortie du silicium hydrogéné est estimé à 4.003eV, valeur estimée à partir de la mesure du travail de sortie de la sonde obtenue par effet photoélectrique et de la différence de potentiel de contact. Cette valeur est comprise dans l'intervalle [3.7eV – 4.17eV] comparable au travail d'extraction du silicium dopé n. La première valeur correspond à du silicium dont chaque atome de surface est lié avec un atome d'hydrogène. La seconde valeur correspond au travail de sortie d'un silicium dont la surface ne présente aucune terminaison et le niveau de dopage gouverne la valeur du travail d'extraction. L'écart est seulement dû à une variation de densité d'atomes d'hydrogènes en surface.

4.2.2.1 Mesure du travail de sortie par émission thermoélectronique

L'oxyde de potassium est chauffé de manière radiative dans le domaine de température [470°C – 550°C] pour la détermination du travail de sortie par émission thermoélectronique. La sonde est positionnée à environ 3 cm au-dessus de l'échantillon afin de ne pas saturer le détecteur. Cette configuration constitue en elle-même un convertisseur d'énergie thermoélectronique, dont l'électrode chaude est représentée par l'oxyde de potassium et l'électrode froide par la sonde. Le chauffage est réalisé à deux reprises à

environ 24 heures d'intervalle. La densité de courant, exprimée en $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, est le résultat de la conversion du signal mesuré par la sonde à l'aide du convertisseur courant/tension d'impédance $10^7\Omega$ (Fig. 3.22). La tension mesurée est convertie en courant puis ramenée à une densité de courant en faisant intervenir le diamètre de la sonde, égal à 2 mm. Une tension de 10V mesurée correspond à un courant de 100 nA soit une densité de courant de $3.2\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

- Premier essai en température dans le domaine [470°C – 550°C]

A partir de 470°C, par pas de 10°C jusqu'à 530°C, la caractéristique isotherme densité de courant/tension est mesurée entre -10V et 10V. L'ensemble des courbes est montré sur la figure (4.6) en échelle logarithmique. À 10V, le régime de saturation est supposé atteint et la densité de courant mesurée devient indépendante de la tension appliquée à la sonde et n'augmente qu'avec la température. Afin de déterminer la nature du courant mesuré, la caractéristique d'Arrhenius est tracée en régime supposé à saturation.

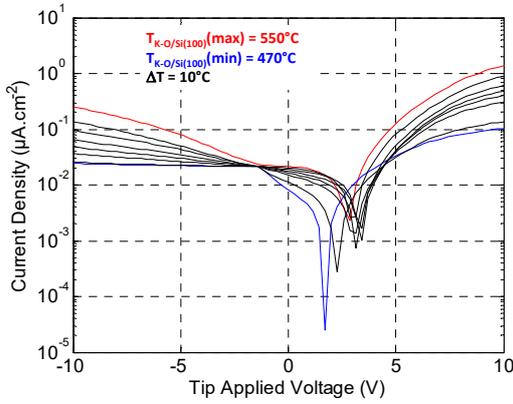


Fig. 4.6 - Caractéristique densité de courant/tension en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [470°C – 550°C] lors du premier essai.

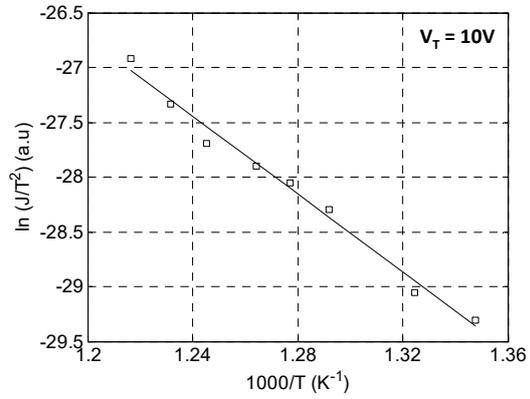


Fig. 4.7 - Représentation d'Arrhenius du courant de saturation en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [470°C – 550°C].

La figure (4.6) montre effectivement un courant mesuré pour les tensions de sonde négatives, ce qui signifie que des électrons sont émis depuis la sonde vers l'échantillon. Pour des tensions positives, les électrons sont émis depuis l'échantillon vers la sonde. La figure (4.7) montre une droite vérifiant la loi de Richardson Dushman. En régime de saturation, l'expression de la densité de courant thermoélectronique, présentée au chapitre 2, est donnée ici pour rappel :

$$J_{sat} = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

L'expression du travail de sortie déduite de (Eq. 4.1), est donné par :

$$\phi_{K-O} = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{J_{sat}}\right) \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Le travail de sortie du film mince d'oxyde de potassium est extrait à partir de la représentation d'Arrhenius (Fig. 4.7) et est égal à 1.53eV. La configuration, permettant la mesure du travail de sortie par émission thermoélectronique, s'assimile à un convertisseur d'énergie à gap centimétrique. Il a été détaillé au chapitre 1 que la tension en boucle ouverte ou tension d'annulation de courant, notée V_{OL} , est un paramètre physique caractéristique d'un convertisseur d'énergie thermoélectronique. L'expression de la tension en circuit ouvert s'exprime en fonction des températures du film mince déposé (assimilé comme étant une électrode chaude, T_S) et de la sonde (considéré comme étant l'électrode froide, T_T) et ne dépend que du travail de sortie de la sonde, ϕ_T .

Elle est rappelée ici par l'équation :

$$V_{OL} = \frac{2k_B T_S}{q} \ln \frac{T_S}{T_T} + \phi_T \left(\frac{T_S}{T_T} - 1 \right) \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Sur la figure (4.6), sont relevées les valeurs de tensions pour lesquelles le courant s'annule et vont être utilisées par la suite pour donner un encadrement de la température de la sonde à partir de l'équation (Eq.4.3). L'encadrement de la température de la sonde est conditionné par le pas de mesure de la tension V_{OL} . La borne inférieure est associée à la valeur de la tension qui précède la tension d'annulation de courant. La borne supérieure est la valeur de la tension qui suit la tension d'annulation de courant. Il s'agit d'une méthode permettant de déduire indirectement la température de la sonde.

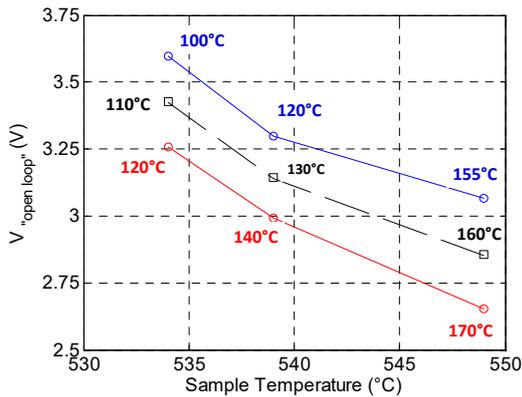


Fig. 4.8 - Tension d'annulation du courant en fonction de la température de l'échantillon. Un encadrement de la température de la sonde est aussi représenté.

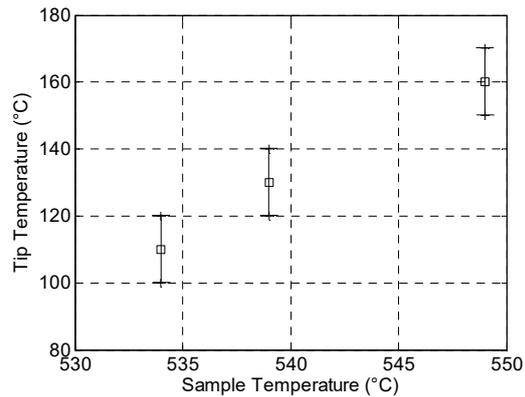


Fig. 4.9 - Représentation de la température de la sonde en fonction de la température de l'échantillon.

La figure (4.8) montre l'encadrement de la température de la sonde effectué à partir des valeurs mesurées de tension d'annulation de courant. L'estimation de cette température a été réalisée numériquement à partir de (Eq. 4.3). Tous les autres paramètres sont connus. Le marqueur carré correspond à la mesure de V_{OL} . La courbe, représentée en pointillé et qui passe par tout marqueur carré, correspond à la valeur calculée de V_{OL} pour laquelle une température de sonde vérifie (Eq. 4.3).

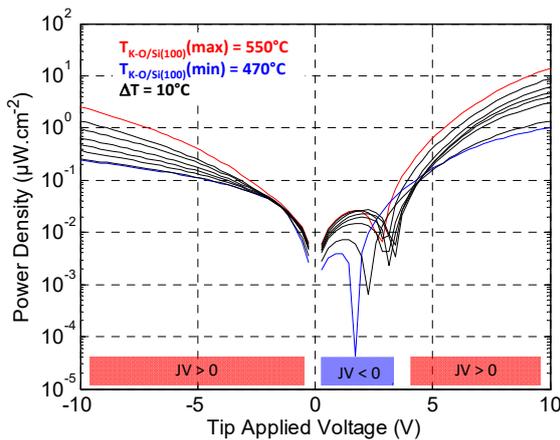


Fig. 4.10 - Caractéristique densité de puissance/tension en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [470°C – 550°C].

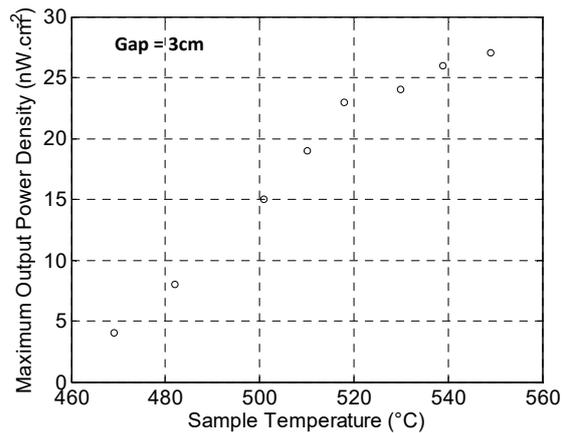


Fig. 4.11 - Maximum de puissance électrique générée en fonction de la température du film mince de l'oxyde de potassium. La distance entre le film mince et la sonde et maintenue à 3cm.

La figure (4.9) montre le fait que la sonde est loin d'être à température ambiante et que des électrons peuvent être extraits de la sonde par émission thermoélectronique. Ensuite, afin de savoir si de la puissance électrique est générée, la densité de puissance en fonction de la tension appliquée à la sonde est calculée. La densité de puissance est représentée sur la figure (4.10) pour le domaine de température [470°C-550°C]. La caractéristique courant/tension montre deux régimes de fonctionnement. Le premier

correspond au produit positif densité de courant/tension associée à la dissipation de puissance. Le second régime est associé au produit négatif densité de courant tension qui met en avant le mode générateur du convertisseur. Le tableau (4.2) rassemble l'ensemble des valeurs de puissance maximale générée avec la température de l'échantillon et la tension associée. La figure (4.11) montre une représentation de la puissance électrique générée lors du chauffage en fonction de la température du film mince, à position de sonde fixée.

Température de l'échantillon (°C)	Tension à puissance maximale en mode générateur (V)	Densité de puissance maximale en mode générateur (nW.cm ⁻²)
470	0.857	4
480	1.143	8
500	1.714	15
510	2.000	19
520	2.000	23
530	2.024	24
540	2.099	26
550	2.286	27

Tableau 4.2 - Tension et densité de puissance maximale relevées en fonction de la largeur du gap conditionnée par la distance échantillon sonde.

La puissance générée est comprise entre 4 et 27 nanowatts pour le domaine de température [470°C-550°C]. Une nouvelle campagne de mesure du travail de sortie est réalisée à commencer par la différence de potentiel de contact qui est égale à -0.470V. Ensuite l'oxyde de potassium est éclairé en lumière blanche pour déterminer le travail de sortie du film mince grâce à l'effet photoélectrique : aucun photocourant n'est détecté. Bien que la valeur du travail de sortie du film mince soit a priori mesurable, aucun photocourant n'est mesuré, il n'est pas possible de mesurer le travail de sortie à partir de l'effet photoélectrique. Un nouvel essai en température est réalisé afin d'extraire le travail de sortie à partir de la caractéristique d'Arrhenius.

- Second essai en température dans le domaine [470°C – 540°C]

Un deuxième essai est réalisé afin de savoir si des changements, au sein du matériau, ont eu lieu durant la première campagne de mesure en température. Si c'est le cas, une valeur différente de travail de sortie est attendue. Le domaine de température est maintenant réduit à [470°C-540°C] du fait que la tension nominale se situe hors du domaine de tension à disposition.

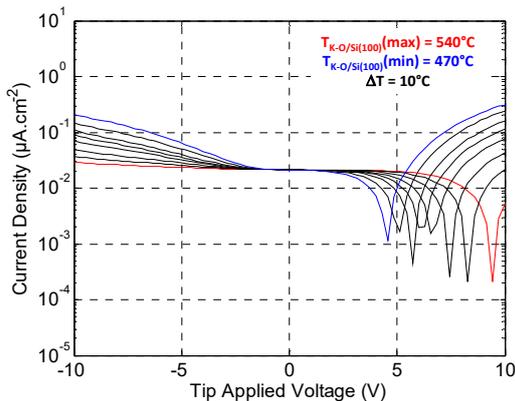


Fig. 4.12 - Caractéristique densité de courant/tension en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [470°C – 540°C] lors du deuxième essai.

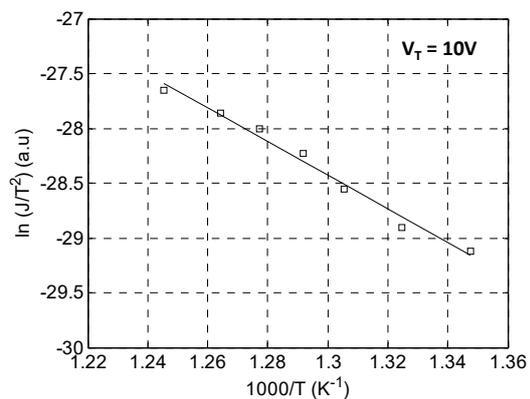


Fig. 4.13 - Caractéristique d'Arrhenius du courant de saturation en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [470°C – 540°C]. Le travail de sortie est de 1.77eV.

A partir du courant thermo émis relevé à 10V sur la figure (4.12), supposé en régime de saturation, le travail de sortie de l'échantillon est déterminé à partir de la caractéristique d'Arrhenius représentée

figure (4.13). Le travail de sortie de l'oxyde de potassium, lors du deuxième essai en température, est de 1.77eV. Cette valeur est plus élevée que lors du premier essai mais n'est pas compatible avec celle calculée à partir de la différence de potentiel de contact. La représentation graphique de la densité de puissance en fonction de la tension, sur la figure (4.14), montre à nouveau deux régimes de fonctionnement. Les valeurs de la puissance maximale générée en fonction de la température sont rassemblées dans le tableau (4.3) et comparées avec celles obtenues lors du premier essai.

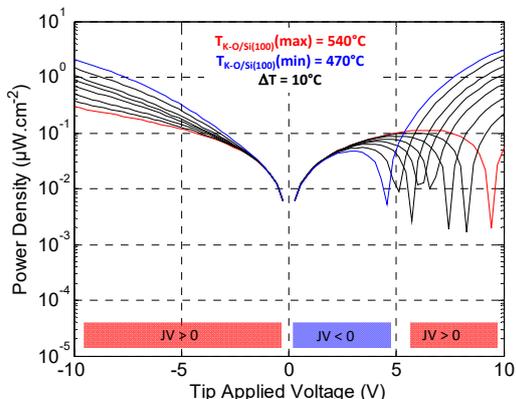


Fig. 4.14 - Caractéristique densité de puissance tension en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [470°C – 530°C].

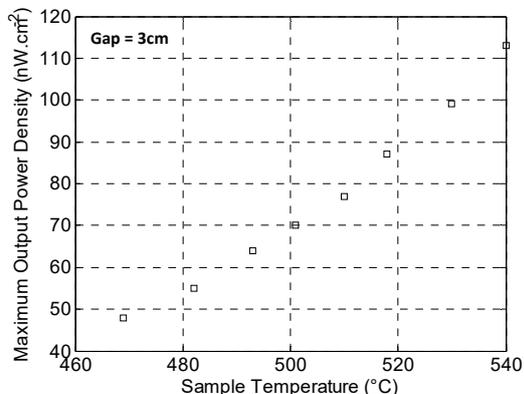


Fig. 4.15 - Caractéristique maximum de la densité de puissance générée en fonction de la température de l'échantillon, la distance est fixée à 3cm.

Lors du deuxième essai la puissance générée maximale est atteinte dès 530°C au lieu de 550°C lors du premier essai. Le tableau (4.3) rassemble les valeurs de puissance maximale générée avec la température. Il s'avère ici que les valeurs de puissance relevées sont nettement supérieures que lors du premier essai et dans le même domaine de température.

Température de l'échantillon (°C)	Tension à puissance maximale en mode générateur (V)	Densité de puissance maximale en mode générateur (nW.cm ⁻²)
470	2.857	48
480	3.429	55
490	3.714	64
500	4.000	70
510	4.571	77
520	5.143	87
530	5.714	99
540	6.571	113

Tableau 4.3 - Tension et densité de puissance maximale relevées en fonction de la largeur du gap conditionnée par la distance échantillon sonde.

Après lecture du tableau (4.4), le travail de sortie de l'oxyde de potassium synthétisé ($\approx 1.53\text{eV}$) reste relativement faible devant celui du potassium élémentaire (2.30eV). La mesure absolue du travail de sortie à partir de l'effet photoélectrique est la technique de mesure ayant la plus grande résolution de mesure mais nécessite d'avoir un film de bonne qualité pour la détection de photocourant. Après chauffage et malgré un faible travail de sortie mesuré par émission thermoélectronique, la mesure du travail de sortie par effet photoélectrique n'est plus réalisable.

Technique de mesure	$\phi_{\text{K-O/Si}(100)}$ (eV)	ϕ_{T} (eV)	CPD (V)	$\phi_{\text{K-O/Si}(100)} - \phi_{\text{T}}$ (eV)
Effet photoélectrique	1.682	2.801	-0.6849	-1.119
Emission thermoélectronique (1 ^{er} essai)	1.53	(-)	-0.4734	-1.271
Emission thermoélectronique (2 ^{ème} essai)	1.77	(-)	-0.1105	-1.031

Tableau 4.4 - Comparaison des valeurs de travail de sortie déterminée à température ambiante et en température à partir de l'effet photoélectrique, l'émission thermoélectronique et la différence de potentiel de contact.

L'acquisition de courbe isotherme densité de courant en fonction de la tension permet d'extraire le travail de sortie de l'oxyde de potassium en faisant l'hypothèse que le régime de saturation est atteint. La différence d'énergie mesurée suite aux chauffages successifs du film mince peut s'expliquer par un effet de relaxation de contraintes au sein de l'oxyde de potassium et par une croissance préférentielle de grain d'un oxyde par rapport à un autre. Le calcul de la densité de puissance permet de distinguer les modes de fonctionnement du convertisseur, dont l'électrode chaude est le film mince d'oxyde de potassium et l'électrode froide la sonde. La procédure a été réalisée à deux reprises, les modes dissipateur et générateur ont été observés et le maximum de puissance générée a été relevé en fonction de la température du film mince. Lors du premier essai, le maximum de puissance générée a été de $27 \text{ nW} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 550°C pour un travail de sortie de de l'oxyde de potassium 1.53 eV . Ensuite, un deuxième essai en température a été réalisé de la température ambiante jusqu'à 540°C . Le travail de sortie extrait est égal 1.77 eV associé à un maximum de puissance électrique utile générée de $113 \text{ nW} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 540°C . Au-delà de cette température, le maximum de puissance n'est pas visible dans le domaine de tension qui est à disposition. L'écart de $88 \text{ nW} \cdot \text{cm}^{-2}$ mesuré lors des deux essais à 540°C peut s'expliquer de part un changement au sein du film mince d'oxyde de potassium. En effet, le premier chauffage aurait permis la croissance de grain aux meilleures propriétés thermoélectroniques permettant, lors du second chauffage, la génération d'une puissance électrique bien plus importante. La partie qui suit va donner de nouvelles informations quant à la morphologie et la stœchiométrie de l'oxyde de potassium déposé.

4.2.3 Caractérisations morphologique et chimique du film mince d'oxyde de potassium

Pour connaître la nature de l'oxyde de potassium synthétisé et ainsi attribuer les valeurs du travail de sortie mesurées à partir des différentes techniques présentées, une analyse chimique est réalisée sur le film mince. La remise à l'air de l'échantillon est indispensable. Même si le temps de transfert est relativement court, l'échantillon est sujet à des réactions en surface. Une micrographie de l'oxyde de potassium est d'abord obtenue par microscopie électronique à balayage, associée à une analyse dispersive en énergie pour obtenir une cartographie des éléments présents. Ensuite, pour déterminer la nature de l'oxyde de potassium synthétisé, une analyse par spectroscopie de photon X (XPS) est effectuée.

4.2.3.1 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

Après toute caractérisation électrique, le film mince est remis à l'air et immédiatement inséré dans microscope électronique afin de réduire les phénomènes de désorption et d'oxydation en surface. Les micrographies représentées figure (4.16) et (4.17) montrent le film mince d'oxyde de potassium observé sous différents angles. Elles présentent des stries orientées aléatoirement et de dimensions comprises entre 200 nm et $100 \mu\text{m}$.

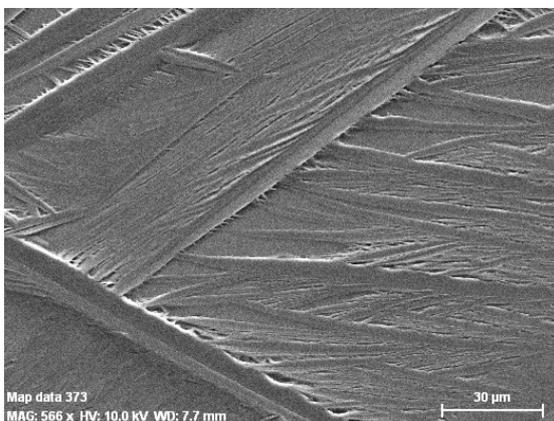


Fig. 4.16 - Micrographie électronique de l'oxyde de potassium avec un effet de relief en surface.

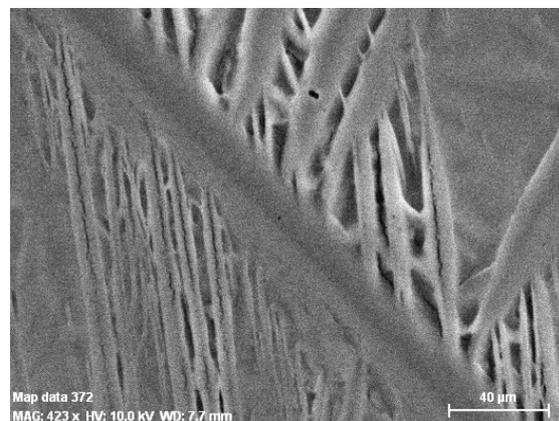


Fig. 4.17 - Micrographie électronique de l'oxyde de potassium montrant une zone striée.

Sur les mêmes zones, une analyse dispersive en énergie est réalisée afin d'identifier les éléments présents au sein du film mince et de regarder leur répartition. Les figures (4.18) et (4.19) montrent la présence simultanée de potassium et d'oxygène uniquement le long des stries laissant apparaître une surface importante de silicium non recouverte.

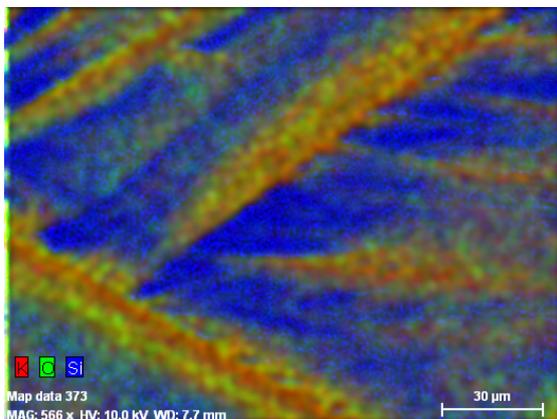


Fig. 4.18 - Cartographie élémentaire obtenue par analyse dispersive en énergie de la zone représentée sur la figure (4.16).

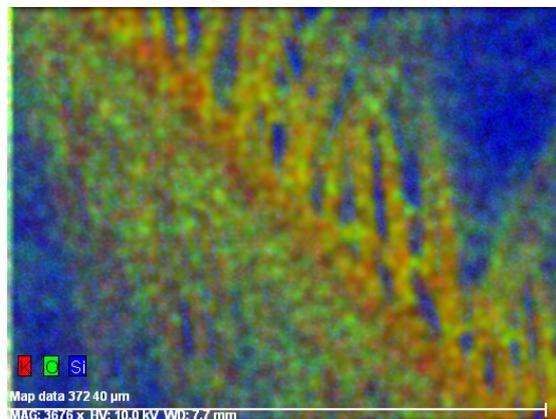


Fig. 4.19 - Cartographie élémentaire obtenue par analyse dispersive en énergie de la zone représentée sur la figure (4.17).

Une nouvelle micrographie est réalisée sur le même échantillon, après que celui-ci ait été stocké 30 jours dans une enceinte à flux d'azote.

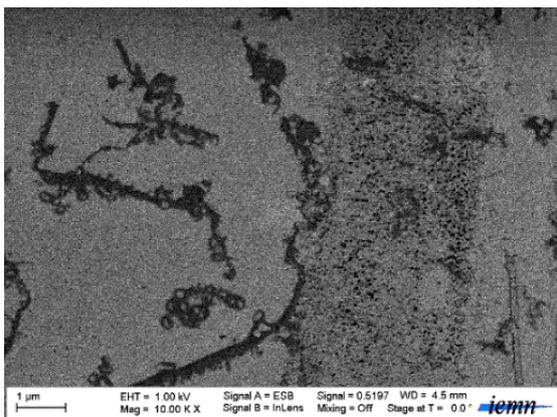


Fig. 4.20 - Micrographie du film mince d'oxyde de potassium après exposition à l'air et grossi 1000 fois.

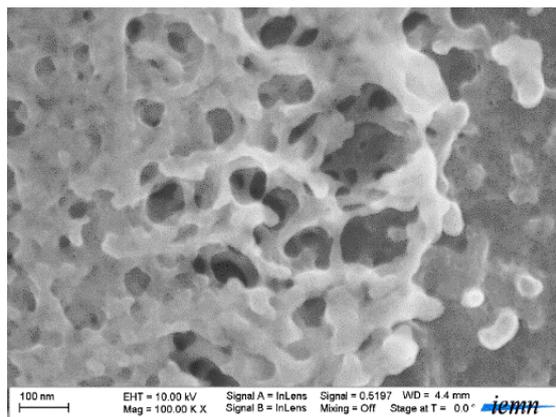


Fig. 4.21 - Agrandissement de la zone poreuse du film mince.

La micrographie représentée sur la figure (4.20) montre une meilleure répartition de l'oxyde de potassium sur la surface du silicium. Un agrandissement de la partie poreuse représenté figure (4.21) montre des grains de diamètre moyen 50nm. L'inhomogénéité du film mince déposé ne permet pas, à l'aide de l'analyse dispersive en énergie, d'estimer les concentrations respectives du potassium et de l'oxygène pour établir la stœchiométrie de l'oxyde de potassium synthétisé. La technique de spectroscopie de photons X est utilisée pour suivre l'évolution de la stœchiométrie du film mince en fonction du temps d'exposition à l'air.

4.2.3.2 Caractérisations chimiques par spectroscopie de photons X

Les mesures UPS et XPS s'effectuent dans une enceinte indépendante nécessitant la remise à l'air de l'échantillon. Deux échantillons sont préparés afin de suivre l'évolution de la composition du film mince d'oxyde de potassium avec l'oxygène à pression atmosphérique. Deux analyses ont été réalisées : un premier échantillon, directement après dépôt, a été introduit dans l'enceinte d'analyse chimique pour l'étude de la réactivité avec l'oxygène pour une courte exposition. Un autre échantillon a été stocké dans une enceinte sous flux d'azote pendant une longue durée (30journs) ensuite l'analyse a été effectuée.

