

N° d'ordre : 3796

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUE DE L'INGENIEUR

Par **Edwin NGUEMA AGNANDJI**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Lasers et Matière dense

GENERATION ET DETECTION TERAHERTZ : APPLICATION A LA CARACTERISATION DE MATERIAUX EN COUCHES MINCES

Après avis de :

PAUL CROZAT	Professeur, Université Paris 11	Rapporteur
LIONEL DUVILLARET	Professeur, Université de Grenoble	Rapporteur

Devant la Commission d'examen formée de :

VALERIE VIGNERAS	Professeur, Université Bordeaux 1	Présidente
PAUL CROZAT	Professeur, Université Paris 11	Rapporteur
LIONEL DUVILLARET	Professeur, Université de Grenoble	Rapporteur
JEAN CLAUDE CARRU	Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale	Examineur
JEAN OBERLE	Professeur, Université Bordeaux 1	Examineur
JEAN.C. DELAGNES	Maître de conférence, Université Bordeaux 1	Examineur
PATRICK MOUNAIX	Chargé de Recherche, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
MARIO MAGLIONE	Directeur de recherche, Université Bordeaux 1	Invité

REMERCIEMENTS

Le gouvernement Gabonais est le principal soutien financier de ce travail qui a été réalisé au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) de l'Université Bordeaux 1. Toutefois le faible Budget alloué aux doctorants Gabonais doit être revu à la hausse afin de leur permettre d'accomplir sereinement leurs activités de recherche.

Je remercie vivement Monsieur E. Freysz directeur du CPMOH, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Mme Valérie Vigneras professeur à l'Université Bordeaux 1 m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse, et je l'en remercie particulièrement.

J'adresse mes sincères remerciements à messieurs Lionel Duvillaret professeur à l'Université de Grenoble et au professeur Paul Crozat de l'Université Paris 11 pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie le professeur Jean-Claude Carru du laboratoire Lemcel à Calais et Mario Maglione directeur de recherche à l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux pour avoir accepté d'être membres du jury et pour nous avoir fournis les matériaux ferroélectriques. Merci également au professeur Jean Oberlé de l'Université Bordeaux 1 pour sa participation à ce jury de thèse.

Monsieur le maître de conférence Jean Christophe Delagnes, ta présence au jury a été importante pour moi et ton apport tant scientifique qu'amical m'a permis d'aborder mon travail avec plus de plaisir.

Ma plus profonde gratitude et mes remerciements les plus chaleureux vont à Monsieur Patrick Mounaix chargé de recherche au CPMOH, non seulement parce qu'il a dirigé ce travail mais également pour son enthousiasme, sa disponibilité et une gentillesse hors du commun. Tes doctorants et futurs étudiants ont beaucoup de chance car ils pourront toujours compter sur toi à toute épreuve.

Je remercie Laurent Sarger et Lionel Canioni, responsables successives du groupe de recherche « Matériaux en Régime Femtoseconde » pour m'avoir accueilli dans leur structure et pour toute l'aide apportée.

Merci à tous les membres du groupe : Bruno Bousquet, Emmanuel Abraham (permanents), Jean Baptiste Sirven (ex doctorant), Arnaud Royon (ex doctorant), Mathieu Bellec, Grégoire Travaillé, Riad Yahiaoui, Ayesha Younus (doctorants), Abdel El fatimy (post doctorant) Amina Ismaél (ingénieur d'étude) et tous les stagiaires rencontrés. Je garderai en mémoire les petits repas du groupe. Je dis un grand merci à Marc Tondusson (Ingénieur de recherche au CPMOH) pour avoir guidé mes premiers pas d'expérimentateur térahertz.

J'adresse mes plus vifs remerciements au Professeur Petr Kuzel pour m'avoir reçu dans son laboratoire en République Tchèque et pour avoir introduit dans mon esprit les germes nécessaires à la compréhension du comportement de la fonction diélectrique d'un matériau ferroélectrique.

Merci au professeur Jean Louis Miane de l'Université Bordeaux 1 pour la synthèse des polymères conducteurs et à Juliette Mangeney pour nous avoir fournis les semi-conducteurs InGaAs. Merci au professeur Jean Marie Turllet d'avoir accepté de nous laisser caractériser les matériaux ferroélectriques par l'intermédiaire de son spectromètre Raman.

Merci à mes frères et ami(e)s rencontrés depuis le début de mes études : Mohamed Ipopa, Cedric Endamne, Sil Sikana, Mve Nguema Roy, Ghislain, Ulla, Jessica Segly, Chantal, Françoise, Moulougui Emmanuel, Celestin, Francis, Yannick Essononou, Alex, Ghislain Obiang, Bissa Grace et à tous les autres.

Merci à la famille de mon oncle Tonton Régis, à la famille de Tantine Phélie, à la famille Alvarez, à la famille Dulou et à Jossette pour son aide.

A ma Maman Okomo Nguema Adèle trouve dans ces petits mots tout le mérite qui te revient. Ton amour, ton oreille attentive et tout le travail que tu fais pour nous. On t'aime tous.

A ma grande mère Nfono Assoumou Anne je ne sais pas quoi dire « maman » tu es le fruit de ce que je suis et même en étant loin de toi, tu es toujours avec moi. Merci pour tout.

Merci à mon Papa Mr Agnandji Joseph et à ma « Maman » Agnandji cécile.

Merci à mes frères, Maxime, Kevin, Rémus, Alvin, Erwin, Sevin, Gervais, Chauvin, Davin « 2 », Octavin ; à mes sœurs, Diane, Hermine, Grace, Gloria, Christelle, Channie Nella ; à mes cousins en particulier Tomo Diophante, Obiang Ondo Pascal, Edou Arsène, à mes cousines et à toutes ma famille.

Le village de Billy à 680 Km au nord du Gabon a été efficacement représenté par l'intermédiaire de tantine Marie Claire. Merci à vous tous.

Comment ne pas associer la personne qui a partagé pendant ces années de thèse mes humeurs avec tant de brio. Il s'agit de ma tendre moitié Ludyvine Dulou. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir apporté ton soutien. Moi et notre fille on est fière de t'avoir dans nos vies.

Je termine ces remerciements en dédiant ce travail à deux personnes :

*A « **DAVIN REOL** » mon petit frère qui a illuminé nos vies pendant les trois ans qu'il a passé avec nous. Nous ne t'oublierons jamais !*

&

*Au « soleil » de ma vie : ma fille **LORY-ANNE NGUEMA AGNANDJI***

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	9
CHAPITRE 1 : GENERATION ET DETECTION TERAHERTZ.....	17
1.2 Quelques sources térahertz	19
1.2.1 Sources térahertz optoélectroniques.....	20
1.2.2 Détecteurs térahertz intensimétriques	23
1.3 Génération par techniques optoélectroniques	24
1.3.1 Composants essentiels	25
1.3.1.1 Oscillateur Titane Saphir.....	25
1.3.1.2 Semi-conducteurs à durée de vie courte.....	27
1.3.2 Génération térahertz par effet de surface.	31
1.3.2.1 Modèle d'analyse	34
1.3.2.2 Emission térahertz par champ de surface.....	37
1.3.2.3 Emission térahertz par effet photo-Dember	39
1.3.2.4 Observations expérimentales et analyses	40
1.3.3. Comparaison entre l'émetteur InAs et les $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	45
1.3.3.1 Dépendances de l'intensité térahertz avec la fluence optique.....	46
1.3.3.2 Comparaison de l'élargissement spectral	47
1.3.3.3 Contribution des effets non-linéaires sur la génération térahertz.....	48
1.3.4 Génération térahertz par photoconduction	49
1.3.4.1 Exemple de spectre térahertz généré par photoconduction.....	52
1.3.4.2 Résultats théoriques et expérimentaux	54
1.4 Détection térahertz.....	55
1.4.1 Détection par photoconduction	56
1.4.2 Détection électrooptique	57
1.5 Conclusions et comparaison des techniques d'émission/détection.	60
Bibliographie de l'introduction et du chapitre 1.....	62
CHAPITRE 2 : SPECTROMETRE TERAHERTZ & SPECTROSCOPIE TERAHERTZ	69
2.1 Introduction	71
2.2 Spectromètres térahertz en transmission.....	71
2.2.1 Optiques térahertz	71
2.2.1 Lentilles	72
2.2.2 Miroirs paraboliques	75
2.3 Spectromètres utilisés	76

2.3.1 Spectromètre 1 : « émetteur de surface – détecteur photoconductif »	76
2.3.2 Spectromètre 2 : Emetteur photoconductif – Détection photoconductive	78
2.3.3 Spectromètre 3 : « émission et détection par des processus nonlinéaires »	79
2.4 Caractérisation du champ térahertz dans les spectromètres	81
2.4.1 Reconstitution du signal : échantillonnage en temps équivalent.....	81
2.4.2 Métrologie du faisceau térahertz	83
2.4.3 Etude expérimentale de la distribution de l'énergie térahertz.....	84
2.5 Spectroscopie térahertz résolue en temps	88
2.5.1 Montage expérimental.....	89
2.5.2 Principe de la THz-TDS.....	91
2.5.3 Expression de la fonction de transfert.....	93
2.5.4 Extraction de la fonction diélectrique.	95
2.6 Spectroscopie térahertz en réflexion	98
2.7 Relation entre les paramètres diélectriques dans un matériau.....	99
2.8 Sources d'erreurs	101
2.9 Conclusion.....	103
Bibliographie du chapitre 2.....	105
CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES MATERIAUX FERROELECTRIQUES	109
3.1 Introduction	111
3.2 Généralités sur les matériaux ferroélectriques.....	111
3.2.1 Présentation du BaTiO ₃	113
3.2.2 Présentation du Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃	116
3.2.3 Couches minces ferroélectriques étudiées : BaTiO ₃ et Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃	117
3.2.4 Applications des couches minces ferroélectriques.....	119
3.2.5 Phénomène de polarisation et permittivité dans les ferroélectriques	119
3.3 Variation théorique de la permittivité complexe.....	123
3.3.1 Loi de Debye	123
3.3.2 Loi de Cole –Cole	125
3.3.3 Loi de Davidson - Cole	126
3.3.4 Modes mous de phonons	127
3.4 Spectroscopie térahertz des couches minces ferroélectriques.....	131
3.5 Caractérisation térahertz des couches minces de titanate de baryum.	135
3.5.1 Réponse térahertz à température ambiante.....	136
3.5.2 Etude diélectrique en fréquence (térahertz) et en température.....	138
3.5.3 Etude des paramètres du modèle de Debye.....	141
3.5.4 Comparaison des résultats térahertz et Raman.....	142

3.6 Caractérisation térahertz des titanates de baryum strontium.....	145
3.6.1 Résultats expérimentaux : BST80/20, BST70/30 et BST50/50	146
3.6.2 Interprétation et comportement théorique.	152
3.6.3 Etude des paramètres du mode central et du mode mou.	155
3.7 Conclusion.....	158
Bibliographie du chapitre 3.....	160
CHAPITRE 4 : ETUDE D'UN POLYMERE CONDUCTEUR A BASE DE POLYANILINE.....	165
4.1 Introduction	167
4.2 Polymères conducteurs	167
4.2.1 Présentations de la polyaniline et du couple CSA/DCAA	168
4.2.2 Le Dopage	170
4.2.3 Les porteurs de charges.	172
4.3 Présentations des composites synthétisés.	173
4.4 Nature du transport électronique dans les composites et dans les PCEI.....	174
4.4.1 Désordre	174
4.4.2 Dépendance en température de la conductivité.....	175
4.4.3 Théorie de la percolation.....	176
4.5 Spectroscopie térahertz sur les composites PANI-CSA/PU	178
4.5.1 Résultats expérimentaux dans le domaine térahertz	178
4.5.1.1 Fonction diélectrique des PANI-CSA/PU.....	179
4.5.1.2 Conductivité des PANI-CSA/PU dans le domaine térahertz	180
4.5.1.3 Discussion	181
4.6 Conclusion.....	186
Bibliographie du chapitre 4.....	188
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	191
ANNEXE I : DEVELOPPEMENT MATHEMATIQUE DU CHAMP TERAHERTZ EMIS PAR PHOTOCONDUCTION.....	197
ANNEXE 2 : PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES	205
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX.....	217

INTRODUCTION GENERALE

Le spectre électromagnétique est le continuum formé par le rayonnement électromagnétique visible et invisible. Il est subdivisé en zones spectrales en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde. C'est un formidable outil qui permet de comprendre notre environnement interne, proche ou lointain. Toutefois l'utilisation des photons qui la composent découle d'une évolution technologique responsable de la connaissance et de la maîtrise des phénomènes électromagnétiques. De nos jours, on utilise de très nombreux mécanismes physiques issus de l'interaction entre un matériau et les diverses parties du spectre électromagnétique. Cependant, à l'exemple de la région XUV qui fut longtemps méconnue, une autre partie du spectre électromagnétique est restée longtemps inaccessible. Cette région située vers les ondes submillimétriques a été qualifiée de « Gap Téraherz » ; la cause de ce gap était le manque de sources et de détecteurs exploitables aux fréquences concernées. Cette fenêtre fréquentielle : le téraherz (THz) située entre le domaine optique et le domaine des micro-ondes sera la zone fréquentielle centrale de notre étude. Sa dénomination dépend des domaines de la physique : Infrarouge lointain ou domaine Submillimétrique. Nous limiterons son intervalle de définition entre 100 GHz et 10 THz ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$), soit en terme de longueur d'onde $30 \mu\text{m}$ et 3 mm . La [figure 0.1](#) montre la place occupée par le domaine téraherz dans le spectre électromagnétique et les relations de correspondance entre fréquence, énergie, longueur d'onde et température.

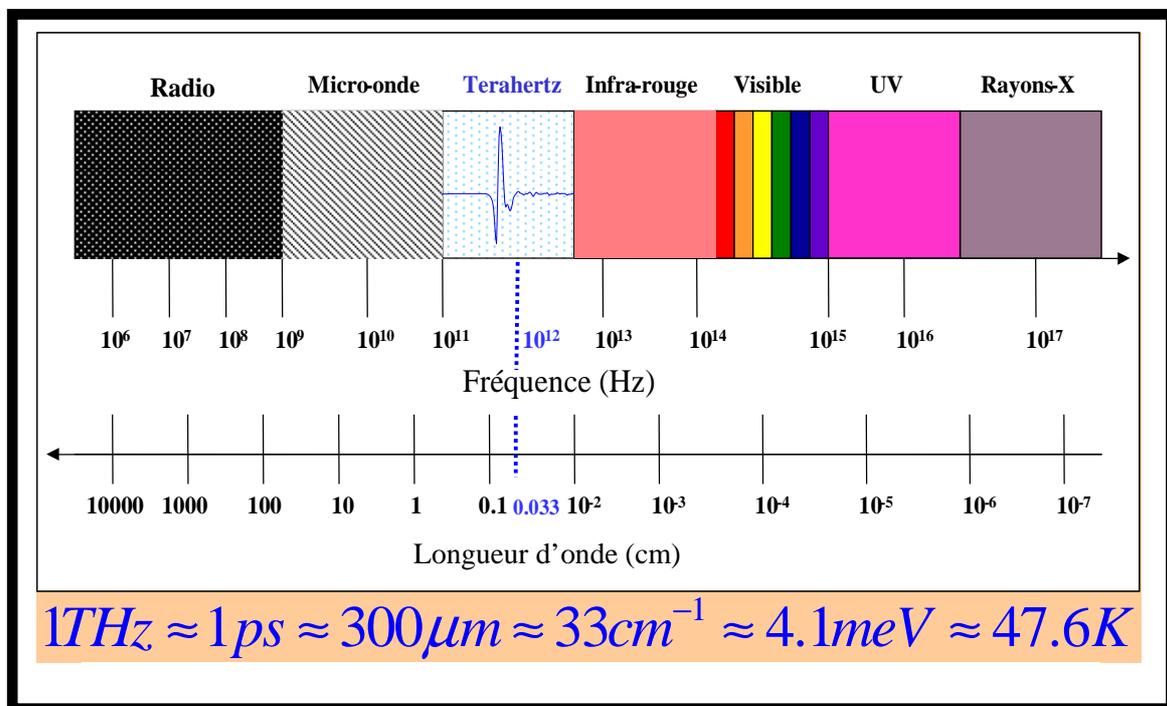


Figure 0. 1 : Domaine téraherz dans le spectre électromagnétique.

Le domaine térahertz, de par sa position entre l'optique et les hyperfréquences s'avère un espace pluridisciplinaire. Nous porterons une attention particulière à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors de l'interaction entre le champ térahertz et un matériau. En effet, les propriétés physiques d'un matériau aux longueurs d'onde térahertz présentent un intérêt pour la communauté scientifique car elles sont restées discrètes avant l'utilisation récente de spectromètres térahertz. Par opposition aux rayons ionisants, les radiations térahertz sont en effet capables de pénétrer la matière organique ou inorganique sans causer de dommage. La radiation térahertz traverse certains milieux autrement opaques dans le domaine visible : vêtements, papier, bois, carton et plastiques. Cette transmission de l'onde térahertz par divers matériaux est une condition nécessaire pour la mise en place et la validation des expériences de spectroscopie térahertz résolue en temps, en anglais TeraHertz Time Domain Spectroscopy (THz-TDS). Rappelons brièvement que la THz-TDS est une technique temporelle qui permet de sonder sans contact les matériaux dans une configuration en transmission ou en réflexion. La détermination des paramètres du matériau se fait dans le domaine fréquentiel. Le fondement repose sur l'analyse de la fonction de transfert complexe en transmission $T(\omega)$ ou en réflexion $R(\omega)$ obtenue en faisant le rapport entre le spectre obtenu avec le matériau et le spectre obtenu sans le matériau. Quelle que soit la phase dans laquelle le matériau se présente (solides, liquides ou gaz), la THz-TDS permet de remonter aux propriétés de ses paramètres diélectriques complexes (indice de réfraction, absorption, permittivité et conductivité) entre 100 GHz et 4 THz. Par exemple, différentes études ont été menées sur les matériaux semi-conducteurs [1] pour déterminer leur mobilité de manière non destructive, suivre la dynamique de porteurs ultra-rapides et les interactions porteurs-phonons. D'autres travaux ont porté sur les supraconducteurs [2], les liquides non polaires [3], les systèmes à phase condensée afin d'analyser les interactions moléculaires (états vibratoires des molécules, liaisons hydrogène) et les gaz [4].

L'utilité des photons térahertz ne se restreint pas seulement à la spectroscopie ou à l'imagerie, d'autres domaines peuvent en tirer profit. La [figure 0.2](#) est une liste diversifiée des thématiques (recherches et applications) dans lesquelles, le rayonnement térahertz est utilisé directement et indirectement ou pourra l'être à court terme.

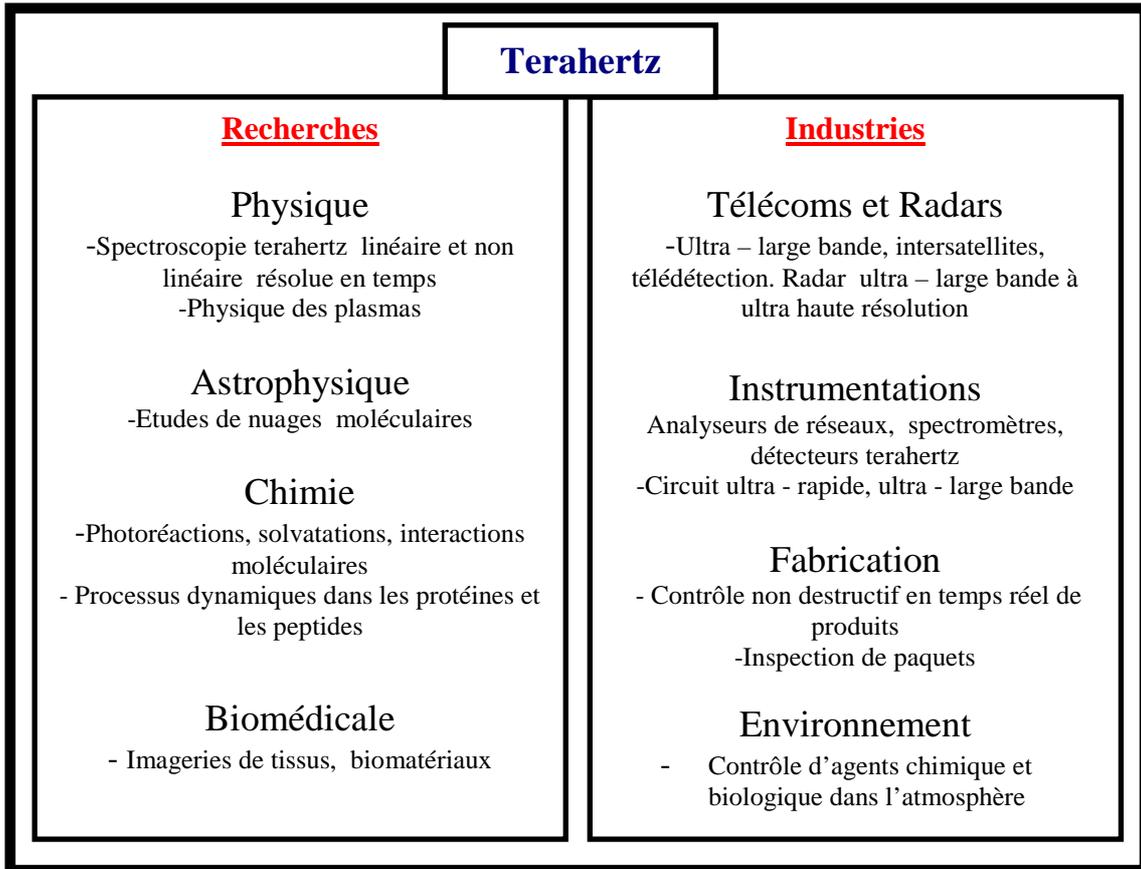


Figure 0. 2 : Domaine d'applications des photons térahertz.

L'objectif principal des travaux de recherches présentés dans ce manuscrit est l'étude du comportement dans le domaine térahertz de matériaux en couches minces : le matériau ferroélectrique BaTiO_3 et ses dérivés le BaSrTiO_3 ont constitué une part expérimentale importante de ce travail. Cette famille de matériaux présente un intérêt à cause de leur réponse diélectrique accordable par l'intermédiaire d'un élément extérieur comme la pression, la température ou un rayonnement optique. Nous évaluerons quantitativement l'accordabilité de ses composés dans l'éventualité d'une utilisation passive sous forme de guide d'onde, de filtre, de métamatériau ou de résonateur. Dans ce contexte, nous avons développé un banc de spectroscopie térahertz alliant techniques optoélectroniques et lasers femtosecondes. Les éléments clés du spectromètre reposent sur une source laser pulsée en proche infrarouge, une antenne photoconductrice ou un simple semi-conducteur. Lorsqu'un tel dispositif est éclairé par un champ laser dont la durée d'impulsion est de l'ordre de la femtoseconde, il génère un rayonnement électromagnétique dont les composantes spectrales se trouvent dans le domaine térahertz. La détection peut être réalisée au moyen d'un photocommutateur ou d'un cristal

électrooptique dont le déclenchement est réalisé par la même impulsion laser. Le manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre propose un récapitulatif des composants essentiels au développement d'un spectromètre térahertz : la source laser titane saphir et les semi-conducteurs. Dans cette partie, nous étudierons précisément les techniques optoélectroniques de génération térahertz (effet de surface et photoconduction) et de détection térahertz (échantillonnage photoconductif et électrooptique) mises en œuvre. Après avoir analysé les principes théoriques et l'influence des paramètres physiques lors de la génération, nous considérerons et présenterons quelques résultats expérimentaux obtenus. Dans chaque cas, nous ferons une comparaison des deux méthodes d'émission et de détection térahertz.

Le deuxième chapitre est consacré au développement expérimental des spectromètres montés en associant la partie émission térahertz et la partie détection térahertz. Nous exposerons notamment les différents montages utilisés ainsi que les caractéristiques nécessaires à la validation de l'instrument. Une étude portera sur la métrologie du faisceau submillimétrique généré et propagé. La dernière partie du chapitre est entièrement réservée à la technique expérimentale de spectroscopie térahertz résolue en temps. On indiquera l'analyse théorique qui permet d'extraire la fonction diélectrique d'un matériau aux fréquences térahertz. Cette étude théorique repose sur la fonction de transfert donnée par un matériau sous forme de couche épaisse ou mince, lorsqu'il est caractérisé par la THz-TDS en transmission ou en réflexion. Une estimation des erreurs induites par les différentes incertitudes géométriques et de calculs sera précisée.

Le troisième chapitre introduit l'étude de matériaux ferroélectriques : BaTiO_3 et BaSrTiO_3 . Après une présentation générale des matériaux ferroélectriques, on s'intéressera à leur caractérisation expérimentale et aux résultats extraits dans la bande térahertz. Notre étude a porté non pas sur les matériaux ferroélectriques épais mais sous formes de couches minces élaborées par deux techniques : la méthode sol-gel et la technique de pulvérisation cathodique. Ce chapitre proposera l'analyse quantitative de la réponse diélectrique en soulignant l'importance des modes mous de phonons caractéristiques de cette famille de matériaux et leurs conséquences sur les niveaux de perte diélectrique.

Le quatrième chapitre s'intéresse à une nouvelle classe de matériaux : les polymères conducteurs. Nous focaliserons nos travaux sur les polymères conducteurs à base de polyaniline. Les travaux menés permettront de mettre en relief les propriétés de conductivité et de blindage de ces composites dans le domaine millimétrique et submillimétrique. En effet, la conductivité de ces matériaux peut être modulée sur plusieurs décades en intervenant dans les processus de l'élaboration. La caractérisation de ces matériaux aux fréquences térahertz a été motivée par leur présence dans de nombreuses applications : écrans souples et minces, composants électroniques ou blindage électromagnétique.

Dans la conclusion générale, nous ferons une récapitulation des travaux et proposerons des perspectives sur l'amélioration des performances du spectromètre. En annexe, nous rapporterons également les travaux auxquels, nous avons participé hors et dans le cadre de ce travail.

CHAPITRE 1 : GENERATION ET DETECTION TERAHERTZ

1.1 Introduction

Depuis une trentaine d'années, on assiste à une multiplication des instruments capables de générer et de détecter les radiations térahertz. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes orientés vers l'émission et la détection térahertz par des voies optoélectroniques. Les méthodes optoélectroniques utilisent le très large spectre associé aux impulsions lasers ultra-courtes. Nous aborderons brièvement la description de quelques sources de rayonnement térahertz avec leurs principales spécificités. Par la suite, nous détaillerons la chaîne qui conduit à l'élaboration d'un spectroscopie térahertz. Puis nous focaliserons notre attention sur la génération d'un rayonnement à l'aide d'un semi-conducteur. Nous décrirons les mécanismes mis en jeu lors de la génération par émission de surface et à l'aide de photocommutateurs ultrarapides. Enfin nous analyserons les aspects relatifs à la détection cohérente d'onde térahertz.

1.2 Quelques sources térahertz

Le rayonnement térahertz couvre la plage de fréquences où se situent les énergies de vibrations de nombreuses molécules comme par exemple le fluorure d'hydrogène HF (1.23 térahertz) et l'acide chlorhydrique HCl (1.25 térahertz). Cette signature spectrale dans le domaine infrarouge lointain et térahertz de nombreuses molécules est largement exploitée, pour sonder la composition des nuages moléculaires [5]. Ces études qui permettent de surveiller l'environnement apportent de meilleurs résultats lorsqu'on embarque les dispositifs d'émissions et de détections térahertz à bord de satellites ou de navettes spatiales. En effet, travailler à haute altitude ou sur sites élevés permet de s'affranchir de la forte absorption du térahertz à basse altitude [6]. La spectroscopie térahertz trouve des applications en imagerie. Comme la radiation térahertz possède une énergie faible (1 térahertz = 4.1 meV) et qu'elle est absorbée par les molécules d'eau, il est, par conséquent, possible de différencier des tissus biologiques grâce au contraste induit par la concentration locale en eau. Cette approche rend possible l'imagerie médicale térahertz uniquement sur des épaisseurs modestes. L'imagerie sécuritaire peut aussi être entrevue car les ondes térahertz offrent également la possibilité d'imager séquentiellement des objets cachés. Par exemple, la visualisation d'objets insérés dans un emballage optiquement opaque, ou plus récemment, les imageurs millimétriques pour visualiser les voyageurs dans un aéroport rendant ainsi détectable des objets cachés.

La notion d'imagerie térahertz (T-Ray imaging) a été initiée par Nuss [7] et depuis une vingtaine d'années, son développement continu en fait un complément de l'imagerie par rayon X.

Pour mener à bien ces différents axes de recherche, la communauté scientifique se dote d'une instrumentation adaptée car le manque de sources performantes a limité de manière significative l'étude et l'utilisation du rayonnement térahertz. La position intermédiaire du gap térahertz en tant que frontière technologique permet de l'approcher de différentes manières : optique, électronique, quantique ou optoélectronique. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes orientés vers les techniques optoélectroniques impulsionnelles initiées par Auston [8] dans le milieu des années 1980. Hormis ces techniques sur lesquelles nous reviendrons, les scientifiques disposent d'un arsenal technologique qui ne cesse de s'accroître en fonction des progrès. Avant d'aborder les sources exploitées, nous présentons quelques dispositifs (sources optiques/optoélectroniques et des détecteurs intensimétriques) les plus usuels.

1.2.1 Sources térahertz optoélectroniques

✓**Les « diodes térahertz ».** On désigne par ce terme l'ensemble des dipôles électroniques actifs capables d'émettre des rayonnements millimétriques et submillimétriques. Dans ces composants à semi-conducteurs, on observe dans la caractéristique courant tension une diminution du courant dans le composant lorsque la tension de polarisation augmente. Cet effet appelé résistance différentielle négative (NDR) est propice à la génération d'oscillations électriques. La diode Gunn [9] par exemple consiste en un simple barreau d'Arséniure de Gallium (AsGa) et exploite une propriété physique du substrat : les électrons s'y déplacent à des vitesses différentes (masse effective différente) suivant leur énergie (il existe plusieurs minima locaux d'énergie en bande de conduction, suivant le déplacement des électrons). Le courant se propage alors sous forme de bouffées d'électrons, ce qui signifie qu'un courant continu donne naissance à un courant alternatif. Convenablement exploité, ce phénomène permet de réaliser des oscillateurs micro-ondes. Leurs fréquences se contrôlent à la fois par la taille du barreau d'AsGa et par les caractéristiques physiques du résonateur dans lequel la diode est placée. A titre d'exemple, une diode Gunn fonctionnant à 100 GHz peut générer 250 mW mais un design à 300 GHz entraîne une décroissance de la puissance disponible à 300

μW . Actuellement il existe des sources Gunn capables d'atteindre 1 THz avec des puissances proches de 200 μW .

Autre exemple représentant des NDR mais exploitant d'autres principes, les diodes IMPATT [10] et les diodes RTD [11]. Les diodes RTD (Resonant Tunneling Diode) représentent les seuls oscillateurs solides fonctionnant en bande millimétrique. Les diodes IMPATT (IMPact Avalanche Transit Time) font parties de la famille des diodes à injections et à temps de transit. Elles présentent une RDN comme les diodes Gunn mais utilisent l'effet d'avalanche pour générer des porteurs de charges. Ces diodes peuvent générer plus d'un Watt à 100 GHz mais leur puissance de sortie s'effondre dramatiquement au-delà de cette limite. Enfin les diodes RTD [11] qui exploitent directement les effets quantiques dans une double hétérojonction ont une puissance d'émission faible comparée aux précédentes. De manière générale, une limitation majeure avec les diodes électroniques concerne la décroissance de leur puissance électromagnétique générée [10] en fonction de la fréquence.

✓**Les transistors HEMT** (High Electron Mobility Transistor). Un Hemt est un transistor à effet de champ incorporant une hétérojonction formée par deux matériaux de gap différent. Le principe de fonctionnement du HEMT est identique à celui d'un transistor à effet de champ à grille Schottky de type MESFET. Il est basé sur la modulation de la conductance entre deux contacts ohmiques appelés « Source » et « Drain », par l'action électrostatique d'une électrode de commande dénommée « Grille ». Ce composant de base de l'électronique rapide peut être utilisé comme oscillateur micro-onde. La variation de cette conductance est proportionnelle au nombre de porteurs libres dans le canal, et donc au courant entre source et drain. C'est l'effet d'amplification transistor qui permet de transformer un faible signal appliqué sur la grille en un signal plus fort récupéré sur le drain. En oscillateur, le HEMT est inséré comme amplificateur non linéaire à contre réaction avec un filtre sélectif. Dans ce cas, le circuit actif permet de compenser les pertes dans la maille en amplifiant le signal réinjecté dans la boucle d'oscillation. Il reste toujours le souci du niveau de bruit à gérer.

Dans un tout autre esprit, Dyakonov et Shur [12] ont proposé en 1993 une théorie sur l'instabilité des ondes de plasma dans un gaz d'électrons bidimensionnel. Cette théorie énonce qu'un transistor peut fonctionner comme détecteur ou source térahertz quand la longueur de grille est de taille nanométrique. Lorsqu'on injecte un courant électrique, le Hemt développe des instabilités dans le plasma électronique sous la grille du nanotransistor. Au-delà d'une certaine amplitude de courant, l'excitation et l'accélération des charges génèrent

l'émission d'un rayonnement térahertz. Récemment des études ont permis de générer un rayonnement térahertz [13] à température ambiante en utilisant des transistors Hemt nanométriques. En termes de grandeur les Hemt peuvent délivrer 200 mW [14] à 0,2 THz.

✓**Le carcinotron ou Backward wave oscillator (BWO).** Les BWO sont des tubes dans lesquels l'onde submillimétrique est générée par effet Smith- Purcell [15] dans la direction opposée au mouvement des électrons. L'effet Smith Purcell est obtenu lorsqu'un faisceau d'électron se propage avec une incidence rasante au-dessus d'un réseau de diffraction métallique. Les électrons sont émis avec une vitesse relative égale à $v_{re} = v/c$, lors de leur déplacement ils rayonnent une onde électromagnétique dont la fréquence vaut $f_e = v_{re} \frac{c}{d}$. d est la fréquence spatiale du champ rayonné. La fréquence de l'onde submillimétrique générée par les carcinotrons peut être accordable si on modifie l'énergie des électrons et la structure du tube. Les carcinotrons sont des sources térahertz cohérentes, puissantes (10 mW en sortie) et compactes mais leur coût demeure fort élevé.

✓**Les sources lasers.** La première source laser à émettre dans le domaine térahertz est le **laser moléculaire** [16]. Ce laser à gaz est pompé par des lasers CO₂. Leur principe de fonctionnement repose sur les transitions entre niveaux de rotations et niveaux de vibrations du milieu gazeux qui remplit la cavité. Les milieux actifs les plus connus sont le méthanol (CH₃OH) et l'acide formique (HCOOH). Cette source fonctionne à des fréquences discrètes imposées par le gaz introduit. Cependant, leur puissance de sortie atteint quelques milliwatts. Leur accordabilité est assez faible étant donné qu'il faut choisir une raie spécifique parmi toutes celles qu'offre le gaz dans la cavité.

✓**Le laser à cascade quantique.** Un laser à cascade quantique est constitué d'un empilement de couches ultra-minces formant des hétérostructures de matériaux semi-conducteurs. Le fonctionnement d'un laser à cascade quantique (quantum cascade laser, QCL) est différent des lasers semi-conducteurs hétérostructurés. A l'opposé des lasers à semi-conducteurs basés sur des transitions entre les bandes de conduction et de valence, l'originalité des QCL est d'utiliser [17] les transitions intersousbandes dans la bande de conduction. La première démonstration des lasers QCL fonctionnant dans le domaine térahertz a été faite par J.Faist et ces collaborateurs en 1994. En 2001, Kohler [18] a montré la possibilité pour ces lasers d'émettre dans le domaine térahertz en opérant à une température

de 50 K. Le défi actuel est de parvenir à un fonctionnement à température ambiante. Le record de température est de 169 K en mode pulsé et 117 K en continu avec une puissance de 250 mW pour le régime impulsionnel et 130 mW pour le régime continu [19].

Après avoir donné un aperçu assez large des dispositifs d'émissions térahertz optoélectroniques, nous allons définir les techniques et les appareils de détections térahertz intensimétriques les plus usuels.

1.2.2 Détecteurs térahertz intensimétriques

✓**Le bolomètre** [20]. Il fonctionne classiquement à la température de l'hélium liquide (4 K). Son principe de fonctionnement est assez simple : il convertit l'énergie du rayonnement électromagnétique incidente en chaleur au sein de l'absorbeur. Un thermomètre dont les propriétés électriques dépendent de la température est connecté à l'absorbeur. On peut ainsi mesurer les variations d'impédance du détecteur, et donc l'énergie électromagnétique incidente. Les bolomètres sont des détecteurs très larges bandes qui peuvent couvrir l'intégralité du spectre électromagnétique. Cependant leurs caractéristiques diffèrent en fonction de la longueur d'onde d'utilisation ou des applications visées. Il nécessite des calibrations et la mesure de la puissance absolue pose toujours débat. L'emploi de filtres positionnés sur la fenêtre d'entrée permet toutefois d'avoir une bonne évaluation de la puissance térahertz mesurée par intervalle.

✓**La cellule de Golay**. C'est un détecteur qui a beaucoup servi dans le domaine infrarouge lointain [21]. La cellule de Golay contient une chambre pneumatique remplie d'un gaz, le xénon dont la conductivité thermique est faible. Cette chambre est fermée à ses extrémités par un film absorbant et un miroir flexible. La membrane absorbante est souvent faite d'aluminium. Quand le rayonnement traverse la fenêtre d'entrée, il est absorbé par cette membrane ; le gaz, chauffé au contact de la membrane, se dilate et la membrane subit une légère déformation. Les variations de courbure du miroir optique sont alors analysées et mesurées très finement. Ce mouvement est converti électriquement par un système photoélectrique comprenant une source lumineuse et une cellule photoélectrique. L'utilisation de la cellule de Golay n'est pas encore abandonnée car elle est facile à mettre en œuvre et possède une large bande de détection (20-1000 microns). A cela s'ajoutent des modifications

qui ont permis d'accroître ses capacités en remplaçant le film absorbant par un gaz ou la partie optique par un récepteur.

✓Le transistor HEMT. D'après Dyakonov et Shur, un Hemt peut aussi servir de détecteur térahertz. Cette hypothèse [22] a été vérifiée et confirmée sur les couples GaN/AlGaN et InGaAs/InAlAs. Dans ces structures, la détection est due au phénomène d'instabilité des ondes de plasma mais aussi à un redressement électrique conventionnel par la grille. Cette détection est associée à deux états distincts. Le premier état est appelé détection non résonante. Il est indépendant de la température. Le deuxième état est une détection résonante qui est induite par la résonance des ondes de plasma. Les détecteurs Hemt térahertz sont encore à l'état d'expérimentation mais leur utilisation dans les laboratoires de recherches s'élargit.

Les moyens technologiques de génération et détection térahertz présentés précédemment ne constituent pas une liste exhaustive. Nous allons porter notre attention sur les techniques de génération et de détection implémentées dans notre travail.

1.3 Génération par techniques optoélectroniques

Pour émettre des radiations térahertz par des techniques optoélectroniques, on dispose principalement de quatre méthodes : la photoconduction [8], l'effet de surface [23][24], la génération par des processus non-linéaires [25] et le battement de fréquence. Parmi ces différentes méthodes, seul le battement de fréquence [26, 27], n'a pas été exploité dans le cadre de ce travail. Cette technique consiste à éclairer un composant non-linéaire avec deux lasers de pulsations différentes. Le battement correspond au processus qui permet de faire la soustraction de ces deux pulsations. La photoconduction et l'effet de surface sont à la base des spectromètres assemblés. Lors de notre collaboration avec le laboratoire de spectroscopie térahertz de Prague, nous avons travaillé avec un spectromètre dont le fonctionnement repose sur la génération et la détection térahertz par des processus nonlinéaires dans un cristal de ZnTe.

Dans cette partie du chapitre, nous allons décrire les principes théoriques et expérimentaux de la génération d'une radiation térahertz par effet de surface et par photoconduction. Avant de s'attaquer au formalisme mathématique, nous présenterons les composants essentiels au développement d'un spectromètre térahertz. Les deux méthodes de générations térahertz exposées sont toutes basées sur le mouvement impulsé aux paires électrons-trous par une

onde laser femtoseconde. Après avoir formulé mathématiquement les expressions des champs lointains térahertz générés, nous analyserons les principaux résultats expérimentaux. On présentera ensuite les deux techniques optoélectroniques permettant de détecter les radiations térahertz : échantillonnage photoconductif et électrooptique.

1.3.1 Composants essentiels

1.3.1.1 Oscillateur Titane Saphir

Pour mettre en pratique la génération térahertz par voie optoélectronique, on utilise une source laser femtoseconde en mode impulsionnel. Depuis leur apparition dans les années 1960 [28], les progrès réalisés pour raccourcir la largeur temporelle des impulsions lasers ont été très rapides. La multiplication des sources émettant des spectres, dont la durée de l'impulsion est de l'ordre de la femtoseconde ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$), illustre parfaitement cette avancée technologique. Les lasers à Titane Saphir délivrent généralement des impulsions, dont la durée est de l'ordre de la femtoseconde lorsqu'ils fonctionnent en mode impulsionnel. La [figure 1.1](#), présente le spectre laser émis par notre oscillateur de type mira (cohérent). La largeur de bande que nous obtenons est proche de 22 nm.

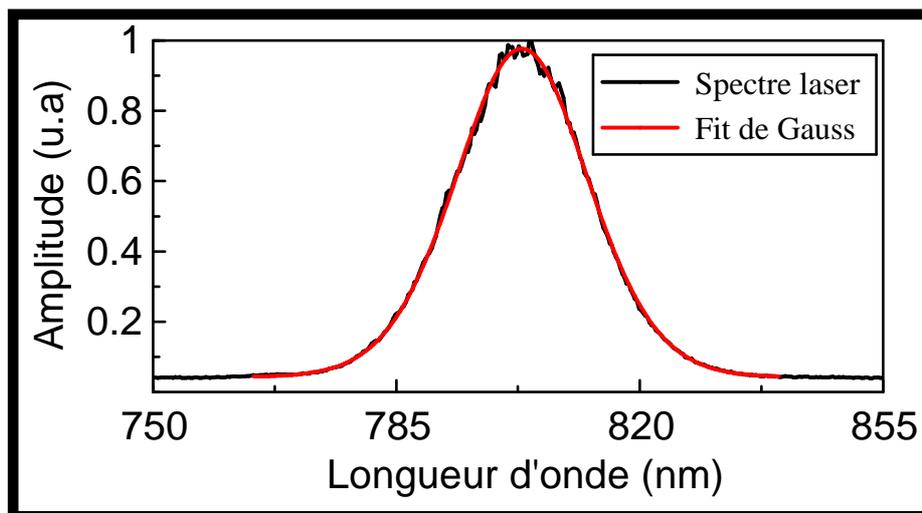


Figure 1. 1 : Spectre laser du Titane Saphir.

L'intensité du champ laser sous forme Gaussien s'écrit :

$$I_{opt} = \frac{I_0}{2\pi\tau_0} \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_0^2}\right) \quad (1.1)$$

$\tau_0 = \frac{\tau_{FWHM}}{\sqrt{4 \ln 2}}$ avec $\tau_{FWHM} \approx 22 \text{ nm}$ la largeur à mi-hauteur de l'impulsion laser. Le Titane Saphir (Ti:Sa ; Mira-Seed cohérent) que nous utilisons est pompé par un laser solide à diode capable de produire 10 W à 532nm. Les caractéristiques du laser Ti:Sa sont répertoriées dans le [tableau 1.1](#).

Longueur d'onde centrale	800nm
Durée d'impulsion	60 – 80 fs (Variable)
Bande spectrale	20 – 40 nm
Taux de répétition	76 MHz
Energie par impulsion	8 nj
Photon par impulsion	$3.5 * 10^{10}$
Puissance moyenne	400 – 600 mW

Tableau 1. 1 : Paramètres du laser Titane Saphir.

Dans un laser, les fréquences d'oscillations permises se situent dans la bande spectrale où la condition d'oscillation laser est vérifiée. Elles sont déterminées par la géométrie de la cavité optique qui impose l'existence d'un certain nombre de fréquences discrètes (modes). Ces fréquences sont déterminées par les conditions limites dans la cavité optique. Pour de nombreux lasers, la largeur spectrale du milieu amplificateur recouvre un très grand nombre de modes imposés par la géométrie, la lumière délivrée étant alors multimode. Lorsque les modes permis oscillent de manière indépendante, c'est-à-dire qu'ils présentent une phase aléatoire entre eux, l'émission de lumière est continue et fluctue en intensité à cause des interférences entre les différents modes. Pour créer une impulsion laser femtoseconde, il faut alors réussir à combiner les modes, de manière à ce qu'ils s'ajoutent de façon constructive à un instant donné et de façon destructive aux autres instants. Il faut donc asservir rigoureusement les phases des différents modes individuels, on parle alors de les « bloquer en phase » de telle sorte qu'ils présentent une relation de phase fixe entre eux. La largeur spectrale de la courbe de gain définit la durée de l'impulsion. Le blocage en phase des modes du laser peut s'obtenir en imposant que les pertes optiques soient plus importantes lorsque les

modes ne présentent pas la bonne relation de phase ; il s'agit de favoriser le fonctionnement impulsif. Deux méthodes sont principalement employées pour effectuer ce type de blocage de modes. La première consiste à placer dans la cavité optique un élément actif comme un modulateur optique, on parle alors de « blocage de mode actif ». La seconde consiste à placer un élément non linéaire passif comme un absorbant saturable, on parle alors de « blocage de mode passif ».

Une fois le fonctionnement du laser établi, on va s'intéresser aux matériaux (semi-conducteurs) sur lesquels le champ laser va être focalisé afin de générer l'onde térahertz.

1.3.1.2 Semi-conducteurs à durée de vie courte

✓ Les composés III-V utilisés pour générer l'infrarouge lointain sont constitués des éléments $^{31}\text{Ga}_{69}$, $^{33}\text{As}_{74}$ et $^{49}\text{In}_{114}$. Le tableau 1.2 présente quelques propriétés électriques à température ambiante des principaux semi-conducteurs exploités.

Semi-conducteurs	λ_{gap} (μm)	E_g (eV)	Mobilité de Hall (e^-) $\text{cm}^2/\text{V}/\text{s}$
GaAs	0.87	1.42	8500
InAs	3.43	0.36	33000

Tableau 1. 2 : Caractéristiques électriques de l'InAs et du GaAs.

En dehors des matériaux (III-V) qui ont été largement utilisés, d'autres semi-conducteurs ont des propriétés intéressantes pour l'optoélectronique : les semi-conducteurs (II-VI) et les semi-conducteurs à bande indirecte de la colonne (IV). La première famille présente un maximum d'énergie de la bande de valence qui correspond au minimum d'énergie de la bande de conduction (matériau à gap direct). En présence d'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure à l'énergie de leur gap E_g , il se crée par absorption un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. L'absorption d'un faisceau lumineux monochromatique dans un milieu homogène et isotrope est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation et peut se détailler par la loi de Beer-Lambert qui établit une proportionnalité entre l'absorbance et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la

matière sondée. Cette transition se fait avec conservation du vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct. Dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect, la probabilité de transition se réalise à l'aide de phonons. Ils représentent l'élément intermédiaire indispensable à la conservation du vecteur d'onde. En comparant les probabilités de transitions des deux types de semi-conducteur, les composés III-V ont un avantage par rapport aux composés IV pour des applications optoélectroniques rapides.

Deux semi-conducteurs binaires GaAs et InAs dopé (n ou p) et un alliage ternaire InGaAs sont les émetteurs térahertz principalement étudiés. Ces semi-conducteurs, en particulier les composés binaires (voir [tableau 1.2](#)) ont été, de par leurs propriétés à la fois optique et électronique largement utilisés pour des applications dans le domaine submillimétrique. Le GaAs sera à la base de notre système de détection térahertz mais servira aussi d'émetteur. L'InAs, qui est un émetteur de surface reconnu, sera comparé à l'InGaAs.

✓ InAs

C'est un simple wafer semi-conducteur de type n. Il est taillé suivant l'axe cristallographique $\langle 111 \rangle$, sa concentration en termes de niveau de dopage varie entre 10^{16} et 10^{19} cm^{-3} .

✓ InGaAs

L'InGaAs, que nous utilisons pour générer du térahertz par effet de surface, est le $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, il est déposé sur un substrat d'InP [001]. La structure cristalline du matériau obtenu est thermiquement stable. Des défauts sous forme de clusters [29] sont présents dans le matériau. Il présente des propriétés optiques intéressantes, notamment une durée de vie des porteurs de charges inférieure à 300 fs et, ajustable par des processus externes tel que l'implantation ou irradiation ionique. Les qualités électriques du cristal sont les suivantes : Il ne présente pas de dégradation de la résistance d'obscurité, sa densité de charge est constante et le champ de surface est important comme évoqué précédemment. Pour moduler le temps de vie des électrons et simultanément la résistivité, il est bombardé par des ions lourds (ions Brome) d'énergie 11 Mev. Nous avons caractérisé trois échantillons différents suivant la dose d'implantation (10^9 , 10^{11} , 10^{12}) d'ions lourds (brome) subie par cm^2 . La [figure 1.2](#) [29] montre la variation du temps de vie des porteurs de charge et de la résistance d'obscurité. Le temps de vie des porteurs de charge diminue fortement lorsque la dose d'irradiation

augmente. La résistance d'obscurité demeure faible et constante pour des doses d'irradiations inférieures ou égales à 10^{10} cm^{-2} mais pour des doses supérieures elle augmente assez vite.

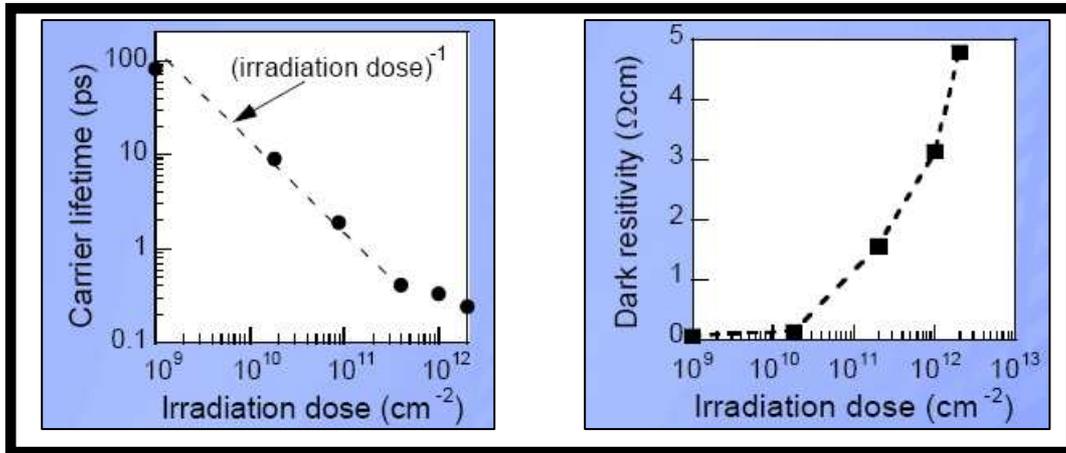


Figure 1. 2 : Variation de la durée de vie des porteurs de charges et de la résistivité dans l'InGaAs en fonction de la dose d'irradiation.

✓Le GaAs basse température

Le GaAs basse température est très utilisé pour générer ou détecter efficacement les radiations térahertz. Dans le domaine des semi-conducteurs, la croissance de couches cristallines se fait principalement par la technique d'épitaxie par jets moléculaires ou « molecular beam epitaxy » (MBE). L'épitaxie par jets moléculaires est une étape technologique permettant de faire croître du cristal. Cette technique a été développée initialement pour la croissance cristalline des semi-conducteurs. Il s'agit d'une technologie sous ultravide ($P < 10^{-6}$ mbar) basée sur l'évaporation séquentielle des constituants élémentaires placés dans des cellules à effusion de Knudsen. Un des avantages de cette méthode repose sur le contrôle de la croissance en temps réel grâce à l'utilisation, in situ, de la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante ou RHEED. La couche épitaxiée peut être dopée ou non dopée. Le bâti de MBE se compose de 3 chambres où règne un vide poussé. La première est un sas d'introduction dans lequel on dépose les substrats afin qu'ils y soient dégazés. Dans cette chambre, un vide de l'ordre de 10^{-7} Torr ($\sim 10^{-10}$ atm) peut être atteint. Ensuite, ces échantillons sont déplacés dans la chambre de stockage où règne un vide de l'ordre de 10^{-9} Torr. Enfin la dernière chambre, est celle où se déroule l'épitaxie et où le vide est de l'ordre de 10^{-10} Torr.

Habituellement lorsqu'on fait croître des couches cristallines de GaAs, la température du substrat est de l'ordre de 600°C . Les matériaux obtenus sont semi-isolants et comportent des impuretés résiduelles responsables de la création d'un niveau accepteur proche de la

bande de valence. A cause de la recombinaison entre les électrons et les trous dans le niveau accepteur le matériau est parfaitement isolant à température ambiante. Pour des températures de croissance abaissée de l'ordre de 200-300°C, le GaAs cristallisé est dit GaAs basse température (GaAs-BT) en anglais Low-Temperature Grown GaAs. La stœchiométrie du GaAs-BT diffère de celle du GaAs standard, néanmoins il est considéré comme un cristal de haute qualité. Après sa phase de croissance, il existe dans le matériau un excès d'arsenic dont le pourcentage est proche de 1%. Cet excès d'arsenic cause la formation (voir [figure 1.3](#)) [30] de plusieurs défauts : Arsenic en antisite (As_{Ga}), Arsenic en site interstitiel (As_i), lacunes de Gallium (V_{Ga}) ou de complexes Arsenic-Gallium ($As_i - As_{Ga}$).

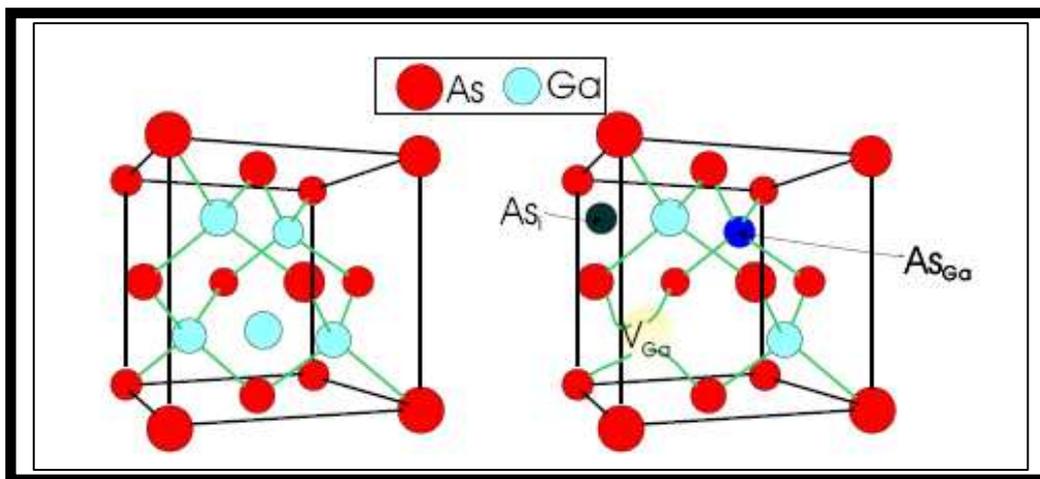


Figure 1. 3 : Structure du GaAs standard (gauche) et du GaAs-BT avec défauts d'Arseenic et de Gallium (droite).

Si la concentration des défauts est très élevée, les porteurs de charge photocréés seront plus rapidement piégés sur des niveaux énergétiques qui se positionnent en milieu de gap du GaAs ce qui réduira leurs temps de vie et affectera les propriétés optoélectroniques du GaAs-BT. Pour diminuer la présence de ces défauts et obtenir un matériau semi-isolant (résistivité de l'ordre de 10^6 à 10^7 $\Omega.cm$), un recuit entre 550-650°C est souvent nécessaire. Pendant ce cycle de température, une migration des défauts se traduit par l'apparition de précipités métalliques sous forme de nanocristaux d'Arseenic [31]. Ces nanocristaux métalliques vont former des connexions Schottky avec le GaAs environnant et le recouvrement des barrières de déplétion tend à rendre le matériau plus isolant. Le GaAs conserve à la fois ses propriétés de réponse rapide grâce aux pièges et aux centres recombinants : notamment une mobilité acceptable (150 - 450 $cm^2/V/s$) [32], une forte résistivité (10^7 $\Omega.cm$) [33] et une durée de vie des électrons et des trous de l'ordre de 0,25 ps. Toutes ces propriétés du GaAs-BT concourent

à l'emploi intensif de ce semi-conducteur pour générer ou détecter des radiations submillimétriques.

1.3.2 Génération térahertz par effet de surface.

La génération térahertz par effet de surface est une technique astucieuse car elle simplifie sensiblement les contraintes de focalisation sur l'antenne dipolaire et surtout ne nécessite pas d'étape technologique. Il suffit pour cela de focaliser un laser ultra-court sur une interface air/semi-conducteur. Le signal térahertz est généré principalement dans deux directions. La première direction est quasiment colinéaire à la réflexion du faisceau optique et la seconde dépend des propriétés de transmission du matériau. Le champ térahertz émis par réflexion que nous exploiterons se propage dans une direction faisant un angle θ avec la normale au substrat. Comme la propagation de l'impulsion térahertz est limitée du point de vue de la divergence, on déduit du principe d'Huygens, les lois de Fresnel généralisées permettant d'extraire les angles (voir [figure 1.4](#)) qui définissent les directions d'émissions térahertz en fonction de l'angle d'incidence du faisceau optique [34] :

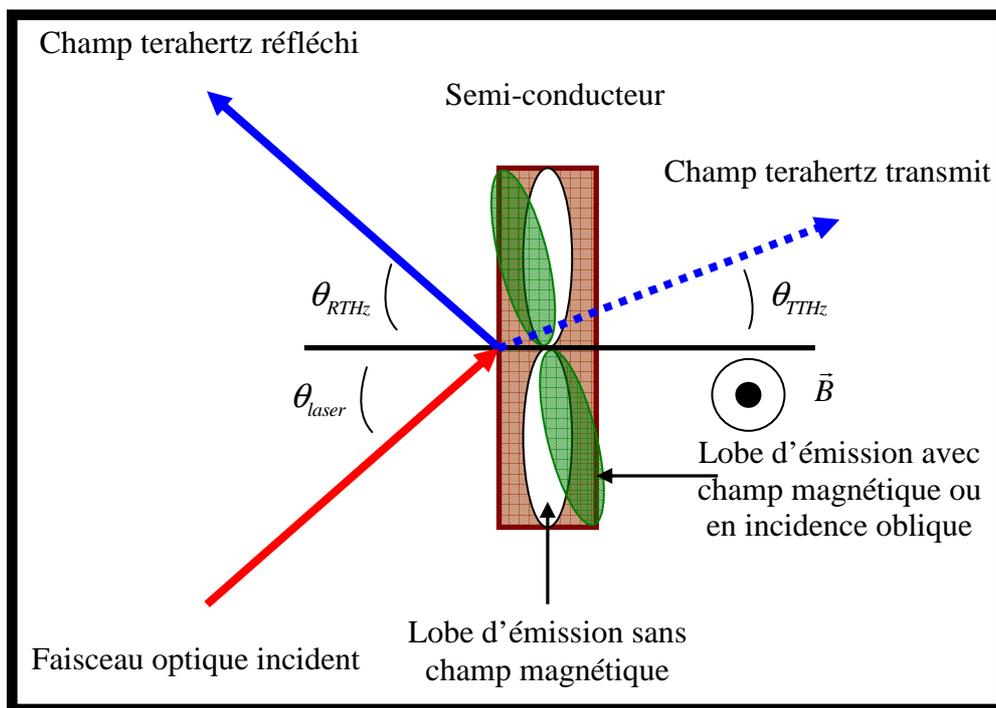


Figure 1. 4 : Orientation des champs électromagnétiques rayonnés à la surface du semi-conducteur.

La formule donnée par l'équation (1.2) permet de calculer l'angle de propagation du champ térahertz.

$$n_{air}(\omega_{laser}) \sin(\theta_{laser}) = n_{air}(\omega_{THz}) \sin(\theta_{RTHz}) = n_{sc}(\omega_{THz}) \sin(\theta_{TTHz}) \quad (1.2)$$

θ_{laser} , θ_{RTHz} , θ_{TTHz} et n_{sc} sont respectivement l'angle d'incidence du faisceau laser, l'angle qui donne la direction du champ térahertz émis en réflexion, l'angle qui accompagne l'émission térahertz en transmission et l'indice du semi-conducteur dans la bande térahertz.

L'émission térahertz est optimale dans les matériaux semi-conducteurs à petit gap à l'exemple de l'InAs dont le gap est de 0,32 eV. Si on éclaire le semi-conducteur en incidence normale, les lobes d'émissions du champ rayonné sont dans le plan du semi-conducteur ce qui limite l'extraction. Toutefois, l'angle entre le faisceau laser incident et la normale à la surface de l'émetteur doit être proche de l'angle de Brewster. Dans les conditions de Brewster, l'absorption totale du champ optique favorise alors le rendement de la génération. Cette technique permet également de modifier la direction des lobes d'émission comme le montre la [figure 1.4](#). Une amélioration de la technique précédente consiste à soumettre le semi-conducteur à un champ magnétique [35]. A la surface du matériau conducteur, les paires électrons trous vont agir comme des pseudo dipôles de Hertz. Leur rayonnement couvre toute la zone du semi-conducteur, la force de Lorentz induit une rotation des charges en mouvement et par conséquent du dipôle rayonnant. Le maximum d'émission ne se trouve plus dans la direction de la surface mais dans une direction dépendante de l'intensité et de la direction du champ magnétique.

De manière théorique, la génération térahertz par effet de surface fait l'objet d'une attention particulière de la part des scientifiques. Un des buts étant d'accroître les caractéristiques (amplitude et bande spectrale) du champ térahertz émis et d'analyser son origine physique. La génération par effet de surface a été effectuée et étudiée sur divers matériaux semi-conducteurs : InAs [36, 37], InP [38, 39], GaAs [39, 40], GaSb [23, 38, 41], InSb [38, 42, 43]. Les études menées ont permis d'identifier les deux principaux mécanismes (illustrés à la [figure 1.5](#)) électroniques responsables de cette émission électromagnétique ; on distingue l'accélération par champ de surface [23] et l'effet photo-Dember [43, 44].

Qualitativement, à la surface des semi-conducteurs, il existe un champ électrique résiduel. Ce champ de surface résulte des défauts superficiels qui induisent une distribution de charge spatiale à la surface du semi-conducteur (rupture de symétrie entre l'air et le semi-conducteur). La mise en mouvement des porteurs de charges produits par l'intermédiaire d'une onde laser, entraîne le rayonnement d'une radiation électromagnétique térahertz. Les

caractéristiques du champ térahertz dépendront de la densité de défauts à la surface du semi-conducteur, de leur concentration dans la couche semi-conductrice et de la mobilité des photoporteurs.

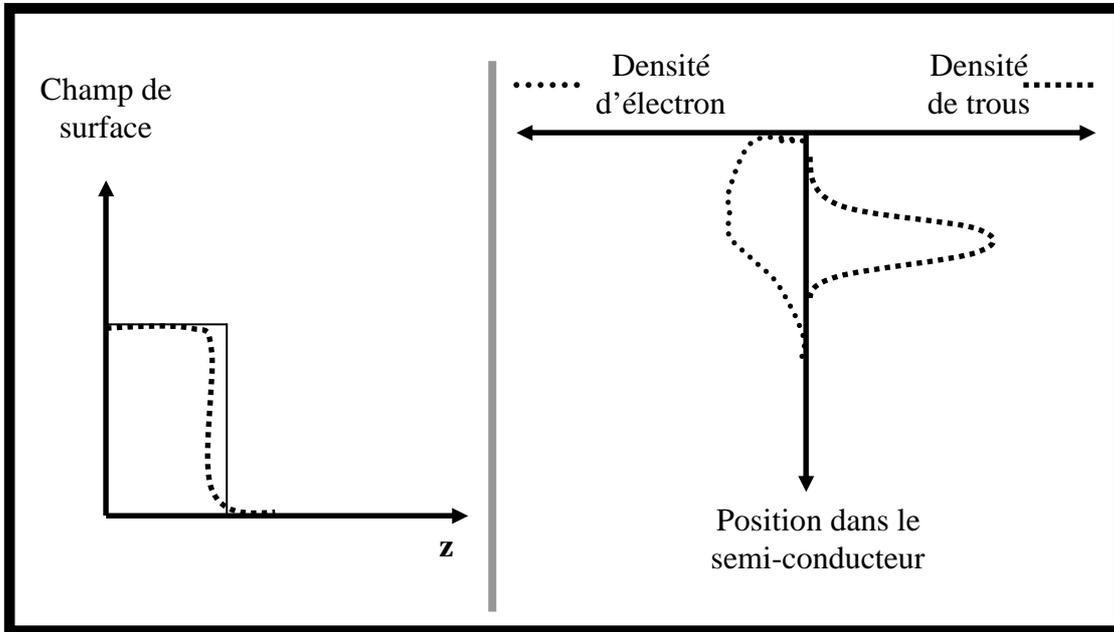


Figure 1. 5 : Illustration de l'effet de surface (gauche) et de l'effet photo-Dember (droite).

L'effet photo-Dember est le résultat d'une distribution asymétrique des charges négatives et positives. En effet, après le phénomène de photo-excitation, les porteurs de charges diffusent avec un fort gradient de mobilité entre les électrons et les trous. Comme dans notre cas les électrons diffusent plus vite que les trous, un déséquilibre local de la charge-espace apparaît. Le déplacement du barycentre électrique du plasma ainsi formé est à l'origine du champ électrique térahertz émis. L'émission térahertz par effet photo-Dember dépend de la mobilité des porteurs de charges photocrées, de leur concentration dans le matériau conducteur et non de la densité d'états de surface.

