



HAL
open science

Réalisation et étude des propriétés thermoélectriques de couches minces et nanofils de types $\text{Bi}_2\text{-XSbxTe}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-xSex}$

Cedric Giroud-Garampon

► **To cite this version:**

Cedric Giroud-Garampon. Réalisation et étude des propriétés thermoélectriques de couches minces et nanofils de types $\text{Bi}_2\text{-XSbxTe}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-xSex}$. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENY004 . tel-00576282

HAL Id: tel-00576282

<https://theses.hal.science/tel-00576282>

Submitted on 14 Mar 2011

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : « **Physique des Matériaux** »

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Cédric GIROUD GARAMPON

Thèse dirigée par **Daniel BOURGAULT** de l'Institut Néel et
codirigée par **Anne Dauscher** de l'Institut Jean-Lamour

préparée au sein du **CNRS - Institut Néel**
et de l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

Réalisation et étude des propriétés thermoélectriques de couches minces et nanofils de types $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ et $Bi_2Te_{3-x}Se_x$

Thèse soutenue publiquement le **28 Janvier 2011**
devant le jury composé de :

Mr. Etienne GHEERAERT

Professeur de l'Université de Grenoble, Président

Mme. Clotilde BOULANGER

Professeur de l'Université de Metz, Rapporteur

Mr. Jacques NOUDEM

Maître de Conférence au CRISMAT de Caen, Rapporteur

Mr. Bertrand LENOIR

Professeur de l'Université de Nancy, Membre

Mme. Nathalie CAILLAULT

Ingénieur de Recherche Schneider-Electric Grenoble, Membre

Mr. Frédéric STREIFF

Ingénieur ADEME Angers, Membre



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : « **Physique des Matériaux** »

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Cédric GIROUD GARAMPON

Thèse dirigée par **Daniel BOURGAULT** de l'Institut Néel et
codirigée par **Anne Dauscher** de l'Institut Jean-Lamour

préparée au sein du **CNRS - Institut Néel**
et de l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

Réalisation et étude des propriétés thermoélectriques de couches minces et nanofils de types $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ et $Bi_2Te_{3-x}Se_x$

Thèse soutenue publiquement le **28 Janvier 2011**
devant le jury composé de :

Mr. Etienne GHEERAERT

Professeur de l'Université de Grenoble, Président

Mme. Clotilde BOULANGER

Professeur de l'Université de Metz, Rapporteur

Mr. Jacques NOUDEM

Maître de Conférence au CRISMAT de Caen, Rapporteur

Mr. Bertrand LENOIR

Professeur de l'Université de Nancy, Membre

Mme. Nathalie CAILLAULT

Ingénieur de Recherche Schneider-Electric Grenoble, Membre

Mr. Frédéric STREIFF

Ingénieur ADEME Angers, Membre



REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre l'Institut Néel de Grenoble, l'Institut Jean-Lamour de Nancy, l'Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie d'Angers (ADEME) et l'entreprise Schneider-Electric de Grenoble.

Je remercie donc l'ensemble de ces partenaires qui m'ont permis de travailler sereinement durant ces trois années dans le domaine de la thermoélectricité.

Merci à l'ADEME, et Frederic Streiff, pour son soutien financier dans le cadre du projet collaboratif « Matériaux nanostructurés pour la conversion d'énergie ».

Merci à l'entreprise Schneider-Electric pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche et plus particulièrement Nathalie Caillault, instigatrice du projet Botero dans lequel s'intègre ce travail sur la thermoélectricité.

J'adresse également mes remerciements à Alain Fontaine, directeur de l'Institut NÉEL, à Eric Beaugnon, directeur du Consortium de Recherche pour l'Émergence de Technologies Avancées (CRETA), ainsi qu'à André Sulpice, directeur du département Matière Condensée et Basses Températures (MCBT) pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je tiens à remercier plus particulièrement Daniel Bourgault de l'Institut Néel, mon directeur de thèse, pour m'avoir accompagné pendant ces trois années sur la thermoélectricité et pour la qualité de son encadrement scientifique. Je remercie spécialement Daniel pour sa disponibilité, son enthousiasme, ses encouragements et pour ses conseils très enrichissants. Je le remercie également pour sa patience, sa bonne humeur et pour la confiance qu'il m'a accordée pendant ce travail de thèse. Merci pour tout Boss !

Merci également à Anne Dauscher du Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Institut Jean-Lamour à Nancy, ma co-directrice de thèse, pour ses conseils avisés et ses corrections pendant la rédaction du manuscrit. Je remercie également Anne, sans oublier Bertrand Lenoir, pour les mesures de conductivité thermique sur les couches minces et pour leur soutien.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à Laurent Carbone et Nathalie Caillault de l'entreprise Schneider-Electric, avec qui j'ai beaucoup échangé durant ces trois années tant au niveau professionnel que personnel. Je remercie Laurent et Nathalie pour leur disponibilité, leur confiance et pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée durant ces trois années.

Mes remerciements sont également destinés à Laurent Cagnon, du département Nano, sans qui l'élaboration des nanofils thermoélectriques n'aurait pas été possible. Merci à Laurent pour le partage de ses connaissances sur l'électrochimie, pour son savoir faire sur les membranes nanoporeuses et pour l'ensemble de son aide qui me fut très précieuse.

Je tiens à remercier Sébastien Pairis pour le temps qu'il a passé à me former sur les MEB du département Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) et pour toutes les connaissances qu'il m'a apportées dans le domaine de la microscopie électronique à balayage.

J'adresse également mes remerciements à Thierry Fournier, responsable de la centrale de proximité « Nanofab », pour son aide précieuse sur la lithographie électronique. Merci à Christophe Lemonias et Bruno Fernandez pour leurs connaissances sur les lithographies. Merci à Thierry Crozes pour le temps passé avec Daniel sur les microsoudures.

Mes remerciements vont également à Jean-Luc Garden, Emmanuel André et Pierre Lachkar du pôle « Capteurs thermométriques et Calorimétrie » pour leur aide dans la conception et la réalisation du dispositif de caractérisation des nanofils. Merci aussi à André Sulpice et Birgit Schaechner pour leur aide et le temps passé sur les mesures d'effet Hall.

Mes remerciements vont également aux membres du jury de soutenance.

Je remercie Clotilde Boulanger et Jacques Noudem pour le temps qu'ils ont consacré à rapporter mon travail de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Etienne Geraert et Bertrand Lenoir pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit de thèse.

Il est très difficile de nommer toutes les personnes avec qui j'ai apprécié travailler pendant ces trois années et je suis à peu près certain d'en oublier par conséquent, je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont assisté de près ou de loin pendant

ces trois années très agréables au sein de l'Institut Néel comme au sein de l'entreprise Schneider-Electric. Je remercie spécialement Jeremy Tillier pour ses conseils sur les dépôts PVD, son aide pour les cartographies AFM et pour ses encouragements.

Pour finir, je remercie bien évidemment toute ma famille, mes parents et particulièrement ma compagne, Virginie, pour leur soutien sans faille et leur patience.

Merci à tous !

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	XVI
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	- 1 -
<u>CHAPITRE I : PRÉSENTATION GÉNÉRALE DE LA THERMOÉLECTRICITÉ....</u>	<u>- 5 -</u>
I. LES EFFETS THERMOÉLECTRIQUES.....	- 6 -
I.1. L'HISTORIQUE	- 6 -
I.2. L'EFFET SEEBECK	- 6 -
I.3. L'EFFET PELTIER.....	- 7 -
I.4. L'EFFET THOMSON	- 8 -
I.5. LES RELATIONS DE KELVIN.....	- 9 -
II. LES CONVERTISSEURS THERMOÉLECTRIQUES ET LEURS PRINCIPES DE BASE	- 10 -
II.1. LA GÉNÉRATION ET LE REFROIDISSEMENT THERMOÉLECTRIQUE.....	- 10 -
II.2. LE RENDEMENT ET LE FACTEUR DE MÉRITE	- 10 -
II.2.1. <i>Le rendement de conversion</i>	- 10 -
II.2.2. <i>Les composantes du facteur de mérite</i>	- 14 -
III. LE CHOIX DES MATÉRIAUX THERMOÉLECTRIQUES.....	- 17 -
III.1. PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES DES MATÉRIAUX	- 18 -
III.2. LES NOUVEAUX MATÉRIAUX.....	- 19 -
III.2.1. <i>Les oxydes</i>	- 20 -
III.2.2. <i>Les skutterudites</i>	- 20 -
III.2.3. <i>Les clathrates</i>	- 21 -
III.2.4. <i>Les autres familles de matériaux thermoélectriques</i>	- 22 -
III.3. LES VOIES DE RECHERCHE	- 23 -
III.3.1. <i>Structures de basses dimensionnalités</i>	- 23 -
III.3.2. <i>Nouveaux matériaux : le concept de PGEC</i>	- 24 -
III.4. MATÉRIAUX EN COUCHES MINCES.	- 24 -
III.4.1. <i>Intérêt sur les performances thermoélectriques</i>	- 24 -
III.4.2. <i>Intérêt sur l'intégration dans des systèmes thermoélectriques.</i> ...	- 24 -

III.5. LES NANOFILS	- 25 -
IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE I	- 26 -
V. BIBLIOGRAPHIE.....	- 28 -
CHAPITRE II : ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DE COUCHES MINCES THERMOÉLECTRIQUES À BASE DE SEMIMÉTAUX DU GROUPE V-VI : BISMUTH, ANTIMOINE ET TELLURE, SÉLÉNIUM.....	- 35 -
I. PRÉSENTATION ET PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX.....	- 36 -
I.1. LE CHOIX DE LA COMPOSITION $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	- 36 -
I.2. LE CHOIX DE LA COMPOSITION $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	- 38 -
I.3. LES AVANCÉES RÉCENTES	- 39 -
I.4. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE	- 39 -
II. DISPOSITIF D'ÉLABORATION ET DE CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX.....	- 42 -
II.1. PRÉSENTATION DU DISPOSITIF DE RÉALISATION DES COUCHES	- 42 -
<i>II.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique</i>	<i>- 43 -</i>
<i>II.1.2. L'équipement utilisé au cours de ces travaux</i>	<i>- 45 -</i>
II.1.2.1. Le bâti de pulvérisation	- 45 -
II.1.2.2. La cathode et les cibles.....	- 47 -
II.2. OUTILS DE CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES	- 47 -
<i>II.2.1. Caractérisations électriques des couches</i>	<i>- 48 -</i>
II.2.1.1. Résistivité électrique	- 48 -
II.2.1.2. Coefficient Seebeck	- 49 -
II.2.1.3. Mesures d'effet Hall	- 51 -
II.2.1.3.1. Préparation des échantillons	- 51 -
II.2.1.3.2. Théorie des mesures.....	- 52 -
<i>II.2.2. Analyses microstructurales des matériaux</i>	<i>- 53 -</i>
II.2.2.1. Mesures d'épaisseur	- 53 -
II.2.2.2. Microscopie électronique à balayage	- 54 -
II.2.2.3. Microscopie à Force Atomique (AFM).....	- 56 -
II.2.2.4. Diffraction des rayons X.....	- 57 -
<i>II.2.3. Caractérisation thermique.....</i>	<i>- 57 -</i>

III. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES COUCHES

THERMOÉLECTRIQUES	- 59 -
III.1. DÉTERMINATION DES CONDITIONS DE DÉPÔTS	- 59 -
III.2. CARACTÉRISATION DES COUCHES POST DÉPÔT	- 61 -
III.3. INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE	- 62 -
<i>III.3.1. Analyses structurales</i>	- 62 -
<i>III.3.2. Analyse des compositions</i>	- 68 -
III.4. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES	- 68 -
<i>III.4.1. Mesures d'effet Hall</i>	- 70 -
III.4.1.1. Couches de type n	- 70 -
III.4.1.2. Couches de type p	- 74 -
<i>III.4.2. Comportement en température</i>	- 77 -
III.4.2.1. Couches de type n	- 77 -
III.4.2.2. Couches de type p	- 79 -
<i>III.4.3. Perspectives : homogénéité des couches</i>	- 81 -
III.5. CARACTÉRISATION THERMIQUE	- 82 -
III.6. CALCUL DU ZT DES COUCHES DE TYPE N ET P.....	- 85 -
IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE II	- 86 -
V. BIBLIOGRAPHIE	- 88 -

CHAPITRE III : RÉALISATION ET CARACTÉRISATION DE MODULES

<u>THERMOÉLECTRIQUES EN COUCHES MINCES</u>	- 95 -
---	---------------

I. LES DISPOSITIFS THERMOÉLECTRIQUES	- 96 -
I.1. LES MICROGÉNÉRATEURS THERMOÉLECTRIQUES	- 96 -
<i>I.1.1. Géométrie perpendiculaire</i>	- 96 -
<i>I.1.2. Géométrie planaire</i>	- 98 -
I.2. LES MICROREFROIDISSEURS THERMOÉLECTRIQUES	- 99 -
I.3. LES CAPTEURS THERMOÉLECTRIQUES.....	- 102 -
II. LES SYSTÈMES RÉALISÉS	- 104 -
II.1. DISPOSITIFS DANS LE PLAN : GÉOMÉTRIE PLANAIRE	- 104 -
<i>II.1.1. Fonction génération</i>	- 104 -
<i>II.1.2. Fonction capteur</i>	- 114 -
II.2. DISPOSITIFS HORS DU PLAN : GÉOMÉTRIE PERPENDICULAIRE.....	- 117 -

III. MESURES DE RÉSISTANCES DE CONTACT.....	- 120 -
III.1. MÉTHODE : TLM (TRANSMISSION LINE MODEL).....	- 120 -
<i>III.1.1. Mesures TLM effectuées</i>	<i>- 124 -</i>
<i>III.1.2. Observations</i>	<i>- 128 -</i>
III.1.2.1. Bi _{0,5} Sb _{1,5} Te ₃ /titane.....	- 128 -
III.1.2.2. Bi _{0,5} Sb _{1,5} Te ₃ /bismuth-étain.....	- 129 -
III.1.2.3. Bi _{0,5} Sb _{1,5} Te ₃ /aluminium.....	- 130 -
IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE III	- 131 -
V. BIBLIOGRAPHIE.....	- 133 -

**CHAPITRE IV : RÉALISATION ET CARACTÉRISATION DE NANOFILS
THERMOÉLECTRIQUES 1D À BASE DE SEMIMÉTAUX DU GROUPE V-VI :
BISMUTH, TELLURE, ANTIMOINE ET SÉLÉNIUM.....** - 139 -

I. LA NANOSTRUCTURATION THERMOÉLECTRIQUE.....	- 140 -
I.1. L'INTÉRÊT DE LA BAISSSE DE LA DIMENSIONNALITÉ SUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCES THERMOÉLECTRIQUES.....	- 140 -
I.2. L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCES THERMOÉLECTRIQUES DANS LES STRUCTURES 2D ET 1D.....	- 141 -
I.3. L'ÉLABORATION DES STRUCTURES 1D.....	- 142 -
I.4. L'ÉLECTRODÉPOSITION DU TELLURURE DE BISMUTH ET DE SES COMPOSÉS.....	- 143 -
II. DISPOSITIF D'ÉLECTRODÉPOSITION.....	- 146 -
II.1. PRINCIPE DE L'ÉLECTRODÉPOSITION	- 146 -
<i>II.1.1. Rappel théorique</i>	<i>- 146 -</i>
<i>II.1.2. Mécanismes d'électrodéposition.....</i>	<i>- 147 -</i>
II.1.2.1. Le transfert de masse	- 147 -
II.1.2.2. Le transfert de charge	- 148 -
II.1.2.3. La cristallisation.....	- 148 -
II.2. LE RÉACTEUR UTILISÉ AU COURS DE CES TRAVAUX.....	- 149 -
II.3. LES MEMBRANES (ANODIC ALUMINA MEMBRANE - AAM)	- 150 -
III. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES NANOFILS	- 154 -
III.1. ÉLECTROCHIMIE DE COUCHES MINCES DE TYPE P ET N.....	- 154 -
<i>III.1.1. Solution ternaire Bi-Sb-Te</i>	<i>- 154 -</i>
III.1.1.1. Préparation des couches	- 156 -

III.1.1.2. Caractérisations et morphologies.....	- 157 -
III.1.2. <i>Solution ternaire Bi-Te-Se</i>	- 158 -
III.2. RÉALISATION DES NANOFILS.....	- 161 -
III.2.1. <i>Préparation et remplissage du substrat</i>	- 161 -
III.2.2. <i>Caractérisation des nanofils</i>	- 162 -
III.2.2.1. Electrolyte de type p.....	- 163 -
III.2.2.1.1. Analyses morphologiques et de compositions.....	- 163 -
III.2.2.1.2. Analyses structurales	- 167 -
III.2.2.2. <i>Électrolyte de type n</i>	- 171 -
III.2.2.2.1. Analyses morphologiques et de compositions.....	- 171 -
III.2.2.2.2. Analyses structurales	- 173 -
IV. EFFET SEEBECK ET CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES NANOFILS.	- 177 -
IV.1. CHOIX DE LA MÉTHODE DE CARACTÉRISATION.....	- 178 -
IV.1.1. <i>Méthodes de caractérisation sur un fil unique</i>	- 178 -
IV.1.2. <i>Méthode de caractérisation sur un groupe de nanofils.</i>	- 181 -
IV.2. MESURE DU COEFFICIENT SEEBECK SUR LES NANOFILS DE TYPE P	- 183 -
IV.2.1. <i>Dispositif de mesure du coefficient Seebeck</i>	- 184 -
IV.2.2. <i>Résultats sur les nanofils de type p</i>	- 185 -
IV.3. MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE SUR LES NANOFILS DE TYPE P.....	- 187 -
IV.3.1. <i>Préparation des échantillons</i>	- 187 -
IV.3.2. <i>Mesures sur les nanofils de type p</i>	- 192 -
IV.4. PERSPECTIVES	- 197 -
V. CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV	- 198 -
VI. BIBLIOGRAPHIE	- 201 -
 CONCLUSIONS GENERALES	 - 211 -

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Illustration de l'effet Seebeck	- 7 -
Figure 2 : Illustration de l'effet Peltier.....	- 8 -
Figure 3 : Illustration de l'effet Thomson.....	- 9 -
Figure 4 : Générateur (a) et refroidisseur (b) thermoélectriques.....	- 10 -
Figure 5 : Évolution du rendement de conversion d'un générateur thermoélectrique en fonction de T_H ($T_c \approx 300K$) pour différents facteurs de mérite.	- 14 -
Figure 6 : Évolution des paramètres thermoélectriques des matériaux en fonction du nombre de porteurs de charge.....	- 19 -
Figure 7 : Historique du ZT [Ref 23].....	- 22 -
Figure 8 : Intérêt de la réduction de taille pour le microrefroidissement [Ref 34]	- 25 -
Figure 9 : Schématisation de l'intérêt de la baisse en dimensionnalité des matériaux thermoélectriques.	- 26 -
Figure 10 : Classement des matériaux thermoélectriques conventionnels en fonction de la température d'utilisation	- 36 -
Figure 11 : Évolution de la conductivité de réseau à 300K en fonction de la concentration en Sb_2Te_3 dans la solution $(Bi-Sb)_2Te_3$. [Ref 37].....	- 37 -
Figure 12 : Évolution de la conductivité de réseau à 300K en fonction de la concentration en Bi_2Se_3 dans la solution $Bi_2(Te-Se)_3$ [Ref 37]	- 38 -
Figure 13 : Structure cristallographique du Bi_2Te_3	- 40 -
Figure 14 : Propriétés thermoélectriques à température ambiante de différents alliages massifs de la famille du tellure de bismuth [Ref 38]	- 41 -
Figure 15 : Données bibliographiques des paramètres de maille de la famille du tellure de bismuth.	- 41 -
Figure 16 : Paramètres thermoélectriques de couches minces obtenues par différentes méthodes de préparations.....	- 42 -
Figure 17 : Schéma d'un dispositif cible-substrat d'un bâti de pulvérisation cathodique.....	- 44 -
Figure 18 : Représentation des lignes de champ magnétique autour desquelles s'enroulent les trajectoires électroniques.	- 44 -
Figure 19 : Bâti PVD magnétron, son enceinte à décharge sous vide a), son alimentation DC b) et son groupe de pompage primaire et secondaire c).	- 45 -
Figure 20 : Porte substrat d), Cathode e), Plasma f)	- 46 -
Figure 21 : g) Cathode ONYX-2, h) cibles de pulvérisation et i) cache de prépulvérisation.	- 47 -
Figure 22 : Dispositif de mesure de résistivité.....	- 48 -
Figure 23 : Dispositif expérimental de mesure du coefficient Seebeck pour couches minces.	- 49 -
Figure 24 : Homogénéité transversale de la température du dispositif Seebeck, pour un substrat d'alumine, observée par caméra thermique.....	- 50 -