L'analyse par photons UV correspond à une analyse spectroscopique de la bande de valence et donne les différents états électroniques que peut avoir un atome donné dans un environnement chimique déterminé. La figure (4.22) représente le spectre de la bande de valence de l'oxyde de potassium, avant et après une longue exposition à l'air. L'échantillon étant peu exposé à l'air présente les énergies 2.7eV, 3.9eV, 7.1eV et 8.7eV correspondant à la signature de l'oxygène (O_2^-) en environnement superoxyde [WU99]. L'énergie associée à l'abscisse du dernier maximum est égale à 11.9eV et est associée à la présence du potassium ionisé (K^+) [ZHU08]. Le film mince réalisé semble être un superoxyde de potassium de formule brute KO_2 . Pour un temps plus long d'exposition à l'air, seules les énergies 3.9eV et 7.4eV ont été mesurées. Il s'agit également du superoxyde de potassium [LAM95].

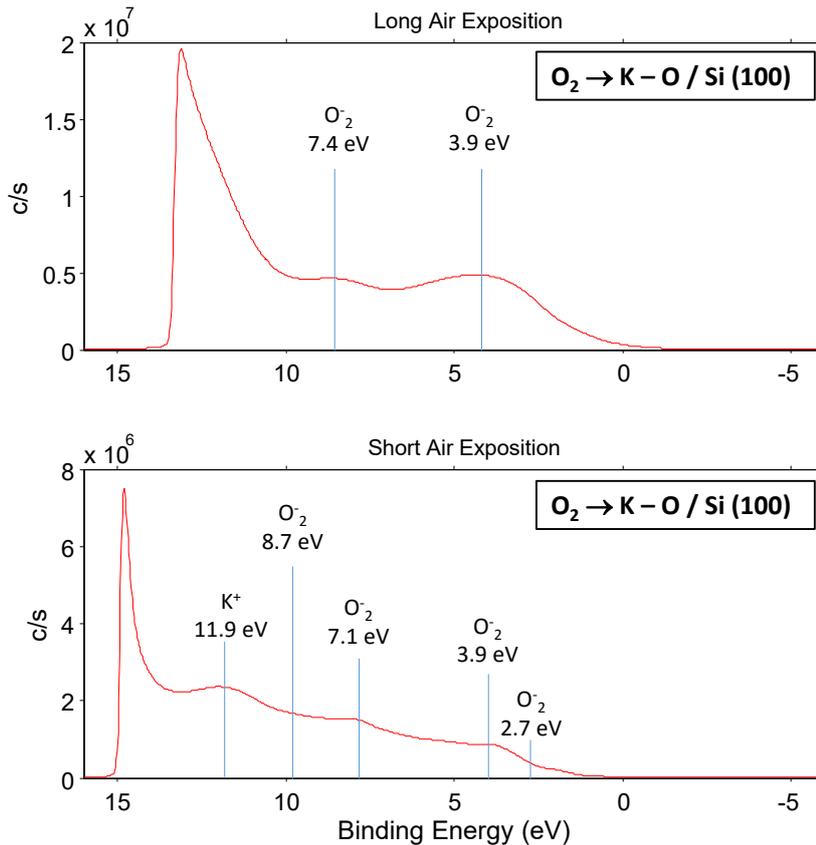


Fig. 4.22 - Analyse spectroscopique de la bande de valence de l'oxyde de potassium avant et après une longue exposition à l'air.

Les premiers résultats issus de la spectroscopie de la bande de valence nécessitent d'être confirmés par une analyse des électrons de cœur de tous les éléments présents au sein du film mince, à savoir le potassium et l'oxygène. L'étude, plus approfondie, s'intéresse aux énergies 2p du potassium, 1s de l'oxygène et 2p du silicium. Pour chaque élément est mesurée l'énergie qui lui correspond en fonction du temps d'exposition à l'air. Les valeurs sont comparées avec celles de la littérature afin d'identifier les espèces présentes et la manière dont elles sont liées entre-elles.

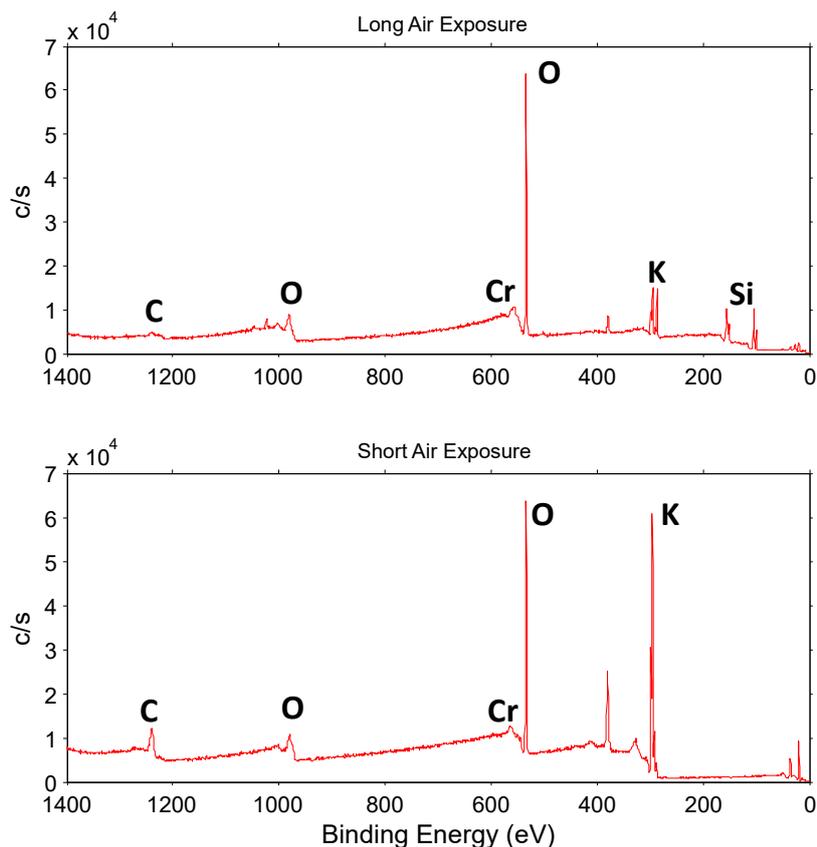


Fig. 4.23 - Acquisition complète du spectre et identification des éléments chimiques présents au sein du film mince de l'oxyde de potassium tenant compte du temps d'exposition à l'air.

La figure (4.23) montre l'analyse spectroscopique globale du film mince d'oxyde de potassium en fonction du temps d'exposition à l'air et montre la présence des éléments attendus. Les éléments majeurs identifiés sont le potassium et l'oxygène présents en grande quantité. Le carbone et le chrome ne laissent apparaître que des pics de très faible intensité et ne seront pas considérés dans la suite de l'analyse. De cette figure, il est dans un premier temps remarquable que lors d'une courte exposition à l'air, le potassium et l'oxygène présentent deux pics intenses laissant le silicium dans le bruit de fond. Il semblerait que la surface de silicium sur laquelle le film mince a été déposé soit totalement recouverte. Après un temps d'exposition à l'air plus conséquent, le pic de potassium est bien moins intense et les pics du silicium se distinguent alors du bruit de fond.

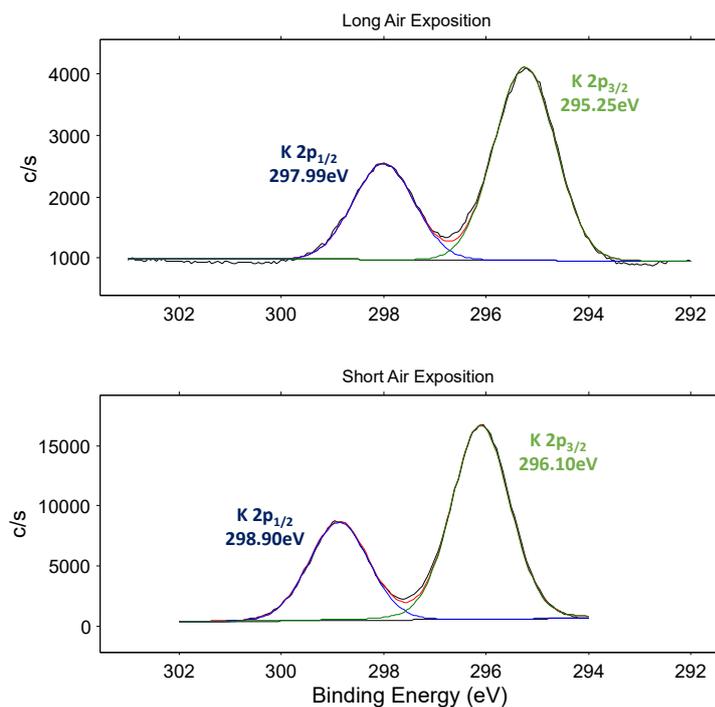


Fig. 4.24 - Décalage spectral de la bande 2p du potassium en fonction de l'exposition à l'air.

La figure (4.24) révèle les énergies de liaisons $2p_{1/2}$ à 298eV et $2p_{3/2}$ à 295eV, signatures chimiques de la présence du potassium. Les bandes en énergie les plus intenses correspondent au faible temps d'exposition à l'air. Au cours du temps, le potassium disparaît au profit de l'oxygène.

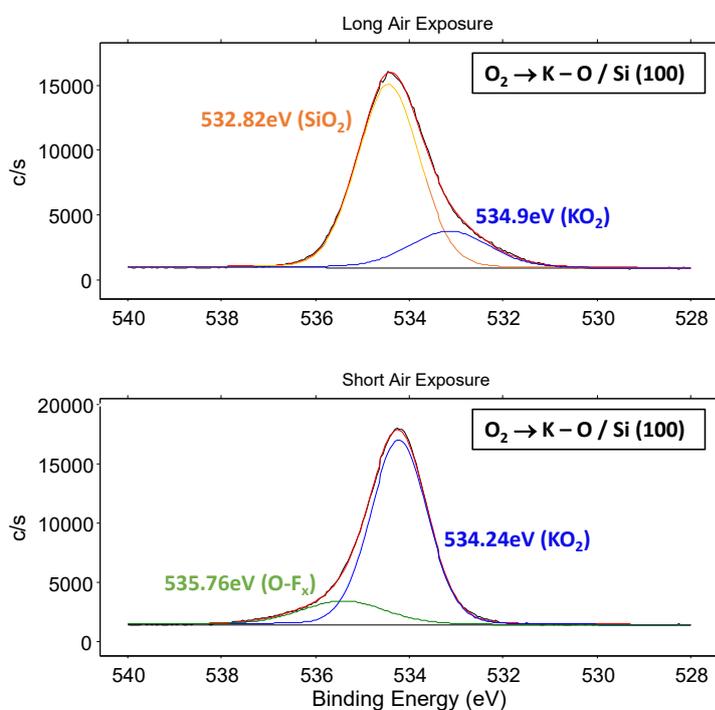


Fig. 4.25 - Effet de l'oxydation de l'oxyde de potassium sur l'énergie 1s de l'oxygène en fonction du temps d'exposition à l'air.

La figure (4.25) renseigne sur l'énergie 1s de l'oxygène, lors d'un court et long temps d'exposition à l'air. Après un court temps d'exposition, le spectre révèle la présence de deux bandes. La moins intense fait référence à une liaison du type (O-F_x) à 535eV issue du nettoyage préliminaire de surface effectué à l'aide de l'acide fluorhydrique [xps simplifié]. La bande la plus intense montre la présence de l'oxygène (O₂) en environnement superoxyde à 534eV [KRI14]. Après un long temps d'exposition à l'air, le superoxyde de potassium (534.9eV) disparaît au profit de l'oxyde de silicium (532.8eV). A comparaison, le silicium, matériau constitutif du substrat, n'a pas été détecté sur l'échantillon ayant subi une courte exposition à l'air. Le dépôt est suffisamment épais et fait obstacle à la détection. La figure (4.26) montre seulement la présence de silicium sur l'échantillon qui a subi le temps d'exposition le plus important.

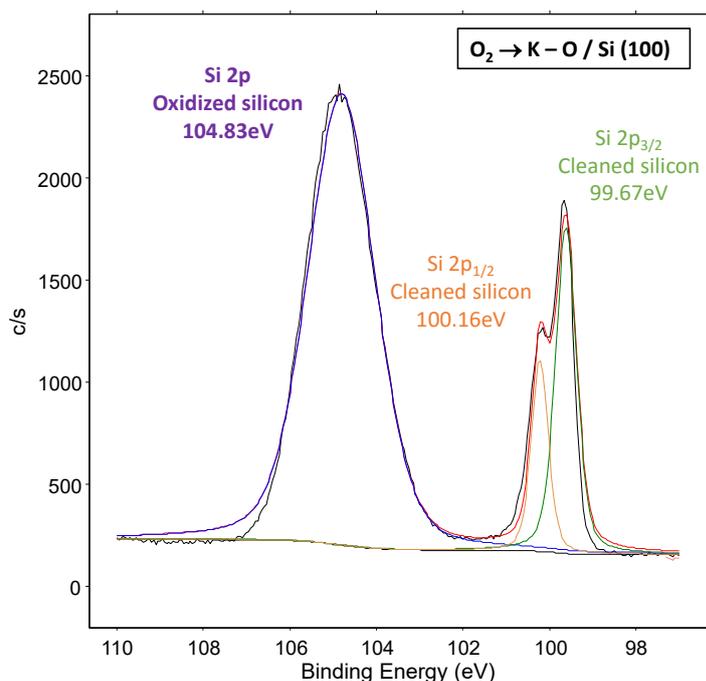


Fig. 4.26 - Effet de l'oxydation sur l'énergie 2p du silicium.

Le spectre comprend trois bandes faisant référence au silicium. La première, et la plus intense, fait référence à l'énergie 2p du silicium oxydé. Les deux autres bandes montrent la présence du silicium élémentaire avec ses énergies 2p_{1/2} à 100.16eV et 2p_{3/2} à 99.96eV. Le tableau (4.5) rassemble les principaux paramètres utiles à la détermination du pourcentage massique de chaque élément contenu dans le matériau, à savoir l'abscisse du maximum de la courbe et son aire ainsi que les différents coefficients de sensibilité des différents éléments. A partir des coefficients de sensibilité des éléments, le pourcentage élémentaire de chaque élément, présent au sein du matériau, est calculé pour chaque élément lors d'une courte et d'une longue exposition à l'air, le tout résumé dans le tableau (4.5).

Elément	O 1s	K 2p _{3/2}	Si 2p _{3/2}
Coefficient de sensibilité	0.711	1.3	0.283
Position (eV)	534.24	296.10	(-)
Aire (u.a)	26590	23321	
Présence	61%	39%	

Tableau 4.5 - Coefficient de sensibilité des différents éléments détectés associés à leur énergie de liaison et valeurs expérimentales relevées pour l'ensemble des éléments contenus dans le film mince après une courte exposition à l'air.

A l'aide du pourcentage élémentaire présent dans l'échantillon ayant subi une courte exposition à l'air, il est possible d'établir la stœchiométrie du film mince d'oxyde de potassium. Les aires de chaque bande renseignent sur la quantité d'espèce présente au sein du matériau. Le calcul du pourcentage élémentaire

s'effectue à partir des bandes les plus intenses Pour chaque bande, l'aire est relevée. Le pourcentage est de 61 % pour l'oxygène et de 39% pour le potassium. Le rapport un pour deux est respecté et correspond au super oxyde de potassium, de formule brute KO_2 . Pour une longue exposition à l'air, les résultats ont montré que le superoxyde de potassium disparaît au profit de l'oxyde de silicium. Le tableau (4.6) donne l'ensemble des valeurs des aires des bandes pour chaque élément. Comme précédemment, en tenant compte des coefficients de sensibilité, le rapport de chaque élément est calculé.

Elément	O 1s	K 2p _{3/2}	Si 2p _{3/2}
Coefficient de sensibilité	0.711	1.3	0.283
Position (eV)	532.82	295.25	99.67
Aire (u.a)	4207	4269	1197
Présence	63%	7%	30%

Tableau 4.6 - Coefficient de sensibilité des différents éléments détectés associés à leur énergie de liaison et valeurs expérimentales relevées pour l'ensemble des éléments contenus dans le film mince après une longue exposition à l'air.

Pour un long temps d'exposition à l'air, l'échantillon contient 63% d'oxygène, 30% de silicium et 7% de potassium. Le rapport 2/3 – 1/3 entre l'oxygène et le silicium montre que l'oxyde de potassium a disparu au profit de la silice, SiO_2 . A l'issue des analyses chimiques, la phase caractérisée est le superoxyde de potassium, KO_2 . Il s'agit de la phase dominante quelle que soit le temps d'exposition à l'air. La présence de cette phase a été prédite par l'étude thermodynamique réalisée au chapitre 3 et illustrée par le diagramme d'Ellingham. En effet, à température ambiante et à pression atmosphérique ($P_{\text{O}_2} = 2.10^4 \text{mbar}$), le superoxyde potassium est la phase dominante par rapport à K_2O et K_2O_2 qui sont minoritaires. Une exposition à l'air prolongée montre que le superoxyde de potassium disparaît au profit de l'oxyde de silicium. Pour rappel, la phase désirée est le peroxyde de potassium K_2O_2 , présentant un travail de sortie de 0.4eV, matériau idéal et à fort rendement de conversion thermoélectronique. L'oxyde synthétisé ici, sous ultravide, a présenté un travail de sortie de 1.53eV, mesure qui s'est nettement dégradée lors de l'exposition à l'air. Un autre élément, appartenant à la famille des métaux alcalins, présente les mêmes propriétés, le césium. L'oxyde de césium stœchiométrique, Cs_2O , présente un travail d'extraction de 0.9 eV, valeur assez proche de K_2O_2 . La partie qui suit décrit le processus de synthèse de Cs_2O sur substrat de silicium, les analyses électriques (CPD, effet photoélectrique, émission thermoélectronique) et chimiques (SEM, EDX, UPS, XPS).

4.3 Synthèse d'un film mince d'oxyde de césium : extraction du travail de sortie et caractérisation chimique

Cette partie décrit l'étude de l'oxyde de césium en adoptant la même démarche que pour l'oxyde de potassium. Le travail de sortie du film mince et celui de la sonde sont mesurés en premier lieu par photoémission. Lorsque cela est permis par les conditions de l'expérience, le travail de sortie du film mince de l'oxyde de césium est déterminé à partir de l'émission thermoélectronique. La différence de potentiel de contact donne une mesure relative du travail de sortie lorsque nous sommes limités par les méthodes précédentes. Enfin, les analyses chimiques EDX et XPS vont donner la stœchiométrie du film mince.

4.3.1 Conditions de synthèse de l'oxyde de césium

Le substrat de silicium monocristallin (100) est nettoyé chimiquement de manière à obtenir des terminaisons hydrogènes en surface. Le processus de nettoyage a été décrit dans la partie précédente.

4.3.2 Durabilité d'un film mince d'oxyde de césium dans le vide

Un premier dépôt d'oxyde de césium est réalisé afin d'extraire le travail de sortie de l'échantillon et celui de la sonde et de suivre ses variations au cours du temps. La méthodologie d'extraction est appliquée après le dépôt, puis 24 heures après, 48 heures après et 120 heures après, soit cinq jours après

le dépôt, dans les mêmes conditions de vide. Chaque mesure de travail de sortie basée sur l'effet photoélectrique est conclue par une mesure de différence de potentiel de contact. Le dépôt est réalisé dans les conditions suivantes. L'intensité du courant à travers la cartouche de césium est fixée à 6A puis l'oxygène est introduit dans la chambre à l'aide d'une vanne de fuite de manière à obtenir une pression totale de 10^{-7} mbar. La durée de dépôt est de 10 minutes. Une fois la pression descendue à 10^{-9} mbar, les mesures du travail de sortie sont réalisées. Le film mince d'oxyde de césium est éclairé en lumière blanche pour une détection préliminaire de photocourant. Si un photocourant est mesuré, cela signifie que l'énergie des photons incidents est suffisante pour extraire des électrons depuis l'échantillon.

- Après dépôt

Après la synthèse du film mince d'oxyde de césium, les mesures basées sur l'effet photoélectrique sont réalisées.

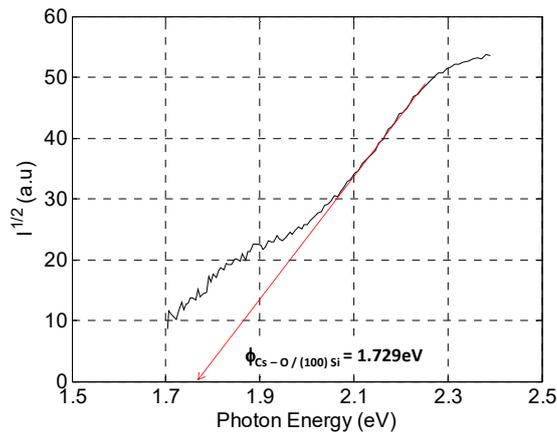


Fig. 4.27 - Photocourant mesuré en fonction de l'énergie des photons incidents immédiatement après dépôt. La tension de la sonde est fixée à 10V.

La figure (4.27) présente deux seuils. Le premier seuil détermine la présence d'impureté au sein du dépôt. Le deuxième seuil est caractéristique des propriétés photoélectriques de l'oxyde de césium déposé [BAI14]. La valeur retenue du travail de sortie de l'oxyde de césium de 1.729 eV. A partir des figures (4.28) et (4.29), à longueur d'onde fixe et en balayage en tension, est extrait le travail de sortie de la sonde.

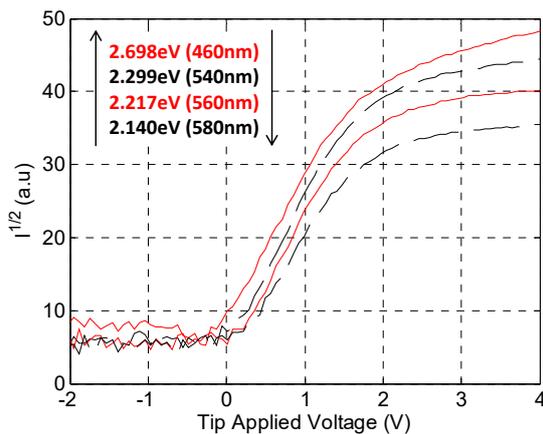


Fig. 4.28 - Caractéristique I/V à longueur d'onde fixe pour la détermination de la tension seuil d'émission de photocourant juste après dépôt.

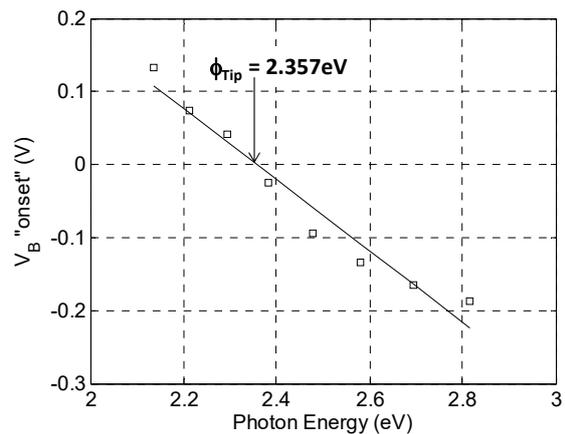


Fig. 4.29 - Représentation de la tension seuil en fonction de l'énergie des photons incidents juste après dépôt. A tension de seuil nulle, l'énergie des photons est égale au travail de sortie de la sonde.

L'extrapolation donne une énergie égale à 2.357eV, inférieure à celle associée à l'acier inoxydable (4.3eV), matériau constitutif de la sonde. Malgré les précautions prises lors du dépôt, la sonde est probablement contaminée lors du dépôt.

- Un jour après dépôt

Le lendemain, la même succession de mesures est réalisée afin de déterminer si le film mince est stable et si la sonde possède toujours des impuretés à sa surface. La figure (4.30) donne une représentation de la racine du photocourant mesuré en fonction de l'énergie des photons incident, à tension de sonde la plus élevée. Le rapport signal sur bruit est plus faible. Le travail de sortie du film mince, 24 heures après dépôt, est égal à 1.856eV.

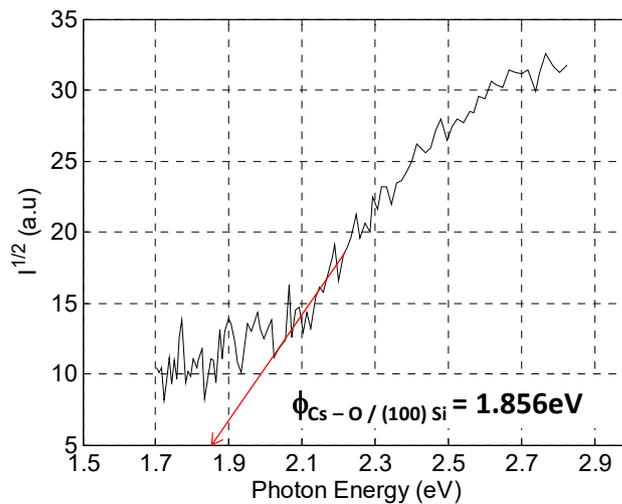


Fig. 4.30 - Acquisition de la racine du photocourant en mode spectromètre 24 heures après le dépôt d'oxyde de césium. La tension appliquée à la sonde est fixée à 10V.

Le photocourant étant plus faible et plus bruité, l'intervalle de longueur d'onde, pour la mesure de la tension associée au seuil d'émission de photocourant, est plus réduit.

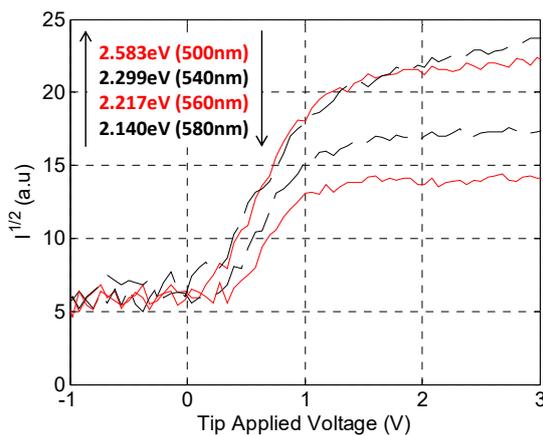


Fig. 4.31 - Caractéristique I/V à longueur d'onde fixe pour la détermination de la tension seuil d'émission de photocourant 24 heures après dépôt.

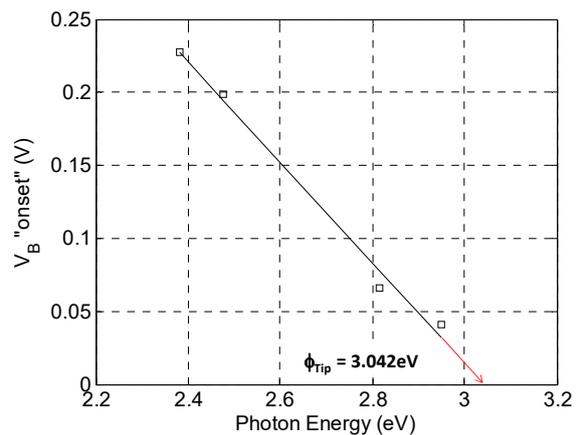


Fig. 4.32 - Représentation de la tension seuil en fonction de l'énergie des photons incidents 24 heures après dépôt.

À l'issu de l'étude effectuée, les figures (4.31) et (4.32) donnent une valeur de travail de sortie de la sonde égale à 3.042eV. Cette nouvelle valeur, 24 heures après dépôt est plus élevée que la précédente. Les particules présentes sur la sonde semblent avoir été désorbées.

▪ Deux jours après dépôt

48 heures après, dans les mêmes conditions de vide, la même méthodologie est appliquée pour la mesure du travail de sortie du film mince et de la sonde, à partir de l'effet photoélectrique. Au cours du temps le signal perd en sa qualité. Le film mince d'oxyde de césium semble être toujours réactif et se dissocie progressivement.