Divers travaux ont été menés pour mesurer la contribution de l'effet de surface et de l'effet photo-Dember. Cependant des désaccords subsistent sur l'importance de chaque effet car les techniques de mesures actuelles ne permettent pas de déterminer avec exactitude l'apport attribué à chaque mécanisme dans le processus de génération de l'infrarouge lointain. On associe au champ de surface le changement de la polarisation de l'impulsion térahertz dans les semi-conducteurs possédant des porteurs de charges majoritaires de type différent [37]. Lorsque l'effet photo-Dember est dominant on constate qu'il n'y a pas un changement

de la polarisation du champ térahertz et que le rendement de l'émission dépend fortement de la température.

1.3.2.1 Modèle d'analyse

Dans cette étude, nous négligerons les radiations émises par effets nonlinéaires optiques de par les niveaux de fluences faibles lors des phases expérimentales. Il s'agit de pouvoir jauger quels sont les paramètres limitatifs et primordiaux pour optimiser la génération de surface. A partir d'une analyse statique à une dimension [45], on va établir l'expression mathématique du champ térahertz spécifique à l'effet de surface et au champ photo-Dember.

Dans la figure 1.6, nous avons reporté schématiquement les processus expérimentaux et la représentation physique des effets de surface et de l'effet photo-Dember. Le faisceau laser interagit sur la surface du semi-conducteur avec une incidence oblique (direction axe r), après un processus d'absorption sur une distance évaluée à 200 nm dans l'épaisseur du substrat semi-conducteur. La distance minimale entre l'émetteur et le détecteur est raisonnablement supérieure à 5 cm, ce qui nous place dans l'approximation du champ lointain. Les directions des composantes du champ magnétique, du champ électrique et de la densité de courant sont représentées dans le repère incorporé dans la même figure.

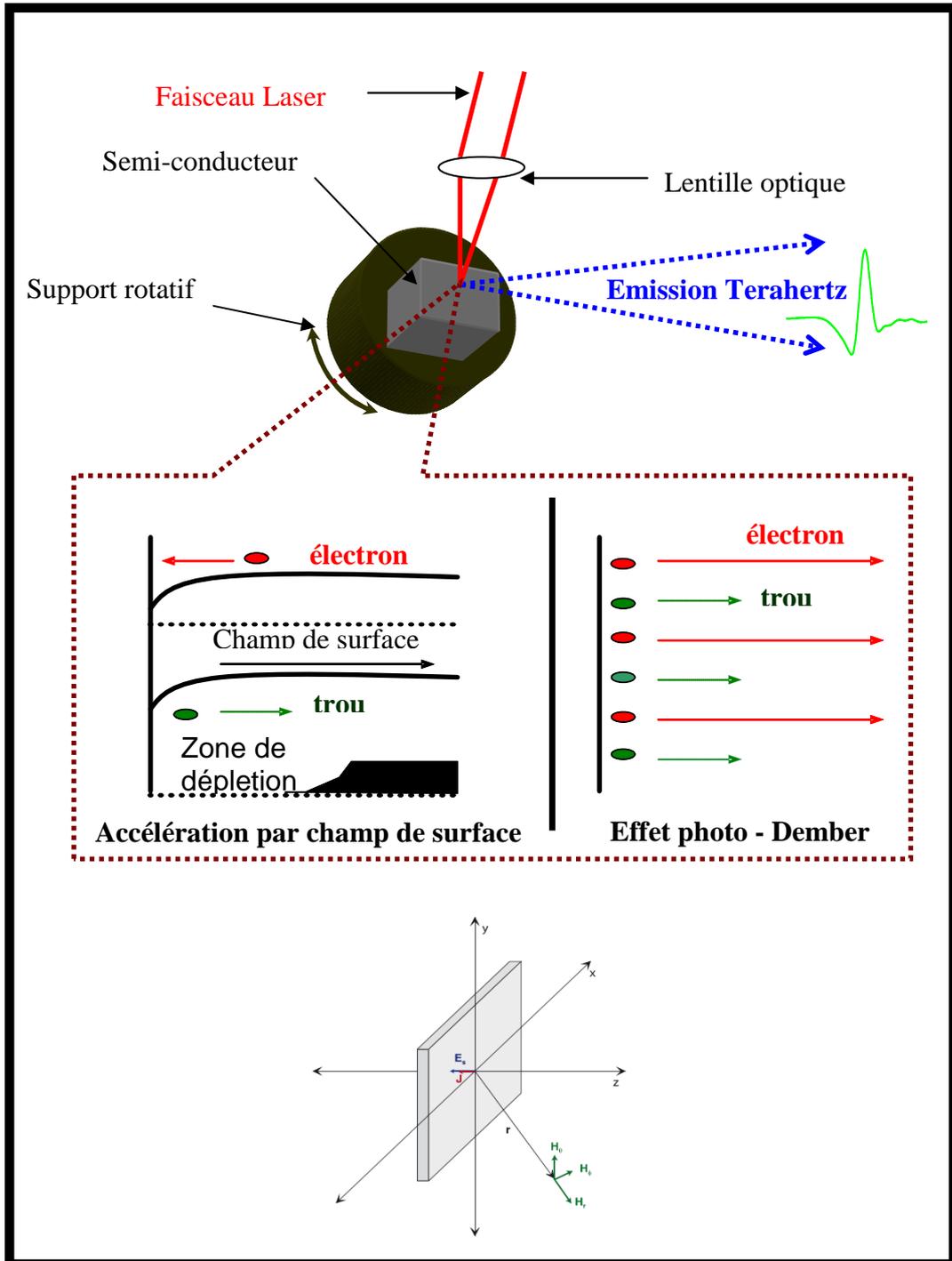


Figure 1. 6 : Principe physique de l'émission térahertz par effet de surface.

Le potentiel vecteur lié à la densité de courant à la surface du semi-conducteur s'écrit :

$$\vec{A}(r,t) = \frac{\mu}{4\pi} \iiint_V \vec{J}(r,t) dV \quad (1.3)$$

$dV = A_s dz$ est l'élément de volume avec A_s la surface irradiée par le champ laser, μ la perméabilité magnétique et r la distance entre le point source et le point de détection.

$$\vec{A}(r,t) = \vec{A}(z,t) = \frac{\mu}{4\pi} \frac{A_s}{r} \int \vec{J}(z,t) dz \quad (1.4)$$

$$\mu \vec{H} = \vec{\nabla} \vec{A} \quad (1.5)$$

Le champ magnétique azimutal est donné par :

$$\vec{H}_\phi = \frac{1}{\mu r} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r \vec{A}_\theta) - \frac{\partial \vec{A}_r}{\partial \theta} \right] \quad (1.6)$$

$$\vec{H}_\phi = \frac{A_s \sin \theta}{4\pi} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\int_0^{Bulk} \vec{J}(z,t) dz \right) + \frac{1}{r^2} \int_0^{Bulk} \vec{J}(z,t) dz \right] \quad (1.7)$$

θ est l'angle d'incidence du champ laser à la surface du semi-conducteur. Pour simplifier le calcul, on fait l'hypothèse d'une intensité laser dont la dépendance temporelle est sous forme Gaussienne.

$$I_{opt} = \frac{I_0}{2\pi\tau} \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) \quad (1.8)$$

τ est la largeur à mi-hauteur. La densité de courant est fonction de deux variables : la distance et le temps. Par hypothèse, nous considérons que la dépendance temporelle dans la direction de l'axe z à une forme Gaussienne qui prend en compte le terme $\frac{r}{c}$ représentant le retard induit entre le champ laser et l'établissement du photocourant. c est la vitesse de la lumière.

$$J(z, t) = J(z) \exp \left[- \left(\frac{t - r/c}{\tau_0} \right) \right] \quad (1.9)$$

On dérive l'équation (1.9) pour obtenir l'expression du photocourant par rapport au temps

$$\frac{\partial J(z, t)}{\partial r} = 2 \frac{1}{\tau c} \left(\frac{t - r/c}{\tau} \right) J(z) \exp \left[- \left(\frac{t - r/c}{\tau_0} \right) \right] \quad (1.10)$$

On pose

$$J_1(t) = 2 \left(\frac{t}{r} - \frac{r}{\tau c} \right) \exp \left[- \left(\frac{t - r/c}{\tau_0} \right) \right] \quad (1.11)$$

D'après les équations (1.7), (1.10) et (1.11) le terme radiatif responsable du champ térahertz émis loin de la source est donné par :

$$\vec{H}_\phi = \frac{A_s \sin \theta}{4\pi} \left[\frac{J_1(t)}{rc\tau_0} \left(\int_0^{Bulk} \vec{J}(z, t) dz \right) \right] \quad (1.12)$$

De la loi de Maxwell-Ampère, on obtient l'expression du champ électrique térahertz lointain émis par génération de surface :

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_\theta = \frac{A_s J_1(t) \sin \theta}{4\pi \epsilon c^2 \tau_0 r} \int_0^{Bulk} \vec{J}(z, t) dz = \vec{E}_{THz}(z, t) \quad (1.13)$$

1.3.2.2 Emission térahertz par champ de surface

Dans un semi-conducteur de type InAs non dopé et à température ambiante, le niveau de Fermi se trouve au milieu du band-gap loin de la surface lorsque le semi-conducteur est à l'équilibre. Par contre, en surface les bandes d'énergie sont courbées dans le semi-conducteur à cause des états de surfaces. En conséquence, il existe près de la surface du matériau une zone de déplétion dont la longueur avoisine 0,3 μm . Le champ de surface $E_s(z)$ et la largeur de la zone de déplétion W sont approximés par la relation ci-dessous :

$$E_s(z) = \frac{en}{\varepsilon}(W - z) \quad : \quad 0 < W < z \quad (1.14)$$

$$= 0 \quad : \quad W < z$$

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon(V_s - K_B T / e)}{e|N_D - N_A|}} \quad (1.15)$$

ε , V_s , K_B , T , e , $|N_D - N_A|$ sont respectivement la permittivité du cristal semi-conducteur, la barrière de potentiel, la constante de Boltzmann, la température du plasma, la charge de l'électron et la concentration des porteurs de charge. La variation de densité des porteurs de charge Δn varie avec l'absorption optique α_o du champ laser.

$$\Delta n \approx n_0 e^{(-\alpha_o z)} \quad (1.16)$$

n_0 est la densité initiale des porteurs de charge dans le semi-conducteur. Le courant total de surface est la somme entre le courant dû aux charges négatives (électrons) et aux charges positives (trous) :

$$J(z, t) = J_n(z, t) + J_p(z, t) \quad (1.17)$$

$$J_n = e\mu_n (n_0 \exp(-\alpha_o z)) E_s(z) \quad (1.18)$$

$$J_p = e\mu_p (n_0 \exp(-\alpha_o z)) E_s(z) \quad (1.19)$$

Le champ térahertz émis loin de la source est lié à la dérivée première de la densité de courant. A partir des équations (1.13), (1.14), (1.15), (1.16), (1.18) et (1.19), on obtient l'expression du champ térahertz émis par effet de surface.

$$E_{THzd} = \frac{A_s \mu_{n,p} n_0 e^2 J_1(t)}{4\pi \varepsilon_0^2 \mathcal{E} c^2 \tau_0 r \alpha_0^2} |N_D - N_A| [e^{-\alpha_0 W} + W \alpha_0 - 1] \quad (1.20)$$

Remarques :

La forte mobilité des porteurs favorise l'émission d'un champ térahertz optimal en amplitude et en fréquence. Les matériaux à faible absorption optique sont de meilleurs candidats pour la

génération térahertz assistée par champ de surface. L'optimum d'efficacité résulte de l'égalité entre zone déplétée et longueur d'absorption.

1.3.2.3 Emission térahertz par effet photo-Dember

Comme décrit précédemment, lorsque le laser éclaire la surface du semi-conducteur, un terme additionnel apparaît sur la densité initiale des porteurs de charge initiale; ce terme décroît exponentiellement en fonction de l'absorption optique du champ laser dans le semi-conducteur.

$$n = n_0 + n_0^* e^{-\alpha_0 z} \text{ avec } \Delta n = n_0^* e^{-\alpha_0 z} \quad (1.21)$$

Dans le semi-conducteur, il s'établit des courants de conduction $J_n(z, t)$ et de diffusion $J_p(z, t)$ qui sont définis en fonction du champ électrique et de la variation spatiale de la densité de charge

$$J_n(z, t) = -e\mu_n n E + \mu_n K_B T \frac{\partial n}{\partial z} \quad (1.22)$$

$$J_p(z, t) = e\mu_p p E + \mu_p K_B T \frac{\partial p}{\partial z} \quad (1.23)$$

Pour trouver le champ Dember, la variation du courant total dans le semi-conducteur doit être nulle. En considérant une variation spatiale de la densité d'électrons égale à celle des trous, on trouve l'expression du champ Dember $E_D(z)$ induit par le gradient de mobilité :

$$E_D(z) = b \frac{K_B T_e}{e} \frac{\frac{\partial \Delta n}{\partial z}}{p_0 + b n_0 + (1+b) \Delta n} \quad (1.24)$$

$b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ est le rapport des mobilités entre les électrons et les trous, T_e est la température électronique du plasma formé par les électrons et les trous. p_0 et n_0 représentent la densité initiale des porteurs de charge.

Des équations (1.13), (1.21), (1.22), (1.23) et (1.24) on trouve l'expression du champ lointain térahertz émis par effet photo-Dember.

$$E_{THz} = \frac{A_s \mu_n k_B T_e J_1(t) b n_0 (p_0 + b n_0)}{4\pi \epsilon_0 c^2 \tau_0 r} \frac{1}{1+b} \left\{ \ln \left[1 + \frac{(1+b)\Delta n}{p_0 + b n_0} \right] + \frac{1-b^2}{b n_0 (p_0 + b n_0)} \Delta n \right\} \quad (1.25)$$

Remarques : L'expression (1.25) repose sur l'hypothèse que l'excès d'énergie des photons est transféré majoritairement sur les électrons et donc que l'échauffement des trous est négligeable. De plus, le champ térahertz dépend de la température du plasma d'électron formé après excitation du semi-conducteur par l'impulsion laser. Il dépend principalement du rapport des mobilités entre les électrons et les trous. Le rendement du rayonnement est plus efficace pour les matériaux à forte mobilité à l'exemple de l'InAs de rapport $b=125$ et de l'InSb dans lequel $b=95$. La [figure 1.7](#) compare l'amplitude normalisée du champ térahertz généré à la surface de différents semi-conducteurs et montre la position maximale occupée par l'InAs.

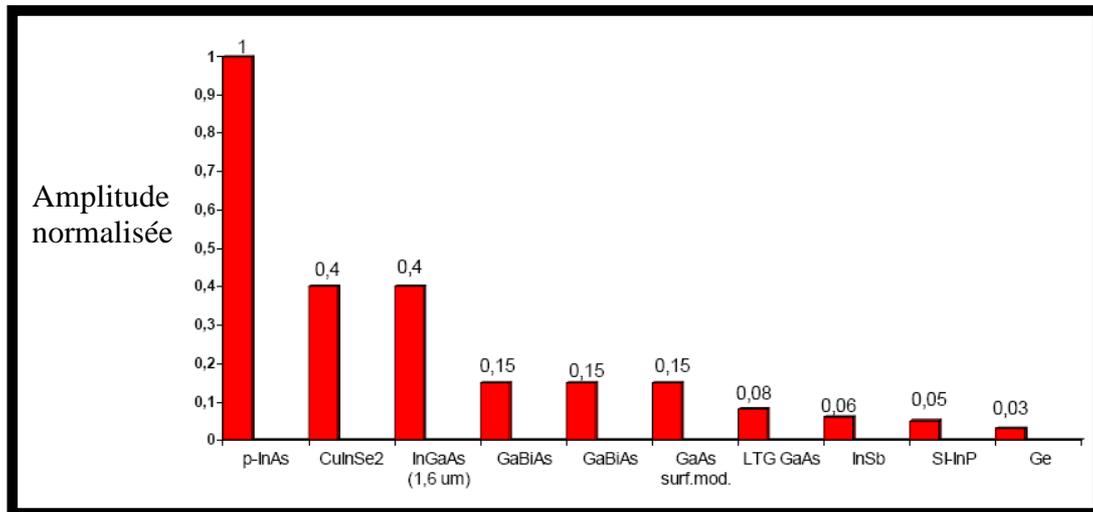


Figure 1. 7 : Comparaison de la puissance d'émission térahertz de différents semi-conducteurs.

1.3.2.4 Observations expérimentales et analyses

✓Cas de l'émetteur témoin InAs

La [figure 1.8](#) représente une impulsion térahertz générée expérimentalement se propageant dans l'espace libre et le spectre obtenu numériquement dans le domaine fréquentiel. Ce

résultat a pour source un banc de mesure qui utilise un substrat semi-conducteur (InAs-n) comme émetteur, un photocommutateur à base de GaAs-BT comme récepteur et un laser qui délivre 130 mW en mode impulsionnel. La mesure a été réalisée avec une constante de temps de l'amplificateur à détection synchrone de 300 ms.

Le signal obtenu a une amplitude crête à crête de 1,7 nA. Il est compris dans un intervalle de temps de 1,3 ps, avec un temps de montée estimé à 0,4 ps et un temps de descente de l'ordre de 0,67 ps. Le temps de montée est comparable à celui de l'impulsion optique alors que le temps de descente est limité par le temps de transit des électrons dans la zone du champ électrique ou par leur durée de vie. La partie du signal liée au temps de montée renferme majoritairement les hautes fréquences tandis que les basses fréquences se localisent dans la partie liée au temps de descente.

L'étendue spectrale dans le domaine térahertz du signal généré par le barreau d'InAs est ici de 4 THz. Le spectre fréquentiel obtenu numériquement présente des oscillations qui confirment la présence de la vapeur d'eau dans le milieu contenant le dispositif expérimental. Sa résolution fréquentielle est inversement proportionnelle à la largeur de la fenêtre temporelle utilisée lors de l'acquisition. La dynamique du champ émis par l'InAs est de 50 dB au voisinage de 1 THz, soit un rapport signal sur bruit de l'ordre de 300.

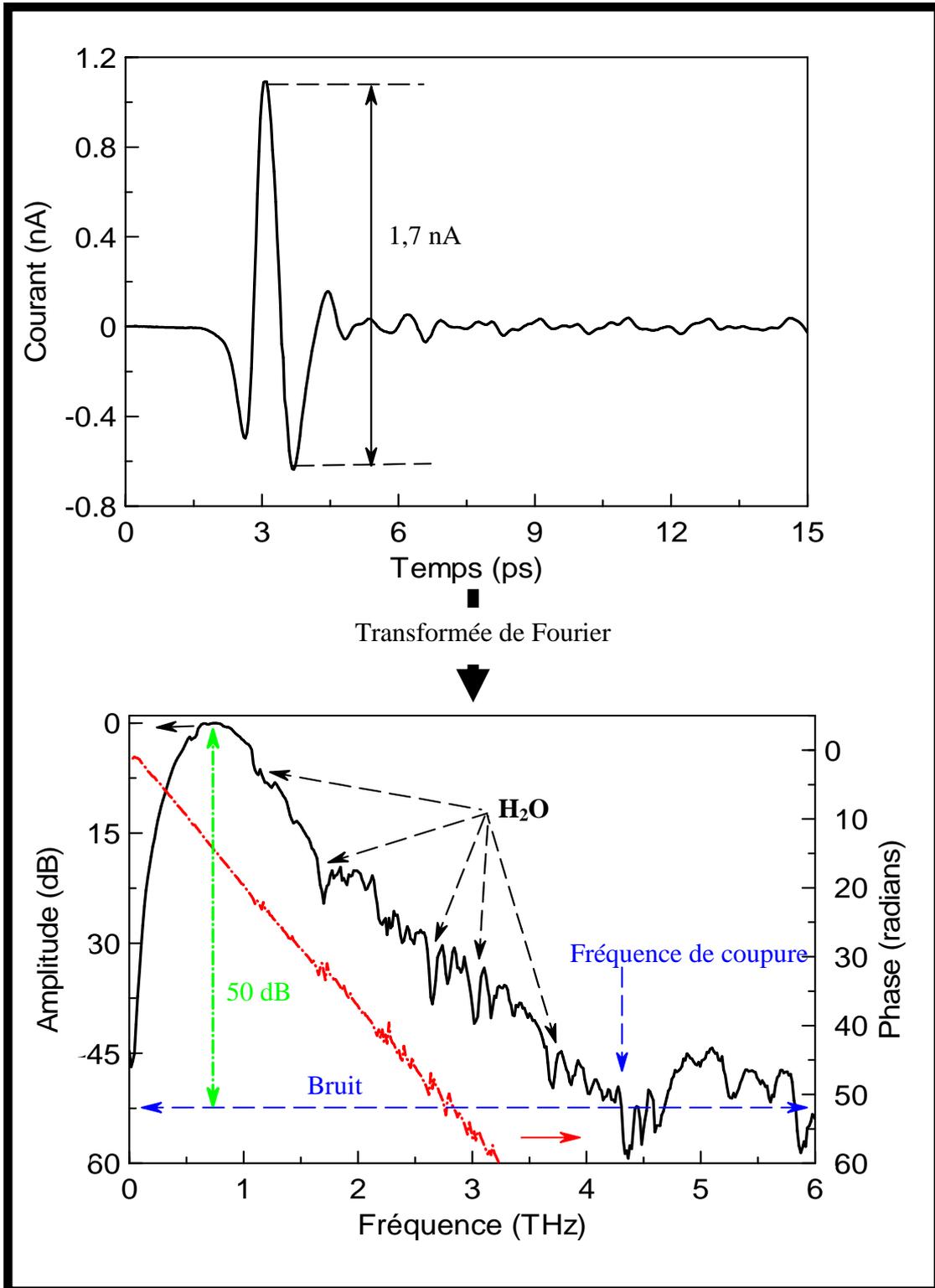


Figure 1. 8 : Impulsion térahertz générée par l'InAs, spectre temporel et fréquentiel.

✓ Cas des émetteurs (testés) en $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$

Contrairement au semi-conducteur InAs dont les capacités de génération térahertz ne sont plus à démontrer, nous avons généré du térahertz en utilisant des alliages $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ d'épaisseur $1 \mu\text{m}$ déposés sur un substrat d'InP d'épaisseur (0,4mm) dans les mêmes conditions expérimentales que l'InAs. Ces émetteurs ont été fournis par l'IEF de Orsay en France.

La [figure 1.9](#) montre l'impulsion térahertz générée par trois alliages $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ différents par leur dose d'irradiation en ion Brome en cm^2 (10^9 , 10^{11} et 10^{12}) et leurs réponses spectrales en fréquences. Pour les trois semi-conducteurs, on observe la présence d'une impulsion secondaire après le pic principal. Cette impulsion est due à la réflexion de l'impulsion térahertz au niveau de l'interface InP/air. Si nous prenons l'indice de réfraction de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ dans le domaine optique identique à l'indice obtenu dans le domaine térahertz soit 3,5, nous pouvons extraire approximativement l'épaisseur du substrat d_{sc} grâce à la relation (1.26) :

$$\Delta t_r = \frac{2n_{sc}d_{sc}}{c} \quad (1.26)$$

où Δt_r , n_{sc} et c sont respectivement : le retard entre les deux impulsions, l'indice du semi-conducteur et la vitesse de la lumière. Nous trouvons pour l'alliage du substrat $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^9$ une épaisseur de 0,39mm ; pour l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^{11}$ une épaisseur de 0,39 mm et pour l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^{12}$ une épaisseur de 0,38 mm. Le pic principal correspond à l'impulsion térahertz générée au niveau de l'interface formée par l'InGaAs et l'air. C'est ce signal principal qui est directement dépendant de l'angle entre la normale au semi-conducteur et le champ laser. Le pic secondaire correspond à l'impulsion térahertz générée et transmise dans le substrat semi-conducteur avant qu'elle ne soit réfléchi au niveau de l'interface InP- $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$. On observe bien l'inversion de la phase en comparant l'orientation du pic principal et du second pic. Les amplitudes de ces deux impulsions sont, par conséquent, indépendantes entre elles mais liées par les coefficients de transmission et de réflexion aux différents interfaces.

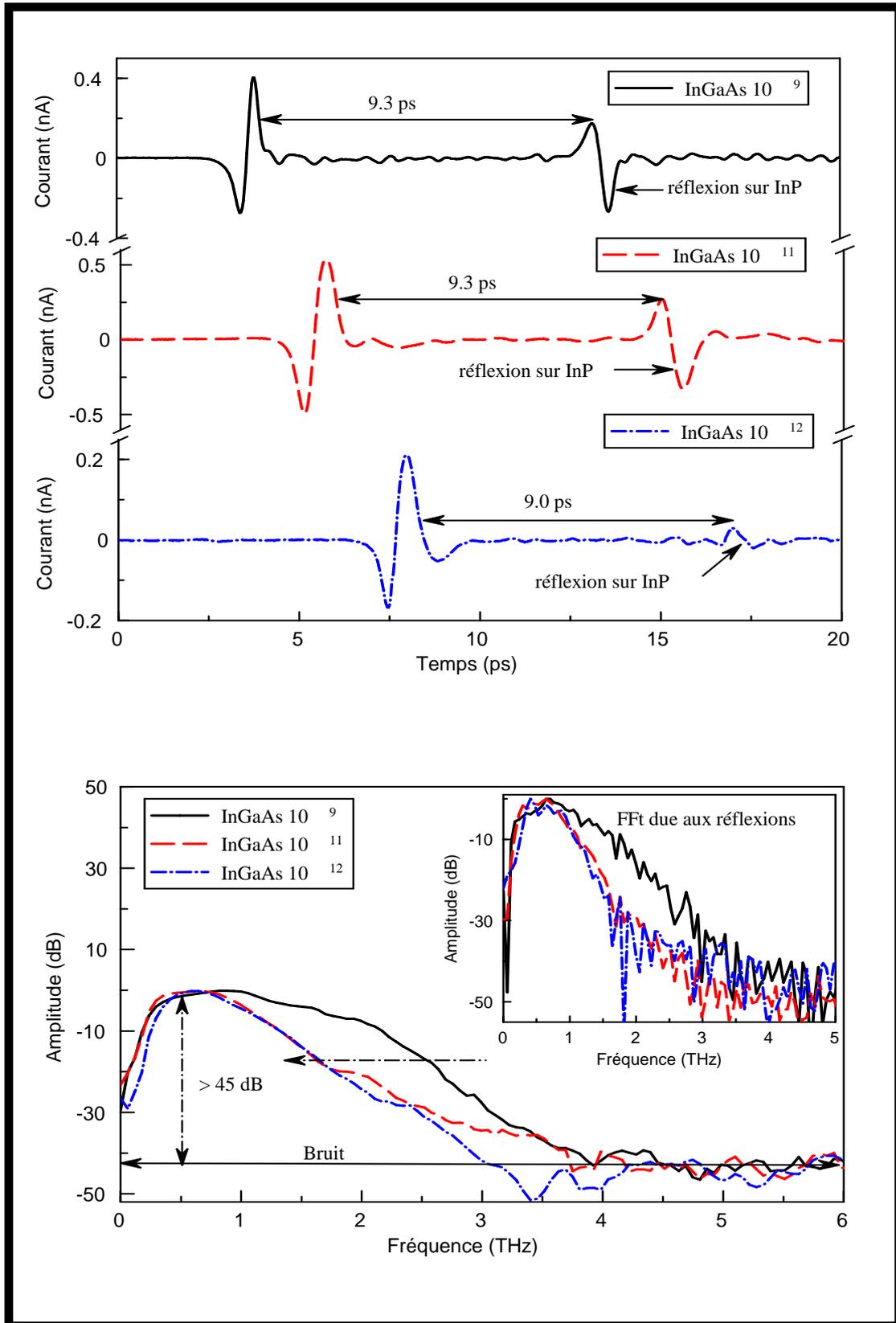


Figure 1. 9 : Impulsions térahertz générées par différents $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel.

Le signal térahertz émis par l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ -10⁹ est compris dans un intervalle de temps de 1,30 ps, avec un temps de montée estimé à 0,642 ps et un temps de descente de l'ordre de 1.02 ps.

Le signal térahertz émis par l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ -10¹¹ est compris dans un intervalle de temps de 1,98 ps, avec un temps de montée estimé à 0,583 ps et un temps de descente de l'ordre de 0,69 ps.

Le signal térahertz émis par l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ -10¹² est compris dans un intervalle de temps de 2,23 ps, avec un temps de montée estimé à 0,502 ps et un temps de descente de l'ordre de 0.84 ps.

Pour chaque impulsion térahertz (pic principal), l'amplitude maximale crête est proche de 2 nA. Lorsque le taux de dopage augmente, on observe un élargissement de l'intensité térahertz sans dégradation de la largeur spectrale. L'analyse faite pour l'InAs est aussi valable pour ces émetteurs sur la répartition des fréquences en fonction des temps de montées et des temps de descentes. L'étendue spectrale dans le domaine térahertz du signal généré par les différents alliages dopés avoisine les 3 térahertz. Comme précédemment la résolution fréquentielle est inversement proportionnelle à la largeur de la fenêtre temporelle utilisée lors de l'acquisition. La dynamique du champ émis par ces émetteurs est de l'ordre de 45 dB au voisinage de 0,5 THz. En comparant la bande passante utile des signaux (pics principaux et secondaires), on constate une évolution identique de l'élargissement spectral mais le signal fréquentiel est beaucoup plus bruité pour les impulsions secondaires.

Nous venons de voir à travers ces observations expérimentales que les semi-conducteurs $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ irradiés par des ions lourds (Brome) sont capables d'émettre des radiations térahertz dont l'amplitude maximale est proche de 1 nA et l'étendue spectrale proche de 3 térahertz. Les performances de ces émetteurs sont comparables à celles de l'InAs entre 0 et 3 THz.

1.3.3. Comparaison entre l'émetteur InAs et les $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$

Nous avons utilisé de nouveaux matériaux semi-conducteurs $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ pour générer des radiations térahertz par effet de surface. Pour confirmer les résultats obtenus différentes expériences permettant de comparer les performances de ces émetteurs avec l'émetteur témoin InAs-n ont été mises en œuvre.

1.3.3.1 Dépendances de l'intensité térahertz avec la fluence optique

La figure 1.10 montre la variation de l'amplitude du champ térahertz en fonction de la puissance optique du laser. Elle met en relief l'évolution de l'amplitude térahertz de trois émetteurs InAs, l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^9$ et l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^{11}$ en fonction de la puissance optique.

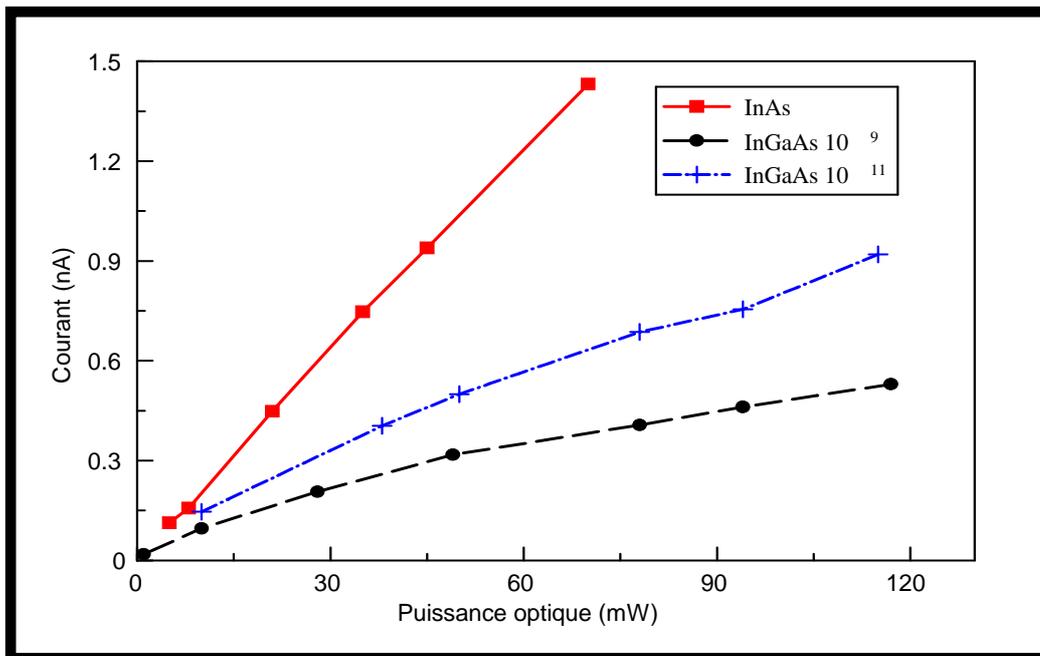


Figure 1. 10 : Intensité térahertz de l'InAs et des InGaAs en fonction de la puissance optique.

Afin de faire varier la puissance optique au niveau de l'émetteur sans modifier les conditions expérimentales sur le récepteur, des densités optiques ont été positionnées sur le trajet du faisceau laser éclairant le substrat semi-conducteur émetteur. Le retard optique induit a été pris en compte. Quel que soit l'émetteur, l'amplitude du photocourant augmente avec le nombre de porteurs photocréés dans le semi-conducteur par l'intermédiaire du champ laser. L'intervalle [0 -120 mW] dans lequel nous prenons la puissance optique ne permet pas de mettre en évidence le phénomène de saturation de l'amplitude du champ térahertz. Les valeurs de courant obtenues par l'InAs dans le système de détection sont supérieures aux valeurs données par l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^9$ et l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^{11}$. Des travaux réalisés sur divers semi-conducteurs confirment ces résultats et valident la meilleure performance de l'InAs [46, 47] sur les autres semi-conducteurs.

Le résultat expérimental qui ressort sur l'étude des semi-conducteurs $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^9$ et l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^{11}$ montre que l'amplitude du champ térahertz croît avec une augmentation

de l'irradiation d'ions bromes et de la puissance optique. Les défauts implantés (ions brome) dans la structure InGaAs/InP favorisent le piégeage des porteurs de charge générés. La quantité d'ion Brome traversant la couche d'InGaAs influence la variation de l'amplitude du champ térahertz émis comme le montrent les valeurs du photocourant généré par l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^{11}$ et l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^9$ dans la [figure 1.10](#).

1.3.3.2 Comparaison de l'élargissement spectral

Le [tableau 1.3](#) compare la largeur temporelle des impulsions térahertz émis par chaque émetteur.

Semi-conducteurs	Durée de l'impulsion térahertz (ps)
InAs-n	1,30
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^9$	1,31
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^{11}$	1,98
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^{12}$	2,23

Tableau 1. 3 : Durée temporelle des impulsions térahertz généré par l'InAs et les InGaAs.

Les résultats du tableau montrent que la largeur temporelle du signal principal émis par l'InAs est égale à celle de l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^9$ mais inférieure à la largeur temporelle du signal émis par les deux autres alliages. Au niveau des alliages, on constate que l'impulsion térahertz générée s'élargit avec l'augmentation de la dose d'irradiation. Cet élargissement du pic principal est dû majoritairement au temps de descente qui est étroitement lié à la durée de vie des électrons libres dans le semi-conducteur. L'incorporation d'ions bromes dans les alliages limite le temps de transit des électrons dans la zone du champ électrique. Les valeurs inscrites dans ce tableau sont corroborées par les résultats de la [figure 1.11](#) qui montre l'évolution de la bande passante térahertz propre à chaque émetteur.

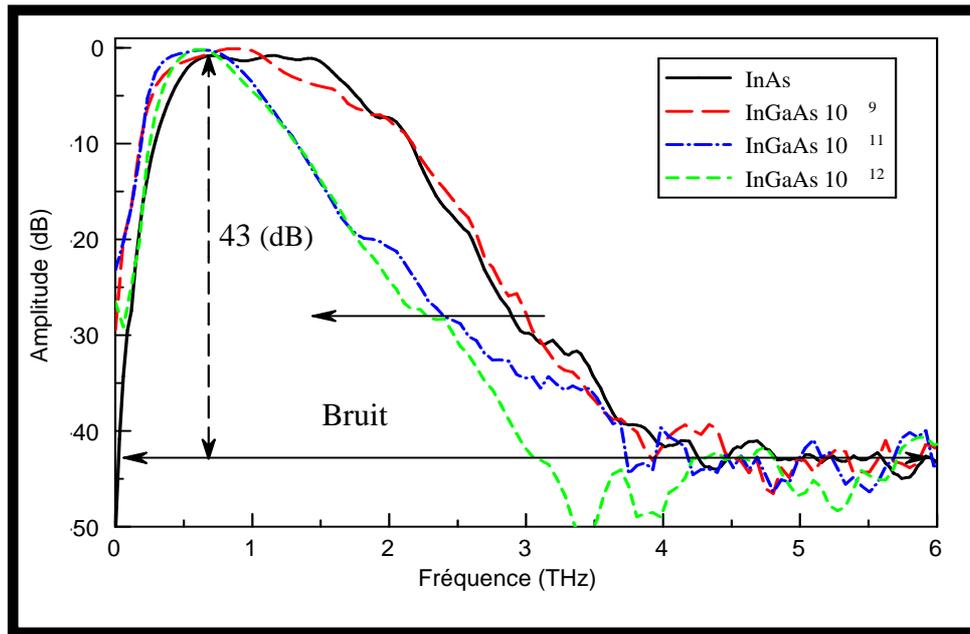


Figure 1. 11 : Comparaison de l’élargissement spectral des spectres temporels de l’InAs et des InGaAs.

En effet, plus le signal est court temporellement plus sa largeur spectrale sera importante. Il n’existe pas de différences notables sur la largeur de la bande passante térahertz données par ces quatre émetteurs. La largeur spectrale de l’InAs, de l’ $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^9$, de l’ $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^{11}$ et de l’ $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}-10^{12}$ est comprise entre 3 et 4 THz.

1.3.3.3 Contribution des effets non-linéaires sur la génération térahertz

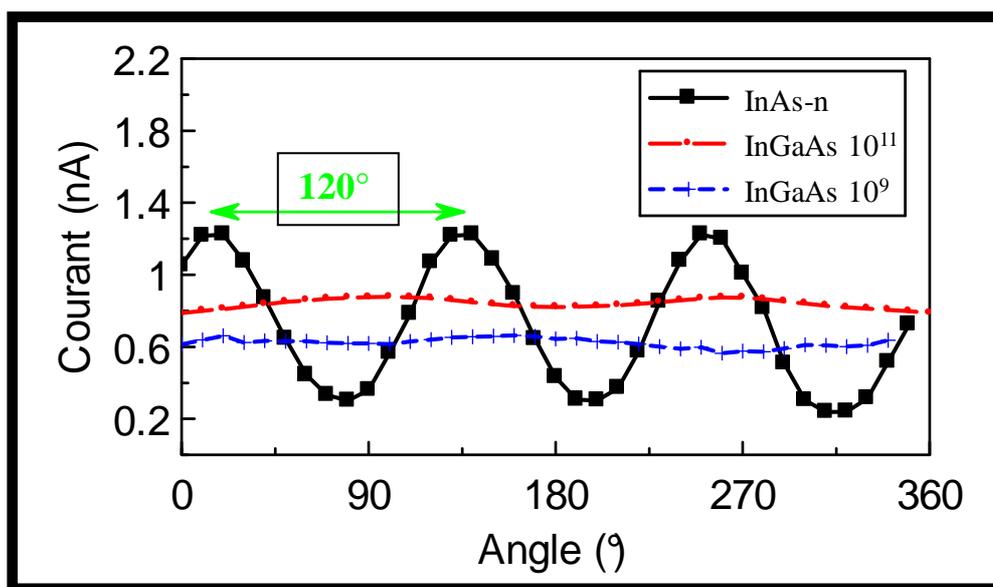


Figure 1. 12 : Efficacité de génération en fonction de l’orientation cristallographique du semi-conducteur.

La [figure 1.12](#) montre la variation de l'amplitude du champ térahertz en fonction de l'angle de rotation. L'angle de rotation θ est formé par l'orientation du cristal et la normale à sa surface. Cette expérience a pour but de séparer la contribution linéaire due à l'impulsion de courant et la contribution nonlinéaire due au redressement optique. En effet le redressement optique est fonction de l'angle entre le champ optique et l'orientation cristallographique du cristal émetteur. Lorsqu'on fait varier l'angle azimutal θ du cristal dans le cas de l'InAs, on observe une dépendance en $\cos 3\theta$ [48] caractéristique de l'orientation cristallographique $\langle 111 \rangle$, de l'échantillon. Cette variation périodique confirme la contribution d'effets nonlinéaires sur la génération térahertz par le cristal d'InAs-n. Dans les alliages $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ $\langle 100 \rangle$ les études préliminaires effectuées ne nous ont pas permis d'observer une dépendance angulaire de la génération térahertz. Cette absence de périodicité angulaire peut provenir d'une orientation cristallographique non optimale pour ce matériau. De plus, l'article de Youngok (Physical Review B **78**, 035201 (2008)) confirme nos observations et montre que l'effet de surface est le phénomène majoritaire dans les semi-conducteur $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ tant que la valeur de x est supérieure à 0,43 et le redressement optique devient le phénomène prépondérant pour des valeurs de x inférieures à 0,43.

Pour quantifier les possibilités de génération térahertz par effet de surface, nous nous sommes intéressés à une autre technique : la génération térahertz par photoconduction.

1.3.4 Génération térahertz par photoconduction

En dehors de la génération térahertz par effet de surface, nous avons développé en parallèle l'émission térahertz par photoconduction. Cette technique nécessite l'utilisation d'une antenne photoconductrice. C'est un dispositif composé d'un matériau semi-conducteur (présenté précédemment) : GaAs-BT sur lequel on dépose deux contacts métalliques. Les plots métalliques jouent le rôle d'électrodes et permettent d'appliquer un champ électrique statique à la surface du matériau semi-conducteur. Lors de l'interaction des photons qui composent le champ laser incident avec le GaAs-BT, des paires électrons-trous sont créées. La bande de conduction est alors occupée par les électrons ainsi générés, tandis que le nombre de trous augmente dans la bande de valence ; le semi-conducteur voit alors sa conductivité augmenter. Ce phénomène quasi instantané est appelé photoconduction. Une lentille silicium hémisphérique accompagnée d'une extension accolée au semi-conducteur permet de collecter la radiation térahertz émise et de mettre en forme le faisceau rayonné. La [figure 1.13](#) présente

le schéma d'un photocommutateur et décrit schématiquement le principe de la génération térahertz par photoconduction.

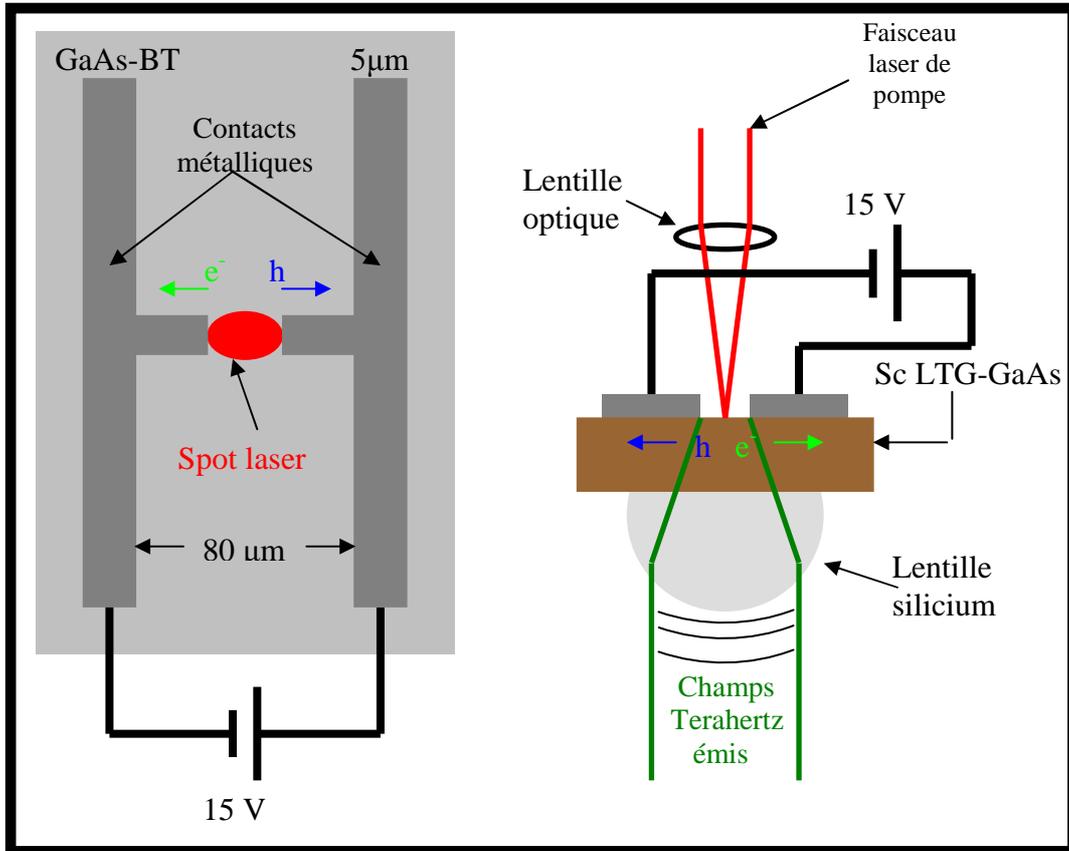


Figure 1. 13 : Schéma d'un photocommutateur et processus d'émission térahertz par photoconduction.

Description de la figure (1.13)

On illumine l'espace inter-électrode par une impulsion laser femtoseconde d'énergie supérieure à l'énergie du gap du semi-conducteur. Le champ laser crée des paires électrons-trous dans le gap du semi-conducteur. On applique une tension statique V_b aux bornes du semi-conducteur dans le dispositif émetteur. Cette tension le polarise et permet de mouvoir les photoporteurs. Le mouvement rapide des porteurs de charges est responsable de l'apparition du transitoire de courant j_t . C'est ce bref transitoire de courant qui donne naissance au champ térahertz E_{THz} rayonné par le photoconducteur.

Nous n'entrons pas ici dans les détails de calculs pour donner l'expression théorique du champ térahertz, car plusieurs études permettant de trouver une formulation mathématique

au processus de génération d'onde électromagnétique par photoconduction ont été réalisées [49, 50, 51, 52, 53]. E. Camus et al [49] ont développé une approche théorique basée sur des modélisations Monte Carlo. Cette approche est quasiment complète, car elle considère que le champ térahertz émis résulte de la mise en mouvement individuelle des groupes de porteurs de charges photocrées dans le semi-conducteur.

Nous avons travaillé avec des antennes larges ouvertures et des antennes à faible espace inter-électrode. Dans le cas des antennes possédant un espace inter-électrode faible par rapport aux longueurs d'onde d'émission, le modèle mathématique approprié pour décrire la génération térahertz est basé sur les équations de transports de charges et de rayonnement dipolaire. Ce modèle suppose que le rayonnement est généré par une variation temporelle de la densité surfacique de charges. Plus exactement en assimilant le photoconducteur à un dipôle Hertzien dans un milieu isotrope d'indice $n = \sqrt{\epsilon_r}$, le champ rayonné à une distance r dépend du moment dipolaire $P(t)$ [54] et s'exprime comme :

$$E(r, t) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\frac{1}{r^3} P(t) + \frac{n}{cr^2} \frac{dP(t)}{dt} + \frac{n^2}{c^2 r} \frac{d^2 P(t)}{dt^2} \right) \quad (1.27)$$

Les trois termes entre parenthèses dans l'équation (1.27) se rapportent respectivement : au champ statique, au champ proche et au champ lointain. Nous nous intéressons au champ lointain qui varie comme $1/r$. La première dérivée du moment dipolaire étant égale au produit entre le photocourant $j_{pc}(t)$ dans le gap (espace inter-électrode) et la longueur du dipôle, on en déduit que le champ lointain térahertz est proportionnel à la dérivée première du photocourant.

$$E_{THz}(r, t) \approx \frac{l_c}{4\pi\epsilon c^2 r} \frac{\partial j_{pc}(t)}{\partial t} \quad (1.28)$$

Le photocourant $j_{pc}(t)$ circulant dans l'antenne est défini comme le produit de convolution [55] entre l'impulsion optique $I_{opt}(t)$ et la réponse du matériau GaAs-BT.

$$j_{pc}(t) \approx I_{opt}(t) \otimes [n(t)qv(t)] \quad (1.29)$$

$n(t)$, q , $v(t)$, sont respectivement la densité des porteurs, la charge électrique, la vitesse de déplacement des électrons ou des trous.

Remarques :

En générant le faisceau térahertz par photoconduction, le champ laser et la tension statique ont des effets bien définis :

- Lorsqu'on fait varier la puissance optique, on constate que l'amplitude du signal croît linéairement avant d'atteindre la valeur de saturation. Un autre effet du champ optique est lié à la durée de l'impulsion laser qui affecte directement le temps de montée du photocourant.
- Le champ térahertz rayonné dérive de la densité de courant et les deux termes sont liés par une relation de proportionnalité. Comme la densité de courant est proportionnelle au champ statique, il en est de même de l'amplitude de l'impulsion générée.
- En annexe, nous présenterons une analyse théorique de la génération térahertz par photoconduction qui met en évidence les effets avancés ci-dessus. Cette étude portera sur des antennes larges ouvertures, c'est-à-dire que l'espace inter-électrode est grand devant la longueur d'onde centrale du rayonnement.

1.3.4.1 Exemple de spectre térahertz généré par photoconduction

La figure 1.14 représente l'impulsion térahertz rayonnée dans l'espace libre et son étendue spectrale dans le domaine térahertz obtenue numériquement par transformée de Fourier. Ce signal a été généré et détecté par des photocommutateurs. Sur l'antenne émettrice polarisée par une tension statique de 20 V, le faisceau optique de 40 mW est focalisé et positionné de façon à minimiser la résistance moyenne du gap photoconducteur.

Le signal présente deux pics ; un pic positif et un pic négatif. La transition permettant d'atteindre le pic positif se fait entre -0,6 nA et 12 nA et sa durée temporelle est estimée à 3 ps, avec une largeur à mi-hauteur de 0,89 ps. Le pic négatif est obtenu lorsque le courant chute de 12 nA à -9 nA ; cette transition est extrêmement rapide (1,09 ps) avec une largeur à mi-hauteur de 2,4 ps. Les composantes les plus hautes en fréquence se retrouveront par conséquent, dans cette partie de l'impulsion térahertz. Les deux pics forment des lobes presque symétriques ; la faible dissymétrie observée entre eux peut être attribuée aux éléments passifs (lentilles et miroirs paraboliques) employés dans le dispositif expérimental. Cette dissymétrie peut aussi trouver son origine dans l'expression mathématique du photocourant détectée dont la forme n'est pas rigoureusement Gaussienne. En effet, il dépend de plusieurs facteurs : le champ laser, les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs dans les antennes ou de la fonction réponse du détecteur.

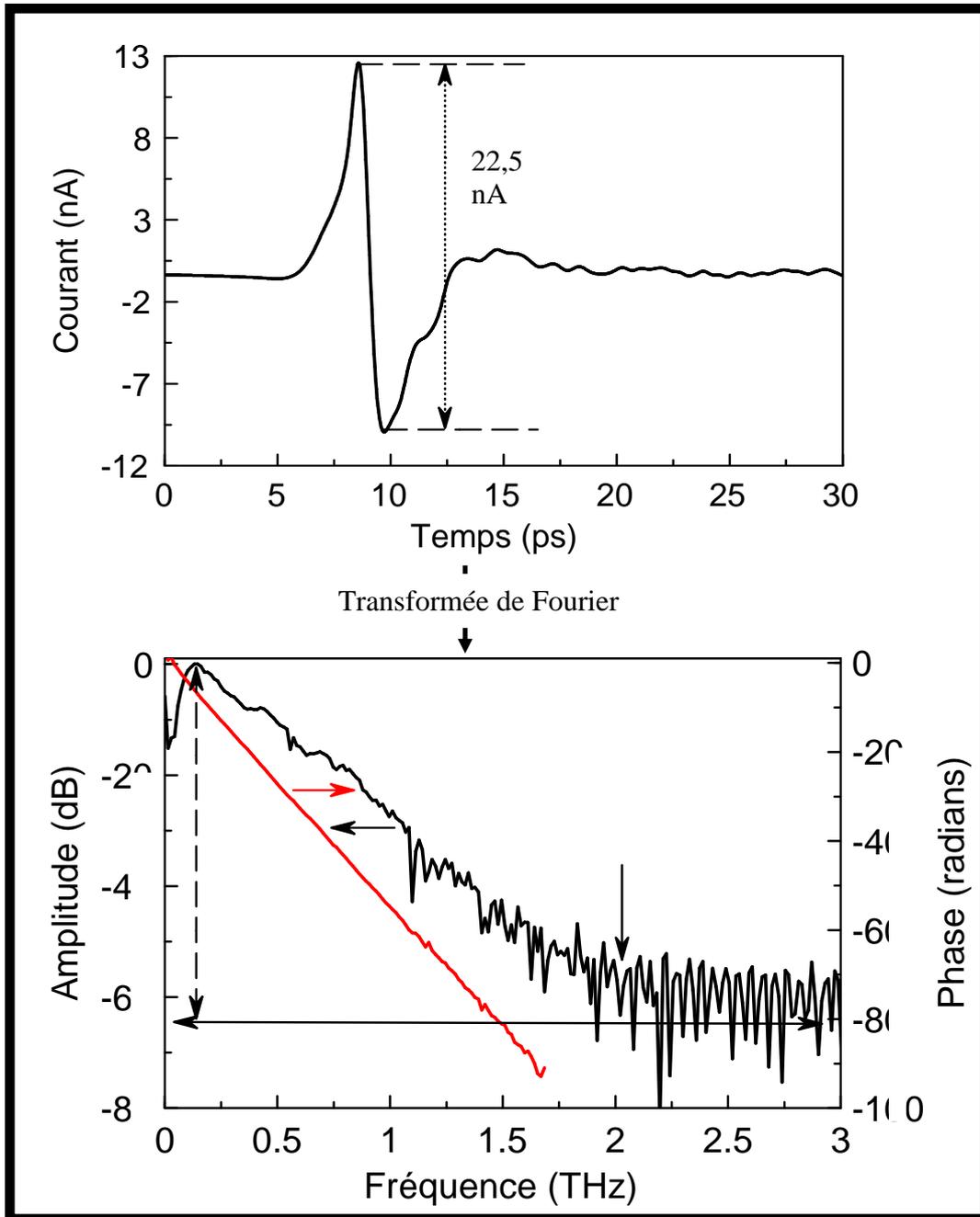


Figure 1.14 : Spectre temporel et fréquentiel térahertz généré par un photocommutateur à faible espace inter-électrode.

1.3.4.2 Résultats théoriques et expérimentaux

* Influence de la tension de polarisation

La [figure 1.15](#) présente le comportement observé expérimentalement et théoriquement sur le champ térahertz lorsque la tension du photoconducteur émetteur varie. La première partie ([figure 1.15 A](#)) montre le résultat expérimental de la variation de l'amplitude maximal du champ térahertz pour des tensions situées dans l'intervalle [0.6 à 20 V]. Pour ne pas endommager le photocommutateur, la tension statique de polarisation a été fixée à 20V. Les résultats de la [figure 1.15 B](#)) ont été obtenus théoriquement en simulant l'équation (5.20) (voir annexe 1) pour quatre valeurs différentes de la tension de polarisation. Expérimentalement, on constate que l'amplitude crête du champ térahertz évolue linéairement avec la tension appliquée. Cette observation est bien en accord avec la simulation lorsque la tension est le seul paramètre variable.

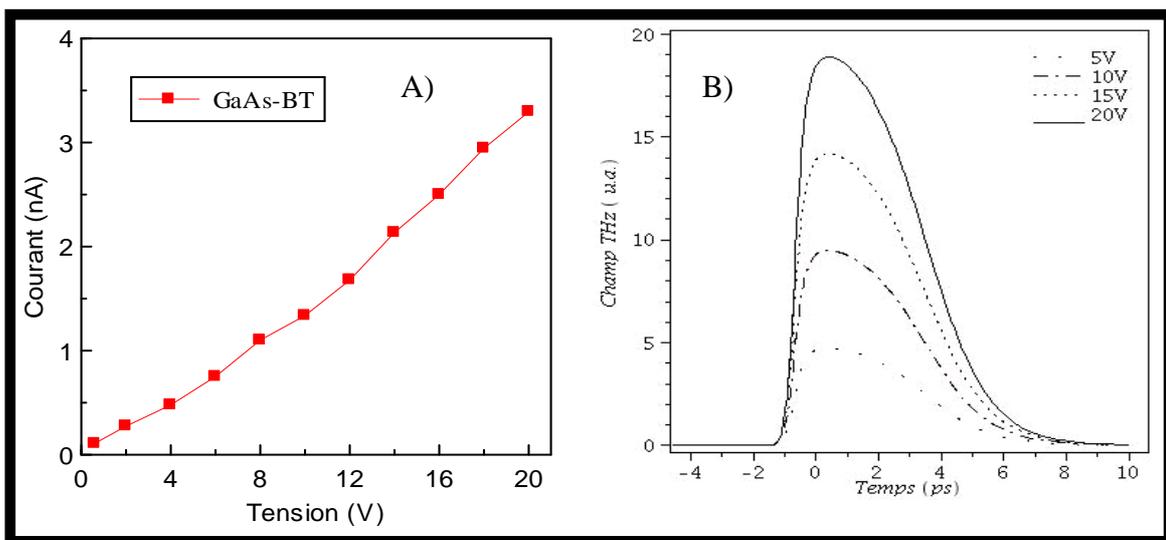


Figure 1.15 : Variation de l'amplitude (expérimentale) du champ térahertz en fonction de la tension statique (A). Spectres temporels théoriques en fonction de la tension statique (B)

* Influence du champ laser

Dans la [figure 1.16](#), nous présentons l'effet de deux paramètres importants de l'impulsion laser au niveau du champ térahertz. La [figure 1.16 A](#)) montre l'évolution du champ térahertz pour quatre valeurs de la puissance optique incidente. L'analyse du résultat met en relief la dépendance de champ térahertz émis par le dispositif émetteur avec le nombre

de porteurs photocréés au niveau du gap (espace inter électrode) du photocommutateur. Les niveaux de fluences optiques utilisés ne nous ont pas permis de mettre en évidence un phénomène de saturation du champ térahertz. De plus, dans le souci de préserver nos émetteurs, nous avons limité la puissance incidente sur le photocommutateur.

Pour comprendre l'influence de la durée de l'impulsion laser sur le champ térahertz généré, une étude théorique a été réalisée. Nous avons fait varier la durée des impulsions laser (100 fs ; 500 fs ; 1.5 ps et 3 ps) dans l'équation (5.20). Le résultat théorique obtenu (figure 1.16 B) montre que la largeur temporelle du champ térahertz diminue lorsque la durée de l'impulsion laser diminue. Cette observation confirme le choix des lasers délivrant des impulsions femtosecondes.

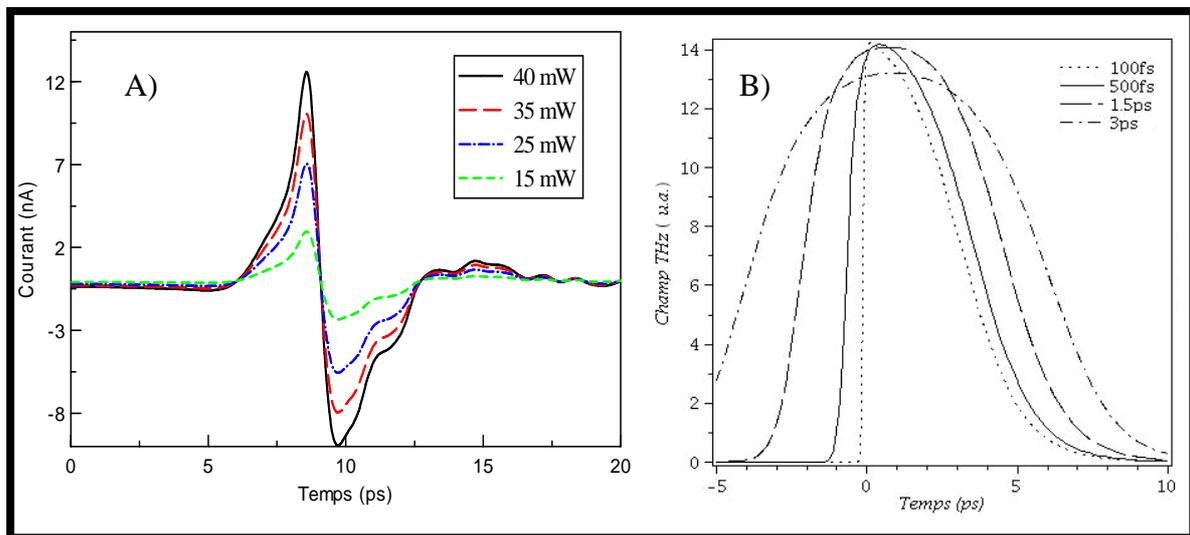


Figure 1.16 : Spectres temporels (expérimentaux) du champ térahertz en fonction de la fluence optique (A). Spectres temporels (théoriques) du champ térahertz en fonction de la durée de l'impulsion laser (B).

Nous venons de voir les deux techniques de génération térahertz exploitées dans le cadre de ce travail. L'analyse et l'utilisation du champ térahertz émis ont été possibles parce que nous avons utilisé des systèmes de détections térahertz efficaces.

1.4 Détection térahertz

Les méthodes de détections térahertz exploitées ou utilisées dans le cadre de ce travail sont basées sur des processus de photoconduction dans les photocommutateurs et d'effets non-linéaires d'ordre 2 dans les cristaux électrooptiques.

1.4.1 Détection par photoconduction

Connue de manière simultanée avec la génération térahertz par photoconduction depuis les années 1980, la détection photoconductive [55] est une technique largement exploitée. L'antenne utilisée (figure 1.17) est excitée par une partie du champ optique délivré par le laser ; sa structure est identique au photocommutateur (figure 1.13) qui génère l'onde submillimétrique. Contrairement à l'émetteur, elle n'est pas connectée à une tension statique mais à un amplificateur de courant.

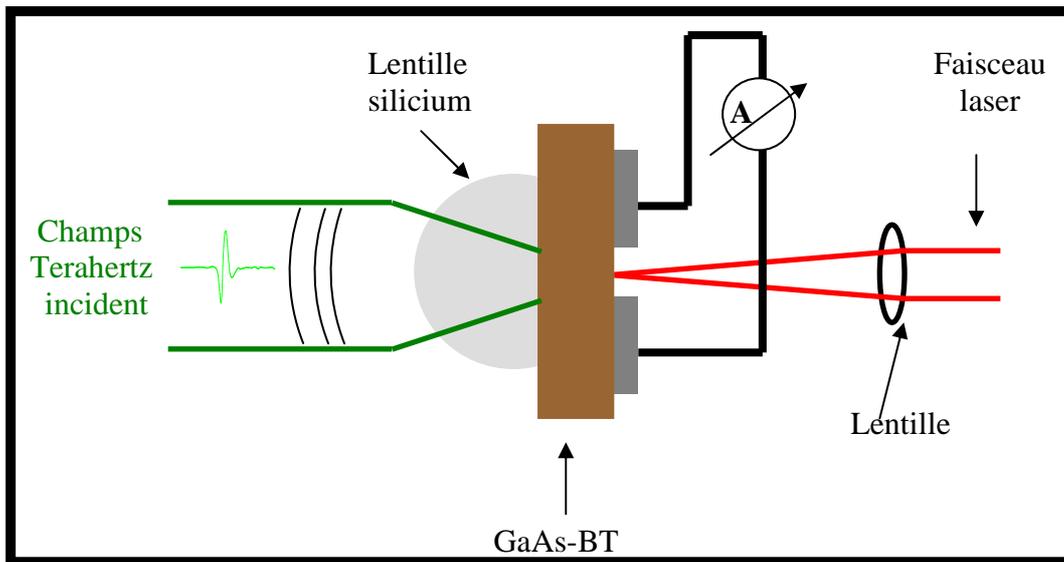


Figure 1. 17 : Principe de la détection térahertz par photoconduction.

L'impulsion laser crée des paires électrons-trous au niveau de l'espace inter-électrode, la résistivité de l'antenne mesurable avec un ohmmètre voit sa valeur fortement diminuer. Le champ térahertz incident entraîne les porteurs photocréés ; ceux-ci induisent un courant J_d par l'intermédiaire de leur mouvement. Ce courant que l'on détecte est une convolution entre l'impulsion laser et la réponse du photodétecteur :

$$J_d(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_s(t-t') E_{THz}(t') dt' \quad (1.30)$$

t' est le décalage temporel entre l'arrivée du champ térahertz et le pulse optique sur le détecteur. En considérant une durée de vie des porteurs de charges inférieure à la durée de l'impulsion optique, la conductivité de surface s'exprime à l'aide d'un Dirac $\delta(t-t')$.

$$\sigma_s(t) = \sigma_0 \delta(t - t') \quad (1.31)$$

Cette expression (1.31) de la conductivité permet de réécrire le courant J_d térahertz comme une fonction linéaire du champ térahertz à un instant t , soit :

$$J_d(t) \approx \sigma_0(t) E_{THz}(t) \quad (1.32)$$

Les photocommutateurs ne sont pas des détecteurs idéaux car ils ne retranscrivent pas la forme temporelle réelle du champ électrique térahertz. En effet, le temps de vie des porteurs et la longueur de l'espace inter-électrode sont des facteurs qui influencent les capacités de détection du dispositif [56]. La largeur spectrale d'une antenne de type dipôle est fonction de la distance entre les électrodes. Un dipôle, possédant un gap (espace inter-électrode) plus large, est plus efficace pour détecter les basses fréquences, mais sa bande passante est plus étroite. Pour s'affranchir de ce problème, on s'oriente vers des antennes petit gap, qui favorisent les hautes fréquences. La détection par photoconduction reste cependant l'une des techniques de détection térahertz les plus utilisées.