Figure 25 : Étalonage en température de la mesure du coefficient Seebeck pour un substrat d'alumine.....	- 50 -
Figure 26 : Architecture de mesure d'effet Hall des films thermoélectriques déposés sur Al_2O_3 montés sur une canne de mesure (a) et répartition des différents contacts pour des mesures d'homogénéité (b) mais également de résistivité entre 65K et 287K.....	- 52 -
Figure 27 : Microscope ZEISS Ultra+.....	- 55 -
Figure 28 : Schéma d'un échantillon mis en forme pour mesurer la conductivité thermique par la méthode 3ω	- 58 -
Figure 29 : Évolution des paramètres thermoélectrique (S et ρ) et du facteur de puissance des couches non recuites de type n et p en fonction des paramètres de dépôts.....	- 60 -
Figure 30 : Évolution des compositions des couches non recuites de type n et p en fonction des conditions de dépôts entraînant les plus forts et les plus faibles facteurs de puissance.	- 60 -
Figure 31 : Spectres de diffraction des couches n et p post dépôt sur Al_2O_3 . En pointillé, sont représentées les raies théoriques de l'alumine.....	- 61 -
Figure 32 : Évolution de la cristallisation des couches $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ sur Al_2O_3 en fonction des températures de recuit.....	- 63 -
Figure 33 : Evolution de la cristallisation des couches $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ sur Al_2O_3 en fonction des températures de recuit.....	- 64 -
Figure 34 : Observations MEB des couches $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, post dépôt (1), recuites à 523K (2) et 573K (3).	- 65 -
Figure 35 : Observations MEB des couches $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$, post dépôt (4), recuit à 523K (5) et 573K (6).	- 66 -
Figure 36 : Évolution de la taille des grains d'orientation (006) en fonction de la température de recuit déterminée à partir de la formule de Debye-Scherrer.....	- 67 -
Figure 37 : Observations AFM de l'évolution de la taille des grains de type n : $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ non recuit (a) et $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ recuit à 473K.....	- 67 -
Figure 38 : Évolution des compositions atomiques de couches n et p en fonction des températures de recuit.....	- 68 -
Figure 39 : Évolution du coefficient Seebeck, mesuré à température ambiante, en fonction des températures de recuits des couches.	- 69 -
Figure 40 : Évolution des résistivités électriques des couches en fonction de la température de recuit.....	- 70 -
Figure 41 : Évolution de la concentration de porteurs mesurée à 300K des films $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ en fonction de la température de recuit.....	- 71 -
Figure 42 : Évolution de la mobilité des porteurs mesurée à 300K des films $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ en fonction de la température de recuit.....	- 72 -
Figure 43 : Évolution de la résistivité électrique mesurée à 300K des films $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ en fonction de la température de recuit.....	- 73 -

Figure 44 : Évolution de la concentration de porteur mesurée à 300K des films $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ en fonction de la température de recuit.....	- 75 -
Figure 45 : Évolution de la mobilité des porteurs mesurée à 300K des films $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ en fonction de la température de recuit.....	- 76 -
Figure 46 : Évolution de la concentration de porteurs entre 65K et 287K des films $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ en fonction de la température de recuit.....	- 77 -
Figure 47 : Évolution de la résistivité électrique entre 65K et 287K des films $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ en fonction de la température de recuit.....	- 78 -
Figure 48 : Évolution de la mobilité des porteurs entre 65K et 287K des films $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ en fonction de la température de recuit.....	- 78 -
Figure 49 : Évolution de la concentration de porteur entre 65K et 287K des films $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ en fonction de la température de recuit.....	- 79 -
Figure 50 : Évolution de la résistivité électrique entre 65K et 287K des films $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ fonction de la température de recuit.....	- 80 -
Figure 51 : Évolution de la mobilité des porteurs entre 65K et 287K des films $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ fonction de la température de recuit.....	- 80 -
Figure 52 : a) Lithographie électronique réalisée pour la mesure de l'homogénéité en concentration, mobilité des porteurs et conductivité électrique d'un film $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. b) Image FEG d'un film $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ recuit à 523K sous argon. ...	- 81 -
Figure 53 : Résistivité électrique en fonction de la température pour différentes zones d'un film et pour différentes températures de recuit.	- 82 -
Figure 54 : Évolutions de la conductivité thermique totale λ , électronique λ_e et de réseau λ_l des couches n et p en fonction de la température de recuit.	- 84 -
Figure 55 : Évolution de la conductivité thermique et de la résistivité électrique des couche n et p en fonction de la température de recuit.....	- 85 -
Figure 56 : Évolution des ZT pour les couches de type n et p en fonction des températures de recuits.	- 86 -
Figure 57 : Générateur thermoélectrique Micropelt®.	- 97 -
Figure 58 : Module du JPL à base de 63 jonctions Bi_2Te_3 (1)/ $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (2) et ses contacts métalliques (3).....	- 97 -
Figure 59 : Générateur thermoélectrique de Kim [Ref 89] réalisé avec des couches $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	- 98 -
Figure 60 : Générateur thermoélectrique de Takashiri [Ref 90].....	- 98 -
Figure 61 : Générateur thermoélectrique souple de Carmo [Ref 91]	- 99 -
Figure 62 : Modules à effet Peltier commercial	- 100 -
Figure 63 : Microréfrigérateur thermoélectrique Micropelt®	- 100 -
Figure 64 : Refroidisseurs thermoélectriques de Huang (Haut) [Ref 93] et Goncalves (Bas) [Ref 92] à base de Bi_2Te_3 (1) et Sb_2Te_3 (2).	- 101 -
Figure 65 : Intégration d'un microréfrigérateur thermoélectrique sur un microprocesseur. a) Détermination des points chauds du microprocesseur, b) Microréfrigérateur, c) Structure superréseaux du microréfrigérateur.	- 102 -
Figure 66 : Capteurs thermoélectriques de Kozlov [Ref 95].	- 103 -

Figure 67 : Capteur d'hydrogène thermoélectrique de Huang [Ref 96].....	- 103 -
Figure 68 : Schéma du module de 10 jonctions n-p réalisé sur un substrat en Al_2O_3 de 25mm x 25mm.....	- 104 -
Figure 69 : Caractérisation du module 10 jonctions à l'aide du montage de mesure Seebeck.	- 106 -
Figure 70 : Caractéristique de la tension en fonction de la différence de température du module 10 jonctions sur Al_2O_3 recuit à 533K.....	- 106 -
Figure 71 : Module constitué de 70 jonctions sur Al_2O_3	- 108 -
Figure 72 : Principales étapes de photolithographie pour la réalisation des dispositifs.-	109 -
Figure 73 : Caractéristiques, de la tension en fonction du courant, du module 70 jonctions sous une charge de 10K Ω , 100 K Ω et 1M Ω	- 110 -
Figure 74 : Caractéristiques, de la tension en fonction du courant, du module 70 jonctions sous charge de 10M Ω	- 111 -
Figure 75 : Module 12 jonctions.	- 112 -
Figure 76 : Montage pour test du module 12 jonctions avec point chaud central et point froid en périphérie.	- 113 -
Figure 77 : Principe de caractérisation pour la détection à distance (d) d'un échauffement avec le module 10 jonctions.	- 114 -
Figure 78 : Caractéristique, de la tension en fonction de la distance à la source chaude, du module 10 jonctions hors contact pour une source chaude à 333K.-	115 -
Figure 79 : Génération de tension et différence de température déduite du module 10 jonctions en fonction de la température de la source chaude pour une distance de 1cm.....	- 115 -
Figure 80 : Premier niveau, contacts aluminium, d'un capteur pour CTP sur Kapton [®] souple d'épaisseur 25 μ m.	- 117 -
Figure 81 : Schéma de géométrie perpendiculaire.....	- 118 -
Figure 82 : Deux premiers niveaux de la géométrie perpendiculaire sur Al_2O_3	- 118 -
Figure 83 : Puissances maximales générées calculées en fonction de la section des jambes n et p, pour $L=1\mu$ m, et du nombre de jonctions pour une différence de température de 1K.	- 119 -
Figure 84 : Tableau des propriétés prises en compte dans le calcul des puissances maximales générées.....	- 119 -
Figure 85 : Évolution du courant et de la puissance, en fonction de la section de 50 jonctions, pour une différence de température de 1K et une longueur de 1 μ m. -	120 -
Figure 86 : Représentations schématisques des couches minces et du circuit électrique équivalent [Ref 102].....	- 121 -
Figure 87 : Vue de dessus d'un schéma de structures TLM linéaires [Ref 102].	- 121 -
Figure 88 : Évolution linéaire de la résistance en fonction de la distance [Ref 102].....	- 123 -
Figure 89 : Dimensions des mesures TLM pour les couches de type n et p sur Al_2O_3 . -	124 -
Figure 90 : Évolution des mesures TLM entre $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ et le titane, l'aluminium et l'alliage bismuth-étain en fonction des températures de recuit sous argon. Les ordonnées à l'origine sont encadrées à gauche de chacune des évolutions. ...	- 125 -

Figure 91 : Évolutions des résistances de contacts (R_c) et des résistances spécifiques de contact (ρ_c), en fonction des températures de recuit pour les couches de type n et p suivant les différents matériaux de contact utilisés.	- 126 -
Figure 92 : Influence de la diminution de la résistance spécifique des contacts n/titane et p/titane sur la résistance de contact totale d'un module 70 jonctions.-	127 -
Figure 93 : Observation de l'interface $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ /titane non recuite sur Al_2O_3	- 128 -
Figure 94 : Observation de l'interface $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ /titane recuite à 573K sur Al_2O_3	- 129 -
Figure 95 : Observation de l'interface $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ /bismuth-étain non recuite sur Al_2O_3	- 129 -
Figure 96 : Observation de l'interface $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ /bismuth-étain recuite à 573K sur Al_2O_3	- 130 -
Figure 97 : Observation de l'interface $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ /aluminium non recuite sur Al_2O_3 ...	- 130 -
Figure 98 : Observation de l'interface $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ /aluminium recuite à 573K sur Al_2O_3	- 131 -
Figure 99 : Densité d'états électroniques pour (-a-) Semiconducteur massif 3D, (-b-) Superréseau 2D, (-c-) nanofil1D et (-d-) des nanoplots 0D. [Ref 111].....	- 140 -
Figure 100 : Montage classique à trois électrodes et son schéma électrique équivalent.	- 150 -
Figure 101 : Schéma de la formation des pores. 1: formation de la couche barrière d'oxyde, 2: distribution du champ électrique local dû aux irrégularités de surface, 3: création des pores par dissolution assistée par le champ électrique, 4: croissance des pores. [Ref 167]	- 151 -
Figure 102 : Etapes d'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses AAM [Ref 168]	- 152 -
Figure 103 : Exemples de membranes préparées dans différents acides et sous différentes tensions permettant de modifier les diamètres des pores (\varnothing) et les distances interpores (D) : a) Acide sulfurique 25V - \varnothing 40nm - D=65nm, b) Acide oxalique 40V - \varnothing 60nm - D=105nm et c) Acide oxalique 60V - \varnothing 90nm - D=150nm.....	- 153 -
Figure 104 : Diamètre des pores côté solution pour une membrane réalisée dans l'acide oxalique 40V a), avec le profil correspondant b).	- 154 -
Figure 105 : Voltampérogramme de la solution de type p contenant 0,01M de HTeO_2^+ , 0,0025M de Bi^{3+} , 0,0075M de SbO^+ dans 0,1M d'acide tartrique et 1M de HClO_4	- 156 -
Figure 106 : Préparation d'un substrat pour l'électrodéposition d'une couche mince. -	157 -
Figure 107 : Composition et morphologie des couches minces de type $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ en fonction du potentiel de dépôt.....	- 157 -
Figure 108 : Voltampérogramme de la solution de type n contenant 0,0103M de HTeO_2^+ , 0,01M de Bi^{3+} , 0,001M de H_2SeO_3 dans 1M d'acide nitrique.....	- 159 -
Figure 109 : Composition et morphologie des couches minces de type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ en fonction du potentiel de dépôt.	- 160 -

Figure 110 : Morphologie des couches minces de type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ en fonction du potentiel de dépôt, (a) dendrites à -150mV et (b) cristallites à 0mV.	- 160 -
Figure 111 : Montage de la membrane nanoporeuse avant remplissage des pores....	- 161 -
Figure 112 : Croissance de nanofils dans une membrane AAM-215 ($\Phi=60\text{nm}$, $e=60\mu\text{m}$).	- 162 -
Figure 113 : Dispersion des nanofils libérés sur une grille pour caractérisations au MEB FEG pour la morphologie et la composition, au microscope électronique à transmission pour leurs microstructures.	- 163 -
Figure 114 : Analyses de composition en fonction du potentiel de dépôt et de la taille des pores pour l'électrolyte de type p.	- 164 -
Figure 115 : Nanofils de type p de diamètre proche de 60nm réalisés à -150mV libres de leur membrane (acide oxalique à 40V).	- 165 -
Figure 116 : Nanofils de type p de diamètre proche de 60nm réalisés à -500mV libres de leur membrane (acide oxalique à 40V).	- 166 -
Figure 117 : Préparation des échantillons pour la diffraction des rayons X sur les pieds des nanofils.	- 167 -
Figure 118 : Évolutions des spectres de diffraction des nanofils de type p en fonction de la taille des pores et du potentiel de dépôt.	- 168 -
Figure 119 : Évolution de l'orientation cristalline des nanofils de 60nm en fonction du potentiel de dépôt.	- 168 -
Figure 120 : Images TEM et clichés de diffraction de nanofils de 40nm réalisés à -150mV.	- 169 -
Figure 121 : Clichés de diffraction sur des nanofils de 40nm réalisés à -300mV a) et -500mV b).	- 170 -
Figure 122 : Analyses de composition des nanofils de 60nm de diamètre en fonction du potentiel de dépôt pour l'électrolyte de type n.	- 171 -
Figure 123 : Fils de type n de diamètre 60nm réalisés à 0V libres de leur membrane (acide oxalique à 40V).	- 172 -
Figure 124 : Fils de type n de diamètre 60nm réalisés à -150mV libres de leur membrane (acide oxalique à 40V).	- 173 -
Figure 125 : Évolution des spectres de diffraction des nanofils de type n de 90nm en fonction du potentiel de dépôt.	- 174 -
Figure 126 : Nanofils de 90nm réalisés à 0V présentant deux populations. Nanofils polycristallins nanocristallisés a), et nanofils fortement texturés b).	- 175 -
Figure 127 : Nanofils de 90nm réalisés à -50mV présentant deux populations, des nanofils denses (gauche) et des nanofils polycristallins (droite).	- 175 -
Figure 128 : Croissance en deux actes d'un nanofil de type n de 90nm réalisé à -150mV.	- 176 -
Figure 129 : Première partie de croissance d'un nanofil de type n de 90nm obtenue à -90mV montrant une forte texturation.	- 177 -
Figure 130 : Nanofils uniques de ZnO connectés pour une mesure de résistivité électrique: a) Hong et al. [Ref 169], b) Yoon et al. [Ref 170].	- 178 -

Figure 131 : Illustration de la méthode de Choi et al. [Ref 171] pour caractériser électriquement un nanofil de nickel dans sa membrane d'alumine par AFM. ...	- 179 -
Figure 132 : Méthode de caractérisation de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck d'un nanofil $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ suspendu [Ref 172].	- 180 -
Figure 133 : Méthode de caractérisation de la résistivité électrique, du coefficient Seebeck et de la conductivité thermique d'un nanofil $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ [Ref 173].	- 180 -
Figure 134 : Architecture permettant de mesurer les coefficients Seebeck, les résistivités électriques et les conductivités thermiques des nanofils dans leur membrane.	- 182 -
Figure 135 : Premiers essais de réalisation de l'architecture permettant la caractérisation d'un groupe de nanofils.....	- 183 -
Figure 136 : Banc de mesure du coefficient Seebeck des nanofils dans leur membrane développé au laboratoire de Schneider-Electric.	- 185 -
Figure 137 : Évolutions du coefficient Seebeck des nanofils de type p en fonction des potentiels de dépôt et de leur diamètre.	- 186 -
Figure 138 : Coefficients Seebeck de quelques films minces de type $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ électrodéposés.	- 187 -
Figure 139 : Repérage d'un nanofil de 8 μm de longueur dispersé sur Si/SiO ₂	- 188 -
Figure 140 : Dessin du schéma électrique autour du fil isolé.	- 189 -
Figure 141 : Illustration et observation du passage de marche sur un nanofil.	- 190 -
Figure 142 : Conséquences des mauvais alignements (a,b,c) et des problèmes de lift-off (d).	- 191 -
Figure 143 : Exemples de nanofils connectés après dépôt des contacts en aluminium.	- 191 -
Figure 144 : Dispositif permettant la caractérisation électrique des nanofils isolés. Ici un nanofil connecté en 4 points et un second en deux points.	- 192 -
Figure 145 : Dégradation d'un nanofil après une forte surtension causée par une décharge électrostatique.....	- 192 -
Figure 146 : Représentation schématique de la meure de résistivité électrique sur un nanofil.....	- 193 -
Figure 147 : Caractéristiques du courant en fonction de la tension réalisées sur différents nanofils de type p (60nm, -150mV). Les images correspondantes des nanofils sont représentées au dessus.	- 194 -
Figure 148 : Caractéristique du courant en fonction de la tension réalisée sur un fil de type p (60nm, -150mV) après optimisation des contacts électriques 5, 6, 7 et 8.	- 196 -
Figure 149 : Architecture d'un microgénérateur thermoélectrique basée sur des nanofils Bi_2Te_3 [Ref 180].	- 197 -
Figure 150 : Jonction nanofils de type-n/nanofils de type-p réalisée prochainement dans une membrane d'alumine.....	- 198 -

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis le début des années 1990, un regain d'intérêt pour la thermoélectricité est apparu, dû en particulier à l'émergence de préoccupations environnementales concernant les gaz utilisés en réfrigération et les émissions de gaz à effet de serre ainsi que la volonté de développer des sources d'énergie alternatives. Ainsi dans son nouveau paquet "énergie et changement climatique" de janvier 2007, la Commission Européenne a proposé de fixer, à l'échelle européenne, la part des énergies renouvelables à 20 % de la consommation globale de l'UE d'ici 2020.

Les énergies renouvelables comme l'énergie éolienne, l'énergie solaire, l'énergie hydroélectrique, la biomasse et la thermoélectricité peuvent jouer un rôle primordial dans l'atteinte de deux objectifs majeurs : la sécurité énergétique et le réchauffement climatique.

Ainsi, la thermoélectricité fait partie de ces nouvelles sources d'énergies renouvelables. De nos jours, la grande majorité des dispositifs thermoélectriques existants concernent des modules réalisés à partir de matériaux massifs à base de Bi_2Te_3 solide et de ses dérivés fonctionnant à température ambiante. Mais ces matériaux ne sont que peu intégrables à petite échelle sous leurs formes massives et une amélioration de leurs performances est encore nécessaire pour leur donner une crédibilité industrielle. Deux principaux axes de recherche sont actuellement suivis pour répondre aux exigences de performances et d'intégrations. D'une part le développement de nouveaux matériaux à structures complexes et/ou ouvertes et d'autre part le développement de matériaux connus sous de nouvelles formes de basses dimensionnalités (puits quantiques, nanofils, nanograins, couches minces...).

Dans ce contexte, cette thèse est née d'un partenariat entre l'Institut Néel de Grenoble, et plus particulièrement le département Matière Condensée et Basses Températures (MCBT), l'Institut Jean-Lamour de Nancy avec le département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S), l'Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie (ADEME) et Schneider Electric. Ce projet a été cofinancé par ces deux derniers partenaires.

L'ADEME participe à la mise en oeuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Elle aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en oeuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, la qualité de

l'air et la lutte contre le bruit et enfin l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables.

C'est dans ce souci d'efficacité énergétique que Schneider Electric, leader mondial dans de nombreux domaines liés à la gestion de l'électricité et les automatismes, s'est intéressé aux matériaux thermoélectriques performants à températures ambiantes et en couches minces. La récupération d'énergie correspond à une problématique nouvelle, développée au sein du pôle recherche de l'entreprise en vue de l'intégration de microsystèmes dans des produits industriels.

L'Institut Néel et plus particulièrement le Consortium de Recherche pour l'Émergence de Technologies Avancées (CRETA) entretient une relation de longue date avec Schneider Electric et cette collaboration sur la thermoélectricité en est une continuité. Le savoir-faire et les connaissances présentes à l'Institut Néel sont un appui important pour le développement de la thermoélectricité dans le bassin grenoblois et les connaissances de longues dates sur la thermoélectricité de l'Institut Jean-Lamour sont une source importante dans ce domaine.

C'est donc dans cet objectif d'augmentation de performances et de facilité d'intégration que nous nous intéresserons, dans ce travail, aux matériaux thermoélectriques fonctionnant à température ambiante sous forme de couche mince et de nanofil.

Le premier chapitre proposera une présentation générale de la thermoélectricité. L'historique de cette science, les effets thermoélectriques et les principes de base seront présentés. Les matériaux thermoélectriques seront ensuite classés selon leurs natures et leurs performances thermoélectriques ainsi que les principales voies de recherche. Enfin l'intérêt grandissant pour les nanomatériaux sera justifié.

Dans le cadre de la collaboration avec Schneider-Electric, nous nous sommes intéressés aux matériaux présentant les meilleures performances thermoélectriques aux températures voisines de la température ambiante : la composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ pour les couches minces de type p et la composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ pour les couches minces de type n.

Ces deux compositions seront donc présentées dans le chapitre deux. Un travail sur l'optimisation des conditions de dépôt, réalisé par pulvérisation cathodique magnétron, ainsi que les caractérisations microstructurales et des propriétés thermoélectriques seront également présentés.

Les performances thermoélectriques, des couches minces de type n et p, seront exploitées aux travers de différentes architectures de modules thermoélectriques dans le troisième chapitre. Ce chapitre présentera l'élaboration et la caractérisation de modules et abordera également un des points noirs trop souvent négligé dans la réalisation de modules thermoélectriques: les résistances de contact.

Enfin, le chapitre quatre traitera du développement de matériaux de nouvelles formes de basses dimensionnalités que sont les nanofils thermoélectriques. Les compositions des nanofils seront choisies identiques aux compositions des couches minces pour étudier, à terme, l'influence de la baisse de la dimensionnalité sur les performances thermoélectriques. L'électrodéposition et les premières caractérisations thermoélectriques et électriques de nanofils seront présentées.