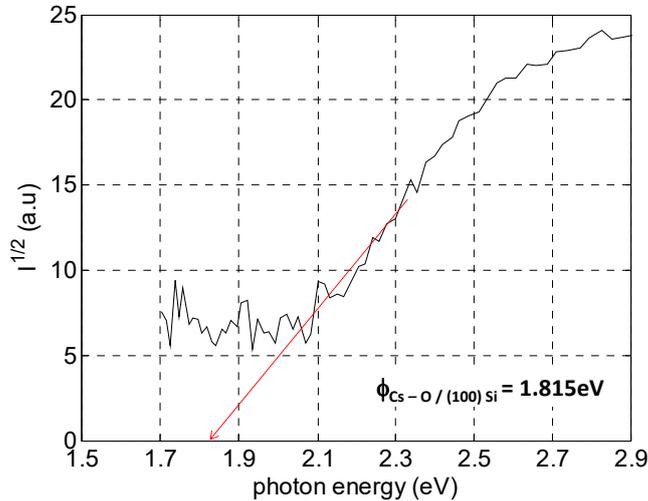


Fig. 4.33 - Acquisition de la racine du photocourant en mode spectromètre 48 heures après le dépôt d'oxyde de césium. La tension de la sonde est fixée à 10V.

La figure (4.33), montre l'acquisition du photocourant 48 heures après dépôt. Le travail de sortie du film mince de césium est égal à 1.815eV. À noter que la valeur de travail de sortie mesurée est toujours inférieure à celle du césium élémentaire (2.14eV). Le film mince semble alors être relativement stable chimiquement, pendant la durée de la mesure, dans ces conditions de vide.

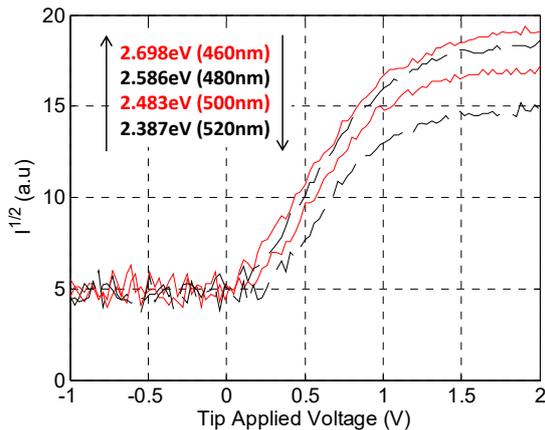


Fig. 4.34 - Caractéristique I/V à longueur d'onde fixe pour la détermination de la tension seuil d'émission de photo courant 48 heures après dépôt.

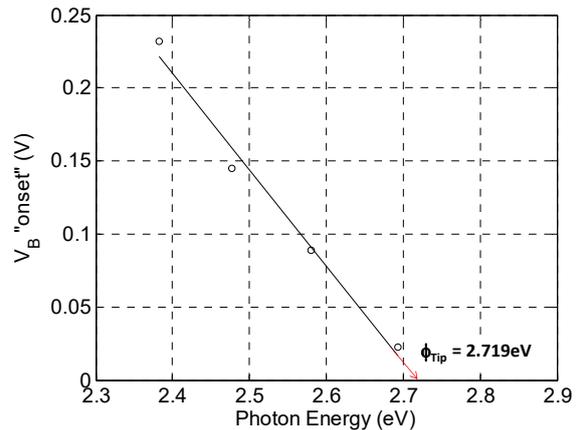


Fig. 4.35 - Représentation de la tension seuil en fonction de l'énergie des photons incidents 48 heures après dépôt.

A l'issue de l'interprétation des figures (4.34) et (4.35), le travail de sortie de la sonde est de 2.719eV, 48 heures après dépôt. La valeur mesurée est plus faible mais très proche de la précédente (3.042eV).

▪ Cinq jours après dépôt

120 heures après, soit 5 jours, et malgré un signal ayant perdu de sa qualité par rapport aux premiers instants suivant le dépôt, il est encore possible de proposer une valeur absolue du travail de sortie de l'oxyde de césium, le travail de sortie du film mince est égal à 2.155eV, comme il est représenté sur la figure (4.76). L'extraction du travail de sortie de la sonde a été d'autant plus difficile que le nombre de longueurs d'onde disponibles et donnant lieu à un photocourant mesurable, a diminué. L'interpolation s'est réalisée sur un nombre plus limité de points.

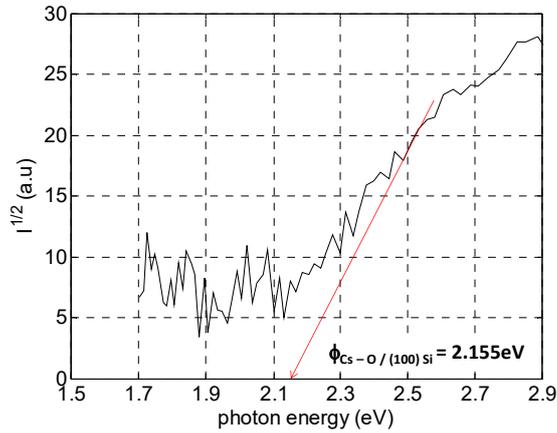


Fig. 4.36 - Acquisition de la racine du photocourant en mode spectromètre 120 heures après le dépôt d'oxyde de césium. La tension appliquée à la sonde est fixée à 10V.

Cette valeur correspond nettement au césium élémentaire. Malgré la conservation du film mince dans des conditions de vide poussées, l'oxyde de césium se serait réduit pour laisser la place au césium métallique. Les figures (4.37) et (4.38) montrent un domaine plus restreint de longueurs d'onde associées à un photocourant mesurable. Le travail de sortie de la sonde égal à 2.694eV.

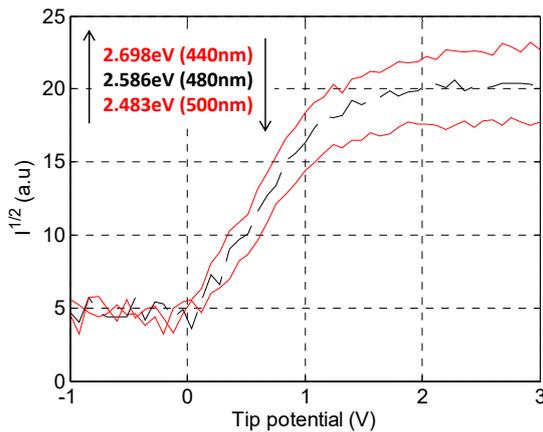


Fig. 4.37 - Caractéristique I/V à longueur d'onde fixe pour la détermination de la tension seuil d'émission de photocourant 120 heures après dépôt.

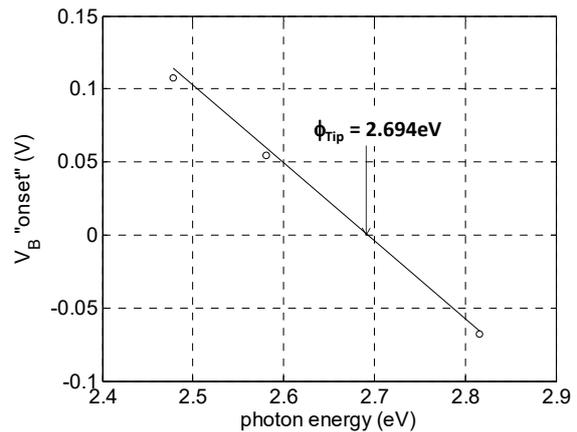


Fig. 4.38 - Représentation de la tension seuil en fonction de l'énergie des photons incidents 12heures après dépôt.

Au cours du temps, les valeurs mesurées de travaux de sortie se sont révélées relativement consistantes dans le temps comme le montrent les valeurs rassemblées dans le tableau (4.7). En effet, le travail de sortie du film mince a toujours été plus faible que celui de la sonde, comme le montre l'ensemble des valeurs mesurées, à partir de l'effet photoélectrique. La différence entre les valeurs absolues de travail de sortie du film mince et de la sonde ont été calculées, afin d'être comparées avec celles mesurées par

différence de potentiel de contact. La figure rassemble, l'intégralité des mesures de différence de potentiel de contact acquises au cours du temps. Les valeurs moyennes de CPD sont résumées dans le tableau (4.7).

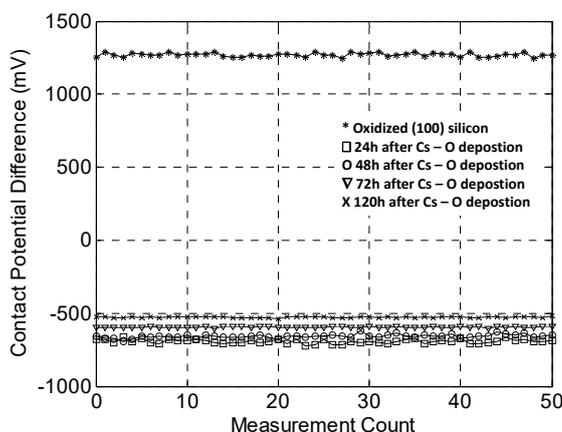


Fig. 4.39 - Variation de la différence de potentiel de contact au cours du temps.

Malgré deux techniques de mesures de travail de sortie indépendantes, la différence de potentiel de contact entre le film mince et la sonde, calculée à partir des valeurs absolues de travail de sortie, reste malgré tout comparable avec la différence de potentiel de contact. Le tableau (4.7) montre que la valeur du travail de sortie de la sonde, obtenue à partir de l'effet photoélectrique, varie peu devant le travail de sortie de l'échantillon.

Temps écoulé après dépôt	Travail de sortie de l'échantillon (eV)	Travail de sortie de la sonde (eV)	$\phi_{S,h\nu} - \phi_{T,h\nu}$ (eV)	CPD (V)
Après dépôt	1.729	2.357	-0.628	-0.693
24h après	1.856	3.042	-1.186	-0.658
48h après	1.815	2.719	-0.904	-0.595
120h après	2.155	2.694	-0.539	-0.527

Tableau 4.7 - Comparaison entre les valeurs de travail de sortie de l'oxyde de césium obtenues par différence de potentiel de contact et par effet photoélectrique au cours du temps.

Il est intéressant ici de comparer les mesures de travail de sortie réalisées par CPD et celles obtenues par effet photoélectrique. Bien que les deux techniques soient indépendantes, il y a un accord acceptable. Aussi, l'essai de répétabilité a montré que le travail d'extraction de l'oxyde de césium synthétisé augmente au cours du temps pour s'approcher de la valeur du césium élémentaire ($\phi_{Cs} = 2.140\text{eV}$). Or, étant donné que le film mince se situe dans un vide poussé dans la chambre de mesure dans laquelle la pression est maintenue à 10^{-9} mbar. Il n'y a aucun apport de matière (Cs ou O_2) qui pourrait déplacer l'équilibre chimique au sein de l'oxyde de césium synthétisé. Le processus de synthèse par CVD ne donne pas lieu à un film mince d'oxyde de césium chimiquement stable, au sens thermodynamique. L'augmentation continue du travail de sortie se traduit par la désorption du dépôt et la perte de matière donne lieu à un signal photoélectrique de plus en plus faible et bruité.

4.3.3 Extraction du travail de sortie de l'oxyde césium

- Nouvel essai de répétabilité et mesure en température

La partie précédente a montré que le film mince d'oxyde de césium déposé est stable suffisamment longtemps pour réaliser une campagne de caractérisation électrique complète de l'échantillon et de la sonde. Un nouveau substrat de silicium fortement dopé type n ($\phi_{Si\ n^+} = 4.17\text{eV}$) est choisi pour le dépôt. Le substrat de silicium est préalablement nettoyé selon la procédure décrite précédemment pour obtenir une surface possédant des terminaisons hydrogènes. L'échantillon est introduit dans le sas du bâti de vide avant d'être fonctionnalisé. Avant dépôt, la différence de potentiel de contact du silicium

hydrogénée est mesurée dans un vide poussé (3.10^{-10} mbar). Il s'agit de la première valeur du travail de sortie de l'échantillon. Même si elle n'est que relative, elle permet d'être comparée aux futures valeurs relatives obtenues après dépôt et également au cours du temps. Le dépôt est réalisé sous atmosphère oxydante dont la pression est fixée, à l'aide d'une vanne de fuite, à $3.5.10^{-7}$ mbar. Le césium est sublimé en faisant passer un courant de 7A à travers la cartouche. La durée totale du dépôt est de 20 minutes. Les mesures électriques sont réalisées après que la pression ai diminué d'au moins deux ordres de grandeur, à savoir 5.10^{-9} mbar afin d'éliminer les résidus issus du dépôt. Les travaux de sortie du film mince et celui de la sonde sont d'abord mesurés par photoémission. Pour terminer, la mesure de différence de potentiel de contact est réalisée. Cette procédure est répétée trois fois : après le dépôt, 24 heures après et 48 heures après.

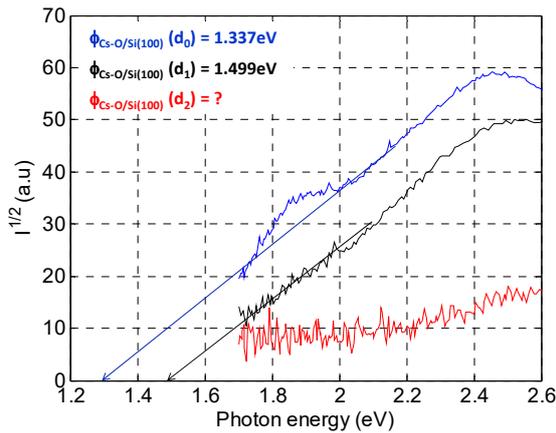


Fig. 4.40 - Variation du travail de sortie de l'oxyde de césium au cours du temps. La tension appliquée à la sonde est fixée à 10V.

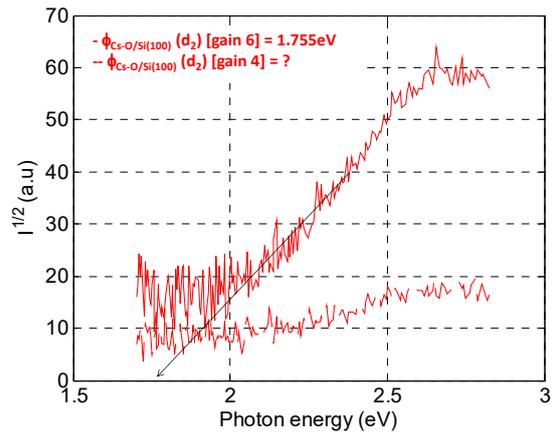


Fig. 4.41 - Acquisition du photocourant à gain plus élevé pour la mesure du travail de sortie. La tension de la sonde est fixée à 10V.

La figure (4.40) montre l'évolution du travail de sortie de l'échantillon, jusqu'à deux jours après dépôt. La valeur initiale du travail de sortie (1.337eV) obtenue est nettement inférieure à celle du césium métallique (2.140eV). Le césium a réagi avec l'oxygène pour former un oxyde de césium. Dès le deuxième jour, l'intensité du photocourant a diminué. Pour que l'acquisition soit de meilleure qualité, le gain est augmenté pour améliorer le rapport signal sur bruit, le tout illustré figure (4.41).

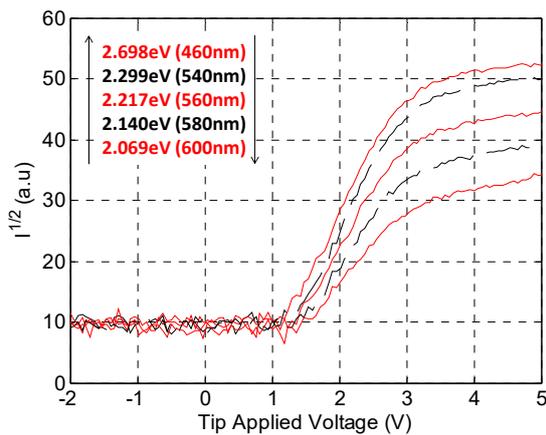


Fig. 4.42 - Caractéristique I/V à longueur d'onde fixe pour la détermination de la tension associée au seuil d'émission de photocourant obtenue après dépôt.

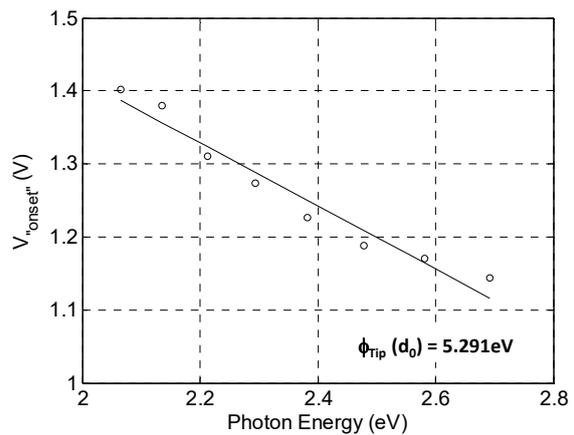


Fig. 4.43 - Caractéristique tension seuil énergie des photons incidents. A tension seuil nulle, l'énergie des photons est égale au travail de sortie de la sonde, valeur obtenue après dépôt.

Après dépôt, le travail de sortie de la sonde mesuré est toujours supérieur à la valeur de celui de l'acier inoxydable, du fait qu'il reste encore des impuretés issues du dépôt qui sont encore présentes dans

l'enceinte et susceptibles d'être adsorbées sur la sonde. 24 heures après dépôt, la même campagne de mesure est répétée pour la détermination du travail de sortie de la sonde, illustrée sur les figures (4.42) et (4.43).

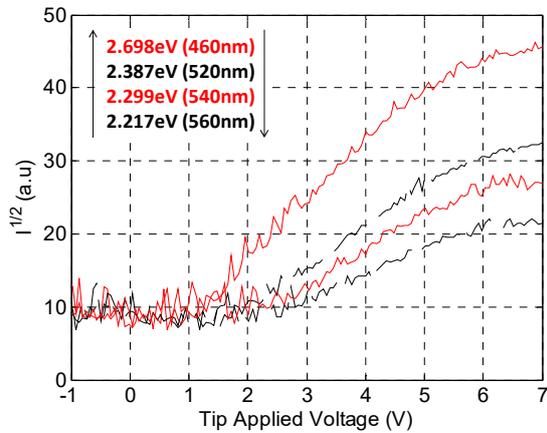


Fig. 4.44 - Caractéristique I/V à longueur d'onde fixe pour la détermination de la tension associée au seuil d'émission de photocourant obtenue 24 heures après le dépôt.

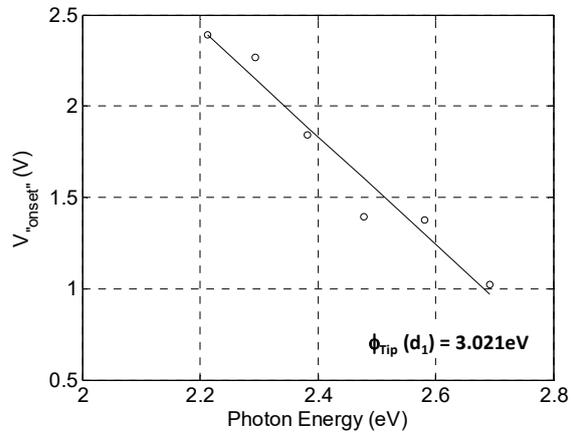


Fig. 4.45 - Caractéristique tension seuil énergie des photons incidents. A tension seuil nulle, l'énergie des photons est égale au travail de sortie de la sonde, valeur obtenue 24 heures après le dépôt.

A partir des figures (4.44) et (4.45), le travail de sortie de la sonde est égal à 3.021 eV. Cette nouvelle valeur est plus faible que la précédente. Après 48 heures, il est nécessaire de travailler à gain plus élevé afin de mesurer un photocourant plus fort pour la détermination de l'énergie de photon associée au seuil d'émission de photocourant. Les figures (4.46) et (4.47) montrent les caractéristiques courant-tension à énergie de photons fixes à gain plus grand. Malgré un gain plus fort, le rapport signal sur bruit diminue rendant ainsi la mesure de la valeur de la tension, associée au seuil d'émission de photocourant, plus difficile.

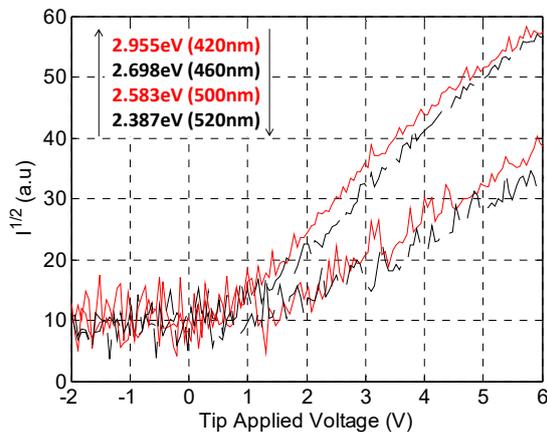


Fig. 4.46 - Caractéristique I/V à longueur d'onde fixe pour la détermination de la tension associée au seuil d'émission de photocourant obtenue 48 heures après le dépôt, à gain de 6.

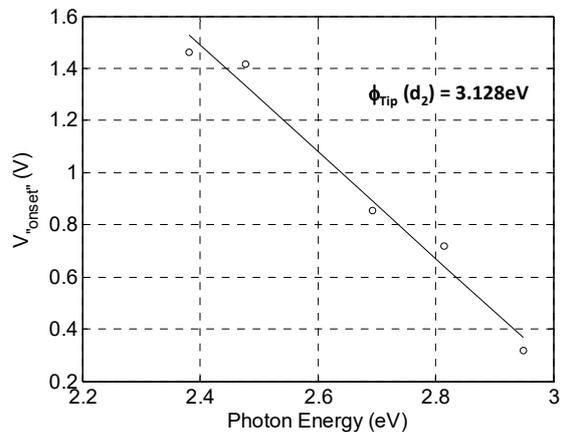


Fig. 4.47 - Caractéristique tension seuil énergie des photons incidents. A tension seuil nulle, l'énergie des photons est égale au travail de sortie de la sonde, valeur obtenue 48 heures après le dépôt, à gain plus élevé.

L'ensemble des valeurs de différence de potentiel de contact, mesuré au cours du temps est montré sur la figure (4.48). Ces valeurs sont ensuite comparées avec la différence des travaux de sortie du film mince et de la sonde obtenues à partir de l'effet photoélectrique.

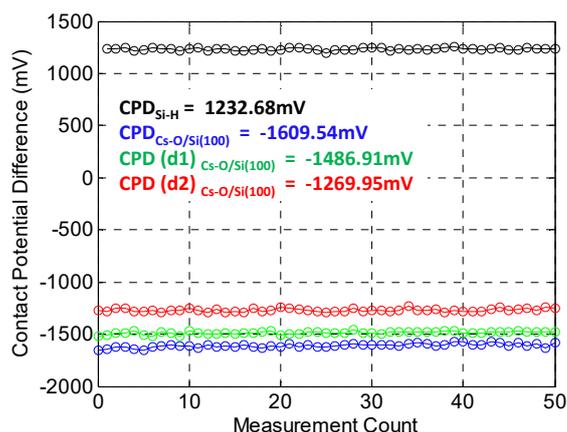


Fig. 4.48 - Evolution de la différence de potentiel de contact du film mince au cours du temps. La valeur associée au silicium hydrogéné est également représentée en guise de référence.

En guise de comparaison, la différence de potentiel de contact et la différence d'énergie calculée à partir des valeurs absolues de travail de sortie respectif du film mince et de la sonde, sont représentées dans le tableau (4.8).

Echantillon	$\phi_{S,h\nu}$ (eV)	$\phi_{T,h\nu}$ (eV)	$\phi_{S,h\nu} - \phi_{T,h\nu}$ (eV)	CPD (V)
H-Si (100)	(-)	(-)	(-)	1.233
Cs-O / Si (100)	1.337	5.291	-3.954	-1.609
Cs-O / Si (100) 24 heures après	1.499	3.021	-1.522	-1.487
Cs-O / Si (100) 48 heures après	1.755	3.128	-1.373	-1.269

Tableau 4.8 - Tableau récapitulatif de l'ensemble des valeurs de travaux de sortie de l'échantillon et de la sonde obtenues à partir de l'effet photoélectrique. Les valeurs de différence de potentiel de contact sont ajoutées pour comparaison.

Malgré deux techniques de mesures indépendantes, les différences d'énergie mesurées (CPD) et calculées, à partir de mesures effectuées à partir de l'effet photoélectrique, sont consistantes et comparables, 24 heure et 48 heure après dépôt.

La dernière étape consiste à mesurer le travail de sortie du film mince par émission thermoélectronique. L'échantillon et la sonde sont séparés d'une distance de l'ordre de quelques centimètres, ce qui constitue en soi un convertisseur thermoélectronique. Connaissant le travail de sortie de la sonde mesuré préalablement par photoémission, la mesure de la tension à courant nul, ou tension nominale du convertisseur, s'effectue en fonction de la température du film mince. A partir de l'équation (Eq.4.3), il est possible d'estimer la température de la sonde en fonction de la température de l'échantillon. Le travail de sortie de la sonde, ϕ_T , a été déterminé expérimentalement par photoémission et la tension nominale du convertisseur est mesurée en fonction de la température de l'échantillon. L'expérience d'émission thermoélectronique a été réalisée à deux reprises, la sonde positionnée à environ trois centimètre au-dessus de l'échantillon. La première campagne de mesure a été réalisée dans la gamme de température [500°C – 550°C]. Pour chacune de ces températures, le courant thermoélectronique a été mesuré en fonction de la tension appliquée à la sonde, position de sonde fixe, l'ensemble est illustré séparément sur les figure (4.49) et (4.50) pour une meilleure lecture.

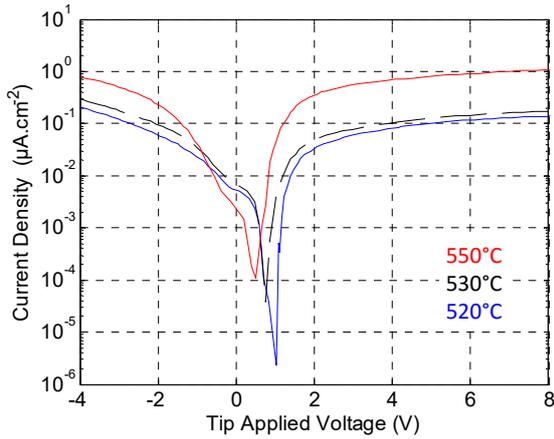


Fig. 4.49 - Courbes isothermes densité de courant/tension pour les températures 520°C, 530°C et 550°C.

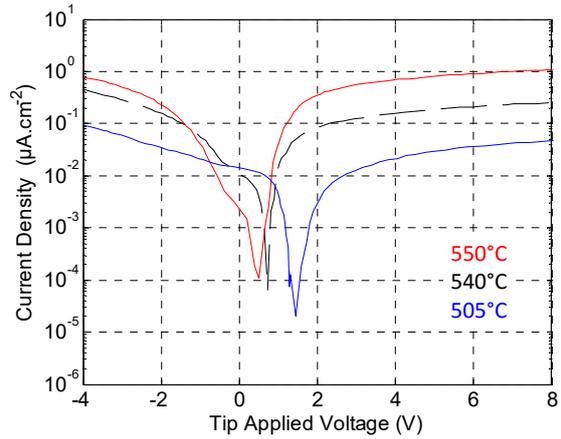


Fig. 4.50 - Courbes isothermes densité de courant/tension pour les températures 505°C, 540°C et 550°C.

Le courant thermoélectronique associé aux tensions négatives correspond aux électrons émis de la sonde vers l'échantillon. Aux tensions positives, le courant thermoélectronique mesuré correspond aux électrons émis de l'échantillon vers la sonde. Le courant de saturation est supposé atteint dès 6V et est ensuite utilisé pour tracer la caractéristique d'Arrhenius, représentée figure (4.51) et extraire le travail de sortie de l'oxyde de césium.

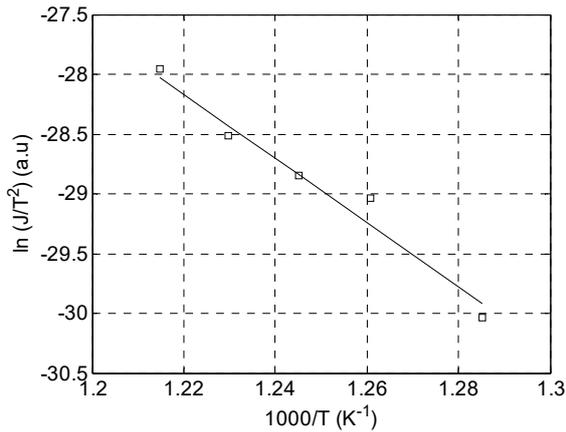


Fig. 4.51 - Représentation d'Arrhenius dans le domaine de température [505°C – 550°C]. Le travail de sortie est de 2.32eV.