1.4.2 Détection électrooptique

En 1995, Wu et Zhang démontrent qu'il est possible de détecter les radiations térahertz se propageant dans l'espace libre par échantillonnage électrooptique [57]. Ils utilisent comme échantillonneur un cristal de LiTaO₃ d'épaisseur 500 μm dont l'axe est parallèle à la polarisation du champ électrique THz. Les mêmes auteurs montrent qu'en remplaçant le LiTaO₃ par un cristal de ZnTe [58], on obtient un meilleur rapport signal sur bruit. Hormis le ZnTe dorénavant très utilisé, d'autres matériaux comme le CdTe, GaP, DAST et le LiNbO₃ sont employés pour détecter du térahertz par échantillonnage électrooptique. La détection nonlinéaire est basée sur l'emploi de cristaux présentant un effet Pockels. Cette technique a le mérite d'être tout optique. Nous avons travaillé avec un spectromètre qui utilise la détection électrooptique dans l'équipe de spectroscopie térahertz du Pr Petr Kuzel. La [figure 1.18](#) présente la technique expérimentale.

Soit $E_{THz}(t)$ le champ électromagnétique térahertz généré par l'émetteur, il se propage dans l'espace libre en passant au travers d'une lame séparatrice « pellicle » avant d'interagir avec le cristal de ZnTe. La pellicle est utilisée pour coupler spatialement le signal térahertz et le signal optique de sonde dans le ZnTe. La présence du rayonnement térahertz dans le ZnTe

induit une modification de l'ellipsoïde des indices par effet Pockels. En superposant le faisceau sonde de polarisation linéaire au rayonnement térahertz dans le cristal, le déphasage engendré par le champ térahertz transforme la polarisation circulaire du champ laser en une polarisation elliptique.

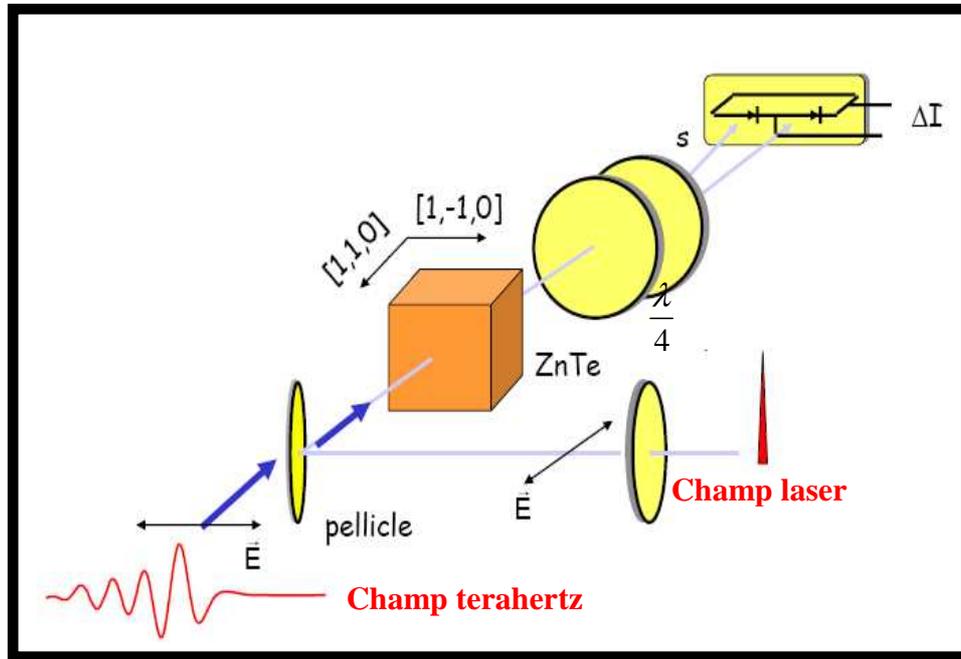


Figure 1. 18 : Principe de la détection térahertz par effet électrooptique.

La lame $\frac{\lambda}{4}$ permet de mesurer les polarisations suivant les deux axes. Les deux composantes sont différenciées par un prisme de Wollaston avant d'être injectées dans des photodiodes balancées. La différence d'intensité entre les deux photodiodes est proportionnelle au champ térahertz incident.

$$\Delta I = I_{opt} \frac{\pi}{\lambda} n_c^3 E_{THz} r_{41} L_c \quad (1.33)$$

Avec $r_{41} = 3.9 \text{ pm/V}$ son coefficient électrooptique, I_{opt} l'intensité du champ optique, n_c l'indice du cristal de ZnTe et L_c son épaisseur. La différence d'intensité ΔI est directement proportionnelle au champ électrique térahertz. Si le champ électrique n'est plus constant, mais a la forme d'une impulsion, il suffit de faire varier le décalage temporel entre l'onde térahertz et le faisceau optique. Le profil temporel de E_{THz} est reconstitué en relevant différentes valeurs de $\Delta I(t)$ en fonction du temps.

Dans l'article « Electro-optic detection of terahertz radiation » de G. Gallot et D. Grischkowsky, publié dans Journal of the Optical Society of America B Vol. 16 No. 8 / August 1999, nous avons pu retrouver une étude complète et toutes les données théoriques utiles à la simulation de la détection térahertz électro-optique. La réponse en fréquence, notée $f(\Omega)$, est donnée par l'expression ci-dessous :

$$f(\Omega) = C_{opt} \cdot \chi_{eff}^{(2)}(\omega_0, \Omega, \omega_0 - \Omega) \cdot \left\{ \frac{e^{i\Delta k_+(\omega_0, \Omega)l} - 1}{i\Delta k_+(\omega_0, \Omega)} \right\} \quad (1.34)$$

Avec

ω_0 = Pulsation centrale de la sonde optique

Ω = Pulsation terahertz

l = Longueur du cristal

$\chi_{eff}^{(2)}$ = Susceptibilité effective du second ordre pour le ZnTe

$$\Delta k_+ = k(\Omega) - k_g(\Omega) = \frac{\Omega}{c} (n_{thz} - n_g)$$

n_{thz} = Indice THz du ZnTe variant en fonction de la fréquence et de la température

n_g = Indice optique de groupe du ZnTe

C_{opt} = Autocorrelation du champ électrique optique

$$C_{opt} = \int_{-\infty}^{+\infty} A_{opt}^*(\omega - \omega_0) \cdot A_{opt}(\omega - \omega_0 - \Omega) \cdot d\omega \quad (1.35)$$

$$C_{opt} = \frac{1}{\Delta\omega\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{\Omega^2}{2\Delta\omega^2}}$$

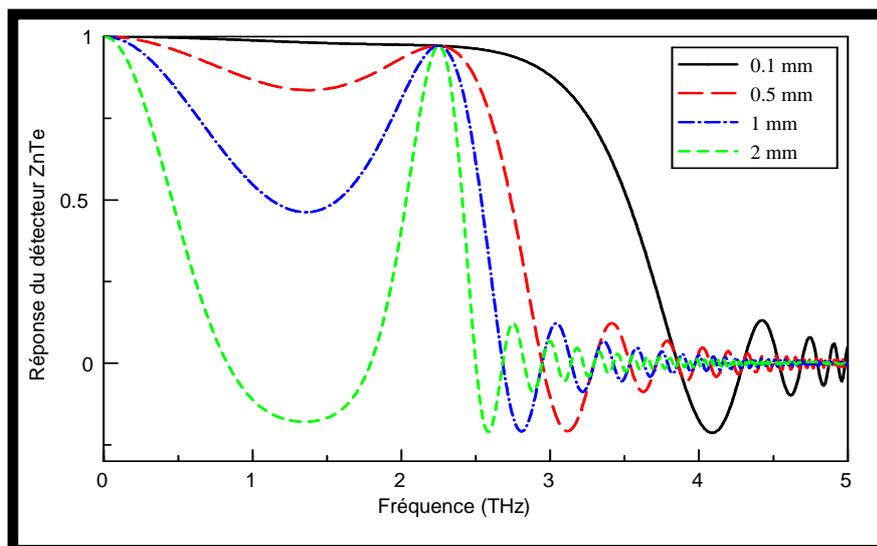


Figure 1. 19 : Réponse d'un détecteur électrooptique en fonction de l'épaisseur du cristal.

La [figure 1.19](#) montre le tracé de la réponse en fréquence (équation (1.34)) pour différentes épaisseurs du cristal de ZnTe. Les résultats obtenus montrent que la réponse spectrale dépend fortement de la longueur du cristal dans lequel le champ térahertz et le champ optique se propagent. Plus la longueur du cristal est faible, plus la réponse spectrale est élevée. Dans le cas où la longueur du cristal est inférieure ou égale à 1 mm, la bande passante est égale ou supérieure à 3 THz. Pour un cristal de 2 mm, la bande passante est de l'ordre de 1 THz ; ce faible élargissement spectral montre l'avantage d'avoir un cristal de faible épaisseur lorsqu'on détecte le térahertz par effet électrooptique mais au détriment d'un bon rapport signal sur bruit.

1.5 Conclusions et comparaison des techniques d'émission/détection.

La génération térahertz par effet de surface est une technique très aisée à mettre en œuvre ; il suffit de disposer d'un laser femtoseconde et d'un semi-conducteur à petit gap. Le champ térahertz émis est la contribution de trois processus : le champ de surface, l'effet photo-Dember et les effets nonlinéaires. Ces trois effets sont présents à des degrés différents dans les deux semi-conducteurs qui font l'objet de ce travail ; l'InAs et les alliages InGaAs dopés par des ions bromes. Les résultats expérimentaux montrent que l'amplitude du champ térahertz émis dépend de la puissance optique et de la densité d'ions bromes implantés dans l'InGaAs. L'InAs demeure cependant un meilleur candidat par rapport aux InGaAs en termes d'amplitude (intensité térahertz) et d'élargissement spectral. Les effets nonlinéaires sont largement dominés par le champ de surface et l'effet photo-Dember dans les substrats InGaAs tandis que dans l'InAs, leur contribution n'est pas négligeable. Cependant ces deux semi-conducteurs peuvent être utilisés pour assembler des bancs de spectroscopie térahertz possédant une bande passante proche de 3 THz et dont le rapport signal sur bruit est de l'ordre de 300.

Parallèlement à l'émission de surface, l'émission térahertz par photoconduction a été utilisée pour mettre au point un banc de spectroscopie dédié à l'imagerie térahertz. Les photocommutateurs sont de très bons émetteurs térahertz comme le confirme l'exemple du spectre térahertz que nous avons représenté à la [figure 1.14](#). Par comparaison avec l'émission de surface, on constate que la puissance térahertz délivrée par les photocommutateurs est largement supérieure à celle de l'InAs et de l'InGaAs. Mais, leurs bandes passantes térahertz demeurent inférieures à l'élargissement spectral obtenu lors de la génération térahertz par effet de surface.

Les techniques photoconductives ou électrooptiques sont deux méthodes très utilisées pour détecter les impulsions térahertz. Elles peuvent être différenciées en fonction de leurs caractéristiques. La détection électrooptique est une technique très sensible aux bruits du laser et aux bruits basses fréquences mécaniques et acoustiques. En effet un faible changement de la polarisation du champ térahertz est détecté sur le faisceau sonde. Les antennes photoconductives induisent directement un courant détecté par le champ optique au niveau de l'espace inter-électrode du photocommutateur. Ce courant est le plus souvent indépendant des causes extérieures. Cependant pour extraire le signal térahertz avec les deux techniques, on est obligé de moduler le faisceau laser ou le champ térahertz. Lorsqu'on module le faisceau optique ou le faisceau térahertz par des fréquences faibles (quelques kHz), le rapport signal sur bruit donné par une détection par effet Pockels à basse fréquence ($\leq 3THz$) est inférieur à celui donné par une détection photoconductive [41]. Pour des fréquences supérieures ($\geq 3THz$), la sensibilité du photocommutateur diminue alors que celle d'un cristal nonlinéaire reste acceptable mais dépend de son épaisseur [59, 60]. Il est à noter que l'étendue spectrale détectée est liée à la bande passante de l'émetteur et à la durée de l'impulsion laser. Le phonon optique dans le GaAs (8 THz) ou dans le ZnTe (5,31 THz) freine considérablement l'élargissement de la bande passante. En général pour avoir une bande spectrale térahertz large, on fait le plus souvent appel à une détection électrooptique [58]. Cependant, Kono et al [61] ont montré qu'en utilisant une émission par redressement optique, la détection photoconductive peut couvrir 50 THz.

Après avoir décrit les grandes tendances expérimentales de la génération et de la détection d'une radiation térahertz, nous allons aborder le montage des spectromètres.

Bibliographie de l'introduction et du chapitre 1

- [1] D. Grischkowsky, S. Keiding, M. van Exter, and C. Fattinger, "Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors". *JOSA B* **7**, 2006 (1990).
- [2] J.M. Chwalek, J.F. Whitaker, G.A. Mourou, "Submillimeter wave reponse of superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} using coherent time-domain spectroscopy". *Electron. Lett.* **27**, 447 (1991).
- [3] H. Harde, N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky, "Terahertz coherent transients from methyl chloride vapor". *JOSA B* **11**, 1018 (1994).
- [4] H. Harde, S. Keiding, and D. Grischkowsky, "THz commensurate Echoes : Periodic Rephasing of Molecular Transition in Free-Induction Decay". *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1834 (1991).
- [5] D. Mittelman. *Sensing with THz Radiation*. Springer, Berlin, Heidelberg, (2003).
- [6] Van Exter M, Fattinger Ch. and Grischkowsky D, "Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Water Vapor". *Opt. Lett.* **14**, 20, 1128-1130 (15-oct-89).
- [7] B. B. Hu, and M. C. Nuss, "Imaging with terahertz waves". *Optics Lett.* vol. **20**, pp. 1716-1718, (Aug. 1995).
- [8] D.H.Auston, K.P.Cheung, and P.R.Smith, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 284 (1984)
- [9] B. Bosch, "Millimeter and submillimeter techniques, in Gunn Effect". *Electronics*, OUP, Oxford, (1996).
- [10] H. Eisele and G.I. Haddad. Two terminals millimeter wave sources. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **MTT-46** : 739-745, (1998).

- [11] E.R Brown, J.R Söderström, C.D Parker, L.J Mahoney, K.M Molvar, and T.C McGill. Oscillations up to 712 GHz in InAl/AlSb resonant-tunneling diode. *Appl. Phys. Lett.* **58**(20) : 2291–2293, (1991).
- [12] M. Dyakonov and M. S. Shur, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2465 (1993) ; M. Dyakonov and M. S. Shur, *IEEE Trans. Electron Devices* **43**, 380 (1996).
- [13] N. Dyakonova, A. El Fatimy et al. Room-temperature terahertz emission from nanometer field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 141906 (2006)
- [14] H. Wang, L. Samoska, T. Gaier, A. Peralta, H. H. Liao, Y. C. Leong, S. Weinreb, Y. C. Chen, M. Nishimoto, and R. Lai, “Power-amplifier modules covering 70-113 GHz Using MMICs”. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol. **MTT-49**, pp. 9-16, (Jan. 2001).
- [15] S. J. Smith and E. M. Purcell, “Visible light from localized surface charges moving across a grating”. *Phys. Rev.* **92**, p. 1096, (1953).
- [16] A Crocker, H.A Gebbie, M.F Kimmitt, and I.E.S Mathias. Stimulated emission in the far infrared. *Nature*, **201** : 250–251, (1964).
- [17] S. Barbieri, C. Sirtori, H. Page, M. Beck, J. Faist, and J. Nagle. Gain measurements on GaAs-based quantum cascade lasers using a two-section cavity technique. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **36** : 736, (June 2000).
- [18] R. Köhler, A. Tredicucci, F. Beltram, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies, D. A. Ritchie, R. C. Iotti, and F. Rossi. Terahertz semiconductor-heterostructure laser. *Nature*, **417** : 156, (2002).
- [19] B. S. Williams, S. Kumar, Q. Hu, and J. L Reno. Operation of terahertz quantum-cascade lasers at 164 K in pulsed mode and at 117 K in continuous-wave mode. *Optics Express*, **13** : 3331, (2005).
- [20] P. L. Richards, *J. Appl. Phys.* **76**, (1994).

- [21] M.J.GOLAY, A Pneumatic infrared detector, Rev. Sci. Inst, **18**, N°5, 357-362, (1947)
- [22] A. El Fatimy et al. Terahertz detection by GaN/AlGaIn transistors. Electron. Lett. **42**, 1342 (2006)
- [23] B.I. Greene, P.N. Saeta, D.R. Dykaar, S. Schmitt-Rink, et S.L Chuang « Far-infrared light generation at semiconductor surface and its spectroscopic applications » IEEE JQE **28**, 2302 (1992)
- [24] X.-C. Zhang and D. Auston, \Optoelectronic measurement of semiconductor surfaces and interfaces with femtosecond optics, J. Appl. Phys. **71**, 326 (1992).
- [25] K.H.Yang, P.L.Richards, and Y.R.Shen, Appl. Phys. Lett. **19**, 285 (1971).
- [26] E.R Brown, K.A McIntosh, K.B Nichols, and C.L Dennis. Photomixing up to 3.8 THz in low-temperature-grown GaAs. Appl. Phys. Lett. **66**(3) : 285–287, (1995).
- [27] K.M Evenson, D.A Jennings, and F.R Petersen. Tunable far-infrared spectroscopy. Appl. Phys. Lett., **44**(6) : 576–578, (1984).
- [28] H. Mocker, R. Collins, Mode competition and self-locking effects in a Q-switched ruby laser, Appl. Phys. Lett. **7**, 270 (1965)
- [29] J. Mangeney, P. Crozat, N. Chimot ; Generation and detection of terahertz radiation by In_{0.53} Ga_{0.47} As photoconductive antennas, Bombanes juin (2007).
- [30] On Gabriel C. Loata ; Thèse de Doctorat physique Frankfurt (1997)
- [31] A.C. Warren, J. M. Woodall, J. L. Freeouf, D. Grischkowsky, D. T. McInturff, M. R. Melloch, and N. Otsuka, “Arsenic precipitates and the semi-insulating properties of GaAs buffer layers grown by low-temperature molecular beam epitaxy”, Appl. Phys. Lett. **57**, p. 1331, (1990).

- [32] P.N. Saeta, J.F. Federici, B.I. Green, and D.R. Dykaar, Intervalley scattering in GaAs and InP probed by pulsed far far-infrared transmission spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1477 (1992).
- [33] S. Gupta, M.Y. Frankel, J.A. Valdmanis, J.F. Whitaker, and G. Mourou, Subpicosecond carrier lifetime in GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3276 (1990).
- [34] X.-C. Zhang, J.T. Darrow, B.B. Hu, D.H. Auston, M.T. Schmidt, P. Tham, et E.S. Yang « Optically induced electromagnetic radiation from semiconductor surfaces ». *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2228 (1990)
- [35] A. Krotkus, R. Adomavičius, G. Molis, A. Urbanowicz et H. Eusèbe «Terahertz radiation from $Cd_xHg_{1-x}Te$ photoexcited by femtosecond laser pulses » *Journal of Appl. Phys.* 96 (2004)
- [36] N. Sarukura, H. Ohtake, S. Izumida, and Z. Liu, “High average-power THz radiation from femtosecond laser irradiated InAs in a magnetic field and its elliptical polarization characteristics”. *Journ. Appl. Phys.* **84**, 1 (1998).
- [37] R. Adomavičius, A. Urbanowicz, G. Molis, A. Krotkus, and E. Šatkovskis, “Terahertz emission from p-InAs due to the instantaneous polarization,” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2463 (2004).
- [38] X.-C. Zhang, B. Hu, J. Darrow, and D. Auston, “Generation of femtosecond electromagnetic pulses from semiconductor surfaces”. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1011 (1990).
- [39] M. Nakajima, M. Hangyo, M. Ohta, and H. Miyazaki, “Polarity reversal of terahertz waves radiated from semi-insulating InP surfaces induced by temperature”. *Phys. Rev. B* **67**, 195 308 (2003).
- [40] R. Kersting, J. Heyman, G. Strasser, and K. Unterrainer, “Coherent plasmons in n-doped GaAs”. *Phys. Rev. B* **58**, 4553 (1998).

- [41] S. Winnerl, S. Sinning, T. Dekorsy, and M. Helm, "Increased terahertz emission from thermally treated GaSb". *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3092 (2004).
- [42] S. Kono, P. Gu, M. Tani, and K. Sakai, "Temperature dependence of terahertz radiation from n-type InSb and n-type InAs surfaces". *Appl. Phys. B* **71**, 901 (2000).
- [43] P. Gu, M. Tani, S. Kono, K. Sakai, and X.-C. Zhang, "Study of terahertz radiation from InAs"
- [44] T. Dekorsy, H. Auer, H. Bakker, H. Roskos, and H. Kurz, "THz electromagnetic emission by coherent infrared-active phonons," *Phys. Rev. B* **53** (1996).
- [45] Thèse de Ricardo
- [46] X.-C. Zhang, B.B. Hu, J.T. Darrow, S.H. Xin, and D.H. Auston, *Optically Induced Femtosecond Electromagnetic Radiation from Semiconductor Surfaces*, Springer Series in Chemical Physics, **53**, 198 (1990).
- [47] Arūnas Krotkus, *Semiconductors for pulsed terahertz optoelectronics*, Bombanes juin (2007).
- [48] P. Gu, M. Tani, S. Kono, K. Sakai et X.-C. Zhang, « Study of terahertz radiation from InAs and InSb ». *J. Appl. Phys.* **91**, 5533 (2002)
- [49] E. Camus, J. Lloyd-Hughes, and M. B Johnston, "Three-dimensional carrier-dynamics simulation of terahertz emission from photoconductive switches", *Phys. Rev B* **71**, p. 195301, 1995
- [50] T. Dekorsy, W. Pfeifer, T. Kutt, and H. Kurz, "Subpicosecond carrier transport in GaAs surface-space-charge-field". *Phys Rev. B* **47**, p. 3842, (1993).
- [51] S. G. Parks, M. R. Melloch, and A. M. Weiner, "Analysis of terahertz waveforms measured by photoconductive and electrooptic sampling". *IEEE Journal of Quantum Electronics* **35**, p. 810, (1999).

- [52] Z. Piao, M. Tani, and K. Sakai, “Carrier dynamics and terahertz radiation in photoconductive antennas,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, p. 96, (2000).
- [53] P. Uhd Jepsen, R. H. Jacobsen, and S. R Keiding, “ Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas”. *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, p. 2424, (1996).
- [54] M. Born, E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, Pergamond (1965).
- [55] L. Duvillaret, F. Garet, J.-F. Roux, and J.-L. Coutaz. Analytical modeling and optimization of terahertz time-domain spectroscopy experiments, using photoswitches as antennas. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **7**(4) : 615-623, (2001).
- [56] D.H Auston, D.H Johnson, P.R Smith, and J.C Bean. Picosecond optoelectronic detection, sampling, and correlation measurements in amorphous semiconductors. *Appl. Phys. Lett.* **37** : 371–373, (1980).
- [57] P.U Jepsen, R.H Jacobsen, and S.R Keiding. Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas. *J.Opt.Soc.Am.B*, **13**(11) :2424–2436, 1996.
- [WZ97a] Q Wu and X.C Zhang. 7 terahertz broadband GaP electro-optic sensor. *Appl. Phys. Lett.* **70**(14) : 1784–1786, 1997.
- [58] QWu and X.C Zhang. Free-space electro-optics sampling of mid-infrared pulses. *Appl. Phys. Lett.* **71**(10) : 1285–1287, (1997).
- [59] D Mittelman. *Sensing with THz Radiation*. Springer, Berlin, Heidelberg, (2003).
- [60] Y Cai, I Brener, J Lopata, J Wynn, L Pfeiffer, J.B Stark, Q Wu, X.C Zhang, and J Federici. Coherent terahertz radiation detection: Direct comparison between free-space electro-optic sampling and antenna detection. *Appl. Phys. Lett.* **73**(4) :444–446, (1998).
- [61] S Kono, M Tani, and K Sakai. Ultrabroadband photoconductive detection : Comparaison with free-space electro-optic sampling. *Appl. Phys. Lett.* **79**(7) : 898–900, (2001).

**CHAPITRE 2 : SPECTROMETRE TERAHERTZ &
SPECTROSCOPIE TERAHERTZ**

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrirons les dispositifs expérimentaux développés et utilisés pour caractériser électriquement les matériaux aux fréquences térahertz. Ces bancs de spectroscopies se différencient en fonction de leurs constituants de base (émetteur, détecteur) et des optiques (lentilles et miroirs paraboliques) utilisés pour collecter et guider le champ térahertz. La génération par effet de surface et la détection par photoconduction sont à la base du premier spectromètre, qui est exclusivement réservé à la caractérisation de matériaux. En dehors de ce spectromètre, nous avons assemblé un deuxième spectromètre dont le fonctionnement est basé sur les photocommutateurs. Cet instrument intervient principalement pour des expériences d'imagerie térahertz. Enfin, nous avons, à Prague, exploité la nonlinéarité dans le ZnTe pour émettre et détecter le champ térahertz. Après la mise en place du spectromètre, on s'intéressera à la caractérisation de l'onde submillimétrique générée. La dernière partie du chapitre est consacrée à la théorie du traitement du signal permettant d'extraire les paramètres diélectriques d'un matériau par spectroscopie térahertz résolue en temps.

2.2 Spectromètres térahertz en transmission

Pour élaborer le spectromètre térahertz, nous disposons de deux catégories d'éléments : les éléments actifs et les éléments passifs. Les éléments actifs sur lesquels nous ne reviendrons pas, laser titane saphir, émetteur de surface, détecteur photoconductif ont été abordés dans le chapitre 1. Les éléments passifs ou optiques térahertz que nous allons présenter sont essentiellement des miroirs paraboliques ou des lentilles (lentille silicium, lentille téflon, lentilles en polyéthylène etc.) dont le rôle est de collecter l'onde térahertz émise et de la guider vers le détecteur.

2.2.1 Optiques térahertz

Contrairement à l'optique où les lentilles sont préférentiellement utilisées, ce sont davantage les miroirs qui sont exploités pour mettre en forme les faisceaux térahertz. La principale raison de cette différence d'approche tient au fait que pour s'affranchir des problèmes de diffraction, les lentilles doivent être forcément de très grandes dimensions. Ces

grandes dimensions conduisent à des épaisseurs conséquentes de matériau traversé, induisant à leur tour, des pertes significatives dues à l'absorption résiduelle.

2.2.1 Lentilles

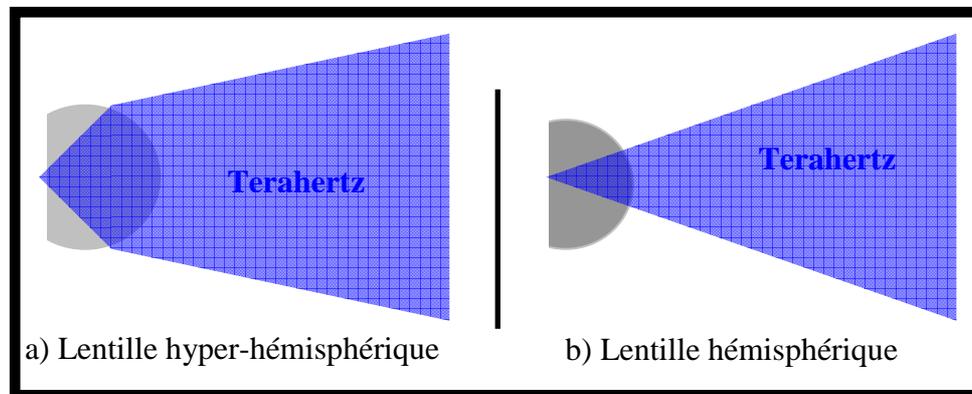


Figure 2. 1 : Rôle des lentilles planes convexes sur la propagation des radiations électromagnétiques.

Dans le domaine térahertz, les lentilles sont principalement utilisées avec les antennes photoconductrices d'émissions et de réceptions afin d'éliminer les réflexions à l'interface entre l'air et le substrat. Selon la taille et la forme des lentilles utilisées, celles-ci servent à assurer une meilleure adaptation d'impédance de l'antenne avec le vide et jouent le rôle d'élément de collimation et de mise en forme du faisceau térahertz émis ou reçu par l'antenne. Dans l'approximation de l'optique géométrique, deux formes de lentilles plano-convexes s'avèrent particulièrement intéressantes car elles assurent la condition de stigmatisme rigoureux (i.e. elles permettent de former une image ponctuelle à partir d'un point source particulier) [1] :

- la lentille hyper-hémisphérique d'extension ([figure 2.1 a\)](#))
- La lentille hémisphérique ou demi-boule ([figure 2.1 b\)](#))

Lorsqu'elle est intégrée à une antenne photoconductrice, la lentille demi-boule est conçue en intégrant l'épaisseur du substrat. Cela garantit ainsi qu'aucune onde ne restera prisonnière du substrat, lequel en l'absence de lentille joue le rôle de guide planaire à fort confinement étant donné l'indice de réfraction élevé du GaAs. L'ajout d'une telle lentille permet de collecter beaucoup plus efficacement les ondes émises dans le substrat par l'antenne photoconductrice mais sans changer la dispersion angulaire du lobe principal.

Ainsi la collimation d'un faisceau émis par une lentille hyper hémisphérique est beaucoup plus aisée à réaliser car elle nécessite un miroir parabolique hors axe de faible ouverture numérique. Elles peuvent également garantir un stigmatisme rigoureux (points de

Weierstrass). En dépit d'une réalisation beaucoup plus délicate, ces lentilles sphériques présentent l'avantage de réaliser un compromis entre une collection efficace des ondes émises dans le substrat d'une part et un resserrement angulaire du lobe principal d'émission du champ térahertz d'autre part.

Afin de limiter les réflexions de Fresnel aux interfaces semi-conducteur/lentille et les pertes, les matériaux utilisés pour fabriquer les lentilles devront présenter une absorption faible aux longueurs d'ondes térahertz, ainsi qu'un indice de réfraction le plus proche possible de celui du semi-conducteur émetteur InAs ou GaAs ($n_{\text{GaAs}} = 3,6$). Dans le domaine térahertz, plusieurs matériaux présentent des absorptions faibles ($< \text{quelques cm}^{-1}$) et répondent ainsi à nos objectifs : il s'agit du Silicium, du Téflon, du Polyéthylène haute densité ou de la Picarin. La [figure 2.2](#) présente une photographie des lentilles les plus utilisées dans le domaine térahertz.

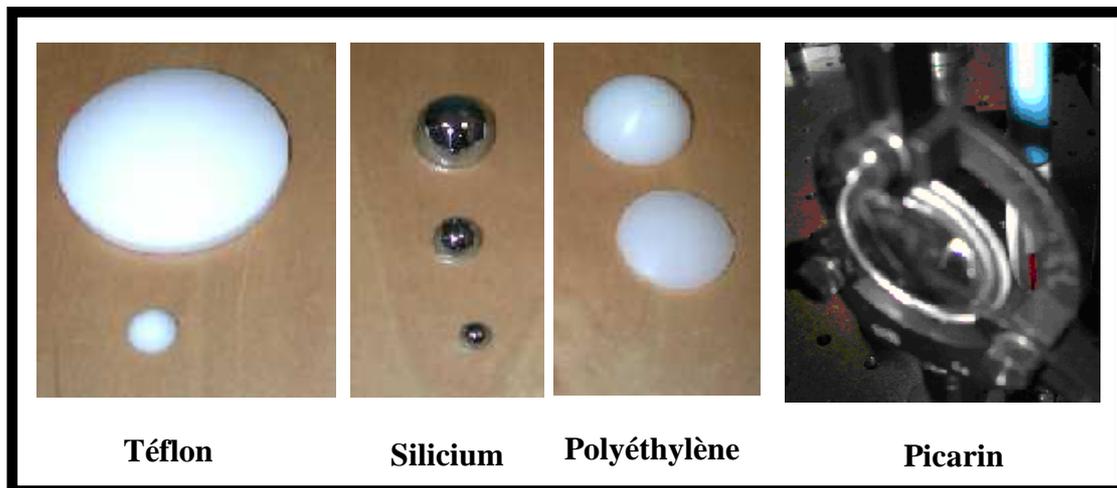


Figure 2. 2 : Lentilles térahertz.

- Lentille Silicium

Le silicium haute résistivité est un matériau possédant une faible absorption aux fréquences térahertz et un indice (3,41) [2] quasi constant entre 0 et 3 THz et proche de celui du GaAs. Il est très privilégié pour l'élaboration des lentilles collimatrices. De forme hyperhémisphérique, la lentille silicium est accolée au substrat GaAs-BT dans les photocommutateurs. Elle est composée d'une demi-sphère de rayon 5 mm et d'une extension de 1,4 mm. La position du centre de la lentille sur le photocommutateur est choisie de façon à éviter les réflexions totales internes à l'interface silicium/air [3]. Le paramètre h définit la distance entre la partie extrême de la lentille et l'émetteur.

$$h = R \left(1 + \frac{1}{n} \right) \quad (2.1)$$

Pour le silicium $h=1.29R$

En général, le paramètre h est choisi pour permettre à un faisceau parallèle incident sur la face bombée de la lentille d'être focalisé sur l'autre face [4]. Une platine (x,y) permet d'ajuster la position de la lentille sur le foyer source. Cet alignement est critique car un désalignement de quelques microns induit une perte de plus d'une décade sur le courant détecté.

- Lentille Téflon

Le téflon, dont le nom scientifique est le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est fabriqué à partir d'un monomère de tétrafluoroéthylène par polymérisation radicalaire. Ce matériau présente plusieurs propriétés intéressantes dans le domaine térahertz comme une absorption faible, une faible dispersion et un indice de réfraction de 1,438 [5]. Avec ces caractéristiques, il est très utilisé dans le domaine millimétrique et sub-millimétrique comme fenêtre ou lentille. La lentille en téflon que nous utilisons a été usinée au laboratoire, elle est montée et placée à une distance inférieure à 3 cm de l'émetteur (émission de surface). Elle est en forme de demi-boule avec un rayon proche de 3 mm et une hauteur de 6 mm.

- Polyéthylène haute densité (PEHD) et Picarin

Ce sont des lentilles intermédiaires utilisées dans une configuration $2f - 2f$ dans le spectromètre térahertz, f étant la distance focale de la lentille. Elles sont insérées dans le spectromètre térahertz entre l'émetteur et le récepteur. Leur rôle essentiel est de modifier la propagation du champ térahertz en réduisant sa dispersion angulaire ou en permettant d'obtenir un point focal térahertz dont le diamètre est inférieur à celui donné dans un dispositif classique à miroirs paraboliques. Le polyéthylène présente un indice faible dans le domaine térahertz ($n = 1.53$), mais son usinage est très difficile. La Picarin [6] est un meilleur choix car elle est transparente aux fréquences térahertz et aux fréquences optiques, ce qui facilite l'alignement du faisceau térahertz généré entre l'émetteur et le récepteur. L'utilisation de la picarin est limitée par son coût et le catalogue restreint des lentilles. Enfin la transparence de la picarin aux longueurs d'ondes visibles permet une souplesse dans l'alignement des faisceaux optiques et autorise des expériences pompées optiquement.

2.2.2 Miroirs paraboliques

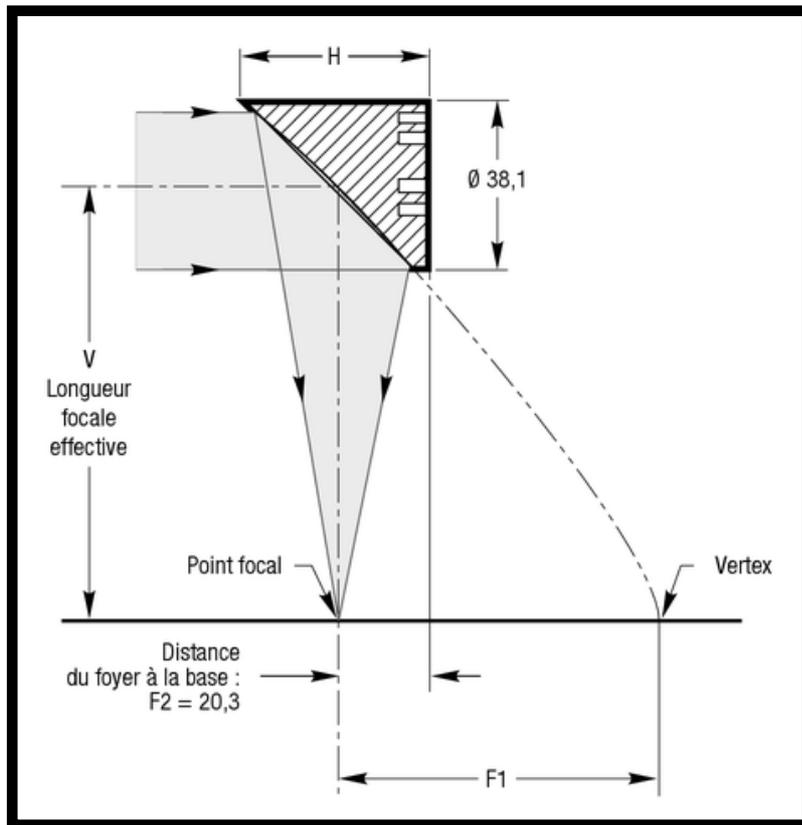


Figure 2. 3 : Schéma d'un miroir parabolique à 90°

Des miroirs paraboliques d'axe 90° (figure 2.3) ou 45° sont régulièrement exploités dans nos bancs de spectroscopies. Le diamètre du point focal du miroir parabolique est spécifique à chaque longueur d'onde et égale à $\frac{4\lambda f_m}{\pi d_m}$ avec λ la longueur d'onde [7]. f_m est la distance focale du miroir et d_m son ouverture. Pour collecter efficacement la radiation térahertz, on utilise préférentiellement quatre miroirs paraboliques. La première parabole sert à collimater l'onde générée, la deuxième parabole crée un point focal térahertz pour chaque longueur d'onde, la troisième parabole récupère le champ térahertz qui diverge après le point focal et l'envoie vers le quatrième miroir parabolique. Celui-ci concentre en la focalisant la radiation térahertz sur le détecteur (montage 2f-2f-2f-2f). Les miroirs paraboliques font l'objet d'une procédure d'alignement minutieuse et délicate.

2.3 Spectromètres utilisés

Parmi les différents montages expérimentaux développés au laboratoire, deux ont été largement exploités. Nous présentons ces deux bancs de mesure et le dispositif que nous avons exploité à Prague pour faire des mesures en fonction de la température.

2.3.1 Spectromètre 1 : « émetteur de surface – détecteur photoconductif »

La [figure 2.4](#) représente une description schématique du spectromètre en mode transmission basée sur une génération térahertz par effet de surface et une détection térahertz par photoconduction. La configuration, dite en transmission résulte, du fait que le faisceau térahertz généré par l'émetteur passe à travers l'échantillon à étudier avant d'être mesuré sur le détecteur. Le faisceau optique de puissance 130 mW, centré à 800 nm, issu du laser, est séparé en deux par une séparatrice 80/20. La partie contenant 80% de l'intensité laser appelée faisceau pompe est focalisée sur l'émetteur où elle génère le champ térahertz par le processus d'effet de surface défini dans le chapitre 1. Le faisceau sonde, c'est-à-dire les 20% de l'intensité laser sont focalisé sur le détecteur pour permettre la détection du champ térahertz par photoconduction. Le champ térahertz émis est guidé jusqu'au détecteur par l'intermédiaire d'un système de quatre miroirs paraboliques à 90°. Les quatre miroirs forment un système huit f (f étant la distance focale d'un miroir parabolique) qui permet d'avoir un point focal entre les miroirs 2 et 3. L'émetteur et le détecteur sont séparés d'une distance proche de 1 m. Au regard de la longueur d'onde centrale du spectre térahertz émis (1 mm à 300 GHz), nous pouvons considérer que l'hypothèse de champ lointain supposée précédemment est largement vérifiée expérimentalement.

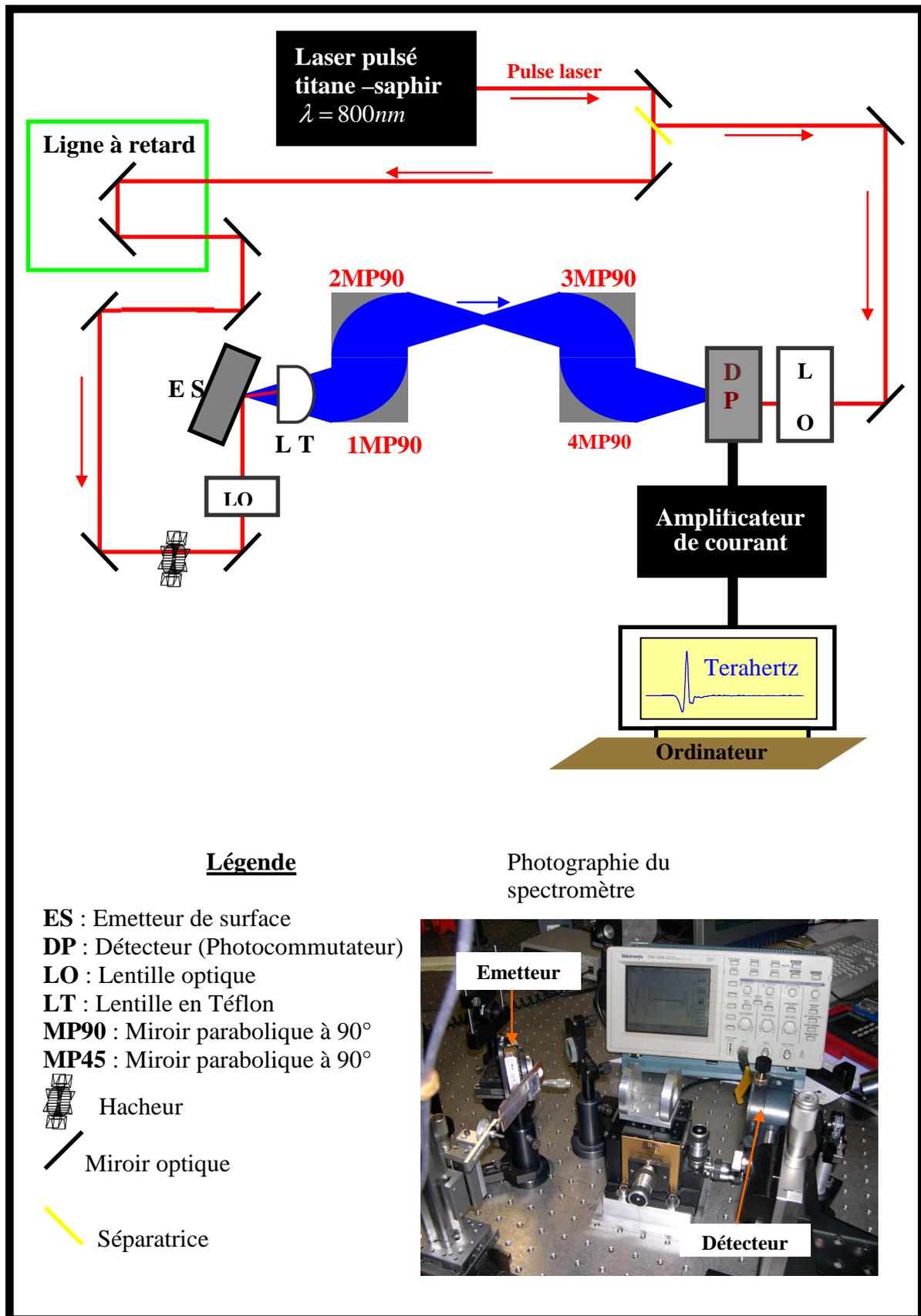


Figure 2. 4 : Banc de spectroscopie térahertz.

2.3.2 Spectromètre 2 : Emetteur photoconductif – Détection photoconductive

La [figure 2.5](#) présente une photographie du montage expérimental.

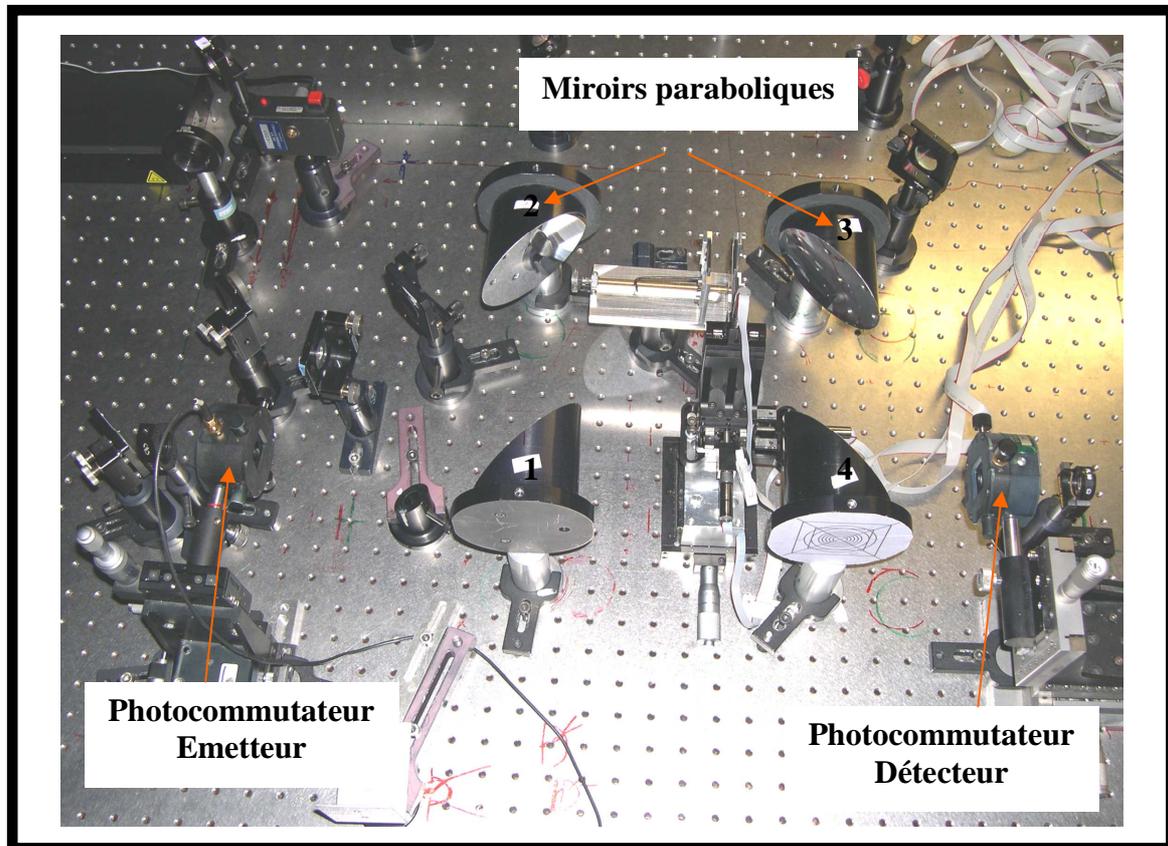


Figure 2. 5 : Spectromètre dédié aux expériences d'imageries térahertz.

Le spectromètre « Emetteur photoconductif-détection photoconductive » est composé d'une double paire de photocommutateurs de marque EKSPLA et de quatre miroirs paraboliques. Le rôle des miroirs paraboliques a été défini dans le premier spectromètre. Entre les miroirs paraboliques (2 et 3), on insère parfois deux lentilles (polyéthylène) pour changer les dimensions du point focal térahertz et l'ouverture numérique. Ce banc de spectroscopie est piloté par un laser Titane –Saphir (Femtolaser) dont le fonctionnement est exclusivement impulsionnel. Il est centré à 810 nm et délivre une puissance estimée à 230 mW. La durée d'impulsion est inférieure à 50 fs avec une largeur de bande de 25 nm. La technique utilisée pour générer et détecter les ondes térahertz avec des photocommutateurs a été abordée dans le chapitre 1. A l'origine, ce spectromètre a été mis en place pour des expériences de spectroscopie térahertz classiques mais actuellement il est consacré aux expériences d'imagerie térahertz qui ne sont pas au centre de ce travail.

2.3.3 Spectromètre 3 : « émission et détection par des processus nonlinéaires »

Nous avons travaillé avec ce spectromètre lors de mon séjour au Laboratoire de Spectroscopie térahertz de Prague sous la direction du Professeur Petr Kuzel. Dans ce spectromètre, la génération térahertz est réalisée avec un cristal électrooptique (ZnTe) d'épaisseur 1 mm orienté suivant le plan cristallographique <110>. La détection (voir chapitre 1) est effectuée par l'intermédiaire d'un cristal de ZnTe identique à celui utilisé pour l'émission. Le laser qui commande la source amplifiée est un Titane Saphir-Mira Seed dont les caractéristiques sont données ci-dessous :

Longueur d'onde centrale	800 nm
Durée d'impulsion	50–80 fs (ajustable)
Bande spectrale	15–40 nm
Taux de répétition	76MHz
Energie par impulsion	8 nJ
Nombre de photons par impulsion	$3.5 \cdot 10^{10}$
Puissance	650mW

L'amplitude maximale du champ générée par ce spectromètre, est de plusieurs kV/cm avec une largeur de bande estimée à 2,5 THz. Une photographie montrant une vue d'ensemble du spectromètre est représentée par la [figure 2.6](#).

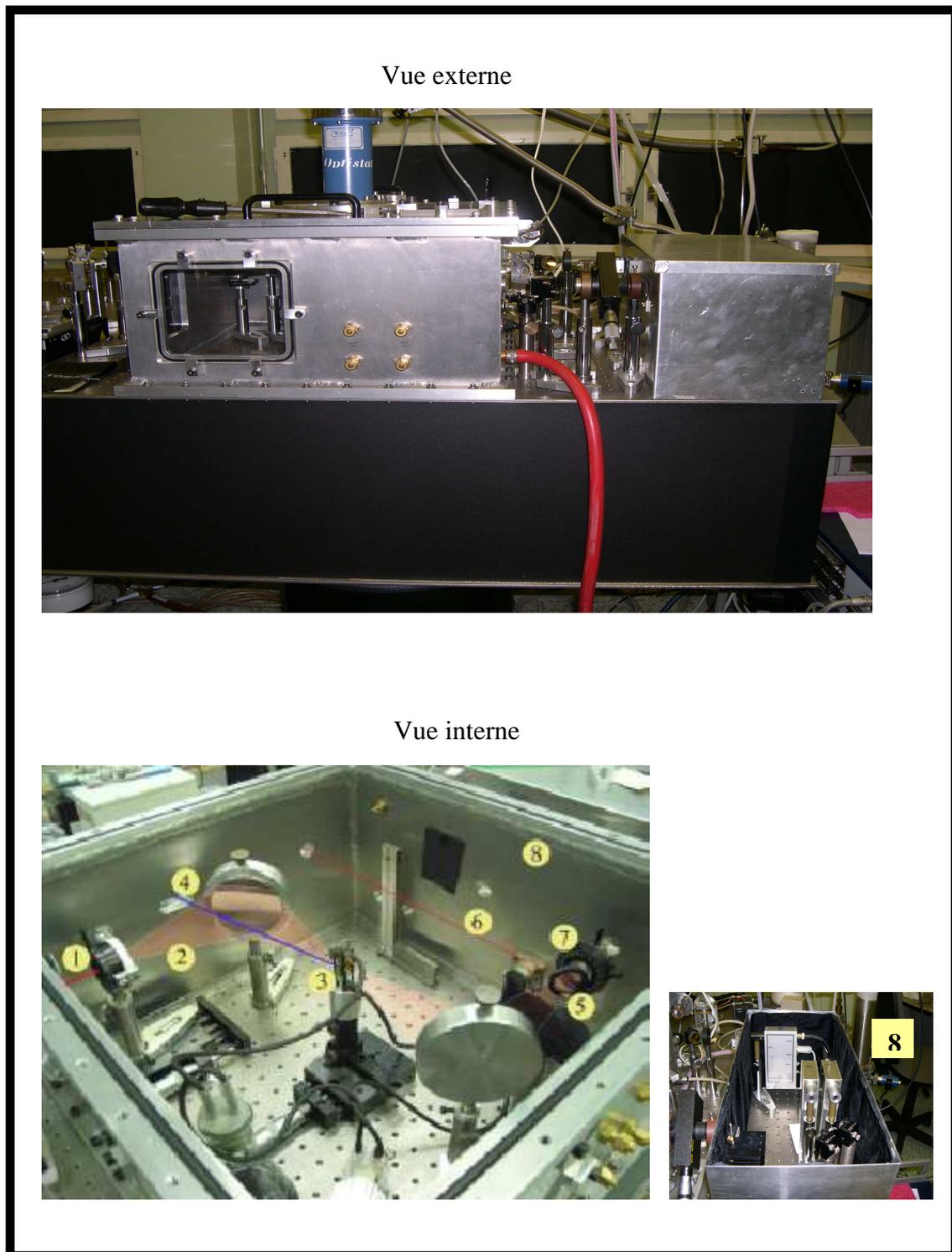


Figure 2. 6 : Vue externe et interne du spectromètre de Prague. 1 : Emetteur térahertz ; 2 : Faisceau térahertz ; 3 : Porte échantillon ; 4 : Faisceau pompe optique ; 5 : Pellicle ; 6 : Faisceau d'échantillonnage ; 7 : Cristal électrooptique ; 8 : Cellule de mesure (photodiodes).

2.4 Caractérisation du champ térahertz dans les spectromètres

Après la mise en place simultanément de la génération et de la détection térahertz dans les spectromètres, il est primordial de caractériser la propagation de l'onde térahertz. Cette caractérisation du champ térahertz détecté, passe par la reconstitution du signal térahertz mesuré et par la connaissance de la distribution spatiale de l'énergie totale ou de l'énergie propre à chaque fréquence.

2.4.1 Reconstitution du signal : échantillonnage en temps équivalent

Pour reconstituer le signal térahertz, nous utilisons la technique d'échantillonnage en temps équivalent. Suivant le principe physique mis en jeu lors de la détection, on parle d'échantillonnage photoconductif [8] ou électrooptique [9] (voir chapitre 1). Ce processus n'est possible que si on utilise des systèmes de mesure dont la bande passante est bien inférieure à celle du signal rapide mesuré. Pour que cette condition soit remplie, le signal doit impérativement être périodique pour qu'il puisse être synchronisé avec le signal utilisé pour la mesure. Cette synchronisation est facilement obtenue lorsque les signaux sont générés optiquement (impulsions ultra-brèves) puisque la même impulsion génère le signal et déclenche sa mesure. En retardant l'impulsion optique (rôle de la ligne à retard), dédiée à la mesure par rapport au signal à échantillonner, on mesure la trace d'intercorrélacion du signal avec la forme de la fenêtre temporelle dédiée à la mesure. En effet, l'impulsion optique va déclencher la mesure dont la durée lui est proportionnelle ; le signal sera supposé ne pas trop varier pendant la durée de la mesure. Il est donc impératif que cette fenêtre temporelle soit très courte par rapport au signal à mesurer. Le signal térahertz émis et détecté par le spectromètre étant fonction du temps, on accède à son amplitude en un instant t déterminé. La périodicité du signal ([figure 2.7](#)) permet de répéter la mesure sur toutes ses périodes chaque mesure pouvant être effectuée à un instant différent. Le signal peut alors être reconstitué à partir de cette série de mesures ponctuelles. La technique d'échantillonnage repose sur la même approche pour tous les spectromètres.

En principe, ce n'est pas le champ électromagnétique térahertz qui est mesuré mais un photocourant qui lui est proportionnel. Avec une émission de surface, le courant moyen mesuré au niveau du dispositif dépasse rarement 3 nA et avec une émission par photoconduction, on peut obtenir plusieurs dizaines de nA. Afin de pouvoir mesurer les

faibles courants moyens engendrés dans le détecteur, nous utilisons un hacheur optique et un amplificateur à détection synchrone : SR830 DSP fabriqué par « Stanford Research System ».

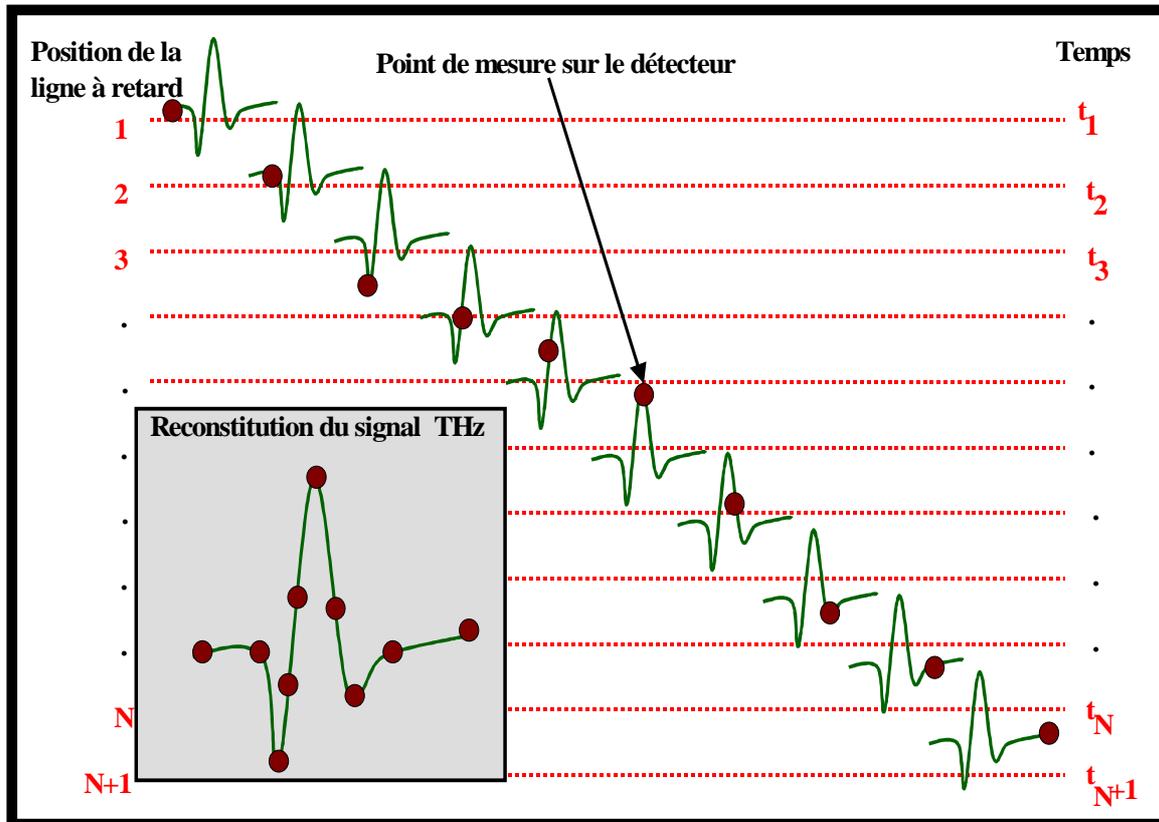


Figure 2. 7 : Echantillonnage en temps équivalent d'un signal térahertz

Le détecteur synchrone et l'hacheur optique sont utilisés conjointement pour permettre d'augmenter le rapport signal sur bruit. L'hacheur optique module le faisceau optique au niveau de l'antenne émettrice ou module le champ térahertz généré. Ces éléments permettent de s'affranchir des différentes sources de bruit et surtout de celles qui favorisent une augmentation de l'amplitude térahertz à basses fréquences (cas du bruit laser). La constante de temps, délivrée par le détecteur synchrone pour intégrer le signal térahertz sur toute la distance de déplacement de la ligne à retard, influence surtout l'amplitude du signal mesuré. Nous avons constaté qu'un signal obtenu pour une constante de temps égale à 300 ms est légèrement supérieur au signal mesuré à 100 ms. Dans la [figure 2.8](#), nous avons représenté la mesure effectuée au niveau du détecteur térahertz pour une fréquence de rotation du hacheur optique nulle et pour une fréquence de 1800 Hz. Le résultat montre qu'en absence d'une modulation du champ térahertz ou du champ optique, le signal térahertz est confondu ou inhibé par les différentes sources de bruits. Par contre, si on module un des deux champs, on

extrait l'onde térahertz. Le champ térahertz est quantifiable à partir d'une fréquence de rotation de l'hacheur optique estimée à une dizaine de Hz.

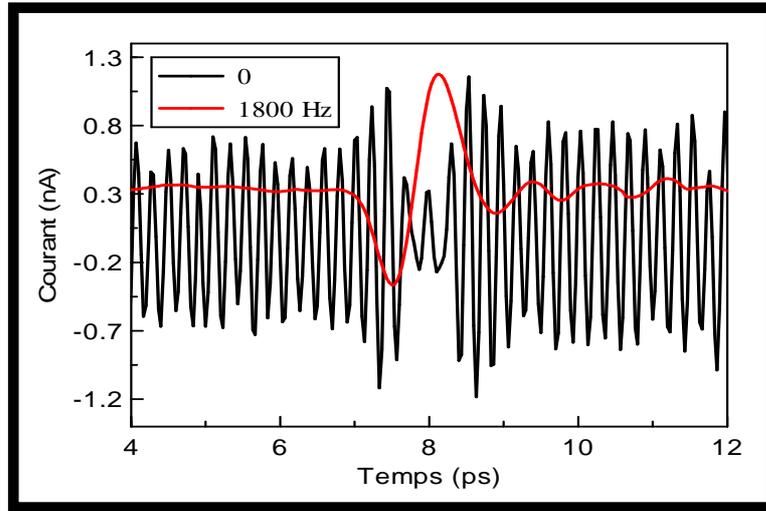


Figure 2.8 : Signal térahertz détecté en fonction du temps pour différents fréquences du hacheur optique.

2.4.2 Métrologie du faisceau térahertz

Par métrologie du champ térahertz, nous sous-entendons l'étude du faisceau submillimétrique qui se propage entre l'émetteur et le détecteur. Cette étude s'inscrit logiquement dans le cadre de ce travail. Pour entreprendre des mesures par spectroscopie térahertz, il est primordial de connaître la distribution spatiale de l'énergie, la position du Waist (diamètre du faisceau) et son rayon. Cette étude a été menée sur le spectromètre 1 (effet de surface) et le spectromètre 2 (photoconduction). Dans ce dernier, la variation du waist de chaque fréquence a été également étudiée car la notion d'image est étroitement liée à la couleur, donc à la fréquence. Ces expériences ont été réalisées par la technique dite de la « lame de couteau ». On place une lame de cutter sur un support motorisé (x,y) avec un pas fixé à 200 μm mais ajustable dans une direction perpendiculaire au champ térahertz. On enregistre l'impulsion térahertz qui se propage pour chaque position de la lame de cutter. Grâce au spectre enregistré, nous allons extraire les caractéristiques du champ térahertz dans le spectromètre. Par hypothèse, nous supposons que le courant térahertz détecté $I_{THz}(z)$ prend la forme de l'intégrale d'une Gaussienne dont le profil est assimilé à la fonction erreur [10].

$$I_{THz}(z) = \frac{I_0}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(2\sqrt{\ln 2} \frac{x - x_0}{w_0} \right) \right] \quad (2.2)$$

I_0 est l'intensité totale du faisceau térahertz ; z la position de la lame de couteau, x_0 est la position pour laquelle l'intensité maximale est divisée par 2 et w_0 , le Waist.

2.4.3 Etude expérimentale de la distribution de l'énergie térahertz

* Distribution spatiale du champ térahertz généré par émission de surface

Dans le spectromètre basé sur l'émission térahertz par effet de surface, nous avons étudié expérimentalement grâce à la technique de couteau définie précédemment la distribution spatiale de l'énergie térahertz. Pour trois positions différentes (centre des miroirs 2MP90 et 3MP90; 2,5 cm à gauche et à droite du centre de ces miroirs), nous avons tracé l'évolution de l'amplitude du courant térahertz. La [figure 2.9](#) présente les fits donnés par la forme Gaussienne de l'équation (2.2) sur les dérivées de données obtenues par la technique de la lame de couteau. Quelle que soit la position considérée entre les miroirs, les résultats expérimentaux montrent le même type de variation du courant maximal térahertz et le modèle théorique (forme gaussienne) choisi est parfaitement adapté à sa description. A partir de ces résultats, on déduit le diamètre du faisceau térahertz pour chaque position de la lame de couteau. Au centre de ces miroirs, nous avons trouvé un diamètre de 4,8 mm. Lorsque la lame de couteau est placée à 2,5 cm à gauche ou à droite du point focal, nous trouvons respectivement des diamètres de 4,8 mm et 5 mm. Ces résultats nous permettent de choisir la position du diaphragme et son ouverture lors de la caractérisation d'échantillons par spectroscopie térahertz en transmission.

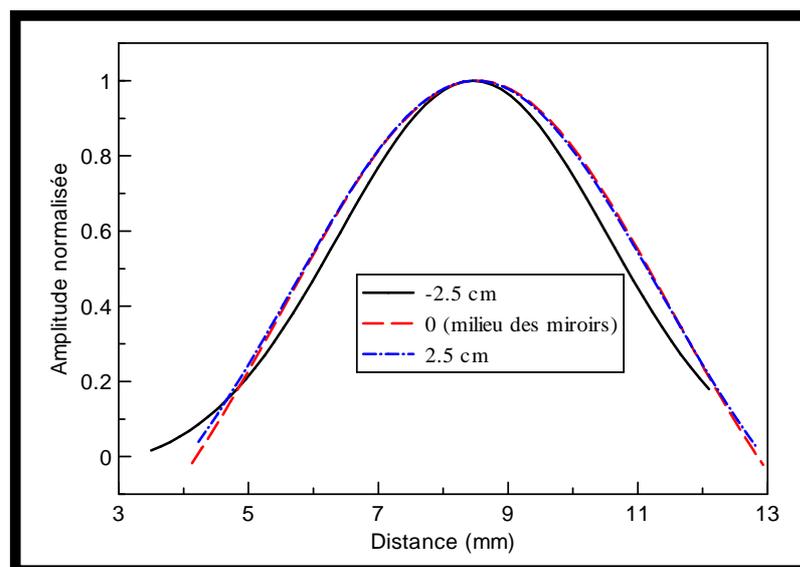


Figure 2.9 : Profil expérimental spatial de l'amplitude térahertz et fits théoriques.