CHAPITRE I : PRÉSENTATION GÉNÉRALE DE LA THERMOÉLECTRICITÉ.... - 5 -

I. LES EFFETS THERMOÉLECTRIQUES.....	- 6 -
I.1. L'HISTORIQUE	- 6 -
I.2. L'EFFET SEEBECK	- 6 -
I.3. L'EFFET PELTIER.....	- 7 -
I.4. L'EFFET THOMSON	- 8 -
I.5. LES RELATIONS DE KELVIN	- 9 -
II. LES CONVERTISSEURS THERMOÉLECTRIQUES ET LEURS PRINCIPES DE BASE	- 10 -
II.1. LA GÉNÉRATION ET LE REFROIDISSEMENT THERMOÉLECTRIQUE.....	- 10 -
II.2. LE RENDEMENT ET LE FACTEUR DE MÉRITE	- 10 -
II.2.1. <i>Le rendement de conversion</i>	- 10 -
II.2.2. <i>Les composantes du facteur de mérite</i>	- 14 -
III. LE CHOIX DES MATÉRIAUX THERMOÉLECTRIQUES.....	- 17 -
III.1. PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES DES MATÉRIAUX	- 18 -
III.2. LES NOUVEAUX MATÉRIAUX	- 19 -
III.2.1. <i>Les oxydes</i>	- 20 -
III.2.2. <i>Les skutterudites</i>	- 20 -
III.2.3. <i>Les clathrates</i>	- 21 -
III.2.4. <i>Les autres familles de matériaux thermoélectriques</i>	- 22 -
III.3. LES VOIES DE RECHERCHE	- 23 -
III.3.1. <i>Structures de basses dimensionnalités</i>	- 23 -
III.3.2. <i>Nouveaux matériaux : le concept de PGEC</i>	- 24 -
III.4. MATÉRIAUX EN COUCHES MINCES.	- 24 -
III.4.1. <i>Intérêt sur les performances thermoélectriques</i>	- 24 -
III.4.2. <i>Intérêt sur l'intégration dans des systèmes thermoélectriques.</i> ...	- 24 -
III.5. LES NANOFILS	- 25 -
IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE I	- 26 -
V. BIBLIOGRAPHIE.....	- 28 -

CHAPITRE I :

PRÉSENTATION GÉNÉRALE DE LA THERMOÉLECTRICITÉ

Ce chapitre sert d'introduction à la thermoélectricité. Son objectif principal est de présenter les bases nécessaires à la compréhension des principes physiques de la thermoélectricité. Dans un premier temps, un rapide historique sur la découverte des phénomènes thermoélectriques ainsi que sur la présentation de ces principaux effets seront évoqués. Le second paragraphe sera consacré, quant à lui, à la présentation des principes de base et à la définition d'un convertisseur thermoélectrique. Dans un troisième temps, une présentation des matériaux en fonction de leurs propriétés thermoélectriques sera proposée ainsi que les orientations suivies actuellement par le monde de la recherche sur les nouveaux matériaux.

I. LES EFFETS THERMOÉLECTRIQUES

I.1. L'HISTORIQUE

La thermoélectricité a été découverte il y a maintenant presque deux siècles. En 1821, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck découvre qu'un matériau soumis à un gradient de température voit se former, à ses extrémités, une différence de potentiel. Ce phénomène, qui correspond bien à la découverte du courant thermoélectrique, se produit dans un circuit formé de conducteurs différents et dont les jonctions sont à des températures différentes. Bien que l'explication donnée par Johann Seebeck de ce phénomène soit erronée, le classement des matériaux qu'il a établi en fonction du pouvoir thermoélectrique est tout à fait correct. De plus, Seebeck note un phénomène, redécouvert trente ans plus tard par William Thomson, provoqué par une différence de température le long d'un conducteur homogène. En 1834, le scientifique français Jean-Charles Peltier démontre le phénomène inverse : l'application d'un courant au travers d'un solide entraîne un déplacement de chaleur. Mais, là encore, les explications de Peltier concernant ce phénomène sont incorrectes. C'est en 1838, qu'Heinrich Lenz expliquera l'effet Peltier : un courant électrique traversant deux matériaux en contact entraîne un dégagement et une absorption de chaleur à ses extrémités. Cet effet est alors démontré en plaçant une jonction de deux fils métalliques faits de bismuth et d'antimoine dans une goutte d'eau. Lorsqu'un courant électrique passe dans un sens, l'eau gèle et quand le courant passe dans l'autre sens, la glace fond.

Il faut attendre 1851 pour avoir, avec William Thomson, une vue d'ensemble des trois effets thermoélectriques (effet Peltier, effet Seebeck et effet Thomson) et une formulation encore admise aujourd'hui. Le calcul des propriétés thermoélectriques a été effectué de manière satisfaisante, pour la première fois, par le scientifique allemand Edmund Altenkirch en 1909. Enfin, un peu plus tard, dans les années 1950, la thermoélectricité progresse quand Abraham Ioffe découvre que les semiconducteurs dopés ont un effet thermoélectrique plus élevé que les autres matériaux.

I.2. L'EFFET SEEBECK

Si on considère un circuit formé de deux matériaux conducteurs différents, notés A et B, connectés électriquement en série, mais thermiquement en parallèle (Figure 1) et si les jonctions aux points 1 et 2 sont maintenues à des températures différentes T_1

et T_2 avec $T_1 > T_2$, il se forme alors une différence de potentiel V entre les points 3 et 4, telle que :

$$V = (S_A - S_B) \times (T_1 - T_2) = S_{AB} \times \Delta T$$

(I-1)

où S_A et S_B représentent le coefficient Seebeck des matériaux A et B, et S_{AB} le différentiel entre les éléments A et B en $\mu\text{V/K}$.

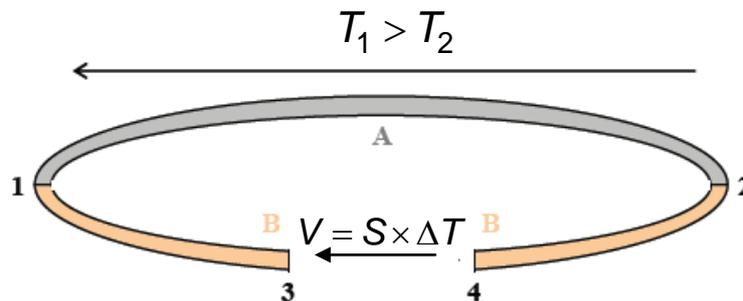


Figure 1 : Illustration de l'effet Seebeck

Par convention, le symbole S désignera le coefficient de Seebeck. Par ailleurs, la notion de pouvoir thermoélectrique, mentionnée dans la littérature, fait référence à la valeur absolue du coefficient Seebeck. Il est bon de signaler que le coefficient Seebeck S d'un matériau est sensible à la température. Néanmoins, pour de faibles différences de température, la relation définie par l'équation (I-1) reste correcte.

I.3. L'EFFET PELTIER

Dans ce cas, on considère une situation inverse de la précédente. Lorsqu'un courant électrique va traverser un matériau conducteur en contact à ses extrémités avec un second matériau conducteur, un dégagement et une absorption de chaleur vont se produire au niveau de ces contacts (Figure 2), selon l'équation :

$$dQ_s = (\Pi_A - \Pi_B) \vec{j} \cdot \vec{u}_{AB}$$

(I-2)

où dQ_S représente la quantité de chaleur émise (comptée en positif) ou absorbée (comptée en négatif) par unité de surface à l'une des deux jonctions (en $W.m^{-2}$), Π_A et Π_B sont respectivement les coefficients Peltier des matériaux A et B (en V), le vecteur j est la densité surfacique de courant (en $A.m^{-2}$), et u_{AB} le vecteur unitaire adimensionnel dirigé du matériau A vers le matériau B au niveau de la jonction considérée.

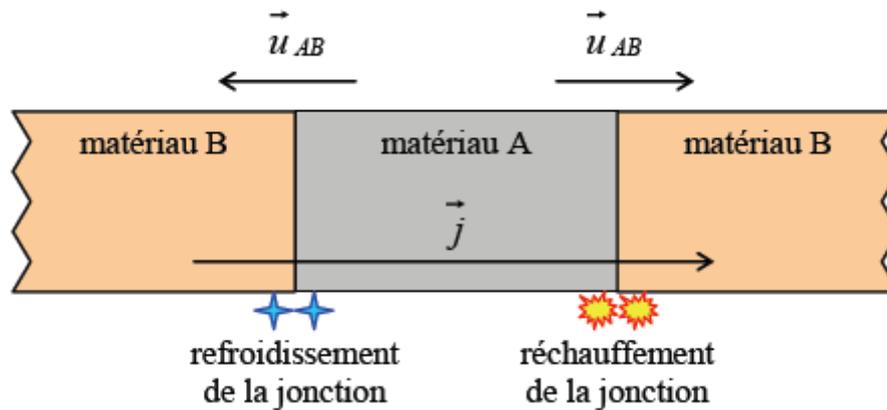


Figure 2 : Illustration de l'effet Peltier.

Ainsi, le passage d'une densité de courant dans le circuit provoque le refroidissement de la jonction où le courant circule du matériau dont le coefficient Peltier est le plus faible vers le matériau dont le coefficient Peltier est le plus fort. Dans le cas de la Figure 2, $\Pi_A > \Pi_B$. Ce phénomène est à la base de la réfrigération par effet Peltier.

1.4. L'EFFET THOMSON

Le troisième des effets thermoélectriques fait le lien entre les deux effets décrits précédemment. Lorsqu'un matériau est soumis à un gradient thermique et est parcouru par un courant électrique, il échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur. La différence fondamentale avec les effets Seebeck et Peltier est que l'effet Thomson existe pour un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction. La Figure 3 présente cet effet.

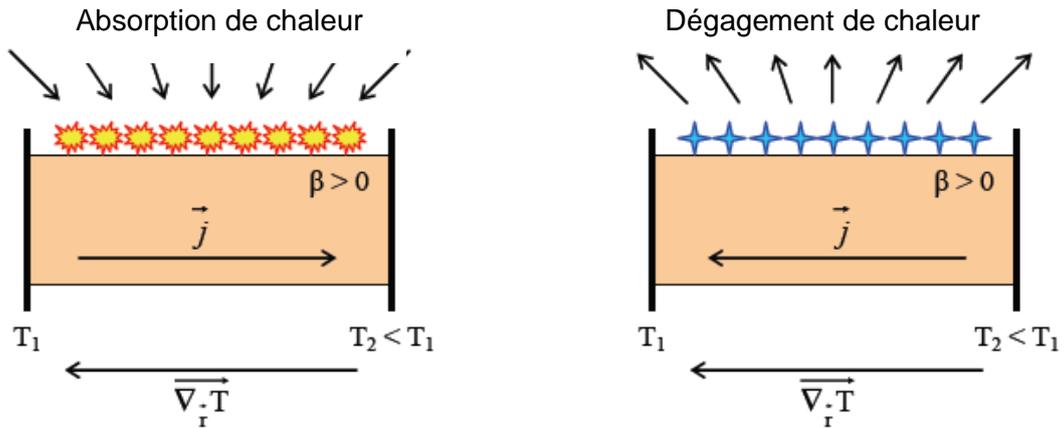


Figure 3 : Illustration de l'effet Thomson.

On peut transcrire ce phénomène sous la forme d'une équation locale :

$$dQ_v = -\beta \times \frac{\partial T}{\partial r} \cdot \vec{j}$$

(I-3)

où dQ_v représente la quantité de chaleur émise (comptée en positif) ou absorbée (comptée en négatif) par unité de volume du matériau (en $W.m^{-3}$), β le coefficient de Thomson (en $V.K^{-1}$), $T(r)$ la température au point r du matériau (en K), et le vecteur j le flux de charge (en $A.m^{-2}$).

1.5. LES RELATIONS DE KELVIN

Les trois coefficients thermoélectriques définis précédemment sont reliés par les deux relations de Kelvin suivantes [Ref 1]:

$$S_{AB} = \frac{\Pi_{AB}}{T}$$

$$\frac{\partial S_{AB}}{\partial T} = \frac{\beta_A}{T} - \frac{\beta_B}{T}$$

(I-4)

Ces deux relations résultent de l'application de la thermodynamique des processus irréversibles. Leur validité a été démontrée pour plusieurs matériaux thermoélectriques et il est admis qu'elles sont valables pour tous les matériaux utilisés pour des applications thermoélectriques.

II. LES CONVERTISSEURS THERMOÉLECTRIQUES ET LEURS PRINCIPES DE BASE

II.1. LA GÉNÉRATION ET LE REFROIDISSEMENT THERMOÉLECTRIQUE

Un convertisseur thermoélectrique est une machine thermique qui obéit aux lois de la thermodynamique. L'expression des paramètres thermoélectriques peut être définie en considérant un simple générateur constitué d'un thermocouple réalisé en semiconducteurs de type n et p. On notera, par ailleurs, que les éléments de type n ont un coefficient Seebeck négatif, et ceux de type p un coefficient Seebeck positif. La Figure 4 schématise un générateur thermoélectrique (4.a) et un refroidisseur thermoélectrique (4.b).

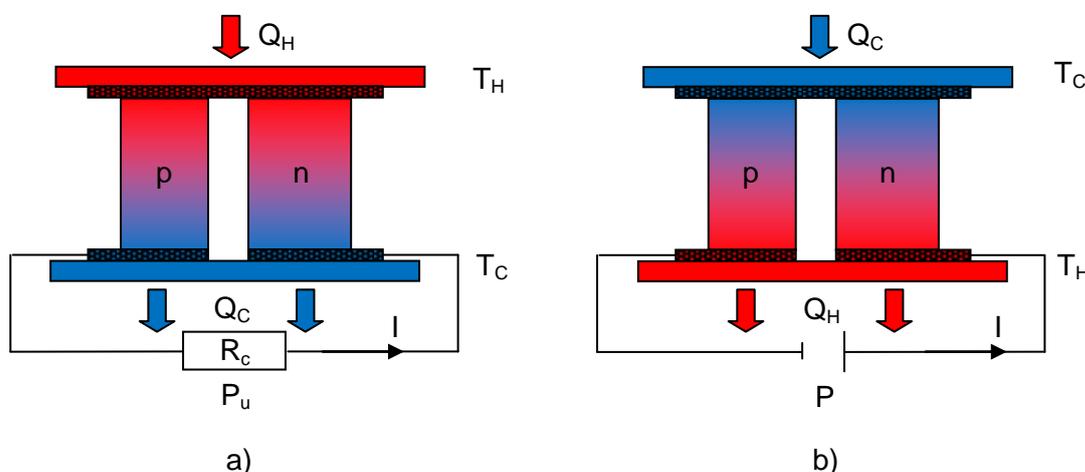


Figure 4 : Générateur (a) et refroidisseur (b) thermoélectriques

II.2. LE RENDEMENT ET LE FACTEUR DE MÉRITE

II.2.1. Le rendement de conversion

Si un convertisseur thermoélectrique opère comme un générateur idéal dans lequel il n'y a pas de perte de chaleur, l'expression de son rendement est alors définie

comme étant le rapport de la puissance électrique P_u délivrée par la résistance de charge R_c sur la puissance thermique absorbée du côté chaud Q_H , soit :

$$\Phi = \frac{P_u}{Q_H}$$

(I-5)

La puissance électrique utile P_u fournie à la charge est :

$$P_u = (S_p - S_n) \times I \times \Delta T - RI^2$$

(I-6)

Le rendement du générateur peut être optimisé en jouant sur la résistance de charge, qui est reliée au courant débité I selon :

$$I = \frac{(S_p - S_n)}{R + R_c} \times \Delta T$$

(I-7)

Quant à la puissance thermique absorbée Q_H , elle est la résultante du flux de chaleur, de l'effet Seebeck et de l'effet Joule soit :

$$Q_H = (S_p - S_n) \times I \times T_H + \lambda \times \Delta T - \frac{1}{2} RI^2$$

(I-8)

En injectant les équations (I-6) et (I-8) dans l'équation (I-5), nous obtenons finalement l'expression du rendement maximum d'un générateur thermoélectrique :

$$\Phi = \frac{T_H - T_C}{T_H} \times \frac{\sqrt{1 + Z_C T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_C T_m} + \frac{T_C}{T_H}}$$

(I-9)

avec T_H et T_C , respectivement, les températures chaudes et froides.

Le maximum du rendement peut se mettre sous la forme :

$$\Phi = \eta_c \times \eta_{th}$$

(I-10)

où η_c et η_{th} représentent respectivement le rendement de Carnot et le rendement propre au système thermoélectrique définis par [Ref 2] :

$$\eta_c = \frac{T_H - T_C}{T_H}$$

(I-11)

et,

$$\eta_{th} = \frac{\sqrt{1 + Z_C T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_C T_m} + \frac{T_C}{T_H}}$$

(I-12)

Dans cette dernière équation, Z_c et T_m sont définis respectivement comme étant le facteur de mérite du couple n - p et la température moyenne, soit :

$$T_m = \frac{T_H + T_C}{2}$$

(I-13)

et,

$$Z_C = \frac{S_{pn}^2}{\rho \times \lambda}$$

(I-14)

Le rendement maximal est donc le produit du rendement de Carnot, qui est significativement inférieur à l'unité, et de η_{th} qui prend en compte les propriétés physiques des thermoéléments. De plus, si les géométries des matériaux n et p sont choisies de manière à minimiser l'absorption de chaleur, alors :

$$Z_C = \frac{S_{np}^2}{\left[\left(\frac{\lambda_n}{\sigma_n} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\lambda_p}{\sigma_p} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2}$$

(I-15)

où λ_i et σ_i représentent respectivement les conductivités thermiques et électriques du matériau i.

Un raisonnement similaire permet, dans le cas d'un convertisseur thermoélectrique fonctionnant en réfrigérateur (Figure 4), de définir l'efficacité de ce dernier par le calcul du coefficient de performance (C.O.P.) comme étant :

$$C.O.P. = \frac{T_C}{T_H - T_C} \times \frac{\sqrt{1 + Z_C T_m} - \frac{T_H}{T_C}}{\sqrt{1 + Z_C T_m} + 1} = \frac{Q_C}{P}$$

(I-16)

Dans la pratique, les deux jambes de la jonction ont des paramètres thermoélectriques similaires, ce qui introduit le concept de facteur de mérite ZT adimensionnel défini par :

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\lambda} T$$

(I-17)

La Figure 5 présente le rendement de conversion en fonction de la différence de température pour différentes valeurs de facteur de mérite. Cette figure souligne l'importance d'un fort ZT pour obtenir le meilleur rendement possible.

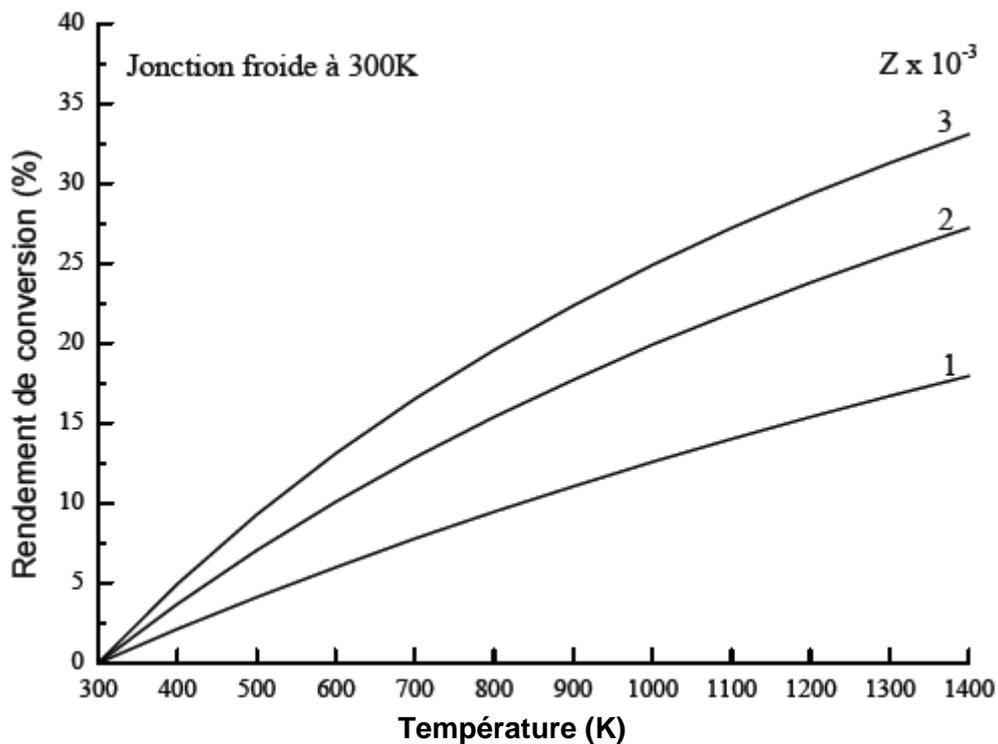


Figure 5 : Évolution du rendement de conversion d'un générateur thermoélectrique en fonction de T_H ($T_c \approx 300K$) pour différents facteurs de mérite.

II.2.2. Les composantes du facteur de mérite

Les performances d'un matériau thermoélectrique sont évaluées à partir de leur facteur de mérite ZT, les meilleurs matériaux étant ceux possédant un ZT le plus élevé, c'est-à-dire, selon l'équation (I-17), ceux ayant à la fois un fort pouvoir thermoélectrique, une bonne conductivité électrique et une conductivité thermique la plus faible possible. L'équation (I-17) définit également un rapport S^2/ρ nommé

facteur de puissance (exprimé en $W.m^{-1}.K^{-2}$). Ce facteur de puissance est souvent utilisé dans la littérature quand la conductivité thermique n'est pas accessible.

L'objectif consiste donc à utiliser des matériaux, ou à créer des structures (telles les superréseaux, nanofils ou plots quantiques) qui possèdent à la fois un facteur de puissance élevé et une conductivité thermique faible. Ce point crucial fera l'objet du chapitre IV, où il sera montré comment ces nanostructures, et plus particulièrement les nanofils, influent sur ces deux aspects.

Ce paragraphe définira donc uniquement et simplement les propriétés physiques intervenant dans l'expression du ZT.

L'effet Seebeck, sous forme macroscopique s'écrit :

$$dV = -SdT$$

(I-18)

où V est le potentiel électrique.

Bien que l'équation (I-18) suggère qu'il soit possible d'accéder directement au coefficient Seebeck d'un matériau, il n'en est rien dans la pratique. En effet, pour mesurer une tension, il est nécessaire de connecter l'échantillon à des fils de mesure qui possèdent eux-mêmes un coefficient Seebeck S_{fil} . La tension devient alors :

$$dV = (S - S_{fil})dT$$

(I-19)

La résistivité électrique ρ , par définition, est donnée, pour un matériau de type n et de type p, par les formules suivantes :

$$\rho_n = \frac{1}{nq\mu_n}$$

(I-20)

$$\rho_p = \frac{1}{pq\mu_p}$$

(I-21)

avec n et p les densités de porteurs de charge, q la charge élémentaire d'un porteur et μ la mobilité de ces porteurs. Cette dernière peut, quant à elle, s'exprimer sous la forme:

$$\mu_{n,p} = \frac{q \times \tau_{n,p}}{m_{n,p}^*}$$

(I-22)

avec $\tau_{n,p}$ le temps de relaxation des porteurs n et p et $m_{n,p}^*$ leur masse effective.