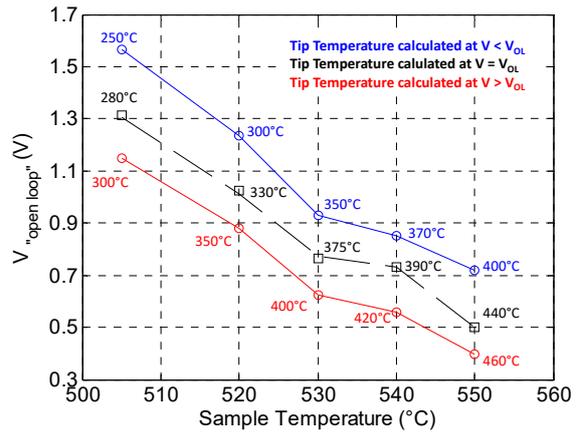


Fig. 4.52 - Encadrement de la température de sonde à partir de la mesure de la tension d'annulation de courant en fonction de la température de l'échantillon.

La valeur du travail de sortie de l'oxyde de césium, extraite à partir de la caractéristique d'Arrhenius, est de 2.32eV. L'encadrement de la température de sonde est donné, au minimum, par la température ambiante, comme limite inférieure et, au maximum, par la température du four comme limite supérieure. La figure (4.52) propose un intervalle de température de sonde, vérifiant l'équation (Eq.4.3) à température d'échantillon fixe. Le trait pointillé correspond à la température de la sonde calculée pour laquelle la valeur expérimentale de la tension d'annulation du courant vérifie l'équation (Eq.4.3). Pour le calcul, la valeur du travail de sortie de la sonde est fixée à 3.13eV (valeur obtenue à partir des mesures effectuées par photoémission). Etant située approximativement à trois centimètres au-dessus de l'échantillon, la sonde chauffe et sa température est supposée être supérieure à l'ambiante. Une seconde campagne de mesure est réalisée après que l'échantillon a été exposé à l'air ambiant pendant dix minutes, puis réintroduit dans l'enceinte sous vide. Les courbes densités de courant – tension ont été acquises dans le domaine de température [500°C – 540°C] à position de sonde constante et séparées sur les figures (4.53) et (4.54) pour une meilleure lecture.

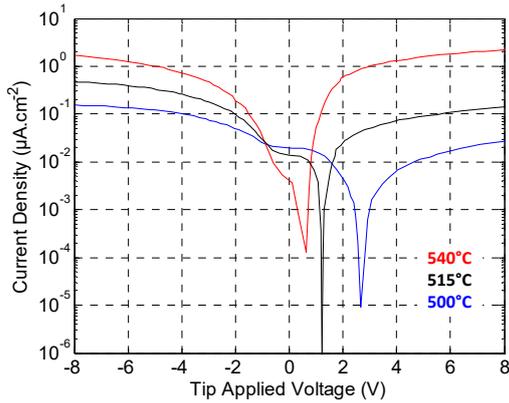


Fig. 4.53 - Courbes isothermes densité de courant/tension pour les températures 500°C, 515°C et 540°C.

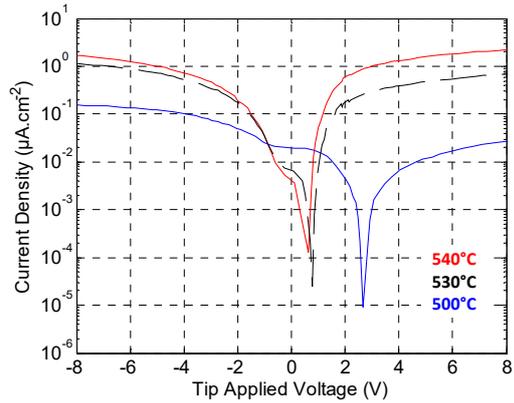


Fig. 4.54 - Courbes isothermes densité de courant/tension pour les températures 500°C, 530°C et 540°C.

La densité de courant mesurée sature le détecteur à 550°C, la sonde est plus près de l'échantillon que lors de la première campagne de mesure. L'étendue de mesure en tension est réduite à [-8V;8V]. À partir de la mesure du courant de saturation, la caractéristique d'Arrhenius, représentée figure (4.55), donne un travail de sortie supérieur à 6eV. Cette valeur expérimentale est bien trop élevée et ne sera pas considérée par la suite. La figure (4.56) montre que la température de la sonde augmente progressivement avec celle de l'échantillon.

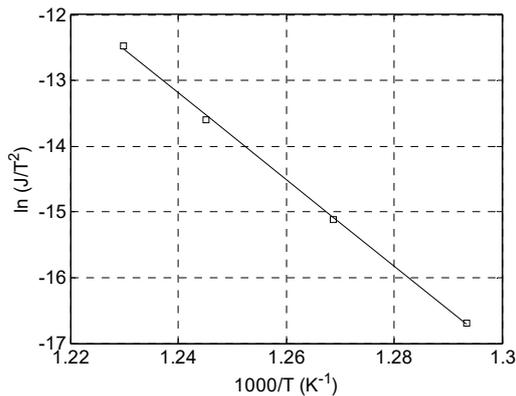


Fig. 4.55 - Représentation d'Arrhenius dans le domaine de température [500°C – 540°C]. Le travail de sortie est de l'ordre de 6eV.

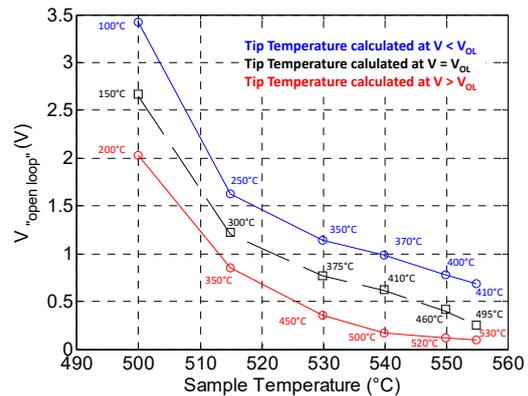


Fig. 4.56 - Encadrement de la température de sonde à partir de la mesure de la tension d'annulation de courant en fonction de la température de l'échantillon.

Le tableau (4.9) donne l'ensemble des valeurs de tension d'annulation ($V_{open\ loop}$) de courant en fonction de la température de l'échantillon. La température de la sonde a été estimée à partir de (Eq. 4.3). La procédure a été réalisée à deux reprises. Lors du second essai, un pas plus petit en température a été utilisé. Les résultats obtenus sont consistants pour les deux expériences réalisées.

$T_{Cs-O/Si(100)}$ (°C)	1 ^{er} essai en température		2 nd essai en température	
	$V_{open\ loop}$ (V)	T_{Tip} (°C)	$V_{open\ loop}$ (V)	T_{Tip} (°C)
500	(-)	(-)	2.643	150
505	1.314	280	(-)	(-)
515	(-)	(-)	1.205	300
520	1.024	330	(-)	(-)
530	0.7646	375	0.7703	375
540	0.7314	390	0.6136	410
550	0.5007	440	0.3963	460
555	(-)	(-)	0.2522	495

Tableau 4.9 - Estimation de la température de la sonde, par chauffage radiatif, à partir de la tension d'annulation du courant thermoélectronique lors du premier et second essai.

Une fois la température de l'échantillon stabilisée à 555°C, la sonde est éloignée de l'échantillon par pas de 2.5mm. La tension d'annulation de courant est mesurée pour chaque nouvelle position de sonde. Le tableau (4.10) rassemble les valeurs de température de sonde calculées à partir de la tension d'annulation de courant. A l'aide de la figure (4.57), il est possible d'estimer la température de la sonde au fur et à mesure qu'elle s'éloigne de l'échantillon à partir de la tension d'annulation de courant.

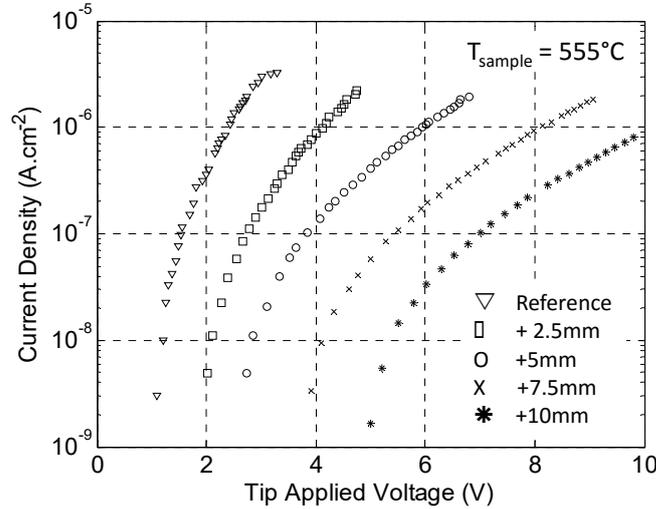


Fig. 4.57 - Variation de la tension d'annulation de courant avec la distance échantillon sonde. Le décalage vers les tensions positives montre une diminution de la température de la sonde.

En éloignant la sonde de l'échantillon, le couplage thermique entre sonde et échantillon diminue. Cette diminution se manifeste par un décalage, vers les tensions positives de la tension d'annulation de courant, V_{OL} . Connaissant la hauteur du pas de vis, un tour complet dans le sens des aiguilles d'une montre, élève la sonde de 2.5 mm. Un encadrement de la température de la sonde est proposé figure (4.58). La figure (4.59) montre une diminution effective de la température de la sonde lorsqu'elle est éloignée par pas successif de 2.5mm de l'échantillon.

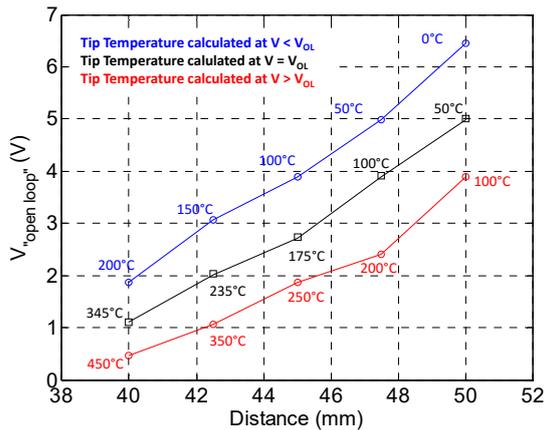


Fig. 4.58 - Variation de la tension d'annulation de courant avec la position de la sonde au-dessus de l'échantillon.

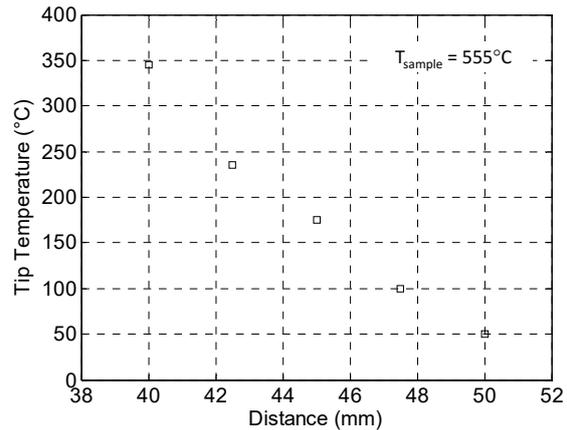


Fig. 4.59 - Evolution de la température de la sonde successivement éloignée de l'échantillon. La température de l'échantillon est maintenue à 555°C.

Le tableau (4.10) donne une estimation de la température de la sonde, qui satisfait (Eq.4.3) à partir de mesure de la valeur de la tension d'annulation.

Distance sonde-échantillon (mm)	V "open loop" (V)	T _{Tip} (°C)
40 (ref)	1.098	345
42.5	2.032	235
45	2.742	175
47.5	3.915	100
50	5.000	50

Tableau 4.10 - Estimation de la température de la sonde, par chauffage radiatif, à partir de la tension d'annulation du courant thermoélectronique à température d'échantillon constante.

Lorsque l'échantillon est chauffé à une température constante de 555°C, il y a un transfert thermique radiatif se traduisant par l'augmentation de la température de la sonde. Cette température décroît au fur et à mesure que la sonde est éloignée de l'échantillon par pas régulier. Enfin, l'étude de cet échantillon a montré, qu'en plus des mesures traditionnelles réalisées à partir de l'effet photoélectrique et différence de potentiel de contact, il a été possible d'estimer la température de la sonde à partir de la tension d'annulation de courant. En revanche, une courte exposition à l'air a été suffisante pour oxyder rapidement le film mince déposé, rendant impossible toute caractérisation à partir de l'effet photoélectrique. Afin d'obtenir de meilleurs résultats en température, un nouvel échantillon est préparé dans les mêmes conditions que précédemment.

- Nouvel échantillon pour la détermination du domaine de température pour la génération de puissance

Un nouveau substrat de silicium dopé type p ($\phi_{\text{Si } n^+} = 4.95\text{eV}$) est choisi pour le dépôt. Le substrat de silicium est préalablement nettoyé selon la procédure décrite précédemment pour obtenir une surface hydrophobe et ayant des terminaisons hydrogènes. L'échantillon est introduit dans le sas du bâti de vide avant d'être fonctionnalisé. Un courant de 7.5A est utilisé pour la libération du césium gazeux au sein d'une atmosphère oxydante dont la pression est fixée à 4.10^{-7}mbar . Une première mesure de différence de potentiel de contact est réalisée sur le substrat de silicium et sera répétée après dépôt au cours du temps. Après dépôt, de la figure (4.60), est extraite la première valeur absolue du travail de sortie de l'oxyde de césium. L'oxyde de césium possède une hauteur de barrière, égale à 1.479eV, faible devant celle du silicium de type p. La valeur du travail de sortie est déterminée à partir des valeurs de photocourant les plus élevées (après l'épaulement) [BAI14].

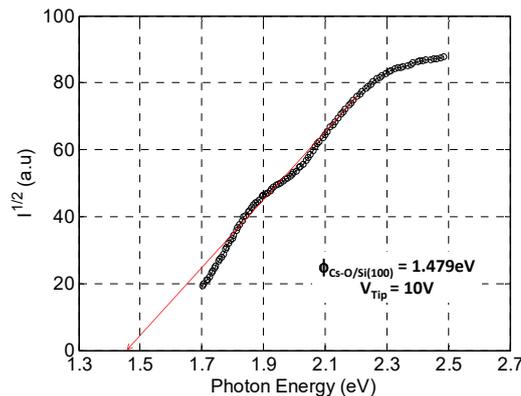


Fig. 4.60 - Mesure du travail de sortie du film mince d'oxyde de césium, à partir de l'effet photoélectrique, après dépôt.

En mode spectromètre, les figures (4.61) et (4.62) permettent l'extraction du travail de sortie de la sonde. Après dépôt, le travail d'extraction est égal à 3.955eV, valeur proche de celle de l'acier inoxydable de type 304 dont est constituée la sonde.

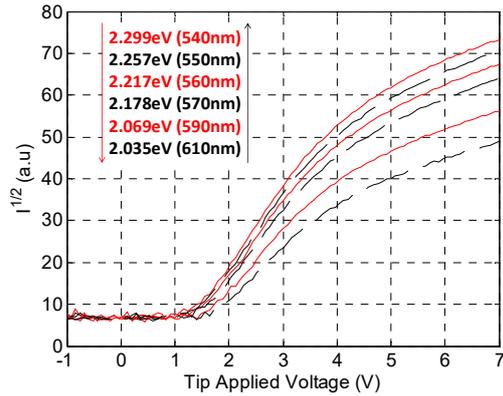


Fig. 4.61 - Caractéristique I/V à longue d'onde fixe pour la détermination de la tension seuil d'émission de photo courant.

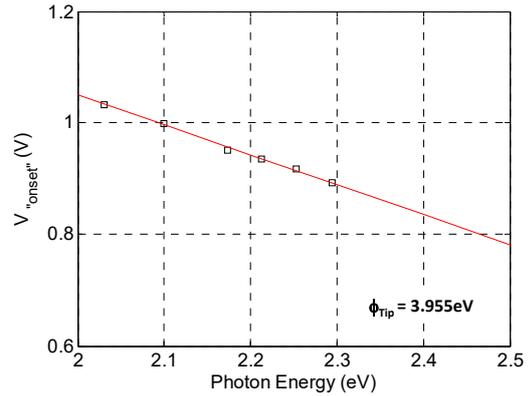


Fig. 4.62 - Représentation de la tension seuil en fonction de l'énergie des photons incidents. A tension de seuil nulle, l'énergie des photons est égale au travail de sortie de la sonde.

L'ensemble des mesures réalisées à partir de l'effet photoélectrique sont répétées 24 heures après afin d'observer une évolution éventuelle du travail de sortie de l'oxyde de césium et de la sonde au cours du temps.

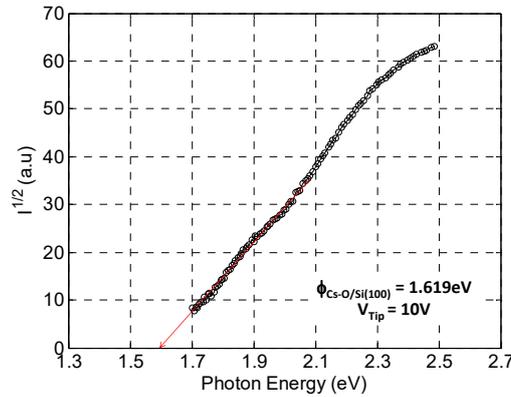


Fig. 4.63 - Mesure du travail de sortie du film mince d'oxyde de césium, à parti de l'effet photoélectrique 24heures après dépôt.

Le lendemain du dépôt, à partir de la figure (4.63), le travail de sortie de l'oxyde de césium est égal à 1.619eV.

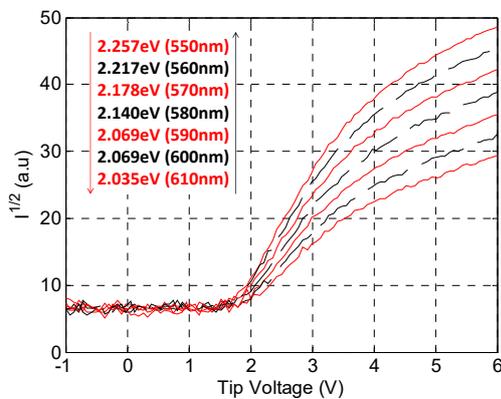


Fig. 4.64 - Caractéristique I/V à longue d'onde fixe pour la détermination de la tension seuil d'émission de photo courant, 24 heures après dépôt.

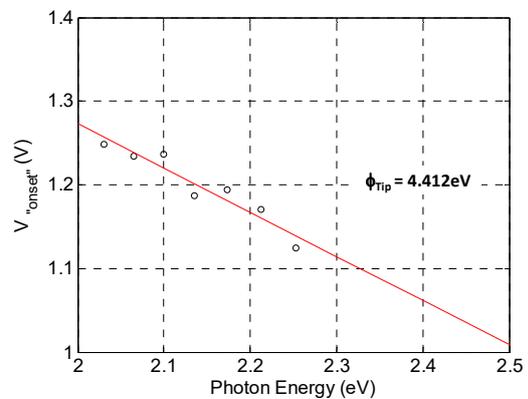


Fig. 4.65 - Représentation de la tension seuil en fonction de l'énergie des photons incidents, 24 heures après dépôt. A tension de seuil nulle, l'énergie des photons est égale au travail de sortie de la sonde.

A partir des figures (4.64) et (4.65) est extrait le travail de sortie de la sonde, qui est égal à 4.412eV. Cette valeur se rapproche le plus du travail de sortie de l'acier inoxydable (4.33eV) matériau constituant la sonde. Le tableau (4.11) récapitule les résultats de mesure de travail de sortie, obtenus à partir de l'effet photoélectrique. La différence de travail de sortie calculée à partir des mesures réalisées par effet photoélectrique est également calculée pour faire abstraction de toute variation de travail de sortie de sonde.

Echantillon	$\phi_{S,h\nu}$ (eV)	$\phi_{T,h\nu}$ (eV)	$\phi_{S,h\nu} - \phi_{T,h\nu}$ (eV)
Cs-O/Si (100) [après dépôt]	1.479	3.955	-2.476
Cs-O/Si (100) [24h après dépôt]	1.619	4.412	-2.793

Tableau 4.11 - Valeurs expérimentales du travail de sortie de l'échantillon et de la sonde obtenues par effet photoélectrique.

L'étape suivante consiste à déterminer le travail de sortie de l'oxyde de césium à partir de l'émission thermoélectronique. Les caractéristiques densités de courant en fonction de la tension sont acquises dans le domaine de température [350°C-450°C] et la sonde est positionnée à environ 4 cm au-dessus de l'échantillon.

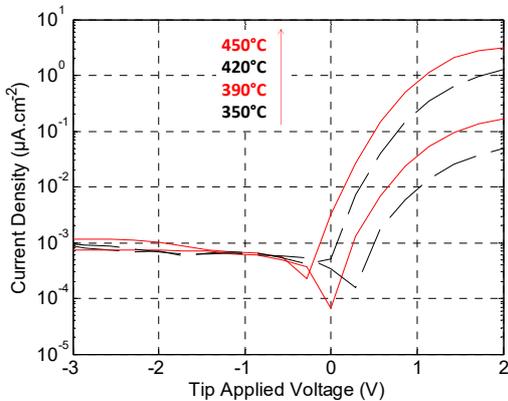


Fig. 4.66 - Caractéristique densité de courant/tension en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [350°C – 450°C].

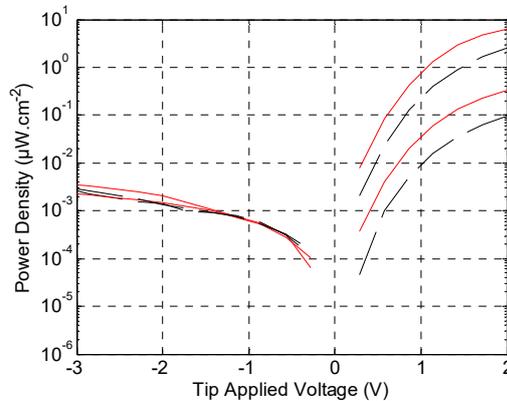


Fig. 4.67 - Caractéristique densité de puissance/tension en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [350°C – 450°C].

La figure (4.66) montre que, dans le domaine de température [350°C – 450°C], le courant de saturation est atteint dès 2V. La figure (4.67) montre que dans le même domaine de température, il n'y a pas de puissance électrique générée mais uniquement dissipée.

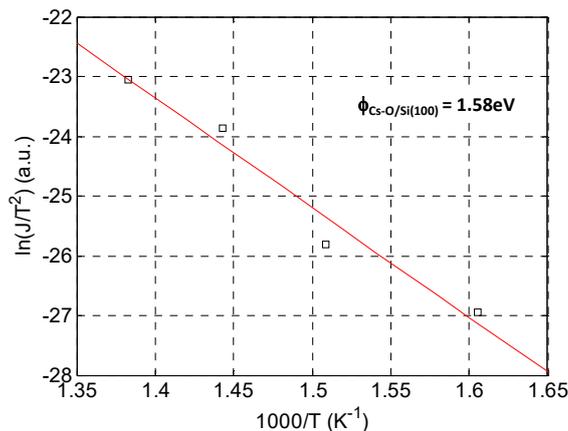


Fig. 4.68 - Représentation d'Arrhenius du courant de saturation en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [350°C – 450°C].

A partir de la caractéristique d'Arrhenius représentée figure (4.68), le travail de sortie du film mince d'oxyde de césium est égal à 1.58eV. Bien que la valeur extraite soit compatible avec une mesure à

partir de l'effet photoélectrique, aucun photocourant n'est mesuré en température et après refroidissement. Le lendemain, deux jours après dépôt et un jour après le premier essai en température, un nouvel essai est réalisé sur un domaine de température plus important, entre 350°C et 540°C.

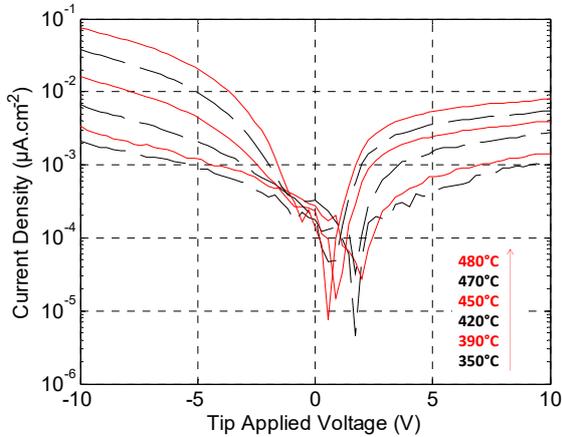


Fig. 4.69 - Caractéristique densité de courant/tension en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [350°C – 480°C] lors du 2e essai.

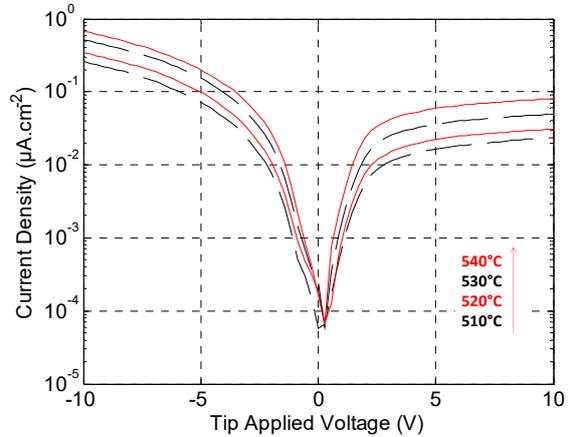


Fig. 4.70 - Caractéristique densité de courant/tension en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [510°C – 540°C] lors du 2e essai.

Pour une question de représentation, les caractéristiques densités de courant en fonction de la tension sont séparées en deux domaines de température. La figure (4.69) comprend le domaine de température [350°C-480°C] par pas de 10°C. Chaque acquisition est obtenue tous les 10°C. La figure (4.70) comprend le domaine de température [510°C-540°C].

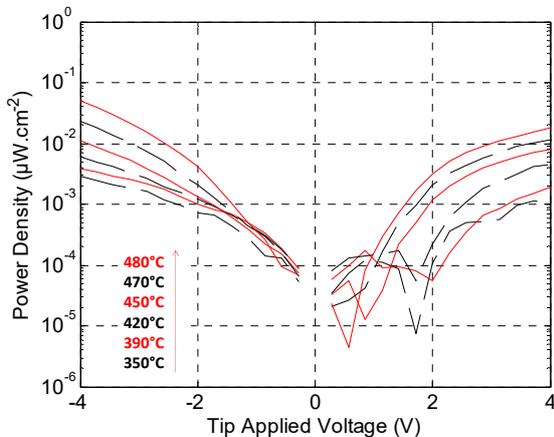


Fig. 4.71 - Caractéristique densité de puissance tension en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [350°C – 480°C] lors du deuxième essai.

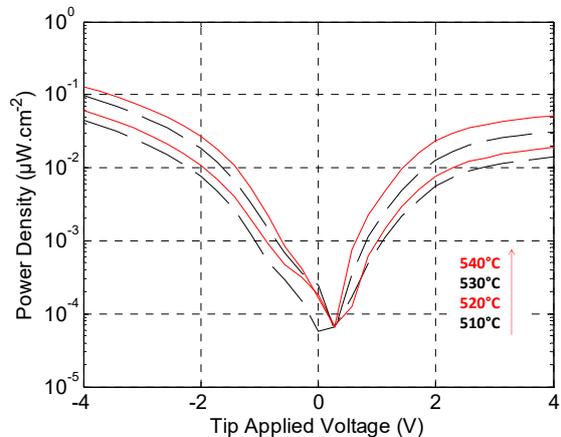


Fig. 4.72 - Caractéristique densité de puissance tension en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [510°C – 540°C] lors du deuxième essai.

A partir des figures (4.69) et (4.70) sont calculées les densités de puissance pour les mêmes intervalles de température, représentées figure (4.71) et (4.72). Dans le domaine de température [350°C-480°C], de la puissance électrique semble être générée mais est trop bruitée pour pouvoir être exploitée. Néanmoins à partir des courants de saturation enregistrés dans le domaine de température [350°C-480°C], il est possible d'extraire le travail de sortie de l'oxyde de césium, à partir de la caractéristique d'Arrhenius représentée figure (4.73).