*** Distribution spatiale et fréquentielle du champ térahertz généré par photoconduction**

La [figure 2.10](#) est la partie centrale du spectromètre représenté par la photographie de la [figure 2.5](#). Les miroirs paraboliques à 90° sont désignés par MP90.

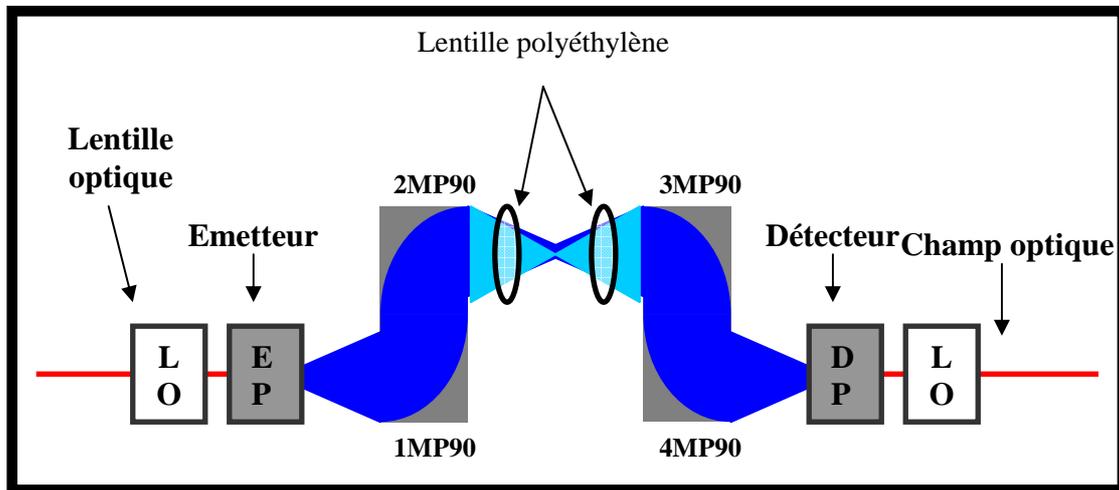


Figure 2. 10 : Métrologie térahertz dans le spectromètre 2.

Dans ce spectromètre, nous avons déterminé la position et les dimensions du waist dans deux configurations différentes. La première étude est consacrée au champ térahertz guidé par les miroirs paraboliques et la deuxième étude concerne le champ térahertz guidé conjointement par l'association entre les miroirs et les lentilles en polyéthylène haute densité. Dans les deux configurations, nous nous intéressons à la répartition de l'intensité térahertz entre les miroirs paraboliques 2MP90 et 3MP90 et à la distribution du photocourant propre à chaque fréquence. La [figure 2.11](#) présente les formes des impulsions térahertz. Ces résultats ont été obtenus en appliquant un fit Gaussien sur les dérivées des signaux expérimentaux mesurés par la technique de la lame de couteau.

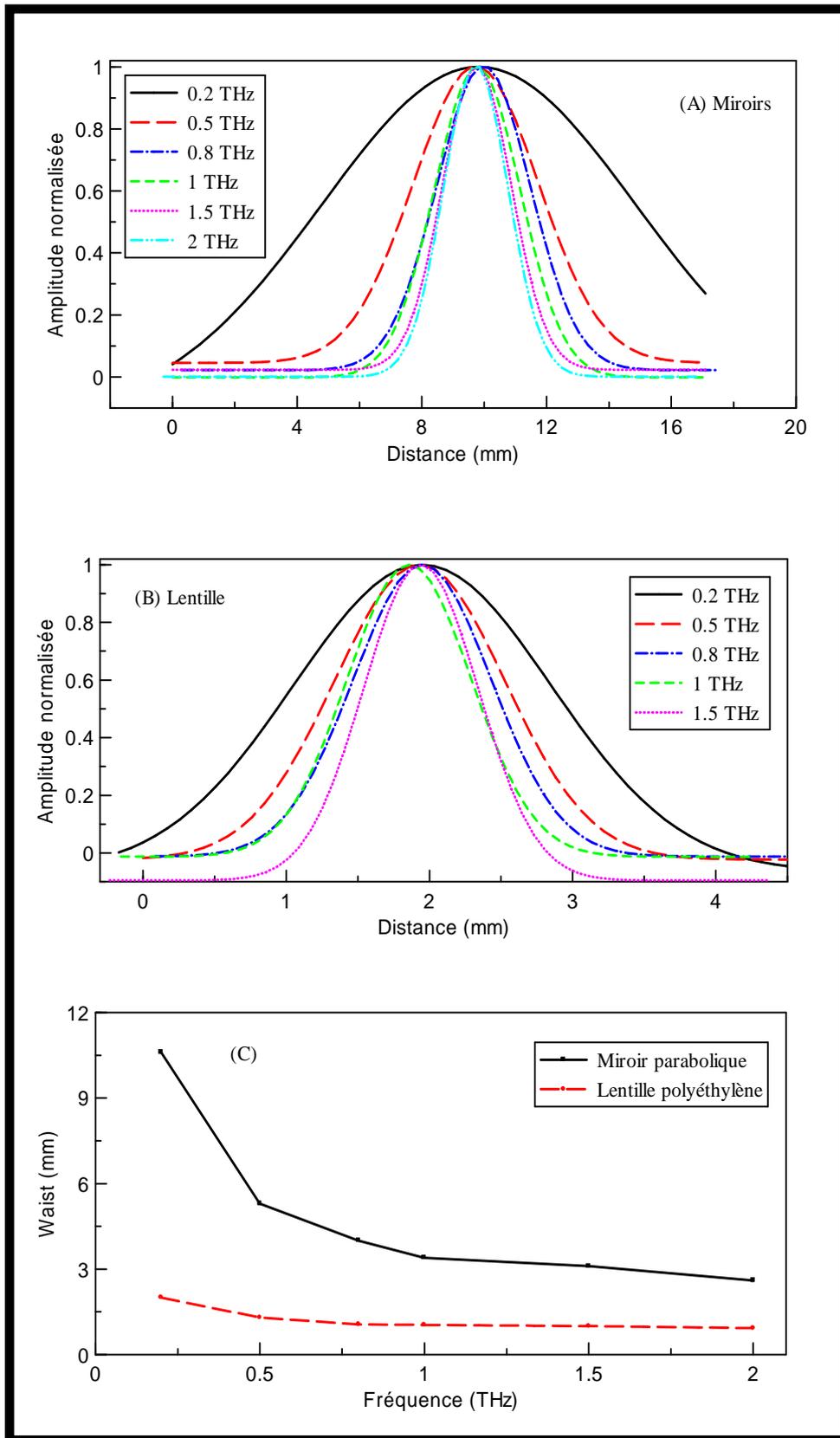


Figure 2. 11 : a) Profil Gaussien de l'amplitude térahertz entre les miroirs (M). b) Profil Gaussien de l'amplitude térahertz entre les lentilles (L). c) Variation du diamètre du waist en fonction de la fréquence.

Les figures (2.11 A) et 2.11 B)) montrent l'évolution de l'amplitude térahertz entre les miroirs paraboliques et entre les lentilles PEHD pour différentes fréquences térahertz : 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 1 ; 1,5 et 2 THz. Ces résultats ont été obtenus en recalculant systématiquement la position du centre du col. Le résultat principal des deux travaux montre que l'inflexion des spectres s'accroît lorsque la fréquence diminue [11]. La propagation du faisceau térahertz suit bien les lois de comportement d'un faisceau Gaussien. Cette méthodologie donne accès, approximativement, à la répartition spatiale de chaque fréquence tout au long de la propagation du champ térahertz dans la zone de focalisation. Typiquement, on gagne un facteur 3 (voir figure 2.11 C) sur la réduction du diamètre du waist par ajout des lentilles PEHD de courtes focales. Le gain se fait au détriment de la zone confocale qui se réduit drastiquement. D'autres mesures complémentaires, avec des diaphragmes d'ouverture variable, montrent que 80% de l'amplitude térahertz du faisceau est détectée à travers un diamètre de 1mm.

En gardant la même configuration expérimentale, nous avons tracé l'évolution de l'amplitude du photocourant térahertz détecté. Cette étude diffère de la précédente car on s'intéresse non pas à une fréquence, mais à l'ensemble des fréquences obtenues par l'intermédiaire de la transformée de Fourier. Que ce soit entre les lentilles ou entre les miroirs, les résultats expérimentaux montrent la même variation et le modèle théorique (forme Gaussienne) choisi est adapté à leur description. Au centre des miroirs paraboliques, le diamètre du champ térahertz est estimé à 4 mm. A 5 cm à gauche et à droite de cette position, le diamètre vaut respectivement 6 mm et 5,4 mm. La répartition de l'énergie térahertz n'est pas parfaitement symétrique à cause de la différence de rayon à gauche et à droite du waist. Avec ces trois positions et leur waist respectif, nous avons tracé la symétrie en trois dimensions du champ térahertz se propageant entre les miroirs. Lorsqu'on insère des lentilles entre les miroirs paraboliques, on change les caractéristiques spatiales de l'onde térahertz. Une expérience identique à la précédente a été faite au centre des lentilles, à 2 cm à gauche et à 2 cm à droite du centre. On trouve respectivement 2 mm, 1,4 mm, 1,25 mm comme dimension du diamètre de l'onde submillimétrique se propageant entre les lentilles. Ces mesures montrent que le waist donné par les lentilles n'est pas positionné au niveau de leur axe de symétrie, mais à droite du centre. La figure 2.12 rassemble les résultats des deux études expérimentales et permet de comparer la divergence du faisceau térahertz dans chaque dispositif. Avec le dispositif, constitué simplement de miroirs paraboliques, on obtient un élargissement spatial supérieur à celui donné par le dispositif incluant des lentilles en polyéthylène. Pour faire de l'imagerie térahertz ou de la spectroscopie classique, le dispositif dans lequel on incorpore des

lentilles entre les miroirs paraboliques est recommandé, car il diminue significativement la dispersion spatiale de l'énergie térahertz.

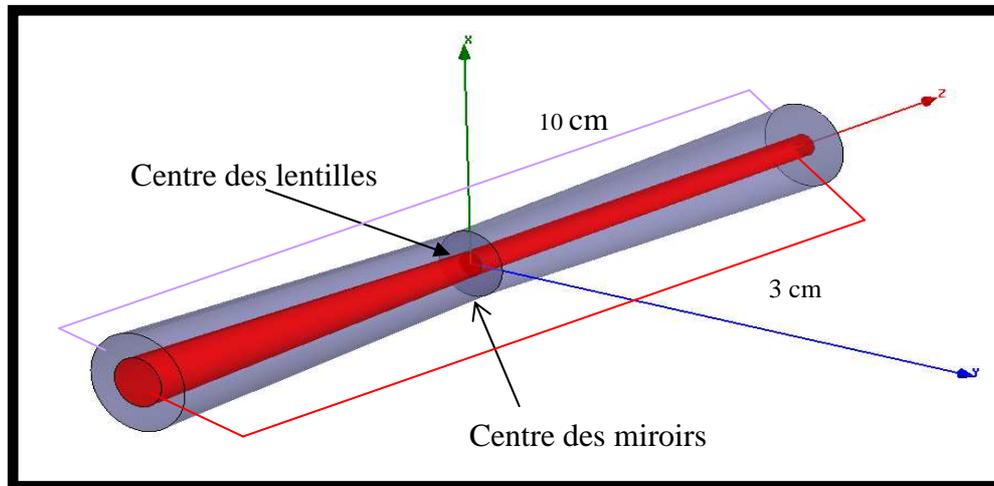


Figure 2. 12 : Propagation du champ térahertz dans le spectromètre 2

2.5 Spectroscopie térahertz résolue en temps

Il existe dans la région millimétrique (micro-onde et infrarouge) des techniques expérimentales permettant de caractériser des matériaux dont l'utilité s'accroît dans ce domaine de fréquence. Parmi ces méthodes, nous citons : les techniques de l'infrarouge classique et les techniques micro-ondes ou submillimétriques. Pour caractériser les matériaux dans l'optique infrarouge, on fait appel à des techniques harmoniques basées sur des dispositifs du type spectromètre à réseau ou à prisme, interféromètre Fabry-Pérot ou de Michelson [12]. Avec ces techniques, la source générant le champ électromagnétique peut être du type corps noir ou mono fréquence ; la détection reposant le plus souvent sur les détecteurs de puissances présentés précédemment : bolomètres [13] et cellules de Golay [14]. Quant aux techniques micro-ondes ou submillimétriques, elles sont de natures diverses : méthode en cavité, méthode utilisant une sonde, méthode utilisant des lignes de transmission ou des guides d'onde et la méthode en espace libre.

La méthode en cavité [15] peut être utilisée pour mesurer la constante diélectrique de matériaux à faibles pertes. Le matériau à caractériser est introduit dans une cavité résonante où sa présence modifie le facteur de qualité de l'instrument de mesure. On extrait les paramètres diélectriques du matériau en analysant les perturbations apportées par l'échantillon. La méthode utilisant une sonde permet d'accéder aux paramètres diélectriques en étudiant le coefficient de réflexion introduit par le matériau à caractériser. Celui-ci est

accessible par l'intermédiaire d'un capteur (ligne de transmission par exemple) directement en contact avec l'échantillon à mesurer [16].

Avec les méthodes basées sur des lignes de transmission [17] ou des guides d'onde [18], la détermination de la constante diélectrique ne peut être effectuée de façon simple qu'aux fréquences pour lesquelles seul le mode fondamental se propage. On remonte aux paramètres du matériau en analysant, à l'aide d'un analyseur vectoriel de réseau, le signal transmis et réfléchi par la ligne de transmission.

La méthode en espace libre, basée sur l'utilisation d'impulsions électromagnétiques ultra brèves que nous utilisons, est aussi désignée par spectroscopie térahertz résolue en temps (THz-TDS). La THz-TDS permet de caractériser électriquement aux fréquences térahertz et sans contact des matériaux (solides, liquides ou gazeux) ou des dispositifs électroniques. Elle est capable de révéler la structure, le type d'arrangement ou les modes de vibrations d'un édifice moléculaire. De plus, la faible énergie des radiations térahertz (non ionisant) est très appréciable pour l'étude de cellules biologiques.

2.5.1 Montage expérimental

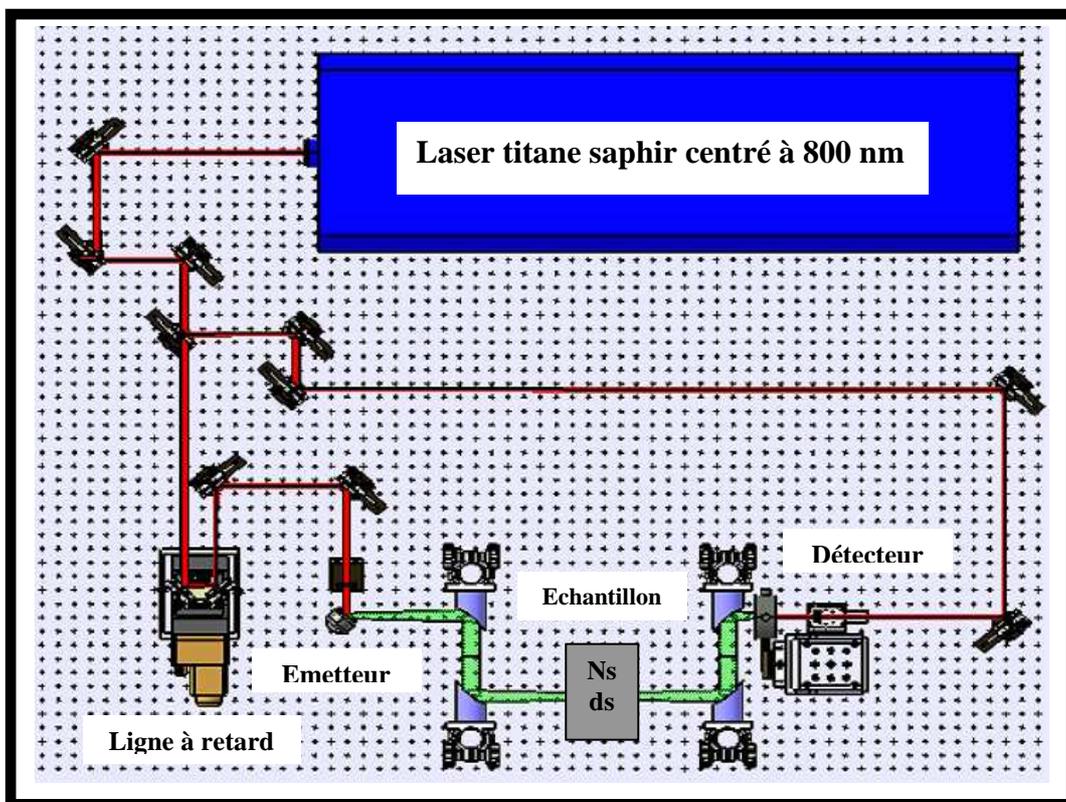


Figure 2. 13 : Caractérisation d'un échantillon par THz-TDS en transmission

Le principe expérimental de spectroscopie térahertz est le même, quel que soit le spectromètre utilisé. La [figure 2.13](#) ci-dessus présente le dispositif expérimental permettant de caractériser un échantillon par spectroscopie térahertz. La technique de spectroscopie décrite ici est une technique temporelle, les matériaux étant sondés en transmission par une impulsion térahertz au spectre très large se propageant en espace libre.

La [figure 2.14](#) présente les spectres térahertz dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel de deux impulsions térahertz obtenues avec le spectromètre de Prague. Les mesures présentées sont celles du courant moyen dans les photodiodes qui est proportionnel au champ térahertz incident dans le ZnTe. L'amplitude crête de l'intensité mesurée équivaut typiquement à un courant moyen de 9,28 nA et 10,61 nA respectivement pour un spectromètre ouvert et un spectromètre fermé. Dans les deux cas, la largeur à mi-hauteur du pic principal est estimée à 0,4 ps. La fenêtre temporelle d'acquisition a été fixée à 12 ps mais elle demeure variable et permet d'affiner la résolution lorsqu'on passe dans le domaine fréquentiel car la résolution fréquentielle $\Delta R = 1/T$ dépend de la largeur temporelle T de la fenêtre de mesure. L'impulsion mesurée lorsque le spectromètre est ouvert comporte plusieurs oscillations après le pic principal ; elles reflètent la présence de la vapeur d'eau. Les spectres fréquentiels montrent qu'on obtient une bande térahertz utile évaluée à 3 THz. La phase du signal térahertz rayonné est extraite par transformée de Fourier et mesurée en radians. Elle est redressée numériquement afin de la linéaires car elle présente des sauts de phase de $2n\pi$ à l'issue du calcul de la transformée de Fourier.

Une fois le fonctionnement du spectromètre optimisé, il est important de s'affranchir des perturbations extérieures pouvant affecter la validité des résultats. La principale source d'erreur provient de la présence des raies d'absorption de la vapeur d'eau dans le domaine térahertz. Pour mettre en relief ces raies d'absorption, nous avons tracé les transformés de Fourier des impulsions térahertz de la [figure 2.14](#). La première est réalisée avec un spectromètre ouvert (présence de la vapeur d'eau), la deuxième avec un spectromètre fermé dans lequel on a fait le « vide ». A travers les résultats obtenus, on distingue assez facilement les raies d'absorption de la vapeur d'eau aux fréquences térahertz suivantes : 0,543 THz, 0,757 THz, 1,006 THz, 1,175 THz, 1,425 THz, et la plus significative à 1,674 THz. Ces valeurs sont en accord avec celles répertoriées dans la référence [19]. Lorsqu'on ne dispose pas de moyens technologiques permettant de faire le vide dans la chambre de mesure du spectromètre, on peut limiter l'influence de la vapeur d'eau de deux manières différentes. On diminue la distance de propagation du champ térahertz, c'est-à-dire qu'on réduit la distance

entre l'émetteur et le détecteur ou qu'on travaille dans un environnement confiné ayant un faible taux d'humidité.

La détermination des paramètres matériaux d'un échantillon peut commencer dès que le spectromètre est calibré. Dans un premier temps, on mesure dans le domaine temporel, l'impulsion électromagnétique se propageant entre les antennes en absence de substrat $E_{THz-r}(z,t)$ et, ensuite l'impulsion térahertz en présence du substrat à caractériser $E_{THz-s}(z,t)$. On extrait les paramètres diélectriques du matériau (substrat) en analysant sa fonction de transfert complexe $T(\omega)$, qui contient l'information apportée par la perturbation $E_{THz-s}(z,t)$.

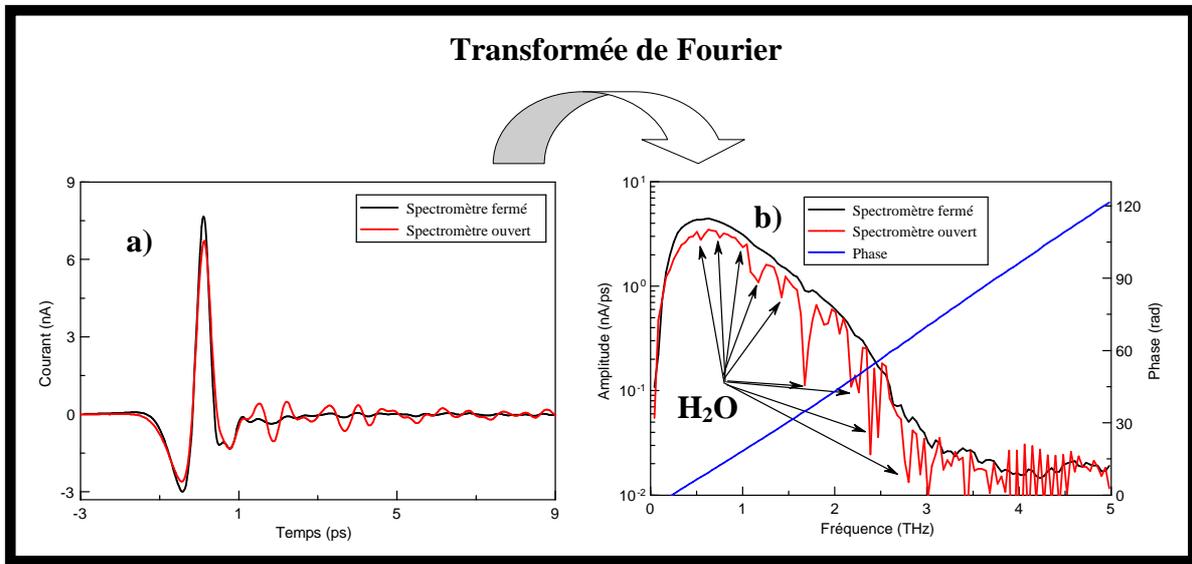


Figure 2. 14 : a) Impulsions térahertz mesurées dans le domaine temporel. b) Spectres fréquentiels donnés par les impulsions temporelles

2.5.2 Principe de la THz-TDS.

Après les mesures de $E_{THz-r}(z,t)$ et $E_{THz-s}(z,t)$, une procédure à l'aide de la transformée de Fourier numérique permet d'obtenir le spectre complexe (module et phase) de chaque impulsion électromagnétique.

$$E_{THz-r}(z, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} E_{THz-r}(z, t) e^{-j\omega t} dt = E_0 e^{i\frac{\omega}{c}z} \quad (2.3)$$

$$E_{THz-s}(z, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} E_{THz-s}(z, t) e^{-j\omega t} dt = E_0 e^{i\frac{\omega N_s(\omega) d_s}{c}} \quad (2.4)$$

L'expression de la fonction de transfert est obtenue dans le domaine fréquentiel térahertz en divisant le spectre obtenu avec le substrat et le spectre obtenu sans le substrat :

$$\tilde{T}_{THz-s}(z, \omega) = \frac{E_{THz-s}(z, \omega)}{E_{THz-r}(z, \omega)} \quad (2.5)$$

Nous allons nous intéresser à deux cas décrits dans la figure 2.15: le cas d'un matériau unique (substrat) et le cas d'une structure à deux matériaux (substrat + film).

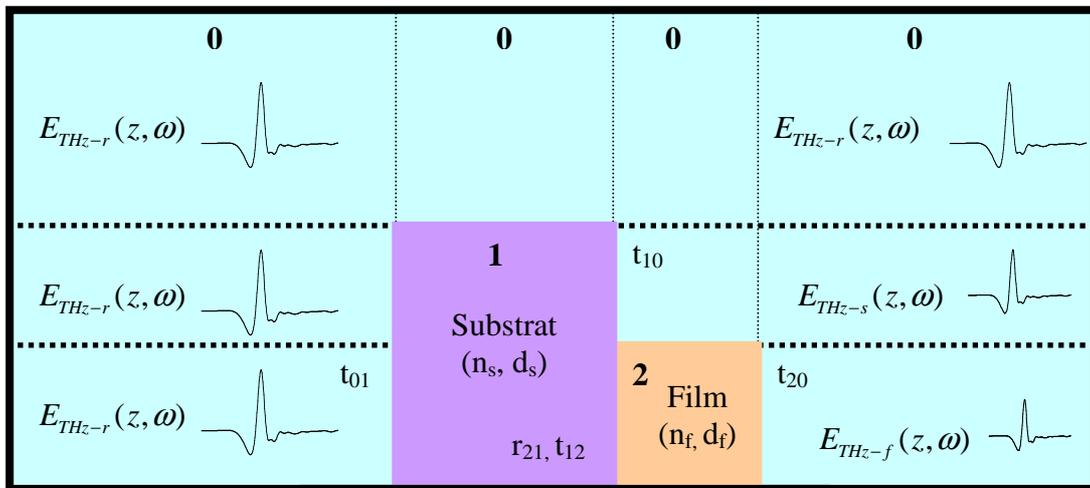


Figure 2. 15 : Mesures d'impulsions térahertz transmises par n milieux.

Les chiffres 0, 1, 2, représentent respectivement le milieu ambiant (air), le substrat et le film. Avant de donner l'expression mathématique de la fonction de transfert complexe dans les deux cas, il convient de considérer quelques hypothèses, tant sur les propriétés du ou des matériaux à caractériser, que sur l'onde électromagnétique térahertz. Le matériau sera supposé homogène, plan à faces parallèles, magnétiquement isotrope, sans charges de surface et il devra avoir une réponse linéaire. Le faisceau térahertz est supposé posséder un front d'onde plan au niveau de l'échantillon. Le matériau à caractériser sera éclairé par le faisceau térahertz avec une incidence normale.

2.5.3 Expression de la fonction de transfert

- **Cas d'un matériau unique**

Le matériau (substrat) d'épaisseur d_s et d'indice n_s est représenté par le milieu 1. Il forme, dans un premier temps, deux interfaces avec un milieu identique (0) : l'air. En tenant compte des coefficients de transmission et de réflexion aux interfaces, définis en fonction des indices complexes des différents milieux, on obtient :

$$t_{01}(\omega) = \frac{2}{1 + N_s(\omega)} \quad (2.6)$$

$$t_{10}(\omega) = \frac{2N_s(\omega)}{1 + N_s(\omega)} \quad (2.7)$$

$$r_{01}(\omega) = \frac{1 - N_s(\omega)}{1 + N_s(\omega)} \quad (2.8)$$

La fonction de transfert du substrat s'exprime par :

$$T_{THz-s}(d_s, \omega) = \frac{4(n_s + ik_s)}{(1 + n_s + ik_s)^2} e^{-k\omega \frac{d_s}{c}} e^{-i\frac{\omega}{c}(n_s-1)d_s} \sum_{g=0}^{+\infty} (r_{01}^{2g} e^{-2gi\frac{\omega}{c}n_s d_s}) \quad (2.9)$$

Avec $N_s(\omega) = n_s(\omega) + ik_s(\omega)$ l'indice de réfraction complexe du substrat ou $n_s(\omega)$ et $k(\omega)$ sont respectivement sa partie réelle et sa partie imaginaire (coefficient d'extinction). Le

terme $FP_s(\omega) = \sum_{g=0}^{+\infty} (r_{01}^{2g} e^{-2gi\frac{\omega}{c}n_s d_s})$ est la contribution des réflexions multiples (effet Fabry-

Pérot) aux interfaces air-substrat-air dans le cas d'un matériau unique.

- **Cas d'une structure à 2 matériaux**

Dans la [figure 2.15](#), le matériau (film) d'épaisseur d_f et d'indice complexe $N_f(\omega) = n_f(\omega) + ik_f(\omega)$ est représenté par le milieu 2, il est déposé sur le substrat. Pour extraire les paramètres optiques du film qui sera considéré comme une couche mince par la suite, il faut d'abord caractériser le substrat ou simplement connaître son indice de réfraction et son épaisseur. $E_{THz-f}(z, t)$ est l'impulsion temporelle térahertz attribuée au film mais, en

réalité, transmise par la structure à deux matériaux. Dans le domaine fréquentiel, l'expression de la fonction de transfert du film, c'est-à-dire le rapport entre le champ térahertz qui a traversé l'ensemble de la structure et celui qui a traversé le substrat, est donné par :

$$T_{THz-f}(z, \omega) = \frac{E_{THz-f}(z, \omega)}{E_{THz-s}(z, \omega)} \quad (2.10)$$

En prenant en compte les nouveaux coefficients de réflexion aux interfaces

$$t_{12}(\omega) = \frac{2N_s(\omega)}{N_f(\omega) + N_s(\omega)} \quad (2.11)$$

$$t_{20}(\omega) = \frac{2N_f(\omega)}{1 + N_f(\omega)} \quad (2.12)$$

$$r_{20}(\omega) = \frac{N_f(\omega) - 1}{1 + N_f(\omega)} \quad (2.13)$$

$$r_{21}(\omega) = \frac{N_s(\omega) - N_f(\omega)}{N_s(\omega) + N_f(\omega)} \quad (2.14)$$

On trouve l'expression générale de la fonction de transfert du film :

$$T_{THz-f}(d_f, \omega) = \frac{t_{12}t_{20}}{t_{10}} e^{-i\frac{\omega}{c}(N_f-1)d_f} \sum_{g=0}^{+\infty} (r_{20}r_{21})^g e^{-2gi\frac{\omega}{c}N_f d_f} \quad (2.15)$$

Le terme $FP_f(\omega) = \sum_{g=0}^{+\infty} (r_{20}r_{21})^g e^{-2gi\frac{\omega}{c}N_f d_f}$ est la contribution des réflexions multiples (effet

Fabry-Pérot) aux interfaces air-substrat-film-air dans le cas de deux matériaux accolés.

2.5.4 Extraction de la fonction diélectrique.

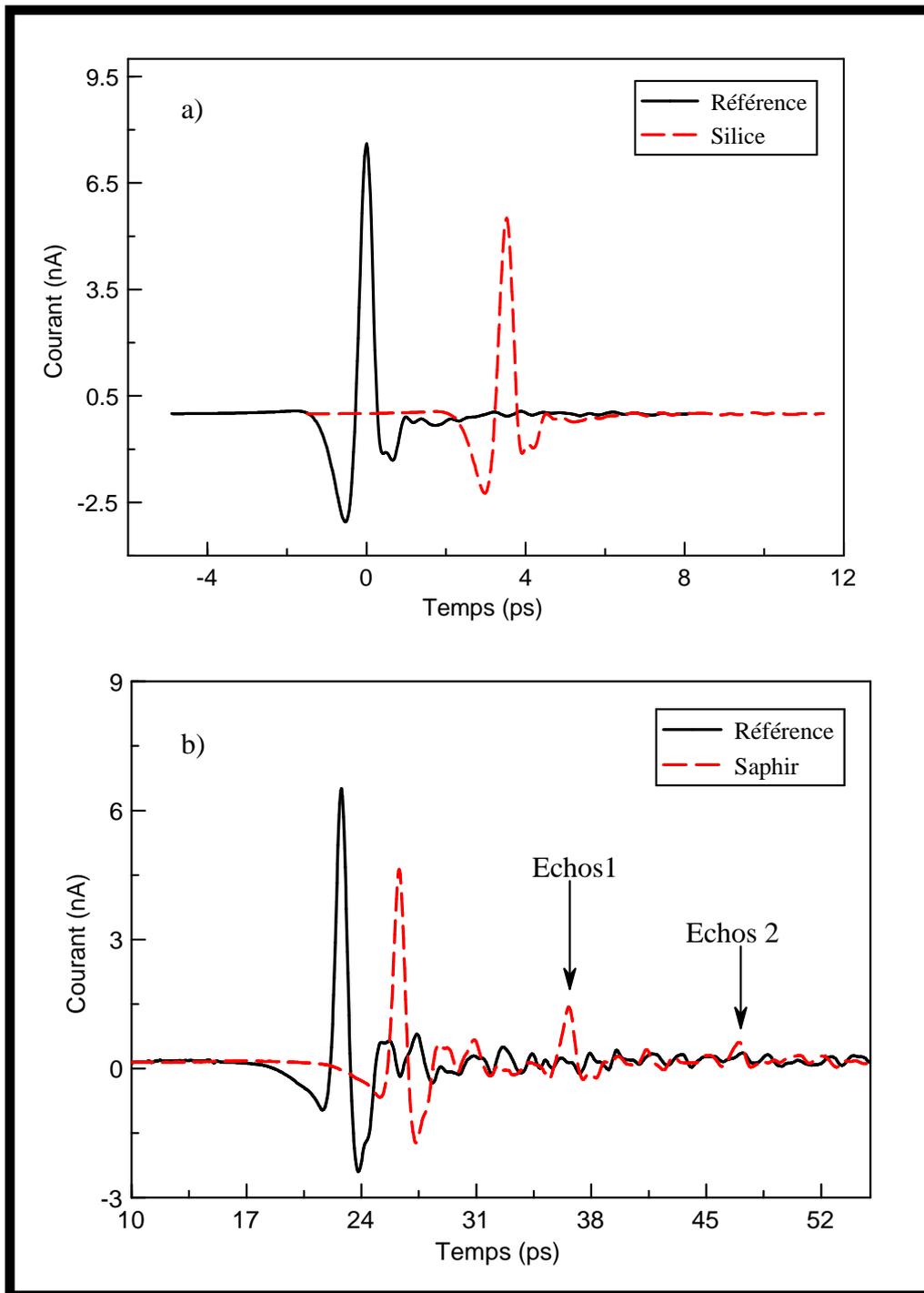


Figure 2. 16 : a) Spectre temporel de référence et spectres transmis par la silice. b) Spectre temporel de référence et spectre transmis par le saphir.

Les formules (2.9) et (2.15) imposent deux cas de figure que l'on décrit dans la [figure 2.16](#) ci-dessus.

Cas 1 : Le spectre, transmis par le matériau ou par l'ensemble des deux matériaux, ne comporte pas d'écho ([figure 2.16 a](#)).

Cas 2 : Il existe des échos dans le spectre transmis par le ou les matériaux (figure 2.17 b)).

Dans les figures 2.16 a) et 2.16 b), nous avons représenté deux expériences permettant d'extraire respectivement, la fonction diélectrique d'un échantillon de SiO₂ (Silice) d'épaisseur 1mm, et celle du Saphir d'épaisseur 0,5mm. Dans le premier cas, le spectre transmis par la silice ne comporte pas d'écho. Dans le deuxième cas, l'impulsion temporelle après avoir traversé le saphir, comporte deux échos (marqués par des flèches) qui sont issus des réflexions aux interfaces air-matériau (effet Fabry-Pérot).

Dans les deux cas, la diminution d'amplitude est due, non seulement aux coefficients de réflexions de Fresnel aux interfaces, mais aussi à l'absorption de l'onde térahertz dans le matériau.

- Etude du cas 1

Dans le cas 1 que nous utilisons couramment pour extraire l'indice d'un matériau unique, par hypothèse, nous avons $FP(\omega) = 1$. L'équation (2.9) donnant la fonction de transfert dans le cas d'un matériau unique (substrat) devient par conséquent :

$$T_{THz-s}(d_s, \omega) = \frac{4(n_s + ik_s)}{(1 + n_s + ik_s)^2} e^{-k_s \omega \frac{d_s}{c}} e^{-i \frac{\omega}{c} (n_s - 1) d_s} \quad (2.16)$$

L'amplitude de la fonction de transfert dépend de l'indice de réfraction $n_s(\omega)$, du coefficient d'extinction $k_s(\omega)$ et du coefficient d'absorption térahertz $\alpha_s(\omega)$ du matériau défini par

$$\alpha_s(\omega) = \frac{\omega k_s(\omega)}{c}.$$

$$|T_{THz-s}(d_s, \omega)| = \frac{2\sqrt{(n_s^2 + k_s^2)}}{[(1 + n_s)^2 + k_s^2]} e^{-k_s \omega \frac{d_s}{c}} \quad (2.17)$$

La phase de la fonction de transfert est définie par :

$$\phi(d_s, \omega) + 2\pi l = \frac{\omega(n_s - 1)d_s}{c} - \arctan\left(\frac{k_s(n_s^2 + k_s^2 - 1)}{n_s(n_s + 1)^2 + k_s^2(n_s + 2)}\right) \quad (2.18)$$

La phase est surtout fonction de l'indice de réfraction, et elle met en évidence le décalage temporel $\Delta t = \frac{(n_s - 1)d_s}{c}$ entre le spectre de référence et le spectre de l'échantillon. Le terme en arctan dans l'expression de la phase, décrit le changement de phase aux interfaces. Après avoir trouvé expérimentalement la variation de la fonction de transfert en fonction de la fréquence térahertz, l'extraction des paramètres optiques $n_s(\omega)$ et $k_s(\omega)$ se fait en résolvant numériquement les équations (2.17) et (2.18) [20, 21].

- Etude du cas 2

Le cas 2 est généralement exploité pour extraire la fonction diélectrique d'un film ou d'une couche mince. Comme l'impulsion transmise par le matériau présente trois échos issus des réflexions aux interfaces air-matériau, le terme $FP(\omega)$ est différent de 1.

$$\sum_{g=0}^{+\infty} (r_{20}r_{21})^g e^{-2gi\frac{\omega}{c}N_f d_f} = \frac{1}{1 + r_{20}r_{21}e^{-2i\frac{\omega}{c}N_f d_f}} \quad (2.19)$$

La fonction de transfert devient, en prenant en compte d_{st} , l'épaisseur totale de l'ensemble de la structure (substrat + film) :

$$\tilde{T}_{THz-f}(d_f, \omega) = \frac{2N_f(N_s + 1)\exp\left[i\omega(N_f - 1)\frac{d_f}{c}\right] * \exp\left[i\omega(N_s - 1)\frac{(d_{st} - d_f)}{c}\right]}{(1 + N_f)(N_f + N_s) + (1 - N_f)(N_f - N_s)\exp\left[2i\omega N_f \frac{d_f}{c}\right]} \quad (2.20)$$

Pour extraire la fonction diélectrique du film avec le modèle développé, les hypothèses suivantes sont à prendre en compte :

$$\frac{N_f d_f}{c} \ll 1 \quad (2.21)$$

On effectue un développement limité à l'ordre trois de l'expression $\exp\left[i\omega N_f d_f / c\right]$ contenue dans le dénominateur :

$$\exp\left[i\omega N_f d_f / c\right] = 1 + i\frac{\omega}{c}N_f d_f - \left(\frac{\omega}{c}N_f d_f\right)^2 + \dots \quad (2.22)$$

Dans le cas qui nous intéresse, les films minces (ferroélectriques) ont un indice supérieur à l'indice du substrat.

$$N_f \gg N_s \quad (2.23)$$

Le cas général du traitement de la fonction de transfert prend en compte le film mince avec échos incorporés. Des formules (2.20), (2.21) et (2.22), on tire l'expression de la fonction diélectrique du film :

$$N_f^2(\omega) = \frac{ic(1+N_s)}{\omega d_f} \left[\frac{1}{T_{THz-f}(d_f, \omega)} \frac{\exp\left[i\omega(N_s-1)(d_{st}-d_f)/c\right]}{1+i\omega d_f/c} - 1 \right] - N_s \quad (2.24)$$

Le cas 2 peut aussi se ramener au cas 1 et permettre ainsi de simplifier l'expression analytique de la fonction de transfert. La technique consiste à fenêtrer l'intervalle temporel lors de l'acquisition du signal térahertz. Cette opération a pour but de supprimer les échos, mais aussi de diminuer la durée d'une série de mesures, puisque seule l'impulsion directement transmise sera mesurée et exploitée. Les aspects suivants : bruit du laser, reproductibilités de résultats, épaisseur de l'échantillon ou la méthode d'extraction peuvent affecter significativement la réponse diélectrique d'un matériau. En fonction de la nature et des spécificités de l'échantillon étudié, nous exposerons les sources d'erreurs et leurs impacts sur la réponse du matériau dans le domaine térahertz.

2.6 Spectroscopie térahertz en réflexion

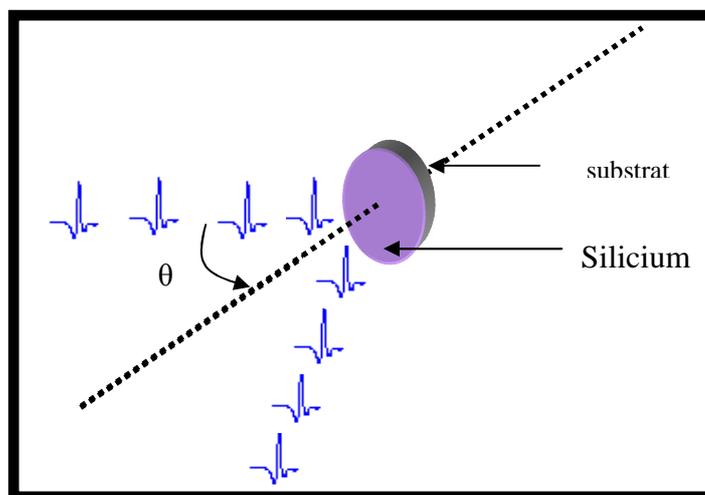


Figure 2. 17 : Spectroscopie térahertz en réflexion.

L'extraction des paramètres diélectriques dans une configuration en réflexion [22] (figure 2.17) est quasiment identique à l'étude en transmission. Dans ce nouveau cas, la première difficulté consiste à prendre en compte minutieusement l'angle d'incidence du faisceau térahertz. La fonction de transfert $R(\omega)$ est le rapport entre le champ réfléchi par le substrat $E_{THz-s}^r(z, \omega)$ et le champ réfléchi sans substrat $E_{THz-r}^r(z, \omega)$.

$$R_{THz-s}(z, \omega) = \frac{E_{THz-s}^r(z, \omega)}{E_{THz-r}^r(z, \omega)} \quad (2.25)$$

La seconde difficulté se situe au niveau du choix du porte échantillon (matériau ou miroir) sur lequel le champ térahertz se réfléchit et aboutit à la mesure de $E_{THz-r}^r(z, \omega)$. On dispose soit d'un miroir parfait, soit d'un matériau dont les propriétés sont connues dans le domaine térahertz (exemple : le silicium). Lorsque le faisceau térahertz est polarisé horizontalement, les coefficients de transmission et de réflexion aux interfaces deviennent :

$$r_{12}(\omega) = \frac{\cos \theta - \sqrt{N_2^2(\omega) - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{N_2^2(\omega) - \sin^2 \theta}} \quad (2.26)$$

$$r_{23}(\omega) = \frac{\sqrt{N_2^2(\omega) - \sin^2 \theta} - \sqrt{N_s^2(\omega) - \sin^2 \theta}}{\sqrt{N_2^2(\omega) - \sin^2 \theta} + \sqrt{N_s^2(\omega) - \sin^2 \theta}} \quad (2.27)$$

θ est l'angle d'incidence du faisceau térahertz. Comme dans le cas de l'analyse en transmission, on accède expérimentalement à $r_{23}(\omega)$. Le calcul théorique permet par la suite de trouver l'indice complexe du matériau (substrat). Les chiffres 2 et 3 renvoient respectivement au silicium et au substrat.

$$N_s = \frac{\sqrt{(1 - r_{23}(\omega))^2 N_s^2(\omega) + 4r_{23}(\omega) \sin^2 \theta}}{r_{23}(\omega)} \quad (2.28)$$

2.7 Relation entre les paramètres diélectriques dans un matériau.

Connaissant l'indice complexe du matériau $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ avec $n(\omega)$ et $k(\omega)$ indice optique du matériau et coefficient d'extinction, on peut, en employant les relations ci-dessous trouver les autres paramètres en fonction de la fréquence.

- Le coefficient d'absorption est défini par :

$$\alpha_a = \frac{4\pi\kappa(\omega)\omega}{c} \quad (2.29)$$

- La permittivité complexe est égale au carré de l'indice complexe :

$$N^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) + 2in(\omega)k(\omega) \quad (2.30)$$

* Partie réelle de la permittivité :

$$\varepsilon'(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad (2.31)$$

* Partie imaginaire de la permittivité :

$$\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (2.32)$$

Comme la réponse diélectrique du matériau est déduite d'un processus physique et causal, les mesures de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité sont par conséquent, dépendantes. Cette dépendance s'exprime à travers la relation de Kramers-Kronigs [23] :

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.33)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

- La conductivité est aussi une grandeur complexe $\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$ dont les parties réelles et imaginaires sont liées à la permittivité par :

$$\sigma'(\omega) = 2\pi\nu\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) \quad (2.34)$$

$$\sigma''(\omega) = 2\pi\nu\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) \quad (2.35)$$

Lors de la caractérisation d'un matériau aux fréquences térahertz, après avoir analysé la perturbation apportée par le champ térahertz, les relations entre les paramètres diélectriques

que nous venons d'énoncer seront utilisées pour extraire le comportement du matériau aux fréquences térahertz.

2.8 Sources d'erreurs

Les incertitudes concernant la détermination des paramètres optiques des matériaux peuvent avoir des origines diverses.

-Incertain due à la reproductibilité des résultats.

Une mesure de spectroscopie THz, nécessite l'acquisition de deux traces temporelles de l'impulsion térahertz : la première sans échantillon, la seconde en présence de l'échantillon à caractériser. Cet impératif implique une parfaite reproductibilité de l'expérience, tant du point de vue de l'émission, que de la réception et du système de mesure. Afin d'évaluer cette erreur sur la détermination des paramètres d'un échantillon, nous avons réalisé une étude concernant la reproductibilité de la mesure des impulsions térahertz transmises par différents échantillons de Saphir. La [figure 3.13](#) montre les modules des spectres mesurés avec un même spectromètre sur trois échantillons de Saphir. Les résultats temporels (valeur de l'amplitude) concernant les échantillons du saphir 2 et du saphir 3 ont été divisés respectivement par 1,5 et par 2 pour une meilleure lisibilité. L'amplitude des trois échantillons est identique que ce soit dans le domaine temporel ou dans le domaine fréquentiel. De plus, l'élargissement spectral est constant pour les trois mesures. La comparaison des trois spectres montre la bonne évaluation de la reproductibilité de la mesure.

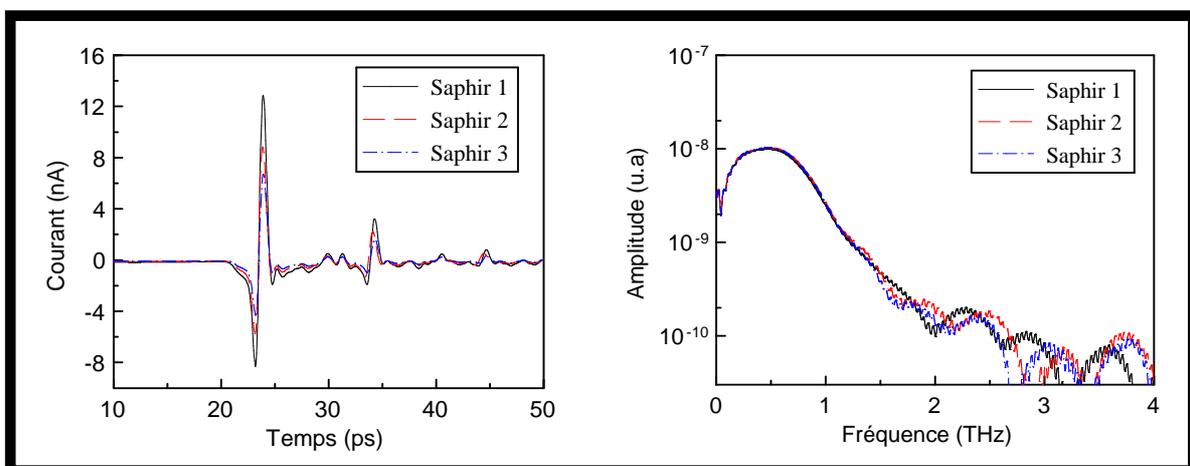


Figure 2.18 : Impulsions térahertz générées par trois saphir d'épaisseur 0.5 mm.

- Incertitude due à l'épaisseur de l'échantillon :

Une source d'erreur sur la détermination des paramètres optiques d'un échantillon est la connaissance de son épaisseur. En effet, l'épaisseur entre directement en compte dans le calcul de la fonction de transfert complexe, en plus de l'indice de réfraction et de la fonction diélectrique complexe, qui sont les paramètres recherchés. Nous avons vu que l'expression de la fonction de transfert peut, dans une première approximation, être exprimée en un terme de phase et un autre d'amplitude. Cette approximation peut nous permettre de déterminer l'ordre de grandeur de l'incertitude et de mettre en évidence l'influence des différents paramètres. Ainsi, à partir de l'expression du décalage temporel entre le spectre de référence et le spectre de l'échantillon, il est possible d'exprimer l'erreur relative induite sur l'indice de réfraction par celle sur l'appréciation de l'épaisseur de l'échantillon :

$$\frac{\Delta n}{n-1} = \frac{\Delta d}{d} \quad (2.36)$$

La détermination de l'épaisseur s'effectue dans la plupart des cas à l'aide d'un « Palmer », dont la précision est de 10 μm , soit, pour des épaisseurs de quelques centaines de μm , une incertitude non négligeable de quelques pour-cent sur l'épaisseur de l'échantillon et donc sur la détermination du coefficient d'absorption ainsi que sur celle de l'indice de réfraction.

Incertainitude due au procédé d'extraction des résultats

L'extraction des paramètres matériaux, à partir des spectres des impulsions précédemment mesurées, suppose l'épaisseur de l'échantillon connue et constante sur toute la surface testée. Pour des échantillons de quelques centaines de micromètres d'épaisseur, une erreur de l'ordre de 1% est tout à fait envisageable. Afin de vérifier la parfaite reproductibilité de la procédure d'extraction des paramètres diélectriques, à partir de la fonction de transfert de l'échantillon, nous avons effectué plusieurs extractions sur des séries d'expériences différentes. Le traitement de la fonction de transfert peut induire des erreurs au niveau de l'approximation du terme de Fabry-Pérot. Pour des échantillons uniques et homogènes, nous supposons que le terme Fabry-Pérot est égal à 1. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas d'échantillons épais, pour lesquels l'analyse n'est réalisée que sur l'impulsion directement transmise, et dans le cas d'échantillons dont l'indice de réfraction est faible. Pour des couches minces, on limite les sources d'erreurs car nous appliquons un développement à l'ordre 3 de la fonction de transfert. La [figure 2.19](#) montre la variation de l'indice des saphirs précédents

en fonction de la fréquence. Ce résultat montre que l'incertitude engendrée par la procédure d'extraction peut sans aucun doute être négligée par rapport aux autres sources d'erreurs.

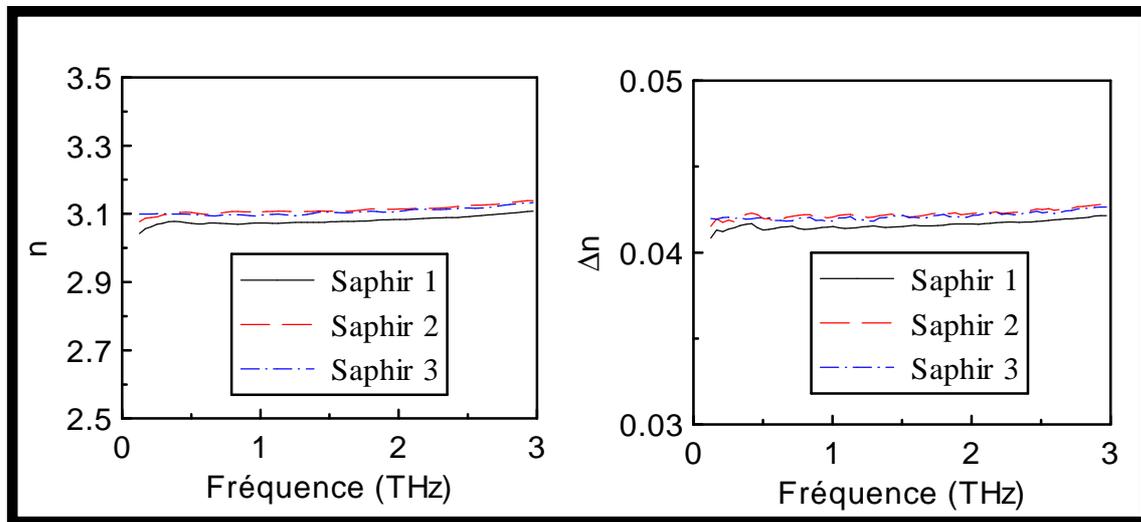


Figure 2. 19 : Variation des indices (figure de gauche) et des erreurs (figure de droite) de trois échantillons de Saphir en fonction de la fréquence térahertz.

L'erreur totale engendrée sur les paramètres optiques des matériaux est, dans le cas général, difficile à évaluer, d'autant qu'elle dépend de la fréquence et peut avoir plusieurs origines hormis celles traitées précédemment. En effet, pour avoir une précision exacte des résultats, il faudrait prendre en compte les sources d'erreurs provenant des appareils électroniques utiles au banc de spectroscopie térahertz, les caractéristiques de l'échantillon, la forme du faisceau térahertz (planéité de l'onde) et les incertitudes propres à l'expérimentateur.

2.9 Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux spectromètres térahertz et à la technique expérimentale permettant de déterminer les paramètres optiques d'un échantillon dans le domaine térahertz. Les divers spectromètres utilisés ont été présentés en mettant en avant les éléments passifs (miroirs et lentilles) permettant de guider et de propager le champ térahertz en atténuant les pertes et la divergence. L'emploi d'un dispositif possédant quatre miroirs paraboliques de focale f donne un point focal dont le diamètre est estimé à 6 mm. L'utilisation conjointe de lentilles et de miroirs paraboliques permet de réduire considérablement le diamètre du waist de 6 mm à 2 mm. L'étude métrologique pour chaque fréquence montre que les dimensions du

diamètre du point focal diminuent lorsque la fréquence augmente. Pour des expériences de spectroscopie (caractérisation de matériaux), un waist estimé à 6 mm est compatible avec les dimensions des échantillons étudiés. Travailler avec un waist de diamètre inférieur ou égal à 2 mm est utile pour mener à bien des expériences d'imagerie térahertz.

La technique expérimentale, dite spectroscopie térahertz résolue en temps (THz-TDS) a été décrite de manière conjointe avec le traitement théorique de la fonction de transfert donnée par un matériau. L'expression mathématique de la réponse diélectrique complexe d'un matériau, dans le domaine térahertz, à partir de la fonction de transfert a été obtenue pour un matériau massif et pour un matériau en couche mince. La prise en compte des principales sources d'erreurs (dispositif expérimental, épaisseurs des matériaux et traitement théorique de la fonction de transfert) permet de négliger les incertitudes sur les résultats finaux.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] J. P. Perez, *Optique – Fondements et Applications*, Masson (Paris), (2004).
- [2] D. Grischkowsky, S. Keiding, M. van Exter, and C. Fattinger, Farinfrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors, *JOSA B* **7**, 2006 (1990).
- [3] J. V. Rudd, D. Mittleman, *J. Opt. Soc. Am.* **B19**, 319 (2002)
- [4] P. U. Jepsen, R. H. Jacobsen, S. R Keiding, *J. Opt. Soc. Am.* **B13**, 2424 (1996)
- [5] C. Winnewisser, F. Lewen, H. Helm, *Appl. Phys. A.* **66**, 593 (1998)
- [6] <http://www.mtinstruments.com>
- [7] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th ed., Cambridge University Press, Cambridge, p.200, (1999).
- [8] D.H. Auston, A.M. Johnson, P.R. Smith, and J.C. Bean, Picosecond optoelectronic detection, sampling, and correlation measurements in amorphous semiconductors, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 371 (1980).
- [9] Kolner, Bloom, Electro-optic sampling with picosecond resolution, *Electron. Lett.* **19**, 574 (1983).
- [10] A. Dobroiu, M. Yamashita, Y. Ohshima, Y. Morita, C. Otani, and K. Kawase, “Terahertz imaging system based on a backward-wave oscillator,” *Appl. Opt.* **43**, 5637–5646 (2004).
- [11] Yasui, Takeshi; Sawanaka, Ken-ichi; Ihara, Atsushi; Abraham, Emmanuel; Hashimoto, Mamoru; Araki, Tsutomu, “Real-time terahertz color scanner for moving objects.” *Optics Express*, Vol. **16** Issue 2, pp.1208-1221 (2008)
- [12] J. Houghton, S.D. Smith, *Infra-red physics*, Oxford University Press (1966).

- [13] M.J.GOLAY, A Pneumatic infrared detector, *Rev. Sci. Inst*, **18**, N°5, 357-362, (1947).
- [14] A. El Fatimy et al. Terahertz detection by GaN/AlGaIn transistors. *Electron. Lett.* **42**, 1342 (2006)
- [15] A. Parkash, J.K. Vaid, A. Mansingh, Measurements of dielectric parameters at microwave frequencies by cavity perturbation techniques, *IEEE TMTT* **27**, 791 (1979).
- [16] D. Fioretto, A. Marini, G. Onori, L. Palmieri, A. Santucci, G. Socino, L. Verdini, Study of aggregation in water-n-butoxyethanol solutions by dielectric relaxations measurements, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 583 (1992).
- [17] O. Tantot, M. Chatard-Moulin, P. Guillon, Caractérisation microonde de milieux diélectriques multicouches, 4èmes Journées de Caractérisation Microonde et Matériaux, Chambéry, avril (1996).
- [18] B. Fléchet, R. Salik, G. angénieux, G. Passemard, Caractérisation microondes de couches minces isolantes pour circuits électroniques rapides, 4èmes Journées de Caractérisation Microonde et Matériaux, Chambéry, avril (1996).
- [19] M. van Exter, C. Fattinger, and D. Grischkowsky, Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor, *Opt. Lett.* **14**, 1128 (1989).
- [20] J. Petzel, P. Kuzel, I. Rychetsky, A. Pashkin and T. Ostapchuk. Dielectric Response of soft Modes in Ferroelectric Thin Films. *Ferroelectrics* **288**, 169 – 185 (2003).
- [21] L. Duvillaret, F. Garet, and J.L. Coutaz, “A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time domain spectroscopy”. *IEEE JSTQE* **2**, p. 739, (1996).
- [22] A. Pashkin, M. Kempa, H. Němec, F. Kadlec, and P. Kužel. “Phase-sensitive time-domain terahertz reflection spectroscopy”. *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 4711–4717 (2003).
- [23] H.A. Kramers, La diffusion de la lumière par les atomes, *Atti Cong. Intern. Fisica*, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como, vol. **2**, p. 545-557 (1927)

[24] R. de L. Kronig, On the theory of the dispersion of X-rays, J. Opt. Soc. Am. vol. **12**, p. 547-557 (1926)

**CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES MATERIAUX
FERROELECTRIQUES**

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons caractériser, dans le domaine térahertz les matériaux à changement de phase principalement les matériaux ferroélectriques. L'étude du comportement des matériaux ferroélectriques a réellement débuté dans les années 1940 [1] mais certains de ces matériaux étaient déjà connus quelques décennies auparavant : le sel de Rochelle en 1921 [2] et le phosphate de potassium [3] en 1935 sont deux exemples qui ont été très étudiés. Aujourd'hui les matériaux ferroélectriques aiguisent toujours la curiosité des chercheurs, particulièrement sous forme de couches minces. Nous ne présenterons, dans ce travail, que des travaux réalisés, uniquement sur des matériaux ferroélectriques sous forme de couches minces.

Dans une première partie, (divisée en plusieurs points) nous aborderons quelques aspects fondamentaux de la ferroélectricité. Nous présenterons ensuite les principales propriétés des matériaux ferroélectriques : le titanate de baryum (BaTiO_3) et les dérivées obtenus par ajout de strontium, le titanate de baryum strontium (BaSrTiO_3). Nous analyserons théoriquement les principaux modèles utilisés pour décrire le comportement de la fonction diélectrique complexe de ces matériaux.

Dans une seconde partie, nous montrerons les propriétés de ces composés déduites de leur caractérisation par spectroscopie térahertz résolue en temps. L'importance des modes de phonons mous caractéristiques de cette famille de matériaux et leurs conséquences sur les niveaux de perte seront mises en évidence. Parallèlement à cette démarche, les résultats obtenus par spectroscopie Raman sur le titanate de baryum, seront comparés aux résultats précédents. Nous clôturerons par un récapitulatif des résultats obtenus.

3.2 Généralités sur les matériaux ferroélectriques

Les composés cristallisant sous la forme perovskite ont une formule chimique qui se présente sous la forme générale ABO_3 . Cette structure peut être décrite comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets. Les cations A^{m+} forment des sites dodécaédriques et les cations B^{p+} forment des sites octaédriques comme nous le verrons avec la structure cubique du titanate de baryum. Les matériaux perovskites constituent une vaste famille de composés auquel appartient le sous-groupe des matériaux ferroélectriques.

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par leur faculté de posséder un moment dipolaire permanent en absence de champ électrique extérieur. Ce moment dipolaire résulte

du décalage entre le barycentre des charges négatives et le barycentre des charges positives. Dès lors, cette dissymétrie spatiale de charges entraîne que les groupes d'espaces compatibles avec des matériaux ferroélectriques seront forcément non-centrosymétriques. Le moment dipolaire permanent disparaît au-dessus d'une certaine température, appelée température de Curie T_c . au-dessus de cette température, le matériau est dans un état paraélectrique. Les matériaux ferroélectriques sont en général classés suivant la nature de la transition subie lors du passage de l'état paraélectrique à l'état ferroélectrique : la transition est soit, de type ordre-désordre, soit de type displacive [4, 5, 6]. Le lecteur curieux pourra se référer à l'ouvrage de Strukov et Levanyuk [7] relatant des transitions de phase et autres phénomènes dans les cristaux ferroélectriques.

Dans un cristal ferroélectrique, il existe plusieurs états stables, énergétiquement équivalents. A une maille (dans un état donné), correspond un moment dipolaire de module et d'orientation donnée. L'ensemble des mailles jointives dans le même état forme une région appelée domaine qui possède ainsi une polarisation bien définie. En l'absence de champ électrique ou de contraintes extérieures, la répartition des domaines est statistiquement aléatoire. Cette configuration stable correspond à un minimum de l'énergie libre totale E_T du cristal [8] :

$$E_T = E_{elast} + E_{elect} + E_{mur} + E_{surf} \quad (3.1)$$

où E_{elast} , E_{elect} , E_{mur} , E_{surf} sont respectivement les énergies élastiques et électriques du cristal, l'énergie des murs de domaine (parois séparant les domaines entre eux) et l'énergie de surface du matériau macroscopique.

Généralement, lors de la synthèse du matériau (effectuée en absence de contraintes mécaniques ou électriques), la répartition des domaines est telle que la résultante macroscopique de la polarisation du matériau est nulle. Par contre, il est possible de polariser le matériau en lui appliquant un champ électrique. L'évolution de la polarisation, en fonction du champ électrique appliqué, suit un cycle d'hystérésis (figure 3.1). Ce cycle est généralement obtenu en utilisant un montage expérimental de Sawyer-Tower [7].

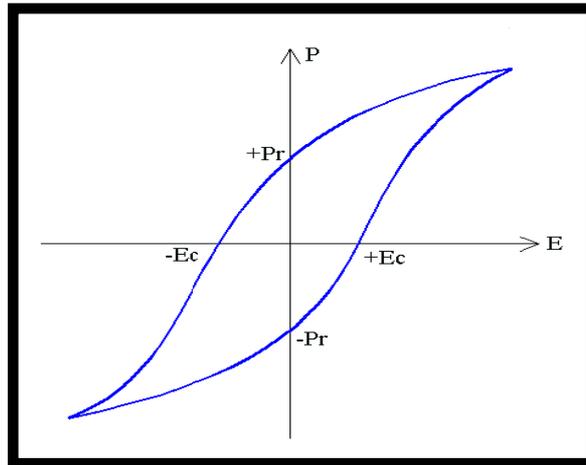


Figure 3. 1: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

E_c et Pr sont respectivement le champ coercitif et la polarisation rémanente du matériau.

Il est d'usage de caractériser les matériaux ferroélectriques par leur champ coercitif (E_c) c'est-à-dire la valeur du champ électrique qui permet d'annuler la polarisation du matériau, et par leur polarisation rémanente (Pr) qui est la valeur de la polarisation à champ nul.

Nous allons maintenant présenter les deux matériaux ferroélectriques qui sont au centre de ce chapitre : le titanate de baryum ($BaTiO_3$) et le titanate de baryum strontium dit BST.

3.2.1 Présentation du $BaTiO_3$

Depuis la fin du XIX^{ème} siècle, on connaît le titanate de baryum grâce aux travaux de Bourgeois [9] mais certaines de ses principales propriétés n'ont été mises en évidence ou confirmées que plus tard. En effet, sa forte permittivité à température ambiante a été révélée [10] au début des années 1940 par Wul et Goldman en ex-URSS et ses propriétés ferroélectriques ont été confirmées par Von Hippell [11]. Le $BaTiO_3$ est le matériau ferroélectrique le plus étudié ; en plus d'être pratiquement à la base de toutes les applications propres à la ferroélectricité.