Finalement, la conductivité thermique λ résulte de la somme de deux contributions :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_l$$

(I-23)

où λ_e représente la conductivité thermique électronique et λ_l la conductivité thermique du réseau. En effet, les particules ou quasi-particules les plus importantes dans le phénomène de propagation de la chaleur dans les solides sont les phonons et les électrons. En utilisant la loi de Wiedemann-Franz, la première peut se mettre sous la forme :

$$\lambda_e = \frac{L_0 \times T}{\rho}$$

(I-24)

où : T = température (en K) ;

ρ = résistivité électrique ($\Omega.m$) ;

L_0 = nombre de Lorentz. Pour les semi-conducteurs, L_0 dépend de l'énergie des porteurs ε et de la conductivité électrique $\sigma(\varepsilon)$ [Ref 3].

Cette dernière est valable si l'on montre que les électrons sont uniquement diffusés par des impuretés et donc ne changent pas d'énergie après une collision; si par contre les électrons interagissent entre eux, ou interagissent avec des phonons, ou plus généralement s'il y a des collisions inélastiques, la loi de Wiedemann Franz ne s'applique plus [Ref 4]. A suffisamment basse température, les collisions avec les impuretés deviennent dominantes dans le transport, et la loi de Wiedemann-Franz est vérifiée.

L'équation (I-24) montre bien que les paramètres ρ et λ ne sont pas indépendants. Tout comme S , ils sont fonction de la concentration des porteurs de charges. De plus, en utilisant l'expression classique du facteur de mérite ZT et la loi de Wiedemann-Franz, il est alors possible d'écrire :

$$ZT = \frac{S^2}{L_0} \left(1 + \frac{\lambda_l}{\lambda_e} \right)^{-1}$$

(I-25)

Cette expression met en évidence l'importance d'obtenir un faible rapport de conductivité thermique électronique λ_e et de réseau λ_l . L'expression usuelle simplifiée de la conductivité thermique du réseau λ_l étant donnée par :

$$\lambda_l = \frac{1}{3} C_v \times \langle v \rangle \times L$$

(I-26)

où : C_v = capacité calorifique des phonons (en $J.K^{-1}.m^{-3}$) ;
 $\langle v \rangle$ = vitesse moyenne des phonons (en $m.s^{-1}$) ;
 L = libre parcours moyen des phonons (en m).

L'équation (I-24) démontre qu'il n'est pas possible de diminuer la conductivité thermique électronique sans augmenter la résistivité électrique. La seule possibilité consiste donc, pour augmenter le facteur de mérite ZT , à diminuer la conductivité thermique du réseau.

III. LE CHOIX DES MATÉRIAUX THERMOÉLECTRIQUES

Ce paragraphe a pour objectif de présenter les principales catégories de matériaux (métaux, semimétaux, semiconducteurs, isolants) selon leurs différentes propriétés thermoélectriques, permettant ainsi d'obtenir une classification de ces matériaux, mais aussi de justifier le choix de ceux qui seront utilisés, développés et intégrés par la suite dans ce manuscrit. De plus, ce paragraphe présentera brièvement une

orientation actuelle donnée par la recherche mondiale sur le choix des nouveaux matériaux thermoélectriques, candidats potentiels à une future intégration dans des dispositifs.

III.1. PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES DES MATÉRIAUX

Il a été mentionné précédemment les trois paramètres majeurs intervenant dans l'obtention d'un facteur de mérite ZT élevé (équation (I-17)) : un fort pouvoir thermoélectrique S , une faible résistivité électrique ρ et une faible conductivité thermique λ .

La Figure 6 représente l'évolution des paramètres thermoélectriques des principales catégories de matériaux en fonction du nombre de porteurs de charge.

On constate de cette façon que le coefficient Seebeck et la conductivité électrique évoluent de manière opposée avec la concentration en porteurs de charge (Figure 6). De plus, nous constatons que les meilleurs pouvoirs thermoélectriques sont obtenus pour des matériaux à faible concentration en porteurs, alors que les meilleures conductivités électriques le sont pour des matériaux à forte concentration en porteurs. La contribution électronique de la conductivité thermique augmente avec la conductivité électrique, comme défini par l'équation (I-24), alors que la contribution du réseau reste constante.

Par compromis, les meilleurs matériaux thermoélectriques correspondent donc à ceux ayant un nombre de porteurs de charge se situant entre 10^{18} et $10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$. Dans l'optique d'obtenir des matériaux possédant à la fois un fort pouvoir thermoélectrique, une faible résistivité électrique et une faible conductivité thermique, deux catégories se démarquent : les semimétaux et les semiconducteurs fortement dopés (dégénérés).

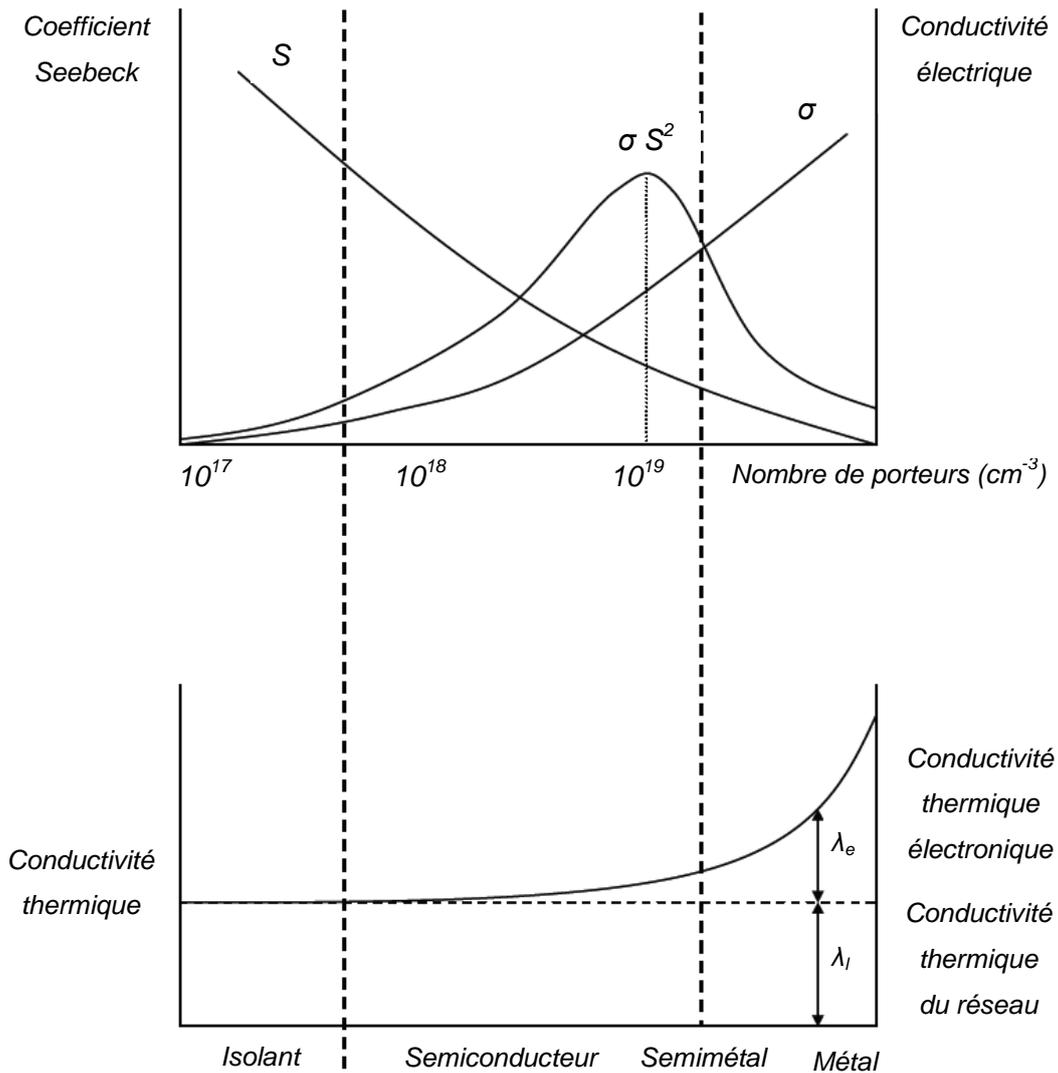


Figure 6 : Évolution des paramètres thermoélectriques des matériaux en fonction du nombre de porteurs de charge.

III.2. LES NOUVEAUX MATÉRIAUX

Les différentes thématiques proposées lors des Conférences Internationales sur la Thermoélectricité (ICT : International Conference on Thermoelectrics) ces dernières années sont éloquentes : trois sujets sur cinq sont consacrés à la synthèse de nouveaux matériaux et à l'étude de leurs propriétés thermoélectriques. Les matériaux sont la base d'un composant thermoélectrique : c'est pourquoi il paraît logique de présenter brièvement dans ce paragraphe quelques-uns de ceux qui pourraient constituer les dispositifs futurs.

III.2.1. Les oxydes

Les oxydes présentant des structures complexes et/ou de fortes anisotropies structurales sont considérés comme étant prometteurs pour les applications futures de la thermoélectricité haute température (>700K), notamment pour leur non-toxicité, leur stabilité thermique, ou encore leur forte résistance à l'oxydation. Les oxydes ont été ignorés pendant longtemps, mais la découverte en 1997 du composé Na_xCoO_2 comme candidat sérieux en tant que matériau thermoélectrique a secoué la recherche dans le domaine de l'exploration de matériaux à fort rendement [Ref 2]. Plus particulièrement, les composés à base d'oxyde de cobalt et leurs dérivés (Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) ont été développés comme matériaux thermoélectriques de type p ayant de hautes performances et une valeur de ZT maximale pouvant s'approcher de l'unité pour des températures de l'ordre 870K [Ref 5]. L'utilisation de nouvelles techniques de densification pour le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ laisse présager d'une amélioration des performances thermoélectriques [Ref 6]. En revanche, les matériaux thermoélectriques de type n (tels que $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$, $\text{Zn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}$...) montrent de faibles facteurs de mérite ($\text{ZT} < 1$) et doivent encore être améliorés [Ref 7, Ref 8]. Par exemple, le titanate de strontium SrTiO_3 et ses composants dérivés en couches $(\text{SrO})(\text{SrTiO}_3)_m$ ont montré des performances thermoélectriques prometteuses, pour des températures supérieures à 500K [Ref 9].

III.2.2. Les skutterudites

Depuis ces dix dernières années, un effort intensif a été porté à travers le monde de la recherche pour identifier de nouveaux matériaux thermoélectriques. Parmi les matériaux les plus prometteurs pour des applications à température moyenne (400-700K) se trouvent les skutterudites [Ref 10], identifiées en 1928. Le nom de skutterudite tire son origine d'une petite ville minière Skutterud, en Norvège. Cette famille de matériaux regroupe des composants binaires de composition MX_3 , où M est un métal comme le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir) ; et X est un atome pnictogène comme le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb). Ces composés peuvent également se mettre sous la forme $\#M_4X_{12}$ où # représente une lacune. En effet, la structure laisse deux emplacements vides, laissant l'opportunité d'insérer des espèces étrangères dans le réseau des skutterudites, généralement des ions de la famille des terres rares ou des alcalino-terreux. Le processus résultant de la formation des skutterudites remplies facilite la modification des propriétés électriques et thermiques, permettant l'augmentation du ZT. Ces premières skutterudites, dites skutterudites remplies, ont été synthétisées en 1977 par Jeitschko et Brown : il s'agissait du $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ [Ref 11]. Peu de temps après, des

skutterudites remplies étaient préparées à partir des familles d'arséniure et antimoniure. Une formule générale décrivant une skutterudite remplie est $R^{4+}[T_4X_{12}]^{4-}$ où R est un ion électropositif. Il est ici important de différencier le complexe neutre M_4X_{12} introduit au préalable du complexe chargé $[T_4X_{12}]^{4-}$ qui forme la base des skutterudites remplies. Dans ce cas, les éléments M du groupe 9 des skutterudites binaires sont remplacés par les métaux du groupe 8, comme le fer (Fe), le ruthénium (Ru) ou l'osmium (Os). Les espèces remplissant les emplacements vides des skutterudites sont des ions électropositifs, donc donneurs d'électron. Par conséquent, ce remplissage est un moyen très efficace de dopage. En effet, la densité de porteurs est souvent augmentée de 2 à 3 ordres de grandeur, atteignant jusqu'à 10^{21} at.cm⁻³ pour une fraction de remplissage de 30%. A des concentrations de porteurs équivalentes, les semiconducteurs ont des coefficients Seebeck assez faibles. Mais les skutterudites remplies proposent des pouvoirs thermoélectriques importants, de l'ordre de $150 \mu V.K^{-1}$, et ceci même pour des densités de porteurs très élevées. Ainsi, malgré des mobilités dégradées, la hausse de la densité de porteurs, couplée à de forts coefficients Seebeck, promet des facteurs de puissance élevés. Enfin, le dernier avantage offert par les skutterudites remplies est une conductivité thermique de réseau très faible, observée par Morelli et Meisner [Ref 12] dans leurs mesures sur le $CeFeSb_{12}$, principalement due à une diffusion accentuée des phonons sur les ions, et ce, malgré une conductivité thermique totale assez élevée.

III.2.3. Les clathrates

Inorganiques, dans beaucoup de cas, composés intermétalliques, labellisés clathrates, ils ont attiré une attention toute particulière en révélant un fort potentiel pour les applications thermoélectriques. Ces composés ont une structure relativement ouverte constituée, pour les composés les plus étudiés à l'heure actuelle, d'un réseau de Si (silicium), GaGe (gallium germanium) ou GaSn (gallium étain) formant de grandes cages dans lesquelles peuvent être insérés des atomes lourds. Les clathrates, du latin clatratus = cage, font donc partie de la nouvelle classe de matériaux thermoélectriques dont l'ossature est constituée d'atomes du groupe IV, et dont l'existence est connue depuis les travaux de Cros et ses collaborateurs sur le Na_8Si_{46} et Na_xSi_{136} [Ref 13, Ref 14].

Il y a très peu de rapports proposés sur les performances thermoélectriques de ces matériaux, notamment à haute température. Des calculs théoriques ont été menés pour étudier les propriétés de transport des clathrates de type I [Ref 15]. Des valeurs de ZT égales à 0,5 à 300K ont été calculées pour des clathrates de type I $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ et $Ba_8In_{16}Sn_{30}$, évoluant à un ZT de 1,7 à 800K pour des compositions

optimisées. Des synthèses et caractérisations de clathrates de type I [Ref 16] et de type II [Ref 17] ont également été réalisées.

III.2.4. Les autres familles de matériaux thermoélectriques

Il existe, pour finir, d'autres grandes familles de matériaux pour la thermoélectricité. Parmi ces dernières se trouvent les tellurides (composés à base de tellure Te) où figure le plus célèbre et performant des matériaux thermoélectriques conventionnels, à savoir le Bi_2Te_3 et son facteur de mérite proche de l'unité (Figure 7). Parmi ces matériaux ou alliages, figurent le Bi-Sb-Te [Ref 18], l'Ag-Pb-Sb-Te [Ref 19], le Tl-Sn-Te [Ref 20] ou encore le Tl-Ge-Te [Ref 21] [Ref 22].

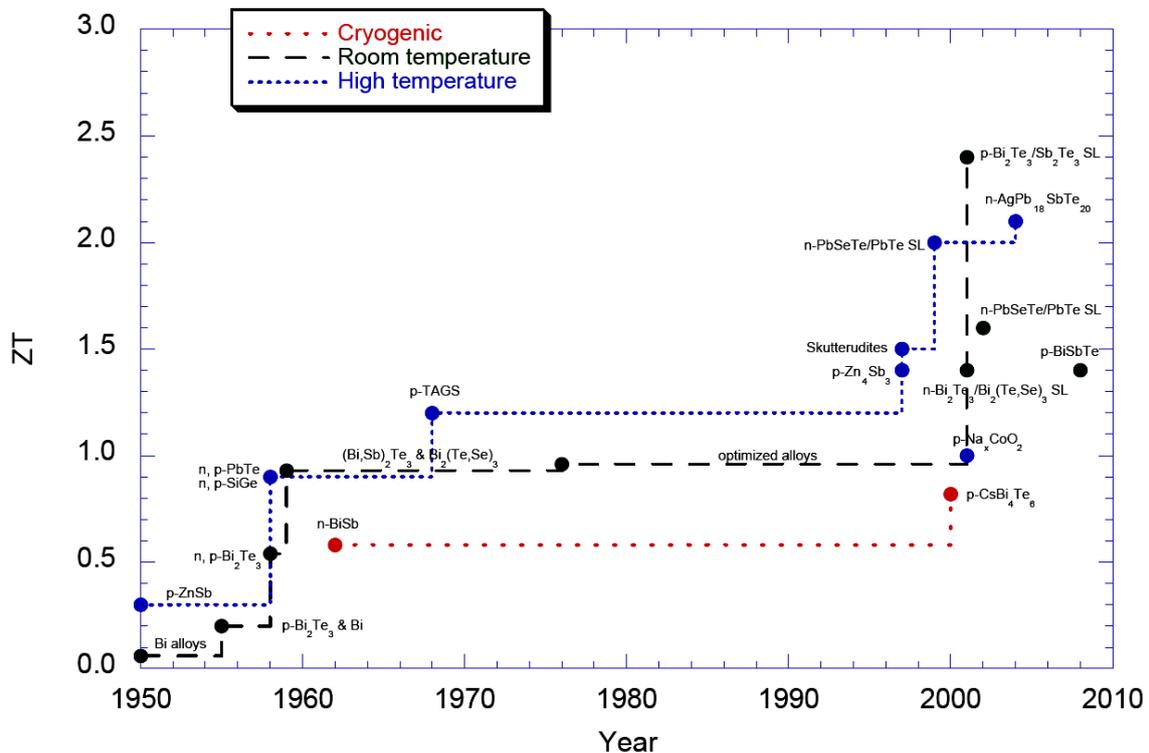


Figure 7 : Historique du ZT [Ref 23]

Les composés intermétalliques de type Mg_2X ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn) et leurs solutions solides sont aussi des candidats de haute qualité thermoélectrique. Cependant, peu d'études systématiques ont été effectuées sur ce type de matériaux dans le domaine des applications thermoélectriques. Les nouvelles phases semi-Heusler, $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ [Ref 24], $(\text{Sc-Ti})\text{NiSn}$ et $(\text{Sc-Zr})\text{NiSn}$, ont également été étudiées démontrant ainsi le degré de recouvrement métal-semiconducteur et le fort pouvoir thermoélectrique.

Une autre famille est celle des matériaux organiques conducteurs électriques [Ref 25] [Ref 26]. Bien que leur conductivité thermique soit faible et que leur pouvoir thermoélectrique soit élevé (jusqu'à $2000\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$), leur conductivité électrique reste très faible, entraînant un ZT largement inférieur à l'unité. Néanmoins, des valeurs de ZT très élevées (de l'ordre de 20) ont été démontrées théoriquement pour des cristaux organiques Q1D (quasi unidimensionnel) à température ambiante [Ref 27].

Les siliciures [Ref 28], les sulfures et autres matériaux à base de terres rares font également partie des matériaux étudiés actuellement pour leurs propriétés thermoélectriques.

III.3. LES VOIES DE RECHERCHE

Les recherches menées à l'heure actuelle dans le domaine des matériaux pour la thermoélectricité se partagent en deux catégories principales : des mises en forme de basses dimensionnalités de matériaux conventionnels ou moins conventionnels (nanograins, nanofils, couches minces, puits quantiques...) et l'identification et l'optimisation de nouveaux matériaux présentant généralement une complexité structurale importante. Toutes ces recherches vont vers le même objectif, améliorer les performances thermoélectriques et principalement diminuer la conductivité thermique.

III.3.1. Structures de basses dimensionnalités

Les coefficients caractérisant les propriétés de transport thermoélectrique tels que nous les avons définis précédemment décrivent des matériaux massifs. Cette hypothèse n'est plus valide dans le cas où les interfaces (joints de grains...) ont une influence importante sur la propagation des phonons ou des porteurs de charge. L'étude de structures de basses dimensionnalités s'est fortement développée depuis que des améliorations notables du facteur de mérite ZT y ont été prédites théoriquement puis observées expérimentalement [Ref 29]. Les deux principaux effets observés sont une forte diffusion des phonons par les joints de grains induisant une diminution de la conductivité thermique de réseau, et des effets de confinement quantique des porteurs de charge qui modifient fortement les propriétés de transport électrique. Des valeurs très élevées du facteur de mérite ZT, de l'ordre de 2,5, ont ainsi été rapportées dans des structures en multicouches [Ref 30]. Cependant, ce type de structure demeure pour l'instant principalement cantonné au domaine de la recherche.

III.3.2. Nouveaux matériaux : le concept de PGEC

Une approche pour l'identification de nouveaux matériaux pour la conversion d'énergie par effet thermoélectrique est donnée par le concept de PGEC (Phonon-Glass and Electrons Crystals) [Ref 31]. Ces matériaux doivent être des semi-conducteurs, bons conducteurs électriques et mauvais conducteurs thermiques. Cahill et coll. ont énuméré les propriétés qui peuvent permettre à la conductivité thermique d'un cristal de s'approcher de celle d'un verre [Ref 32]. Ce sont :

- Une structure cristalline complexe. En effet, Slack a montré que la plus grande partie de la chaleur est transportée par les modes de phonons acoustiques. Or un matériau possédant N atomes par maille aura 3 modes acoustiques, et $3(N-1)$ modes optiques, d'où l'intérêt de structures complexes [Ref 33] pour lesquelles la majorité des modes de phonons seront des modes optiques.