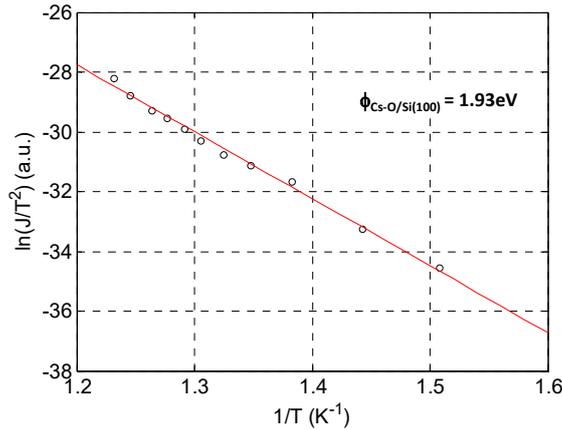


Fig. 4.73 - Représentation d'Arrhenius du courant de saturation en régime d'émission thermoélectronique dans le domaine de température [350°C – 540°C].

Le travail de sortie thermoélectronique de l'oxyde de césium, lors du deuxième essai en température est égal à 1.93eV.

Effet de la température	Travail de sortie de l'échantillon (eV)
Cs-O/Si (100) [1 ^{er} essai]	1.58
Cs-O/Si (100) [2 ^{ème} essai]	1.93

Tableau 4.12 - Valeurs expérimentales du travail de sortie de l'échantillon obtenues par émission thermoélectronique.

Le tableau (4.12) montre une différence de 0.35eV entre le premier et le deuxième essai en température. Afin d'augmenter la différence de température entre l'échantillon et la sonde, celle-ci est éloignée de l'échantillon. La partie précédente a montré que la température de la sonde diminuait significativement avec la distance. Une fois la température de surface de l'oxyde de césium stabilisée à 555°C et la sonde positionnée à environ 1 cm au-dessus de l'échantillon, de nouvelles caractéristiques densités de courant (et de puissance)/tension sont mesurées. Ensuite, afin de mieux distinguer le mode générateur du système de conversion thermoélectronique, la sonde est successivement éloignée de l'échantillon par pas régulier de 2.5mm.

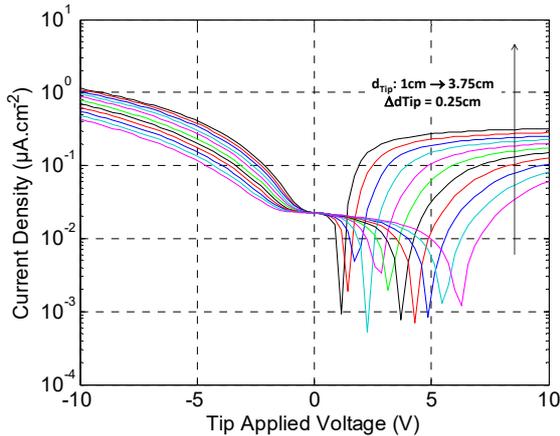


Fig. 4.74 - Caractéristique densité de courant/tension à température d'échantillon fixe égale à 555°C pour différentes position de sonde au-dessus de l'échantillon.

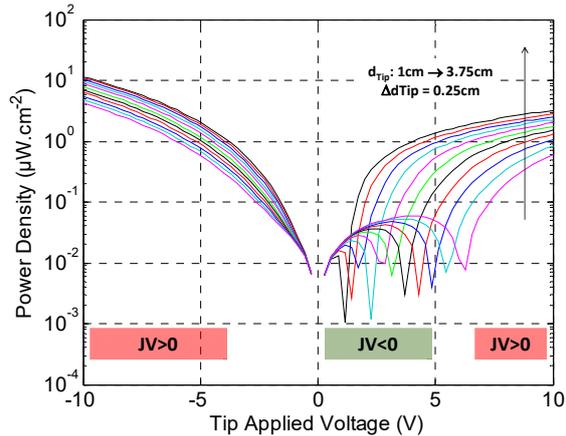


Fig. 4.75 - Caractéristique densité de puissance tension à température d'échantillon fixe égale à 555°C pour différentes position de sonde au-dessus de l'échantillon.

Les figures (4.74) et (4.75) montrent de manière très significative l'influence de la position de la sonde au-dessus du fil mince de césium et indirectement de la variation de température de la sonde. Pour illustrer le propos, sont résumées dans le tableau (4.13) les densités de puissance en fonction de la distance entre l'échantillon et la sonde, entre 1cm et 3.75cm par pas de 2.5mm. Plus la distance est importante, plus la différence de température entre le film mince et l'échantillon augmente.

Température de l'échantillon (°C)	Distance échantillon sonde (mm)	Tension à puissance maximale en mode générateur (V)	Densité de puissance maximale en mode générateur (nW.cm ⁻²)
555	10	0.857	13
	12.5	0.857	16
	15	1.143	20
	17.5	1.429	23
	19	1.714	28
	21.5	2.000	32
	24	2.286	37
	26.5	2.857	42
	29	3.143	47
	32.5	3.429	53
	35	4.000	59
	37.5	4.571	64

Tableau 4.13 - Tension et densité de puissance maximale relevées en fonction de la largeur du gap conditionnée par la distance échantillon sonde.

Un maximum de puissance de l'ordre de 64nW/cm² est généré pour un gap de l'ordre de 37.5 mm. La figure (4.76) montre l'effet de la distance séparant le film mince d'oxyde de césium et la sonde et donc de la différence de température entre les deux. La sonde est soumise à un échauffement important se traduisant par l'observation d'un courant négatif. La puissance électrique générée augmente lorsque la distance entre le film mince et la sonde augmente et donc aussi, lorsque la différence de température entre la source chaude et la source froide augmente. Lorsque la sonde semble être suffisamment éloignée du film mince, une puissance générée remarquable est relevée (64nW.cm⁻²), ne respectant plus la tendance illustrée figure (4.76).

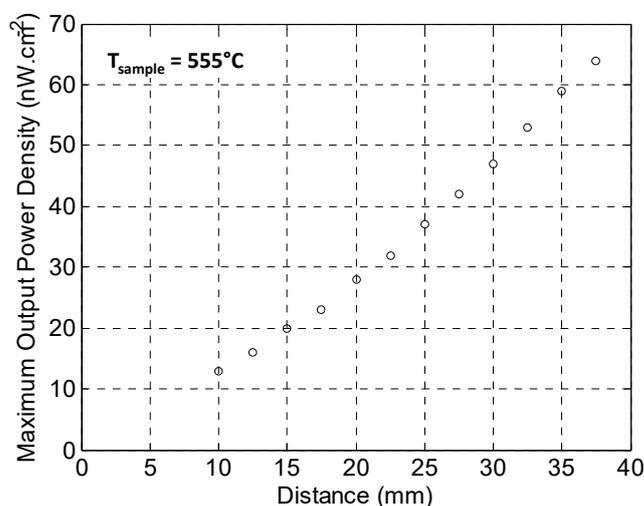


Fig. 4.76 - Puissance électrique maximale en fonction de la distance échantillon sonde.

Pour conclure les mesures absolues de travail de sortie, les différences de potentiels de contact sont introduites dans l'étude. La figure (4.77) rassemble toutes les valeurs mesurées, de différence de potentiel de contact, après chaque mesure absolue à savoir après les essais en photoémission et en température après refroidissement.

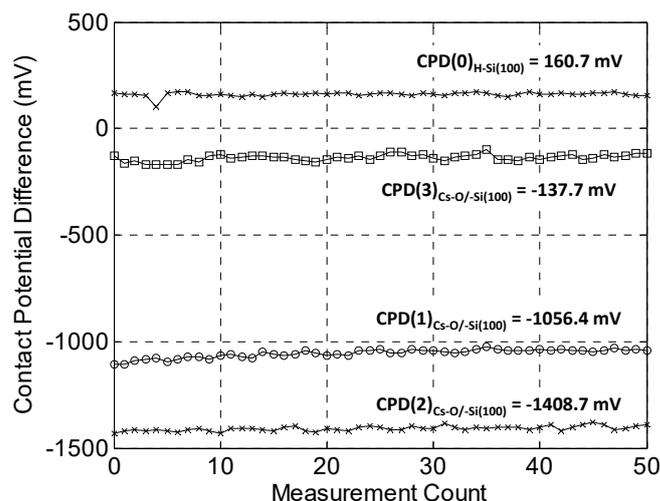


Fig. 4.77 - Evolution de la différence de potentiel de contact avant et après dépôt du film mince d'oxyde de césium.

Le tableau (4.14) résume l'ensemble des valeurs expérimentales du travail de sortie de l'oxyde de césium et de la sonde, déterminées à partir de l'effet photoélectrique, de l'émission thermoélectronique et de la différence de potentiel de contact. Un jour après dépôt, les valeurs du travail de sortie de l'oxyde de césium obtenues à partir de l'effet photoélectrique (PE) et de l'émission thermoélectronique (TE) sont comparables aux erreurs de mesures près, issues du monochromateur et des étapes de calibration pour la correspondance températures échantillon – cellule chauffante.

Etape	Echantillon	$\phi_{\text{Cs-O,hv}}$ (eV)	$\phi_{\text{Tip,hv}}$ (eV)	$\phi_{\text{Cs-O},\theta}$ (eV)	$\phi_{\text{Cs-O}} - \phi_{\text{Tip,hv}}$ (eV)	CPD (V)
0	H-Si(100)	(-)	(-)	(-)	(-)	0.1607
1	Cs-O/Si (100)	1.479	3.955	(-)	-2.776	-1.056
2	Cs-O/Si (100) [24h après dépôt]	1.619	4.412	1.58	-2.793	-1.408
3	Cs-O/Si (100) [48h après dépôt, 24h après refroidissement, lors du 2 ^{ème} essai en température]	(-)	4.184	1.93	-2.254	-0.1377

Tableau 4.14 - Comparaison des valeurs expérimentales du travail de sortie obtenues de manières relative (CPD) et absolues (PE-TE).

En comparaison, les techniques de mesures absolues de travail de sortie font référence au caractère massif du matériau et donnent une valeur moyenne du travail d'extraction de l'oxyde de césium. La sonde de Kelvin nous seulement une valeur relative et locale du travail de sortie. De par le principe de la mesure, seules les trois premières monocouches du matériau synthétisé sont considérées, en aucun cas son caractère massif. Ce premier constat peut expliquer les écarts de mesures observées lors du calcul de la différence d'énergie à partir des valeurs absolues de travail de sortie et de la différence de potentiel de contact ($\phi_{\text{Cs-O}} - \phi_{\text{Tip,hv}}$ avec CPD). Aussi, l'oxyde de césium est un matériau prometteur en matière de conversion thermoélectronique capable de générer plusieurs nanowatts par centimètre carré dès que l'oxyde de césium atteint une température de 550°C et la sonde une température d'environ 450°C (tableau 4.9) soit une différence de température de 100°C.

4.3.4 Caractérisations morphologique et chimique du film mince d'oxyde de césium

Les techniques de caractérisations morphologiques et chimiques sont utilisées dans les mêmes conditions que précédemment.

4.3.4.1 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

Le film mince d'oxyde de césium est remis à l'air et immédiatement observé au microscope électronique à balayage. Les figures (4.78) et (4.79) montrent une très faible uniformité du film déposé, la surface du silicium n'est que très peu recouverte.

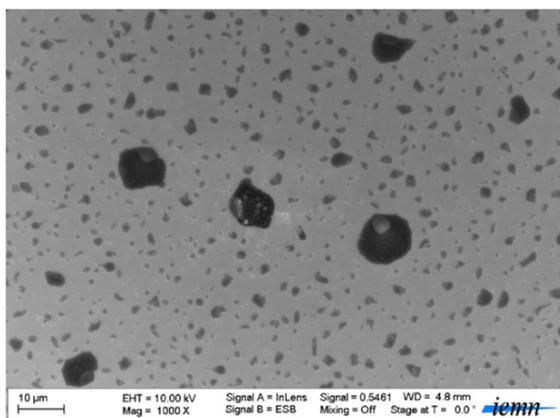


Fig. 4.78 - Micrographie électronique du film mince d'oxyde de césium grossi mille fois.

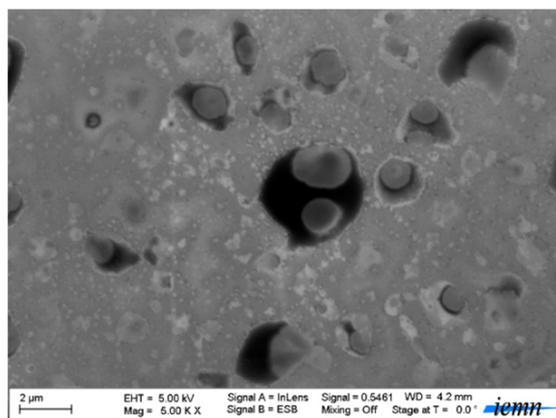


Fig. 4.79 - Micrographie électronique du film mince d'oxyde de césium grossi 5000 fois.

Une analyse dispersive en énergie est réalisée à partir de la zone représentée figure (4.80) afin de localiser l'oxygène et le césium contenus dans le film mince.

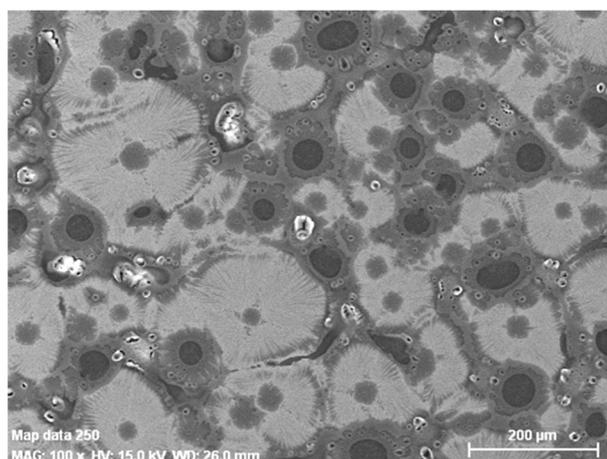


Fig. 4.80 - Micrographie électronique du film mince de l'oxyde de césium.

Les figures (4.81) et (4.82) montrent que l'oxygène et le césium se situent au même endroit à la surface du substrat de silicium. Un oxyde de césium semble avoir été formé.

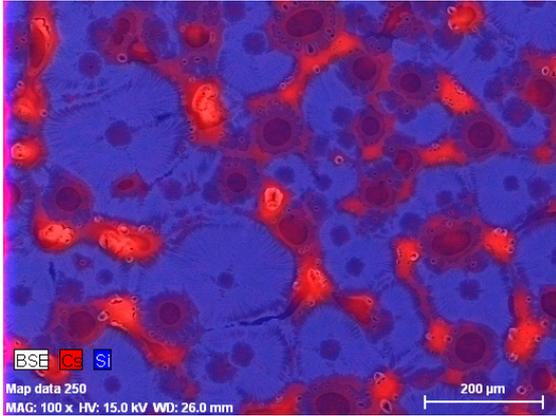


Fig. 4.81 - Analyse dispersive en énergie montrant la présence de césium au sein du film mince.

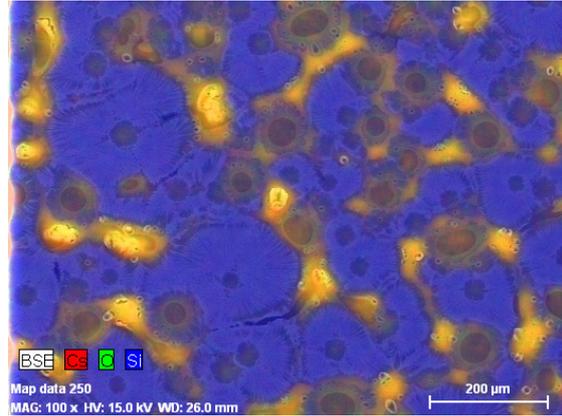


Fig. 4.82 - Analyse dispersive en énergie montrant la présence d'oxygène au sein du film mince.

Les détecteurs du microscope ne sont pas en mesure d'apporter de plus ample informations sur la composition du fait de la très faible épaisseur du film et de son inhomogénéité (20 nm et 200 nm).

4.3.4.2 Caractérisations chimiques par spectroscopie de photons X

Afin d'approfondir l'analyse, la technique de spectroscopie de photoémission X est utilisée pour connaître la manière dont les atomes sont liés et leur stœchiométrie. L'analyse de surface est réalisée sur deux échantillons d'oxyde de césium ayant été exposés à l'air pendant respectivement vingt minutes (courte exposition) et un mois (longue exposition). L'étude se restreint au césium, oxygène et silicium, dans leur environnement chimique respectif. Ensuite, pour chacun des éléments, et en fonction du temps d'exposition, l'énergie des électrons de cœur est déterminée pour ensuite être comparée aux valeurs tabulées dans la littérature [WU01]. La première étape consiste à analyser par spectroscopie ultraviolet la bande de valence de l'oxyde de césium synthétisé pour un court et long temps d'exposition à l'air.

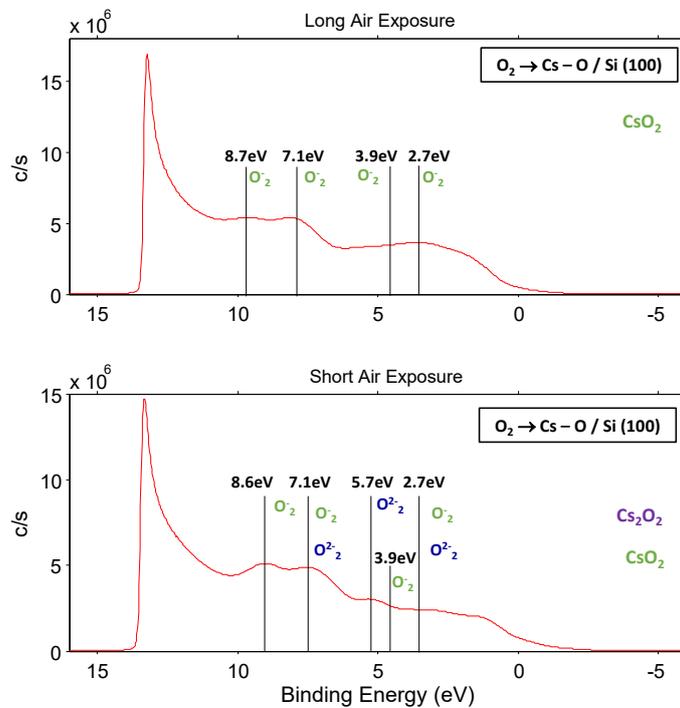


Fig. 4.83 - Analyse par spectroscopie ultraviolet de la bande de valence au sein du film mince.

La spectroscopie dans l'ultraviolet a pour but de déterminer les différents états électroniques de l'atome d'oxygène. La figure (4.83) donne une comparaison de ces états pour une courte et longue exposition à l'air de l'oxyde de césium. Pour un court temps d'exposition, les différents états électroniques de l'oxygène identifiés correspondent à la présence simultanée du peroxyde de césium, Cs_2O_2 et à celle du superoxyde de césium, CsO_2 . L'oxygène présent en environnement peroxyde de césium se présente sous la forme (O_2^{2-}) associé aux énergies 2.7eV, 3.9eV et 7.1eV [WU01]. L'oxygène en environnement superoxyde césium possède quatre signatures aux énergies 2.7eV, 5.7eV, 7.1eV et 8.6eV [WU99]. Après une longue exposition à l'air, seul le superoxyde de césium prédomine. L'analyse par spectroscopie de photons X qui suit, permet de déterminer la nature de tous les éléments chimiques présents, dans quel environnement ils se situent ainsi que leur concentration respective. La même méthodologie est également suivie ici pour l'identification des éléments présents au sein du film mince.

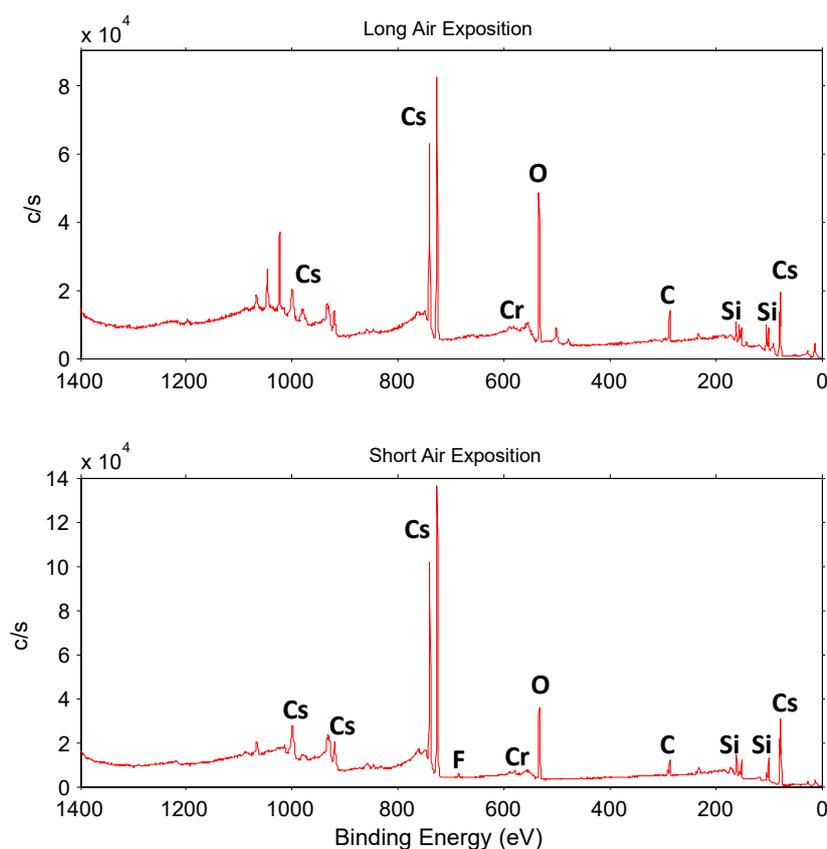


Fig. 4.84 - Acquisition complète du spectre et identification des éléments chimiques susceptibles d'être présent au sein du film mince d'oxyde de césium pour différents temps d'exposition à l'air.

La figure (4.84) illustre le spectre complet d'un film mince de césium pour deux durées d'expositions à l'air afin de suivre l'évolution de la composition et la réactivité avec le dioxygène de l'air. Seuls les pics les plus intenses sont étudiés pour le calcul du pourcentage des éléments présents au sein du dépôt.

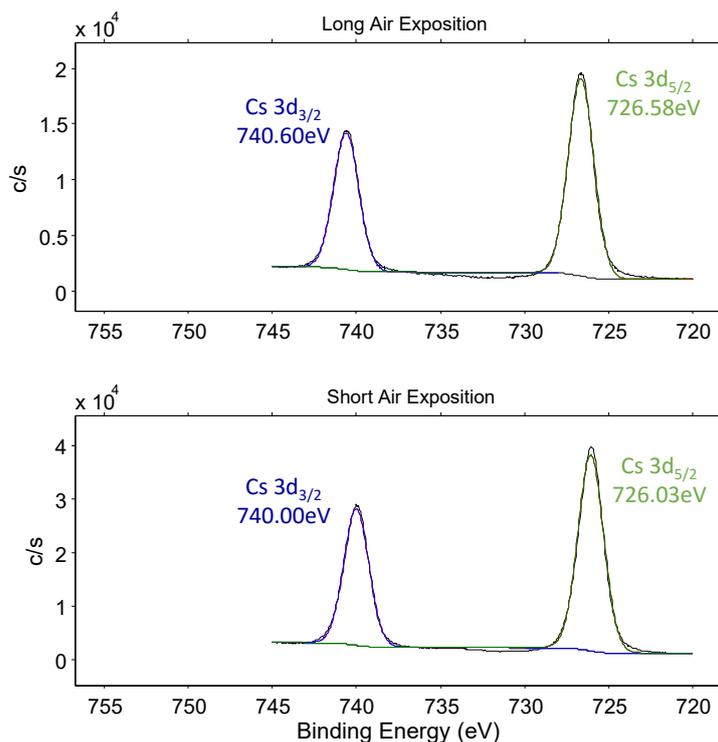


Fig. 4.85 - Influence de l'exposition à l'air sur le spectre 3d du césium dans l'oxyde de césium.

La figure (4.85) montre la présence de césium élémentaire. Les énergies de 740eV et 726eV correspondent respectivement aux états $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ du césium métallique. Le métal alcalin est toujours présent au sein du film mince pour un court et long temps d'exposition à l'air.

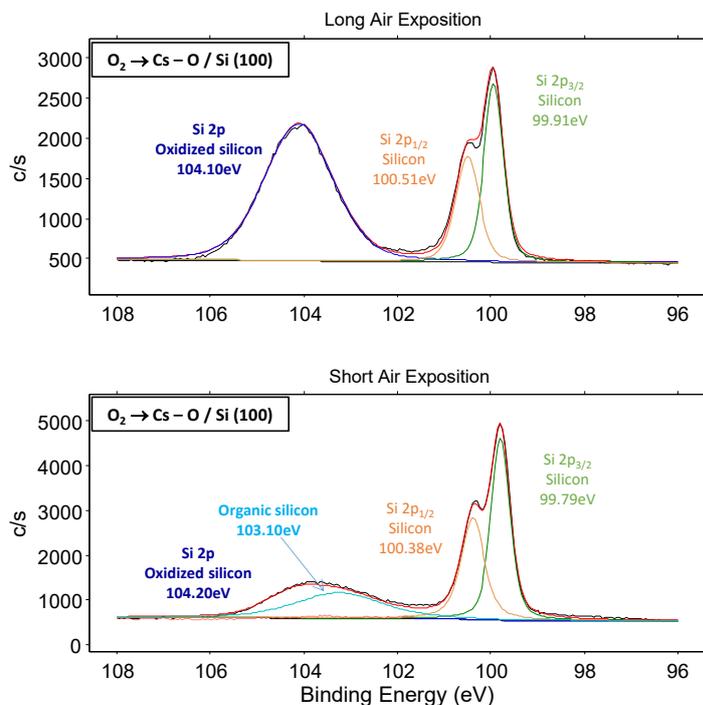


Fig. 4.86 - Influence de l'exposition à l'air sur le spectre 2p du silicium dans l'oxyde de césium.

La figure (4.86) montre deux états associés à la présence du silicium. Le silicium élémentaire et le silicium oxydé. Le silicium élémentaire présente deux bandes énergétiques, $2p_{1/2}$ à 100.38eV et $2p_{3/2}$ à 99.79eV. Le silicium oxydé se manifeste par une bande énergétique, 2p à 104.20eV. Une bande à 103.1eV semble être associée à la bande 2p du silicium lié à des fonctions chimiques de nature organique [WU99].

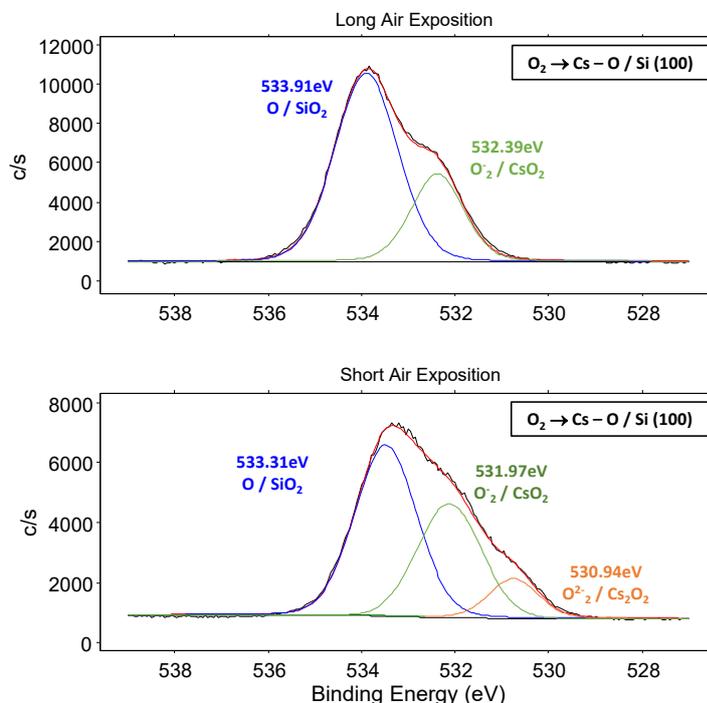


Fig. 4.87 - Influence de l'exposition à l'air sur le spectre 1s de l'oxygène dans l'oxyde de césium.