Le composé $BaTiO_3$ possède une structure de type perovskite ABO_3 , dont la phase prototype est de symétrie cubique : les cations Ti^{4+} , de petite taille, occupent le centre de la maille unitaire, les cations Ba^{2+} , nettement plus gros, sont situés aux sommets du cube et les anions O^{2-} sont au centre des faces. Les ions titane se trouvent ainsi dans un environnement

octaédrique formé par les ions oxygène (figure 3.2 à droite). Cette structure correspond à la phase dite haute température, dont la maille unitaire possède un centre de symétrie, ce qui interdit toute polarisation spontanée. La structure de gauche dans la figure 3.2 présente le titanate de baryum dans sa structure paraélectrique.

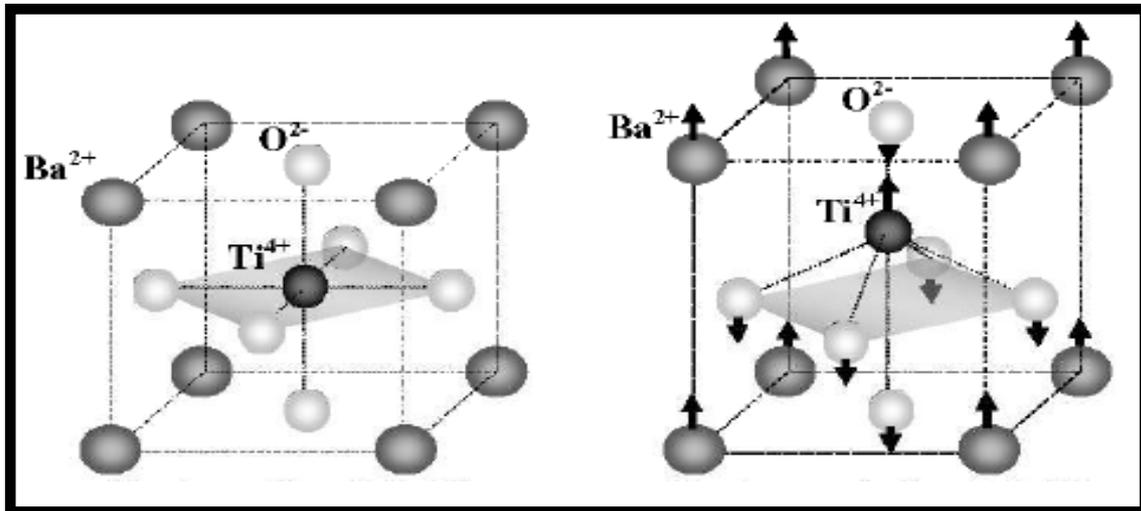


Figure 3. 2 : Structure cubique du BaTiO_3 ($T < 134^\circ\text{C}$, ferroélectrique à droite) et ($T > 134^\circ\text{C}$, paraélectrique à gauche)

Le composé BaTiO_3 possède trois transitions de phase : cubique-quadratique [6], quadratique orthorhombique [7] et orthorhombique-rhomboédrique. Nous avons représenté sur la figure 3.3 les transitions de phases successives du titanate de baryum. Concernant la phase orthorhombique, celle-ci est représentée en traits pleins et la phase monoclinique est représentée en pointillés. Les températures de transition sont respectivement 135°C [1], 5°C [12, 13] et -90°C [12, 13].

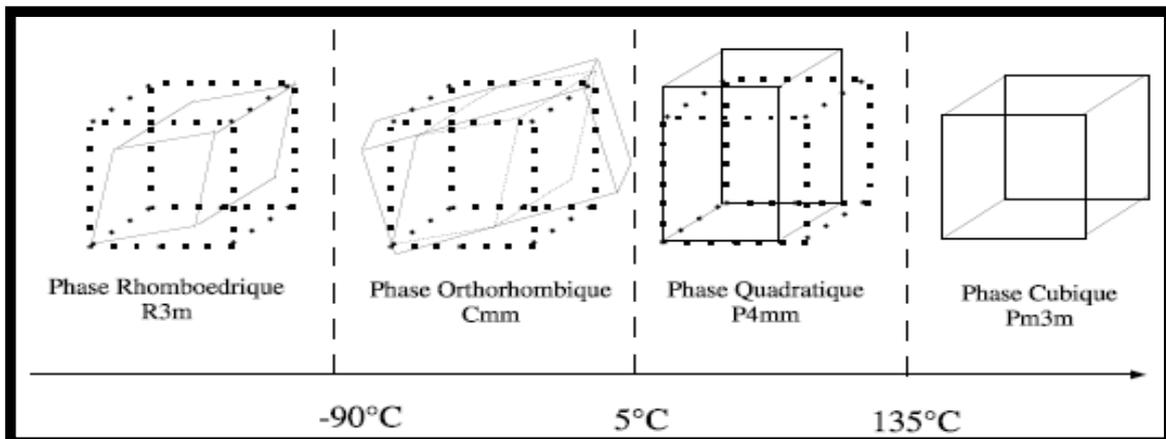


Figure 3. 3 : Transitions de phases successives du BaTiO_3

Au-dessus de 135°C (température de Curie : T_C) et dans des conditions normales de pression, le titanate de baryum se présente sous la forme d'une maille perovskite idéale de paramètre de maille $a = 0.4031 \text{ nm}$ [14]. Les ions oxygènes décrivent un octaèdre dont le centre est l'ion titane. Le moment dipolaire de la maille de BaTiO_3 , dans l'état cubique, est donc nul. Sous la température de Curie, la structure cristalline du matériau change pour devenir quadratique. La transition de phase est de type displacive : les ions se déplacent dans la maille entraînant un changement de volume de celle-ci. Dans une première approximation, seul l'ion titane se déplace selon l'une des directions $[100]$, $[010]$ ou $[001]$ de la maille cubique si on considère les autres atomes fixes dans la maille. Les paramètres de maille de la phase quadratique sont $a = 0,3993 \text{ nm}$ et $c = 0,4036 \text{ nm}$ [14]. Dans cette phase, la valeur de la polarisation spontanée (dirigé suivant l'axe \vec{c}) est de $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à température ambiante [1].

La figure 3.4 présente l'évolution de la permittivité d'un matériau ferroélectrique (BaTiO_3) en fonction de la température. On peut observer les fortes valeurs de permittivité surtout lors de la transition ferroélectrique-paraélectrique. L'évolution de la permittivité met parfaitement en évidence les différents changements de phases (structures) exposés ci-dessus. La polarisation étant nulle en phase paraélectrique, pour $T > T_C$, on obtient ainsi la loi de Curie-Weiss :

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C} \quad (3.2)$$

C est la constante de Curie. La relation (3.2) traduit l'évolution de la permittivité en fonction de la température pour un grand nombre de matériaux paraélectriques.

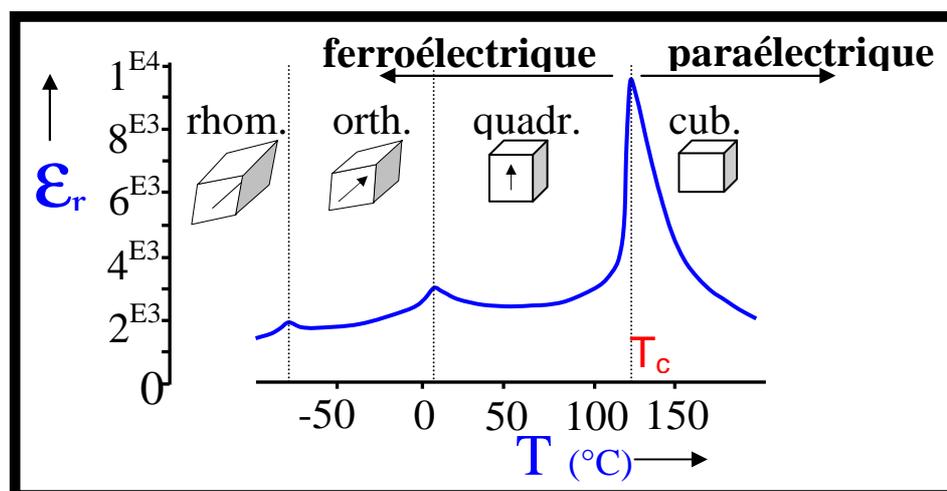


Figure 3. 4 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour un cristal de BaTiO_3

Les propriétés structurales du titanate de baryum étant connues, nous allons à présent nous focaliser sur un de ses dérivés : le BST.

3.2.2 Présentation du $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

Des solutions solides judicieuses peuvent permettre de déplacer la température de Curie T_C de BaTiO_3 vers des températures plus basses [15] : les substitutions atomiques modifient les liaisons chimiques, ce qui entraîne une modification de la polarisabilité. Afin d'obtenir les propriétés souhaitées, les ions Ba^{2+} (de rayon ionique $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,4 \text{ \AA}$ en coordination 12) peuvent être partiellement remplacés par des cations de même valence et de rayon ionique légèrement inférieur comme Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,2 \text{ \AA}$). Ce type de substitution en site A donne naissance à une solution solide totale $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$, étudiée depuis de nombreuses années [16]. On observe un déplacement de la position de la température de Curie (voir figure 3.5 [17]) dite température de transition de phase en fonction de la quantité de strontium.

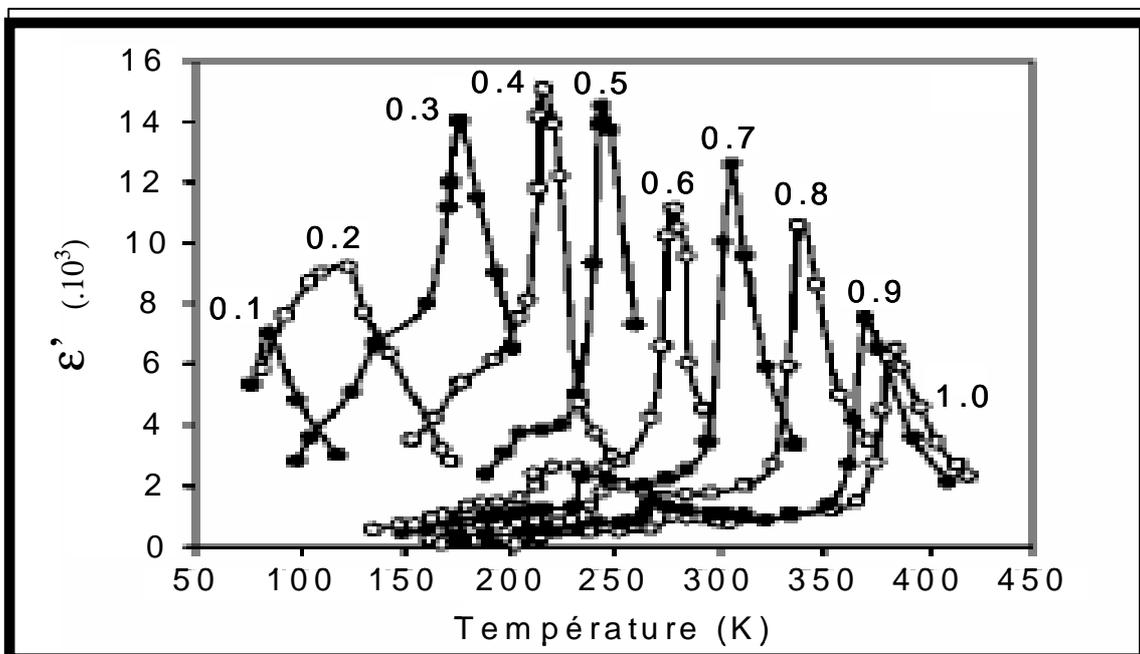


Figure 3. 5 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour différentes fractions molaires de Baryum dans $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ sous formes de céramiques.

3.2.3 Couches minces ferroélectriques étudiées : BaTiO_3 et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

Les couches minces ferroélectriques font l'objet d'une attention particulière compte tenu de leurs nombreuses applications en microélectronique et en micro-ondes. Une couche mince est un élément d'un matériau dont l'épaisseur est fortement réduite par rapport à la forme massive. Cette quasi-bidimensionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques du matériau. Les effets géométriques ne pouvant plus être négligés. Une couche mince est de plus toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est déposée (même s'il est possible de les séparer après dépôt [18]). Ce support (substrat) ayant une grande influence sur les propriétés structurales de la couche mince. Ces deux éléments (bidimensionnalité et support) imposent à la couche mince une nature anisotrope. On parle de couche mince dans le cas de dépôts d'épaisseurs comprises entre quelques angströms et une dizaine de microns, et les moyens de les préparer sont nombreux [19]. Notons que le terme de couches minces ferroélectriques est utilisé ici pour désigner des échantillons préparés à partir de matériaux possédant, dans certaines conditions, des propriétés ferroélectriques.

Les couches minces (en particulier ferroélectriques) présentent souvent des propriétés très différentes de celles du matériau massif. C'est le cas essentiellement de leur permittivité, qui est toujours nettement inférieure à celle du précurseur et de leur sensibilité en température, qui est souvent moins marquée. Ces différences peuvent trouver une explication dans les différents ordres structuraux que peut présenter une couche mince, eux-mêmes liés à l'effet du substrat, mais aussi dans des effets de taille et de contraintes.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour l'élaboration de couches minces : pulvérisation cathodique radiofréquence [20], voie sol-gel [21] ou décomposition métal-organique (MOD) [22] et ablation laser [23].

Les matériaux ferroélectriques (BaTiO_3 déposés sur de la silice (SiO_2) sous forme de couches minces que nous avons étudiés, ont été préparés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) par la méthode de pulvérisation cathodique dans le Groupe ferroélectrique dirigé par Mr Maglione.

Les ferroélectriques BST que nous avons caractérisés ont été élaborés par le procédé sol-gel au laboratoire Lemcel de l'Université du Littoral Côte d'Opale dirigé par Mr. Carru.

Pulvérisation cathodique

La pulvérisation est un procédé de dépôt sous vide par lequel, le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide par un bombardement de particules énergétiques créées à l'intérieur d'un plasma. On parle de pulvérisation cathodique car le matériau précurseur est situé à la cathode. La pulvérisation d'une cible peut aussi être réalisée à l'aide d'un canon à ions (Ion Beam Sputtering) [20], à la place du plasma, ce qui permet de contrôler l'énergie et l'angle d'incidence des ions projectiles.

Sol gel

Le procédé sol-gel représente une approche relativement récente qui consiste à obtenir une phase solide par hydrolyse et polymérisation à température ambiante de précurseurs moléculaires en solution. On utilise des précurseurs organométalliques dissous dans un alcool en évitant l'hydrolyse. Dans le cas de couches minces de BST [21, 22], les précurseurs les plus couramment utilisés sont les acétates de baryum et de strontium et l'isopropoxyde de titane. Les solvants usuels sont l'acide acétique et l'éthanol : ils permettent de contrôler la viscosité du mélange. La solution de matériau précurseur peut être déposée par divers procédés les plus courants étant le spin-coating (étalement de la solution sur le substrat par centrifugation rapide à l'aide d'une tournette) et le dip-coating (étalement de la solution par trempage du substrat dans un bain de matériau précurseur). Le dépôt est ensuite pyrolysé afin d'éliminer les composés organiques, puis ce procédé répété à plusieurs reprises pour atteindre l'épaisseur souhaitée, et enfin recuit pour obtenir une phase cristallisée.

* Le tableau 3.1 résume les inconvénients et les avantages de l'élaboration d'une couche mince par pulvérisation cathodique et par sol gel.

Technique	Vitesse de dépôt (nm/min)	Avantages	Inconvénients
Pulvérisation cathodique	0.5 - 30	- répandue dans l'industrie - souple pour un laboratoire de matériaux	- difficulté du transfert de stœchiométrie - faible vitesse de dépôt
Sol-gel (ou MOD)	50–200 (nm/couche)	- coût faible - dépôt sur grandes surfaces	- multicouches nécessaires - contrôle structural difficile

Tableau 3.1 : Comparaison des deux techniques utilisées pour élaborer des couches minces ferroélectriques : Sol-Gel et pulvérisation cathodique.

3.2.4 Applications des couches minces ferroélectriques

Les couches minces ferroélectriques, en particulier celles dérivées de la composition BaTiO_3 , ont été très largement étudiées depuis une trentaine d'année en vue d'applications dans les domaines de la microélectronique, des télécommunications et de l'optique. Le tableau 3.2 présente quelques-unes des applications qui ont déjà été développées avec des couches minces ferroélectriques, les matériaux les plus couramment utilisés et leurs caractéristiques exploitées.

Pour la plupart de ces applications, il est nécessaire de se rapprocher du monocristal en couche mince afin de limiter les pertes (diélectriques, optiques, acoustiques...) et d'obtenir des coefficients de couplage (piézoélectrique ou pyroélectrique) élevés. L'intérêt de la couche mince par rapport au matériau massif est alors multiple : possibilité d'intégration sur des microcircuits (miniaturisation), coût plus faible que les monocristaux et géométrie permettant de nouveaux « designs » plus performants.

Application des couches minces	Principaux matériaux	Caractéristique exploitée
Condensateur de forte capacité	BaTiO_3	Forte permittivité et faible épaisseur
Mémoires ferroélectriques	BST	Polarisation renversable (mémoire) et rémanente (non volatile)
Condensateur pour mémoires DRAM	BST	Forte permittivité et faibles pertes diélectriques
Dispositifs accordables	BST	Variation de permittivité sous champ électrique

Tableau 3. 2 : Résumé des principales applications des couches minces ferroélectriques BaTiO_3 et BST.

3.2.5 Phénomène de polarisation et permittivité dans les ferroélectriques

Lorsqu'on applique un champ électrique (champ térahertz) à un matériau (ferroélectrique), les particules chargées se déplacent en favorisant la création ou la réorientation de dipôles dans le matériau. Pour mettre en évidence les propriétés diélectriques du matériau, il est primordial de connaître la nature des dipôles. La polarisation totale du matériau est la somme des différentes polarisations présentes dans le matériau et dont les valeurs respectives dépendent de la direction, du sens ou de l'intensité du champ appliqué.

Pour calculer ces polarisations, il faut prendre en compte l'association des charges qui permettent la naissance d'un moment dipolaire dans le matériau. D'une manière générale, la polarisation totale d'un diélectrique s'écrit comme la somme de toutes les contributions (figure 3.6) :

$$P = P_e + P_a + P_o + P_{ch} \quad (3.3)$$

- P_e est la contribution électronique. Elle résulte du moment dipolaire créé par le déplacement du centre de gravité des charges positives et négatives. Cette polarisation est en général responsable de l'indice de réfraction optique car la grande mobilité du nuage électronique dépend des hautes fréquences : fréquences optiques 10^{15} Hz.

- P_a est la contribution atomique. La polarisation atomique est le résultat de la vibration des noyaux atomiques les uns par rapport aux autres. L'inertie des atomes étant beaucoup plus importante que celle des électrons, la contribution de la polarisation atomique à la polarisation générale sera limitée dès qu'on atteint un ordre de grandeur en fréquence de 10^{11} Hz

- P_o est la contribution dipolaire ou d'orientation. Elle est due à la possible orientation des dipôles présents dans le matériau sous l'action du champ électrique.

- P_{ch} c'est la polarisation par charge d'espace. Sous l'action d'un champ extérieur, dans certains matériaux hétérogènes comportant des particules conductrices, les charges libres présentes dans celle-ci se déplacent et s'accumulent sur les parois. Ce phénomène entraîne une concentration localisée de charge donnant à la particule une polarisation importante.

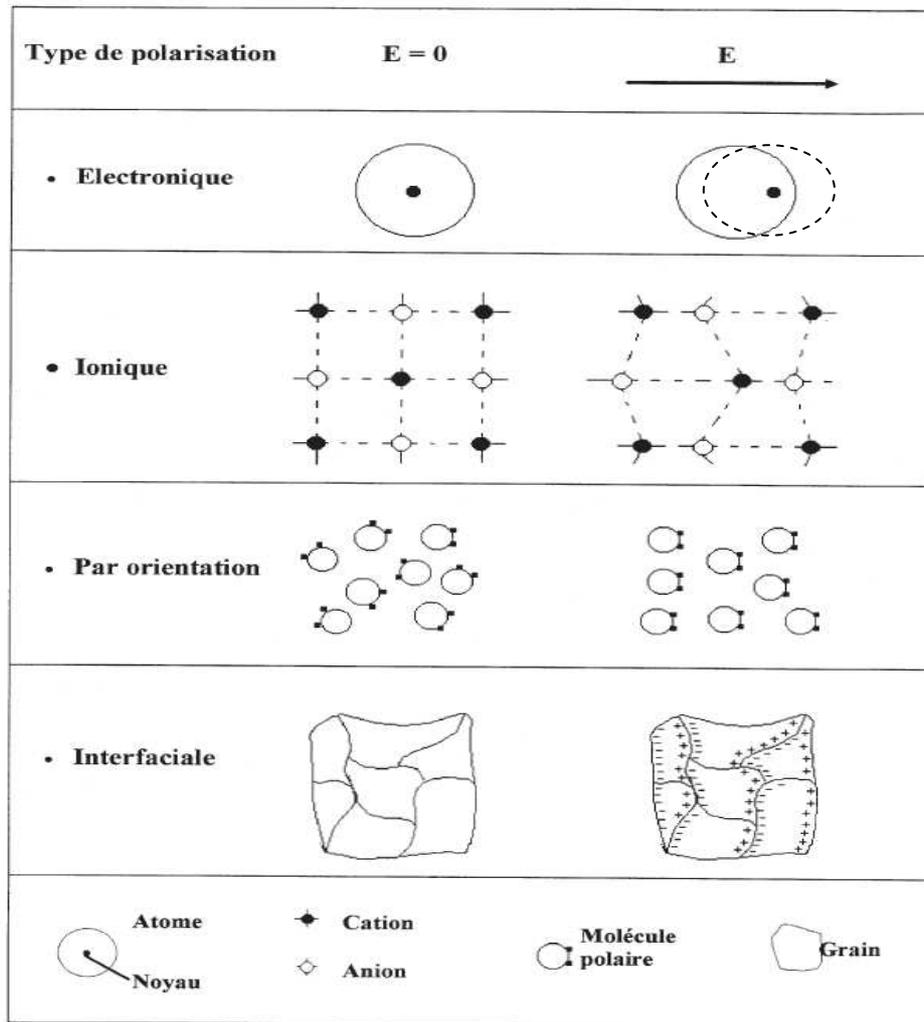


Figure 3. 6 : Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation.

Dans un matériau ferroélectrique, la polarisation évolue de manière non linéaire avec le champ électrique. Dans le cas général, la polarisation P d'un milieu isotrope est proportionnelle au champ électrique appliqué et s'écrit :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \tag{3.4}$$

Ou ϵ_0 est la permittivité du vide et χ_e la susceptibilité électrique qui est liée à la permittivité ϵ du milieu à travers l'expression :

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_r) = \epsilon_0 \epsilon_r \tag{3.5}$$

ϵ_r est la permittivité relative du milieu.

Si le champ électrique est variable (cas du champ électrique térahertz que nous générons), la permittivité relative s'exprime sous la forme complexe.

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (3.6)$$

ϵ_r' et ϵ_r'' sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité.

L'absorption d'énergie dans le milieu est caractérisée par tangente δ ($\text{tg}\delta$) dont l'expression est donnée :

$$\text{tg}\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (3.7)$$

Dans la figure 3.7, nous avons représenté les évolutions de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence et selon les origines de la polarisation. La région térahertz dans laquelle nous allons mener nos expériences est mise en évidence par l'ellipse rouge.

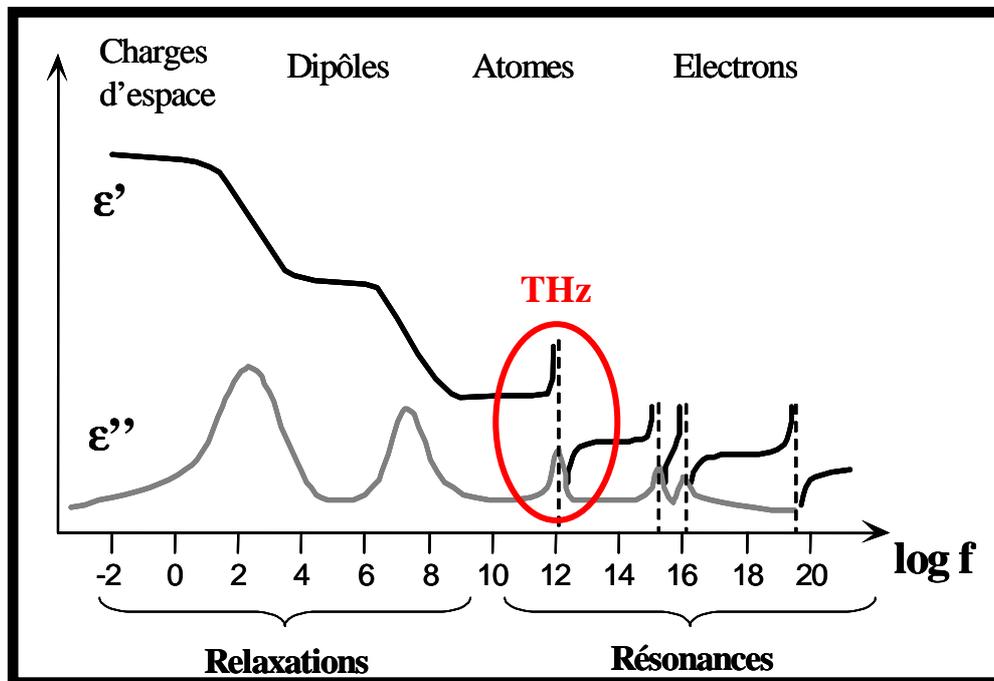


Figure 3.7 : Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence.

Avant d'aborder la partie expérimentale, nous présentons les lois qui permettent de décrire l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence en prenant en compte les relaxations et les résonances.

3.3 Variation théorique de la permittivité complexe.

Plusieurs modèles permettent de décrire globalement la variation de la permittivité complexe d'un diélectrique. Dans le cas des matériaux ferroélectriques, les modèles les plus connus sont les suivants : modèle de Debye, modèle de Cole-Cole, modèle de Cole-Davidson et le formalisme de l'oscillateur de Lorentz qui est aussi valable pour décrire la contribution des phonons optiques.

3.3.1 Loi de Debye

Debye [24] a expliqué le phénomène de relaxation diélectrique dans les solides dipolaires en supposant que chaque molécule constitue un dipôle qui peut être orienté parallèlement ou antiparallèlement au champ électrique appliqué. Lorsque la fréquence est suffisamment élevée, les dipôles (et donc la polarisation) ne peuvent plus suivre les variations du champ, ce qui donne naissance à une "relaxation" de la permittivité diélectrique. On introduit alors le temps de relaxation qui est le temps nécessaire à un système perturbé pour revenir à sa configuration d'équilibre. Nous définirons ici la pulsation de relaxation comme l'inverse du temps de relaxation en conformité avec les notations de Kittel Ch. [25].

Les hypothèses de Debye se traduisent par une équation de la forme :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (3.8)$$

où ε_∞ est la valeur de la permittivité pour une fréquence infinie (très grande). Elle représente aussi le carré de l'indice de réfraction du milieu ($\varepsilon_\infty = n^2$) [26]. Pour décrire les phénomènes de relaxations dipolaires, Debye s'est basé sur la décroissance exponentielle de la polarisation P avec le temps. Il choisit de prendre la fonction $f(t)$ sous la forme :

$$f(t) = f(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (3.9)$$

où τ est le temps de relaxation caractéristique du diélectrique et est supposé dépendre uniquement de la température. La fonction $f(t)$ exprime le retard de la polarisation par rapport au champ appliqué. La relation (3.9) permet de relier cette fonction à la permittivité diélectrique complexe qui à son tour est reliée à la polarisation par les équations classiques de l'électromagnétisme [25]. Comme $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty$ pour $\omega = \infty$ la relation (3.8) implique que $f(t) \rightarrow 0$ quand $\omega \rightarrow \infty$ comme le décrit J.C. Anderson [27].

En remplaçant $f(t)$ dans l'expression (3.8), on obtient par intégration :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{f(0)}{\frac{1}{\tau} + j\omega} = \varepsilon_\infty + \frac{\tau f(0)}{1 + j\omega\tau} \quad (3.10)$$

Pour $\omega = 0$, $\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \tau f(0)$, avec ε_s désignant la constante diélectrique statique (à fréquence nulle), nous avons la formule empirique de la permittivité selon Debye :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad \text{permittivité relative complexe} \quad (3.11)$$

$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{permittivité réelle} \quad (3.12)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{permittivité imaginaire} \quad (3.13)$$

Les relations (3.12) et (3.13) sont appelées « équations de relaxation diélectrique de Debye ».

La [figure 3.8](#) représente un exemple de l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence d'après les équations de Debye. L'évolution de ε'' fait apparaître un maximum de perte à la fréquence correspondant à l'inverse du temps de relaxation $\omega_r = 1/\tau$. La représentation dans le diagramme de Cole-Cole de $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ est un demi cercle centré sur l'axe des réels au point d'abscisse $\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$, la fréquence de relaxation $\omega_r = 1/\tau$ correspond au point pour lequel ε'' est maximum.

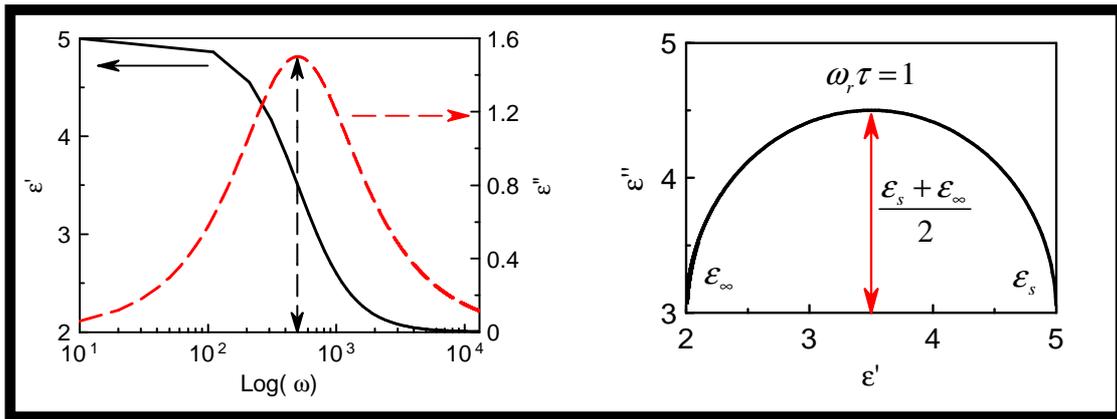


Figure 3. 8 : Evolution de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence (à gauche) et évolution de ϵ'' en fonction de ϵ' (à droite) loi de Debye.

En réalité, il peut y avoir n phénomènes de relaxation de Debye indépendantes. Dans ce cas l'expression de la permittivité complexe donnée par l'équation (3.11) devient :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i^n \frac{\epsilon_i}{1 + j\omega\tau_i} \quad \text{permittivité pour } n \text{ relaxations} \quad (3.14)$$

Dans cette expression on a $\epsilon_i = (\epsilon_{si} - \epsilon_\infty)$

3.3.2 Loi de Cole –Cole

Pour décrire correctement le comportement d'un matériau, il faut considérer un ensemble de temps de relaxation. Les diagrammes expérimentaux ne sont pas toujours semi-circulaires comme celui de la loi de Debye obtenue à la figure 3.8. Certains peuvent même être réduits à des arcs de cercles centrés au-dessous de l'axe des ϵ' . C'est pourquoi Cole et Cole [28] ont remplacé l'expression de la permittivité (équation (3.11)) par la relation :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_m)^{1-\alpha}} \quad (3.15)$$

Où τ_m est un temps de relaxation moyen, α une constante positive inférieure ou égale à l'unité. Le paramètre α est purement empirique et est introduit pour décrire des écarts à la relation (3.11) que l'on retrouve si on a $\alpha = 0$. Ce paramètre est interprété comme étant un facteur de dispersion, autour de la valeur moyenne τ_m des temps de relaxation réels. La représentation de

la relation (3.15) sur le diagramme d'Argand (figure 3.9) donne un arc de cercle dont le centre est abaissé sous l'axe ϵ' d'un angle $\frac{\alpha\pi}{2}$

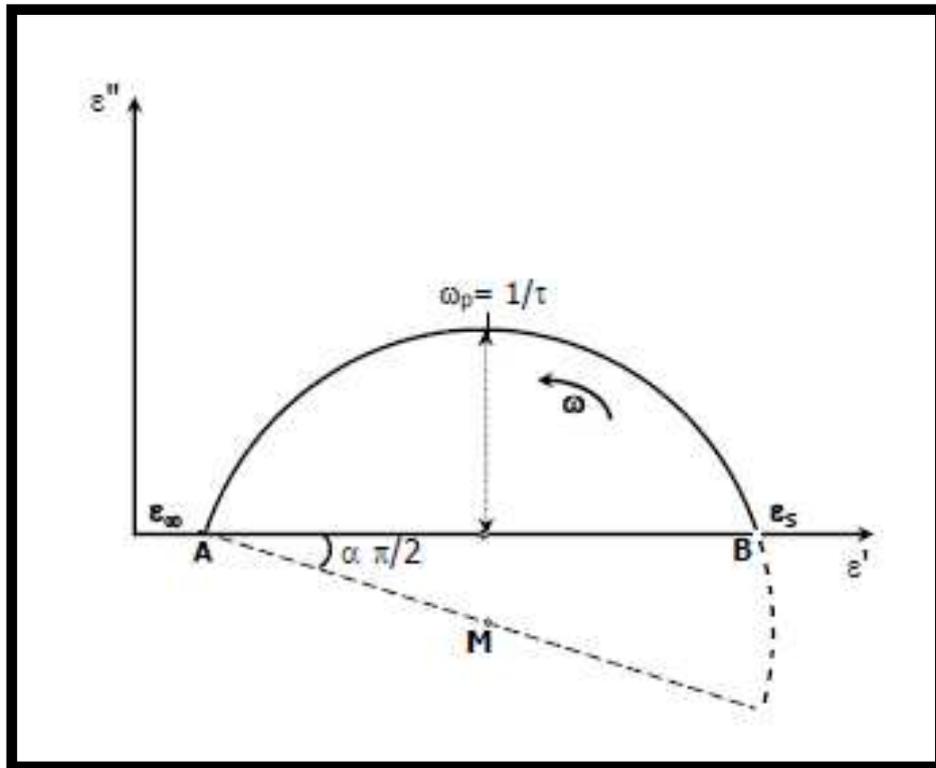


Figure 3.9 : Evolution de ϵ'' en fonction de ϵ' ; loi de Cole-Cole.

3.3.3 Loi de Davidson - Cole

La loi de Cole-Cole est une amélioration de la loi de Debye. En effet, elle décrit correctement les faibles déviations à la réponse idéale de Debye. Cette loi n'est pas générale dans le sens où elle n'est pas adaptée pour représenter tous les autres comportements des matériaux diélectriques différents de celui d'une relaxation du type Debye. Dans le but de compléter le modèle de Cole-Cole, Davidson et Cole [29] ont apporté la modification suivante, à la relation (3.15) :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (3.16)$$

τ est le centre de la distribution du temps de relaxation et β ($0 < \beta \leq 1$) est l'indicatif de la variance statistique de cette distribution. Le diagramme de Cole-Cole $\epsilon'' = f(\epsilon')$ issu de la

loi de Davidson-Cole prend la forme d'un arc de cercle biaisé du côté des hautes fréquences ($\omega\tau \gg 1$) comme le montre la figure 3.10.

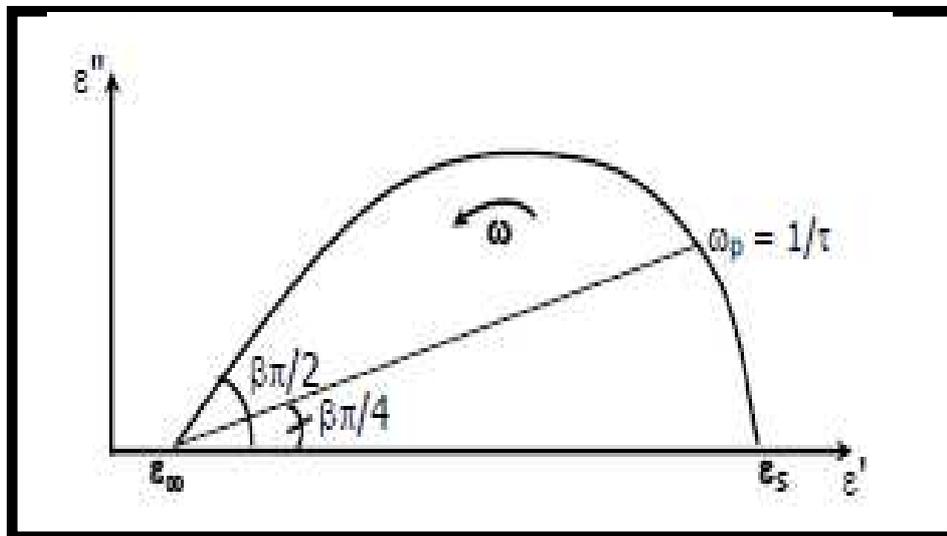


Figure 3. 10 : Evolution de ε'' en fonction de ε' ; loi de Davidson-Cole.

Toutefois, il existe un grand nombre d'exemples de comportements qui ne peuvent être interprétés ni par la relation (3.15), ni par la relation (3.16) qui contiennent chacune un seul paramètre ajustable. Afin de décrire un comportement plus général des diélectriques, Havriliak et Negami [30] ont proposé une autre expression combinant les expressions de Cole-Cole et de Davidson-Cole sous la forme :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} \quad (3.17)$$

On retrouve la loi de Cole-Cole si $\beta = 1$ et la loi de Davidson-Cole si $\beta = 1$ et $\alpha = 0$. Cette dernière équation, de nature empirique, permet de décrire beaucoup de résultats expérimentaux sur les diélectriques en ajustant les paramètres α et β . Cependant, il est difficile de trouver une signification physique des paramètres α et β .

3.3.4 Modes mous de phonons

En 1960, Anderson P.W. [31] et Cochran W. [32] ont suggéré que la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique pourrait résulter de l'instabilité de l'un des modes de vibrations transverses du réseau cristallin. Ils ont montré que dans les cristaux ioniques, il

existe deux contributions à la constante de force harmonique. Elles proviennent des forces de répulsion à courte portée entre les ions qui tendent à les ramener à leur position initiale, et les forces de Coulomb à grande portée (interaction des dipôles) qui tendent à écarter les ions hors de cette position d'équilibre. Sous certaines conditions, la compétition entre les deux contributions donne une force de rappel nulle. Dans la phase paraélectrique, les vibrations du réseau sont relativement importantes, car la température est élevée. Par conséquent, des contributions dues aux effets anharmoniques interviennent pour assurer la stabilité du réseau. Ces effets diminuent lorsque la température décroît. A $T = T_C$, les interactions coulombiennes à longue portée compensent complètement les forces de rappel de courte portée, ce qui traduit le passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique. Ceci peut être mis en équation en s'inspirant de la relation fondamentale de la dynamique :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + (\eta_s - \eta_l + \zeta T)x = e^* E_0 e^{-i\omega t} \quad (3.18)$$

où η_s, η_l et γ sont respectivement les constantes des forces d'interactions de courte, de longue portée et le terme d'amortissement ; e^* est la charge effective de l'ion, $\zeta T x$ est la force de rappel représentant la contribution des effets anharmoniques et le champ appliqué est $E = E_0 e^{-i\omega t}$.

Soit P_i la polarisation induite :

$$P_i = N e^* x = \chi_i E = \chi_i E_0 e^{-i\omega t} \quad (3.19)$$

où N est le nombre d'ions par unité de volume et χ_i la susceptibilité diélectrique. Nous pouvons alors résoudre l'équation (3.18) et donner l'expression de χ_i sous la forme :

$$\chi_i = \frac{N e^{*2} / m}{\omega_m^2 - \omega + j\gamma\omega/m} \quad (3.20)$$

avec ω_m la fréquence de relaxation

$$\omega_m^2 = \frac{\eta_s - \eta_l + \zeta T}{m} \quad (3.21)$$

Le vecteur induction \vec{D} électrique est relié à la polarisation totale \vec{P}_T dans le matériau par

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_T = \varepsilon_0 (1 + \chi_r) \vec{E} + \vec{P}_i \quad (3.22)$$

A partir des équations (3.19), (3.20) et (3.22), on trouve :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = 1 + \chi_r + \frac{\chi_i}{\varepsilon_0} \quad (3.23)$$

$$\varepsilon_r^*(\omega) = 1 + \chi + \frac{Ne^{*2}/m\varepsilon_0}{\omega_m^2 - \omega^2 + j\gamma\omega/m} \quad (3.24)$$

On pose :

$$\omega_m^2 = \omega_0^2 = \omega_{To}^2 \quad \text{fréquence de résonance transverse optique} \quad (3.25)$$

$$\frac{\gamma}{m} = \Gamma \quad \text{terme d'amortissement} \quad (3.26)$$

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon_r(0) = 1 + \chi + \frac{Ne^{*2}}{\varepsilon_0 m \omega_{To}^2} \quad \text{permittivité statique} \quad (3.27)$$

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_r(\infty) = 1 + \chi \quad \text{permittivité infinie} \quad (3.28)$$

Les relations (3.24), (3.25), (3.26), (3.27) et (3.28) donnent l'expression la plus utilisée pour décrire l'évolution de la permittivité en présence de phonons dans un matériau :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)\omega_{To}^2}{\omega_{To}^2 - \omega^2 + j\Gamma\omega} \quad \text{permittivité complexe} \quad (3.29)$$

$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)\omega_{To}^2 (\omega_{To}^2 - \omega^2)}{(\omega_{To}^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2} \quad \text{permittivité réelle} \quad (3.30)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = \frac{(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)\omega_{To}^2 \Gamma \omega}{(\omega_{To}^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2} \quad \text{permittivité imaginaire} \quad (3.31)$$

Dans la [figure 3.11](#), nous avons simulé les équations (3.30) et (3.31) pour tracer la courbe de dispersion des phonons optiques en fonction de la fréquence. Les valeurs utilisées sont $\epsilon_{\infty} = 5$, $\epsilon_{st} = 10$, $\Gamma = 0.5s^{-1}$ et $\omega_{T0} = 40cm^{-1}$

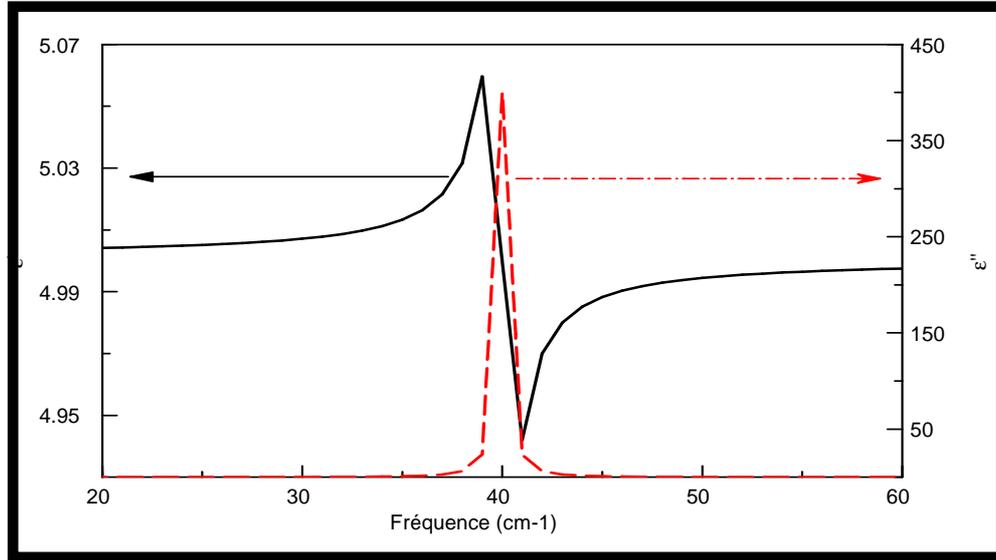


Figure 3. 11 : Evolution de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité dans le domaine Infrarouge en présence de résonance.

La théorie du mode mou est basée sur la relation de Lyddane-Sachs-Teller (LST). Pour un cristal diatomique de structure cubique, la LST s'écrit en fonction de ω_{T0} (fréquence de la branche de phonons optiques transversaux) et ω_{L0} (fréquence de la branche de phonons optiques longitudinaux) au centre de la première zone de Brillouin [33] :

$$\frac{\omega_{L0}}{\omega_{T0}} = \sqrt{\frac{\epsilon_{st}}{\epsilon_{\infty}}} \quad (3.32)$$

Supposons que ω_{T0} décroisse avec la température et que ω_{L0} soit indépendant de la température, ce qui est expérimentalement souvent le cas. Si $\omega_{T0} \rightarrow 0$ à $T = T_C$, alors $\epsilon_{st} \rightarrow \infty$ ceci suggère l'apparition de la polarisation spontanée, i.e. le système passe à l'état ferroélectrique. La condition $\omega_{T0} \rightarrow 0$ implique que les ions, après avoir quitté leur position d'équilibre, n'arrivent plus à revenir à leur état initial. Ils ne sont soumis à aucune force de rappel pouvant les ramener à leur position d'équilibre, la maille se transforme en une autre configuration, entraînant une transition de phase structurale. Le mode correspondant à la

fréquence transverse optique (ω_{to}) est appelé mode mou optique transverse et les phonons correspondants sont désignés par phonons optiques mous.

En présence de résonances multiples (n), la permittivité complexe s'écrit sous la forme d'une somme qui prend en compte chaque contribution (i).

$$\epsilon_r^*(\omega) = \sum_i^n \left[\epsilon_{\infty i} + \frac{\omega_{toi}^2 (\epsilon_{sti} - \epsilon_{\infty i})}{\omega_{toi}^2 - \omega^2 + j\Gamma_i \omega} \right] \quad (3.33)$$

Dans les sections précédentes, la présentation des matériaux ferroélectriques (couches minces) étudiés et les principaux modèles théoriques permettant de décrire leur fonction diélectrique complexe ont été abordés. Avant de donner les résultats obtenus sur le BTO et les BST, nous présentons la technique expérimentale (dispositif en température) utilisée.

3.4 Spectroscopie térahertz des couches minces ferroélectriques.

La technique présentée dans le chapitre 2 (spectroscopie térahertz résolue en temps) va être utilisée pour extraire la fonction diélectrique des couches minces ferroélectriques en fonction de la fréquence térahertz. Beaucoup d'expériences ont été faites avec les matériaux ferroélectriques pour mettre en évidence les phénomènes de relaxations, de résonances et comprendre leurs origines. Pour parvenir à ces résultats dans une gamme de fréquences assez large, diverses techniques expérimentales sont exploitées. Les plus répandues sont la spectroscopie Raman [34, 35], la spectroscopie infrarouge FTIR [36] et récemment la spectroscopie térahertz résolue en temps THz-TDS [37] que nous employons. Cependant la FTIR et la THz-TDS sont moins exploitées. Parmi les matériaux ferroélectriques répondant à la structure perovskite ABO_3 , les plus étudiés sont le titanate de strontium, le titanate de baryum et les dérivés obtenus en substituant x molécules de baryum (Ba) par x molécules de strontium (Sr) ou de bismuth (Bi) et réciproquement.

Nous présentons principalement les résultats obtenus sur une couche mince de titanate de baryum et des couches minces de titanate de baryum strontium. Les échantillons synthétisés et caractérisés sont présentés dans le [tableau 3.3](#).

Pour extraire les paramètres (indices, permittivité, absorption) des matériaux ferroélectriques de 100 K à 294 K, on utilise un cryostat. De 294 K à 420 K on dispose d'un four commercial de marque SPECAC P/N 5850 ; la photographie représentée par la [figure 3.12](#) montre un aperçu du four pendant son incorporation dans le spectromètre et du cryostat.

Les mesures à températures ambiantes ont été effectuées également sur le spectromètre que nous avons élaboré.

Echantillon	Dénomination	épaisseur	Phase	Direction
SiO ₂		1 mm		
BaTiO ₃ -141	BTO-141	3 µm	ferroélectrique	h00
BaTiO₃-140	BTO-140	3,2 µm	ferroélectrique	hh0
Saphir		0,5 mm		
Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	BST70/30	1 µm	ferroélectrique	/
Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃	BST80/20	300 nm	ferroélectrique	/

Tableau 3. 3 : Présentations des matériaux ferroélectriques étudiés

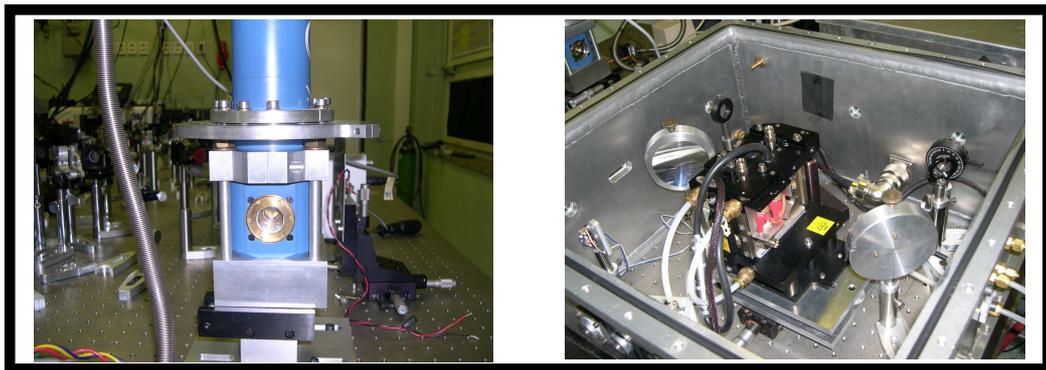


Figure 3. 12 : Photographies du cryostat et du four.

En terme d'analyse sur le comportement des matériaux ferroélectriques, une étude systématique a été effectuée en fonction de la température. Les résultats obtenus à température ambiante sur les deux BTO sont quasiment identiques, ce qui nous permet de restreindre l'analyse à un seul BTO de 295 K à 500 K. Pour ne pas alourdir le chapitre, une

seule analyse expérimentale et théorique sera faite sur l'échantillon BST80/20 ; l'interprétation des résultats des BST70/30 et BST50/50 sera déduite de cette étude car leurs paramètres diélectriques ont un comportement similaire à ceux du BST80/20. Le BST80/20 et le BST70/30 ont été étudiés entre 100 K et 420 K, le BST50/50 entre 100 K et 294 K et le BTO de 294 K à 500 K. Les intervalles de température ont été choisis en se basant sur les travaux de Smolenskii [17] que nous avons présentés à la [figure 3.5](#).

Dans le chapitre 2, nous avons établi que pour déduire les paramètres diélectriques d'une couche mince par THz-TDS, il faut au préalable mesurer trois signaux : le signal de référence $E_{THz-r}(z,t)$, le signal transmis par le substrat (Saphir ou SiO₂) $E_{THz-s}(z,t)$ et le signal transmis par la structure composée du film mince (BST ou BTO) accolé au substrat $E_{THz-f}(z,t)$. Les résultats de ces différentes mesures sont présentés dans la [figure 3.13](#). La faible absorption des substrats est clairement visible.

D'après le développement de l'équation (2.24), l'extraction de la fonction diélectrique d'une couche mince est dépendante de la connaissance ou de l'extraction de l'indice du substrat dans la gamme de fréquence considérée.

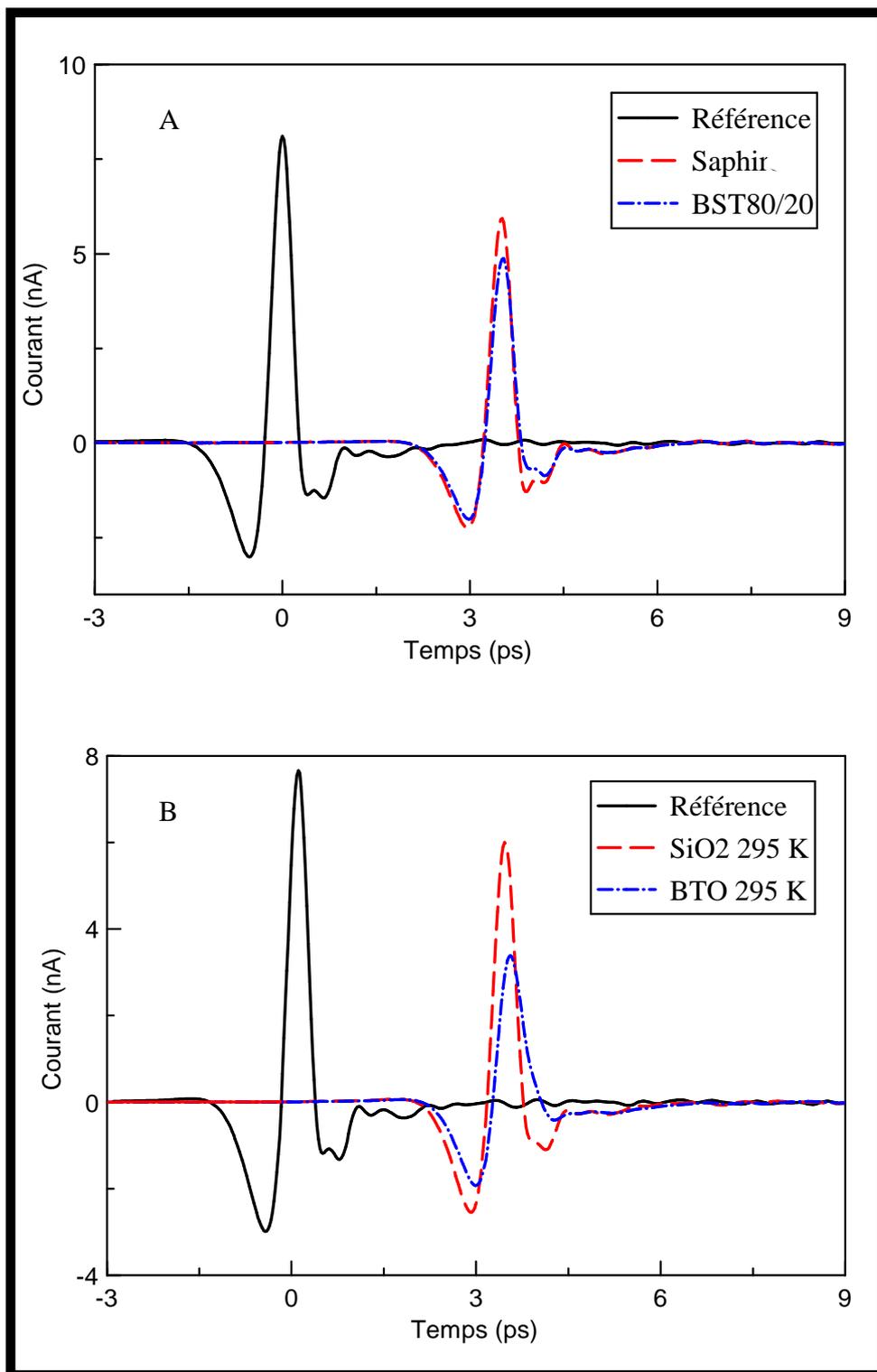


Figure 3. 13 : Spectres térahertz mesurés. (A) Référence (noir), Saphir (rouge) et BST80/20 (bleu). (B) Référence (noir), SiO₂ (rouge) et BTO (bleu).

Pour calculer la permittivité complexe des BTO et des BST, nous avons commencé par extraire l'indice du Saphir et l'indice du SiO₂. L'analyse de la fonction de transfert permet de remonter à l'indice complexe des substrats. Les indices réels THz des deux substrats ([figure 3.14](#)) sont quasiment sans dispersion sur la bande 0-3 THz. Dans cette gamme de fréquence, l'indice du Saphir d'épaisseur 0.5mm est compris entre 3.09 et 3.13 et l'indice du SiO₂ d'épaisseur 1 mm varie entre 1,99 et 2,01. Pour négliger les erreurs de calculs sur les paramètres diélectriques de la couche mince à chaque température, on procède à l'extraction, des indices des deux substrats pour chaque valeur de température. Dans le Laboratoire de spectroscopie térahertz de Prague, l'étude du Saphir en fonction de la température avait déjà été réalisée. Dans le cas du SiO₂, nous avons calculé la variation de son indice en fonction de la température. Dans les deux cas, les résultats obtenus montrent une variation monotone de même type que celle représentée sur la [figure 3.14](#).

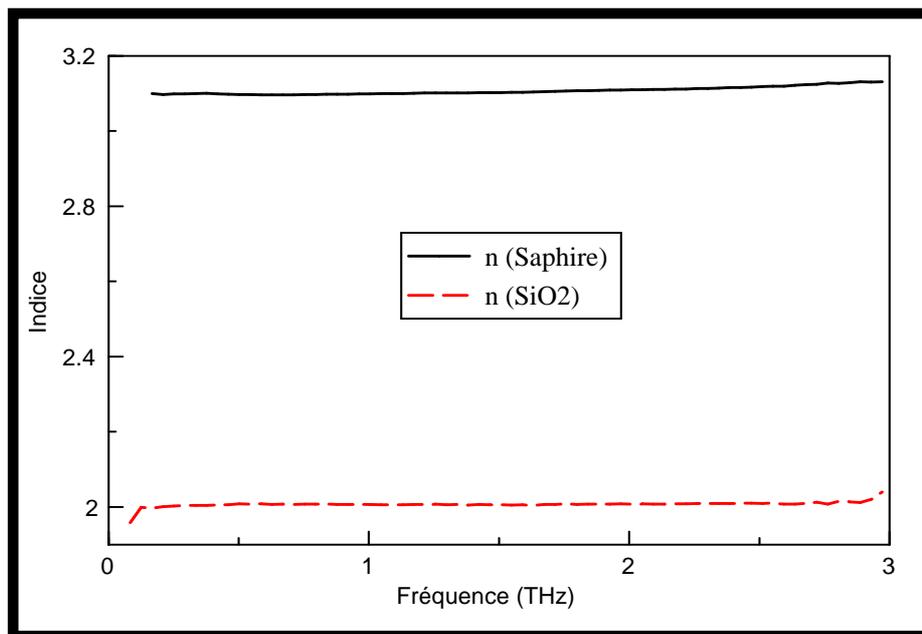


Figure 3. 14 : Variation de l'indice du Saphir et du SiO₂ entre 0 et 3 THz

3.5 Caractérisation térahertz des couches minces de titanate de baryum.

Les deux échantillons de BaTiO₃ sous forme de couches minces ont été étudiés par spectroscopie térahertz à température ambiante. La caractérisation par rayons X ([figure 3.15](#)) a permis de différencier ces deux échantillons en fonction de leur orientation

cristallographique. Les deux diffractogrammes ont été enregistrés selon les mêmes conditions, l'angle 2θ variant de 10° à 80° .

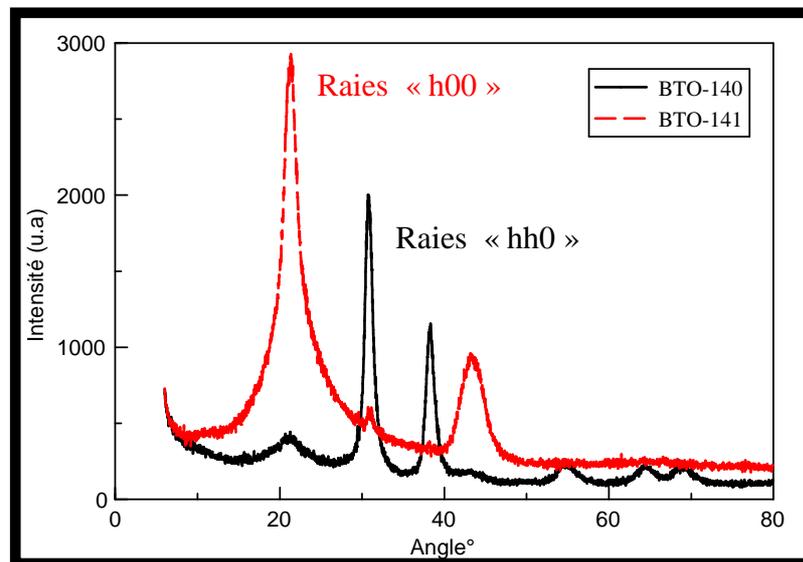


Figure 3. 15 : Diffractogrammes de diffractions des RX sur les deux BTO (140 et 141)

Sur ces diffractogrammes nous distinguons uniquement les raies (hh0) associées au BaTiO_3 -140 et les raies (h00) du BaTiO_3 -141. Ces diffractogrammes nous permettent de conclure que les films minces de BaTiO_3 sont monophasés et ne présentent qu'une orientation cristallographique par rapport au plan du substrat SiO_2 .

3.5.1 Réponse térahertz à température ambiante

Après avoir extrait l'indice du substrat à température ambiante (figure 3.14) et en utilisant l'équation (2.24), on calcule la fonction diélectrique de chaque couche mince de titanate de baryum. Les résultats (figure 3.16) montrent que :

- ϵ' décroît avec la fréquence térahertz.
- ϵ'' augmente avec la fréquence térahertz ce qui est directement relié aux relations de causalité LST.

L'augmentation de la permittivité imaginaire pour des fréquences comprises entre 5 et 40 cm^{-1} , favorise l'obtention d'un pourcentage de perte néfaste à l'emploi de ces couches minces

dans le domaine électronique et micro-onde. Pour des fréquences supérieures à 40 cm^{-1} , on observe une saturation des pertes diélectriques.

Des résultats similaires ont été obtenus entre 0 et 1.5 THz sur une poudre de titanate de baryum par Fan Wan [38] et T. Tsurumi [39]. Ils ont obtenu par calcul numérique un comportement de la fonction diélectrique proche de nos résultats expérimentaux.

- La fonction diélectrique des deux échantillons a un comportement similaire.
- La caractérisation par spectroscopie térahertz à température ambiante ne permet pas de différencier les deux échantillons, contrairement aux rayons X.

La différence de valeur de la permittivité du BTO-140 et du BTO-141 peut être attribuée à la différence d'épaisseur et aux imperfections lors de leur synthèse : taille de grain et importance des parois.

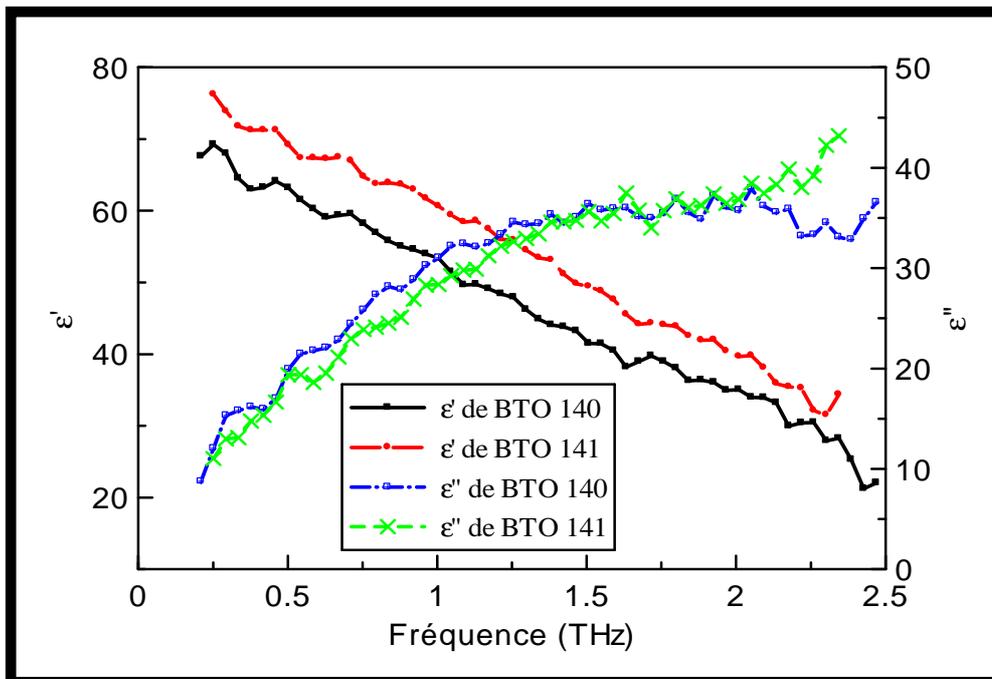


Figure 3. 16 : Variation de la permittivité avec la fréquence des BTO-140 et du BTO-141 à température ambiante.

La variation de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité avec la fréquence est caractéristique de l'existence d'une relaxation de type Debye à plus haute fréquence. L'absence d'une fréquence de résonance dans la fonction diélectrique consolide l'utilisation de la relation de Debye mais compte tenu des vibrations du réseau Titane-Oxygène, nous incluons un oscillateur de Lorentz pour interpréter nos résultats. Comme les deux couches de titanates de baryum ne sont pas différenciables par spectroscopie térahertz, nous présentons,

dans la section ci-dessous, l'étude en température, dans le domaine térahertz du composé BTO-141 dorénavant dénommé BTO. Nous espérons que la réponse diélectrique en bande térahertz aurait pu être sensiblement différente de par l'orientation cristallographique maîtrisée lors de la phase de croissance.

3.5.2 Etude diélectrique en fréquence (térahertz) et en température

La [figure 3.17](#) montre l'évolution de ϵ' et de ϵ'' dans le domaine térahertz en fonction de la température.