- Des atomes faiblement liés au réseau, ou, dont les positions ne sont pas parfaitement définies (sous-positions autour d'un même site, possibilités d'amplitudes de vibration importantes). Ces atomes induisent un désordre important qui contribue à la diffusion des phonons. La masse de ces atomes doit représenter au moins 3% de la masse totale de la structure.

III.4. MATÉRIAUX EN COUCHES MINCES.

III.4.1. Intérêt sur les performances thermoélectriques.

Comme nous venons de le voir, l'intérêt principal des couches minces dans le secteur de la thermoélectricité est la diminution de la conductivité thermique. Les chapitres II et III suivants seront plus particulièrement consacrés à ce phénomène, les couches minces faisant l'objet de cette thèse.

III.4.2. Intérêt sur l'intégration dans des systèmes thermoélectriques.

L'intérêt des couches minces ne réside pas seulement sur l'amélioration des propriétés thermoélectriques. En effet, les dimensions nécessaires à la modification des propriétés thermiques et électriques sont un frein à l'intégration des couches minces dans le secteur de l'industrie. Des couches présentant des épaisseurs inférieures à 100nm sont difficilement exploitables et encore très peu utilisées industriellement. Des couches plus épaisses, de l'ordre du micron, sont plus facilement manipulables et utilisables dans le monde de l'industrie. Dans ce cas,

l'intérêt des couches minces réside dans la possible réduction de taille des systèmes et dans l'intégration de ces dernières dans des microsystèmes thermoélectriques tout en conservant les propriétés thermoélectriques des matériaux massifs.

L'exemple parfait est la société allemande Micropelt® qui utilise les propriétés thermoélectriques des matériaux massifs conventionnels à des échelles réduites dans ses produits pour augmenter les densités de puissance qui peuvent atteindre des valeurs de $100\text{W}/\text{cm}^2$. Dans le cas des microrefroidisseurs, la densité de refroidissement étant inversement proportionnelle à la longueur des éléments Peltier, la réduction des tailles des éléments permet de conserver la capacité de refroidissement tout en réduisant les surfaces de refroidissement [Ref 34].

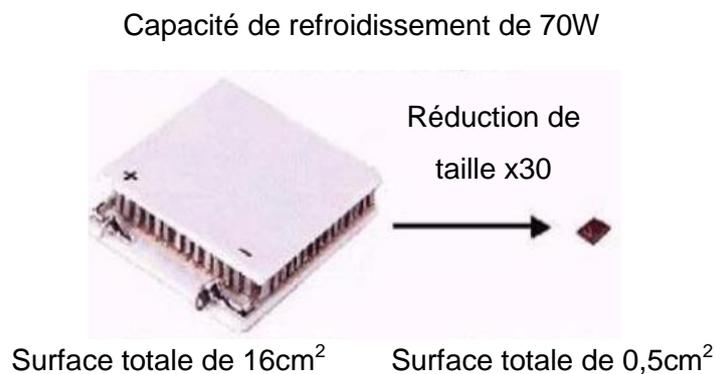


Figure 8 : Intérêt de la réduction de taille pour le microrefroidissement [Ref 34]

III.5. LES NANOFILS

La découverte au début des années 90 des nanotubes de carbone a éveillé l'intérêt pour les structures quasi-unidimensionnelles (1D). Plus récemment, ce sont les limitations rencontrées par les techniques traditionnelles de lithographie utilisées dans la microélectronique qui ont concentré l'attention sur les objets quasi-1D semi-conducteurs.

Mais les enjeux et les perspectives que présentent de tels objets dépassent de loin le champ de la microélectronique. Ces objets nanométriques, par leur nature même, appartiennent à un champ de la science où de nombreuses disciplines (physique, biologie, ingénierie) peuvent s'entrecroiser. La compréhension des phénomènes qu'ils mettent en œuvre, à la fois en ce qui concerne leur obtention, mais également leurs propriétés intrinsèques et leur intégration, reste encore à maîtriser.

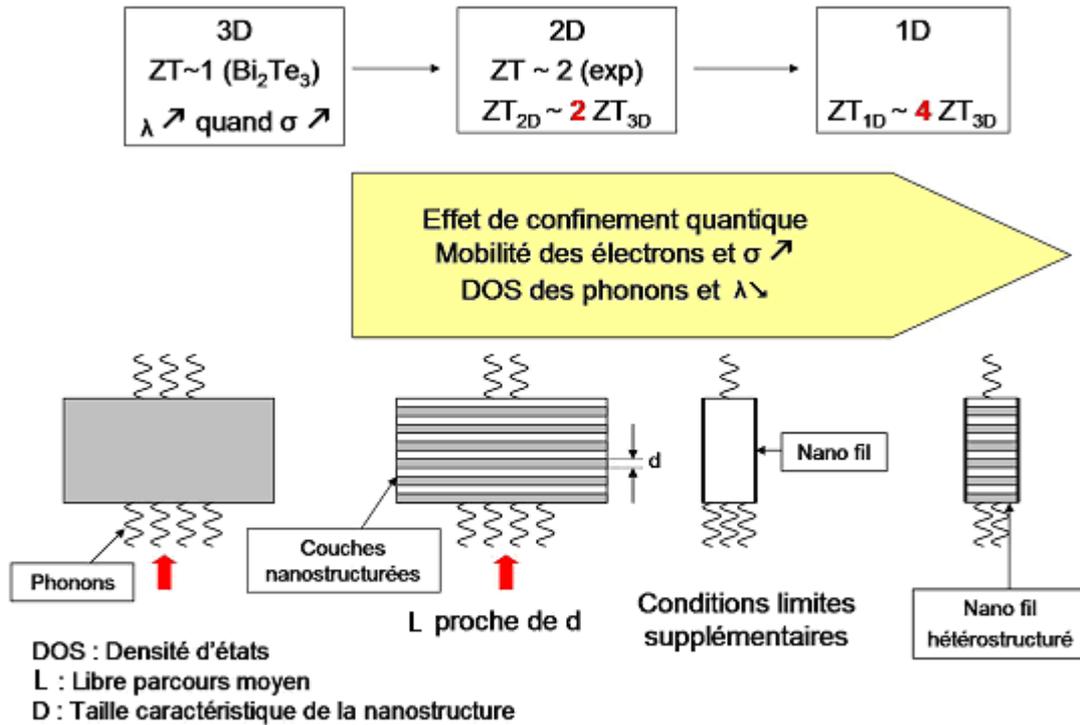


Figure 9 : Schématisation de l'intérêt de la baisse en dimensionnalité des matériaux thermoélectriques.

Comme cité précédemment l'intérêt majeur des nanofils réside dans la possibilité de décorréler la conductivité électrique de la conductivité thermique des matériaux pour améliorer les performances thermoélectriques au travers du facteur de mérite ZT (Figure 9). Que ce soient les travaux sur les nanofils basés sur le silicium en ce moment ou sur tous autres types de matériaux, l'objectif reste le même : diminuer la conductivité thermique et plus particulièrement la conductivité thermique de réseau. Le chapitre quatre traitera principalement de ce type de nanomatériaux.

IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE I

Ce chapitre a tout d'abord présenté les différentes notions générales sur la thermoélectricité telles que les effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier, Thomson), ou bien encore les grandeurs physiques principales intervenant (rendement de

conversion, facteur de mérite...). Les matériaux thermoélectriques ont ensuite été classés selon leur nature et leur performance thermoélectrique (conductivité électrique, pouvoir thermoélectrique, conductivité thermique), et les principales voies de recherche sur les nouvelles classes de matériaux ont été présentées. Ce chapitre permet également de comprendre l'intérêt grandissant des nanomatériaux. En effet, il est désormais établi par la communauté que la baisse de dimension laisse présager d'une augmentation du facteur de mérite permettant un accroissement important des performances thermoélectriques des systèmes en devenir. Les chapitres suivants présenteront nos travaux effectués sur les matériaux sous forme de couches minces et sur les nanofils thermoélectriques.

V. BIBLIOGRAPHIE

- Ref 1 W. Thomson.**
On the dynamical theory of heat.
Mathematical and Physical Papers, Vol.1, (1882), p 232.
- Ref 2 D. M. Rowe.**
CRC Handbook of Thermoelectrics.
CRC Press, Boca Raton, FL, (2006).
- Ref 3 L. W. Whithlow, T. Hirano.**
Superlattice applications to thermoelectricity.
J. Appl. Phys., Vol.78, No.9, (1995), p 5460.
- Ref 4 K. Lee, A. S. Alexandrov, W. Y. Liang.**
Breakdown of the Wiedemann-Franz law in strongly-coupled electron-phonon system, application to the cuprates.
Eur. Phys. J. B, Vol.39, No.4, (2004), p 459.
- Ref 5 R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, S. Sodeoka.**
An oxide single crystal with high thermoelectric performance in Air.
Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39, (2000), p L1127.
- Ref 6 J.G. Noudem.**
A new process for lamellar texturing of thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ oxides by spark plasma sintering.
Journal of the European Ceramic Society, Vol.29, (2009), p 2659.
- Ref 7 S. Isobe, T. Tani, Y. Masuda, W.-S. Seo, K. Koumoto.**
Thermoelectric performance of yttrium-substituted $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ improved through ceramic texturing.
Jpn. J. Appl. Phys., Vol.41, (2002), p 731.
- Ref 8 O. Malochkin, W.-S. Seo, K. Koumoto.**
Thermoelectric properties of $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ single crystal grown by a flux method.
Jpn. J. Appl. Phys., Vol.43, (2004), p L194.
- Ref 9 K. Koumoto.**
A challenge to create novel oxide thermoelectrics.
ICT Symposium Proceedings, Adelaide, Australia, (2004).

- Ref 10 C. Uher.**
Skutterudites: promising power conversion thermoelectrics. The 22nd International Conference on Thermoelectrics.
ICT Symposium Proceedings, La Grande Motte, France, (2003), p 42.
- Ref 11 W. Jeitschko, D. J. Brown.**
LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃-type structure and isotopic lanthanoid-transition metal polyphosphides.
Acta Cryst. B, Vol.33, (1977), p 3401.
- Ref 12 : D. T. Morelli, G. P. Meisner.**
Low temperature properties of the filled skutterudites CeFeSb₁₂.
J. Appl. Phys., Vol.77, (1995), p 3777.
- Ref 13 C. Cros, M. Pouchard, P. Hagemuller.**
Sur deux nouvelles phases du système silicium-sodium.
CR Acad. Sc. Paris, Vol.260, (1962), p 4764.
- Ref 14 J. S. Kasper, P. Hagemuller, M. Pouchard, C. Cros.**
Clathrate Structure of Silicon Na₈Si₄₆ and Na_xSi₁₃₆ (x < 11).
Science, Vol.150, (1965), p 1713.
- Ref 15 N. P. Blake, S. Lattner, J. D. Bryan, G. D. Stucky, H. Metiu.**
Band structures and thermoelectric properties of the clathrates Ba₈Ga₁₆Ge₃₀, Sr₈Ga₁₆Ge₃₀, Ba₈Ga₁₆Si₃₀, and Ba₈In₁₆Sn₃₀.
J. Chem. Phys., Vol.115, (2001), p 8060.
- Ref 16 K. Kishimoto, K. Akai, N. Muraoka, T. Loyanagi, M. Matsuura.**
Synthesis and thermoelectric properties of type-I clathrate Ge₃₀P₁₆Te₈.
Appl. Phys. Lett., Vol.89, (2006), p 172106.
- Ref 17 M. Beekman, G. S. Nolas.**
Synthesis and thermal conductivity of type II silicon clathrates.
Physica B, Vol.383, (2006), p 111.
- Ref 18 W. J. Xie, X. F. Tang, G. Chen, Q. Jin, Q. J. Zhang.**
Nanostructure and thermoelectric properties of p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ compound prepared by melt spinning technique.
The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).

- Ref 19 M. Zhou, J. Li, H. Wang, T. Kita.**
Compositional optimization of Ag-Pb-Sb-Te thermoelectric materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering.
The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).
- Ref 20 E. Dichi, G. Kra, R. Eholie, B. Legendre.**
Système ternaire thallium-étain-tellure. Triangulation du système ternaire thallium-étain-tellure et étude des coupes isoplèthes SnTe-TlTe et Te-Tl₂SnTe₃.
J. Alloys. Comp., Vol.194, (1993), p 147.
- Ref 21 A. Abba-Touré, G. Kra, R. Eholié.**
Description du système ternaire Ge-Tl-Te.
J. Less Common Met., Vol.170, (1991), p 199.
- Ref 22 K. Kurosaki, A. Kosuga, H. Muta, S. Yamanaka.**
Tl₈GeTe₅: a new thermoelectric material with extremely low thermal conductivity.
The 26th International Conference on Thermoelectrics ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).
- Ref 23 B. Lenoir.**
Introduction à la thermoélectricité.
1ère école thématique "Thermoélectricité", (2008).
- Ref 24 E.K. Hlil, Y. Stadnyk, Y. Gorelenko, L. Romaka, A. Horyn, D. Fruchart.**
Synthesis, electronic transport and magnetic properties of Zr_{1-x}Y_xNiSn, (x=0–0.25) solid solutions.
Journal of Solid State Chemistry, 183, (2010), p 521.
- Ref 25 A. Casian.**
Thermoelectric properties of organic semiconductors.
J. Thermoelec., Vol.3, (1996), p 5.
- Ref 26 A. Shakouri, L. Sukan.**
Thermoelectric power factor for electrically conductive polymers.
The 18th International Conference on Thermoelectrics ICT Symposium Proceedings, Baltimore, MD, (1999), p 402.
- Ref 27 A. Casian, Z. Dashevsky, H. Scherrer, V. Dusciac, R. Dusciac.**
A possibility to realize a high thermoelectric figure of merit in quasi-one-dimensional organic crystals.
ICT Symposium Proceedings, La Grande Motte, France, (2003), p 330.

- Ref 28 H. Lange.**
Electronic properties of semiconducting silicides.
Phys. Stat. Sol. B, Vol.201, (1997), p 3.
- Ref 29 L. D. Hicks; M.S. Dresselhaus.**
Effect of quantum well structures on the thermoelectric figure of merit.
Physical Review B, Vol. 47, (1993), p 12727.
- Ref 30 R.Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn.**
Thin-film thermoelectric devices with high room temperature figures of merit.
Nature, Vol. 413, (2001), p 597.
- Ref 31 D.M.Rowe.**
Thermoelectric Handbook.
Chemical Rubber Company, Boca Raton FL, (1995), p 407.
- Ref 32 D.Cahill, G.David, S.K.Watson, R.O.Pohl.**
Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals.
Physical Review B, Vol. 46, (1992), p 6131.
- Ref 33 G.A.Slack.**
The thermal conductivity of non metallic crystals.
Solid State Physics, Vol. 34, (1979), p 1.
- Ref 34 C. Lasance, R. E. Simons.**
Advances In High-Performance Cooling For Electronics.
Electronics Cooling, Vol. 11, No. 4, (2005), p 22.

CHAPITRE II : ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DE COUCHES MINCES
THERMOÉLECTRIQUES À BASE DE SEMIMÉTAUX DU GROUPE V-VI :
BISMUTH, ANTIMOINE ET TELLURE, SÉLÉNIUM..... - 35 -

I. PRÉSENTATION ET PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX.....	- 36 -
I.1. LE CHOIX DE LA COMPOSITION $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	- 36 -
I.2. LE CHOIX DE LA COMPOSITION $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	- 38 -
I.3. LES AVANCÉES RÉCENTES	- 39 -
I.4. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE	- 39 -
II. DISPOSITIF D'ÉLABORATION ET DE CARACTÉRISATION DES	
MATÉRIAUX.....	- 42 -
II.1. PRÉSENTATION DU DISPOSITIF DE RÉALISATION DES COUCHES	- 42 -
II.1.1. <i>Principe de la pulvérisation cathodique</i>	- 43 -
II.1.2. <i>L'équipement utilisé au cours de ces travaux</i>	- 45 -
II.1.2.1. Le bâti de pulvérisation	- 45 -
II.1.2.2. La cathode et les cibles.....	- 47 -
II.2. OUTILS DE CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES	- 47 -
II.2.1. <i>Caractérisations électriques des couches</i>	- 48 -
II.2.1.1. Résistivité électrique	- 48 -
II.2.1.2. Coefficient Seebeck	- 49 -
II.2.1.3. Mesures d'effet Hall	- 51 -
II.2.1.3.1. Préparation des échantillons	- 51 -
II.2.1.3.2. Théorie des mesures	- 52 -
II.2.2. <i>Analyses microstructurales des matériaux</i>	- 53 -
II.2.2.1. Mesures d'épaisseur	- 53 -
II.2.2.2. Microscopie électronique à balayage	- 54 -
II.2.2.3. Microscopie à force atomique (AFM)	- 56 -
II.2.2.4. Diffraction des rayons X.....	- 57 -
II.2.3. <i>Caractérisation thermique</i>	- 57 -
III. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES COUCHES	
THERMOÉLECTRIQUES	- 59 -
III.1. DÉTERMINATION DES CONDITIONS DE DÉPÔTS	- 59 -
III.2. CARACTÉRISATION DES COUCHES POST DÉPÔT.....	- 61 -
III.3. INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE	- 62 -
III.3.1. <i>Analyses structurales</i>	- 62 -
III.3.2. <i>Analyse des compositions</i>	- 68 -
III.4. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES	- 68 -

<i>III.4.1. Mesures d'effet Hall</i>	- 70 -
III.4.1.1. Couches de type n	- 70 -
III.4.1.2. Couches de type p	- 74 -
<i>III.4.2. Comportement en température</i>	- 77 -
III.4.2.1. Couches de type n	- 77 -
III.4.2.2. Couches de type p	- 79 -
<i>III.4.3. Perspectives : homogénéité des couches</i>	- 81 -
III.5. CARACTÉRISATION THERMIQUE	- 82 -
III.6. CALCUL DU ZT DES COUCHES DE TYPE N ET P.....	- 85 -
IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE II	- 86 -
V. BIBLIOGRAPHIE	- 88 -

CHAPITRE II :

ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DE COUCHES MINCES THERMOÉLECTRIQUES À BASE DE SEMIMÉTAUX DU GROUPE V-VI : BISMUTH, ANTIMOINE ET TELLURE, SÉLÉNIUM

Comme expliqué dans le chapitre précédent, de nombreuses recherches se tournent vers les nouveaux matériaux sous toutes formes. Dans le cadre de la collaboration avec Schneider-Electric, nous nous sommes très vite tournés vers les matériaux présentant les meilleures performances thermoélectriques aux températures voisines de la température ambiante. En effet, les possibles applications, quelles soient axées sur la génération, le refroidissement ou même la fonction capteur, se situent dans une gamme de température en dessous de 373K. Typiquement, la température interne d'un tableau électrique en fonctionnement avoisine les 353K (80°C).

Cette gamme de température nous a très vite conduit à nous intéresser au matériau le plus utilisé commercialement depuis plus de 60 ans : le tellure de bismuth et plus précisément ses solutions solides ternaires améliorant les performances thermoélectriques.

I. PRÉSENTATION ET PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX

Avant de présenter la réalisation des couches minces et leur intégration au sein de modules thermoélectriques, nous allons développer dans cette partie la motivation de notre choix dans l'utilisation des matériaux. Ce paragraphe a pour objet la présentation des semiconducteurs utilisés, et plus particulièrement les compositions $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, ainsi que la description de leurs structures cristallographiques et de leurs performances thermoélectriques (conductivité électrique, pouvoir thermoélectrique et conductivité thermique).

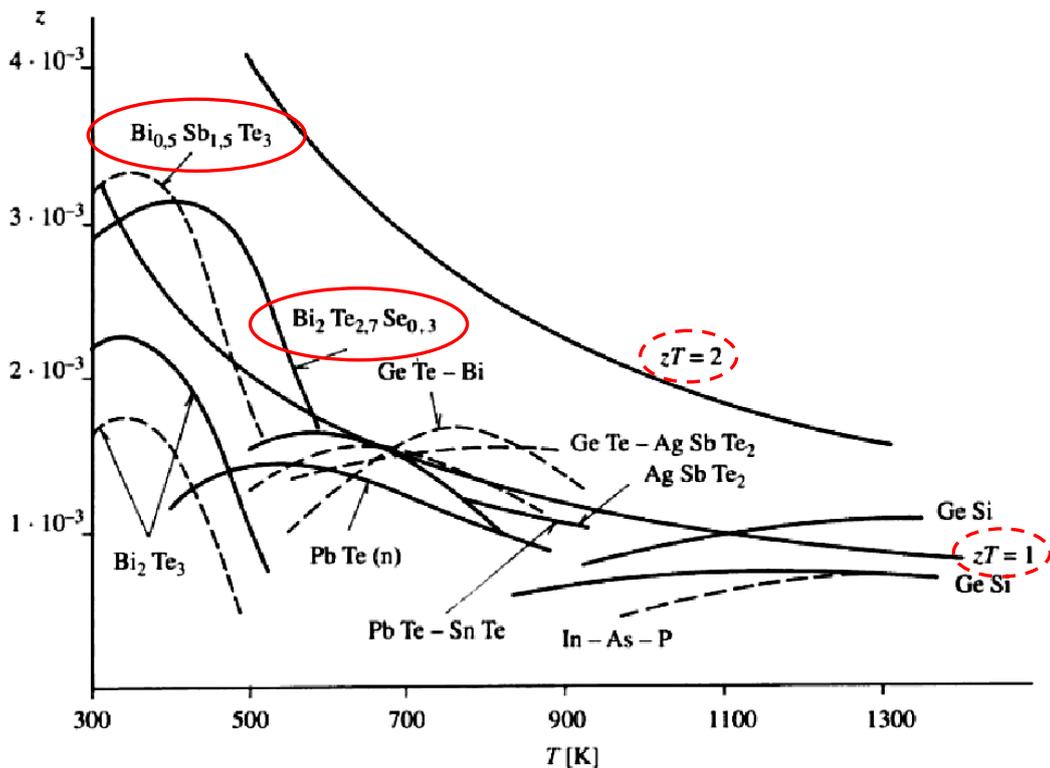


Figure 10 : Classement des matériaux thermoélectriques conventionnels en fonction de la température d'utilisation

I.1. LE CHOIX DE LA COMPOSITION $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$

Peu de temps après l'établissement du tellure de bismuth Bi_2Te_3 comme matériau thermoélectrique intéressant, les idées d'offe [Ref 35] sur l'intérêt d'utiliser des solutions solides semiconductrices pour réduire la conductivité thermique se sont imposées. En effet, l'effet bénéfique d'allier du PbSe et du SnTe à du PbTe sur la conductivité thermique a été extrapolé aux alliages isomorphes Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3

alliés quant à eux à Bi_2Te_3 . De plus, les travaux de Airapetyans [Ref 36] sur l'importance de la substitution appropriée ont montré que les solutions solides comprises entre Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 comptent parmi les meilleurs matériaux de type p. Même si les explications de Airapetyans se sont avérées inexactes, il n'y a aucun doute sur le fait que les solutions solides à base de tellure de bismuth ($\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$) présentent une conductivité thermique de réseau plus faible que le tellure de bismuth pur [Ref 37 à Ref 40] du fait de la modification de la structure de bande. La Figure 11 montre l'évolution de la conductivité thermique de réseau dans la solution solide $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$ d'après les travaux de Rosi et coll. [Ref 37].