La figure (4.87) montre une large bande dont la déconvolution laisse apparaître plusieurs bandes associées à différents états de l'atome d'oxygène au sein de l'oxyde de césium. Pour une courte exposition à l'air, les trois états d'énergie sont associés à l'énergie 1s de l'oxygène. L'énergie 1s à 533.31eV fait référence au silicium oxydé. Celle à 531.97eV au superoxyde de césium et celle à 530.94eV au peroxyde de césium. Pour un temps d'exposition à l'air plus long, le peroxyde de césium a disparu au profit du superoxyde de césium. L'oxyde de silicium est toujours présent et majoritaire. Cette analyse complémentaire confirme le résultat préliminaire obtenu par spectroscopie de la bande de valence.

Eléments chimiques					
O 1s		Cs 3d _{5/2}		Si 2p _{3/2}	
Coefficient de sensibilité		Coefficient de sensibilité		Coefficient de sensibilité	
0.711		6.032		0.283	
Courte exposition à l'air (15 minutes)					
Position (eV)	Aire (u.a)	Position (eV)	Aire (u.a)	Position (eV)	Aire (u.a)
533.31	12377	726.03	73720	103.89	1337
531.97	3066			99.78	3492
530.94	2980				
Longue exposition à l'air (30 jours)					
Position (eV)	Aire (u.a)	Position (eV)	Aire (u.a)	Position (eV)	Aire (u.a)
533.91	16970	726.58	35810	104.02	2905
532.39	7175			99.93	2040

Tableau 4.15 - Valeurs expérimentales pour l'ensemble des éléments contenus dans le film mince d'oxyde de césium après une courte exposition à l'air.

Les données issues du tableau (4.15) font référence à l'oxyde de césium ayant subi une faible et une longue exposition à l'air. A partir du coefficient de sensibilité de chacun des éléments et de l'aire de chacune des bandes, est déterminé un pourcentage de 47% pour l'oxygène, 31% pour le silicium et 22% pour le césium. Ce résultat conforte la présence simultanée d'oxyde de césium (Cs_xO) et de silice (SiO_2). Lorsque l'oxyde de césium a subi un important temps d'exposition à l'air, le film mince révèle un pourcentage massique de 59% en oxygène, 31% en silicium et 10% en césium. L'oxyde de césium disparaît au profit de l'oxyde de silicium.

4.4 Influence du nettoyage chimique sur la différence de potentiel de contact

Avant tout dépôt et toute caractéristique électrique, il est nécessaire d'effectuer un nettoyage chimique afin d'éliminer impuretés et matières organiques présentes en surface. Le silicium cristallin orienté (100) est réactif et sujet au phénomène d'adsorption. Afin de limiter en nombre la nature des adsorbats en surface plusieurs types de nettoyage sont présentés. Le tableau (4.16) présente les différentes liaisons chimiques susceptibles de se former entre le silicium et l'adsorbat, en fonction du type du nettoyage chimique. Une exposition à l'air prolongée de tout substrat de silicium donne lieu à la croissance spontanée d'un oxyde de silicium en surface dont l'épaisseur varie entre 6 et 10Å au-delà de 7 jours [MOR90].

Nature du nettoyage chimique	Terminaisons chimiques en surface
aucun	Fonctions organiques
H_2SO_4/H_2O_2	Hydroxydes
$H_2SO_4/H_2O_2 + HF$	Hydrogènes

Tableau 4.16 - Nature des adsorbats en surface du silicium pour un nettoyage chimique donné.

La présence de tout adsorbat en surface se manifeste par un écart de mesure du travail de sortie sur silicium par rapport à la valeur théorique. En effet, des valeurs de travail d'extraction pour le silicium massif cristallin sont attendues en fonction du niveau de dopage. Cependant un écart de mesure peut apparaître se traduisant par un effet de surface au travers duquel la présence d'impureté en surface influe sur la mesure du travail de sortie. Cette différence d'énergie est reliée à la nature de la liaison chimique intervenant entre l'adsorbat et le silicium, le dipôle induit et leur concentration. Le modèle proposé dans le chapitre 2 sera appliqué ici dans les cas pour lesquels le type de terminaison en surface est connu, à savoir des liaisons du type Si-OH et Si-H. Le silicium intrinsèque, massif et monocristallin, possède un travail de sortie relativement élevé (4.85eV) par rapport aux métaux alcalins. Pour réaliser une mesure absolue du travail de sortie à partir de l'effet photoélectrique, il est nécessaire d'utiliser un rayonnement dont la longueur d'onde se situe dans l'ultraviolet. Or, la lampe et le monochromateur à disposition permettent de filtrer des ondes monochromatiques associées à des photons d'énergie compris dans le visible et le proche infrarouge.

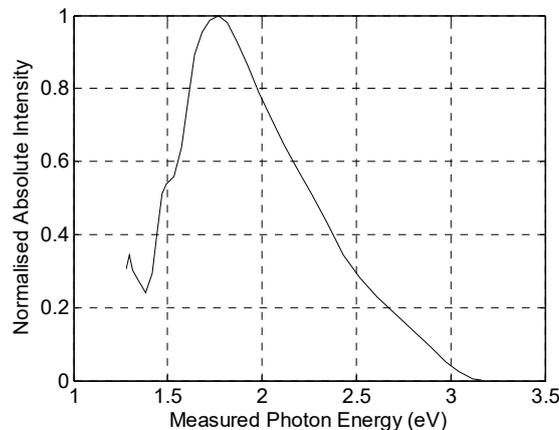


Fig. 4.88 - Puissance lumineuse normalisée de la lampe en fonction de l'énergie des photons réalisée à partir d'un spectrophotomètre.

La figure (4.88) montre la réponse en puissance lumineuse de la lampe pour une énergie de photon incident donnée. La puissance étant maximale se situant à 1.7eV, cette énergie est prise comme référence et normalisée à 1 (100%). Au-delà de 410nm (3eV), la puissance lumineuse émise chute à 3% et toute mesure est alors compromise. Seule une mesure par différence de potentiel de contact donne une mesure du travail de sortie. Même relative, une indication est cependant donnée. La différence de potentiel de contact (CPD) donne une mesure relative du travail de sortie. Son expression est rappelée ici :

$$CPD = \phi_{Sample} - \phi_{Tip} \quad (Eq.4.4)$$

Pour retrouver, la valeur absolue du travail de sortie du matériau, il suffit d'ajouter la CPD au travail de sortie de la sonde (ϕ_{Tip}). Comme il a été montré au chapitre 3, paragraphe « mesure directe du travail de sortie par photoémission », la mesure de ϕ_{Tip} peut être réalisée à partir du travail de sortie de l'échantillon et de la tension appliquée à la sonde, soit par l'expression :

$$h\nu = \phi_{Tip} + qV_{onset} \quad (Eq.4.5)$$

Etant donné que le photocourant est limité par le travail de sortie de l'échantillon, le travail de sortie de la sonde a été déterminé après chaque dépôt des oxydes de potassium et de césium. Dans le cadre de l'étude présentée ici, le travail de sortie de la sonde a été fixé à 3.8eV, valeur issue de la moyenne de l'ensemble des valeurs obtenues de ϕ_{Tip} . Ainsi, à partir de chaque mesure de CPD réalisée, une mesure absolue de travail de sortie d'échantillon sera proposée. Tout au long de l'étude, quatre niveaux de dopage sont utilisés : 2 substrats de silicium dopés « type n » au phosphore et 2 substrats dopés « type p » au bore. Les dopages « type n » modérément dopé et fortement dopé sont respectivement notés (n) et (n+). De manière analogue, les dopages « type p » modérément dopé et fortement dopé sont respectivement notés (p) et (p+). A partir de la nature du dopant et de sa concentration est déterminé le travail de sortie du silicium, ϕ_{Si} , à partir des relations établies dans le chapitre 2 paragraphe « travail de sortie et densité de porteurs ». Pour un dopage de type n, le travail de sortie du silicium est donné par :

$$\phi_{Si,n} = |E_0 - E_{F,n}| = \chi + \frac{E_g}{2} - k_B T \ln\left(\frac{n}{n_i}\right) \quad (Eq.4.6)$$

Et pour un dopage de type p, il est donné par l'expression:

$$\phi_{Si,p} = |E_0 - E_{F,p}| = \chi + \frac{E_g}{2} + k_B T \ln\left(\frac{p}{n_i}\right) \quad (Eq.4.7)$$

Avec, E_0 , l'énergie associée au niveau du vide, χ l'affinité électronique, E_g le gap optique, n_i la concentration de porteur pour du silicium intrinsèque. Le tableau (4.17) donne les valeurs du travail de sortie du silicium en fonction de la nature et de la concentration de dopants.

Silicium (100)	Dopage au phosphore (n+)	Dopage au phosphore (n)	Dopage au bore (p)	Dopage au bore (p+)
Concentration de dopant (cm ⁻³)	8.10 ¹⁴	2.10 ¹⁵	6.10 ¹⁷	9.10 ¹⁷
ϕ_{Si} (eV)	4.17	4.35	4.94	5.09
ϕ_{Tip} (eV)	3.8	3.8	3.8	3.8
$\phi_{Si} - \phi_{Tip}$ (eV)	0.37	0.55	1.14	1.29

Tableau 4.17 - Valeurs théoriques du travail de sortie du silicium cristallin orienté (100) en fonction du niveau de dopage.

La dernière ligne du tableau donne la différence d'énergie entre le travail de sortie du silicium et celui de la sonde. Cette différence d'énergie peut être associée à une « CPD théorique » qui va être ensuite comparée à chaque mesure de CPD réalisée sur les 4 substrats de silicium.

4.4.1 Surface de silicium (100) exempte de tout traitement

Le premier cas consiste à mesurer la différence de potentiel de contact de substrats de silicium directement sortis de la boîte. Aucun nettoyage chimique de surface n'est réalisé. Avant introduction sous vide, les échantillons sont simplement soumis à un jet d'azote pour enlever les particules de poussières en surface. A ce stade, les terminaisons de surface sont de plusieurs natures et de concentrations variées. La différence de potentiel de contact est mesurée seulement à titre indicatif. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau (4.18).

Silicium (100)	Dopage au phosphore (n ⁺) (8.10^{14}cm^{-3})	Dopage au phosphore (n) (2.10^{15}cm^{-3})	Dopage au bore (p) (6.10^{17}cm^{-3})	Dopage au bore (p ⁺) (9.10^{17}cm^{-3})
CPD (mV)	720.88	766.04	809.67	783.25
$\phi_{\text{Si}} - \phi_{\text{Tip}}$ (meV)	548.46	367.99	1152.10	1304.68

Tableau 4.18 - Mesure de la différence de potentiel de contact de substrat silicium différemment dopés dont la surface n'a subi aucun traitement.

Les valeurs moyennes de différence de potentiel de ($\phi_{\text{Si}} - \phi_{\text{Tip}}$) ne sont pas comparables. Le travail de sortie est complètement dominé par l'état de surface et non par le niveau de dopage. Cette différence provient de la répartition aléatoire de différentes fonctions organiques en surface induisant une variation du potentiel en surface. Ne connaissant pas la nature des fonctions organiques, il n'est pas possible d'établir une correction tenant compte de la différence de potentiel induite par les adsorbats. Les deux types de nettoyages chimiques qui sont présentés ont l'avantage de donner une fonction unique majoritaire en surface.

4.4.2 Surface de silicium (100) oxydée par un mélange d'acide sulfurique - eau oxygénée

Le type de nettoyage proposé ici consiste à oxyder la surface de silicium de manière à obtenir une majorité de liaisons Si-OH [GRU86], [YAN14]. L'atome d'oxygène possède deux doublets électroniques non liants et deux électrons célibataires susceptibles d'intervenir au sein de liaisons chimiques. Afin de simplifier l'étude, le groupement hydroxyde est considéré comme une espèce monoatomique de pourcentage ionique égal à 19 et la longueur de la liaison entre le silicium et l'hydroxyde égale à 184pm. La figure (4.89) propose une illustration de la manière dont le silicium est susceptible d'engendrer une liaison avec un groupement hydroxyde.

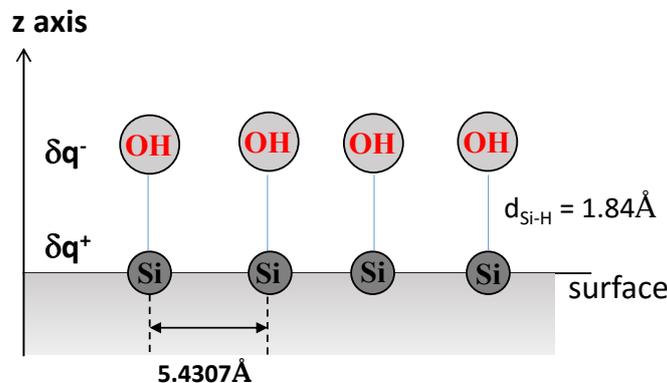


Fig. 4.89 - Représentation schématique de l'adsorption de groupement hydroxyde en surface de silicium.

La distance entre deux atomes de silicium est donnée par le paramètre de maille de la maille cubique face centrée du silicium égale à 5.4307Å. Le moment dipolaire s'écrit :

$$p_{Si-OH} = qd_{Si-O}\delta_{Si-OH} \quad (\text{Eq.4.8})$$

Avec δ_{Si-O} , le pourcentage ionique de la liaison silicium oxygène, égal à 52% et d_{Si-OH} la longueur de la liaison silicium oxygène égale à 3.85Å. Ainsi, la norme du moment dipolaire donnée par (Eq. 4.8) est égale à 5.59×10^{-30} C.m ou 1.68D. La relation entre la variation induite de travail de sortie et du moment dipolaire a été décrite au chapitre 2, paragraphe « Modulation du travail de sortie par adsorption de métaux alcalins sur surface conductrice ». L'équation de Helmholtz est ici donnée pour rappel :

$$\Delta\Psi = -\Delta\phi = p_{Si-OH} \frac{N_{Si-OH}(100)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{Eq.4.9})$$

Le silicium est orienté (100) et possède une concentration atomique surface de 7.10^{14}cm^{-2} . A partir de la mesure de la différence de potentiel de contact et de la différence d'énergie entre le travail de sortie calculé et celui mesuré il est possible de déterminer à partir de l'équation (Eq. 4.9), le nombre de dipôles par unité de surface correspondant à la configuration Si-OH. Si la surface est totalement recouverte par des terminaisons hydroxydes, la variation maximale du travail de sortie est égale à 4.42eV.

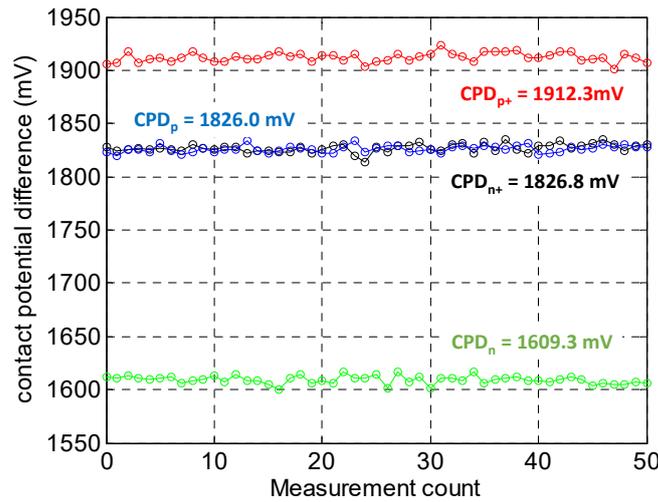


Fig. 4.90 - Différence de potentiel de contact à température ambiante pour le silicium (100) pour différents niveaux de dopage ayant des terminaisons de surface majoritaire de type hydroxyde.

La figure (4.90) montre une stabilité de la mesure de la différence de potentiel de contact au cours de l'acquisition. Le substrat de silicium est immergé dans une solution d'acide sulfurique (95%) et d'eau oxygénée (30%), en proportion 50/50 en volume pendant 10 minutes, puis rincé à l'eau distillée pendant la même durée.

Silicium (100)	Dopage au phosphore (n) (9.10^{17}cm^{-3})	Dopage au phosphore (n+) (8.10^{14}cm^{-3})	Dopage au bore (p) (2.10^{15}cm^{-3})	Dopage au bore (p+) (6.10^{17}cm^{-3})
CPD (mV)	1826.8	1609.3	1826.0	1912.3
$\phi_{Si} - \phi_{Tip}$ (meV)	367.99	548.46	1152.10	1304.68

Tableau 4.19 - Ensemble des valeurs de CPD pour les échantillons de silicium différemment dopés, après nettoyage, possédant des terminaisons hydroxydes.

Cette étape de nettoyage est réalisée pour les quatre niveaux de dopage du silicium. Les échantillons sont ensuite introduits dans le bâti de vide pour effectuer la mesure de la différence de potentiel de contact, à température ambiante.

4.4.3 Surface de silicium (100) hydrogénée par un bain d'acide fluorhydrique

Le nettoyage suivant consiste à obtenir une surface hydrophobe de manière à être moins sujet au phénomène d'adsorption de molécule d'eau et de limiter la croissance d'un oxyde natif. L'acide fluorhydrique donne lieu à la formation de liaisons du type Si-H majoritaires devant les liaisons du type Si-F. Selon [THI12], les liaisons Si-OH et Si-F disparaissent au profit de liaisons Si-H accompagnés d'un dégagement gazeux SiF₄ et d'eau. Ce mécanisme est illustré figure (4.91).

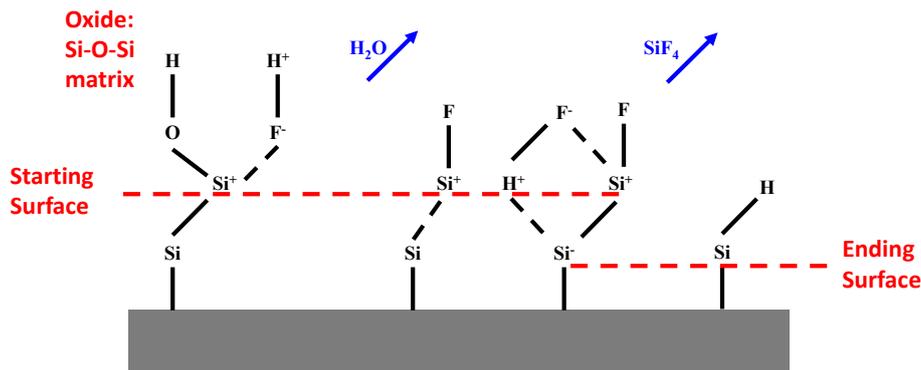


Fig. 4.91 - Schéma de principe de formation de liaisons hydrogènes en surface d'un substrat de silicium après une immersion dans un bain d'acide fluorhydrique [THI12].

Quatre nouveaux échantillons sont immergés successivement dans un bain d'acide sulfurique et d'eau oxygénée pendant 10 minutes puis dans un bain d'acide fluorhydrique (5%) pendant une minute et ensuite rincés dans de l'eau distillée pendant la même durée. La surface est désormais hydrophobe et possède majoritairement des terminaisons hydrogènes. La figure (4.92) donne une représentation simplifiée de la surface de silicium ayant uniquement des terminaisons hydrogènes.

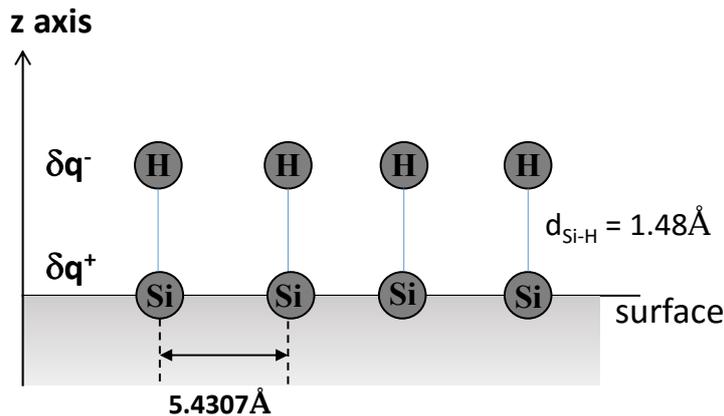


Fig. 4.92 - Représentation schématique de l'adsorption d'atomes d'hydrogène sur une surface de silicium (100).

La norme du moment dipolaire induit par l'adsorption d'atome d'hydrogène est donnée par :

$$p_{Si-H} = q\delta_{Si-H}d_{Si-H} \quad (\text{Eq.4.10})$$

La longueur de la liaison silicium hydrogène étant de 148pm et son pourcentage ionique égal à 2, la norme du moment dipolaire est égale à $4.736 \times 10^{-31} \text{C.m}$ soit 0.142D pour une densité égale à 7.10^{18} atomes d'hydrogènes adsorbés par unité de surface. La variation de travail de sortie maximale induite est de 0.375eV.

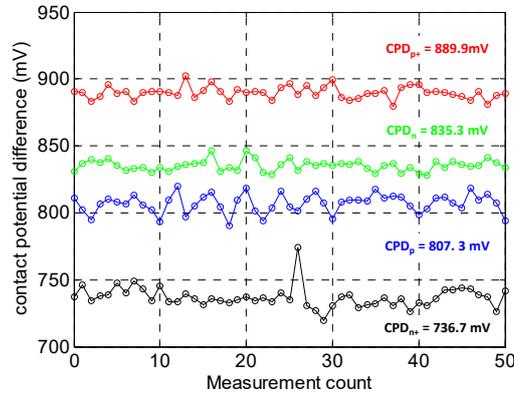


Fig. 4.93 - Différence de potentiel de contact pour le silicium (100) possédant des terminaisons hydrogène en surface en fonction du niveau de dopage.

Les mesures de différences de potentiel de contact ont été effectuées sur silicium, pour différents niveaux de dopage, à température ambiante, l'ensemble représenté figure (4.93).

Silicium (100)	Dopage au phosphore (n) (9.10^{15}cm^{-3})	Dopage au phosphore (n+) (8.10^{17}cm^{-3})	Dopage au bore (p) (2.10^{15}cm^{-3})	Dopage au bore (p+) (6.10^{17}cm^{-3})
CPD (mV)	736.7	835.3	807.3	889.9
$\phi_{\text{Si}} - \phi_{\text{Tip}}$ (meV)	367.99	548.46	1152.10	1304.68

Tableau 4.20 - Ensemble des valeurs de CPD pour les échantillons de silicium différemment dopés, après nettoyage, ayant des terminaisons hydrogènes.

Le tableau (4.20) récapitule l'ensemble des valeurs moyennes de différences de potentiel de contact avec celles calculées pour du silicium massif, pour un niveau de dopage donné.

4.4.4 Discussions

La mesure de différence de potentiel de contact (CPD) permet d'obtenir une valeur relative du travail de sortie dépendant de l'état de surface du substrat de silicium.

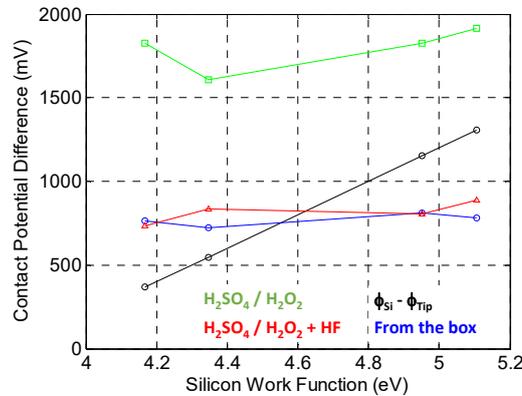


Fig. 4.94 - Représentation de la différence de potentiel de contact en fonction du travail de sortie du silicium pour différents traitements chimiques.

Les résultats corroborent le caractère local du travail de sortie et est déterminé par les propriétés de la surface et non par des propriétés globales telles que le niveau de dopage. La figure (4.95) montre que le travail de sortie du silicium massif n'est pas mesuré en pratique. Toute surface métallique ou semi-conductrice (silicium) est sujette au phénomène d'adsorption induisant la présence d'une couche mince protectrice. Il est nettement visible qu'une terminaison du type Si-OH a un effet majeur devant les liaisons du type Si-H. L'ensemble des valeurs expérimentales se dispersent autour de la droite représentant l'ensemble des valeurs théoriques de différence de potentiel de contact attendues. Il est désormais nécessaire de prendre en compte l'effet induit par la présence de molécules adsorbées en surface pour l'expression du travail de sortie relatif. Le modèle prenant en compte l'influence du phénomène de sorption présenté au chapitre 2, va être appliqué ici. Les valeurs sont reportées dans le tableau (4.21).

Nettoyage	$ \phi_{Si-X} - \phi_{Si,n+} $ (eV)	$ \phi_{Si-X} - \phi_{Si,n} $ (eV)	$ \phi_{Si-X} - \phi_{Si,p} $ (eV)	$ \phi_{Si-X} - \phi_{Si,p+} $ (eV)
Aucun	0.3981	0.1724	0.3424	0.5214
H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂	1.459	1.061	0.6740	0.6075
H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂ + HF	0.3688	0.2868	0.3451	0.4148

Tableau 4.21 - Valeurs expérimentales de la correction en travail de sortie en fonction du dopage pour un nettoyage chimique donné.

$\Delta\phi$ représente la correction faisant le lien avec la nature de l'adsorbat et sa concentration par unité de surface. Cette correction s'exprime en fonction de la différence de potentiel de contact mesurée pour un substrat de silicium à dopage et technique de nettoyage donnés. Elle est donnée par la relation :

$$CPD = \phi_{Si-X} - \phi_T \quad (Eq.4.11)$$

$$\Delta E = \phi_{Si} - \phi_T \quad (Eq.4.13)$$

$$\Delta\phi = |CPD - \Delta E| = \phi_{Si-X} - \phi_{Si} \quad (Eq.4.13)$$

$\Delta\phi$ correspond à la différence de travail de sortie entre le silicium tel que mesuré expérimentalement et la valeur attendue pour un dopage donné, pour un dopage donné. Cette différence d'énergie est proportionnelle au nombre d'atomes adsorbé par unité de surface de silicium orienté (100). Les valeurs sont rassemblées dans le tableau (4.6).

Terminaisons (Si-X)	n+ / Si (100)		n / Si (100)		p / Si (100)		p+ / Si (100)	
	N _{Si-X}	N _{Si-X} /N _{Si}						
Si-OH	2.31x10 ¹⁴	0.33	1.68x10 ¹⁴	0.24	1.07x10 ¹⁴	0.15	9.62x10 ¹³	0.14
Si-H	6.89x10 ¹⁴	0.98	5.36x10 ¹⁴	0.77	6.45x10 ¹⁴	0.92	7.75x10 ¹⁴	1.11

Tableau 4.22 - Nombre d'atomes par centimètre carré estimés à partir de l'équation de Helmholtz pour un niveau de dopage et un type de terminaison de surface donnée.

Le nettoyage à l'acide fluorhydrique induit la présence de terminaisons hydrogène occupant à plus de 75% les sites disponibles en surface de silicium, et quel que soit le niveau de dopage. Pour les dopages de type (n+), (p) et (p+) tous les atomes de silicium en surface sont reliés à un atome d'hydrogène (>92%). Etant donné le rayon atomique de l'hydrogène relativement faible (37pm) devant celui du silicium (111pm) et ne possédant aucun doublet non liant, les atomes de silicium, présents en surface interviennent tous dans une liaison avec un atome d'hydrogène. En comparaison, la fonction hydroxyde en surface du silicium semble être présente sur un site sur trois seulement. Cette fonction, présentant un fort dipôle (1.7D) réduit par elle-même sa capacité de sorption en surface. En effet, les atomes d'oxygène présents au sein des fonctions hydroxydes déjà adsorbées, limitent fortement l'adsorption de nouvelles molécules de par la présence des doublets électroniques non liants, responsables de répulsions électrostatiques entre eux. Cette hypothèse, basée seulement sur des considérations géométriques est un point de départ pour expliquer la différence de taux d'occupation entre les deux techniques de

nettoyages. Le nettoyage à l'acide fluorhydrique a montré que la surface possède des terminaisons hydrogènes. La mesure de la différence de potentiel de contact sur un substrat de silicium possédant ce type de terminaisons, quel que soit le dopage, a montré que la surface en est recouverte à plus de 92%. Le résultat de mesure fait alors référence à du silicium hydrogéné et non à du silicium cristallin.