La variation de la fonction diélectrique confirme la décroissance de ϵ' et la croissance de ϵ'' avec la fréquence quelle que soit la température. Les barres d'erreurs associées à chaque température montrent que les incertitudes de mesures expérimentales sont négligeables. La partie réelle de la permittivité croît avec la température tandis que la partie imaginaire diminue. Les résultats expérimentaux entre 295 K et 413 K en fonction de la fréquence térahertz ont un comportement identique. A partir de 443 K, on observe, à basse fréquence (0,4 THz) une modification du comportement de la permittivité. Cette modification est présente à plus haute température comme le montre les résultats à 473 K et à 500 K de la [figure 3.17](#). En effet dans l'intervalle [0 – 0,6 THz], une courbure apparaît dans la dispersion de ϵ' et dans celle de ϵ'' . Ce phénomène est caractéristique de l'amorce d'un changement de structure ou de phase qui se dessine à partir de 413 K soit 140°C. Cette température est à relier au cas cristallin lorsque le BTO passe de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique à 405 K. La température de transition diffère de cette dernière car les propriétés changent lorsque le matériau se présente sous forme polycristallin. Comme ce phénomène se situe dans la limite de l'intervalle de détection des fréquences térahertz, notre analyse demeure prudente. Toutefois le fait que ce changement apparaît à haute température suggère qu'à basse fréquence, on assiste à un changement de structure. Les mesures en température et en fréquence consolident notre hypothèse vers la présence d'une relaxation dans le BTO

L'analyse de nos résultats est dépendante des observations expérimentales qui ont permis de dégager l'hypothèse d'un comportement relaxateur ferroélectrique du BTO. Le mécanisme de relaxation dans un cristal de BTO est basé sur le fait que l'ion Ti^{4+} se déplace hors du centre de l'octaèdre d'oxygène et peut occuper différents puits de potentiel, le processus de relaxation étant associé à des sauts coopératifs des ions Ti^{4+} entre ces différents puits [40].

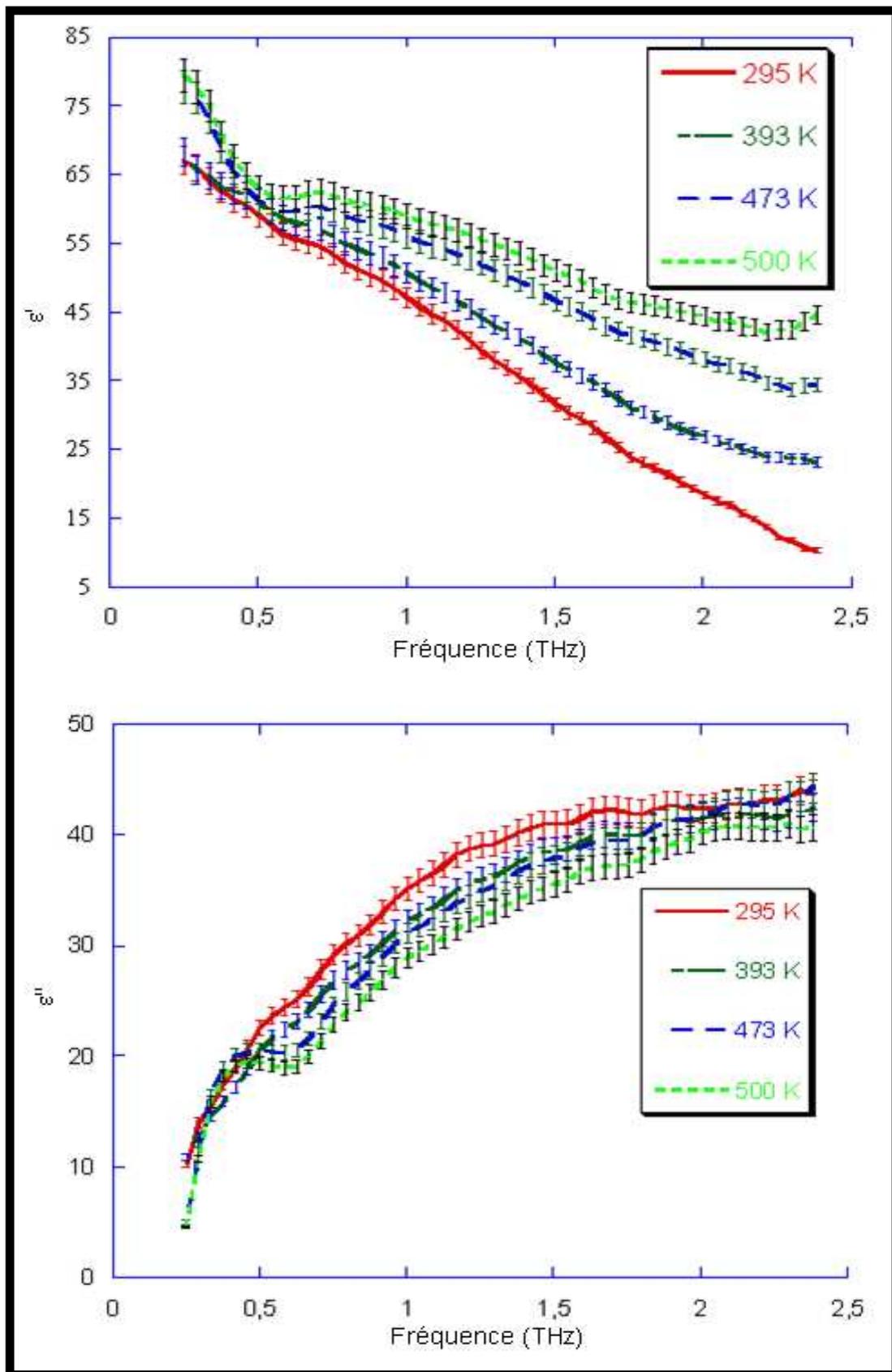


Figure 3. 17 : Variation de ϵ' et de ϵ'' du BTO en fonction de la fréquence à différentes températures.

Nous avons ajustés nos résultats expérimentaux avec une approche de Debye. Nous nous sommes orientés vers un modèle de Debye car Jan Petzelt [41] et al ont utilisé un modèle similaire pour interpréter les résultats obtenus dans un cristal de titanate de baryum :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_r \Delta\omega_r}{\omega_r + j\omega} \quad (3.34)$$

Avec ω_r la fréquence de relaxation, $\Delta\varepsilon_r$ la dispersion diélectrique.

L'équation (3.34) a été modélisée entre 0 et 2.5 THz. La [figure 3.18](#) présente le résultat obtenu à $T = 413$ K et 323 K. La simulation donne une bonne correspondance avec le résultat expérimental.

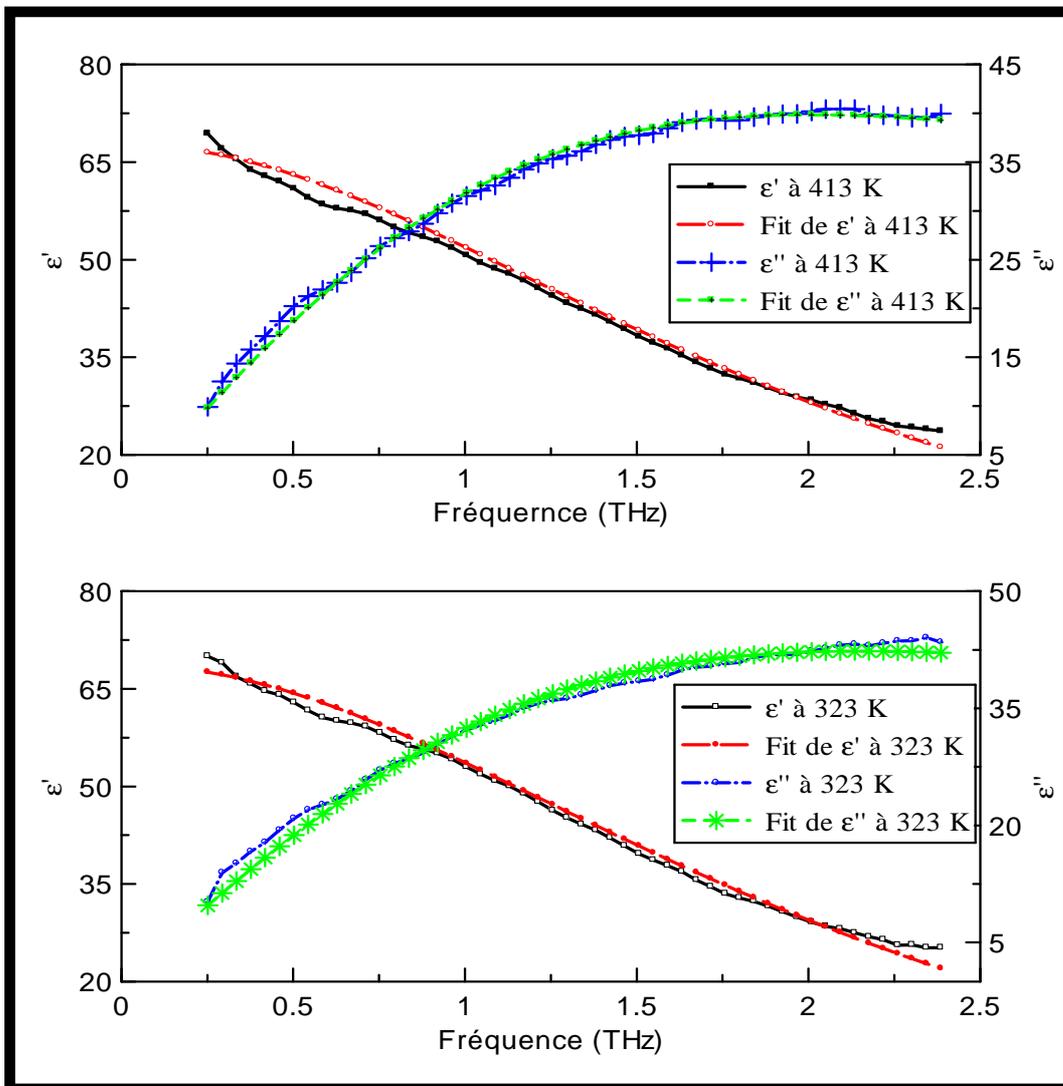


Figure 3. 18 : Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques des permittivités obtenus à 413 K et à 323 K.

Les résultats obtenus par le modèle théorique montrent que le modèle de Debye seul permet d'expliquer globalement la variation de la permittivité du BTO à basse température.

3.5.3 Etude des paramètres du modèle de Debye

Les simulations réalisées, à toutes les températures, ont permis de suivre la variation des paramètres de Debye : $\Delta\epsilon_r$, ω_r en fonction de la température.

Les variations de la dispersion diélectrique $\Delta\epsilon_r$ (permittivité de Debye) et de la fréquence ω_r sont représentées à la [figure 3.19](#). Pour $T < 400$ K et $T > 443$ K la variation de $\Delta\epsilon_r$ est quasi-constante et pour T appartenant à l'intervalle [400 K - 443 K], il apparaît clairement une augmentation brutale de la variation de permittivité $\Delta\epsilon_r$. Cette augmentation de la permittivité caractérise la transition du matériau de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique. Dans la même figure, nous avons représentée la variation de la permittivité (multipliée par 3) expérimentale à 0,41 THz en fonction de la température. Le résultat montre un comportement identique à celui de la permittivité de Debye. Les résultats théoriques confirment a priori le changement de phase que l'on observe entre 413 K et 443 K. Une campagne de mesure dans le domaine Gigahertz permettra de vérifier ce résultat.

La fréquence de relaxation est située dans le domaine THz et augmente avec la température.

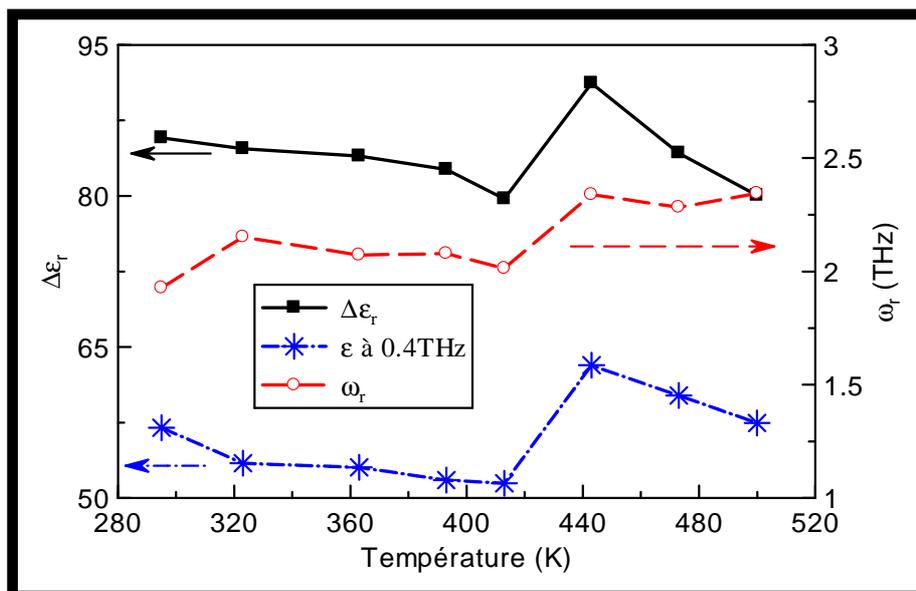


Figure 3. 19 : Variation de $\Delta\epsilon_r$ et de ω_r , avec la température.

Dans le tableau 3.4, nous avons fait figurer les paramètres de l'équation (3.34) permettant de simuler la réponse diélectrique complexe à 323 K et à 413 K et les incertitudes théoriques.

$T(K)$	$\Delta\epsilon_r$	$\omega_r(THz)$
323	84.69±0,23	2.153±0,02
413	79.71±0,23	2.01±0,02

Tableau 3.4 : Paramètres de simulation du BTO à 323 K et à 413 K.

En conclusion, autour de 413 K, le matériau amorce un changement de phase, mis en évidence par l'apparition d'une courbure dans ϵ' et d'un pic large dans ϵ'' . L'apparition d'une courbure est relative au changement de phase et d'une évolution sensible du phénomène de relaxation lorsque le BTO est dans la phase paraélectrique. Un modèle de Debye permet de rendre compte de l'évolution de la réponse diélectrique. Toutefois un modèle de Debye seul ne permet pas de restituer l'inflexion observée. Une étude plus complexe mettant en jeu plusieurs modes de phonons est en cours de développement.

3.5.4 Comparaison des résultats térahertz et Raman

Les propriétés vibrationnelles et le spectre Raman du titanate de baryum sont connus depuis une cinquantaine d'années grâce aux études de Bobovich [42] et Ikegami [43], mais il a fallu attendre les travaux de Pinczuk [44] en 1967 pour obtenir les premiers spectres Raman polarisés du titanate de baryum.

Les groupes d'espace étant connus dans les phases cubiques (Pm3m) et quadratiques (P4mm) du titanate de baryum, il est possible alors, en utilisant la théorie de groupe, de déterminer le nombre et la symétrie des modes de vibration du réseau. Le nombre d'atomes dans la maille (5 atomes) étant faible et la symétrie des deux phases relativement élevée, les atomes occupent toujours des sites de haute symétrie (celle du groupe ponctuel dans le cas des sites de Ba et Ti). Contrairement à la phase quadratique, dans la phase paraélectrique cubique, les trois atomes d'oxygène occupent des sites équivalents dans la maille. En associant, à chaque phase, son activité infrarouge et Raman, déduites des propriétés de symétrie du moment dipolaire et de la polarisabilité électronique respective, DiDomenico [45] a reporté la

représentation irréductible des deux phases. La représentation irréductible de la phase cubique est la suivante :

$$3 F_{1u} \text{ (optique)} + 1 F_{2u} \text{ (optique)} + 1 F_{1u} \text{ (acoustique)} \quad (3.35)$$

Dans la phase cubique, les vibrations de F_{2u} sont inactives et celles de type F_{1u} actives en infrarouge seulement, mais les deux modes sont inactifs en Raman.

La transition ferroélectrique (cubique \rightarrow quadratique) est accompagnée d'un changement de représentation irréductible. La théorie des groupes [46], pour la phase quadratique, permet alors d'obtenir la décomposition en modes normaux suivants :

$$\Gamma_{P4mm} = 3(A_1 + E) + E + B_1 \quad (3.36)$$

En d'autres termes nous observerons, trois modes A_1 et quatre modes E qui sont doublement dégénérés et un mode B_1 . La représentation suivante montre les modes optiques et acoustiques dans la phase quadratique :

$$3 A_1 \text{ (optique)} + 1 B_1 \text{ (optique)} + 4 E \text{ (optique)} + 1 A_1 \text{ (acoustique)} + 1 E \text{ (acoustique)} \quad (3.37)$$

Dans la phase quadratique, parmi les quatre modes de type E actifs en infrarouge et en Raman, trois sont issus des modes F_{1u} de la phase cubique et l'autre est issu du mode silencieux F_{2u} . Les trois vibrations acoustiques sont mises à part puisqu'elles ne sont visibles ni en spectroscopie Raman ni en spectroscopie infrarouge.

Dans la [figure 3.20](#), nous avons représenté l'absorption térahertz obtenue expérimentalement à température ambiante entre 0 et 80 cm^{-1} que nous comparons au spectre Raman de la couche mince de BTO obtenu également à température ambiante entre 130 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} . Pour une meilleure comparaison, les résultats ont été normalisés. La mesure Raman qui est une forme d'absorption est utilisée comme complément de la mesure térahertz car cette dernière ne permet pas de couvrir les fréquences situées au-delà de 80 cm^{-1} . Nous avons rassemblé, dans le [tableau 3.5](#), les fréquences des phonons optiques du titanate de baryum obtenues ainsi que leur symétrie obtenue par spectroscopie Raman et ceux publiés dans la littérature [46], lorsque le matériau est dans l'état ferroélectrique. Dans ce tableau les principaux modes optiques révélés par nos travaux sont en rouge italique. La comparaison des deux résultats donne quasiment des observations identiques sur la position des modes $E(\text{LO})$, $E(\text{TO})$ et

$A_1(\text{TO})$; le faible écart pouvant s'expliquer par la nature des matériaux utilisés : couche mince et matériau massif.

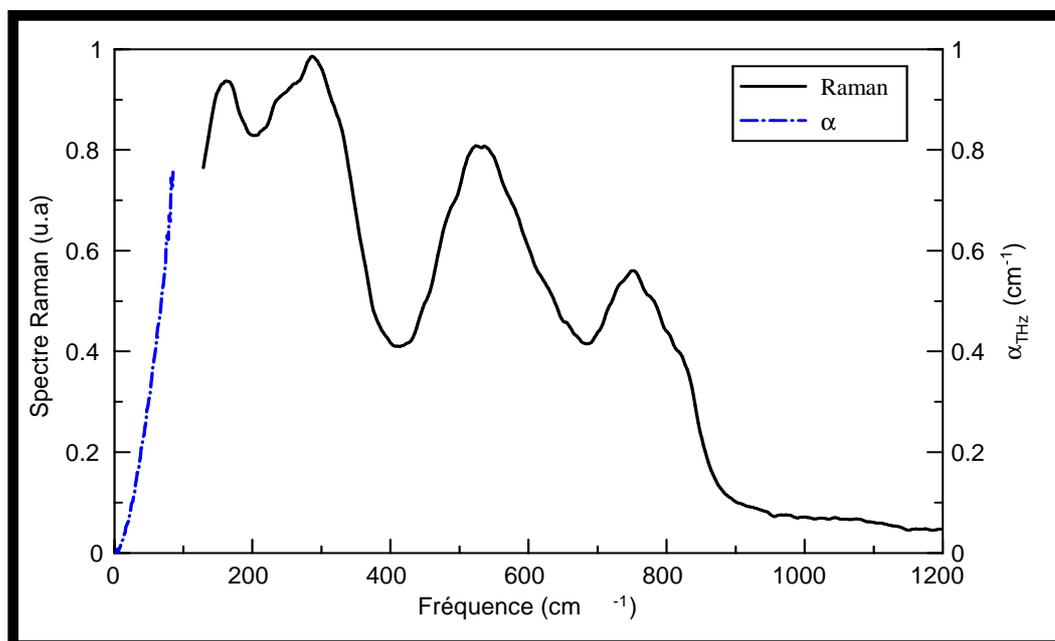


Figure 3. 20 : Spectres Raman de la couche mince de titanate de baryum.

Fréquence (cm^{-1})	Symétrie
36	E(TO)
170	$A_1(\text{TO})$
180 (183)	E(LO), E(TO)
185	$A_1(\text{LO})$
270	$A_1(\text{TO})$
305 (310)	E(LO+TO)
305	B1
463	E(LO)
475	$A_1(\text{TO})$
486	E(TO)
518 (520)	E(TO)
520	$A_1(\text{TO})$
715	E(TO)
720 (750)	$A_1(\text{TO})$

Tableau 3. 5 : Attributions des fréquences des phonons optiques du titanate de baryum dans l'état ferroélectrique.

Nous n'observons pas le mode E_{TO} à 36 cm^{-1} . Le mode A_1 (750 cm^{-1}) et les 3 modes E (520 cm^{-1} , 310 cm^{-1} et 183 cm^{-1}) ont des largeurs de 109 cm^{-1} , 165 cm^{-1} , 37 cm^{-1} et 43 cm^{-1} . La variation du mode ω_1 est située dans l'intervalle [$0,4 \text{ THz} - 0,5 \text{ THz}$] soit [$13,2 \text{ cm}^{-1} - 16,5 \text{ cm}^{-1}$] et son amortissement γ_1 est très étroit. Lorsqu'il est dans la phase ferroélectrique le mode à basse fréquence est absent, son influence apparaît dans la phase paraélectrique notamment par l'intermédiaire de la fréquence de relaxation et surtout par le mode ω_1 . Les résultats Raman confirment que la réponse diélectrique térahertz de la couche mince ferroélectrique est dominé par le mode E(TO) et E(LO) présent à 36 cm^{-1} et à 183 cm^{-1} .

3.6 Caractérisation térahertz des titanates de baryum strontium

Après avoir étudié une couche mince de titanate de baryum, nous allons présenter les résultats obtenus par spectroscopie térahertz sur les échantillons de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) répertoriés dans le [tableau 3.3](#). Ces composés peuvent être vus comme un assemblage de deux édifices chimiques différents mais de même structure pérovskite : le titanate de baryum et le titanate de strontium SrTiO_3 . Les BST sont des solutions solides dont les propriétés vont par conséquent, être un mélange de celles des deux composés additionnés. Dans la section précédente, la caractérisation du BTO a mis en évidence l'amorce d'un changement de phase : ferroélectrique - paraélectrique dès 413 K. Les résultats Raman ont confirmé la présence de modes de phonons optiques transverses. Trois phonons transverses TO_1 (mode mou), TO_2 (174 cm^{-1}) et TO_4 (543 cm^{-1}) ont été observés sur le SrTiO_3 cubique [47] après un changement de structure dont la température est estimée à 130 K. Sous cette température, le SrTiO_3 se stabilise dans une phase tétragonale et deux nouveaux modes apparaissent : le mode E_u à 453 cm^{-1} actif dans l'infrarouge, et le mode Raman E_g qui devient actif dans l'infrarouge à cause du couplage avec le mode mou. Dans le BTO et le SrTiO_3 , la présence de phonons optiques joue un rôle primordial sur le relèvement ou l'abaissement des valeurs de la permittivité.

Des matériaux ferroélectriques sous forme de couche minces similaires à nos échantillons ont été caractérisés dans le domaine infrarouge et dans le domaine térahertz : le $\text{Sr}_{1-1,5x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ [48], le $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [49] et le $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ [50, 51]. Dans le $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$, les mesures térahertz montrent une augmentation brutale des pertes sous la température de transition (65 K) et une déviation de la fréquence du mode mou qui se raidit en fonction du pourcentage x de Lithium. Le mode mou est aussi mis en évidence dans le $\text{Sr}_{1-1,5x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ et son amplitude augmente avec le pourcentage de Bismuth. Les études menées dans le domaine térahertz sur le

$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ confirment l'existence du mode mou et montrent que son amplitude diminue avec la température. Les résultats obtenus avec ces matériaux ont été analysés à l'aide du modèle théorique identique à celui qui a été utilisé pour analyser les résultats du BTO. C'est ce modèle (relaxation de Debye associé à deux Oscillateurs) que nous utiliserons pour interpréter les résultats obtenus sur les BST.

3.6.1 Résultats expérimentaux : BST80/20, BST70/30 et BST50/50

Les résultats expérimentaux obtenus sur la fonction diélectrique des ferroélectriques BST80/20, BST70/30 et BST50/50 en fonction de la fréquence et à différentes températures sont représentés respectivement par les figures 3.21, 3.22 et 3.23. Pour le BST80/20 et le BST70/30 l'étude par spectroscopie térahertz a été menée de 100 K à 420 K et pour le BST50/50 entre 100 K et 292 K. Dans ces figures, nous utiliserons comme unité de fréquence le cm^{-1} au lieu du THz sachant qu'un térahertz est équivalent à 33 cm^{-1} . Les incertitudes sur les valeurs de la permittivité des titanates de baryum strontium sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur le titanate de baryum.

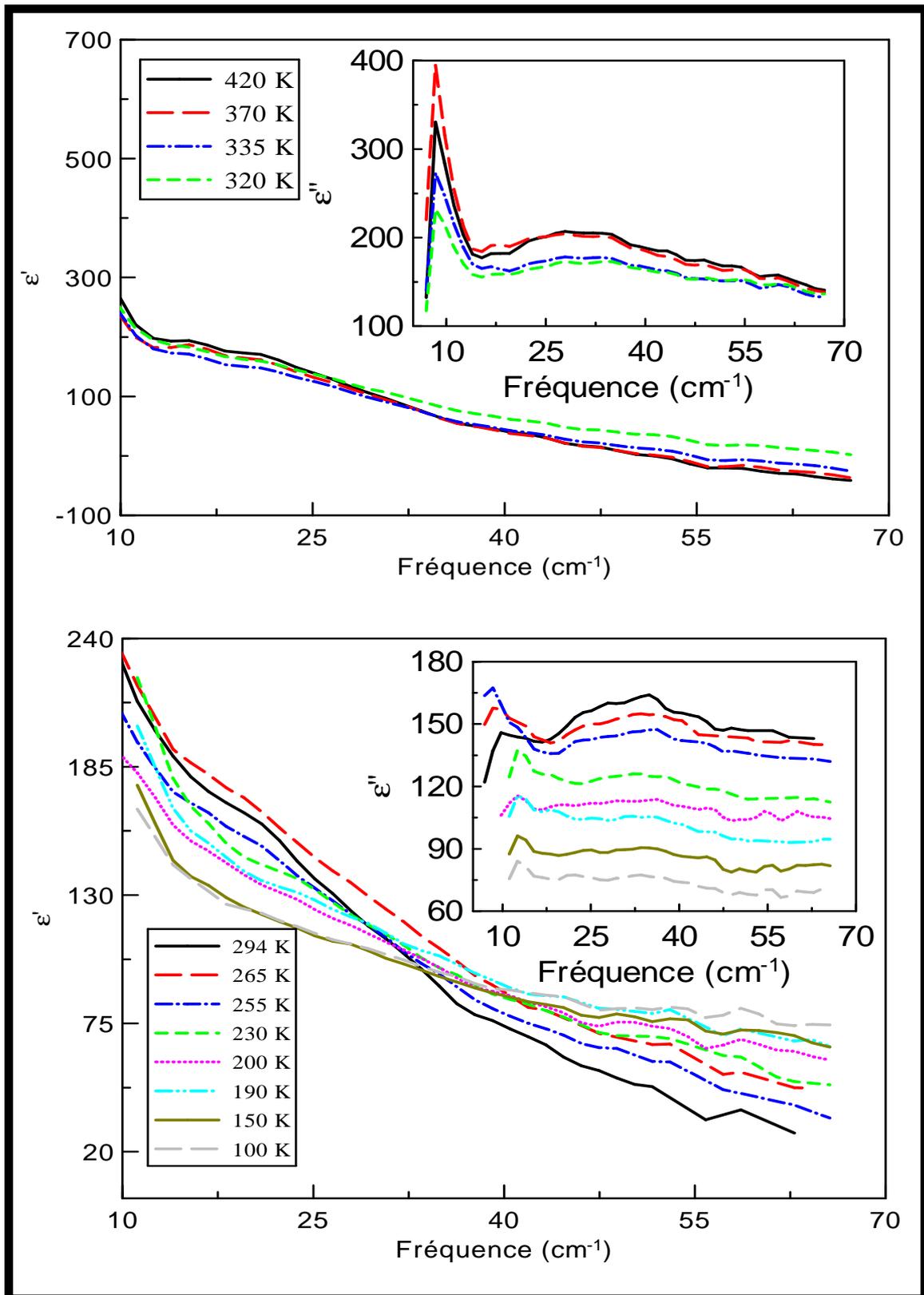


Figure 3.21 : Fonction diélectrique du BST80/20 mesurée à différentes températures.

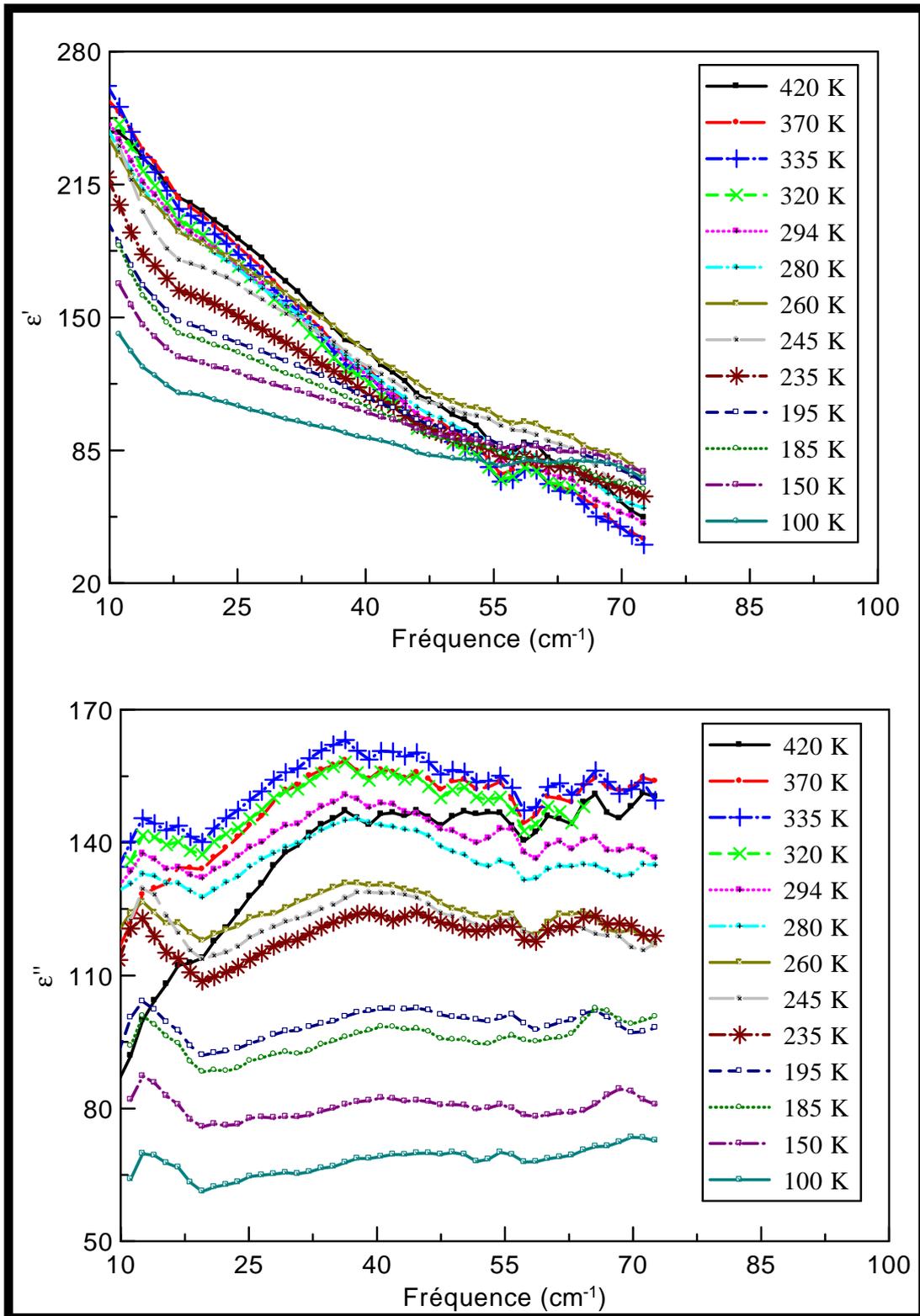


Figure 3.22 : Fonction diélectrique du BST70/30 mesurée à différentes températures.

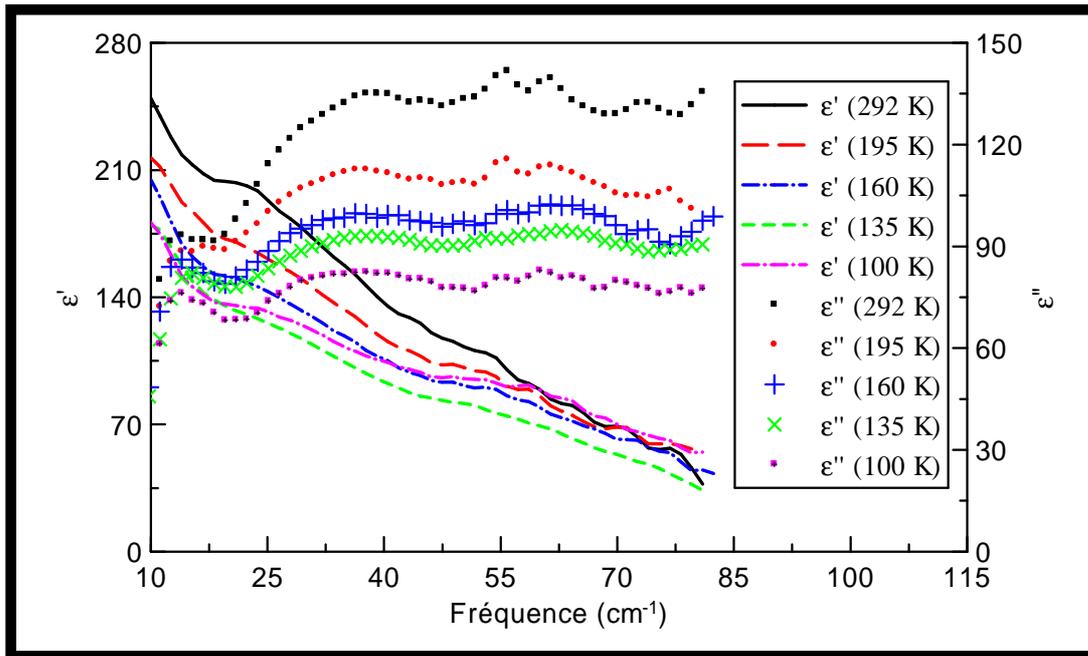


Figure 3.23 : Fonction diélectrique du BST50/50 mesurée à différentes températures.

BST80/20

La variation de la fonction diélectrique (ϵ' et ϵ'') du BST80/20 dans le domaine térahertz entre 5 cm^{-1} et 70 cm^{-1} est représentée par la [figure 3.21](#) dans laquelle on différencie les mesures hautes températures et basses températures. La première partie montre les résultats obtenus entre 294 K et 420 K et, la deuxième partie présente les résultats obtenus entre 100 K et 294 K. La figure contenant la dispersion de ϵ'' est incorporée dans la figure de ϵ' .

Quelle que soit la température, ϵ' présente une décroissance rapide. Les valeurs de ϵ' ont une variation monotone avec la température. Pour une température supérieure à la température ambiante, la partie réelle de la permittivité augmente rapidement lorsque la fréquence diminue.

Il existe plus d'anomalie dans la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. En effet la dispersion de ϵ'' se divise en trois parties : de 5 cm^{-1} à 20 cm^{-1} , de 20 cm^{-1} à 50 cm^{-1} et de 50 cm^{-1} à 70 cm^{-1} .

Dans la première partie on observe l'apparition d'un pic à toutes les températures. Ce pic se déplace légèrement avec la fréquence en se rapprochant des basses fréquences. De 100 K à 255 K et de 294 à 370 K, l'amplitude maximale de ce pic augmente fortement à chaque variation positive de la température. Dans l'intervalle allant de 265 K à 294 K, et pour des

températures supérieures à 370 K, les valeurs de la fonction diélectrique diminuent. La combinaison de ces deux effets, associée à la faible largeur du pic, confère à ce mode le qualificatif de relaxation de Debye que nous appellerons mode central (CM). Le CM observé peut-être attribué aux vibrations anharmoniques des ions Baryum (Ba) par rapport aux sites des ions strontium (Sr) [52, 53].

Dans la deuxième partie, on observe l'apparition d'un pic présent à toutes les températures. Ce pic est large et son amplitude augmente faiblement pour des températures supérieures à la température ambiante (294 K) et décroît pour des températures inférieures. Quelle que soit la température, ce pic se déplace faiblement avec la fréquence. Par son comportement, ce pic s'apparente à un mode mou ou « soft mode » (SM). Le SM provient des vibrations des tétraèdres Titane-oxygène [54] et son élargissement résulte du couplage entre ces vibrations et celle des atomes de Sr.

Les observations expérimentales entre ces deux modes rejoignent les résultats obtenus sur le $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ qui montrent l'existence d'un mode central à basse fréquence et d'un mode mou autour de 28 cm^{-1} [55].

Dans la dernière partie, les valeurs de ϵ'' sont assimilables à une permittivité infinie issue de la contribution de la polarisation électronique et des phonons optiques situés au-dessus de 70 cm^{-1} . Nos résultats ne permettent pas de distinguer un changement de structure ou de phase de la couche mince de BST80/20.

BST70/30

Dans le cas du BST70/30, les résultats montrent que la partie réelle de la permittivité décroît avec la fréquence quelle que soit la température. Lorsque la fréquence devient un paramètre fixe, ϵ' présente une croissance de 100 K à 335 K et de 335 K à 420 K, on observe une décroissance monotone des valeurs de la permittivité.

Les valeurs de ϵ' ont une variation monotone avec la température. Pour une température supérieure à la température ambiante, la partie réelle de la permittivité augmente rapidement lorsque la fréquence est proche de 10 cm^{-1} .

Comme avec le BST80/20 la partie imaginaire de la permittivité du BST70/30 présente aussi des anomalies. De 5 cm^{-1} à 20 cm^{-1} , on observe l'apparition d'un pic dont la concavité est inférieure à 0 lorsque la température varie de 100 K à 335 K et pour des températures supérieures à 335 K la concavité est supérieure à 0. Pour des températures inférieures à 335

K, la fréquence du pic oscille autour de 12 cm^{-1} et pour des températures supérieures, elle se rapproche des basses fréquences. Les caractéristiques de ce pic sont identiques à celle du mode central observé dans le BST80/20.

De 20 cm^{-1} à 50 cm^{-1} , on est en présence d'un pic large dont l'amplitude augmente significativement avec la température jusqu'à 335 K et amorce une diminution au-dessus de 335 K. Sur la totalité de l'intervalle de température que nous avons couverte, la position en fréquence du pic est quasiment fixe. Ce pic correspond au SM. La compétition entre le mode central et le mode mou est favorable au premier entre 100 K et 260 K et au second, de 280 K à 420 K.

Dans la dernière partie, c'est-à-dire au-dessus de 50 cm^{-1} , les valeurs de ϵ'' sont assimilables à une permittivité influencée par les modes de phonons optiques situés au-dessus de 70 cm^{-1} . Dans le BST70/30, la destruction du mode mou et le renversement du mode central à partir de 370 K caractérisent la force de ces modes par rapport au mode mou et au mode central.

BST50/50

Le BST50/50 n'a pas été caractérisé pour des températures supérieures à la température ambiante. Les résultats expérimentaux montrent que la partie réelle de la permittivité de ce ferroélectrique décroît avec la fréquence comme celle des deux échantillons précédents. On observe également une décroissance des valeurs de ϵ' avec la température. La partie imaginaire de la permittivité du BST50/50 présente de 5 cm^{-1} à 20 cm^{-1} un pic caractéristique du mode central. La valeur maximale du CM décroît lorsque la température diminue. Au-dessus de 20 cm^{-1} , la permittivité croît et devient quasi constante à haute fréquence. Dans le BST50/50, c'est le mode dont la force est faible qui explique la croissance des valeurs de la permittivité dès 20 cm^{-1} . L'interaction avec les phonons optiques est responsable du plateau observé à haute fréquence sur la partie imaginaire de la permittivité. Dans le BST50/50, les résultats expérimentaux, en particulier sur la partie imaginaire de la permittivité montrent que le mode central est dominé par le mode mou et la contribution des effets à haute fréquence.

3.6.2 Interprétation et comportement théorique.

Pour l'analyse théorique, nous ne focaliserons notre attention que sur le BST80/20, les explications avancées étant transposables aux autres ferroélectriques. Les résultats expérimentaux, quel que soit le pourcentage de strontium dans la couche mince, montrent la contribution d'une relaxation de type Debye et des modes de phonons optiques actifs dans la région submillimétrique. On modélise la prise en compte de ces différents phénomènes par les paramètres de l'équation (3.34). Pour chaque température, les paramètres $\Delta\epsilon_r$, ω_r , ω_i et γ_i ont été trouvés pour ajuster les résultats expérimentaux. Dans la [figure 3.24](#), nous montrons une comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques du BST80/20 pour quatre températures : 335 K, 294 K, 200 K et 100 K. La très bonne correspondance entre les différentes dispersions expérimentales et théoriques de ϵ' et de ϵ'' confirme le choix judicieux du modèle théorique : une relaxation de type Debye associée à deux oscillateurs de type Lorentz. Les observations expérimentales sur la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe sont transposables aux résultats théoriques. Le modèle que nous utilisons pour analyser nos résultats nous permet de voir la contribution de chaque phénomène sur les valeurs de la permittivité. Dans la [figure 3.25](#), on a tracé la fonction diélectrique expérimentale à 294 K, la contribution de Debye, la contribution des deux oscillateurs et la somme de ces trois effets. Les valeurs de ϵ' et de ϵ'' au-dessus de 50 cm^{-1} dépendent essentiellement de l'oscillateur 2 c'est-à-dire que l'influence des phonons optiques dont la fréquence est située au-delà de 70 cm^{-1} est majoritaire. Entre 20 cm^{-1} et 50 cm^{-1} l'intervalle fréquentiel de recouvrement du mode mou, on est en présence d'une dominance partielle de l'oscillateur 1 dont le pic est assez prononcé. L'oscillateur 2 participe à l'atténuation du pic propre au phonon mou en diminuant son amplitude et en augmentant son étalement. A basse fréquence, entre 5 cm^{-1} et 20 cm^{-1} , le pic présent dans la partie imaginaire de la permittivité trouve son origine dans la relaxation de Debye et les valeurs de la permittivité réelle sont données par la somme des trois contributions. Pour comprendre et expliquer la contribution de chaque terme utilisé dans la simulation, on étudie l'évolution des paramètres $\Delta\epsilon_r$, ω_r , ω_i et γ_i en fonction de la température.

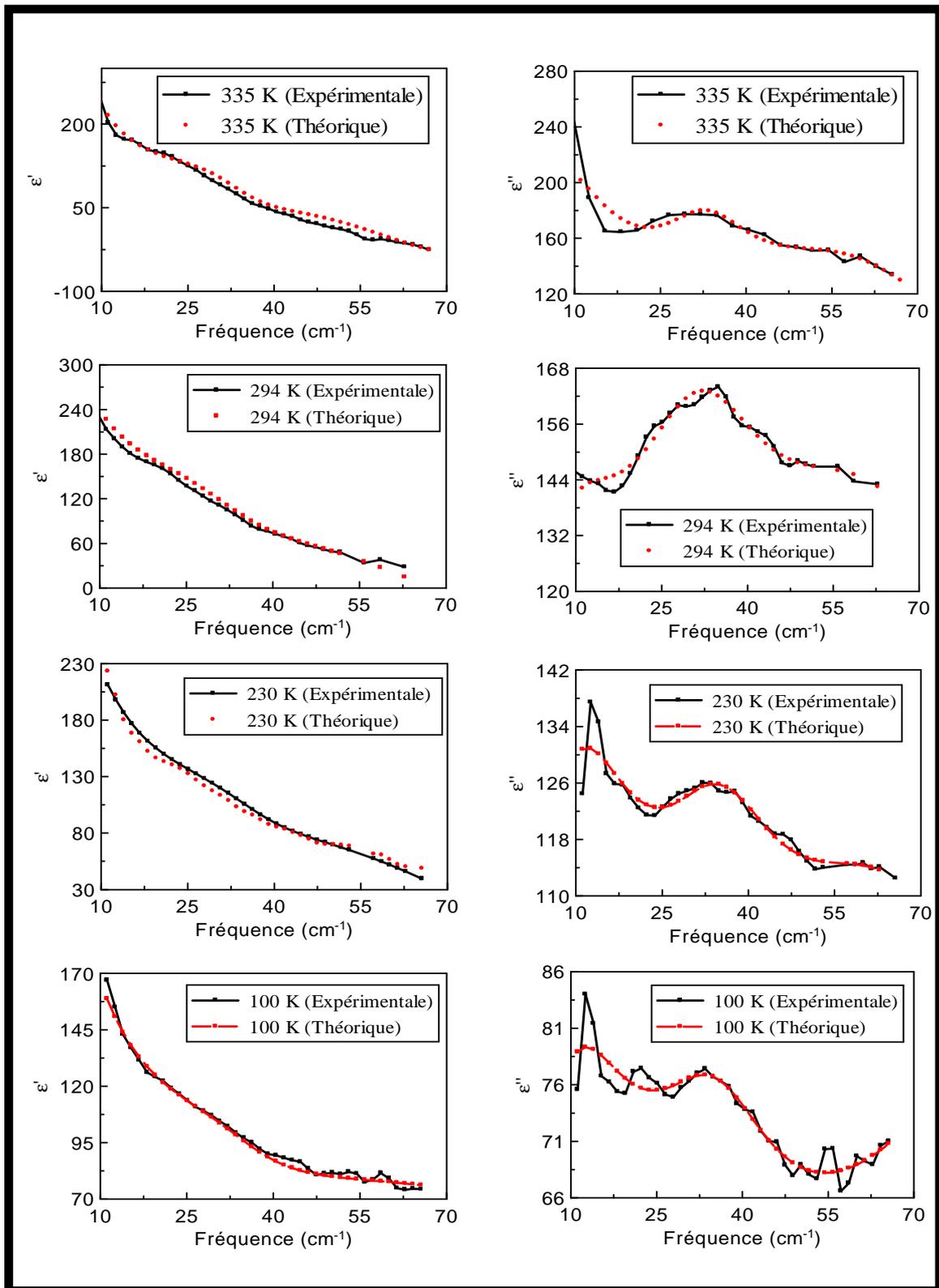


Figure 3.24 : Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux du BST80/20 pour 4 températures différentes 335 K, 294 K, 200 K et 100 K.

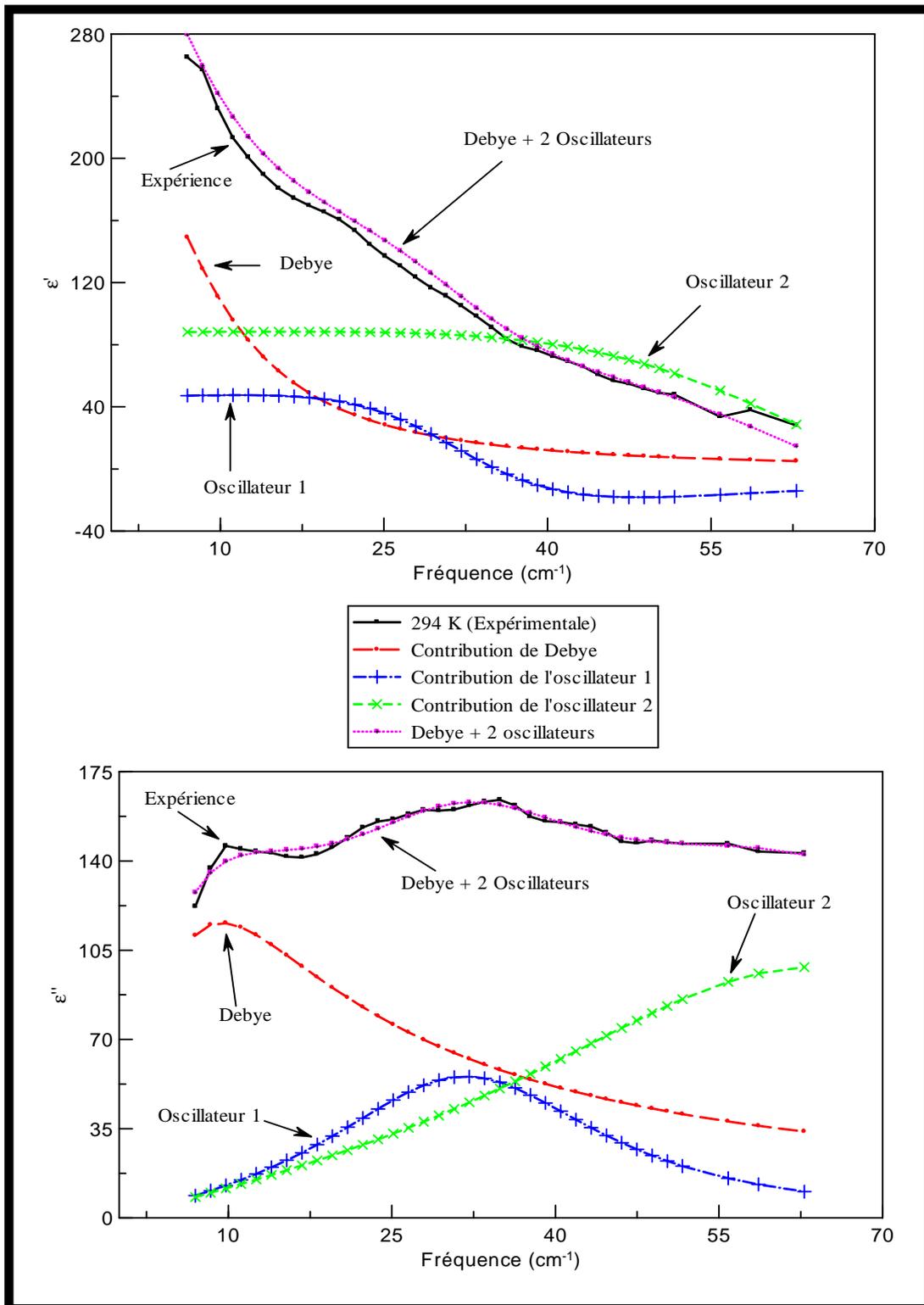


Figure 3.25 : Influence de la relaxation de Debye et des deux oscillateurs sur la fonction diélectrique du BST80/20 à 294 K.

3.6.3 Etude des paramètres du mode central et du mode mou.

Les simulations réalisées à toutes les températures ont permis de suivre l'évolution thermique des paramètres propres au mode central et au mode mou pour les trois échantillons caractérisés.

Les figures 3.26 A et B) présente les variations en fonction de la température des paramètres du CM : $\Delta\epsilon_r$ la dispersion de Debye et ω_r la fréquence de relaxation. La dispersion diélectrique $\Delta\epsilon_r$ qui varie comme la permittivité du matériau augmente avec la fraction massique x du strontium présente dans le BST.

Pour le BST80/20, la valeur de $\Delta\epsilon_r$ augmente rapidement avec la température et présente deux maximums à 255 K et 370 K. Ces deux températures correspondent aux températures pour lesquelles la valeur du pic propre au CM est maximale. En effet dans la figure 3.21, pour les températures inférieures à la température ambiante, le pic du mode central décroît en passant par une valeur maximale à 255 K et à haute température le pic s'accroît et atteint sa plus grande valeur à 370 K avant d'amorcer sa diminution.

Pour le BST70/30, la valeur de $\Delta\epsilon_r$ augmente rapidement avec la température. Cette variation de la permittivité du CM devient exponentielle dès 370 K ; température pour laquelle on observe l'inversion de l'extremum du mode central.

Pour le BST50/50, on assiste à une variation monotone de la permittivité $\Delta\epsilon_r$ du mode central entre 100 K et 295 K.

La fréquence de relaxation (figure 3.26 B) des trois BST présente une variation monotone sur toute la gamme de température. Toutefois, l'évolution de la fréquence de relation ω_r du BST80/20 s'accompagne de modifications aux mêmes températures que $\Delta\epsilon_r$: présence de deux minimums à 255 K et 370 K. En général, la présence de relaxation dans un matériau ferroélectrique permet de suivre le changement de phase ou de structure du matériau. Des études complémentaires permettront, dans un avenir proche, de préciser si on assiste à une modification cristallographique de la structure du BST80/20 ou à de simples vibrations du réseau formé par les ions titane et les ions oxygène.

La fréquence de relaxation des BST70/30 et BST50/50 est quasi constante de 100 K à 295 K. Le BST50/50 reste dans sa phase initiale de même que le BST70/30 qui présente une diminution de ω_r à 370 K.

Dans la figure 3.26 C), nous avons tracé l'évolution de la fréquence du mode mou avec la température. La fréquence du mode mou des BST décroît faiblement avec la température. Cette décroissance de la fréquence de relaxation est caractéristique d'un déplacement du mode mou avec la fréquence. On constate dans le BST 70/30 une augmentation brutale de la fréquence du mode mou dès 335 K. Lorsque la variable x (pourcentage de strontium dans le BST) diminue la fréquence du mode mou augmente. Ce résultat est conforme au résultat trouvé sur la position du mode mou en fonction de la fréquence dans différentes céramiques [56]. En effet, pour des faibles valeurs de Strontium, on se rapproche de la structure du BTO classique dont les principaux modes optiques sont répertoriés au-dessus de 100 cm^{-1} comme le montrent les mesures Raman de la figure 3.20.

La variation dans le domaine térahertz des paramètres du mode mou et du mode central avec la température apporte des informations sur la modification de la structure cristallographique du cristal. Pour les trois compositions étudiées, la fréquence de relaxation est située dans le domaine gigahertz et la fréquence du mode mou est proche de 1 THz. La dispersion diélectrique varie faiblement à basse fréquence, et les modifications constatées à haute fréquence se répercutent dans le comportement du mode central et du mode mou. Les valeurs de : $\Delta\epsilon_r$, ω_r , $\Delta\epsilon_1$, ω_1 , γ_1 , $\Delta\epsilon_2$, ω_2 et γ_2 utilisées pour ajuster la réponse diélectrique des BST pour deux températures différentes sont répertoriées dans les tableaux 3.5, 3.6 et 3.7.

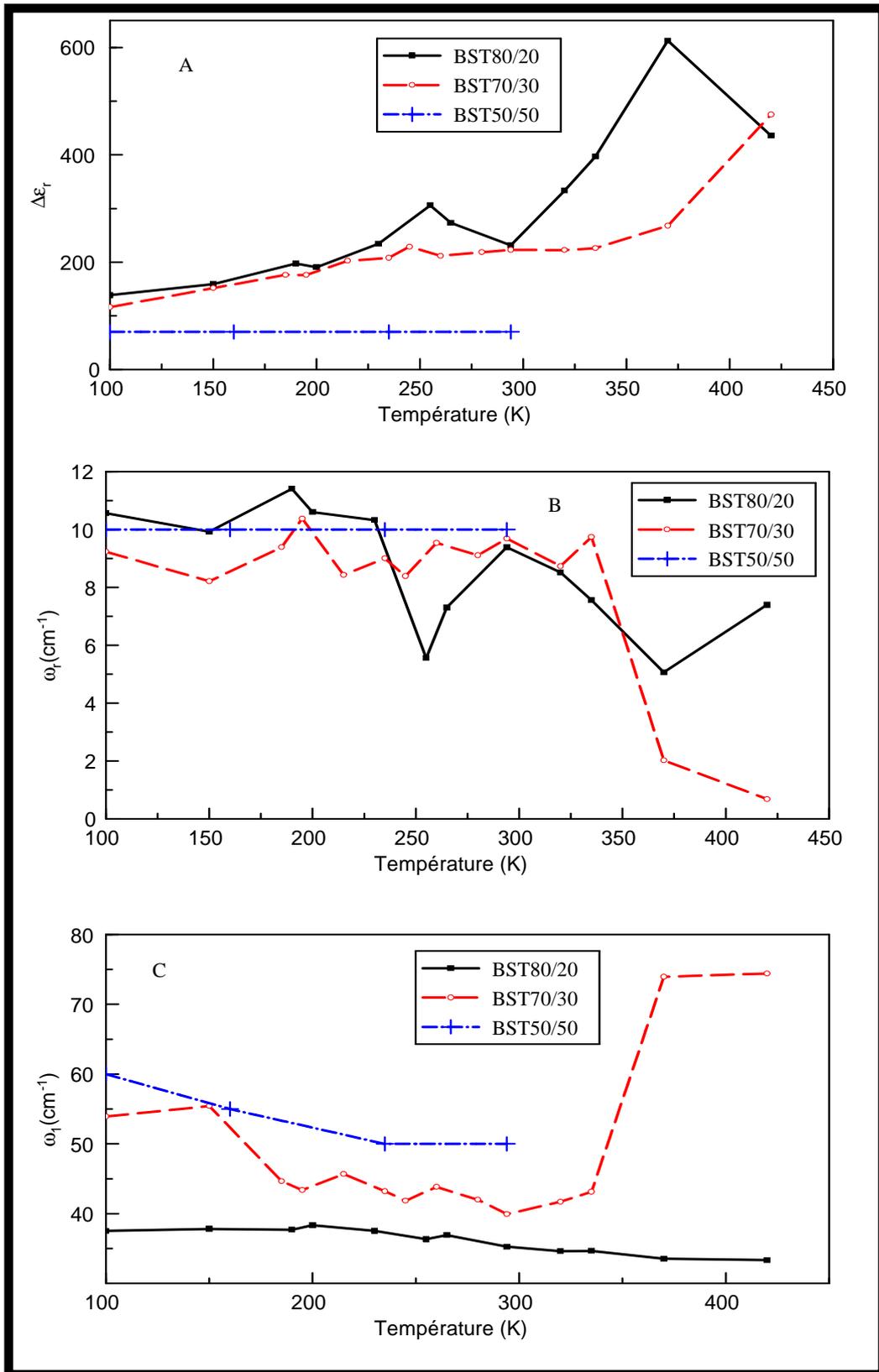


Figure 3.26 : Dépendance en température des paramètres du mode central et de la fréquence du mode mou.

$T(K)$	$\Delta\epsilon_r$	$\omega_r(GHz)$	$\Delta\epsilon_1$	$\omega_1(THz)$	γ_1	$\Delta\epsilon_2$	$\omega_2(THz)$	γ_2
294	138,58	10,57	11,21	37,52	27,64	91,67	155,13	162,03
335	396,74	7,56	37,48	33,52	19,57	77,56	61,90	51,18

Tableau 3.6 : Paramètres utilisés pour ajuster la réponse diélectrique du BST80/20 à 100 K et à 335 K.

$T(K)$	$\Delta\epsilon_r$	$\omega_r(GHz)$	$\Delta\epsilon_1$	$\omega_1(THz)$	γ_1	$\Delta\epsilon_2$	$\omega_2(THz)$	γ_2
100	116,18	9,23	41,14	53,93	59,17	13,54	74,79	27,61
335	226,16	9,74	70,27	43,14	45,30	73,26	79,61	59,19

Tableau 3.7 : Paramètres utilisés pour ajuster la réponse diélectrique du BST70/30 à 100 K et à 335 K.

$T(K)$	$\Delta\epsilon_r$	$\omega_r(GHz)$	$\Delta\epsilon_1$	$\omega_1(THz)$	γ_1	$\Delta\epsilon_2$	$\omega_2(THz)$	γ_2
100	70,01	10,01	66,67	60,01	90,01	45,35	105,01	90,01
294	70,01	10,01	108,01	50,01	80,01	80,01	100,01	90,01

Tableau 3.8 : Paramètres utilisés pour ajuster la réponse diélectrique du BST50/50 à 100 K et à 294 K.

3.7 Conclusion

L'étude du BTO en forme de couche mince dans le domaine térahertz fait ressortir des données que nous résumons en plusieurs points.

* La partie réelle de la permittivité des BTO décroît rapidement avec la fréquence et augmente avec la température. La partie imaginaire des BTO croît avec la fréquence mais diminue avec la température. Comme ϵ' décroît et ϵ'' augmente avec la fréquence, les pertes

représentées par $tg(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ seront importantes. Ce fort coefficient des pertes est observé dans

la plupart des couches minces ferroélectriques contrairement aux cristaux ferroélectriques massifs.

* Autour de 413 K, le matériau amorce un changement de phase, mis en évidence par l'apparition d'une courbure dans ϵ' et d'un pic large dans ϵ'' . L'apparition d'une courbure est relative au changement de phase et d'une évolution sensible du phénomène de relaxation lorsque le BTO est dans la phase paraélectrique. Toutefois un modèle de Debye seul ne permet pas de rendre compte de l'inflexion observée à haute température. Une étude plus complexe mettant en jeu plusieurs modes de phonons est à l'étude.

* Les mesures Raman confirment la présence des modes de phonons optiques dans la couche mince : le mode A_1 (750 cm^{-1}) et les trois modes E (520 cm^{-1} , 310 cm^{-1} et 183 cm^{-1}). Nous n'observons pas le mode E à 36 cm^{-1} . Nous estimons que la variation de la fonction diélectrique des couches minces du BTO, dans le domaine térahertz est dominée par l'influence des modes e E(TO) et E(LO) à 183 cm^{-1} .

L'étude des BST met en relief plusieurs phénomènes :

- Dans le cas général, la partie réelle de la permittivité diminue tandis que la partie imaginaire augmente. Cette évolution, en sens inverse, fait de ces couches minces des matériaux possédant un pourcentage de perte non négligeable.
- On observe pour les trois échantillons la présence d'un mode central (basse fréquence) et d'un mode mou autour de 1 THz. La variation de la permittivité complexe dans le domaine térahertz, dépend principalement du comportement de ces deux modes et d'une moindre mesure des phonons optiques situés au-delà de 100 cm^{-1} .

La dispersion diélectrique augmente et la fréquence du mode mou diminue lorsque le taux de strontium diminue. Ces observations résultent des caractéristiques géométriques entre les cations baryum et les cations strontium. En effet l'infériorité du rayon du strontium ($r_{Sr^{2+}} = 1,2 \text{ \AA}$) par rapport au rayon du baryum ($r_{Ba^{2+}} = 1,4 \text{ \AA}$) et de la masse du strontium (87 g) par rapport à la masse du baryum (137 g) sont en accord avec la variation de la permittivité relative et de l'évolution du mode mou. La fréquence de relaxation demeure quasi constante.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] E. C. Subbarao, *Ferroelectrics*, **5**, p. 267, (1973).
- [2] J. Vasalek, *Phys. Rev.* **17**, p. 475, (1921).
- [3] G. Busch, P.Scherrer, *Naturwiss*, **23**, 1935, p. 735
- [4] W. Cochran, *Adv. Phys.* p. 387, (1921)
- [5] P. V. Anderson, *Fizika Dielektrikov. Trudy 2.i Vsesoyuv. Konf. , Moscow, 1958 (Physics of Dielectrics)*, p.290, (1960).
- [6] R. Brout, K. A. Müller, H. Thomas, *Solid State Commun.* **4**(10), p. 507, (1966).
- [7] B. A. Strukov, A. P. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena in Crystals*, Springer, (1998).
- [8] L. M. Eng, *Nanotechnology*, **10**, p. 405, (1999).
- [9] L. Bourgeois « Sur les titanates cristallins de Baryum et strontium », *Compte Rendu Acad. Sci, Paris, Vol. 103*, p, 141, (1886).
- [10] B. Wul et I.M. Goldman, *C.R. Acad. Sci. URSS* **46**, p. 139, (1945).
- [11] A. Von Hippel, R.G. Breckenridge et F.G. Chesley, *Ind. Eng. Chem.* **38**, p. 1097, (1946).
- [12] G. Godefroy, P.Lompre, C.Dumas, A. Arend, *Mat. Res. Bull.* **12**, p.165, (1977).
- [13] M. K. Lee, T. K. Nath, C. B. Eom, M. C. Smoak, F.Tsui, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (22), p. 3547, (2000).
- [14] JCPDS Value, *Powder Diffraction Files Phases- Inorganic Phases (Center for Diffraction Data, PA) Card No 31-0174*, (1998).

- [15] T. Mitsui, Landolt-Börnstein vol. 3, "Ferro- and Antiferroelectric Substances", Springer Verlag, Berlin, (1969).
- [16] F. Jona et G. Shirane, "Ferroelectric crystals", Pergamon, Londres, p. 111, (1962).
- [17] G.A. Smolenskii et V.A. Isupov, Sov. J. Techn. Phys. **24**, p. 1375, 1954.
- [18] N. Staviski, V. Lyahovitskaya, J. Nair, I. Zon, R. Popovitz-Biro et al, "Substrate-free crystallization of distorted hexagonal barium titanate thin films", Appl. Phys. Lett. **81** (22), p. 4177-4179, (2002).
- [19] R.A. Roy, K.F. Etzold et J.J. Cuomo, "Ferroelectric film synthesis, past and present : a select review", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **200**, p. 141-152, (1990).
- [20] S. Yamamichi, H. Yabuta, T. Sakuma et Y. Miyasaka, "(Ba+Sr)/Ti ratio dependence of the dielectric properties for $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films prepared by ion beam sputtering", Appl. Phys. Lett. **64** (13), p. 1644-1646, (1994).
- [21] A.B. Catalan, J.V. Mantese, A.L. Micheli et N.W. Schubring, "Preparation of barium strontium titanate film capacitors on silicon by metallorganic decomposition", J. Appl. Phys. **76** (4), p. 2541-2543, (1994).
- [22] D.M. Tahan, A. Safari et L.C. Klein, "Preparation and characterization of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films by a sol-gel technique", J. Am. Ceram. Soc. **79** (6), p. 1593-1598, (1996).
- [23] H. Schwarz et H. A. Tourtellotte, "Vacuum deposition by high-energy laser with emphasis on barium titanate films", J. Vac. Sci. Tech. **6**, p.373-378, (1969).
- [24] Debye P. Polar molecules, Chemical Catalog Co., New York (1929)
- [25] Kittel Ch., Introduction à la Physique de l'état solide, 2è Ed., Dunod Paris (1970).
- [26] Perez J.P. Electromagnétisme, Masson, Paris (1991).