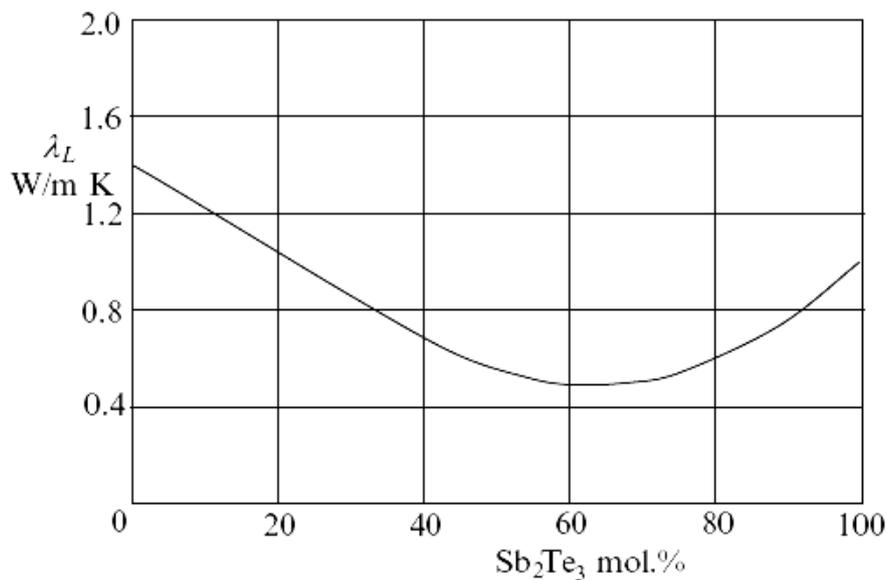


Figure 11 : Évolution de la conductivité thermique de réseau à 300K en fonction de la concentration en Sb_2Te_3 dans la solution $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$ [Ref 37]

La question de la mobilité des porteurs de charges μ est également importante dans la détermination d'un bon matériau thermoélectrique de type p. Dans le système $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$, l'augmentation de la concentration en Sb_2Te_3 entraîne une augmentation de μ ainsi qu'une légère augmentation de la conductivité électrique pour un coefficient Seebeck constant. La diminution de la conductivité thermique de réseau, l'augmentation de la mobilité et de la conductivité électrique tout en conservant un coefficient Seebeck élevé confirme que la solution solide $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$ est le meilleur matériau thermoélectrique de type p à température ambiante. De plus, toutes les observations semblent montrer que le minimum de conductivité thermique correspond à une concentration voisine de 65% en Sb_2Te_3 .

Tous ces travaux et toutes les observations montrent donc que la composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ est la composition optimale pour le matériau de type p avec un ZT proche de 1 [Ref 38].

1.2. LE CHOIX DE LA COMPOSITION $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$

Comme pour les solutions de type p, les travaux de Airapetyans ont montré que les solutions solides comprises entre Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 comptent parmi les meilleurs matériaux de type n. Les travaux de Rosi et coll. [Ref 37] et Champness et coll. [Ref 41] montrent un maximum de la conductivité thermique de réseau pour 60% de Bi_2Se_3 dans la solution solide $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Tous ces travaux ont permis de conclure que le meilleur matériau de type n présente une concentration faible en Bi_2Se_3 .

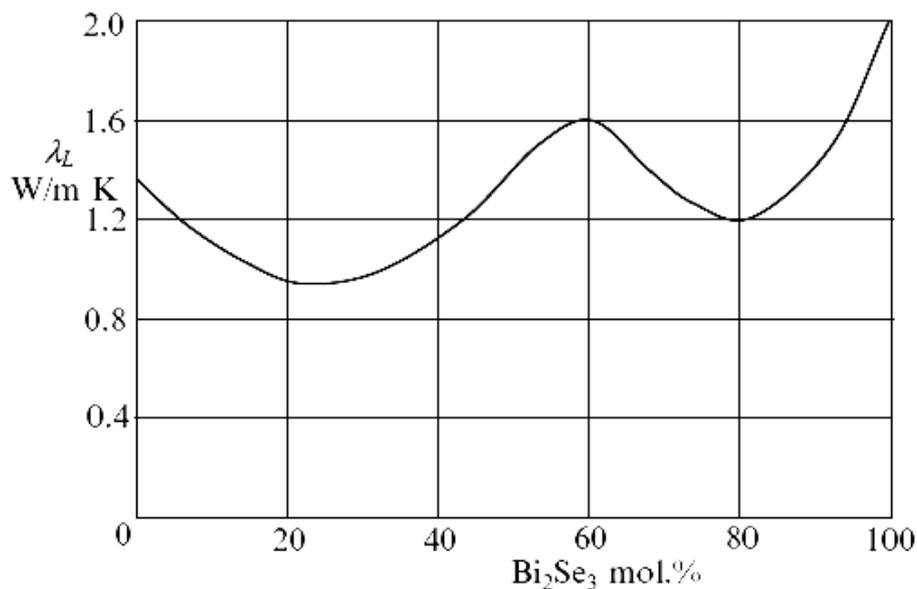


Figure 12 : Évolution de la conductivité thermique de réseau à 300K en fonction de la concentration en Bi_2Se_3 dans la solution $\text{Bi}_2(\text{Te-Se})_3$ [Ref 37]

Contrairement au type p, la composition optimale de type n n'a pas été déterminée aussi facilement. Tout semble établir que la proportion de Bi_2Se_3 dans l'alliage $\text{Bi}_2(\text{Te-Se})_3$ doit être très faible. En effet, la mobilité des électrons diminue avec l'ajout de Bi_2Se_3 . Au-dessous de 20% de Bi_2Se_3 , la diminution de la mobilité est compensée par la diminution intéressante de la conductivité thermique de réseau. Au-delà de 20%, la diminution de la conductivité thermique de réseau ne compense plus la perte de la mobilité et l'intérêt d'ajouter Bi_2Se_3 dans l'alliage $\text{Bi}_2(\text{Te-Se})_3$

devient moindre. La composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ a été définie comme étant la composition optimale de type n avec un ZT proche de 1 [Ref 38].

I.3. LES AVANCÉES RÉCENTES

Ces dernières années, de nombreuses publications présentent des valeurs de ZT nettement supérieures à l'unité. La plupart de ces avancés ont été associées à l'utilisation de nanostructures. Par exemple, Yamashita et Tomiyoshi en 2004 déjà [Ref 42] revendiquent des ZT de 1,41 pour une composition p- $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et 1,19 pour une composition n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,18}$. Les auteurs ont utilisé un excès de tellure (0,026 wt%) pour le type p et de CuBr (0,010 wt%) comme dopant pour le type n. Cependant, ces valeurs élevées restent à confirmer.

Les nanostructures peuvent conduire à une augmentation du facteur de mérite due à une amélioration des propriétés électroniques et à une diminution de la conductivité thermique de réseau. Pour un courant perpendiculaire aux couches, un ZT de 2,4 à 300K a été observé pour un superréseau $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [Ref 44] présentant des couches successives de l'ordre de 1 et 5 nm d'épaisseur, respectivement. De la même manière ZT atteint 1,4 pour un superréseau $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2,83}\text{Se}_{0,17}$ de type n lorsque le courant est injecté perpendiculairement aux couches.

Dans ces superréseaux comme dans les monocristaux, la conductivité thermique est la plus faible selon l'axe c de la maille. Toutefois on notera une conductivité thermique de réseau inférieure à 0,22 W/m K dans les superréseaux cités ci-dessus. L'amélioration du facteur de mérite observée peut être entièrement attribuée à cette baisse de conductivité thermique de réseau comme l'ont montré les travaux de Ghoshal et coll. [Ref 43] et Venkatasubramanian et coll. [Ref 44].

Mais il semble que la baisse de dimensionnalité ne soit pas la seule voie permettant une amélioration des performances de ces solutions solides. Depuis les travaux pionniers de Yim et Rosi [Ref 45], les solutions solides quaternaires sont à l'affiche. En effet, quelques compositions marginales permettent d'augmenter encore les performances thermoélectriques. Des ZT de 1 ont été mesurés sur des lingots de composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09}$ et $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ [Ref 45], ou bien encore $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ [Ref 46].

I.4. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Le tellurure de bismuth Bi_2Te_3 cristallise dans le système rhomboédrique de groupe d'espace $\bar{R}3m$. La cellule hexagonale présente les paramètres de maille $a = 4,383 \text{ \AA}$ et $c = 30,487 \text{ \AA}$ [Ref 47]. Sa structure se compose de 15 couches empilées suivant

l'axe c selon 3 quintets $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$ (Figure 13). Le polyèdre de coordination de chaque atome est un octaèdre déformé [Ref 48].

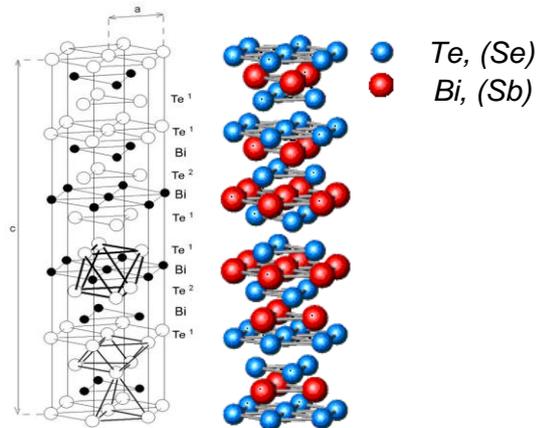


Figure 13 : Structure cristallographique du Bi_2Te_3 .

L'environnement atomique des deux types de tellure est différent. En effet, les Te^2 ont six atomes de bismuth pour plus proches voisins à égale distance alors que les Te^1 possèdent trois atomes de bismuth pour plus proches voisins et trois atomes de tellure du quintet suivant. Il en résulte que la liaison $\text{Bi} - \text{Te}^2$ est plus faible que la liaison $\text{Bi} - \text{Te}^1$ et permet ainsi la substitution d'atomes dans le cas de dopages à l'antimoine ou au sélénium. Les liaisons $\text{Te}^1 - \text{Te}^1$ sont de type Van der Waals [Ref 49, Ref 50] tandis que les liaisons $\text{Te}^1 - \text{Bi}$ et $\text{Bi} - \text{Te}^2$ sont de type covalent ou ionocovalent avec une faible ionicité due au fait des électronégativités proches du bismuth (2,02) et du tellure (2,10). Du fait de la structure lamellaire et de la faiblesse des liaisons $\text{Te}^1\text{-Te}^1$ entre deux quintets, le matériau peut être aisément clivé le long de ces plans. D'autre part, cette structure lamellaire confère au matériau une forte anisotropie des propriétés de transport.

Dans le cas du type p, c'est la substitution du bismuth par de l'antimoine qui permet l'obtention de la composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Trois types de défauts d'antistructures sont susceptibles de coexister dans ces solutions solides $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$: l'occupation du site Te^1 par les atomes de Bi ou Sb noté $(\text{Bi}(\text{Sb})_{\text{Te}1})$, l'occupation du site Te^2 par les atomes de Bi ou Sb noté $(\text{Bi}(\text{Sb})_{\text{Te}2})$ et l'occupation des sites Bi et Sb par les atomes de Te noté $\text{Te}_{\text{Bi}(\text{Sb})}$. Les énergies de formation de ces trois possibles défauts sont respectivement 0,47, 0,76 et 0,94eV [Ref 51].

La substitution du tellure par le sélénium permet quant à elle l'obtention de la composition de type n $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$. Là encore deux défauts sont possibles, l'occupation du site Te par les atomes de Bi noté Bi_{Te} et l'occupation du site Se par les atomes de Bi noté Bi_{Se} .

Quelques données thermoélectriques et cristallographiques des différents composés massifs sont donnés dans les Figure 14 et Figure 15.

Compositions	S ($\mu\text{V/K}$)	ρ ($\mu\Omega.m$)	λ (W/m.K)	S^2/ρ ($\mu\text{W/K}^2.m$)	ZT à 300K
Bi_2Te_3	185 (type p) -205 (type n)	10	1,9	3422,5 4202,5	0,54 0,63
Sb_2Te_3	100 (type p)	14	2	714,3	0,11
Bi_2Se_3	-85 (type n)	15	2,4	481,7	0,06
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	210 (type p)	12	1,15	3675	0,96
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-208 (type n)	14	1,25	3090,3	0,74

Figure 14 : Propriétés thermoélectriques à température ambiante de différents alliages massifs de la famille du tellure de bismuth [Ref 38]

Composition	a (nm)	c (nm)
Bi_2Te_3 [Ref 52]	0,4385	3,048
Sb_2Te_3 [Ref 53]	0,4262	3,045
Bi_2Se_3 [Ref 54]	0,4139	2,864
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ [Ref 55]	0,4284	3,0524
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ [Ref 56]	0,4370	3,0424

Figure 15 : Données bibliographiques des paramètres de maille de la famille du tellure de bismuth.

La Figure 16 présente quant à elle, quelques données thermoélectriques de couches minces obtenues par différentes méthodes de préparation. Parmi celles-ci, on retrouve l'évaporation, la pulvérisation cathodique, l'électrodéposition ou encore la déposition par laser pulsé (Pulsed Laser Deposition). Même s'il est difficile de

comparer les différents paramètres thermoélectriques, du fait des différentes méthodes de préparation des couches et de l'optimisation complexe de chacune de ces méthodes, des facteurs de mérite proches des matériaux massifs peuvent être obtenus.

Compositions Méthode de dépôt	Substrat	S_{max} ($\mu V/K$)	ρ ($\mu\Omega.m$)	λ ($W/m.K$)	S^2/ρ ($\mu W/K^2.m$)	ZT à 300K	Réf
Bi_2Te_3 Co-évaporation	Kapton	-248	12,6	1,3	4870	0,97	[Ref 57]
Sb_2Te_3 Co-évaporation	Kapton	188	12,6	1,8	2810	0,56	[Ref 57]
$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ Evaporation flash	Verre	-186	18,5	0,8	1870	0,70	[Ref 58]
$Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ Evaporation flash	Verre	252	18,2	-	3490	-	[Ref 59]
$Bi_{0,3}Sb_{1,7}Te_3$ PVD magnétron	Kapton	225	23	-	2200	-	[Ref 60]
$Bi_{0,3}Sb_{1,7}Te_3$ Electrodéposition Pulsée	Acier	180	250	-	120	-	[Ref 61]
$Bi_{0,4}Sb_{1,4}Te_{3,2}$ Electrodéposition Pulsée	Or	200	180	-	280	-	[Ref 62]

Figure 16 : Données thermoélectriques de couches minces obtenues par différentes méthodes de préparations.

II. DISPOSITIF D'ÉLABORATION ET DE CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

II.1. PRÉSENTATION DU DISPOSITIF DE RÉALISATION DES COUCHES

On peut distinguer deux grandes catégories de réalisation de couches minces : les voies chimiques et les voies physiques. Dans notre cas il est indispensable de disposer d'une méthode de dépôt suffisamment flexible et qui procure des couches minces d'épaisseur contrôlée et de bonne qualité quel que soit le type de matériau. Parmi les méthodes «physiques», la pulvérisation cathodique magnétron (magnétron

sputtering), méthode que nous avons choisie pour la réalisation de nos couches, est de loin la plus répandue que ce soit en laboratoire ou dans les entreprises.

Mentionnons également que la recherche de méthodes de dépôt alternatives est toujours d'actualité, notamment pour tenter de se rapprocher de la perfection atomique. On peut trouver la technique d'épitaxie par jets moléculaires et plus récemment, le dépôt de couches atomiques ALD (Atomic Layer Deposition) qui a permis de réaliser des multicouches de très faible période.

II.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon (Figure 17). En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé. L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont les pressions résiduelles et de travail dans l'enceinte, la composition des gaz résiduels, la puissance appliquée sur la cible, la tension de polarisation du porte-substrat, la densité de courant, la géométrie de l'ensemble ou encore la présence ou non de champ magnétique.

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions. La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique de transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision, on peut déposer pratiquement tous les matériaux.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions.

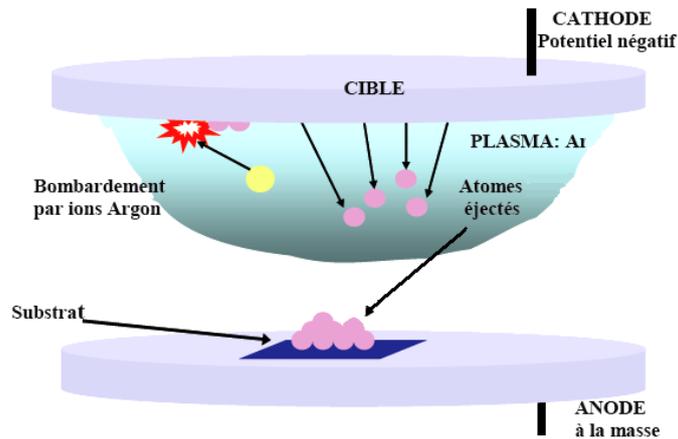


Figure 17 : Schéma d'un dispositif cible-substrat d'un bâti de pulvérisation cathodique.

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible (Figure 18). L'effet magnétron consiste en une décharge diode DC ou RF entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode. Si l'on superpose au champ électrique E un champ magnétique B , perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

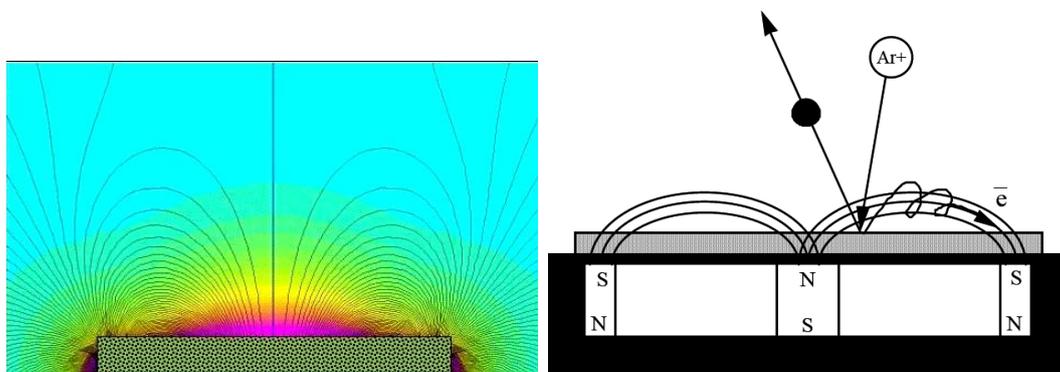


Figure 18 : Représentation des lignes de champ magnétique autour desquelles s'enroulent les trajectoires électroniques.

Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire. Il s'en suit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte. Il en résulte une augmentation de la vitesse de dépôt et un abaissement de la pression de maintien du plasma. Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée.

II.1.2. L'équipement utilisé au cours de ces travaux

II.1.2.1. *Le bâti de pulvérisation*

Au cours de ces travaux, toutes les couches minces ont été réalisées à l'aide d'un bâti résultant de la collaboration entre le CNRS et Schneider-Electric. Ce bâti monocible est constitué d'une enceinte à décharge sous vide, d'une cathode magnétron alimentée par un générateur DC et d'un groupe de pompage primaire et secondaire (Figure 19).

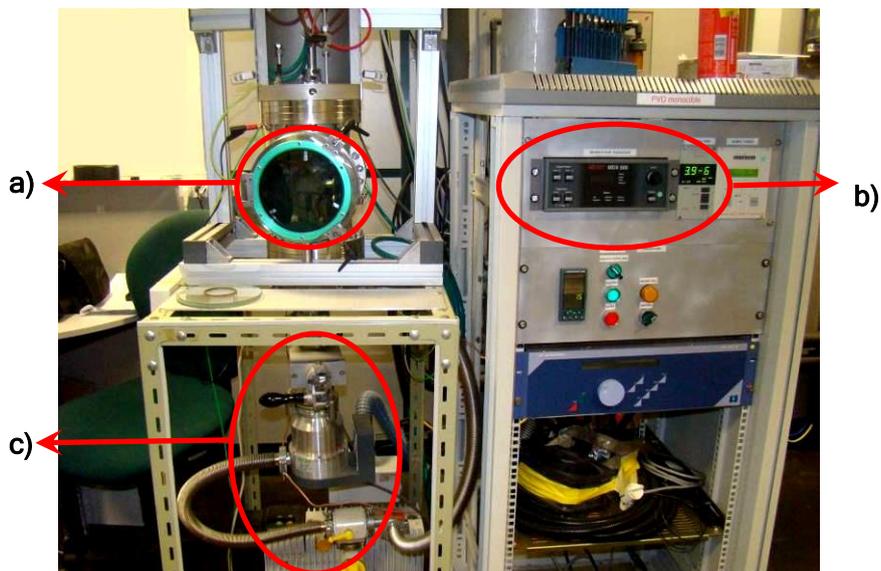


Figure 19 : Bâti PVD magnétron, son enceinte à décharge sous vide a), son alimentation DC b) et son groupe de pompage primaire et secondaire c).