4.5 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a eu pour objectif premier de montrer l'efficacité de l'oxyde de potassium et de l'oxyde de césium pour la conversion d'énergie par émission thermoélectronique. À partir des techniques de mesures de travail de sortie par effet photoélectrique, émission thermoélectronique et différence de potentiel de contact, les oxydes d'alcalins métalliques synthétisés se positionnent comme étant des matériaux ayant les plus faibles travaux de sortie, par rapport aux éléments métalliques et semi-conducteurs et étant capable de générer de la puissance électrique utile, dans des domaines de températures compris entre 400°C et 550°C. En travaillant dans un vide poussé, les synthèses et les mesures de travail d'extraction ont été réalisées dans une même enceinte. Il a été directement possible d'extraire indépendamment le travail de sortie, des matériaux synthétisés et de suivre son évolution au cours du temps. Les résultats de mesure issus des diverses techniques présentées précédemment se sont révélés consistants et répétables dans la durée. Malgré l'absence de capteur de température à proximité de la sonde, il a été cependant possible d'estimer, par le calcul à partir d'un modèle simple, sa température et de montrer que des transferts de chaleur ont lieu entre l'échantillon et celle-ci. Néanmoins, l'extraction du travail de sortie par émission thermoélectronique a reposé sur plusieurs hypothèses. La première est que le courant mesuré à une tension de 10V, tension maximale disponible, était un courant de saturation. Le régime de saturation est généralement atteint lorsque la tension appliquée à la sonde varie entre 50V et 200V suivant la nature du matériau à caractériser. Par conséquent, il n'a pas été possible de proposer une valeur de la constante de Richardson effective pour chacun des films minces synthétisés. Il a été possible de relever une densité de puissance générée de 27 nW.cm⁻² pour ($\phi_{K-O} = 1.53\text{eV}$) et 113 nW.cm⁻² ($\phi_{K-O} = 1.77\text{eV}$) pour l'oxyde de potassium à 540°C. Au-delà, la température de fusion du film mince est atteinte et le dépôt perd ses propriétés. Malgré un travail de sortie plus élevé lors du second essai, la puissance générée est plus importante du fait d'une différence de température plus grande que lors du premier essai. L'oxyde de césium est capable de générer de la puissance à température plus élevée car il possède un point de fusion plus éloigné que celui de l'oxyde de potassium. La puissance générée est de 64nW.cm⁻² à 555°C associé à un travail de sortie de 1.93eV. En complément des analyses électriques, les analyses chimiques de surface ont été réalisées à l'aide des techniques EDX et XPS. Elles ont montré que, quel que soit le métal alcalin considéré, l'oxyde associé n'est pas stable à l'air et s'oxyde pour donner un superoxyde, comme prévu par l'étude thermodynamique réalisée au chapitre trois. Les conditions de dépôt décrites précédemment ne donnent pas un film mince d'épaisseur uniforme et chimiquement stable, une technique de dépôt alternative doit être développée pour gagner en homogénéité et en stabilité. Le recours à la technique de dépôt par ALD permet l'obtention d'un film mince chimiquement stable, d'épaisseur contrôlée et d'une excellente uniformité. En guise d'ouverture, à l'aide de l'excellente résolution de mesure de la sonde de Kelvin, il a été possible de montrer expérimentalement que les terminaisons chimiques présentes en surface d'un substrat de silicium gouvernent la valeur du travail de sortie loin devant le niveau de dopage. Les terminaisons du type hydrogène présentent en surface du silicium (100) ont un effet d'écran devant le niveau de dopage et le travail de sortie reste relativement constant.

Conclusion générale

L'ensemble des travaux menés au cours de cette thèse ont contribué au développement d'un procédé de synthèse de films minces d'oxydes métalliques d'alcalins par évaporation pour fonctionnaliser des électrodes de silicium appliquées à la conversion d'énergie thermoélectrique aux températures proches de l'ambiante.

L'oxyde de césium (Cs_2O) et le peroxyde de potassium (K_2O_2), matériaux peu communs et peu intégrés en microélectronique, possèdent des propriétés physiques et chimiques intéressantes pour la diminution du travail d'extraction de toute électrode métallique. Ces différents oxydes ont, par nature, un très faible travail de sortie induit par la présence d'atomes d'oxygène dans leur environnement chimique. Leur utilisation rend possible un fonctionnement du TEC à des températures relativement faibles, jusqu'alors chose impossible à cause du travail de sortie élevés des matériaux métalliques et semi-conducteurs usuels. Cependant, l'oxyde de césium et l'oxyde de potassium possèdent des points de fusion proche de 600°C , limitant en température les performances électriques du TEC. Dans cette thèse, nous avons tenté d'atteindre les conditions de synthèses optimales pour obtenir les oxydes de césium (Cs_2O) et de potassium (K_2O_2) souhaitées et avoir le travail de sortie mesuré, le plus faible possible. Pour y parvenir, nous avons mis en place et optimisé une enceinte ultravide pour le dépôt de couches minces d'oxydes d'alcalins métalliques sur substrat de silicium, accompagnées d'outils de mesure pour la détermination du travail de sortie dans les mêmes conditions de vide et en tenant compte de l'effet de l'exposition à l'air des échantillons.

Une étude approfondie du TEC à gap de vide a mis en avant ses caractéristiques électriques et dont le rendement atteint s'approche au mieux du rendement de Carnot. Ainsi, ce type de convertisseur se positionne loin devant les convertisseurs thermoélectriques conventionnels exploitant l'effet Seebeck. Dans la continuité de l'étude, il a été démontré que le travail de sortie est le facteur physique qui limite majoritairement le rendement de conversion thermoélectronique devant le dimensionnement du gap, celui-ci n'étant que secondaire. Le travail de sortie des électrodes de l'ordre de 1eV ici atteint, correspond à un zT équivalent supérieur à 4 à haute température, laissant les matériaux massifs exploitant l'effet Seebeck, peu efficace pour l'obtention de fort rendement.

Un regard critique a été porté sur la définition du travail de sortie, la mise en place d'un modèle pour sa modulation et la description des phénomènes physiques qu'il gouverne. Tout d'abord, nous avons donné quelques rappels sur les fondements de la théorie des bandes dans le but d'apporter une définition formelle du travail de sortie ainsi qu'une définition pratique. Le silicium, matériau semi-conducteur relativement bien connu, a été pris pour exemple pour illustrer le travail de sortie. Ensuite, les différents facteurs qui influent le travail d'extraction ont été priorisés et présentés du plus significatif à celui qui possède l'impact le plus faible. Nous avons finalement reconnu que le phénomène d'adsorption reste la méthode la plus efficace pour moduler le travail de sortie. En effet, la présence d'un dipôle électrique entre la surface et l'adsorbat montre un fort moment dipolaire se manifestant sur une variation signification du travail de sortie, dont la concentration surfacique a été déterminée à partir de la mesure de la différence de potentiel de contact. Pour terminer, les aspects théoriques pour l'extraction du travail de sortie à partir d'effets physiques fondamentaux comme l'émission photoélectrique, l'émission thermoélectronique et la différence de potentiels de contact ont été brièvement rappelés.

Un procédé de synthèse de films minces a été mis en place avec différents instruments de mesure pour la détermination du travail d'extraction. La configuration est telle que la mesure du travail de sortie est effectuée dans les mêmes conditions de vide que celles utilisées avant le dépôt, ne nécessitant pas la remise à l'air de l'échantillon. Une méthodologie a été mise en place pour optimiser les mesures à partir des techniques basées sur l'effet photoélectrique, l'émission thermoélectronique et la différence de potentiel de contact. L'apport de la thermodynamique a permis d'établir les conditions de synthèse des oxydes de césium et de potassium, leur réactivité et leur stabilité en pression partielle de dioxygène et en température. La réalisation de couches minces d'oxyde césium et d'oxyde de potassium sur substrat

de silicium a montré une diminution significative du travail de sortie. Pour chacun des oxydes, en température, la puissance électrique générée a dépassé la centaine de nanowatts à 550°C.

Une étude complémentaire portant sur l'influence de la nature du nettoyage chimique a été menée et le modèle du dipôle électrique a été appliqué pour déterminer la norme du moment dipolaire induit par la présence des terminaisons hydrogènes (-H) et hydroxydes (-OH) en surface du silicium cristallin et en fonction de son niveau de dopage. La mesure de la différence de potentiel de contact a montré que la surface d'un silicium possédant des terminaisons hydrogènes était intégralement recouverte, confortant son caractère hydrophobe. De plus, l'oxydation du césium et du potassium sur substrat a une forte influence sur la diminution du travail de sortie du silicium. Les trois techniques de caractérisation électriques ont montré des résultats de mesures répétables, résolus et consistants.

Ce travail de thèse a permis de revaloriser le principe de conversion d'énergie par émission thermoélectronique et le développement de matériaux à faible travail de sortie réalisés partir de films minces d'oxydes alcalins métalliques. Le principal intérêt de cette technique est qu'elle reste intégrable et compatible avec les technologies silicium actuelles, permettant de récupérer et de convertir en puissance électrique l'énergie dissipée thermiquement. Grâce à la technique de dépôt mise en place, les oxydes de césium et de potassium ont manifesté, au mieux, un travail de sortie respectivement égal à 1.33eV et 1.68eV, hauteur de barrière significativement réduite par rapport à celle du silicium intrinsèque initialement égale à 4.85eV.

- Perspectives

Ces travaux ont permis de démontrer pour la première fois l'efficacité des oxydes métalliques alcalins pour la conversion d'énergie basée sur l'émission thermoélectronique, sous forme de couches minces sur substrat de silicium, à des températures inférieures à 600°C. Cependant, il reste encore de nombreuses expériences à réaliser pour renforcer l'efficacité de conversion thermoélectronique de ces matériaux alternatifs.

Le film mince synthétisé doit gagner en homogénéité avoir une épaisseur connue et une stœchiométrie contrôlée. De cette manière, il serait possible de moduler le travail de sortie avec l'épaisseur du film mince et de trouver un compromis avec son épaisseur. De plus, obtenir un matériau cristallisé contribuerait à une stabilité plus longue dans le temps. La technique de dépôt par ALD représente une première solution pour contrôler significativement l'épaisseur et la stœchiométrie.

L'exposition à l'air des oxydes métalliques alcalins représente un inconvénient majeur quant à la conservation de la stœchiométrie de la phase souhaitée. En effet, toute variation de composition, s'accompagne de dégradations des performances électriques et de l'efficacité de conversion. Une fois le film mince déposé sur les électrodes, une étape visant à encapsuler le composant sous vide devrait être envisagée avant la remise à l'air.

La prochaine étape réside dans la réalisation technologique du convertisseur thermoélectronique basée sur une association en série. Il a été démontré dans la littérature, que pour une puissance électrique générée fixe, le nombre croissant de module thermoélectronique n'impose pas un travail de sortie d'électrode faible [LOU01]. En effet, l'association de 10 convertisseurs en série serait capable d'être aussi efficace qu'un seul convertisseur ayant un travail de sortie deux fois moins élevé pour une même différence de température.

Annexe : Descriptions des éléments constituant le bâti de vide présentés au chapitre 3

- Le sas

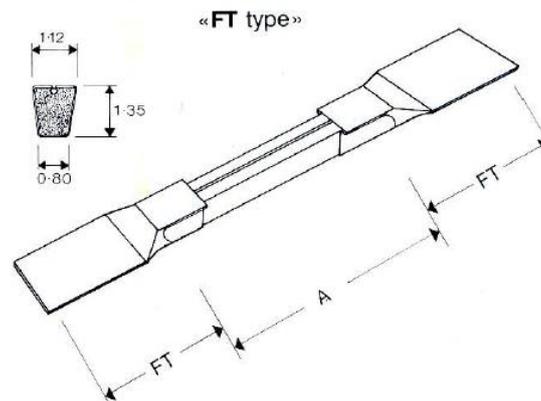
La présence du sas permet d'éviter l'ouverture de la chambre de mesure et de ce fait conserver la qualité du vide. Le sas possède une canne de transfert et son propre système de pompage, indépendant de celui de la chambre, comprenant une pompe primaire à palettes Alcatel (débit de 5.4 m³/h) et d'une pompe turbo moléculaire Pfeiffer (débit 210 L/s) refroidie par courant d'eau froide. Les mesures de pression sont effectués grâce à d'une jauge pirani (jusqu'à 10⁻⁴ mbar) et d'une jauge de Penning (entre 10⁻⁴ et 10⁻⁸ mbar). Une colonne permet l'ionisation et l'accélération d'atomes d'argon sous 150eV pour nettoyer les surfaces métalliques.

- La chambre ultra vide

La chambre de dépôt et de mesure supporte un vide secondaire poussé grâce à un système de maintien par la mise en série d'une pompe primaire sèche et d'une pompe turbomoléculaire Agilent dont le débit de pompage atteignant les 700L/s sous azote à 49 500 tours par minute (825Hz). La chambre ultra vide a été réalisée en acier inoxydable par la société Kurt J. Lesker. Elle est de forme sphérique et possède plusieurs connexions pour la fixation d'instrument de mesures, de vanne de fuite ou autres accessoires utilisables sous ultra vide. La présence du sas permet d'éviter l'ouverture de la chambre de mesure et de ce fait conserver la qualité du vide.

- Principe de dépôt par évaporation des métaux alcalins

Le passage d'un courant à forte intensité à travers la cartouche permet d'évaporer et de libérer le métal dans la chambre. Les courbes de calibration quantité de matière évaporée en fonction du temps à intensité fixe permettent d'estimer la quantité de gaz éjectée de la cartouche. La source d'évaporation se présente sous la forme d'une cartouche métallique dont une représentation schématique est donnée par la figure (3.28).



FT = terminal length 10
A = active length 12-17-25

All dimension in millimetres

Fig. 3.28 - Géométrie d'une cartouche métallique contenant le métal alcalin à évaporer.

L'utilisation de ces cartouches permet la réalisation de films minces de haute pureté chimique. De plus, le procédé d'évaporation est contrôlé par le courant traversant la cartouche limitant le taux d'évaporation et garantissant sa reproductibilité.

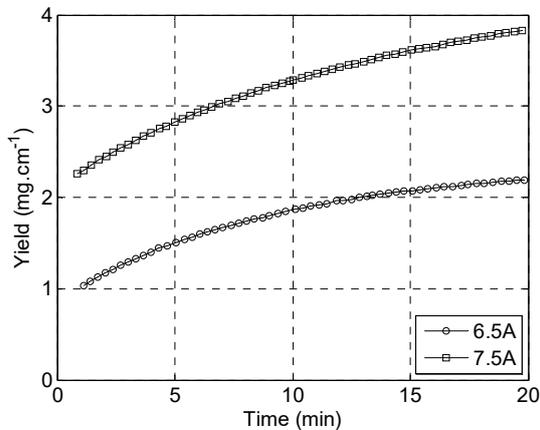


Fig. 3.29 - Courbe de calibration pour le dépôt de césium.

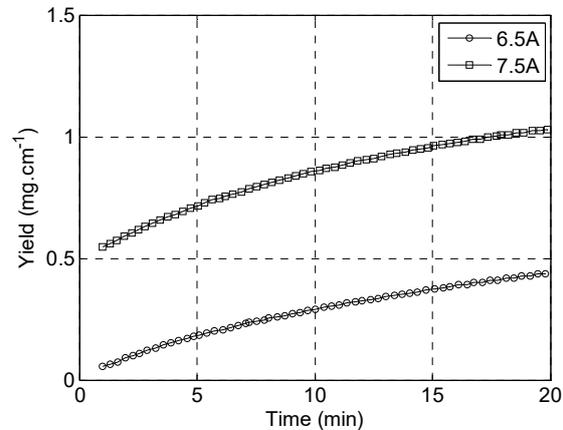


Fig. 3.30 - Courbe de calibration pour le dépôt de potassium.

La libération du métal sous son état gazeux est rendue possible lorsque la cartouche métallique est soumise à une forte élévation de température, grâce à l'application d'une forte intensité de courant au travers de la cartouche. Lors de la montée en température, la réduction entre le chromate et l'alliage constitutif de la cartouche permet la libération du métal alcalin et ce sous sa phase vapeur. Plus la température est élevée, plus le taux d'évaporation augmente. Les figures (3.29) et (3.30) montrent le comportement du taux d'évaporation en fonction du courant traversant la cartouche. La figure (3.31) montre la caractéristique courant-température d'une cartouche métallique. Entre 4.5A et 7.5A, la montée en température s'effectue de manière linéaire.

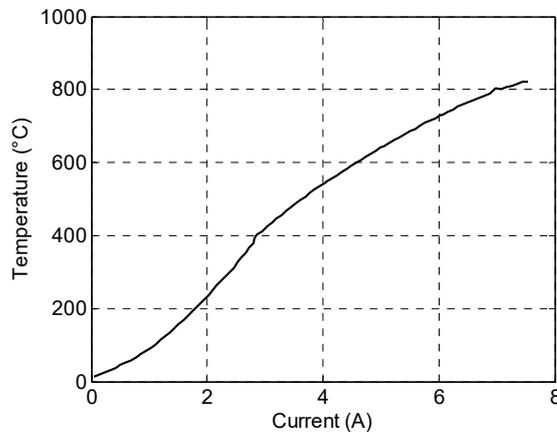


Fig. 3.31 - Courbe courant température de la cartouche lorsqu'elle est soumise à une augmentation successive d'intensité.

- Système de chauffage radiatif

Le porte échantillon (Fig. 3.33) et la cellule chauffante sont isolés thermiquement, le transfert de chaleur s'effectue alors uniquement par chauffage radiatif. La cellule chauffante est constituée d'une céramique réfractaire de type PBN permettant d'atteindre une température maximale de 750°C. Le manipulateur (Fig.3.32) est utilisable dans des conditions de vide très poussées. Il est équipé de vis micrométriques pour assurer un déplacement dans les 3 directions de l'espace (x, y, z). Il est également possible d'incliner le bras manipulateur d'un angle maximum de 200° (sens direct et indirect).



Fig. 3.32 - Bras manipulateur incluant le porte échantillon chauffant (UHV design).

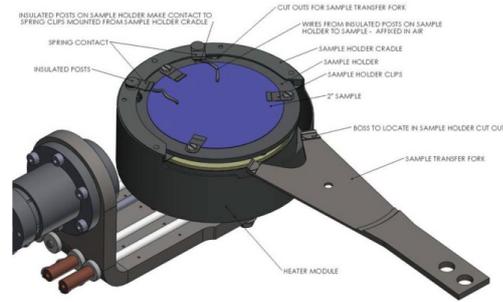


Fig. 3.33 - Représentation schématique du porte échantillon positionnée au-dessus de la cellule chauffante. Les deux parties sont isolées thermiquement de manière à favoriser uniquement les échanges thermiques par voies radiatives.

Le porte échantillon s'insère au-dessus de la cellule chauffante. Lors du chauffage, la présence d'un espace entre les deux éléments implique que la température de la cellule chauffante est toujours inférieure à celle du porte échantillon. Le montage présenté figure (3.34) permet d'établir une correspondance entre la température de la cellule chauffante et celle de la surface de l'échantillon. À tension fixe, sont mesurées simultanément la température de la cellule chauffante et la température de surface d'un échantillon en fonction du temps.

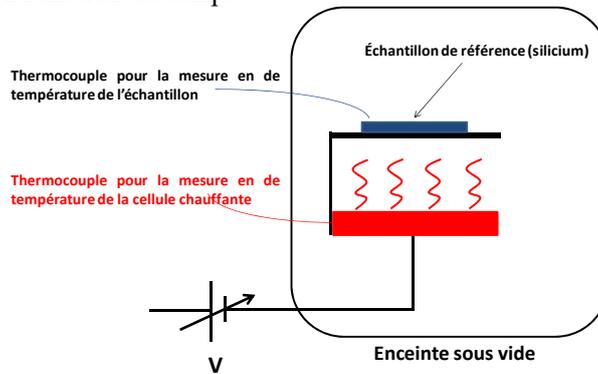


Fig. 3.34 - Schéma de principe de l'étape de calibration pour la détermination de la température de surface.

Le temps de montée pour des températures relativement faibles en régime permanent est de plusieurs heures. Pour s'affranchir d'un temps d'attente trop important, différents temps de montée ont été expérimentés de manière à obtenir des températures de surface dans des délais plus rapides. Les figures (3.35) et (3.36) proposent plusieurs cycles en tension pour obtenir une température de surface de l'ordre de 80°C.

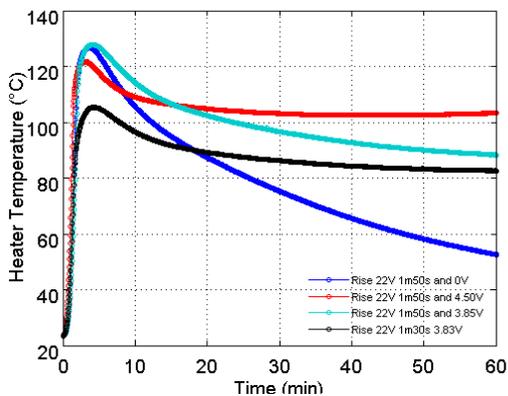


Fig. 3.35 - Acquisition de la température de la cellule chauffante pour différent cycle court de montée en température.

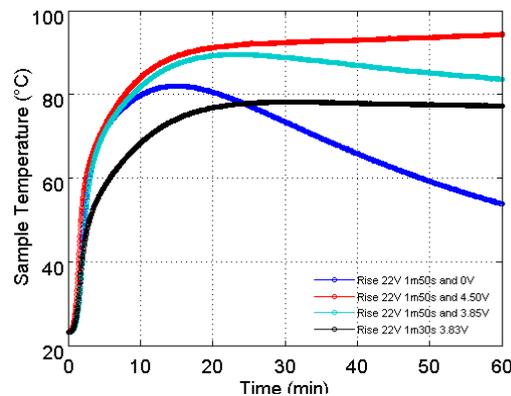


Fig. 3.36 - Acquisition de la température de la surface l'échantillon pour différent cycle court de montée en température.

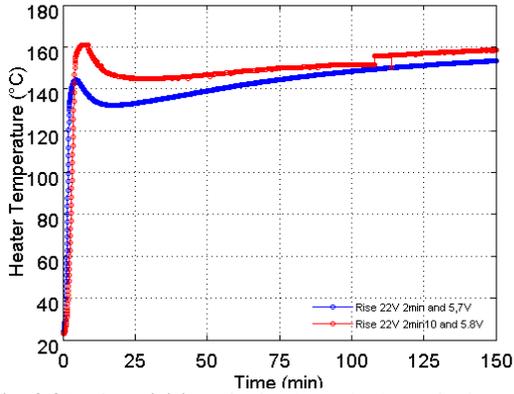


Fig. 3.37 - Acquisition de la température de la cellule chauffante pour différent cycle long de montée en température.

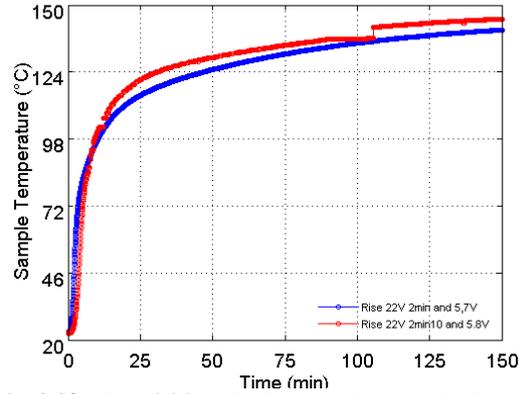


Fig. 3.38 - Acquisition de la température de la cellule chauffante pour différent cycle long de montée en température.

A tension maximale appliquée (22V), le temps de montée est relativement rapide.

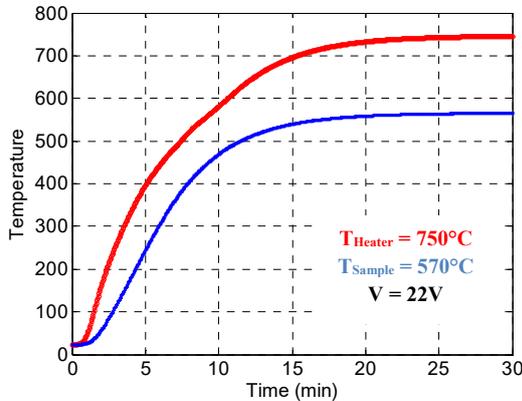


Fig. 3.39 - Courbes de calibration montrant les montés en température respectives de la cellule chauffante et de la surface de l'échantillon.

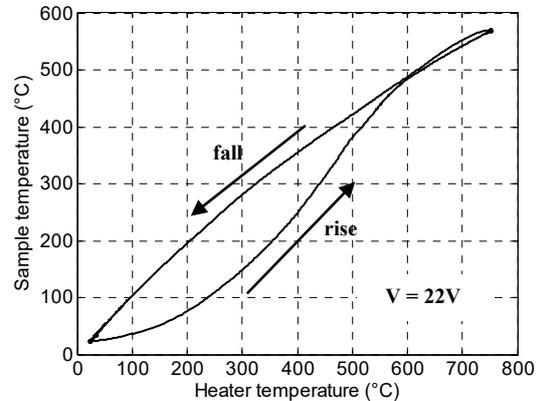


Fig. 3.40 - Courbe de calibration montrant la correspondance entre la température de la cellule chauffante et celle de la surface de l'échantillon.

Les figures (3.37) et (3.38) montrent également différents cycles de montée en tension pour une température de surface de 150°C. Dans les deux cas, l'échantillon ne subit pas de dépassement en température. La figure (3.39) montre une grande différence de température entre la cellule chauffante et le porte échantillon. La figure (3.40) montre aussi cet écart lors de la montée en température (rise). Une fois le régime permanent atteint, l'alimentation est coupée et le refroidissement s'effectue spontanément (fall).