- [27] Anderson J. C. Diélectriques, Monographie Dunod (1966).
- [28] Cole K.S., Cole R.H., Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
- [29] Davidson D.W. Cole R.H., J. Chem. Phys. **19**, 1484 (1951).
- [30] Havriliak S., Negami S., J. Polymer Sci. **14**, C 99 (1966).
- [31] Anderson P.W. A report collected in Phys. of Dielec. (Inst. of Phys. Moscow) (1960).
- [32] Cochran W., Adv. Phys. **9**, 387 (1960).
- [33] Aschcroft N.W., Mermin N.D., Solid state physics, Ed. Saunders Col. Publish, (1976).
- [34] P.A. Fleury and J.M. Worlock. Electric-field-Induced Raman Scattering in SRTIO₃ and KtaO₃. Phys; Rev. **174**, 613, (1998).
- [35] G. Kugel, H. Vogt, W. Kress, and D.rytz. Study of the ferroélectric Soft Mode in Solid Solution of KTa_{1-x}Nb_xO₃ by hyper-Raman Scattering. Phys. Rev. B **30**, 985-991 (1984).
- [36] J. Petzelt, E. Buixaderas, and A. V. Pronin. Infrared Dielectric Reponse of Orrdered and Dsordered Ferroelectric Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ceramics. Materials Science and Engineering B. **55**, 86-94 (1998).
- [37] A. Pashkin, P. Kužel, J. Petzelt, B. Gorshunov, and M. Dressel, Time-resolved and backward-wave oscillator submillimetre spectroscopy of some ferroelectric ceramics and thin films, Ferroelectrics **272**, 2211 (2002).
- [38] Fan Wan, Jiaguang Han, Zhiyuan Zhu “Dielectric response in ferroelectric BaTiO₃” Physics Letters A, Volume 372, Issue 12, Pages 2137-2140, 17 March (2008).
- [39] T. Tsurumi, J. Li, T. Hoshina, H. Kakemoto, M. Nakada and J. Akedo, Appl. Phys. Lett. **91**, 182905 (2007).

- [40] G. I. Skanavi, Y. M. Ksendzov, V. A. Trigubenko, and V. V. Prokhvatilov. Relaxation Polarization and Losses in Nonferroelectric Dielectrics Possessing Very High Dielectric Constants. *Sov. Phys. JETP* **6**, 250 (1958).
- [41] I. Ponomareva, L. Bellaiche, T. Ostapchuk, J. Hlinka, and J. Petzelt; *Phy. Rev B* **77**, 012102 (2008)
- [42] Y. S. Bobovich and E. V. Bursian; *Opt. and Spectroscopy*, **11**, 69, (1961).
- [43] S. Ikegami, *J. Phys. Soc. Jap.* **19**, 19 (1964).
- [44] A. Pinczuk, W. Taylor, E. Burstein, I. Lefkowitz, *Sol. St. Commun*, **5**, 429, (1967).
- [45] J. Di Domenico, H. Wamplé and S. Porto; *Phys. Rev.* **174**, 522 (1968).
- [46] U. D. Venkateswaran, V. M. Naik, R. Naik, *Phys. Rev. B* **58** (21), 14256, (1998).
- [47] J. Petzelt, T. Ostapchuk, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. **5**, No. 3, p. 725 – 733, September (2003).
- [48] G. I. Skanavi and E. N. Matveeva. New Dielectrics with High Permittivity and Low Conductivity Possessing Nonferroelectric Properties. *Sov. Phys. JETP* **3**, 905 (1957).
- [49] MKempa¹, P Kuřzel¹, S Kamba¹, P Samoukhina¹, J Petzelt¹, AGarg² and Z H Barber², *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 8095–8102, (2003).
- [50] J. Toulouse, P. DiAntonio, B. E. Vugmeister, X. M. Wang, and L. A. Knauss. Precursor Effects and Ferroelectric Microregions in $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ and $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 232{235 (1992).
- [51] A. Pashkin, *Terahertz spectroscopy of ferroelectrics and related materials*, Charles University in Prague, (2004).
- [52] J. Petzelt, G. V. Kozlov, and A. A. Volkov, *Ferroelectrics* **73**, 101 (1987).

[53] E. Buixaderas, S. Kamba, and J. Petzelt, *Ferroelectrics* **308**, 131 (2004).

[54] G. I. Skanavi, Y. M. Ksendzov, V. A. Trigubenko, and V. V. Prokhvatilov. Relaxation Polarization and Losses in Nonferroelectric Dielectrics Possessing Very High Dielectric Constants. *Sov. Phys. JETP* **6**, 250 (1958).

[55] F Kadlec, SKamba, P Kužel, C Kadlec, J Kroupa and J Petzelt, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 6763–6769, (2004)

[56] T. Ostapchuk, J. Petzelt, P. Kužel, S. Veljko, A. Tkach, P. Vilarinho, I. Ponomareva, L. Bellaiche, E. Smirnova, V. Lemanov, A. Sotnikov, and M. Weihnacht, Infrared and THz soft-mode spectroscopy of (Ba,Sr)TiO₃ ceramics, *Ferroelectrics* **367**, 139 (2008).

**CHAPITRE 4 : ETUDE D'UN POLYMERE CONDUCTEUR A
BASE DE POLYANILINE**

4.1 Introduction

Dans les domaines de l'électricité et de l'électronique, les polymères ont longtemps été utilisés comme isolant ou diélectrique. A partir des années cinquante, la recherche manifesta un vif intérêt pour l'étude de matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des métaux. L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence le comportement des paramètres diélectriques du matériau polymère conducteur étudié. Nous présenterons premièrement la polyaniline, qui est le polymère conducteur utilisé dans nos matériaux composites, et le couple dopant/solvant acide camphre sulfonique/acide dichloroacétique CSA/DCAA qui est utilisé pour modifier les propriétés de conduction de la polyaniline. Par l'intermédiaire de la THz-TDS, nous allons extraire, en fonction de la fréquence térahertz, l'évolution de la permittivité et de la conductivité des différents composites caractérisés. Nous porterons également notre attention sur l'évolution de l'efficacité de blindage des polymères conducteurs.

4.2 Polymères conducteurs

On distingue deux types de polymères conducteurs : les polymères conducteurs extrinsèques et les **polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI)**.

- Pour obtenir un polymère conducteur extrinsèque, on introduit dans une matrice polymère des poudres ou fibres métalliques. On obtient alors un polymère dit « chargé », la conduction étant assurée par les particules introduites. Le mot extrinsèque est mis en avant pour souligner le caractère "étranger" des charges de conduction. Les valeurs de conductivité sont de l'ordre de 10 S/cm, elles sont limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère hôte.

- La méthode qui permet de fabriquer des PCEI consiste à créer des porteurs de charges mobiles sur la chaîne polymère elle-même. Cette méthode de synthèse est véritablement née en 1977 à la suite des travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa [1] qui dopèrent le polyacétylène. Ces travaux ont été récompensés par le prix Nobel de chimie, en l'an 2000, à ces auteurs pour leurs rôles dans la découverte et le développement des polymères conducteurs électroniques. La structure des PCEI est différente de celle d'un polymère isolant que l'on désigne souvent par polymère saturé dont le plus connu est le polyéthylène. Dans ces derniers chaque atome de carbone de la chaîne macromoléculaire est lié par une liaison

simple (de type σ) à quatre atomes voisins (hybridation sp^3). Tous les électrons des couches électroniques externes sont impliqués dans des liaisons covalentes. Il n'y a donc pas de charge libre susceptible de se déplacer le long de la chaîne ; le matériau est alors un isolant électrique. Dans les PCEI, chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes différents, ce qui laisse un électron libre par atome de carbone. Ces électrons, placés dans les orbitales p_z , forment, par recouvrement avec les orbitales voisines, des liaisons π . Une liaison sur deux est une liaison double. On dit alors des PCEI qu'ils sont des polymères conjugués, c'est-à-dire qu'ils présentent une alternance de simples et de doubles liaisons. Les liaisons simples, de type σ , qui correspondent à la mise en commun de deux électrons, dans les orbitales profondes, assurent la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés. Les doubles liaisons (liaison π) sont responsables de la rigidité des polymères et limitent leur solubilité. A l'état non dopé, les PCEI sont des semi-conducteurs présentant un gap de l'ordre de 1 à 4 eV et de faibles conductivités : de 10^{-10} à 10^{-16} S.cm⁻¹. Le PCEI sur lequel porte notre étude est la polyaniline. Pour la rendre conductrice, elle sera dopée par le couple dopant/solvant acide camphre sulfonique/acide dichloroacétique CSA/DCAA.

4.2.1 Présentations de la polyaniline et du couple CSA/DCAA

- La polyaniline

C'est sans doute le plus ancien polymère conjugué préparé pour la première fois en 1834 [2]. Son renouveau depuis le milieu des années 80, repose sur quelques atouts : le bas prix des constituants, sa synthèse, sa stabilité thermique et environnementale. La polyaniline fait partie, avec la leucoéméraldine et la pernigraniline, des produits d'oxydation de l'aniline. La [figure 4.1](#) présente de façon générique les différents degrés d'oxydation de la polyaniline.

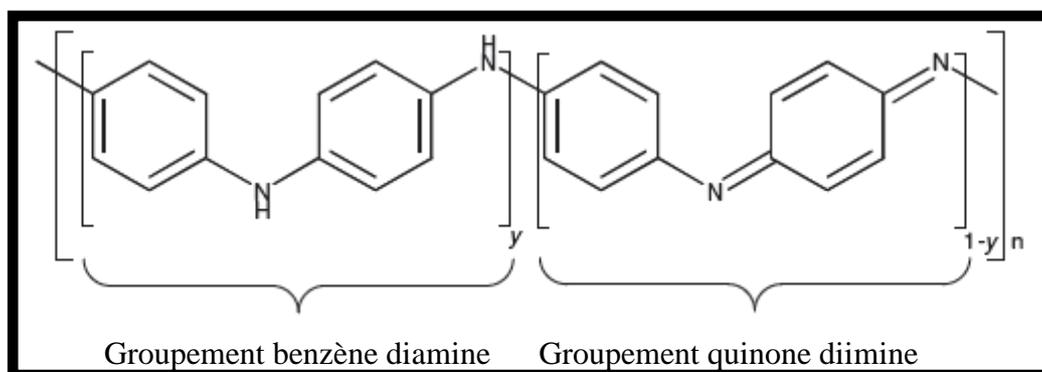


Figure 4.1 : Formulation générique des différentes formes de polyaniline. Pour $y = 1$ Leucoéméraldine, $y = 0.5$ Emeraldine et pour $y = 0$ Pernigradine.

La polyaniline est un matériau constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote. La polyaniline émeraude base est l'état non dopé du polymère conducteur qui a été utilisé pour réaliser les composites que nous étudierons. La polyaniline émeraude base (PANI-EB) possède autant de « groupements benzène diamine » que de « groupements quinone diimine », elle correspond à l'état d'oxydation $y = 0.5$. Dans la suite de ce manuscrit, nous ne nous intéresserons qu'à cette dernière forme de PANI très stable sous conditions ambiantes, semi-conductrice et dont le gap est estimé à 1.4 eV [3].

- **L'acide camphre sulfonique (CSA) et l'acide dichloroacétique (DCAA).**

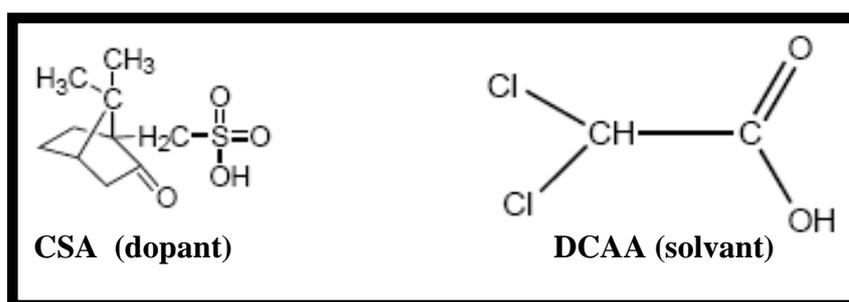


Figure 4.2 : Couple solvant/dopant.

Pour synthétiser les composites conducteurs qui ont servi à cette étude, le couple solvant/dopant constitué de l'acide camphre sulfonique (CSA) et l'acide dichloroacétique (DCAA) a été choisi. Ces deux molécules sont représentées dans la [figure 4.2](#). Ce couple permet de produire des composites dont la conductivité dépasse 8000 S.m^{-1} [4], valeur obtenue avec le couple acide dodecylbenzene sulfonique/acide dichloroacétique. Le solvant utilisé (acide dichloroacétique) aurait pu être remplacé par un autre solvant : le m-crésol qui permet d'obtenir des valeurs quantifiables de conductivité. Il a été disqualifié car il est très toxique et sa présence sous forme de résidus dans les composites est un risque pour les utilisateurs.

Après avoir choisi le dopant et le solvant, la seconde étape consiste à doper la PANI pour accroître sa conductivité.

4.2.2 Le Dopage

En général, le dopage dans les PCEI, est obtenu par une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type P réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type N réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celles des métaux (figure 4.3). L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal isolant. Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelées dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères et assurent l'électroneutralité de l'ensemble. Leur présence à proximité des chaînes polymères n'est pas sans conséquence sur les propriétés de transport électrique du matériau. Il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution [5], dans l'organisation structurale [6] et dans la stabilisation d'un état de type métallique [7].

Pour synthétiser les composites et augmenter la conductivité de la polyaniline, c'est le dopage protonique qui a été utilisé. Il est effectué sans modification du nombre d'électrons du système [8], car seuls les électrons des orbitales *p* impliquées dans la conjugaison diminuent. Le dopage protonique est un processus acido-basique réversible qui permet de rendre le stade émeraaldine conducteur par la protonation des atomes d'azote, pour aboutir à un sel d'émeraaldine sans modification de l'état d'oxydoreduction de la polyaniline. La majeure partie des scientifiques spécialistes de ce domaine s'accordent sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites imines (-N=) [9]. Le taux de dopage de la PANI peut donc être contrôlé par le pH de la solution dopante pour atteindre un taux maximum de 50% molaire (correspondant à la protonation totale des sites imines). Le mécanisme de dopage protonique de PANI-EB est montré à la figure 4.4.

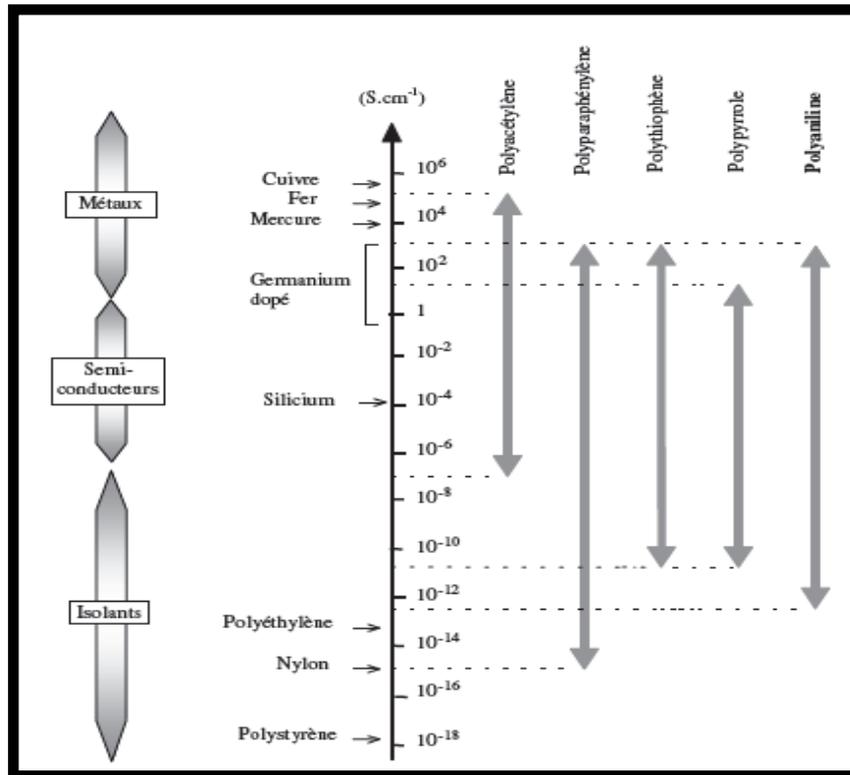


Figure 4.3 : Comparaison des conductivités de divers PCEI avec celle de matériaux « classiques ».

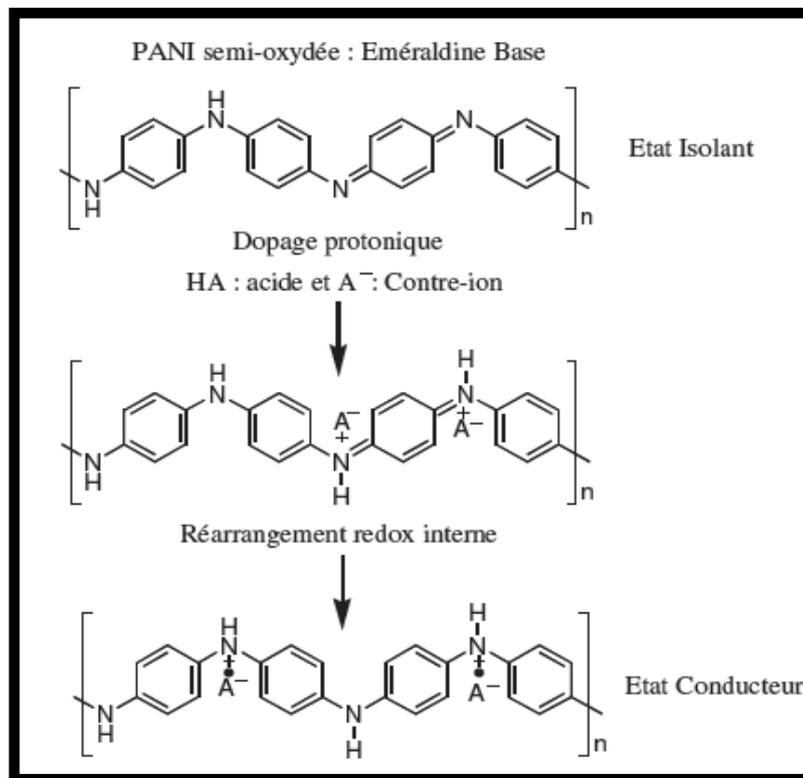


Figure 4.4 : Dopage protonique de la polyaniline émeraude base : c'est une réaction acide-base ou le proton de l'acide vient se fixer sur l'azote des sites imines de PANI-EB.

Le squelette macromoléculaire protoné effectue un réarrangement redox interne qui transforme la PANI en un polymère qui possède des cycles énergétiquement équivalents de type benzénique. La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères, et s'accompagne aussi de l'incorporation d'un contre-ion pour préserver l'électroneutralité. Après le dopage, le matériau est dans un état conducteur dans lequel le transport électronique est réalisé par l'intermédiaire des porteurs de charges.

4.2.3 Les porteurs de charges.

La grande facilité de déformation des chaînes polymères due à leur caractère unidimensionnel induit un fort couplage électron - phonon. Une charge introduite lors du dopage provoque une déformation locale de la chaîne et crée un état localisé dans la bande interdite. On parle alors de défauts chargés localisés. Ces quasi-particules (défauts + charges) créent des niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite (gap). Elles modifient localement l'alternance simple-double liaison et créent des domaines. Il existe trois types différents de quasi-particules :

- **Le soliton** qui est caractéristique des systèmes dégénérés (exemple du polyacétylène) et peut être vu comme un défaut séparant deux formes de résonance énergétiquement équivalentes du polymère conjugué, à l'image d'une paroi magnétique entre deux domaines ferromagnétiques up et down.

- **Le polaron** qui possède un spin (1/2) et une charge et le **bipolaron** qui possède une charge double mais pas de spin. Il peut être vu comme une paire soliton - antisoliton qui encadre un domaine minoritaire (énergie plus élevée) dans une matrice majoritaire (énergie plus basse). Polarons et bipolarons sont présents dans les systèmes non dégénérés tels que les polythiophènes. L'existence des polarons a pu être mise en évidence par des expériences de résonance paramagnétique électronique [10] et par des mesures optiques [11]. Un bipolaron est créé lorsque l'on introduit une deuxième charge dans la chaîne et que cette charge n'aboutit pas à la création d'un deuxième polaron. Le bilan énergétique serait favorable à la création de bipolarons [12] plutôt qu'à la formation de deux polarons.

Ces quasiparticules ou porteurs de charge, sont responsables de la conduction électrique dans les polymères conducteurs.

4.3 Présentations des composites synthétisés.

Après avoir protonée la PANI par CSA avec un rapport molaire ([molécule d'acide]/[unité de PANI]) de 0,5 dans le DCAA, le Polyuréthane (PU) a été utilisé comme matrice hôte. Le PU est un thermoplastique qui a une bonne résistance à l'abrasion, une très bonne élasticité, une bonne flexibilité, une bonne résistance et c'est un bon isolant thermique. Le PU est mis en solution dans le DCAA sous agitation magnétique à température ambiante jusqu'à obtention d'une solution homogène à l'œil. Un mélange PANI-CSA est incorporé dans la matrice PU-DCAA. La concentration p du film en fonction de la polyaniline est définie ainsi :

$$p = \frac{M_{PANI}}{M_{PANI+CSA+PU}} \quad (4.1)$$

La fin du mélange massique des différentes solutions ouvre la voie à la dernière étape de la synthèse des composites : le séchage. Pour chaque concentration de PANI-CSA dans PU, on a utilisé 1 g du mélange pour obtenir les composites. Pour obtenir un film homogène, l'évaporation des solvants est réalisée sous une lampe infrarouge de puissance 500 W pendant au minimum 48 h suivi de 6 h dans un four à 60 ° C.

Les films (polymères conducteurs) obtenus [13] sont souples, élastiques, d'un vert transparent (voir [figure 4.5](#)) et ont une épaisseur de 150 μm . Les composites, que nous avons caractérisés par spectroscopie térahertz, sont listés dans le [tableau 4.1](#) en fonction de leur concentration massique de polyaniline. Ils ont été élaborés à l'Ecole Normale de Chimie et Physique de Bordeaux dans l'équipe du Professeur J. Louis Miane.



Figure 4.5 : Photographie des composites de Pani-CSA/PU.

COMPOSITES	1-PANI-CSA/PU	2-PANI-CSA/PU	3-PANI-CSA/PU	4-PANI-CSA/PU	5-PANI-CSA/PU
<i>P en %</i>	0,2	0,5	1	5	10

Tableau 4.1 : Composites synthétisés et pourcentage de dopage.

4.4 Nature du transport électronique dans les composites et dans les PCEI

L'étude des polymères conducteurs que nous entreprenons est orientée vers un but nouveau : mettre en évidence leur conductivité électrique aux fréquences térahertz. Les résultats obtenus permettront d'établir un pont entre les applications dans le domaine électronique et le domaine térahertz. Avant de présenter les résultats expérimentaux, il est important de définir les notions qui régissent la conductivité dans les PCEI. Il n'existe pas de théorie générale sur les propriétés de conduction dans les polymères conducteurs. On peut, néanmoins, dégager, à l'aide des publications et des travaux de recherche présent dans la littérature, un certain nombre d'éléments essentiels à la compréhension des phénomènes de transport dans les polymères. En dehors de la notion de dopage, la principale notion qui distingue les propriétés de conduction des polymères de celles des métaux et des semi-conducteurs est la notion de désordre.

4.4.1 Désordre

C'est le concept important pour la physique des polymères conducteurs. Le désordre a pour effet d'induire une localisation des états électroniques qui est particulièrement drastique à une dimension, puisqu'elle survient quelle que soit l'intensité du potentiel de désordre. Les causes de désordre sont multiples et se manifestent à différentes échelles. On parlera de **désordre homogène** lorsque l'on se place à l'échelle moléculaire, et de **désordre hétérogène** pour les échelles mésoscopiques et macroscopiques. Les causes de **désordre homogène** sont de deux types : le désordre chimique (défauts de polymérisation, défauts de conjugaison, bouts de chaîne) et le désordre de conformation (rotation des cycles autour des liaisons intercycles). Le **désordre hétérogène** fait, quant à lui, intervenir la notion de grains

conducteurs ou d'îlots métalliques. On décrit le système par une alternance de zones fortement conductrices (parce que bien dopées et/ou bien ordonnées) et de zones isolantes (parce que peu dopées et/ou amorphes). Une même macromolécule peut, semble-t-il, appartenir partiellement à chacune de ces régions. L'organisation du matériau, donc la quantité et le type de défauts rencontrés sont déterminants quant aux propriétés de la conduction. Le mode de synthèse chimique et la mise en forme interviennent de façon critique dans l'existence d'un ordre partiel au sein des PCEI. En général, pour des PCEI « classiques », la conductivité croît quand la température augmente, reflétant la conduction par sauts, caractéristique des matériaux désordonnés à états localisés. A l'inverse, certains modes de préparation conduisant à une structure plus ordonnée du matériau permettent d'obtenir des polymères qui présentent certaines caractéristiques de l'état métallique [14].

4.4.2 Dépendance en température de la conductivité

Le comportement de la conductivité des polymères conducteurs dopés est intermédiaire entre le métal et le semi-conducteur. Dans un métal, le nombre de porteurs de charge reste constant et sa conductivité croît lorsque la température diminue parce que la mobilité augmente. A l'inverse, dans les semi-conducteurs, la conductivité décroît de manière exponentielle quand la température diminue parce que les porteurs doivent être excités thermiquement pour « sauter » le gap et entrer dans la bande de conduction. Dans les polymères conducteurs le nombre de porteurs de charge est constant avec la température et la conductivité diminue généralement avec celle-ci mais de manière moins importante que dans les semi-conducteurs. Cette particularité est caractéristique des matériaux désordonnés ou la conduction s'effectue par sauts (« hopping » = processus de saut assisté par les phonons) entre états localisés. Dans la très grande majorité des PCEI, et au moins à basse température ($T < 250K$), la conductivité σ suit une loi de Hopping généralisée :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma} \quad (4.2)$$

σ_0 , T_0 sont respectivement la conductivité initiale, la température ambiante et γ est une constante dont la valeur est dans l'intervalle $\frac{1}{4} < \gamma < \frac{1}{2}$. Ces trois constantes dépendent de la température.

A la figure 4.6 nous avons représenté la courbe typique [15] de variation thermique de la conductivité en régime continu du film de PANI-CSA dopé au m-crésol. On remarque la présence d'un maximum (pour $T=260$ K) qui marque la limite entre une région à « basse température », caractéristique des systèmes désordonnés, où la conductivité se comporte qualitativement comme dans les semi-conducteurs, et une région de type métallique où la conductivité décroît quand la température augmente. La partie à basse température est relativement bien ajustée par une loi en « exponentielle étirée » suivant les conditions de synthèse, de dopage et de mise en forme de la polyaniline.

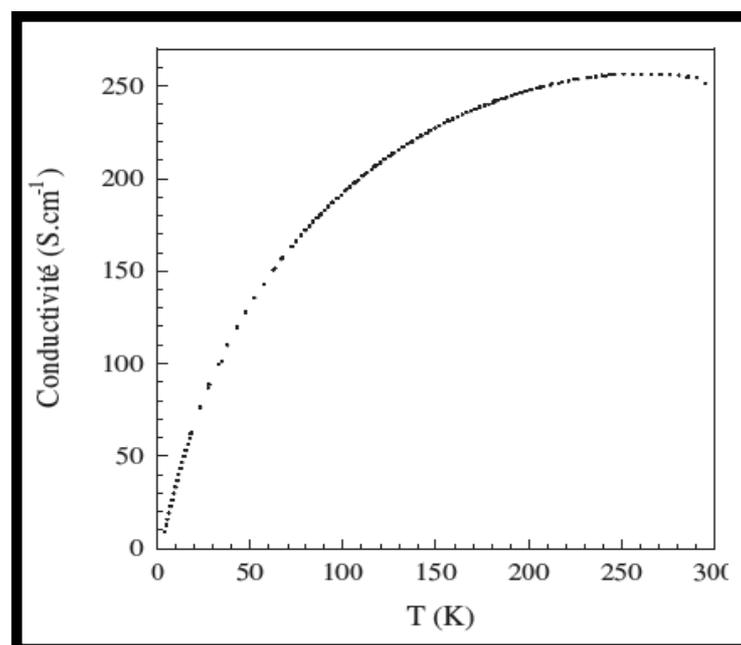


Figure 4.6 : Variation de la conductivité en fonction de la température d'un film de PANI-CSA/m-Crésol.

4.4.3 Théorie de la percolation

La théorie de la percolation a été introduite en 1956 par les mathématiciens Broadbent et Hammerslay [16] pour étudier le problème du passage d'un fluide dans un filtre poreux. Actuellement elle est utilisée pour décrire la conductivité électrique dans une structure composite désordonnée. Lorsqu'on mélange un pourcentage massique p d'un matériau conducteur dans un matériau isolant, la structure formée admet une conductivité qui varie avec le pourcentage de dopage. Lorsque la fraction massique p atteint une valeur spécifique, la conductivité de la structure obtenue augmente brusquement : c'est le seuil de percolation.

Considérons un mélange composé par $p\%$ de particules conductrices dispersées dans une matrice isolante et p_c le seuil de percolation. La loi donnant la variation de la conductivité en fonction de la percolation est donnée par :

$$\sigma(p) = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad (4.3)$$

t est l'exposant critique. C'est le coefficient directeur de la fonction ci-dessous :

$$\ln \sigma = t \ln(\sigma_0 (p - p_c)) \quad (4.4)$$

Lors de la synthèse des composites présentés précédemment, le meilleur ajustement de l'équation (4.4) a été obtenu avec un seuil de percolation de 0,188% [13] et un exposant critique évalué à 2,3. La faible valeur du seuil de percolation rend compte de la mise en place de réseaux de conduction dans le composite et de l'établissement d'interactions entre ses différents constituants : PANI, solvant, dopant et matrice ôte.

Dans la figure 4.7 tirée des travaux de J. Fraysse et J. Planès [17], la figure 4.7 a) présente l'ajustement de l'équation (4.4) dans les composites à base de polyaniline en échelle logarithmique à différentes températures. Cette étude montre que le seuil de percolation n'est pas corrélé à la température.

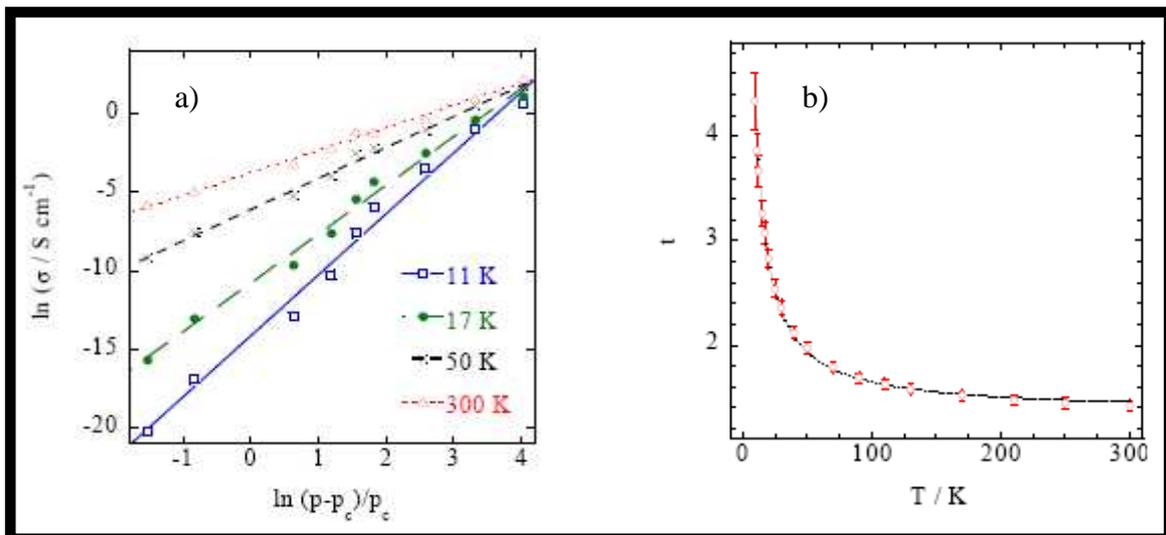


Figure 4.7 : a) Ajustement de la théorie de la percolation à différentes températures. b) Dépendance thermique de l'exposant critique, pente des droites sur la figure a).

La variation complète en fonction de la température de l'exposant critique (pente) est représentée par la figure 4.7 b). Elle (pente) augmente quand la température décroît. On peut correctement décrire la variation de la pente avec la température par :

$$t(T) = \alpha + \frac{\beta}{T} \quad (4.5)$$

Avec

$$\alpha = 1,39 \pm 0,02$$

$$\beta = (28,8 \pm 0,8)K$$

Cette loi est indépendante du régime de conduction dominant Hopping ou métallique.

4.5 Spectroscopie térahertz sur les composites PANI-CSA/PU

Dans le chapitre 2 de ce manuscrit, nous avons présenté le dispositif expérimental utilisé pour caractériser, aux fréquences térahertz, nos polymères conducteurs : PANI-CSA/PU. Nous plaçons et fixons un diaphragme de diamètre 6 mm entre les miroirs 2 et 3 du spectromètre. Après avoir enregistré l'impulsion térahertz passant dans le diaphragme, on insère dans le diaphragme chaque composite en prenant soin de recouvrir totalement sa surface d'ouverture. Un nouvel enregistrement de l'impulsion térahertz transmise par la surface du composite est effectué. Ces deux mesures sont définies comme l'impulsion électromagnétique se propageant entre les antennes en absence de substrat $E_{THz-r}(z,t)$ et l'impulsion térahertz en présence du substrat à caractériser $E_{THz-s}(z,t)$. On extrait les paramètres diélectriques du matériau en analysant la fonction de transfert complexe $T(\omega)$ du composite dont le calcul théorique est donné dans le chapitre 2.

4.5.1 Résultats expérimentaux dans le domaine térahertz

La figure 4.8 présente le spectre de référence et les spectres térahertz transmis par les composites PANI-CSA/PU dans le domaine temporel. Dans toutes les figures, les différents échantillons seront désignés en fonction de la concentration massique de polyaniline dans le composite. La fenêtre temporelle d'acquisition est coupée à 12 ps, le signal de référence est centré à 4,87 ps. Le délai temporel entre le signal de référence et le signal transmis par le

composite augmente avec la quantité de polyaniline de même que l'élargissement temporel de chaque signal. L'absorption et la réflexion de l'onde térahertz incidente par les composites sont mises en évidence par la décroissance de l'amplitude du signal mesuré.

Après applications des équations (2.3) et (2.4) aux résultats expérimentaux ci-dessous, nous obtenons les spectres dans le domaine fréquentiel. Le calcul de la fonction de transfert de chaque composite est effectué grâce à l'équation (2.5), et par un procédé numérique, on extrait la fonction diélectrique complexe $\epsilon_{PANI-CSA/PU}(\omega)$ du polymère conducteur. La permittivité a été déduite du calcul de l'indice de réfraction des composites de PANI-CSA/PU grâce aux relations définies dans le chapitre 2. Nous présentons les résultats en termes de permittivité dans la [figure 4.9](#) et de conductivité dans la [figure 4.10](#).

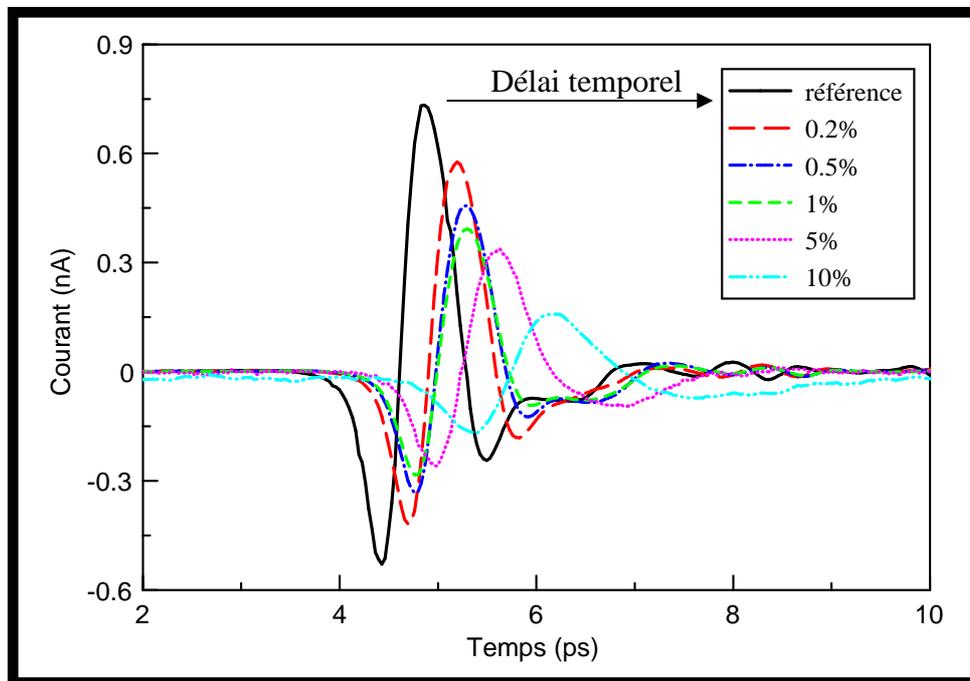


Figure 4.8 : Spectres temporels térahertz mesurés en absence de composites et avec composites.

4.5.1.1 Fonction diélectrique des PANI-CSA/PU

La [figure 4.9](#) montre la variation de la partie réelle de la permittivité des composites : PANI-CSA/PU-0,2%, PANI-CSA/PU-0,5%, PANI-CSA/PU-1%, PANI-CSA/PU-5% et au PANI-CSA/PU-10% en fonction de la fréquence térahertz [18]. A température ambiante on observe une dépendance significative de la permittivité en fonction de la fréquence. Les valeurs de la permittivité diminuent avec la fréquence et augmente avec la fraction massique de polyaniline. Lorsque l'écart entre le pourcentage (0,2%, 0,5% et 1%)

de dopage est faible, les valeurs de permittivité sont assez proches tandis que pour des écarts plus importants (5% et 10%), on observe une différence notable des valeurs prises par la permittivité. Dans la même figure, nous avons représentés les erreurs de mesures réalisées sur les composites 0,5% et 10%. Les résultats ($\varepsilon \approx 10^{-4}$) permettent de négliger le pourcentage des incertitudes sur les différents paramètres diélectriques calculés. La variation de la permittivité ne met pas en évidence un phénomène de relaxation dans le domaine térahertz.

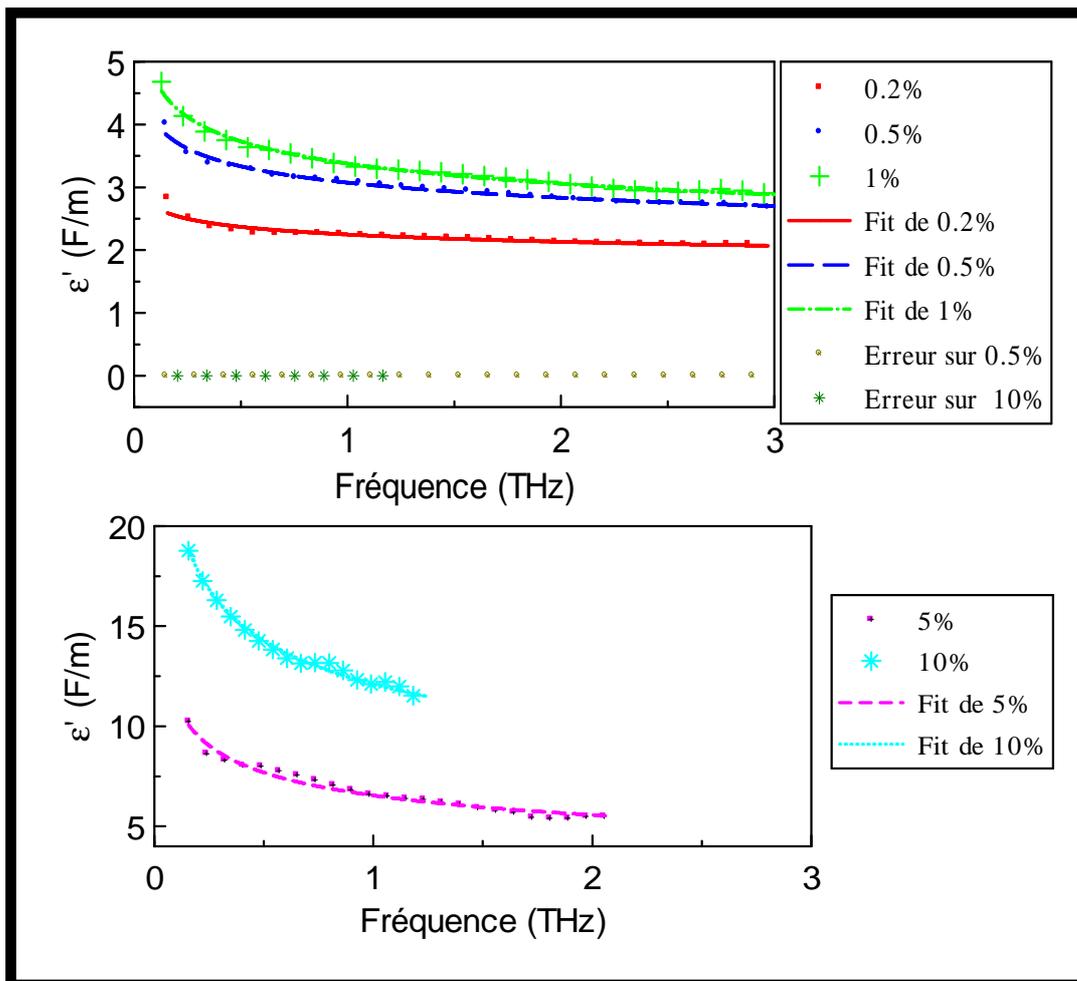


Figure 4.9 : Dépendance de la permittivité des composites avec la fréquence térahertz et fits théoriques.

4.5.1.2 Conductivité des PANI-CSA/PU dans le domaine térahertz

La [figure 4.10](#) montre l'évolution de la conductivité des composites : PANI-CSA/PU-0,2%, PANI-CSA/PU-0,5%, PANI-CSA/PU-1%, PANI-CSA/PU-5% et PANI-CSA/PU-10% en fonction de la fréquence térahertz [18]. Les variations de la conductivité dynamique sont obtenues à température ambiante. La conductivité des différents films augmente avec la

fréquence et avec la fraction massique de polyaniline. L'évolution rapide de la conductivité à partir des composites de dopage supérieur à 0,5% confirme l'existence du seuil de percolation inférieur à 1%. Les résultats expérimentaux, en termes de conductivités ne mettent pas en évidence un comportement de type Debye ou Drude car on n'observe pas la présence d'une fréquence de relaxation.

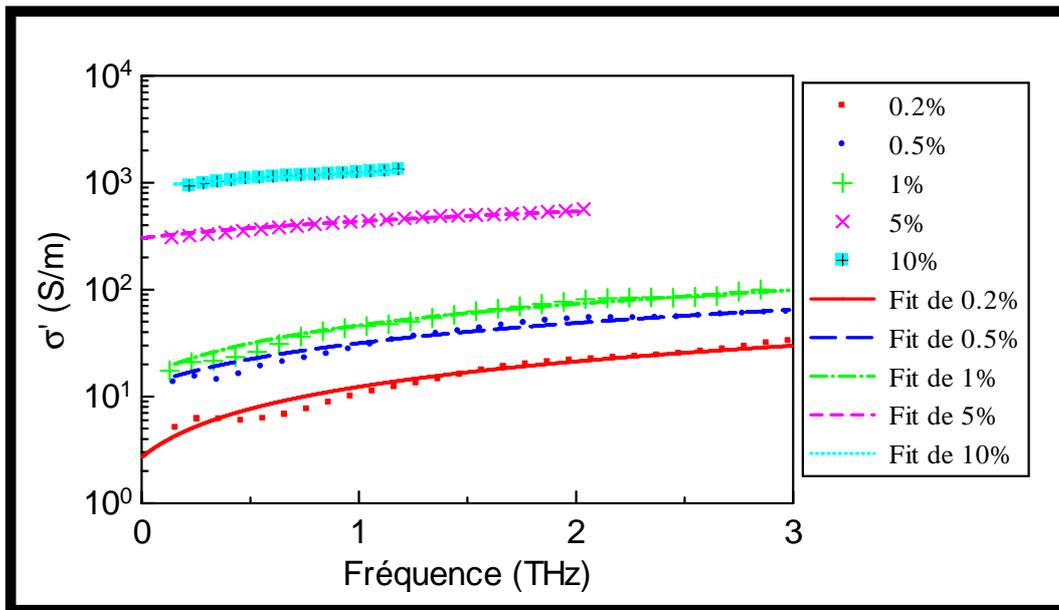


Figure 4.10 : Conductivités (échelle logarithmique) des composites de polyaniline 0.2%, 0.5%, 1%, 5% et 10% mesurées par THz-TDS et fits théoriques.

4.5.1.3 Discussion

Pour interpréter nos résultats, nous ne nous sommes pas orientés vers l'utilisation d'une loi de Debye ou de Drude. En effet la loi de Debye est propre aux matériaux présentant un phénomène de relaxation, et la loi de Drude traduit l'existence de porteurs libres sujets à des collisions aléatoires dans le matériau. Nos composites, comme tous polymères conducteurs sont qualifiés de matériaux désordonnés. Depuis la fin des années 50 [19] jusqu'à aujourd'hui [20, 21], la réponse quasi-universelle des conducteurs désordonnés vis-vis de la réponse diélectrique alternative suscite de nombreuses questions. Jonscher en 1977 [22] en a fait une première discussion unifiée dans laquelle, l'universalité se traduit par le fait que le comportement de la fonction diélectrique complexe est décrit par les lois maîtresses :

$$\varepsilon'(\omega) = A\omega^{\gamma-1} \quad (4.6)$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_{Dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^s \right] \quad (4.7)$$

Les paramètres A , s et ω_0 dépendent de la concentration de polyaniline dans le composite, avec $0,7 \leq s < 1$. De nombreux modèles s'accordent également sur ces lois, qu'ils soient de type milieu effectif ou percolation. Plusieurs revues expérimentales et théoriques sur le sujet sont disponibles [23, 24, 25, 26]. Les comportements théoriques des équations (4.6) et (4.7) sont représentés respectivement dans la [figure 4.9](#) et [4.10](#). Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec le modèle théorique choisi. Des études tirées des références [27] et [28] montrent que le paramètre « s » décroît avec une augmentation de la fraction massique de polyaniline. Nos résultats confirment cette observation. En effet dans la [figure 4.11 a\)](#) on peut suivre la décroissance du paramètre « s » en fonction du pourcentage de polyaniline dans le composite. Cette figure montre aussi la corrélation que nous avons établie entre le pourcentage de polyaniline et la fréquence seuil ω_0 , la même corrélation existe entre cette fréquence et la conductivité statique comme le montre la [figure 4.11 b\)](#). Cette proportionnalité $\omega_0 \propto \sigma_{Dc}$ est confirmée par les travaux de J. Planès [17] quel que soit le pourcentage de polyaniline ou la température.

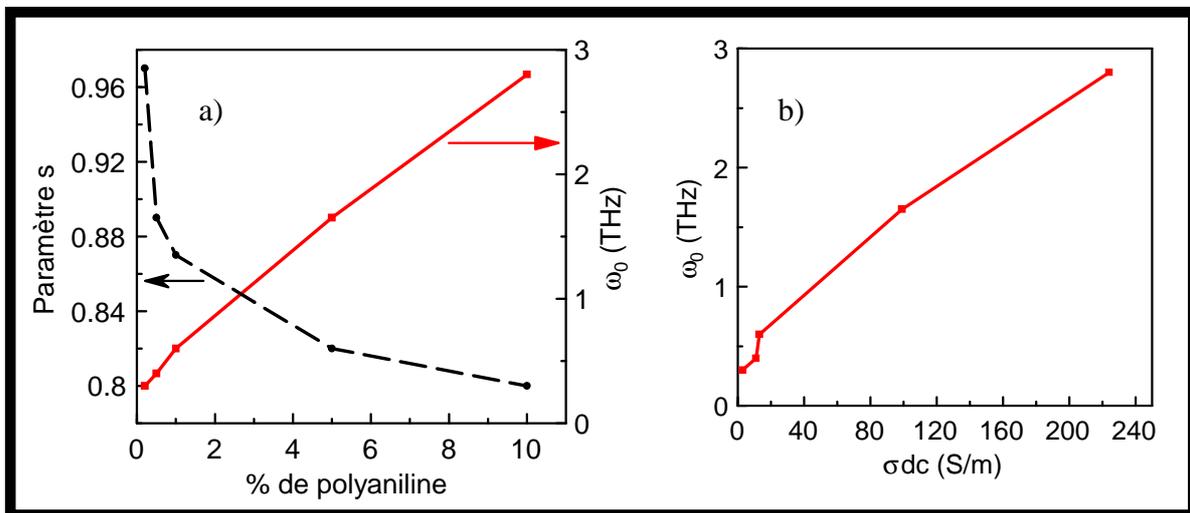


Figure 4.11 : a) Variation du paramètre « s » et de la fréquence seuil avec le pourcentage de polyaniline. b) Corrélation entre la fréquence seuil et la conductivité statique.

Pour consolider nos résultats, une comparaison a été effectuée entre les valeurs de la conductivité obtenues à 0,2 THz et les valeurs de la conductivité statique mesurées par Hoang

[13, 18] avec la méthode des quatre pointes. La technique de quatre pointes est une méthode de mesure non destructive qui permet de quantifier la conductivité statique d'un matériau. On emploie un quadripôle formé d'un dipôle d'injection (deux pointes) du courant et d'un dipôle (deux pointes) pour mesurer la différence de potentiel. Le tableau ci-dessous présente le récapitulatif des résultats.

PANI-CSA/PU	σ_{AC} (S/m) donné par THz-TDS à 0,2 THz	σ (S/m) donné par méthode de 4 pointes.
0,2	4	0.05
0,5	10	3,72
1	21	13
5	387	370
10	952	1000

Tableau 4. 2 : Comparaison des conductivités obtenues par THz-TDS et par la méthode des quatre pointes.

Les résultats donnés par les deux méthodes de mesures sont similaires pour des composites de dopages supérieures à 1%. Cette observation confirme qu'à basse fréquence la conductivité dynamique est identique à la conductivité statique. Pour des composites de dopages inférieures à 1%, l'écart entre les résultats est dû à l'influence de la zone de percolation dont le pourcentage de polyaniline est de 0.2%. Les mesures de la fonction diélectrique des polymères conducteurs nous permettent de nous intéresser à une autre grandeur importante pour l'utilisation de ces matériaux dans le domaine industriel ou militaire : l'efficacité de blindage. 4.5.2 Efficacité de blindage des PANI-CSA/PU dans le domaine térahertz

Les problèmes d'interférence électromagnétiques augmentent avec la prolifération des dispositifs électroniques et électriques. Pour s'affranchir de ce problème, on fait appel à des boîtiers protecteurs pour servir de blindage. Ces boîtiers sont généralement faits avec des métaux mais ceux-ci sont de plus en plus remplacés par des polymères conducteurs. Le choix

des polymères conducteurs s'impose face aux métaux à cause de leur faible coût, de leurs propriétés électromagnétiques modulables et de leur synthèse facile.

L'efficacité de blindage (SE) d'un matériau (composite conducteur) est définie comme le logarithme de sa fonction de transfert $T_{THzc}(\omega)$ [29]. La fonction de transfert étant le rapport entre le champ électromagnétique mesuré sans le matériau $E_{THz}(\omega)$ et le champ électromagnétique transmis par le matériau $E_{THzc}(\omega)$:

$$SE = -20 \log [T_{THzc}(\omega)]$$

avec

$$T_{THzc}(\omega) = \frac{E_{THzc}(\omega)}{E_{THz}(\omega)}$$
(4.8)

Nous avons représenté la variation de SE dans le domaine térahertz dans la [figure 4.12](#). Les résultats obtenus montrent que les valeurs de SE augmentent [30] avec la fréquence et la fraction massique de polyaniline dans le composite. Des résultats similaires [13] ont été obtenus dans le domaine micro-onde entre 8 GHz et 18 GHz sur les mêmes échantillons de polyaniline. Par exemple, avec le film de polyaniline dopé à 10%, on obtient une efficacité de blindage de 40 dB à 0,55 THz. Cette valeur est une référence pour des applications industrielles alors qu'il faut atteindre 80 dB pour des applications militaires

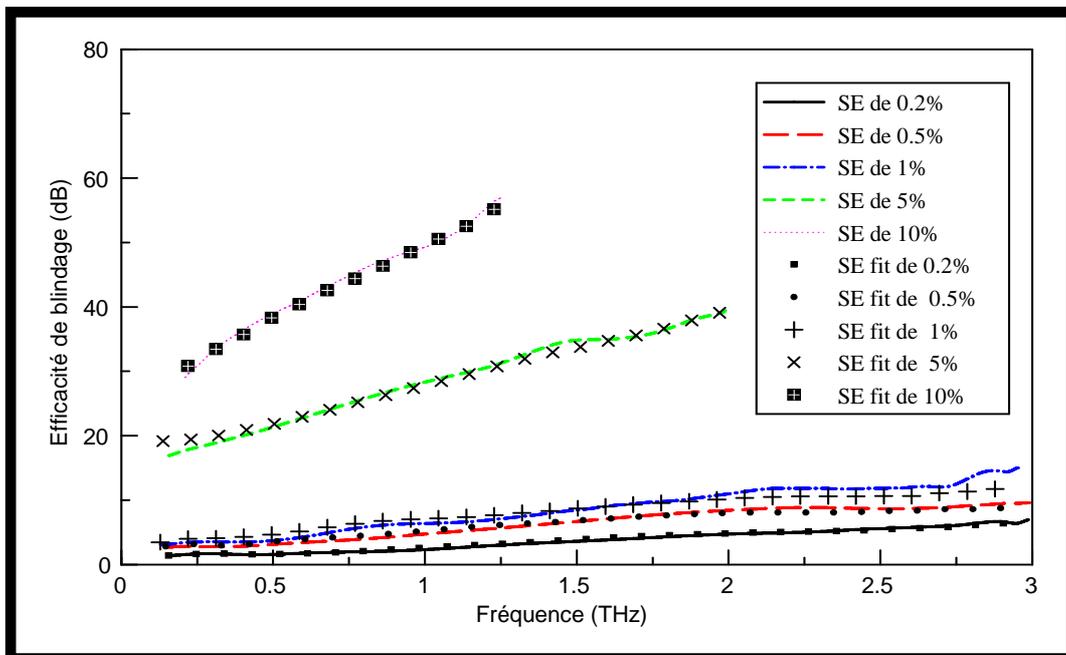


Figure 4.12 : Variation de l'efficacité de blindage des PANI-CSA/PU avec la fréquence térahertz et ajustements théoriques.

Dans les matériaux, les mécanismes d'interaction entre une onde et un matériau permettent de définir deux régimes différents : « électriquement fin » et « électriquement épais ». Ces régimes sont définis en fonction du rapport entre la profondeur de pénétration δ de l'onde dans le matériau et son épaisseur d_c .

Pour $d_c \ll \delta$, le matériau est considéré comme électriquement fin, l'efficacité de blindage est donnée par :

$$SE = 20 \log \left(1 + \frac{z_0 \sigma d_c}{2} \right) \quad (4.9)$$

$z_0 = 377 \Omega$ est l'impédance du vide et σ la conductivité du matériau.

Pour $d_c \gg \delta$, le matériau est considéré comme électriquement épais, l'efficacité de blindage est donnée par :

$$SE = 10 \log \left(\frac{\sigma}{16 \omega \epsilon_0} \right) + 20 \frac{d_c}{\delta} \log e \quad (4.10)$$

Avec $e = 2,7181459...$

L'expression (4.11) permet de calculer la profondeur de pénétration [31]. μ_0 est la perméabilité du vide. La figure 4.13 montre les variations du rapport épaisseur de peau sur l'épaisseur du film en fonction de la fréquence térahertz.

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}} \quad (4.11)$$

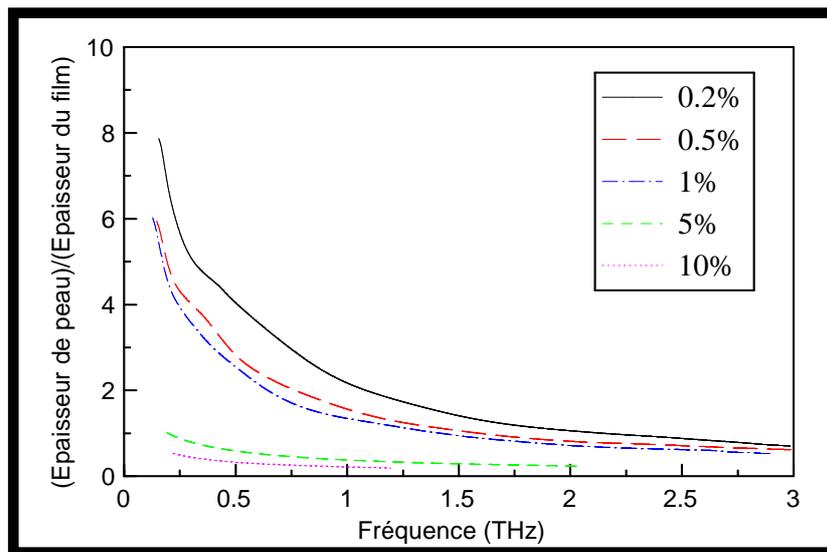


Figure 4.13 : Variation de la profondeur de pénétration avec la fréquence térahertz.

La conductivité de nos composites a été présentée dans la [figure 4.10](#). Grâce à ces résultats nous pouvons admettre que la condition $\sigma/\omega\epsilon_0 \gg 0$ est remplie ; ce qui confère aux PANI-CSA/PU la qualification de matériaux conducteurs. En effet pour un matériau conducteur, le calcul de l'efficacité de blindage dépend de la profondeur de pénétration de l'onde térahertz dans le matériau. En utilisant les résultats obtenus sur la conductivité de nos échantillons PANI-CSA/PU, nous avons calculé la variation de la profondeur de pénétration δ du champ térahertz dans chaque composite. On classe nos échantillons en comparant les résultats obtenus de δ avec l'épaisseur du polymère conducteur. Les composites de dopage 0,2%, 0,5% et 1% sont considérés comme des matériaux électriquement fins et les composites de dopage 5% et 10% sont dits électriquement épais entre 0.5 et 1 THz.

Le résultat des équations (4.9) et (4.10) est donné à la [figure 4.12](#), il est en accord avec nos données expérimentales. Dans le cas des matériaux fins, ce résultat montre que l'efficacité de blindage augmente lorsque la conductivité du matériau augmente. L'efficacité de blindage dans les matériaux électriquement épais dépend non seulement de sa conductivité mais aussi de la profondeur de pénétration du champ incident dans le matériau.

4.6 Conclusion

Les résultats principaux de ces études de caractérisation de polymères conducteurs sont au nombre de trois:

1. D'après les études menées sur nos composites et sur d'autres polymères à base de polyaniline, il existe une percolation électrique bien caractérisée dont le seuil est extrêmement faible et dont l'exposant critique montre une variation forte et monotone avec la température. La dépendance thermique de la conductivité possède un comportement de type Hopping.
2. La permittivité et la conductivité de ces systèmes dits conducteurs désordonnés sont décrites par une loi universelle. La permittivité décroît avec la fréquence térahertz tandis que la conductivité augmente. La fraction massique de polyaniline dans le composite influence significativement la variation de la conductivité. Les différents échantillons peuvent être considérés comme de bons conducteurs dans le domaine térahertz car la condition $\sigma/\omega\epsilon_0 \gg 0$ a été vérifiée.

3. Pour faire face aux défis d'interférence électromagnétique, les polymères conducteurs constituent un axe de recherche vers lequel s'orienter pour la fabrication de boîtiers protecteurs.

Dans le futur, des études, en fonction de la température et des fréquences térahertz, seront menées pour comprendre le rôle et l'influence de la température sur les porteurs de charge. Une étude par spectroscopie térahertz en réflexion sur des composites de dopages supérieurs à 10% sera mise en place car la faible transmission du champ térahertz par ces échantillons a limité l'exploitation des résultats.

Bibliographie du chapitre 4

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **16**, 578, (1977).
- [2] *Advances in Synthetic Metals. Twenty Years of Progress in Science and Technology*, P. Bernier, S. Lefrant, and G. Bidan eds. Elsevier, Lausanne (1999).
- [3] J. L. Brédas, *Conjugated Polymers and Related Materials : The Interconnection of Chemical and Electronic Structure*, Eds. W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Ranby, Oxford University Press, Oxford, Part. 3, p.187, (1993).
- [4] R. S Biscaro, N. N. Hoang, J. L. Wojkiewicz, J. L. Miane, R. Faez, M. C. Rezende, 8th International Symposium Polymers for Advanced Technologies Budapest, Hungary, 13-16 Septembre (2005).
- [5] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **69**, 85, (1995).
- [6] R. S. Kohlman, J. Joo, Y. Z. Wang, J. P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 773 (1995).
- [7] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, **50**, 5196, (1994).
- [8] A. G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronic*, Plenum Press, New-York, p.303, (1991).
- [9] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halppern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 173, (1985).
- [10] F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies, M. Salmon, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 118, (1985).
- [11] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, *Phys. Rev. B*, **30**, 1023, (1984).

- [12] J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309, (1985).
- [13] Hoang, “Thèse de doctorat présenté à l’Université Bordeaux 1 »
- [14] S.-I. Lee, Y. Song, T. W. Noh, X.-D. Chen, J. R. Gaines, *Phys. Rev. B*, 34 6719 (1986).
- [15] François Arnaud, thèse de doctorat de l’Université Joseph Fourier Grenoble 1, juillet (2003).
- [16] S. R. Broadbent, J. H. Hammerslay, *Proc. Cambridge. Phil. Soc.* **53**, 629 (1957).
- [17] J. Fraysse and J. Planès, *phys. stat. sol. (b)*, **218**, 273-277 (2000). J. Planès, S. Bord, and J. Fraysse, *phys. stat. sol. (b)*, **230**, 289-293 (2002).
- [18] E. Nguema, V. Vigneras, J.L. Miane, P. Mounaix, “Dielectric properties of conducting polyaniline films by THz time-domain spectroscopy”, *E. Polymer Journal* **44**, 124–129 (2008)
- [19] H. E. Taylor, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 350 (1956).
- [20] B. Roling, *Phys. Rev. B* **61**, 5993 (2000).
- [21] M. Porto, P. Maass, M. Meyer, A. Bunde, and W. Dieterich, *Phys. Rev. B* **61**, 6057 (2000).
- [22] A. K. Jonscher, *Nature* **267**, 673 (1977).
- [23] A. R. Long, *Adv. Phys.* **31**, 553 (1982).
- [24] S. R. Elliott, *Adv. Phys.* **36**, 135 (1987).
- [25] J.C. Dyre, *J. Appl. Phys.* **64**, 2456 (1988).
- [26] M. P. J. van Staveren, H. B. Brom, and L. J. de Jongh, *Phys. Rep.* **1**, 208 (1991)
- [27] Zuo F, Angelopoulos M, MacDiarmid AG, Epstein AJ. *Phys Rev B* ; 39 : 3570, (1989).

[28] Javadi HHS, Cromack aKR, Mc Diamid AG, Epstein AJ. Phys Rev B **39** : 3579, (1989).

[29] Colaneri, N.F., and Shaklette, L.W. : “EMI shielding measurement of conductive polymer blends”, IEEE Trans. Instrum. Meas. **41**, (2), pp. 291–297, (1992).

[30] E. Nguema Agnandji, V. Vigneras, J.L. Miane and P. Mounaix, E. Lett. Vol. 43 No. 23 November (2007).

[31] Fauveaux, S, Wojkiewicz, J.L and Miane : “Broadband electromagnetic shields, using polyaniline composite”, Electromagnetics, **23**, (8), pp. 617–627, (2003).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans ce manuscrit, nous avons présenté la réalisation complète et la validation d'une expérience de spectroscopie THz en espace libre et dans le domaine temporel. Les résultats expérimentaux obtenus sur deux familles de matériaux : ferroélectriques et polymères conducteurs ont été intensément étudiés.

Dans un premier temps, nous avons montré les techniques de génération et de détection térahertz employées pour assembler les spectromètres. Pour rendre le fonctionnement du spectromètre optimal dans le cadre d'une émission par effet de surface, nous avons vérifié le comportement des dispositifs d'émission et de détection en fonction de différents paramètres comme la nature du matériau, la puissance d'éclairement ou l'orientation cristallographique du cristal. Cette étude nous a permis de montrer qu'un substrat InGaAs bombardé d'ions brome est un candidat sérieux à la génération térahertz par effet de surface dans un ordre de grandeur proche de l'InAs dont le potentiel n'est plus à démontrer. Dans la partie détection, nos résultats montrent que la détection par une antenne GaAs-BT peut couvrir 4 THz tout comme la détection par l'intermédiaire d'un cristal de ZnTe. Dans le cas du GaAs-BT la limite fréquentielle est due essentiellement au temps de vie ou au temps de recombinaison des porteurs photocréés et dans le cas d'une détection électrooptique elle est surtout fonction de l'épaisseur du cristal. L'utilisation d'optique de collimation simple (miroirs et lentilles) nous a permis d'accroître l'amplitude du signal térahertz, sa largeur spectrale et d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit.