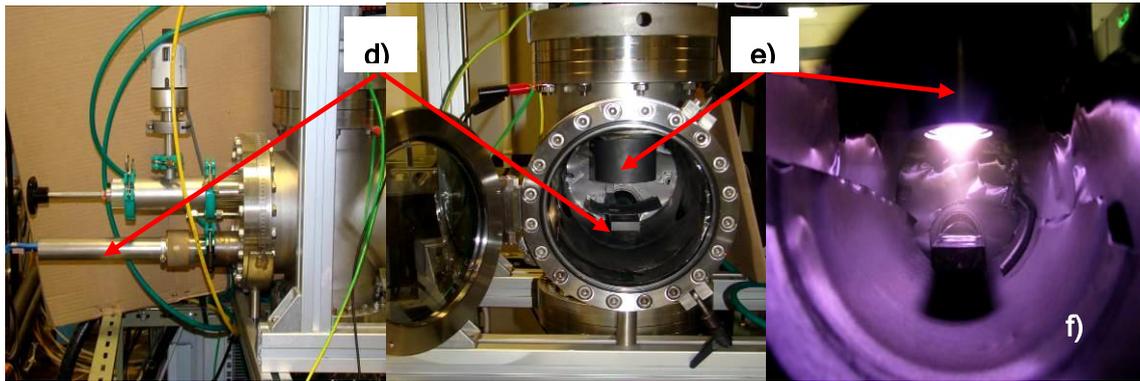


Figure 20 : Porte substrat d), Cathode e), Plasma f)

L'enceinte utilisée est une croix en acier inoxydable de hauteur 350 mm et de diamètre 200 mm. Elle comporte deux accès diamétralement opposés, un hublot de diamètre utile 200mm permettant les changements de cible et la maintenance de l'enceinte, ainsi qu'une autre ouverture DN50 à l'arrière permettant la mise en place rapide du porte échantillon et par conséquent des échantillons (Figure 20).

La mise sous vide de l'enceinte s'effectue, dans un premier temps, par prévidage grâce à une pompe à vide rotative à palettes Balzers-Pfeiffer DUO 008 B, d'un débit de 8 m³/h, permettant d'obtenir un vide primaire maximal de 0,01 Pa. Une pompe turbomoléculaire Alcatel ATP 80, d'un débit de 80 l/s, couplée à la pompe à vide grâce à une vanne d'équerre est ensuite utilisée pour atteindre une pression résiduelle de dépôt inférieure à 10⁻⁴ Pa. Cette pression résiduelle est mesurée par une jauge Penning à cathode froide de marque Balzers, et la pression lors du dépôt est mesurée par une jauge à capacitance visualisée sur un appareil de mesure et de commande de vide pour jauges Compact DualGauge.

Le gaz de décharge utilisé dans cette étude est l'argon, dont la pression varie, pour la plupart des dépôts, entre 0,1 et 0,01 Pa. Le gaz est introduit dans l'enceinte à l'aide d'une microfuite calibrée. Le substrat est posé dans la partie inférieure de l'enceinte sur un porte-substrat horizontal polarisable en acier inoxydable. Les parois de l'enceinte sont portées au potentiel de la masse et constituent ainsi l'anode du dispositif.

Enfin, un cache mobile permet de masquer le porte substrat durant la prépulvérisation. Cette phase de 5 min précède chaque dépôt afin de faire dégazer les éventuelles espèces adsorbées sur la cible lors de la remise à l'air au changement de substrat.

II.1.2.2. La cathode et les cibles

Les résultats présentés ont été obtenus à l'aide d'une cathode ONYX-02 d'Angstrom Sciences placée à la verticale du porte-substrat, à une distance de 80 mm par rapport à celui-ci. La source magnétron est refroidie par une circulation d'eau et alimentée en DC.

L'alimentation continue de la cathode est assurée par un générateur Advanced Energy MDX-500 dont la puissance maximale délivrée est de 500 W pour une intensité de sortie limitée à 1A. Enfin la cible à pulvériser de diamètre 50 mm et d'épaisseur 3 mm est fixée à la cathode par l'intermédiaire d'une bague de serrage (Figure 21). La cible doit être positionnée sur la cathode de façon à assurer un bon contact électrique ainsi qu'une bonne conduction thermique.

Notre dispositif étant monocible, des cibles de composés ternaires de pureté 99,99% de chez SCM (Super Conductor Materials) ont été utilisées durant ces travaux.



Figure 21 : g) Cathode ONYX-2, h) cibles de pulvérisation et i) cache de prépulvérisation.

II.2. OUTILS DE CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES

Les caractérisations des matériaux ont été réalisées en partie au CNRS et dans le laboratoire de Schneider-Electric.

II.2.1. Caractérisations électriques des couches

II.2.1.1. Résistivité électrique

La résistivité des couches minces a été déterminée à l'aide d'un dispositif de mesure quatre pointes, composé d'un générateur Keithley 6221 et d'une tête 4 pointes haute température (Quad Pro Resistivity System). Ce type de générateur permet de mesurer des résistances au maximum de 1014 Ohm. Les électrodes d'amenée de courant (électrodes extérieures) et de collecte de potentiel induit par la résistance de la couche (électrodes intérieures) sont en carbure de tungstène. Ce dispositif de mesure est représenté dans la Figure 22.

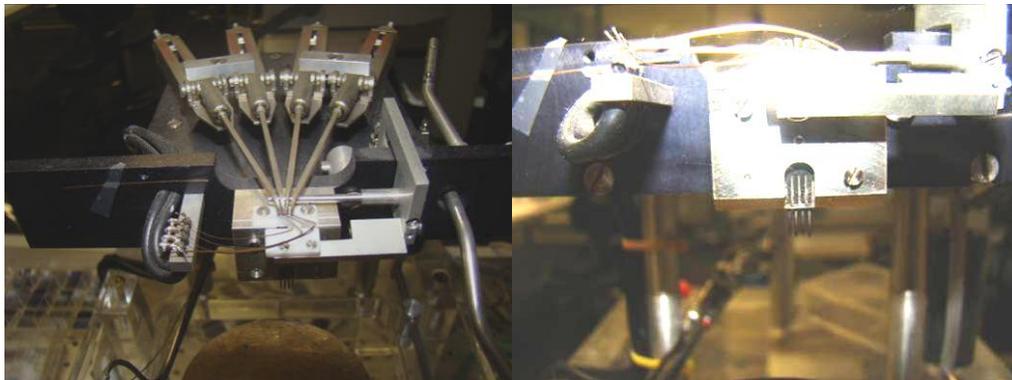


Figure 22 : Dispositif de mesure de résistivité.

Cette technique de mesure permet d'accéder au rapport U/I . La résistivité est ensuite déterminée par la formule suivante :

$$\frac{U}{I} = K \times \frac{\rho}{e}$$

(II-27)

où I est l'intensité du courant appliqué (A), U la tension collectée (V), e l'épaisseur de la couche mince (cm) et K un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts).

Le coefficient K est calculé en fonction des paramètres de la tête 4 pointes et de la dimension de l'échantillon. Ce coefficient K peut être calculé analytiquement dans

quelques cas particuliers très simples, par exemple pour 4 pointes alignées équidistantes sur une couche sans limite (infinie) :

$$K = \frac{\log(2)}{\pi}$$

(II-28)

L'incertitude de mesure des résistivités est de $\pm 3\%$, en raison principalement des erreurs réalisées lors de la détermination des épaisseurs de dépôt.

II.2.1.2. Coefficient Seebeck

Le montage expérimental présenté Figure 23 a été utilisé pour caractériser les coefficients Seebeck des films minces. Ce montage permet l'établissement de gradients de température dans le plan des films.

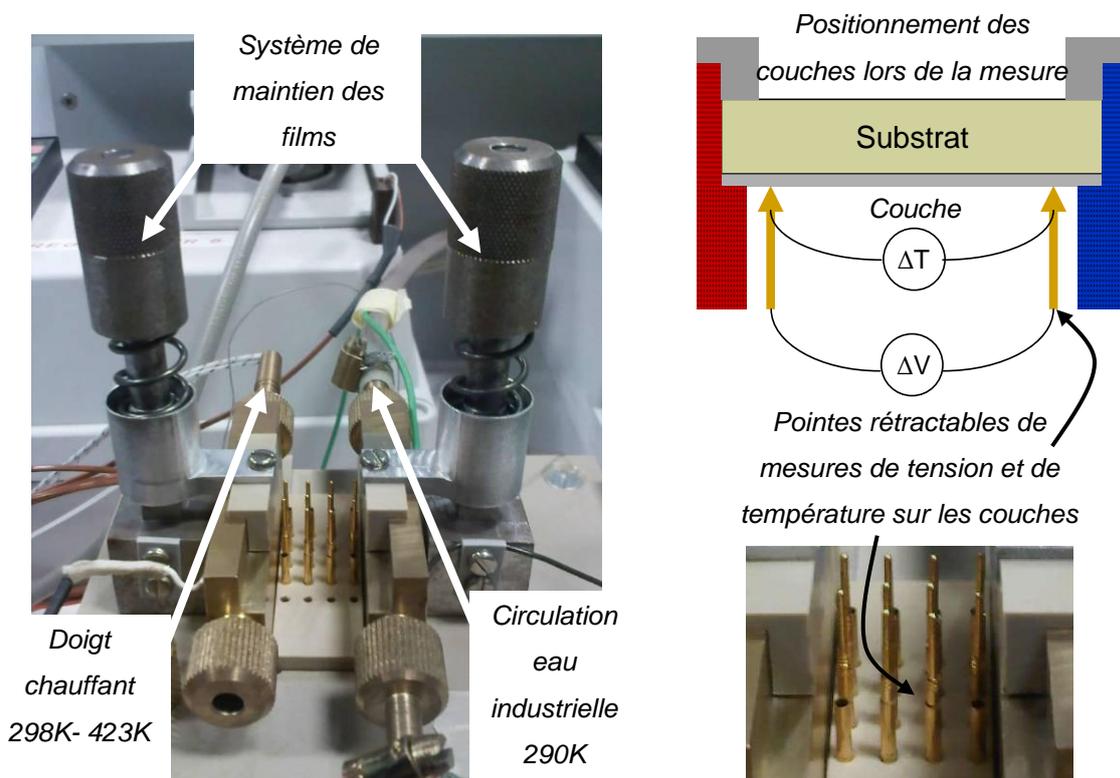


Figure 23 : Dispositif expérimental de mesure du coefficient Seebeck pour couches minces.

Le doigt chauffant et la circulation d'eau industrielle permettent de créer un gradient de température sur les couches et d'obtenir ainsi une différence de potentiel reflétant l'effet Seebeck de la couche (en $\mu\text{V}/\text{K}$).

Ce dispositif a été étalonné en température en fonction de l'épaisseur du substrat d'alumine et l'homogénéité transversale de la température a été contrôlée (Figure 24, Figure 25). Des mesures sur des échantillons de cuivre, de nickel et d'argent ont permis de valider le dispositif.

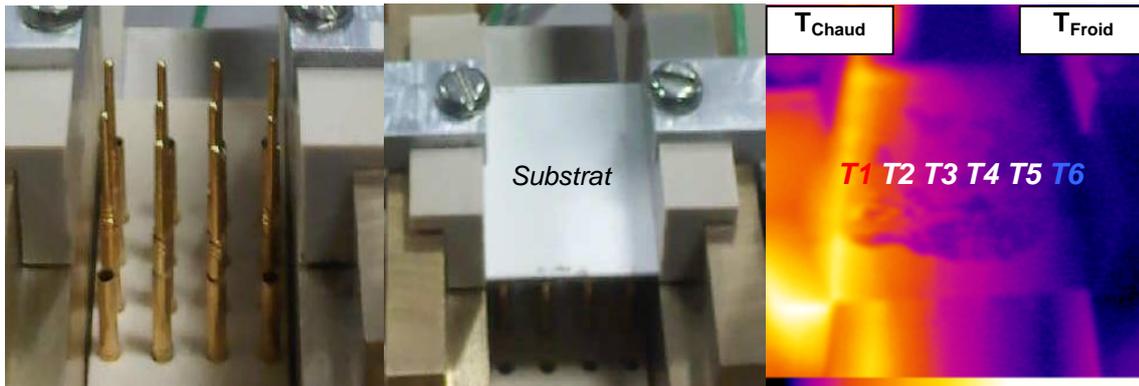


Figure 24 : Homogénéité transversale de la température du dispositif Seebeck, pour un substrat d'alumine, observée par caméra thermique.

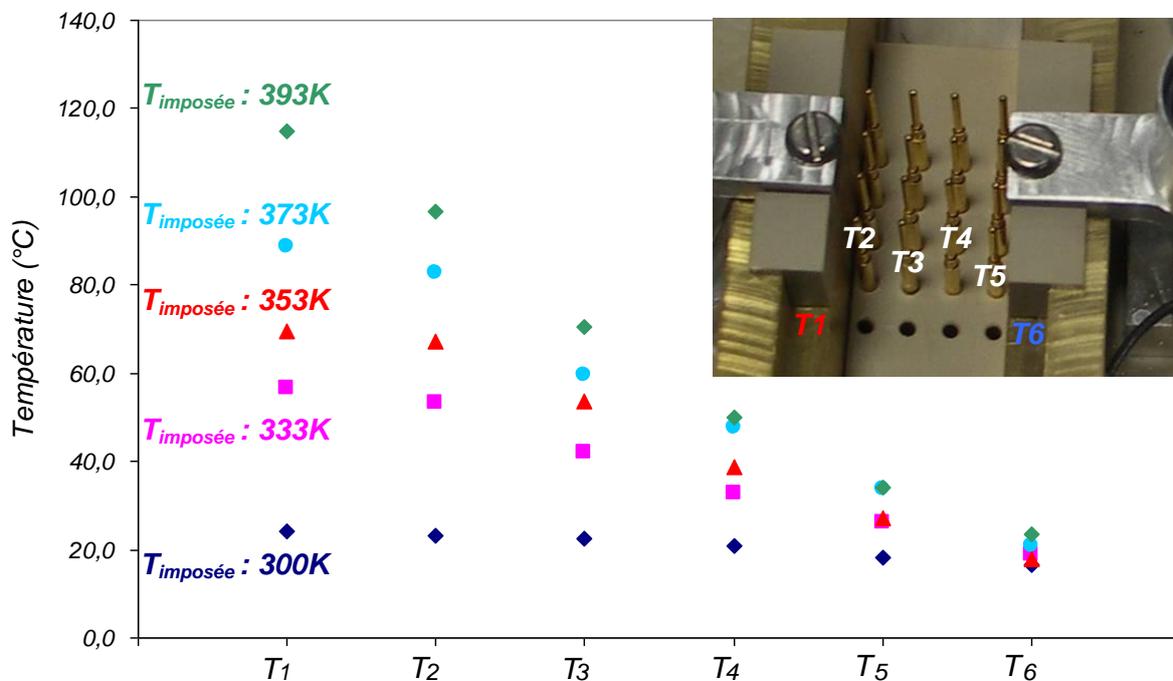


Figure 25 : Étalonnage en température de la mesure du coefficient Seebeck pour un substrat d'alumine.

La tension est mesurée aux extrémités des pointes rétractables qui sont en contact avec la couche suivant l'axe du gradient thermique.

II.2.1.3. Mesures d'effet Hall

Comme déjà mentionné précédemment, la densité de porteurs de charge, qui peut être déduite du coefficient de Hall R_H , et la résistivité électrique ρ sont des mesures importantes pour une bonne appréciation des propriétés thermoélectriques.

L'effet Hall classique a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall : lorsqu'un courant traverse un barreau en matériau semi-conducteur (ou conducteur), et si un champ magnétique d'induction B est appliqué perpendiculairement au sens de passage du courant, une tension, appelée tension de Hall, proportionnelle au champ magnétique et au courant apparaît sur les faces latérales du barreau. Cette tension est entre autres proportionnelle à la densité de porteurs de charge.

II.2.1.3.1. Préparation des échantillons

Que ce soit pour les échantillons de type n ou de type p, la préparation de ceux-ci est identique. Sur un substrat d'alumine de 9mm*9mm, un masque lithographique (lithographie UV lift off) est réalisé. Les dépôts ont par la suite été effectués par pulvérisation magnétron suivant les conditions déterminées au paragraphe III.1. Les films de type p-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ déposés ont une épaisseur de 470nm et les films de type n-Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} présentent eux une épaisseur de 500nm. L'architecture des films est présentée Figure 26a. On peut remarquer la géométrie typique d'une mesure d'effet Hall en croix.

Cette mesure, classique et précise, ne tient pourtant pas compte des hétérogénéités morphologiques des films. C'est pourquoi des mesures à une échelle plus fine ont été anticipées et ont nécessité la réalisation de prises de contact plus proches comme montré Figure 26b.

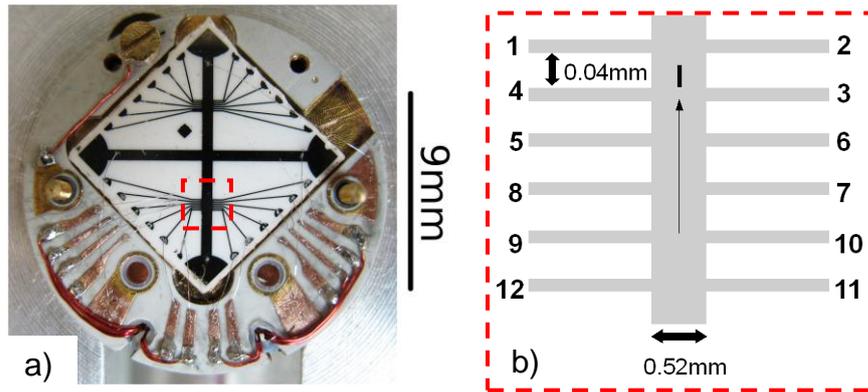


Figure 26 : Architecture de mesure d'effet Hall des films thermoélectriques déposés sur Al_2O_3 montés sur une canne de mesure (a) et répartition des différents contacts pour des mesures d'homogénéité (b) mais également de résistivité entre 65K et 287K.

II.2.1.3.2. Théorie des mesures

Pour déterminer la densité de porteurs de charge, le coefficient de Hall R_H est mesuré. Il est défini comme :

$$R_H = \frac{tV_H}{IB}$$

(II-29)

où t est l'épaisseur de film, V_H la tension de Hall, I le courant et B le champ magnétique appliqué. Une autre relation pour R_H est :

$$R_H = \frac{1}{pe}$$

(II-30)

pour les semiconducteurs de type p et :

$$R_H = -\frac{1}{ne}$$

(II-31)

pour les semiconducteurs de type n où e est la charge élémentaire, p est la densité de trous et n la densité d'électrons. La densité de porteurs de charge peut donc directement être obtenue à partir du coefficient de Hall mesuré.

La résistivité des films quant à elle est obtenue en mesurant la tension V en fonction du courant injecté I .

$$\rho = \frac{VZ}{Id}$$

(II-32)

Cette valeur doit être corrigée par les facteurs géométriques de l'échantillon. Z est la section dans laquelle passe le courant et d est la distance entre deux contacts.

Finalement la mobilité μ des porteurs de charge peut être déduite du coefficient Hall et de la résistivité puisqu'elle est définie comme :

$$\mu = \frac{R_H}{\rho}$$

(II-33)

II.2.2. Analyses microstructurales des matériaux

II.2.2.1. Mesures d'épaisseur

Les mesures d'épaisseur des films déposés ont été réalisées par deux méthodes différentes : la microscopie électronique à balayage et la profilométrie.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a permis d'obtenir, après fracture des échantillons, des photographies en coupe permettant la mesure de l'épaisseur des couches d'après l'échelle calibrée fournie par les clichés. Davantage de détails concernant le microscope utilisé sont fournis dans la section suivante.

Cette technique permet d'obtenir des mesures d'épaisseur avec une précision d'environ 5 nm, pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 100 nm. En revanche, pour les films moins épais, la résolution du microscope ne permet pas d'évaluer précisément l'épaisseur des films en raison des difficultés de visualisation aux grossissements élevés.

La profilométrie est une technique qui consiste à effectuer le balayage, entre deux points fixés, de l'échantillon par une pointe en contact avec celui-ci. L'enregistrement

des variations de hauteur de la pointe permet d'obtenir le profil de l'échantillon dans le plan vertical considéré. Ainsi, lorsqu'une marche est créée sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone de substrat nu et une zone recouverte du film, l'enregistrement du profil de la marche permet alors d'évaluer l'épaisseur de la couche.

Le profilomètre utilisé est un Veeco Dektak 3 utilisant une pointe de $2,5\mu\text{m}$ de rayon de courbure, dont le contact avec l'échantillon s'effectue avec une force d'appui programmable. Dans nos expériences, cette force était fixée à $29,4\mu\text{N}$, ce qui correspond à une masse de 1mg.

La résolution sur la longueur du profil est déterminée par le rapport entre temps d'acquisition et longueur de profil, sachant que l'enregistrement des données s'effectue à raison de 300 points/s. Ainsi, pour une longueur de profil de 20mm et un temps d'acquisition de 30s, l'espacement entre deux points de mesure est de $2,22\mu\text{m}$. La sensibilité verticale est de 1nm, et les mesures d'épaisseur de marche de couches minces sont possibles dans la plage de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Au vu des limitations de mesure liées à l'utilisation du MEB, et étant donné la simplicité d'utilisation du profilomètre par rapport au MEB, qui nécessite une préparation d'échantillon, l'utilisation de la profilométrie semble le choix le plus intéressant pour les mesures d'épaisseur dans notre cas.

II.2.2.2. *Microscopie électronique à balayage*

Le microscope ZEISS Ultra+ est un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) doté d'une microanalyse chimique EDS-X (BRUKER) fonctionnant avec un détecteur de type Silicon Drift (SDD) de 124eV de résolution sur le Mn-K α et d'un système d'analyse de clichés d'électrons rétrodiffusés EBSD (OXFORD) pour les études de textures.