Références bibliographiques

- [ABR05] H. Abraham et P. Langevin, « Les quantités élémentaires d'électricité: ions, électrons, corpuscules ». *Gauthier-Villars*, 1905.
- [ASH76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, « Solid State Physics ». *New York, Brooks Cole*, 1976
- [ATT98] G. Attard et C. Barnes, « Surfaces », *Oxford, New York*, 1998
- [BAI14] Iain D. Baikie, Angela C. Grain, J. Sutherland, J. Law, « Ambient pressure Photoemission spectroscopy of metal surfaces », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 323, n° 1, p. 45-53, 2014
- [BAS09] S. Basu, Z. M. Zhang, et C. J. Fu, « Review of near-field thermal radiation and its application to energy conversion », *Int. J. Energy Res.*, vol. 33, n° 13, p. 1203-1232, 2009.
- [BAS11] Basu, Francoeur, « Near-field radiative transfer based thermal rectification using doped silicon », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n°11, p. 113106, 2011
- [BEN96] G. L. Bennett, R. J. Hemler, et A. Schock, « Space nuclear power - An overview », *J. Propuls. Power*, vol. 12, n°5, p. 901-910, 1996
- [BES77] K. Besocke, B. Krahl-Urban, H. Wagner, « Dipole moments associated with edge atoms; A comparative study on stepped Pt, Au and W surfaces », *Surf. Sci.*, vol. 68, p.39-46, 1977
- [BLA85] J. S. Blakemore, « Solid State Physics », 2nd edition. *Cambridge Cambridgeshire ; New York: Cambridge University Press*, 1985
- [BLO] H. Bloomfield, « Space reactor power system programs overview », in *Space Programs and Technologies Conference*, American Institute of Aeronautics and Astronautics
- [BLO23] E. Bloch, « Les phénomènes thermoïniques », *Recueil des Conférences-Rapports de Documentation sur la Physique, Librairie Scientifique Albert Blanchard*, 1923
- [BLO65] E. Bloch et Y. Rocard, « Théorie cinétique des gaz ». *Paris: Armand Colin*, 1965
- [BLO86] R. Blondlot, « Note relative à l'influence de l'électrisation sur la pression de la vapeur saturée », *Journal de Physique Théorique Appliquée*, vol. 5, n°1, p.548-548, 1886.
- [BRA92] E. Branly, « Conductibilité électrique des corps isolants », *Journal de Physique. Théorique Appliquée*, vol. 1, n°1, p. 459-460, 1892
- [BRI07] J. Brison, N. Mine, S. Poisseroux, B. Douhard, R. G. Vitchev, et L. Houssiau, « Measurement and modeling of work function changes during low energy cesium sputtering », *Surf. Sci.*, vol. 601, n° 6, p. 1467-1472, 2007
- [BRO69] A. N. Broers, « Some experimental and estimated characteristics of the lanthanum hexaboride rod cathode electron gun », *J. Phys. [E]*, vol. 2, n°3, p. 273-276, 1969

- [BUL67] R. H. Bullis, L. K. Hansen, C. Warner, J. M. Houston, M. F. Koskinen, et N. S. Rasor, « The Plasma Physics of Thermionic Converters », *J. Appl. Phys.*, vol. 38, n°9, p. 3425-3438, 1967
- [BUR76] L. C. Burton, « Temperature Dependence of the silicon work function by means of a retarding potential technique », *J. Appl. Phys.*, vol. 47, n°3, p1189, 1976
- [CRO62] C. R. Crowell, W. G. Spitzer, L. E. Howarth, et E. E. LaBate, « Attenuation Length Measurements of Hot Electrons in Metal Films », *Phys. Rev.*, vol. 127, n° 6, p. 2006-2015, 1962
- [DAH87] R. C. Dahlberg, F. Huffman, et R. Brehm, « A review of thermionic power conversion systems for SDI applications », in *Space Nuclear Power Systems*, vol. 1, p. 241-244, 1987
- [DES96] M.-C. Desjonqueres, « Concepts in Surface Physics », 2ème édition. *Springer Science & Business Media*, 1996
- [DIR26] P. a. M. Dirac, « On the Theory of Quantum Mechanics », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, vol. 112, n°762, p. 661-677, 1926
- [DUA06] D. Shangwei, Y. Xiaobu, *Proceedings of the IEEE International Conference on Wireless and Optical Communications Networks*, p. 6-10, 2006
- [DUB04] E. Dubois, G. Larrieu, « Measurement of low Schottky barrier heights applied to metallic source/drain metal–oxide–semiconductor field effect transistors », *J. Appl. Phys.* n°96, p729, 2004
- [DUB33] L. A. DuBridge, « Theory of the Energy Distribution of Photoelectrons », *Phys. Rev.*, vol 43, n° 9, p. 727-741, 1933
- [DUS23] S. Dushman, « Electron Emission from Metals as a Function of Temperature », *Phys. Rev.*, vol. 21, n° 6, p. 623-636, 1923
- [DUS62] S. Dushman, *Scientific foundations of vacuum technique. Wiley*, 1962
- [EAS70] D. E. Eastman, « Photoelectric work functions of transition, rare-earth, and noble metals », *Phys. Rev. B*, vol. 2, n° 1, p. 1-2, 1970
- [EGU92] A. G. Eguiluz, M. Heinrichsmeier, A. Fleszar, W. Hanke, « First-principles evaluation of the surface barrier for a Kohn-Sham electron at a metal surface », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, n° 9, p. 1359-1362, 1992
- [ELS00] J. Elster, H. Geitel, « Ueber Elektrizitätszerstreuung in der Luft », *Ann. Phys.*, vol. 307, no 7, p. 425-446, 1900
- [ELS82] J. Elster, H. Geitel, « Ueber die Electricität der Flamme », *Ann. Phys.*, Vol. 252, n°6, p193-222, 1882.
- [ELS92] J. Elster, H. Geitel, « Lichtelectrische Versuche », *Ann. Phys.*, vol. 282, n° 6, p. 281-291, 1892
- [ELS94] J. Elster, H. Geitel, « Weitere lichtelectrische Versuche », *Ann. Phys.*, vol. 288, n° 7, p. 433-454, 1894

- [FALL99] C. Fall, « Ab initio study of the work functions of elemental metal crystals », *Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne*, Lausanne, 1999
- [FIT91] G.O. Fitzpatrick, *US Patent 5028835*, 2 Jul. 1991
- [FIT96] G. O. Fitzpatrick, J. R. Koester, J. Chang, E. J. Britt, et J. B. McVey, « Close-spaced thermionic converters with active spacing control and heat-pipe isothermal emitters », in *Energy Conversion Engineering Conference, IECEC 96., Proceedings of the 31st Intersociety*, 1996, vol. 2, p. 920-927
- [FLE19] J. A. Fleming, “*The thermionic valve and its developments in radio-telegraphy and telephony*”, London, *The Wireless Press, Ltd.*, 1919
- [FLE90] J. A. Fleming, « On Electrical Discharge between Electrodes at different Temperatures in Air and in High Vacuum », *Royal Society of London Proceedings*, p 118, 1890
- [FLE96] Fleming, « Studies on the Edison effect », *Philosophical Magazine*, p. 52, 1896.
- [FOM66] V. S. Fomenko, G. V. Samsonov, « Handbook of Thermionic Properties Electronic Work Functions and Richardson Constants of Elements and Compounds ». Boston, *Springer US*, 1966
- [FOR90] R. G. Forbes, « What do We Mean by Work Function ? », in *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, R. J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer, Ed. Springer Netherlands, p. 163-172, 1990
- [FOW31] R. H. Fowler, « The Analysis of Photoelectric Sensitivity Curves for Clean Metals at Various Temperatures », *Phys. Rev.*, vol. 38, n° 1, p. 45-56, 1931
- [GAD67] J. W. Gadzuk, « Theory of atom-metal interactions. I. Alkali atom adsorption », *Surf. Sci.*, vol. 6, n° 2, p. 133-158, 1967
- [GAR97] G. Gärtner, P. Geittner, H. Lydtin, A. Ritz, « Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 111, p. 11-17, 1997
- [GEN93] M. S. El-Genk, « A Critical Review of Space Nuclear Power and Propulsion » 1984-1993
- [GIR03] L. A. Girifalco, « *Statistical Mechanics of Solids* », *Oxford University Press*, 2003
- [GOU11] C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Müller, G. J. Snyder, « Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications », *Entropy*, vol. 13, n°8, p. 1481-1517, 2011
- [GRA12] M. D. Graef, M. E. McHenry, « *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry* » », *Cambridge University Press*, 2012
- [GRE12] M. T. Greiner, L. Chai, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-H. Lu, « Transition Metal Oxide Work Functions: The Influence of Cation Oxidation State and Oxygen Vacancies », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, n° 21, p. 4557-4568, 2012

- [GRU86] M. Grundner, H. Jacob, « Investigations on hydrophilic and hydrophobic silicon (100) wafer surfaces by X-ray photoelectron and high-resolution electron energy loss-spectroscopy », *Appl. Phys. Solids Surf.*, vol. 39, n° 2, p. 73-82, 1986
- [GUR35] R. W. Gurney, « Theory of Electrical Double Layers in Adsorbed Films », *Phys. Rev.*, vol. 47, n° 6, p. 479-482, 1935
- [GUR41] M. Y. Gurtovoy et G. I. Kovalenko, « A Study of the Operation of a Diode in Cesium Vapor », *Fizichni Zapiski*, p. 240, 1941
- [GUT72] F. Guthrie, « On a new relation between heat and electricity », *Royal Society of London Proceedings*, p168-169, 1872
- [HAŁ06] S. Hałas, « 100 years of work function », *Mater. Sci. Pol.*, vol. 24, n°4, p. 951-966, 2006.
- [HAŁ10] S. Hałas, T. Durakiewicz, « Is work function a surface or a bulk property? », *Vacuum*, vol. 85, n° 4, pp. 486-488, 2010.
- [HAS83] J. Hasker, « Calculation of diode characteristics and proposed characterization of cathode emission capability », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 16, n°1-2, p. 220-237, 1983
- [HAT59-a] G.N. Hatsopoulos, J. Kay, « Measured Thermal Efficiencies of a Diode Configuration of a Thermo Electron Engine », *J. Appl. Phys.*, n°29, p1124, 1959
- [HAT59-b] G.N. Hatsopoulos, J. Kaye, *US Patent 2915652*, 1959.
- [HAT73] G. N. Hatsopoulos, E. P. Gyftopoulos, « Thermionic Energy Conversion », Vol. 1: *Processes and Devices. Cambridge: The MIT Press*, 1973
- [HAT87] G. L. Hatch, M. Korringa, T. P. Sahines, « Thermionic characteristics of planar and cylindrical oxygen additive tungsten-niobium diodes », 1987
- [HEIN98] M. Heinrichsmeier, A. Fleszar, W. Hanke, A. G. Eguluz, « Nonlocal density-functional calculations of the surface electronic structure of metals: Application to aluminum and palladium », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 23, pp. 14974-14982, 1998
- [HEM62] C. L. Hemenway, *Physical Electronics. John Wiley*, 1962.
- [HER49] C. Herring, M. H. Nichols, « Thermionic Emission », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 21, n°2, p. 185-270, 1949
- [HOL79] J. Hölzl et F. K. Schulte, « Work function of metals », in *Solid Surface Physics*, pp. 1-150, 1979
- [HOU59] J. M. Houston, « Theoretical Efficiency of the Thermionic Energy Converter », *J. Appl. Phys.*, vol. 30, n°4, p. 481, 1959
- [IOF57] A. F. Ioffe, « Halbleiter-Thermoelemente ». Berlin, *Akademie-Verlag*, 1957
- [JOU05] K. Joulain, J.-P. Mulet, F. Marquier, R. Carminati, J.-J. Greffet, « Surface electromagnetic waves thermally excited: Radiative heat transfer, coherence properties and Casimir forces revisited in the near field », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 57, n°3-4, p. 59-112, 2005

- [KIE96] A. Kiejna, K. F. Wojciechowski, « Metal surface electron physics », *Elsevier Science, Pergamon*, 1996
- [KIN01] D.B. King, L.P. Sadwick, B.R. Wernsman, *US Patent 6294858*, 25 Sep. 2001
- [KIN04] D. B. King, K. R. Zavaldil, D. R. Jennison, C. C. Battaile, et A. C. Marshall, « Low Work Function Material Development for the Microminiature Thermionic Converter », *Sandia National Laboratories*, 2004
- [KIN23] K. H. Kingdon, I. Langmuir, « The Removal of Thorium from the Surface of a Thoriated Tungsten Filament by Positive Ion Bombardment », *Phys. Rev.*, vol. 22, n° 2, p. 148-160, 1923
- [KRA77] B. Krahl-Urban, E. A. Niekisch, H. Wagner, « Work function of stepped tungsten single crystal surfaces », *Surf. Sci.*, vol. 64, n° 1, pp. 52-68, 1977
- [KRI14] D. Krix, H. Nienhaus, « Non-adiabatic processes in the charge transfer reaction of O₂ molecules with potassium surfaces without dissociation », *J. Chem. Phys.*, vol. 141, n° 7, p. 74711, 2014
- [KRO01] L. Kronik et Y. Shapira, « Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering », *Surf. Interface Anal.*, vol. 31, n° 10, p. 954-965, 2001
- [KRO99] L. Kronik et Y. Shapira, « Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 37, n° 1-5, p. 1-206, 1999
- [LAF51] J. M. Lafferty, « Boride Cathodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 22, n°3, p. 299-309, 1951
- [LAM95] B. Lamontagne, F. Semond, and D. Roy, « X-ray photoelectron spectroscopic study of Si (111) oxidation promoted by potassium multilayers under low O₂ pressures », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 73, n° 1, p. 81-88, 1995
- [LAN13] I. Langmuir, « The Effect of Space Charge and Residual Gases on Thermionic Currents in High Vacuum », *Phys. Rev.*, vol. 2, n°6, p. 450-486, 1913
- [LAN25] I. Langmuir, K. H. Kingdon, « Thermionic Effects Caused by Vapours of Alkali Metals », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, vol. 107, n°741, p. 61-79, 1925
- [LAN32] I. Langmuir, « Vapor pressures, evaporation, condensation and adsorption », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 7, p. 2798–2832, 1932
- [LAW86] J. L. Lawless, S. H. Lam, « An analytical model of thermionic discharges », *J. Appl. Phys.*, vol. 59, n°6, p. 1875, 1986
- [LEE09] J. I. Lee, Y. H. Jeong, H.-C. No, R. Hannebauer, S.-K. Yoo, « Size effect of nanometer vacuum gap thermionic power conversion device with CsI coated graphite electrodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n°22, p. 223107, 2009
- [LEE13] J. H. Lee, « Microfabricated thermionic energy converters », *Stanford University*, 2013

- [LEE14] J.-H. Lee, I. Bargatin, B. K. Vancil, T. O. Gwinn, R. Maboudian, N. A. Melosh, R. T. Howe, « Microfabricated Thermally Isolated Low Work-Function Emitter », *J. Microelectromechanical Syst.*, Access Online, 2014
- [LIT13] K. A. Littau, K. Sahasrabudhe, D. Barfield, H. Yuan, Z.-X. Shen, R. T. Howe, N. A. Melosh, « Microbead-separated thermionic energy converter with enhanced emission current », *J. Chem. Phys.*, vol. 15, n°34, p. 14442, 2013
- [LOU01] B. Lough, S. P. Lee, R. A. Lewis, et C. Zhang, « Electronic thermal transport and thermionic cooling in semiconductor multi-quantum-well structures », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 142, n° 1-3, p. 274-280, 2001.
- [MAG97] S. H. Magnus, D. N. Hill, W. L. Ohlinger, « Thermochemistry in the BaO Sc₂O₃. WO₃ ternary system », *Appl. Surf. Sci.*, 1997, vol. 111, p. 50-55.
- [MAI99] A. Maitre et P. Lefort, « Représentations thermodynamiques des systèmes Solides réactifs : Application à la réduction carburante de divers oxydes », in *L'Actualité Chimique*, p. 35-41, 1999
- [MAS85] J. van der Maas, R. Huguenin, V. A. Gasparov, « Electron-electron scattering in tungsten », *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 15, n°11, p. 271, 1985
- [McC98] J. A. McClelland, « Conductivity of Flame Gases », *Philosophical Magazine*, p. 29, 1898
- [MIC77] H. B. Michaelson, « The work function of the elements and its periodicity », *J. Appl. Phys.*, vol. 48, n°11, p. 4729–4733, 1977
- [MIC77] H. B. Michaelson, « The work function of the elements and its periodicity », *J. Appl. Phys.*, vol. 48, n° 11, p. 4729–4733, 1977
- [MIC78] H. B. Michaelson, « Relation Between an Atomic Electronegativity Scale and the Work Function », *IBM J. Res. Dev.*, vol. 22, n° 1, p. 72-80, 1978
- [MIN09] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, « Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects », *Energy Env. Sci.*, vol. 2, n°5, p. 466-479, 2009
- [MOR13] F. Morini, J-F. Robillard, S. Monfray, I. D. Baïkie, T. Skotnicki, E. Dubois, “Synthesis and electrical characterisations of a low work function cesium oxide coating for high efficiency thermionic energy converter”, *European Materials Research Society Spring Meeting, E-MRS Spring 2014, Symposium BB - Materials by design for energy applications through theory and experiment*, 2013, Lille, France
- [MOR14] F. Morini, E. Dubois, J. F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, « Low work function thin film growth for high efficiency thermionic energy converter: Coupled Kelvin probe and photoemission study of potassium oxide », *Phys. Status Solidi A*, vol. 211, n° 6, p. 1334-1337, 2014
- [MOR87] W. J. Mortier et K. U. Leuven, « Electronegativity equalization and its applications », in *Electronegativity, Éd. Springer Berlin Heidelberg*, p.125-143, 1987
- [MOR90] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, et M. Ohwada, « Growth of native oxide on a silicon surface », *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n° 3, p. 1272-1281, 1990

- [MOT26] H. M. Mott-Smith, I. Langmuir, « *The Theory of Collectors in Gaseous Discharges* », *Phys. Rev.*, vol. 28, n°4, p. 727-763, 1926
- [MUL35] R. S. Mulliken, « Electronic Structures of Molecules XI. Electroaffinity, Molecular Orbitals and Dipole Moments », *J. Chem. Phys.*, vol. 3, n° 9, pp. 573-585, 1935
- [MUL97] W. Müller, « Work functions for models of scandate surfaces », *Appl. Surf. Sci.*, 1997, vol. 111, p. 30-34.
- [NAR09] A. Narayanaswamy, S. Shen, L. Hu, X. Chen, et G. Chen, « Breakdown of the Planck blackbody radiation law at nanoscale gaps », *Appl. Phys. A*, vol. 96, n°2, p. 357-362, 2009
- [NET74] A. H. Nethercot, « Prediction of Fermi Energies and Photoelectric Thresholds Based on Electronegativity Concepts », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 33, n° 18, pp. 1088-1091, 1974
- [NEW69] D. M. Newns, « Fermi-thomas response of a metal surface to an external point charge », *J. Chem. Phys.*, vol. 50, n° 10, p.p 4572-4575, 1969
- [NOT56] W. B. Nottingham, « Thermionic emission », 1956.
- [OKA10] H. Okamoto, « Cs-O (Cesium-Oxygen) », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 31, n° 1, p. 86-87, 2010
- [OKA99] H. Okamoto, « K-O (Potassium-Oxygen) », *J. Phase Equilibria*, vol. 20, n° 2, p. 167-167, 1999
- [OZA03] K. Ozawa, K. Edamoto, « Photoelectron spectroscopy study of K adsorption on ZnO(100) », *Surf. Sci.*, vol. 524, n° 1-3, p. 78-88, February. 2003
- [PAU32] L. Pauling, « The Nature of the chemical bond, the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 9, p. 3570-3582, 1932
- [PER11] D. L. Perry, *Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition*. CRC Press, 2011
- [PIP65] A. B. Pippard, « The Dynamics of Conduction Electrons », *Gordon & Breach: New-York*, 1965
- [PRE85] W. H. Preece, « On a Peculiar Behavior of Glow Lamps when raised to High Incandescence », *Royal Society of London Proceedings*, p 219, 1885.
- [RAS63] N. S. Rasor, « Emission physics of the thermionic energy converter », *Proc. IEEE*, vol. 51, n°5, p. 733-747, 1963
- [RAS91] N. S. Rasor, « Thermionic energy conversion plasmas », *Plasma Sci. IEEE Trans.*, vol. 19, n°6, p. 1191-1208, 1991.
- [RIC01] O. W. Richardson, « On the negative radiation from hot platinum », *Proceedings of Cambridge Philosophical Society*, p. 286, 1901
- [RIC24] O. W. Richardson, « Electron Emission from Metals as a Function of Temperature », *Phys. Rev.*, vol. 23, n°2, p. 153-155, 1924

- [ROB59] S. Roberts, « Optical Properties of Nickel and Tungsten and Their Interpretation According to Drude's Formula », *Phys. Rev.*, vol. 114, n°1, p. 104-115, 1959
- [ROC07] A. Rockett, « The Materials Science of Semiconductors », *Springer Science & Business Media*, 2007
- [SCH15] W. Schlichter, « Die spontane Elektronenemission glühender Metalle und das glühelektrische Element », *Ann. Phys.*, vol. 352, n°13, p. 573-640, 1915
- [SCH72] J. R. Schrieffer, « Theory of Chemisorption », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 9, n° 2, p.561-568, 1972
- [SCH74] F. K. Schulte, « Chemical potentials and work functions of metal surfaces in the theory of an inhomogeneous electron gas », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 7, n° 20, p.370-373, 1974
- [SHA06] D. Shangwei, Y. Xiaobu, Proceedings of the IEEE International Conference on Wireless and Optical Communications Networks, p. 6-10, 2006
- [SHE09] S. Shen, A. Narayanaswamy, G. Chen, « Surface Phonon Polaritons Mediated Energy Transfer between Nanoscale Gaps », *Nano Lett.*, vol. 9, n°8, p. 2909-2913, 2009
- [SHE10] M. S. Sheti, M. Satake, « Chemical Bonding », *Discovery Publishing House*, 2010
- [SMO41] R. Smoluchowski, « Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals », *Phys. Rev.*, vol. 60, n° 9, p. 661-674, 1941
- [SZE81] S. M. Sze, « Physics of Semiconductor Devices ». *John Wiley & Sons*, 1981.
- [TAY33] J. B. Taylor, I. Langmuir, « The evaporation of atoms, ions and electrons from caesium films on tungsten », *Phys. Rev.*, vol. 44, n° 6, p. 423, 1933
- [THI12] P. Thissen, O. Seitz, et Y. J. Chabal, « Wet chemical surface functionalization of oxide-free silicon », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 87, n° 9-12, p. 272-290, 2012
- [TOP27] J. Topping, « On the Mutual Potential Energy of a Plane Network of Doublets », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, vol. 114, n° 766, p. 67-72, 1927
- [UEB03] J. J. Uebbing, L. W. James, « Behavior of Cesium Oxide as a Low Work-Function Coating », *J. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 11, p. 4505-4516, 2003
- [VEN07] R. Venkatasubramanian et al. *International Electron Devices Meeting*, p 367-370 IEDM, 2007
- [VER97] R. W. Verhoef, M. Asscher, « The work function of adsorbed alkalis on metals revisited : a coverage-dependent polarizability approach », *Surf. Sci.*, vol. 391, n°13, p. 11-18, 1997
- [VIL03] A. Villegas, Y. Kudriavtsev, A. Godines, R. Asomoza, « Work function change caused by alkali ion sputtering », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 203-204, p. 94-97, 2003
- [VIN09] C.B. Vining, « An inconvenient truth about thermoelectrics », *Nature Materials* vol.8, p83, 2009

- [WAI03] R. K. Waits, « Edison's vacuum technology patents », *J. Vac. Sci. Technol*, vol. 21, n° 4, p. 881, 2003.
- [WAL09] H.J. Walitzki, *US Patent 7589348*, 15 Sep. 2009.
- [WEH04] A. Wehnelt, « Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbindungen und damit zusammenhängende Erscheinungen », *Ann. Phys.*, vol. 319, n°8, p. 425-468, 1904.
- [WIG35] E. Wigner, J. Bardeen, « Theory of the Work Functions of Monovalent Metals », *Phys. Rev.*, vol. 48, n° 1, p. 84-87, 1935
- [WIL59] V. C. Wilson, « Conversion of heat to electricity by thermionic emission », *J. Appl. Phys.*, Vol. 30, n°4, p.475–481, 1959
- [WIL66] R. G. Wilson, « Vacuum Thermionic Work Functions of Polycrystalline Be, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Pt, and Type 304 Stainless Steel », *J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 6, p. 2261-2267, 1966
- [WOO94] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, « Modern Techniques of Surface Science », *Cambridge University Press*, 1994
- [WU01] J. X. Wu, F. Q. Li, J. S. Zhu, Z. M. Wang, M. R. Ji, et M. S. Ma, « The annealing behavior of a Cs₂O/GaAs (110) surface studied by electron spectroscopy », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, n° 39, p. 8725, 2001
- [WU01] J. X. Wu, M. S. Ma, J. S. Zhu, et M. R. Ji, « The interaction of cesium-oxide overlayers with Ge (1 1 1) as a function of annealing temperature », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 173, n° 1, p. 8–14, 2001
- [WU99] J. X. Wu, M. S. Ma, H. G. Zheng, H. W. Yang, J. S. Zhu, et M. R. Ji, « Photoemission study of the effect of annealing temperature on a K₂O₂/Si (100) surface », *Phys. Rev. B*, vol. 60, n° 24, p. 17102, 1999
- [XPSsimplified] Thermo Scientist XPS, <http://xpssimplified.com/knowledgebase.php>
- [YAM74] S. Yamamoto, K. Susa, U. Kawabe, « Work functions of binary compounds », *J. Chem. Phys.*, vol. 60, n° 10, p. 4076-4080, 1974
- [YAN14] X. M. Yang, Z. W. Zhong, E. M. Diallo, Z. H. Wang, et W. S. Yue, « Silicon wafer wettability and aging behaviors: Impact on gold thin-film morphology », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 26, p. 25-32, 2014
- [ZAG97] P. M. Zagwijn, J. W. M. Frenken, U. van Slooten, P. A. Duine, « A model system for scandate cathodes », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 111, p. 35-41, 1997.

Conférences et publications personnelles

Journaux internationaux à comité de lecture

- “Thermoelectric energy conversion: How good can silicon be?” M. Haras, V. Lacatena, F. Morini, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, and E. Dubois, *Mater. Lett.*, 157, 193–196, 2015.
- “Low work function thin film growth for high efficiency thermionic energy converter: coupled Kelvin probe and photoemission study of potassium oxide”, **F. Morini**, E. Dubois, J. F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, *Phys. Status Solidi A*. published online the 28 Mai 2014
- “Structure and electrical properties in the $K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ – $K_{1/2}Bi_{1/2}ZrO_3$ solid solution (KBT–KBZ)”, M. Bengagi, **F. Morini**, M. El Maaoui, P. Marchet, (2012), *Physica Status Solidi A*, 209: 2063–2072.

Conférences internationales

- “Synthesis and characterization of low work function alkali oxides thin films for Micro Thermionic Converters, V. Giorgis, J.F. Robillard, **F. Morini**, E. Dubois, E-MRS Spring Meeting 2015, May 11-15, Lille, France
- “Coupled used of SKP and C-V measurements to highlight the charge distribution and behavior in the Si/SiO₂/Al₂O₃ stack for silicon solar cells surface passivation, M. Pawlik, **F. Morini**, C. Sion, D. Aureau, A. Etcheberry, E. Dubois, J-P. Vilcot, E-MRS Spring Meeting 2015, May 11-15, Lille, France
- “Theoretical and experimental investigations of nanometric alkali oxide layers”, A. Asaduzzaman, K. Muralidharan, P. Deymier, **F. Morini**, V. Giorgis, J-F. Robillard, E. Dubois, 2015 TMS 144th Annual Meeting & Exhibition, Orlando, Florida, USA, March 15-19, 2015
- “Fabrication of Integrated Micrometer Platform for Thermoelectric Measurements”, M. Haras, V. Lacatena, **F. Morini**, J-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki and E. Dubois, 2014 IEEE International Electron Device Meeting (IEDM), Sensors, MEMS, and BioMEMS-NEMS and Energy Harvesters, December 15-17, 2014
- “How Good Silicon for Thermoelectric Conversion?” M. Haras, V. Lacatena, **F. Morini**, J-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki and E. Dubois, ISPSA 2014 17th International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications, Thermoelectrics held, Jeju, Korea, Dec. 7-11, 2014 (**invited**)
- “Synthesis and electrical characterisations of a low work function cesium oxide coating for high efficiency thermionic energy converter”, **F. Morini**, J. F. Robillard, I.D. Baïkie, S. Monfray, T. Skotnicki, , E. Dubois, E-MRS – MRS bilateral conference, Spring Meeting 2014, May 26-30, Lille, France.

- “Low work function thin film growth for high efficiency thermionic energy converter: coupled Kelvin probe and photoemission study of potassium oxide”, **F. Morini**, E. Dubois, J. F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, E-MRS Spring Meeting 2013, May 27-31, Strasbourg, France.
- “Characterization of PtSi nanowires transferred onto organic film”, A. Lecavelier des Etangs-Levallois, V. Passi, Z. Chen, **F. Morini**, and E. Dubois, MNE2012 (38th International Conference on Micro and Nano Engineering), Toulouse, France (Sept. 2012).
- “Light-induced changes in the spectrum of optical absorption in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$: Cd crystal “,A. Akrestina, **F. Morini**, S. Shandarov, M. Kisteneva, A. Vishnev, R. Kiselyov, S. Smirnov, and Y. Kargin, *7th Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics*, Vladivostok, Russia, sept-2007

Conférence nationale

- “Principe alternatif de conversion thermoélectrique, nouveaux matériaux à faible travail d’extraction”, **F. Morini**, E. Dubois, T. Skotnicki, S. Monfray, JNRDM 2011 (14^e Journées Nationales du Réseau Doctoral de Micro et nanoélectronique), Cachan, France (Mai. 2011).

Ateliers industriels

- “Non-conventional thermoelectric conversion based on thermionic emission” **F. Morini**, J-F. Robillard, E. Dubois, T. Skotnicki, S. Monfray, STMICROELECTRONICS Workshop, Crolles, December 2013.
- “Material challenge for non-conventional thermoelectric conversion, thermochemical stability of low work function coatings”, **F. Morini**, E. Dubois, T. Skotnicki, S. Monfray, STMICROELECTRONICS Workshop, Crolles, (Mai 2011).