Après la mise en œuvre des spectromètres, nous avons étudié la distribution spatiale et fréquentielle du champ térahertz à l'intérieur du spectromètre. Les résultats de ces travaux permettent de situer la position du point focal et montre qu'un diaphragme d'ouverture 1 mm permet de faire passer les 80% du champ térahertz généré. L'insertion de lentilles sur le parcours du champ térahertz dans le spectromètre permet de réduire considérablement le diamètre du point focal. Parallèlement à cette étude, la technique de spectroscopie térahertz résolue en temps permettant de caractériser une large gamme de matériaux dans le domaine térahertz a été illustrée. La technique de spectroscopie permet la caractérisation rapide par l'intermédiaire de deux mesures de l'impulsion térahertz, d'un échantillon sur une très large bande fréquentielle. La procédure d'extraction de l'indice de réfraction complexe peut être déterminée à partir de la mesure du coefficient de transmission de l'échantillon. Pour cela, nous avons utilisé la procédure numérique axée sur le développement de la fonction de transfert du matériau pour les échantillons optiquement fins, épais et sous forme de couche film mince déposé sur un substrat. Les mesures étant réalisées dans le domaine temporel, le passage dans le domaine fréquentiel est effectué par transformée de Fourier numérique. Nous

avons utilisé le spectromètre de Prague pour caractériser les matériaux ferroélectriques à différentes températures et le spectromètre monté au laboratoire pour caractériser les polymères conducteurs.

Les résultats obtenus sur les matériaux ferroélectriques montrent que la spectroscopie térahertz peut être utilisée pour mettre en évidence le changement de structure ou de phase de ces matériaux, le rôle joué par les modes de vibration des réseaux sur les valeurs de la permittivité. Dans le titanate de baryum l'étude en température montre l'existence d'un changement de phase dès 413 K qui s'accompagne d'une activité discrète des phonons optiques. Les résultats obtenus sur les BST80/20 et BST70/30 montrent en revanche l'influence du mode central (relaxation de Debye) et des oscillateurs (mode mou) sur la variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence et de la température. Toutefois ces résultats ne permettent pas d'énoncer avec exactitude que les BST subissent des changements de phases ou de structures. Pour clore cette discussion, des études nouvelles seront menées à plus haute température.

La spectroscopie térahertz appliquée sur des matériaux composites à basse de polyaniline a permis de dégager d'importants résultats. Les polymères à base de polyaniline sont caractérisés par une percolation électrique dont le seuil est extrêmement faible. La dépendance thermique de la conductivité possède un comportement de type Hopping. La variation de permittivité et de la conductivité dans le domaine térahertz de ces composites conducteurs est décrite par une loi universelle. Les résultats montrent que la permittivité décroît avec la fréquence térahertz tandis que la conductivité augmente. Le pourcentage de polyaniline dans le composite influence les valeurs de la conductivité. Les polymères conducteurs sont des matériaux qui peuvent être utilisés pour la fabrication de boîtiers protecteurs. En effet les résultats obtenus sur l'efficacité de blindage sont encourageants. Pour faire une étude plus large de ces composites, des études en fonction de la température dans le domaine térahertz seront menées. Ces travaux permettront de comprendre le rôle et l'influence de la température sur les porteurs de charge.

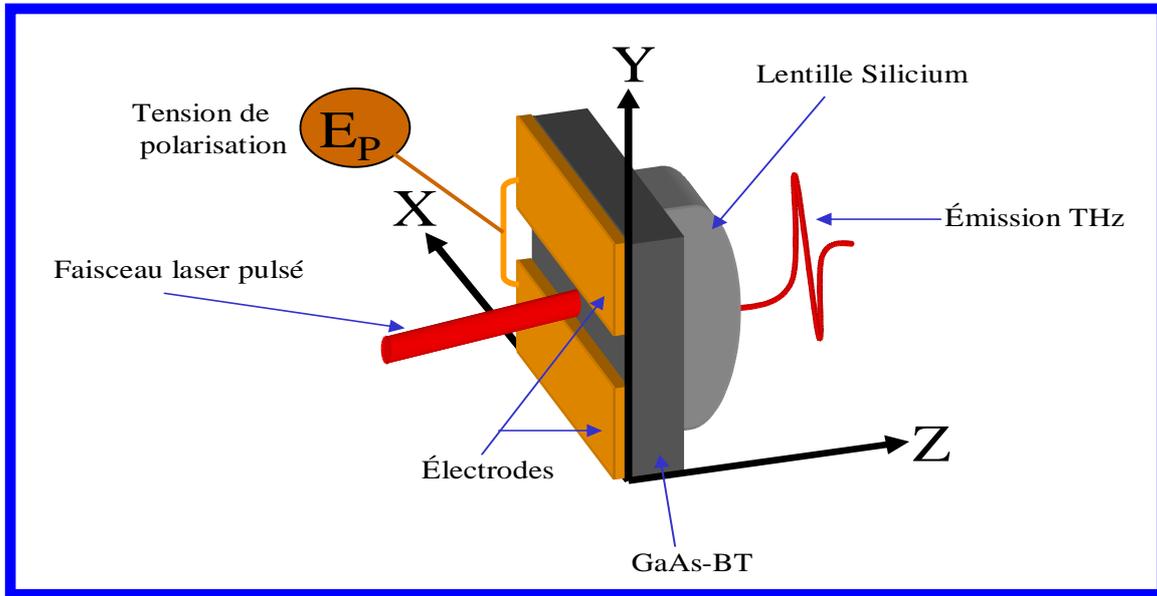
Dans notre équipe, pour améliorer nos spectromètres des travaux commencés récemment portent sur l'installation d'une chambre d'isolation sur la zone centrale du spectromètre. Il s'agit spécifiquement de confiner la partie émission térahertz, le trajet de propagation du champ térahertz et la partie détection térahertz. La dernière opération consistera à remplacer l'enceinte par de l'air sec ou de l'argon pour éviter la présence de molécules d'eau.

Un nouveau parcours d'une impulsion laser de longueur d'onde variable sera mis en place sur le banc de spectroscopie térahertz. Ce faisceau sera orienté de préférence sur le point focal térahertz pour exciter l'échantillon ou le matériau. L'expérience ainsi réalisée porte le nom de pompe optique sonde térahertz. Le principe de l'expérience pompe optique-sonde THz est le suivant : une impulsion optique vient éclairer l'échantillon et crée ainsi des porteurs libres dans le matériau ; une impulsion térahertz vient alors sonder l'échantillon. La transmission de cette onde térahertz sera affectée par la présence des porteurs libres, et en retardant l'impulsion sonde par rapport à l'impulsion pompe, on obtient un signal proportionnel à l'évolution temporelle de la population de porteurs dans l'échantillon. La difficulté d'une expérience de pompe optique sonde térahertz réside dans l'interprétation de la fonction de transfert donnée par l'échantillon. En fait, une étude rigoureuse de la perturbation de la transmission de l'onde THz, induite par des porteurs photogénérés, est compliquée mais le coefficient de transfert de l'échantillon sous éclairage $T(t, \Delta t)$ peut s'écrire, à l'instant t , et pour un retard Δt entre l'impulsion térahertz de sonde et l'impulsion optique de pompe.

**ANNEXE I : DEVELOPPEMENT MATHEMATIQUE DU
CHAMP TERAHERTZ EMIS PAR PHOTOCONDUCTION**

Descriptions

On illumine une antenne photoconductrice avec un laser Titane –Saphir en mode impulsif. Le faisceau laser arrive sur l’antenne avec une incidence normale (axe Z),



Paramètres du photoconducteur $t_p; n; \mu; \epsilon; R$ respectivement durée de vie des photoporteurs, indice de réfraction, susceptibilité, permittivité et réflectivité.

On désigne par:

E_p tension de polarisation de l'antenne

$E_{THz}(x, y, z, t)$ Champ électrique terahertz à la sortie de l'antenne

$J_s(x, y, z, t)$ courant surfacique

$I_{opt}(x, y, z, t)$ Intensité du champ laser

$\sigma_s(t)$ résistivité du semiconducteur GaAs – BT

En partant des relations de continuité et de discontinuité (des composantes du champ électrique et du champ magnétique) et de la relation liant le champ électrique au champ magnétique, on peut écrire l’expression du courant surfacique en fonction du champ terahertz émis.

$$J_s(x, y, z, t) = -\left(1 + \sqrt{\epsilon_{GaAs}}\right) \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_{THz}(x, y, z, t) \quad (4.12)$$

En fonction de la loi ce courant de surface dépend de la conductivité.

$$J_s(x, y, z, t) = \sigma_s(t) \cdot [E_{THz}(x, y, z, t) + E_p] \quad (4.13)$$

Des équations (5.1) et (5.2) on trouve l'expression du champ térahertz.

$$E_{THz}(x, y, z, t) = -\frac{\sigma_s(t)}{\left(1 + \sqrt{\epsilon_{GaAs}}\right) \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} + \sigma_s(t)} E_p \quad (4.14)$$

On distingue deux cas en fonction des valeurs de la conductivité.

1 Cas d'une conductivité statique

Posons $\eta_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}$

$$E_{THz}(x, y, z, t) = -\frac{\sigma_s}{\left(1 + \sqrt{\epsilon_{GaAs}}\right) \eta_0 + \sigma_s} E_p \quad (4.15)$$

Champ proche térahertz avec conductivité

Surfacique statique

Si la conductivité est statique, le champ térahertz émis dépend uniquement de la tension de polarisation. Dans la réalité, la conductivité n'est pas statique car la résistivité du semi-conducteur émetteur (GaAs-BT) varie avec la puissance optique. Le laser est le plus souvent sujet à des fluctuations au cours de temps. Cette instabilité du laser provoquera la variation de la conductivité du GaAs.

2 Variation de la conductivité du semi-conducteur

$$\sigma_s(t) = \frac{e(1-R)}{h\nu} \int_{-\infty}^t u(t-t') I_{opt}(t-t') e^{\left(\frac{t-t'}{t_p}\right)} dt' \quad (4.16)$$

où e ; R ; $h\nu$; $u(t-t')$; t_r représentent respectivement la charge de l'électron ; l'énergie d'un photon, la mobilité des charges du semi-conducteur et le temps de vie des photoporteurs créés

$$\mu_m(t) = \mu_s \left(1 - e^{\left(\frac{-t}{t_r}\right)} \right) \quad (4.17)$$

avec la mobilité statique

$$\mu_s(t) = \frac{qt_r}{m^*} \quad (4.18)$$

q , t_r , m^* sont respectivement la charge de l'électron, le temps de relaxation et la masse effective.

La conductivité étant liée à la permittivité et au champ laser, elle s'exprime par :

$$\sigma_s(t) = \frac{q(1-R)}{h\nu} \int_{-\infty}^t \mu_m(t-t') I_l(t') e^{\left(\frac{t-t'}{t_p}\right)} dt' \quad (4.19)$$

Dans cette expression R représente la réflectivité de la surface illuminée, $h\nu$ l'énergie du photon laser et t_p la durée de vie des charges générées. On applique une tension statique E_p aux bornes des électrodes. Cette tension polarise le photocommutateur et permet de mettre les photoporteurs en mouvement. Le mouvement rapide des porteurs de charges est responsable de l'apparition d'un transitoire de courant j_t . C'est ce bref transitoire de courant qui donne naissance au champ térahertz proche E_{THzp} rayonné par le photoconducteur.

Appliquons la loi d'Ohm au photocommutateur en présence du champ proche térahertz et du champ statique

$$j(t) = \sigma_s(t) (E_p + E_{THzp}) \quad (4.20)$$

À partir des lois de Faraday et d'Ampère, du théorème de Stokes et des conditions aux limites de part et d'autre de la surface de l'antenne, on calcule la densité surfacique de courant en fonction du champ électrique térahertz émis par l'antenne

$$j(t) = -\frac{1}{\eta_0} (1 + \sqrt{\varepsilon}) E_{THzp}(t) \quad (4.21)$$

Avec ε la constante diélectrique du matériau et $\eta_0 = \frac{1}{\varepsilon_0 c}$ impédance du vide de valeur 376.7Ω

On trouve finalement l'expression du champ proche térahertz et de la densité de courant en fonction de la tension statique.

$$E_{THzp}(t) = -\frac{\eta_0 \sigma_s(t)}{\eta_0 \sigma_s(t) + (1 + \sqrt{\varepsilon})} E_p \quad (4.22)$$

$$j_t(t) = -\frac{(1 + \sqrt{\varepsilon}) \sigma_s(t)}{\eta_0 \sigma_s(t) + (1 + \sqrt{\varepsilon})} E_p \quad (4.23)$$

Le champ proche [16] dépend directement de la photoconductivité de surface et de la tension de polarisation. Dans la littérature on considère la mobilité des porteurs comme une constante car dans la plupart des cas elle passe d'une valeur transitoire à une valeur finale en un temps très inférieur à la durée des impulsions laser.

Le champ térahertz détecté loin de la source E_{THzl} est directement proportionnel à la dérivée temporelle de l'impulsion de courant qui traverse le photoconducteur.

$$E_{THzl} = \frac{S}{4\pi\varepsilon_0 c^2 z} \frac{(1 + \sqrt{\varepsilon})^2 \dot{\sigma}_s(t - z/c)}{[\eta_0 \sigma_s(t - z/c) + (1 + \sqrt{\varepsilon})]^2} E_p \quad (4.24)$$

Où S est la surface illuminée et $\dot{\sigma}_s(t - z/c)$ est la dérivée temporelle de la conductivité par rapport au temps.

Le calcul de la conductivité et de sa dérivée donne

$$\sigma_s(t) = \frac{q^2 t_p (1-R) I_0}{m^* 4h\nu} \sum_1(t) \quad (4.25)$$

$$\dot{\sigma}_s(t) = \frac{q^2 t_p (1-R) I_0}{m^* 4h\nu} \sum_2(t) \quad (4.26)$$

Où

$$\sum_1(t) = \left\{ e^{\left(\frac{t}{t_p}\right)} e^{\left(\frac{\Delta t}{2t_p}\right)^2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t}{\Delta t} - \frac{\Delta t}{2t_p}\right) \right] - e^{-\left(\frac{1+t}{t_p+t_r}\right)} e^{\left(\frac{\Delta t}{2}\left(\frac{1+t}{t_p+t_r}\right)\right)^2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t}{\Delta t} - \frac{\Delta t}{2}\left(\frac{1}{t_p} + \frac{1}{t_r}\right)\right) \right] \right\} \quad (4.27)$$

$$\sum_2(t) = \left\{ -\frac{1}{t_p} e^{\left(\frac{t}{t_p}\right)} e^{\left(\frac{\Delta t}{2t_p}\right)^2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t}{\Delta t} - \frac{\Delta t}{2t_p}\right) \right] + \left(\frac{1}{t_p} - \frac{1}{t_r}\right) e^{-\left(\frac{1+t}{t_p+t_r}\right)} e^{\left(\frac{\Delta t}{2}\left(\frac{1+t}{t_p+t_r}\right)\right)^2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t}{\Delta t} - \frac{\Delta t}{2}\left(\frac{1}{t_p} + \frac{1}{t_r}\right)\right) \right] \right\} \quad (4.28)$$

Posons

$$I_{sat} = \frac{4h\nu(1+\sqrt{\varepsilon})}{q\mu_s\eta_0(1-R)} \quad (4.29)$$

En utilisant les expressions, on trouve l'expression analytique finale des champs térahertz

Champ proche térahertz

$$E_{THzp}(t) = -\frac{I_0}{I_0 \sum_1(t) + I_{sat}} E_p \quad (4.30)$$

Champ lointain térahertz

$$E_{THzl} = \frac{S(1+\sqrt{\varepsilon})}{4\pi c} \frac{\frac{I_0}{I_{sat}} \sum_2(t-z/c)}{\left[z \left[1 + \frac{I_0}{I_{sat}} \sum_1(t-z/c) \right] \right]^2} E_p \quad (4.31)$$

**ANNEXE 2 : PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS
SCIENTIFIQUES**

Revues internationales

[1] Dielectric properties of conducting polyaniline films by THz time-domain spectroscopy
Reference : EPJ4330, European Polymer Journal, **E.Nguema**, V.Vigneras, JL Miane, P Mounaix, Vol 44/1 pp 124-129, 2008

[2] Shielding Effectiveness in the terahertz domain of mono layer doped polyaniline films'
E. Nguema Agnandji, V. Vigneras, JL Miane, P. Mounaix, Electronics Letters in Volume 43, Issue 23, pp. 1271-1273 2007.

[3] Electrical characterizations of paraelectric BST thin films up to 1THz. Realization of microwave phase shifters. G. Vélu ; G. Houzet ; L. Burgnies ; J. C. Carru ; A. Marteau ; K. Blary ; D. Lippens ; P. Mounaix ; M. Tondusson ; **E. Nguema** Ferroelectrics ;; Volume 353 No. 1 Page 29 August 2007

Communications internationales avec comité de lecture

[1] Conducting dielectric polymer properties at Terahertz wavelength
E.Nguema et al range IRMMW-THz 2007, The Joint 32nd International Conference on Infrared & Millimetre Waves and 15th International Conference on Terahertz Electronics. Cardiff, UK. September 2-7, 2007

[2] Terahertz spectroscopy activity in Bordeaux , congrès OTAN , Spiez , 7-13Juillet 2006
P.Mounaix, Marc Tondusson, **Edwin Nguema**, R.Villeneuve, and Coralie FOURCADE DUTIN,

Communications nationales (France) avec comité de lecture

[1] Réponse diélectrique du BTO et du BST dans le domaine terahertz. E Nguema, J.C. Delagnes, P. Mounaix, P. Kužel, J.C. CARRU, G. VELU, L. BURGNIES, M.Maglione, V.Reymond, D.Michau. 12èmes Journées Nano Micro et Optoélectronique, Oléron 2008
[2] Détection résonante du rayonnement Terahertz par des détecteurs à onde de plasma: Application à l'Imagerie Terahertz. A. El Fatimy, E. Abraham, E. Nguema Agnandji and P.

Mounaix, W. Knap, F. Tepe, S. Nadar et D.Coquillat. 12èmes Journées Nano Micro et Optoélectronique, Oléron 2008

[3] Tunable photonic crystals controlled by spin-crossover material in Terahertz range
P. Mounaix, **E.Nguema**, E. Freysz, J.-F. Létard. V. Vigneras, L. Oyenhart
Journées THz, bombannes 2007

[4] Emission d'une onde électromagnétique à la surface de semi-conducteurs InGaAs et d'InAs. **Edwin Nguema A**, Aurelie Moreau, Marc Tondusson and Patrick Mounaix, J. Mangeney, Journées THz, bombannes 2007

[5] Terahertz spectroscopy of thin film of ferroelectric material
Edwin Nguema et al, GDR ondes 2451, GDR THz 2897, Montpellier 5-6dec 2006.

[6] Caractérisation microondes et THz de films minces ferroélectriques. Réalisation de depaseurs en bande K. G. Vélu, K. Blary, L. Burgnies, A. Marteau, P. Mounaix, **E. Nguema**, J.C. Carru, D. Lippens. JCMM 2006, Saint Etienne

[7] Banc de génération et détection de faisceau THz par photo commutateur ultrarapide sur GaAs-BT. P.Mounaix, M.Tondusson, L. Sarger, A.Douin, V.Pouget et D.Lewis
3mes Journées TéraHertz, Aussois, 10-13 Mars 2005

[8] Spectroscopie Terahertz de cristaux non linéaire à base de Potassium P.Mounaix, P.Caumes, E.Freysz, L. Sarger, 3èmes Journées TéraHertz, Aussois, 10-13 Mars 2005

Vulgarisation

Propriétés de polymères conducteurs aux longueurs d'onde Terahertz, Revue électricité électronique, REE, Janvier 2008.

Oral

Spectroscopie Terahertz appliquée aux matériaux ferroélectriques. **Edwin Nguema**, P.Mounaix, G. Vélu, J.C. Carru , JCF 2007 , calais oct 2007

Available online at www.sciencedirect.com

European Polymer Journal 44 (2008) 124–129

**EUROPEAN
POLYMER
JOURNAL**www.elsevier.com/locate/europolj

Dielectric properties of conducting polyaniline films by THz time-domain spectroscopy

E. Nguema ^a, V. Vigneras ^b, J.L. Miane ^b, P. Mounaix ^{a,*}^a *Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, UMR CNRS 5798, Université Bordeaux I,
351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France*^b *Laboratoire de Physique et des Interactions Ondes Matière (PIOM), 16 Avenue Pey Berland, 33607 Pessac Cedex, France*

Received 16 July 2007; received in revised form 19 October 2007; accepted 19 October 2007

Available online 3 December 2007

Abstract

The dielectric function of composite polyaniline (PANI)/polyurethane (PU) is studied in the terahertz range. Different free-standing films of composite PANI-CSA/PU with different PANI concentrations are measured by terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). The Fourier transmission spectrum, the permittivity and conductivity are then precisely obtained between 0.1 and 4 THz. The behaviour of the dielectric function does not follow Drude theory and the extracted data are well fitted by Jonscher's universal dielectric response. Furthermore, the percolation threshold is also deduced from the insulating to conducting transition extracted for several doping level at very high frequency.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Terahertz; Spectroscopy; Permittivity; Conducting polymer; Polyaniline; Jonscher' universal dielectric response

1. Introduction

New materials like conducting polymers bring to industry a considerable number of applications: flexible and thin screens, electrochemistry, electromagnetic shielding and electronic components. These light materials, resistant and stable, provide solutions to the electromagnetic problems of interference (EMI), dysfunction of electrical appliances, and electromagnetic shields. They can also respect the development of an electromagnetic environment

satisfying the international standards of electromagnetic compatibility (CEM). An increase and control of electrical conductivity in these polymers has become a priority research orientation making reliable the industrial development of these materials. In this context the synthesis of a conducting composite containing polyaniline was carried out; the HMTSF-TCNQ [1], a complex with charge transfers, and discovery of conducting polyacetylene lead in 2000 to a Nobel prize [2]. Experiments in the low frequency range were conducted in order to study the movement of free charge in these conducting polymers, as well as they provide information on static conductivity properties [3,4]. Kivelson tried to interpret the electric conductivity of *trans*-polyacetylene by using the intersoliton hopping model

* Corresponding author. Tel.: +33 5 4000 2602; fax: +33 5 4000 6970.

E-mail address: p.mounaix@cpmoh.u-bordeaux1.fr (P. Mounaix).

[5,6]. Among a variety of molecular solids, conducting polymers are a special class of organic materials in the sense that their conductivities can be varied by many orders of magnitude by chemical or electrochemical doping techniques. Polyaniline (PANI) and its derivatives are distinguished from other conducting polymers in that nitrogen atoms make the link between carbon rings, and protonation to the heteroatoms greatly affects conductivities with no change in the oxidation stage. Because of their unique characteristics, extensive investigations including charge transport studies have been made on PANI and its family. It is one of the so-called doped polymers, in which conductivity results from a process of partial oxidation or reduction. Polyaniline compounds can be designed to achieve the required conductivity for industrial applications. The resultant blends can be more conductive than silicon and germanium or as insulating as glass. Another advantage is that it is both melt and solution processable. For example, the conductive polyaniline can be obtained in the form of powder and can be then mixed into thermo-hardening resins or thermo-plastic if the fusion point is rather low. We can also obtain similar composite by co-dissolution of a polymer (polyurethane, for example) and the doped polyaniline in a solvent (dichloroacetic acid). Then, several techniques are available without the need of a melting procedure. This means that the compound can be easily mixed with conventional polymers. Concerning dielectric function analysis, the static conductivity of polyaniline was previously studied [7,8] and the low frequency [9] conductivity behaviour analysed. For example, permittivity and conductivity of PANI and some composites was reported [8,9] and the results show that the complex permittivity mainly depends on the frequency and on the temperature [10]. However, to clearly foresee the potential industrial developments of these compounds, it is necessary to qualitatively and quantitatively characterize the optical and dielectric properties for the widest bandwidth available. It is not straightforward to electrically characterize conducting polymers by simple electrical measurements using mechanical contacts, e.g., Hall effect measurements. For such characterization, ohmic contacts would have to be fabricated on the polymer itself and a complex dependent conductivity can arise from interfacial polarization of the contacts. In this situation, non-invasive contactless methods such as optical and spectroscopic techniques at high frequency are of particular interest, especially in the

far infrared where collective behaviours are revealed. Recently, THz time-domain spectroscopy demonstrates that this technique is a promising tool for the quality control. The authors [11,12] have measured the absorption and dispersion of conducting poly-3-methylthiophene film from low frequencies up to 4 THz. From these measurements, the complex conductance that increases with increasing frequency was obtained over this frequency range. The results do not follow simple Drude theory and polymers are not comparable with normal metal and semiconductors. The results were well fit by the localization-modified Drude theory, and then THz-TDS is presented as a powerful instrument to characterize the carrier dynamics in conducting polymer. Low frequency and high frequency ac conductivity and dielectric relaxation measurements have proven to be valuable in providing additional information on the mechanism of charge transport that dc conductivity measurements alone do not provide. In this letter, we present measurements of permittivity and conductivity obtained at room temperature for composites polyaniline (PANI)-CSA/polyurethane and we measure the dielectric behaviour at terahertz wavelengths by terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) [11–13]. The variation of the complex dielectric function is analyzed by a frequency dependence proposed by Mott and Davis [14]. The percolation threshold in the submillimeter range is deduced from comparative measurements of different samples which differ by their doping level.

2. Experimental procedure

Our femtosecond THz pulse spectrometer consists of a Kerr-lens mode-locked Ti-sapphire laser yielding 80 fs pulses at 76 MHz repetition rate. The output pulse train is split into a pump and probe beam. These two optical pulses are focused onto photoconductive antennas realized on low temperature grown GaAs. These ultra speed optical switches are used for the generation and detection of the THz beams. After collimation with off axis parabolic mirrors, the THz beam is focused within the sample and the transmitted beam is measured by photoconductive sampling. The beam diameter cross-section is estimated to be 2 mm at the focus [15]. The current induced by the probe beam in the coherent detector is amplified and processed with a lock-in digital amplifier (Stanford SRS 830) referenced by a mechanical chopper. This combination of our setup

has a frequency response up to 2 THz [16,17]. In this work, we exchange our GaAs Austin switch by an InAs surface field emitter and we reach 3.5 THz bandwidth.

3. Results and discussion

In its non-conducting form, polyaniline has the general structure shown in Fig. 1b. The conducting form of polyaniline was obtained by oxidation with camphor sulfonic acid (CSA) as described in the literature [18]. This process leads to a charge delocalisation by the creation of polarons and bipolarons along the polymer chain. The resulting conductivity depends on the rate of oxidation. In this work, emeraldine base was fully protonated by CSA in the 50% molecular ratio. Dichloroacetic acid (DCCA) was used as the solvent at a concentration of 2.85% w/w. In the perspective of industrial applications and to improve the mechanical properties, the polyaniline salt was blended with a thermo-plastic polyether–polyurethane (Elastollan 117, BASF). This thermo-plastic is also soluble in DCCA, and so it is easy to blend the two polymers with a precise mass fraction of polyaniline in the blend. After homogenisation, free-standing films were obtained by spreading out the solution on a glass plate. The solvents were first evaporated at 60 °C under an infrared lamp and then in a vacuum oven at the same temperature. Then lift off from the glass substrate can be done resulting in thin films.

Five samples with levels of different doping (0.2%; 0.5%; 1%; 5%; and 10% in wt%) were characterized by THz-TDS. We limited our study to samples having a doping level up to 10% because at higher concentration the transmitted signals are too low and the data are not exploitable.

Fig. 1 shows a series of averaged time-domain signals obtained for different PANI concentrations in composite samples. Since each polymer has its own thickness measured with 1% precision, time shift of data with respect to the reference signal is relative to the optical thickness and not directly useful for a direct comparison. Typically the free-standing film thickness ranges from 100 to 185 μm . In Fig. 1, we have also reported the large THz reference signal measured when samples are removed. Data reported have a shifted coordinate for clarity purpose and a magnification factor for the higher concentrations ($\times 4$). The THz detection system we used makes it possible to measure the temporal profile of the electric field of the THz pulses and there-

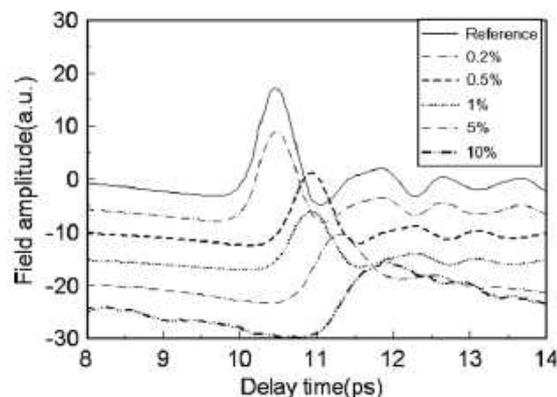


Fig. 1a. Measured temporal spectra of original THz waveform and transmitted THz waveform through PANI-CSA/PU of 0.2%; 0.5%; 1%; 5% and 10% at room temperature.

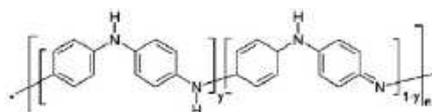


Fig. 1b. Structure of the non-conducting form of polyaniline:emeraldine base; $y = 0.5$.

fore to recover the complex index of refraction of the studied samples in the range 0.1–3.5 THz. The method requires two measurements. We first record a reference waveform $E_{ref}(t)$ without the sample and then a signal waveform $E_s(t)$ with the sample. The Fourier components of the two signals are obtained through a fast Fourier transform (FFT) and define the complex transmission function of the sample:

$$T(\omega) = \frac{E_s(\omega)}{E_{ref}(\omega)} \quad (1)$$

In the case of a homogeneous sample, the complex refractive index $N_f = n + i\kappa$ is related to the complex transmission function and is easily extracted. The frequency-dependent complex dielectric constant of the sample is obtained by computing the complex ratio of the output amplitude spectrum to the input of the reference spectrum. Indeed, the experiment by itself gives direct access to the frequency characteristics of the electric field (amplitude and phase). The internal reflections of the sample are taken into account in the analytical expression for the transfer function, which is then numerically solved. This problem constitutes two equations for the real parameters n and κ . As a result, one obtains without any ambiguity [19,20] the complex dielectric

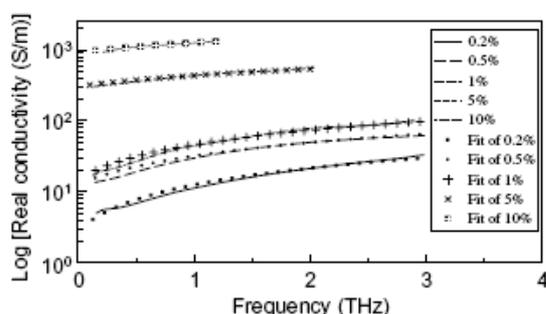


Fig. 2. Conductivity of 0.2%; 0.5%; 1%; 5% and 10% measured by THz-TDS.

function of the sample in the entire spectral range transmitted by the THz pulse. Moreover, the calculated refractive index is strongly affected by unavoidable errors in the determination of the thickness. However, as the phase of the electric field is measured with a high accuracy, the absolute value of n can be precisely determined. Typically, the maximum uncertainty in optical data extraction is evaluated to be about 5% for an error of 10% in the film thickness [19]. In the present work; we then expect less than 1% evaluation in the dielectric function measurement.

For the interpretation of extracted data, it has been classical to present results in terms of $\epsilon'(\omega)$ the real part of the permittivity function and $\sigma(\omega)$ the conductivity. In this work, we have used these parameters to present the results of conducting composites. Our results can also determine the absorption and index of refraction from low frequencies (100 GHz) to beyond 3.5 THz. The fact that the measured frequency-dependent absorption and index of refraction are mostly due to the free carriers allows the complex conductivity to be determined from the measurements over the full frequency range.

We present in Fig. 2 the variation of the total conductivity as a function of frequency in the THz

range. We observe an awaited strong evolution of the conductivity as a function of the doping level but also a smooth variation with the frequency. This behaviour can be well described by the frequency dependence of the form given by [21]

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc}[1 + (\omega/\omega_0)^s] \quad (2)$$

where s is a parameter less than unity and decreases with the doping level. We found $s \sim 0.92$ for low doping level (i.e., <1%) and $s \sim 0.76$ for higher concentrations. Since there are some free charges which give rise to dc conductivity without giving any contribution to the dielectric polarization [22]; we compared results obtained by static conductivity given by dc measurements (four probe methods) and the results of dynamic conductivity given by the spectroscopy terahertz at 0.2 THz. The small deviations observed at low frequency with the low-doped levels are relative to larger uncertainty in the data extraction while the wavelength is large enough that diffusion effect becomes less negligible. We prefer omitted error bars in the extracted data in order to improve clarity of the figure. We summarized this comparison in Table 1. The two techniques gave quite similar results, which confirm the bringing together dynamic and static conductivity at high temperature. The threshold of percolation of our samples is found to be 0.18% from dc measurements and consequently we observe an important increase in the real part of the conductivity in the millimeter range between films of concentration 0.2% and films concentration of 0.5%. We suggest that this weak dependence is correlated to particle size as well as on the efficiency of mixing and uniformity of these sizes. These criteria seem to be met since solubility and processability of conducting polymers have been improved in blends of doped polyaniline.

Analysis of permittivity dispersion data was performed. Fig. 3 shows experimental and theoretical variation of $\epsilon'(\omega)$. At room temperature, we observe a significant dependence of the permittivity as a

Table 1

Comparison of conductivity results obtained by four probes technique and THz-TDS at 0.2 THz

Film of PANI-CSA/PU doping level (%)	Conductivity (S/m) data deduced by four probes method	THz conductivity (S/m) $f = 0.2$ THz
0.2	0.05	4
0.5	3.72	10
1	13	21
5	370	387
10	1000	952

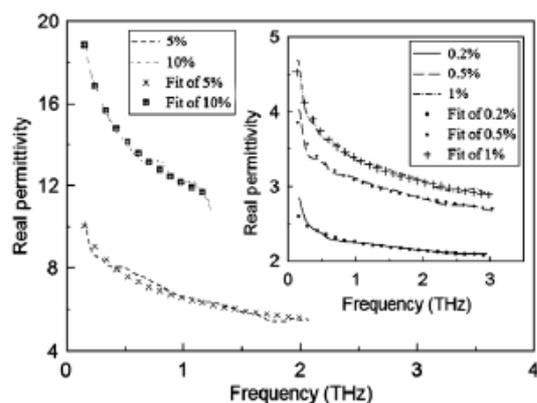


Fig. 3. Real permittivity (F/m) of films of 0.2%; 0.5%; 1%; 5% and 10% measured by THz-TDS. Analytical variations are also reported.

function of frequency. From the high frequency part of the spectra, an increase in the value of ϵ_{∞} was observed with an increase in the doping level. The saturation (i.e., at high frequency) values of the dielectric constant with frequency present a monotonous decrease of the permittivity with frequency. This behaviour is consistent with a Debye-type dielectric dispersion characterized by a relaxation frequency f_0 , where the measuring frequency is higher than f_0 in the low temperature region or lower than f_0 at high temperatures. In particular, the Drude mode which treats the free carrier in a solid as classical point charge subject to random collision predicts that, for frequencies above the scattering rate, the optical conductivity falls away at a rate given by $1/\omega^2$. However, the optical conductivity of this polymer, like most correlated metals, drops off as power of the frequency that is much smaller than two. When these power law conductivities are measured in the infrared frequency regime above the THz regime, such measurements led to the speculation that the Drude power laws could not be used for the description of the dielectric behaviour. Moreover, no clear Debye-type loss peak is observed by subtracting the contribution of σ_{dc} from $\sigma(\omega)_m$ in all the bandwidth under investigation and in all the microwave measurements. This behaviour is consistent with carrier-dominated systems in which charges make the dominant contribution to polarization [23]. In this system, we propose to characterize this low frequency dispersion system by Jonscher's universal law with exponent typically in the range $0.5 < n < 0.9$, which means a much lower loss and a flatter frequency dependence [23].

For this polymer it was assumed that the mechanism of charge transport should behave in a similar way to amorphous semiconductors and dirty metals. According to this analogy the charge transport is represented by phonon-assisted hops over randomly distributed localized states. However, to explain the high conductivity of doped polymers, an alternative view of charge transport has started to gain more attention which exploits the chain structure of the polymer. The direct measurement of the dielectric function in the far IR probes the intra-band excitations near the Fermi level of the system. Dielectric loss (dielectric relaxation) studies and ac-impedance measurement techniques probe the localized charge motion of the polaron within nanometer-scale regions. In such a polaron or bipolaron [24] system where the frequency behaviour strongly depends on temperature, the charge carriers are trapped at impurity defects and hopping conduction leads to dielectric relaxation. The dielectric constants [11] then can be expressed as

$$\epsilon'(\omega) = a\omega^{s'} \quad (3)$$

where $s + s' = 1$. The symbol lines in Fig. 3 fit well to the experimental data. They were done by plotting a power law of the real part of the permittivity versus frequency with $s = 1 - s'$ for all the doping levels reported in Fig. 2. The values of s' were taken from the fits of the conductivity spectra shown in Fig. 2 such that $s' = 1 - s$ for each sample (i.e., $s' = 0.08$ for the doping level $< 1\%$ and $s' = 0.24$ for higher doping levels). Eq. (3) then fits very well the real part of the permittivity as shown in Fig. 3. Moreover we can also observe at high frequency a different infinite dielectric constant changing with the percolation level of the polyaniline film. As a future extension of this work, low temperature measurements from dc to THz will suggest whether the mechanism of conduction is 1D or 3D by studying the temperature variation of dc conductivity according Mott's variable range hopping model [14]. Furthermore, optical pump THz probe measurements will help us clarify the dominant mechanism in this complicated dielectric relaxation dispersion.

4. Conclusion

In conclusion, we have shown that the THz-TDS technique can be efficiently used to quantitatively characterize the far infrared dielectric properties of polyaniline/polyurethane composites. Permittivity and conductivity dispersion are found to be in good

agreement with polaron description. From the fundamental point of view, the dielectric response in the dynamics of electronic excitations in molecular-based electronic materials will be studied by using time resolved THz spectroscopy.

References

- [1] Bloch AN, Cowan DO, Beechgard K, Pyle RE, Banks RH, Poelher TO. *Phys Rev Lett* 1975;34:1561.
- [2] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/.
- [3] Ngai KL, Rendall RW. In: Skotheim TA, editor. *Handbook of conducting polymers*, vol. 2. New York: Marcel Dekker; 1986. p. 967.
- [4] McCrum NG, Read BE, Williams G. *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. London: Wiley; 1979.
- [5] Kivelson S. *Phys Rev Lett* 1981;46:1344.
- [6] Kivelson S. *Phys Rev B* 1982;25:3798.
- [7] Zuo F, Angelopoulos M, MacDiarmid AG, Epstein AJ. *Phys Rev B* 1989;39:3570.
- [8] Javadi HHS, Cromack aKR, Mc Diarmid AG, Epstein AJ. *Phys Rev B* 1989;39:3579.
- [9] Pinto NJ, Shah PD, Kahol PK, McCormick BJ. *Solid State Commun* 1996;97:1029.
- [10] Pingsheng He, Xiaohua Qian, Chune Li. *Synth Metals* 1993;57:5008.
- [11] Jeon TI et al. *Appl Phys Lett* 2001;79:4142.
- [12] Jeon TI et al. *Appl Phys Lett* 2000;77:2452.
- [13] Wietzke S et al. *Polym Test* 2007;26:614.
- [14] Mott NF, Davis EA. *electronic processes non-crystalline materials*. Oxford: Oxford Univ Press; 1979.
- [15] Mounaix P, Moustakim M, Le Boiteux S, Delville JP, Wunenburger R, Sarger L. *Appl Phys Lett* 2003;83:5095.
- [16] Mounaix P, Lascoux N, Degert J, Freysz E, Kobayashi A, Daro N, Létard J-F. *Appl Phys Lett* 2005;87:244103.
- [17] Mounaix P, Sarger L, Caumes JP, Freysz E. *Opt Commun* 2004;242:631.
- [18] Heeger AJ. *Synth Metal* 1993;57:3471.
- [19] Roman C, Ichim O, Sarger L, Mounaix P, Vigneras V. *Electron Lett* 2004;40:1167.
- [20] Mounaix P, Tondusson M, Sarger L, Michau D, Reymond V, Maglione M. *JJAP* 2004;44:5058.
- [21] Singh R, Arora V, Tandon RP, Mansigh A, Chandra S. *Synth Metal* 1999;104:137.
- [22] Ai X, Beard MC, Knutsen KP, Shaheen SE, Rumbles G, Ellingson RJ. *J Phys Chem B* 2006;110:25462.
- [23] Jonscher AK. *IEEE Trans Electr Insul* 1992;27:407–23.
- [24] Staftröm S, Brédas L, Epstein AJ, Woo HS, Tanner DB, Huang WS, et al. *Phys Rev Lett* 1987;59:1464.

Shielding effectiveness in terahertz domain of monolayer-doped polyaniline films

E. Nguema Agnandji, V. Vigneras, J.L. Miane and P. Mounaix

Experimental results of shielding effectiveness obtained at high frequency from several polyaniline films are presented. The study was made by terahertz (THz) time-domain spectroscopy (TDS) between 0.1 and 4 THz. Five conducting films of 0.2, 0.5, 1, 5 and 10% were characterised. Extracted conductivities allow quantitative analysis of the shielding capabilities in the THz range and a comparison between the theoretical and experimental behaviour of SE.

Introduction: In recent years, terahertz (THz) time-domain spectroscopy (TDS) has grown in popularity as a spectroscopic tool that makes possible a full characterisation of the complex dielectric function of many materials [1], and dynamic effects can be time-resolved down to the subpicosecond time scale [2]. To ensure stable functioning of the electric and electronic components, one must avoid problems with electromagnetic interference. The manufacturing of materials useful as electromagnetic screens becomes consequently an important industrial task. Among the solutions considered, intrinsic conducting polymers (ICP) have advantages compared to metals, such as lightness, flexible electromagnetic properties and easy synthesis. These ICP have many technological applications: electronic components, electroluminescent diodes, printed circuit boards [3] and electromagnetic shielding. Many studies and experiments have been realised to evaluate and optimise the shielding effectiveness (SE) but mainly in the microwave bandwidth. Conducting polymers such as polypyrrole and polythiophene give interesting solutions. They demonstrate that SE improves with the frequency, conductivity and percentage of doping [4]. Some authors obtained results by mixing nylon and polyaniline, which showed that SE was independent of frequency and increased quickly when the thickness differed from the skin depth [5]. In this Letter, we present the quantitative measurement of the shielding effectiveness with frequency in the terahertz domain. This data completes experimentation on polyaniline films doped by couple doping-solvent: camphor sulphonic acid (CSA) and dichloroacetic acid (DCCA) [6] performed at microwave wavelength. We extract by THz-TDS the conductivity relationship against frequency, and the variation of skin depth for each film. The theoretical SE is evaluated and compared with experimental data in order to precisely analyse the electromagnetic shielding performances at high frequency in a very large bandwidth between 100 GHz and 4 THz.

Sample: The conducting form of polyaniline was obtained by oxidation with camphor sulphonic acid (CSA) [7]. This process leads to a charge delocalisation by the creation of polarons and bipolarons along the polymer chain. The resulting conductivity depends on the rate of oxidation. In this work, emeraldine base was fully protonated by CSA in the 50% molecular ratio. Dichloroacetic acid (DCCA) was used as the solvent at a concentration of 2.85% w/w. In the perspective of industrial applications and to improve the mechanical properties, the polyaniline salt was blended with a thermoplastic polyether: polyurethane (Elastollan 117, BASF). This thermoplastic is also soluble in DCCA, and then it becomes feasible to combine the two polymers with a precise mass fraction of polyaniline in the blend. After homogenisation, free-standing films were obtained by spreading out the solution on a glass plate. The solvents were first evaporated at 60°C under an infrared lamp and then in a vacuum oven at the same temperature [8].

Technique: Our femtosecond THz pulse spectrometer consists of a Kerr-lens modelocked Ti:sapphire laser yielding 80 fs pulses at 76 MHz repetition rate. The output pulse train is split into pump and probe beams. These two optical pulses are focused onto photoconductive antennas fabricated on low-temperature-grown GaAs. These ultra-speed optical switches are used for the generation and the detection of the THz beams. After collimation with off-axis parabolic mirrors, the THz beam is focused within the sample and the transmitted beam is measured by photoconductive sampling. The beam diameter cross-section is estimated to be 2 mm at the focus. The current induced by the probe beam in the coherent detector is amplified and processed with a lock-in digital amplifier (Stanford

SRS 830) referenced by a mechanical chopper. This combination of our setup has a frequency response up to 2.5 THz [9, 10] and in this work, with a surface field emitter, we reach 4 THz bandwidth.

Results: Five polyaniline film conductors (thickness ≈ 0.15 mm), with different percentage of doping, 0.2%, 0.5, 1, 5 and 10%, were characterised. Polyaniline films with doping levels greater than 10% are under study by using THz-TDS in a reflexion configuration. Fig. 1 shows the THz field obtained without polyaniline film and the various THz transmitted fields measured with all the polyaniline films under investigation. The increase in percentage doping in polyaniline film involves a reduction of the amplitude of the transmitted field and data reported have a shifted co-ordinate for clarity purpose and a magnification factor for the higher concentrations ($\times 4$). The decreases of transmitted field are due to the phenomena of absorption and reflection of THz wave within the polyaniline film. By using the THz-TDS technique there is no need of a Kramers-Kronig analysis, since this experiment gives direct access to the electric field amplitude $E(t)$. The amplitude and the phase of the field component in the frequency domain under investigation are obtained by a Fourier transform of $E(t)$. So, the transfer function $T(\omega)$ of the sample is defined by

$$T_{THz} = E_{THz} / E_{THz} \quad (1)$$

where E_{THz} and E_{THz} are, respectively, the THz transmitted field measured with polyaniline film and the THz field measured without polyaniline film. The shielding effectiveness is in fact the transfer function definition in decibel: $SE = -10 \log(|T_{THz}|)$ [5].

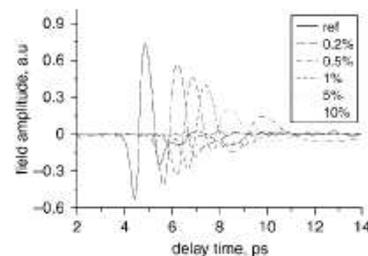


Fig. 1 Electric field against time delay for reference signal and polyaniline films of 0.2, 0.5, 1, 5 and 10% response

Fig. 2 shows the variation of SE of polyaniline films from 0.2 to 3 THz. The shielding level increases with THz frequency and percentage of polyaniline in the film. This is related to an increase in the conductivity and the absorption properties of these films with doping level and frequency. Higher absorption means lower transmission and better shielding effectiveness. Similar behaviours have been obtained with these polyaniline films at microwave wavelength (from 8 to 18 GHz) and confirm good results at millimetre and submillimetre wavelengths. For example, the polyaniline film of 10% ($SE \approx 40$ dB for 0.55 THz) can easily cover commercial specifications.

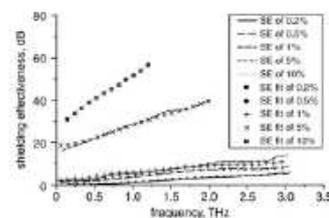


Fig. 2 Measured shielding effectiveness of polyaniline films (0.2, 0.5, 1, 5 and 10%) compared to theoretical results given by (4) and (5)

The transfer function is numerically solved and compared to the analytical expression (this problem constitutes two equations for the real parameters n and κ with the complex refractive index given by $N_f = n + j\kappa$). As a result, one obtains without any ambiguity the complex dielectric function of the sample in the entire spectral range transmitted by the THz pulse $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$, where $\epsilon'(\omega)$ and $\epsilon''(\omega)$ are the real and imaginary parts of the complex permittivity, respectively. The

conductivity of polyaniline films is given by

$$\sigma = 2\pi\omega\varepsilon_0\varepsilon'' \quad (2)$$

where ω is the terahertz frequency and ε_0 is the permittivity of free space.

In the inset to Figure 3, we show the variation of conductivity with terahertz frequency of the films under test. Conductivity depends on the frequency and the percentage of doping at a given temperature. For this polymer it was assumed that the mechanism of charge transport should behave in a similar way to amorphous semiconductors and dirty metals. According to this analogy the charge transport is represented by phonon-assisted hops over randomly distributed localised states and the conduction mechanism is described by Mott's variable range hopping (VRH) model. At low frequencies, the values of conductivity obtained by THz-TDS are of the same order of magnitude as the value obtained by the DC technique [9]. Knowing the conductivity of a material, it is relevant to quantify the skin depth for each frequency [6]:

$$\delta = \sqrt{2/\mu_0\sigma\omega} \quad (3)$$

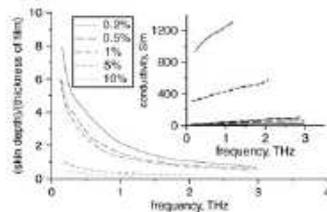


Fig. 3 Variation of δ/d_f ratio against frequency

where μ_0 is the air permeability. To this end, Fig. 3 shows the ratio δ/d_f as a function of frequency, where d_f is the thickness of each polyaniline film. This ratio decreases with both frequency and percentage of doping. For $\delta \gg d_f$, we face electrically fine materials: it is the case for polyaniline films of 0.2, 0.5 and 1%, just above the percolation threshold found to be around 0.18%. For $\delta \ll d_f$, in contrast, we have electrically thick materials, for example polyaniline films of 5 and 10%. According to the far-field shielding theory it is possible to evaluate the EMI shielding of a plane homogeneous conducting sheet. If the approximation of 'good conductors' $\sigma/(\omega\varepsilon_0) \gg 0$ is satisfied, we use the theoretical SE [5] given by:

$$SE = 20 \log \left(1 + \frac{Z_0\sigma d_f}{2} \right) \quad (4)$$

$$SE = 10 \log \left(\frac{\sigma}{16\omega\varepsilon_0} \right) + 20 \frac{d_f}{\delta} \log(e) \quad (5)$$

where $Z_0 = (\mu_0/\varepsilon_0)^{1/2} = 377 \Omega$ and e is the impedance of vacuum. For the critical frequency stress case, where the polymer thickness equals the skin depth, we found ~ 180 GHz for 5% and 2.2 THz for 0.2%. Expression (4) is used in the case of electrically thin material and expression (5) in the case of electrically thick material. The calculation of (4) and (5) is shown in Fig. 2 by using the extracted conductivity values and the skin depth obtained by our measurements. The theoretical results of the SE are in good agreement with our experimental results. The improvement of SE mainly depends on the conductivity level and thickness of polyaniline and is correlated to the physical

mechanism involved in the frequency dependence of the conductivity. It is necessary to manufacture highly conducting materials with a low thickness because material lightness is a paramount criterion in the choice of materials being used as electromagnetic screens.

Conclusions: Polyaniline films are good candidates for the realisation of electromagnetic shielding in the THz field. These films can be specifically selected according to an objective laid down in electromagnetic terms of electromagnetic compatibility. With a monolayer structure of polyaniline film of 10% we measured values of 40 dB in terms of shielding effectiveness at submillimetre wavelengths. To increase these values, it is necessary to optimise the conductivity of film while preserving a low thickness. A study of THz-TDS can also be used to characterise multilayer structures realised by polyaniline films.

© The Institution of Engineering and Technology 2007

12 July 2007

Electronics Letters online no: 20072037

doi: 10.1049/el:20072037

E. Nguema Agnandji and P. Mounaix (Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH), UMR CNRS 5798, Université Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, Talence Cedex 33405, France)

E-mail: p.mounaix@cpmoh.u-bordeaux1.fr

V. Vigneras and J.L. Miane (Laboratoire de l'Intégration, du Matériau au Système, Site ENSCPB, 16 Avenue Pey Berland, Pessac Cedex 33607, France)

References

- Jiand, Z., and Zhang, X.C.: 'Sensing with THz radiation' in Mittleman, D. (Ed.): 'Optical sciences' (Springer, 2003)
- Schmittenmaer, C.A., Beard, M.C., and Turner, G.M.: 'Photoconductivity of dye-sensitized titanium dioxide films measured by time-resolved THz spectroscopy (TRTS)' in Miller, R.D., Murnane, M.M., Sherer, N.F., and Weiner, A.M. (Eds.): 'Ultrafast phenomena XIII' (Springer, 2003), p. 407
- Angelopoulos, M.: 'Conducting polymers in microelectronics', *IBM J. Res. Dev.*, 2001, **45**, (1), pp. 57-75
- Naishadham, K.: 'Shielding effectiveness of conductive polymers', *IEEE Trans. Electromagn. Compat.*, 1992, **34**, (1), pp. 47-50
- Colaneri, N.F., and Shaklette, L.W.: 'EMI shielding measurement of conductive polymer blends', *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 1992, **41**, (2), pp. 291-297
- Fauveaux, S., Wojkiewicz, J.L., and Miane, J.L.: 'Broadband electromagnetic shields, using polyaniline composite', *Electromagnetics*, 2003, **23**, (8), pp. 617-627
- Cao, Y., Qiu, J., and Smith, P.: 'Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I. Solubility and conductivity studies', *Synth. Metals*, 1995, **69**, pp. 187-190
- Hoang, N.H., Wojkiewicz, J.-L., Mianeand, J.-L., and Biscarro, R.S.: 'Lightweight electromagnetic shield using optimized polyaniline composites in the microwave band', *Polym. Adv. Technol.*, 2007, **18**, pp. 257-262
- Mounaix, P., Lascoux, N., Degert, J., Freysz, E., Kobayashi, A., Daro, N., and Létard, J.-E.: 'Dielectric characterization of [(Fe(NH₂)/Irz₂)]Br₂·H₂O thermal spin crossover compound by terahertz time domain spectroscopy', *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, p. 244103
- Roman, C., Ichim, O., Sarger, L., Vigneras, V., and Mounaix, P.: 'Terahertz dielectric characterisation of polymethacrylimide rigid foams: the perfect sheer plate?', *Electron. Lett.*, 2004, **40**, (19)

Liste des figures et des tableaux

Figure 0. 1 : Domaine térahertz dans le spectre électromagnétique.	11
Figure 0. 2 : Domaine d'applications des photons térahertz.....	13
Figure 1. 1 : Spectre laser du Titane Saphir.....	25
Tableau 1. 1 : Paramètres du laser Titane Saphir.	26
Tableau 1. 2 : Caractéristiques électriques de l'InAs et du GaAs.....	27
Figure 1. 2 : Variation de la durée de vie des porteurs de charges et de la résistivité dans l'InGaAs en fonction de la dose d'irradiation.	29
Figure 1. 3 : Structure du GaAs standard (gauche) et du GaAs-BT avec défauts d'Arsenic et de Galium (droite).	30
Figure 1. 4 : Orientation des champs électromagnétiques rayonnés à la surface du semi-conducteur.....	31
Figure 1. 5 : Illustration de l'effet de surface (gauche) et de l'effet photo-Dember (droite).	33
Figure 1. 6 : Principe physique de l'émission térahertz par effet de surface.....	35
Figure 1. 7 : Comparaison de la puissance d'émission térahertz de différents semi-conducteurs.	40
Figure 1. 8 : Impulsion térahertz générée par l'InAs, spectre temporel et fréquentiel...	42
Figure 1. 9 : Impulsions térahertz générées par différents $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel.	44
Figure 1. 10 : Intensité térahertz de l'InAs et des InGaAs en fonction de la puissance optique.....	46
Tableau 1. 3 : Durée temporelle des impulsions térahertz généré par l'InAs et les InGaAs.....	47
Figure 1. 11 : Comparaison de l'élargissement spectral des spectres temporels de l'InAs et des InGaAs.....	48
Figure 1. 12 : Efficacité de génération en fonction de l'orientation cristallographique du semi-conducteur.	48
Figure 1. 14 : Spectre temporel et fréquentiel térahertz généré par un photocommutateur à faible espace inter-électrode.	53

Figure 1.15 : Variation de l'amplitude (expérimentale) du champ térahertz en fonction de la tension statique (A). Spectres temporels théoriques en fonction de la tension statique (B)	54
Figure 1.16 : Spectres temporels (expérimentaux) du champ térahertz en fonction de la fluence optique (A). Spectres temporels (théoriques) du champ térahertz en fonction de la durée de l'impulsion laser (B).	55
Figure 1. 17 : Principe de la détection térahertz par photoconduction.....	56
Figure 1. 18 : Principe de la détection térahertz par effet électrooptique.	58
Figure 1. 19 : Réponse d'un détecteur électrooptique en fonction de l'épaisseur du cristal.	59
Figure 2. 1 : Rôle des lentilles planes convexes sur la propagation des radiations électromagnétiques.....	72
Figure 2. 2 : Lentilles térahertz.....	73
Figure 2. 3 : Schéma d'un miroir parabolique à 90°	75
Figure 2. 4 : Banc de spectroscopie térahertz.....	77
Figure 2. 5 : Spectromètre dédié aux expériences d'imageries térahertz.	78
Figure 2. 6 : Vue externe et interne du spectromètre de Prague. 1 : Emetteur térahertz ; 2 : Faisceau térahertz ; 3 : Porte échantillon ; 4 : Faisceau pompe optique ; 5 : Pellicle ; 6 : Faisceau d'échantillonnage ; 7 : Cristal électrooptique ; 8 : Cellule de mesure (photodiodes).	80
Figure 2. 7 : Echantillonnage en temps équivalent d'un signal térahertz.....	82
Figure 2. 8 : Signal térahertz détecté en fonction du temps pour différents fréquences du hacheur optique.....	83
Figure 2.9 : Profil expérimental spatial de l'amplitude térahertz et fits théoriques.....	84
Figure 2. 10 : Métrologie térahertz dans le spectromètre 2.	85
Figure 2. 12 : Propagation du champ térahertz dans le spectromètre 2.....	88
Figure 2. 13 : Caractérisation d'un échantillon par THz-TDS en transmission	89
Figure 2. 14 : a) Impulsions térahertz mesurées dans le domaine temporel. b) Spectres fréquentiels donnés par les impulsions temporelles.....	91
Figure 2. 15 : Mesures d'impulsions térahertz transmises par n milieux.	92
Figure 2. 16 : a) Spectre temporel de référence et spectres transmis par la silice. b) Spectre temporel de référence et spectre transmis par le saphir.....	95
Figure 2. 17 : Spectroscopie térahertz en réflexion.....	98

Figure 2. 19 : Variation des indices (figure de gauche et des erreurs (figure de droite) de trois échantillons de Saphir en fonction de la fréquence térahertz.	103
Figure 3. 1: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.....	113
Figure 3. 2 : Structure cubique du BaTiO₃ (T<134°C, ferroélectrique à droite) et (T>134°C, paraélectrique à gauche).....	114
Figure 3. 3 : Transitions de phases successives du BaTiO₃	114
Figure 3. 4 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour un cristal de BaTiO₃.....	115
Figure 3. 5 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour différentes fractions molaires de Baryum dans (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃) sous formes de céramiques....	116
Tableau 3. 1 : Comparaison des deux techniques utilisées pour élaborer des couches minces ferroélectriques : Sol-Gel et pulvérisation cathodique.....	118
Tableau 3. 2 : Résumé des principales applications des couches minces ferroélectriques BaTiO₃ et BST.	119
Figure 3. 6 : Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation..	121
Figure 3. 7 : Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence.	122
Figure 3. 8 : Evolution de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence (à gauche) et évolution de ϵ'' en fonction de ϵ' (à droite) loi de Debye.....	125
Figure 3. 9 : Evolution de ϵ'' en fonction de ϵ' ; loi de Cole-Cole.....	126
Figure 3. 10 : Evolution de ϵ'' en fonction de ϵ' ; loi de Davidson-Cole.....	127
Figure 3. 11 : Evolution de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité dans le domaine Infrarouge en présence de résonance.....	130
Tableau 3. 3 : Présentations des matériaux ferroélectriques étudiés	132
Figure 3. 12 : Photographies du cryostat et du four.	132
Figure 3. 13 : Spectres térahertz mesurés. (A) Référence (noir), Saphir (rouge) et BST80/20 (bleu). (B) Référence (noir), SiO₂ (rouge) et BTO (bleu).	134
Figure 3. 14 : Variation de l'indice du Saphir et du SiO₂ entre 0 et 3 THz.....	135
Figure 3. 15 : Diffractogrammes de diffractions des RX sur les deux BTO (140 et 141)	136
Figure 3. 16 : Variation de la permittivité avec la fréquence des BTO-140 et du BTO-141 à température ambiante.....	137
Figure 3. 17 : Variation de ϵ' et de ϵ'' du BTO en fonction de la fréquence à différentes températures.	139
Figure 3. 19 : Variation de $\Delta\epsilon_r$ et de ω_r, avec la température.	141

Tableau 3.4 : Paramètres de simulation du BTO à 323 K et à 413 K.....	142
Figure 3. 20 : Spectres Raman de la couche mince de titanate de baryum.....	144
Tableau 3. 5 : Attributions des fréquences des phonons optiques du titanate de baryum dans l'état ferroélectrique.	144
Figure 3.21 : Fonction diélectrique du BST80/20 mesurée à différentes températures.	147
Figure 3.22 : Fonction diélectrique du BST70/30 mesurée à différentes températures.	148
Figure 3.23 : Fonction diélectrique du BST50/50 mesurée à différentes températures.	149
Figure 3.24 : Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux du BST80/20 pour 4 températures différentes 335 K, 294 K, 200 K et 100 K.	153
Figure 3.25 : Influence de la relaxation de Debye et des deux oscillateurs sur la fonction diélectrique du BST80/20 à 294 K.	154
Figure 3.26 : Dépendance en température des paramètres du mode central et de la fréquence du mode mou.....	157
Tableau 3.6 : Paramètres utilisés pour ajuster la réponse diélectrique du BST80/20 à 100 K et à 335 K.....	158
Tableau 3.7 : Paramètres utilisés pour ajuster la réponse diélectrique du BST70/30 à 100 K et à 335 K.....	158
Tableau 3.8 : Paramètres utilisés pour ajuster la réponse diélectrique du BST50/50 à 100 K et à 294 K.....	158
Figure 4.1 : Formulation générique des différentes formes de polyaniline. Pour $y = 1$ Leucoéméraldine, $y = 0.5$ Emeraldine et pour $y = 0$ Pernigradine.	168
Figure 4.2 : Couple solvant/dopant.....	169
Figure 4.3 : Comparaison des conductivités de divers PCEI avec celle de matériaux « classiques ».	171
Figure 4.4 : Dopage protonique de la polyaniline émeraldilne base : c'est une réaction acide-base ou le proton de l'acide vient se fixer sur l'azote des sites imines de PANI-EB.....	171
Figure 4.5 : Photographie des composites de Pani-CSA/PU.	173
Tableau 4. 1 : Composites synthétisés et pourcentage de dopage.....	174
Figure 4.6 : Variation de la conductivité en fonction de la température d'un film de PANI-CSA/m-Crésol.	176
Figure 4.7 : a) Ajustement de la théorie de la percolation à différentes températures. b) Dépendance thermique de l'exposant critique, pente des droites sur la figure a)..	177

Figure 4.8 : Spectres temporels térahertz mesurés en absence de composites et avec composites. 179

Figure 4.9 : Dépendance de la permittivité des composites avec la fréquence térahertz et fits théoriques..... 180

Figure 4.10 : Conductivités (échelle logarithmique) des composites de polyaniline 0.2%, 0.5%, 1%, 5% et 10% mesurées par THz-TDS et fits théoriques..... 181

Figure 4.11 : a) Variation du paramètre « s » et de la fréquence seuil avec le pourcentage de polyaniline. b) Corrélation entre la fréquence seuil et la conductivité statique.182

Tableau 4. 2 : Comparaison des conductivités obtenues par THz-TDS et par la méthode des quatre pointes..... 183

Figure 4.12 : Variation de l'efficacité de blindage des PANI-CSA/PU avec la fréquence térahertz et ajustements théoriques..... 184

Figure 4.13 : Variation de la profondeur de pénétration avec la fréquence térahertz.. 185

GENERATION ET DETECTION TERAHERTZ : APPLICATION A LA CARACTERISATION DE MATERIAUX EN COUCHES MINCES

RESUME :

Ce travail porte sur la caractérisation de matériaux en couches minces par spectroscopie terahertz dépendant du temps. Dans ce but, nous avons élaboré un banc d'analyse spectroscopique dont l'émission et la détection terahertz reposent sur l'utilisation de laser femtoseconde, de semi-conducteurs, de photocommutateurs ultrarapides ou de cristaux électro-optiques. La réponse diélectrique quantitative de matériaux ferroélectriques (titanate de baryum/ - $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$) déposés sous forme de couches minces, a permis de mettre en évidence l'importance des modes mous de phonon par une étude en température. Enfin, le comportement électromagnétique de polymères conducteurs à base de polyaniline a été effectué notamment leur efficacité de blindage en bande millimétrique et submillimétrique.

Mots clés : Laser - semi-conducteur – photocommutateurs – impulsions - térahertz, spectromètre térahertz - fonction diélectrique - complexe (indice, permittivité et conductivité), ferroélectriques - phonon - polymères - conducteurs - efficacité de blindage

TERAHERTZ GENERATION AND DETECTION : APPLICATION AT THE CHARACTERIZATION OF THIN FILM MATERIALS.

ABSTRACT:

This work concerns the characterization of thin film materials by terahertz time domain spectroscopy. For this purpose, we elaborated a terahertz setup in which the terahertz emission and terahertz detection are based on the use of femtosecond laser, semiconductors, ultrafast photoswitches or electro-optic crystals. The study of dielectric function of ferroelectrics thin film (barium titanate/- $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$) with temperature, give the importance of soft phonon mode. Finally, the electromagnetic behavior of conducting polymers based on polyaniline was made, in particular their shielding effectiveness in millimeter and sub-millimeter length.

Keyword : Laser – semiconductor – photocommutators - terahertz impulsions - terahertz spectrometer – ferroelectrics - conducting polymers – permittivity – conductivity - Shielding effectiveness.