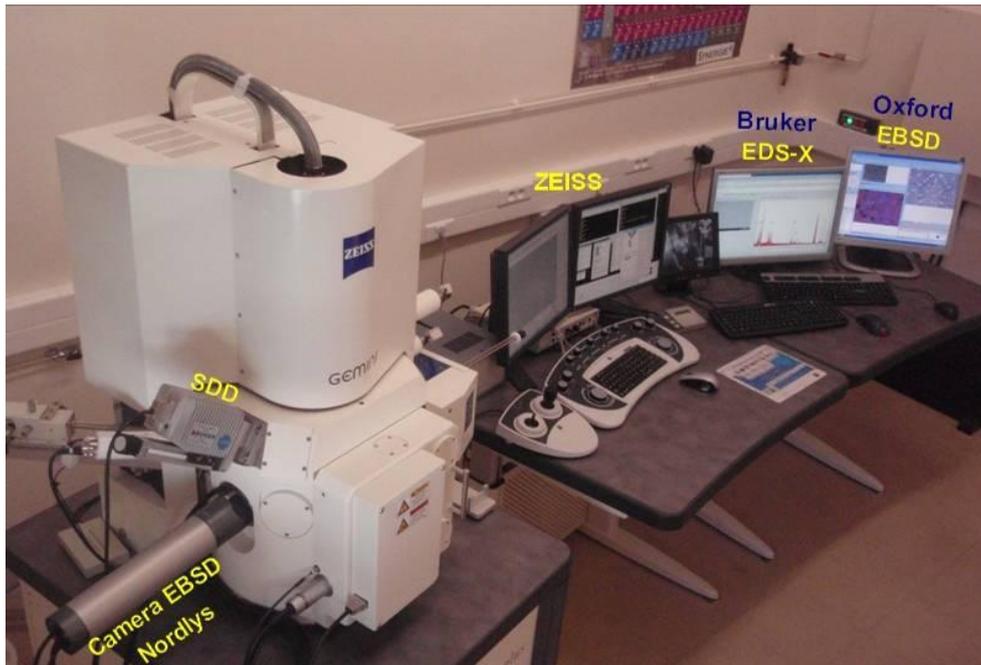


Figure 27 : Microscope ZEISS Ultra+

Il met en œuvre un canon à émission de champ, un vide secondaire et une technologie digitale sophistiquée qui conduit à des images de microstructures de très haute résolution et de grande qualité. En effet, le canon à émission de champ, appelé également cathode froide, produit des électrons par émission à froid. Ce type de dispositif permet d'obtenir une excellente cohérence de faisceau et une diminution de la brillance. Ces paramètres lui permettent d'atteindre sa limite de résolution à des grossissements plus importants que pour les microscopes classiques. Ce microscope nous a permis d'observer la microstructure des couches minces à la fois en surface et sur tranche. L'observation au MEB-FEG des couches minces nécessite un soin particulier. En effet on constate une pollution au cours du temps des couches minces, par adsorption d'espèces telles que l'eau ou les carbonates, qui conduit à un phénomène de charge lors de l'observation au MEB-FEG.

Les mesures EDS de compositions nécessitant une précision importante, nous avons établi un protocole d'analyse optimal pour limiter l'erreur de mesure dans le cas de nos échantillons. Huit tensions d'accélération différentes (5keV, 7keV, 8KeV, 10KeV, 12keV, 15keV, 18KeV et 20 keV) sont nécessaires pour faire varier l'épaisseur sondée et augmenter la quantité d'informations récoltée.

L'échantillon est analysé sur 3 points différents pour s'assurer de l'homogénéité des échantillons. Ces trois points de mesure sont choisis dans la diagonale de la couche analysée. Nous réalisons donc 24 mesures par échantillon. L'ensemble des données obtenues est ensuite analysé par le logiciel STRATAgem[®] qui calcule par itération les valeurs relatives de chaque élément présent dans l'échantillon permettant ainsi d'obtenir des valeurs précises. Ce logiciel se base sur le modèle analytique de $\Phi(\rho.z)$ développé par J.L.Pouchou et F.Pichoir [Ref 63]. Les calculs effectués reposent sur la modélisation des fonctions de distribution en profondeur des ionisations engendrées et des intensités X émergentes. Ils s'appuient directement sur l'architecture de la couche que l'on a préalablement définie (prise en compte de sa géométrie pour estimer les effets de fluorescence et d'absorption). A l'issue de la procédure itérative, des courbes d'intensités relatives prévisibles sont tracées à partir de la composition chimique et des épaisseurs trouvées. Ces courbes modèles sont tracées pour chaque élément présent et sont confrontées aux points expérimentaux ce qui permet de valider l'analyse.

II.2.2.3. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le laboratoire dispose d'un microscope AFM D3000 Veeco qui comprend un capteur de déplacement à visée optique ainsi qu'un système informatique d'acquisition et de traitement d'images. L'intérêt principal de l'AFM est de pouvoir obtenir sans préparation préalable de l'échantillon, une image de sa topographie de surface avec une importante résolution (quelques angströms dans les meilleures conditions) ainsi qu'une valeur de la rugosité moyenne. Le capteur comprend essentiellement une céramique piézo-électrique qui impose à l'échantillon un mouvement de balayage dans le plan horizontal et un système de détection optique constitué d'une diode laser dont le faisceau est focalisé sur une pointe de Si_3N_4 située à l'extrémité d'un cantilever. La direction du faisceau réfléchi est ensuite analysée par un système de deux photodiodes couplées de manière différentielle. Le principe de fonctionnement de cette technique consiste à approcher la pointe du cantilever suffisamment près de la surface de l'échantillon pour que les forces électrostatiques de répulsion dues au recouvrement des nuages électroniques des atomes de surface de l'échantillon et de ceux de la pointe provoquent sa flexion. Lors du mouvement de balayage, les déviations du cantilever, représentatives de la rugosité de l'échantillon, provoquent la déviation du faisceau réfléchi. Le signal ainsi obtenu permet le tracé de la topographie de surface. L'aire de balayage peut atteindre $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ pour le capteur utilisé.

II.2.2.4. *Diffraction des rayons X*

La structure cristalline des couches a été analysée par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés a pour principe la diffraction des rayons X par le réseau cristallin des grains du matériau.

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est un Siemens D5000 à incidence rasante θ - 2θ , et la source utilisée est une anticathode de cuivre, utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde 0,15406nm. Le pas de mesure est de $0,02^\circ$. Ce type d'appareillage permet par son principe de sonder la surface de l'échantillon. Les phases sont identifiées à l'aide des fiches de l'ICDD. La base de données la plus complète à l'heure actuelle est la *Powder diffraction file* (PDF) de l'ICDD (ex-JCPDS : *Joint committee on powder diffraction standards*, ex- comité E4 de l'ASTM), avec plus de 150 000 fiches.

II.2.3. *Caractérisation thermique*

La conductivité thermique est, quand à elle, la mesure qui reste la plus difficile à appréhender. En effet, seules quelques techniques sont utilisées à ce jour. On trouve des méthodes flash, calorimétrique, mirage, SThM (Scanning Thermal Microscopy), thermoréfectance picoseconde et méthode 3ω .

La méthode de mesure 3ω est la plus couramment utilisée. Les mesures que nous avons effectuées ont été réalisées par cette méthode en collaboration avec l'Institut Jean-Lamour de Nancy et le Kita Kyushu Institute of Technology au Japon. La méthode 3ω a été originalement développée pour la caractérisation de verres et d'autres solides amorphes. Par la suite, elle s'est avérée idéale pour la caractérisation de couches minces.

Un fil métallique (Ni, Au) de $30\mu\text{m}$ de large et 4mm de long est déposé sur l'échantillon (Figure 28), préalablement recouvert d'une couche isolante de SiO_2 de 500nm. Ce fil est connecté électriquement dans une configuration à quatre fils.

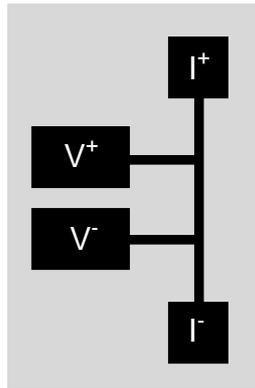


Figure 28 : Schéma d'un échantillon mis en forme pour mesurer la conductivité thermique par la méthode 3ω .

Pour la mesure proprement dite, un courant alternatif I de fréquence ω est appliqué aux bornes de la bande métallique. La puissance dissipée (RI^2) produit un champ de température dans l'échantillon, oscillant à la fréquence 2ω . L'échauffement de la bande modifie la valeur de sa résistance. La tension mesurée sur les contacts intérieurs de la bande contient une composante 3ω qui est le signal utile de la méthode. Cette composante est le résultat de la multiplication d'une fonction de fréquence 2ω avec une fonction de fréquence ω (I). L'amplitude de ce signal est directement proportionnelle à l'amplitude de l'oscillation de température sur la bande chauffante. Ainsi, la bande joue un rôle de source de chaleur par effet Joule mais également le rôle de thermomètre grâce à la variation de la résistance électrique avec la température.

L'oscillation de température est reliée à la conductivité thermique des matériaux sous la bande chauffante (films et substrat). En pratique, le lien peut être fait par le biais de formules analytiques. Cette approche est néanmoins très restrictive et ne peut être exploitée correctement que sous certaines conditions expérimentales. Lorsque l'échantillon présente une conductivité bien plus faible que celle du substrat, la méthode 3ω donne la conductivité thermique perpendiculaire au substrat.

III.ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES COUCHES THERMOÉLECTRIQUES

III.1. DÉTERMINATION DES CONDITIONS DE DÉPÔTS

Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions de dépôt en pression, puissance et distance cible-substrat, permettant d'obtenir des couches minces d'épaisseur constante, homogènes et de bonne composition. Trois facteurs ressortent de l'étude préalable sur les conditions de dépôts. On retrouve la pression de travail, la puissance appliquée à la cible et la distance entre la cible et le substrat. Une pression trop faible ne permet pas l'établissement d'un plasma stable tout comme une pression trop élevée qui entraîne des phénomènes de décharges électriques sur la cible dégradant cette dernière localement. La puissance appliquée quant à elle va jouer sur l'énergie des ions incidents. Pour finir, la distance cible-substrat va principalement jouer sur l'homogénéité en épaisseur des couches. Un temps de dépôt de 45min permet d'obtenir des couches d'épaisseurs comprises entre 700nm et 750nm.

Une étude nous a permis de déterminer les conditions permettant d'obtenir des couches de compositions proches des compositions visées ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ et $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$).

De nombreux échantillons ont été déposés sur verre dans un tout premier temps. De gros problèmes d'adhérence entre les couches thermoélectriques et le verre nous ont très vite dirigés vers des substrats d'alumine. Tous les résultats présentés dans ce manuscrit concernent des couches déposées sur Al_2O_3 .

Les couches ont donc été déposées sur des substrats d'alumine de surface $25 \times 25 \text{ mm}^2$ présentant une face micropolie (<26 nm) assurant un état de surface régulier et constant. Avant chaque dépôt, le substrat a été nettoyé successivement à l'acétone puis à l'alcool avant d'être séché à l'air sec. Considérant la possibilité de ré-évaporation du bismuth mais surtout du tellure, le substrat n'a pas été chauffé durant les dépôts. Nous verrons dans le paragraphe suivant qu'il est nécessaire d'effectuer des recuits de cristallisation sur les couches pour améliorer les performances, notamment pour diminuer la résistivité électrique de ces dernières.

La Figure 29 rassemble les résultats obtenus en faisant varier les conditions de dépôt lors de cette étude pour les couches de type n et celles de type p déposées sur Al_2O_3 . Les conditions permettant d'obtenir les meilleurs facteurs de puissance ($\text{FdP} = S^2/\rho$) post dépôt ont été ainsi déterminées.

N°	Puissance- Pression- Distance (W-Pa-mm)	Composition (at%)	Coefficient Seebeck ($\mu\text{V}/\text{K}$)	Résistivité électrique ($\Omega.\text{cm}$)	Facteur de puissance ($\text{W}/\text{K}^2.\text{m}$)	Épaisseur (nm)
1	15 - 0,04 - 60	$\text{Bi}_{0,43}\text{Sb}_{1,55}\text{Te}_3$	+106	0,112	$1,9^{\text{e}}-5$	≈ 460
2	15 - 0,04 - 60	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$	-102	0,011	$2,06^{\text{e}}-5$	≈ 510
3	5 - 0,10 - 65	$\text{Bi}_{0,46}\text{Sb}_{1,52}\text{Te}_3$	+111	0,132	$9,33^{\text{e}}-6$	≈ 480
4	5 - 0,10 - 65	$\text{Bi}_{2,3}\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,5}$	-97	0,018	$5,23^{\text{e}}-5$	≈ 500
5	20 - 0,25 - 70	$\text{Bi}_{0,53}\text{Sb}_{1,55}\text{Te}_{2,9}$	+121	0,092	$2,16^{\text{e}}-5$	≈ 460
6	20 - 0,25 - 70	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$	-099	0,013	$2,97^{\text{e}}-5$	≈ 490
7	10 - 0,50 - 70	$\text{Bi}_{0,48}\text{Sb}_{1,52}\text{Te}_3$	+103	0,152	$1,75^{\text{e}}-5$	≈ 510
8	10 - 0,50 - 70	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$	-100	0,010	$1,0^{\text{e}}-4$	≈ 530
9	15 - 0,25 - 55	$\text{Bi}_{0,47}\text{Sb}_{1,51}\text{Te}_3$	+116	0,069	$1,95^{\text{e}}-5$	≈ 470
10	15 - 0,25 - 55	$\text{Bi}_{1,8}\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,8}$	-102	0,009	$1,16^{\text{e}}-4$	≈ 480
11	10 - 0,25 - 65	$\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,55}\text{Te}_{2,9}$	+104	0,088	$1,23^{\text{e}}-5$	≈ 500
12	10 - 0,25 - 65	$\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{2,6}\text{Se}_{0,5}$	-117	0,022	$6,22^{\text{e}}-5$	≈ 530
13	5 - 0,50 - 55	$\text{Bi}_{0,51}\text{Sb}_{1,49}\text{Te}_3$	+108	0,055	$2,13^{\text{e}}-5$	≈ 520
14	5 - 0,50 - 55	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,6}\text{Se}_{0,4}$	-79	0,003	$2,08^{\text{e}}-4$	≈ 490
15	20 - 0,04 - 60	$\text{Bi}_{0,53}\text{Sb}_{1,42}\text{Te}_{3,1}$	+118	0,134	$1,04^{\text{e}}-5$	≈ 480
16	20 - 0,04 - 60	$\text{Bi}_{2,2}\text{Te}_{2,6}\text{Se}_{0,2}$	-102	0,042	$2,48^{\text{e}}-5$	≈ 510

Figure 29 : Évolution des paramètres thermoélectriques (S et ρ) et du facteur de puissance des couches non recuites de type n et p en fonction des paramètres de dépôt.

	Composition	Facteur de puissance ($\text{W}/\text{K}^2.\text{m}$)
Type p 3	$\text{Bi}_{0,46}\text{Sb}_{1,52}\text{Te}_3$	Min p = $9,33^{\text{e}}-6$
Type n 2	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$	Min n = $2,06^{\text{e}}-5$
Type p 13	$\text{Bi}_{0,51}\text{Sb}_{1,49}\text{Te}_3$	Max p = $2,13^{\text{e}}-5$
Type n 14	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,6}\text{Se}_{0,4}$	Max n = $2,08^{\text{e}}-4$

Figure 30 : Compositions des couches non recuites de type n et p en fonction des conditions de dépôt conduisant aux plus forts et plus faibles facteurs de puissance.

En observant les valeurs du facteur de puissance en fonction des conditions de dépôt, nous pouvons constater une nette inhomogénéité. En effet, un facteur 2 et un facteur 10 sont observables entre les valeurs de facteur de puissance les plus

basses et les valeurs les plus hautes pour les couches p et n, respectivement. Ces variations de facteur de puissance ne sont pas attribuables à une variation des compositions en fonction des conditions de dépôt. En effet les mesures de compositions ne présentent que peu de variations (Figure 30). L'inhomogénéité des couches peut expliquer cette variation, c'est pourquoi des mesures d'homogénéités morphologiques et de propriétés physiques seront nécessaires.

De cette étude, une pression de travail de 0,5 Pa associée à une puissance DC de 5W pour une distance de 55 mm entre la cible et le substrat ont été identifiés comme étant les paramètres de dépôts permettant d'obtenir des couches de compositions constantes et attendues, homogènes en épaisseur et présentant les meilleurs facteurs de puissance post dépôt.

III.2. CARACTÉRISATION DES COUCHES POST DÉPÔT

Les premières couches réalisées dans les conditions de dépôt optimales ont donc été caractérisées grâce aux différents moyens présentés dans le paragraphe II.2. Les analyses de diffraction X réalisées sur ces dernières ne permettent pas de mettre en évidence une éventuelle structure cristalline franche (Figure 31). Essentiellement des pics représentant le substrat sont observés.

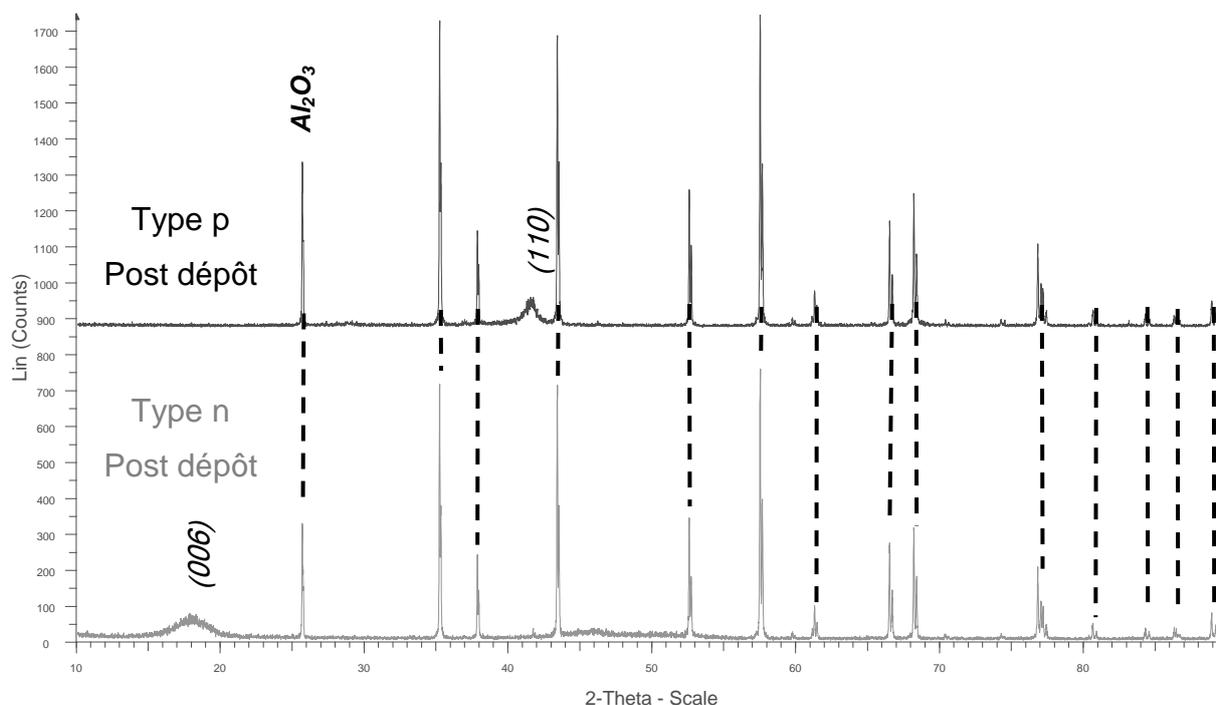


Figure 31 : Diagrammes de diffraction X des couches n et p post dépôt sur Al₂O₃. En pointillé sont représentées les raies théoriques de l'alumine.

Des coefficients Seebeck de $-79\mu\text{V/K}$ et $108\mu\text{V/K}$ permettent de valider respectivement le caractère n et p des couches obtenues. Des résistivités électriques de $3\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ et $55\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ont été mesurées pour des densités de porteur de $4\text{E}^{20}\text{ cm}^{-3}$ et $1\text{E}^{19}\text{ cm}^{-3}$.

Des facteurs de puissance de $2,08\text{E}^{-4}\text{ W/K}^2\text{m}$ et $2,13\text{E}^{-5}\text{ W/K}^2\text{m}$ ont ainsi pu être calculés pour ces couches post dépôt.

Les propriétés thermoélectriques obtenues avec cette première série d'échantillons sont clairement inférieures, pour les coefficients Seebeck et les facteurs de puissance, et nettement supérieures, pour les résistivités électriques, aux résultats de la littérature compilés dans la Figure 16. Pour améliorer ces propriétés thermoélectriques, des traitements thermiques de recuit ont été réalisés.

III.3. INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE

Il est connu que les recuits sur les matériaux semi-conducteurs influencent grandement leur comportement électrique. Les travaux comme ceux de Lee et coll. [Ref 64] ont montré que les recuits ont un effet positif sur les propriétés thermoélectriques des matériaux à base de tellure de bismuth. En effet, les recuits peuvent être utilisés pour modifier la concentration de défauts des matériaux, altérant ainsi les concentrations de porteurs [Ref 65].

Cependant, les propriétés thermoélectriques des matériaux à base de tellure de bismuth ne sont pas uniquement modifiées par la concentration de porteurs, mais également aussi par la qualité et la densité des joints de grain qui seront également modifiées au cours du processus de recuit. Des efforts sur l'optimisation des recuits sont donc nécessaires pour l'optimisation des performances thermoélectriques. Tous les recuits ont été effectués sous atmosphère neutre d'argon.

III.3.1. Analyses structurales

Les évolutions des diagrammes de diffraction des rayons X des couches post dépôt et ayant subi un traitement thermique de recuit sont présentées sur les Figure 32 pour le type n et Figure 33 pour le type p.

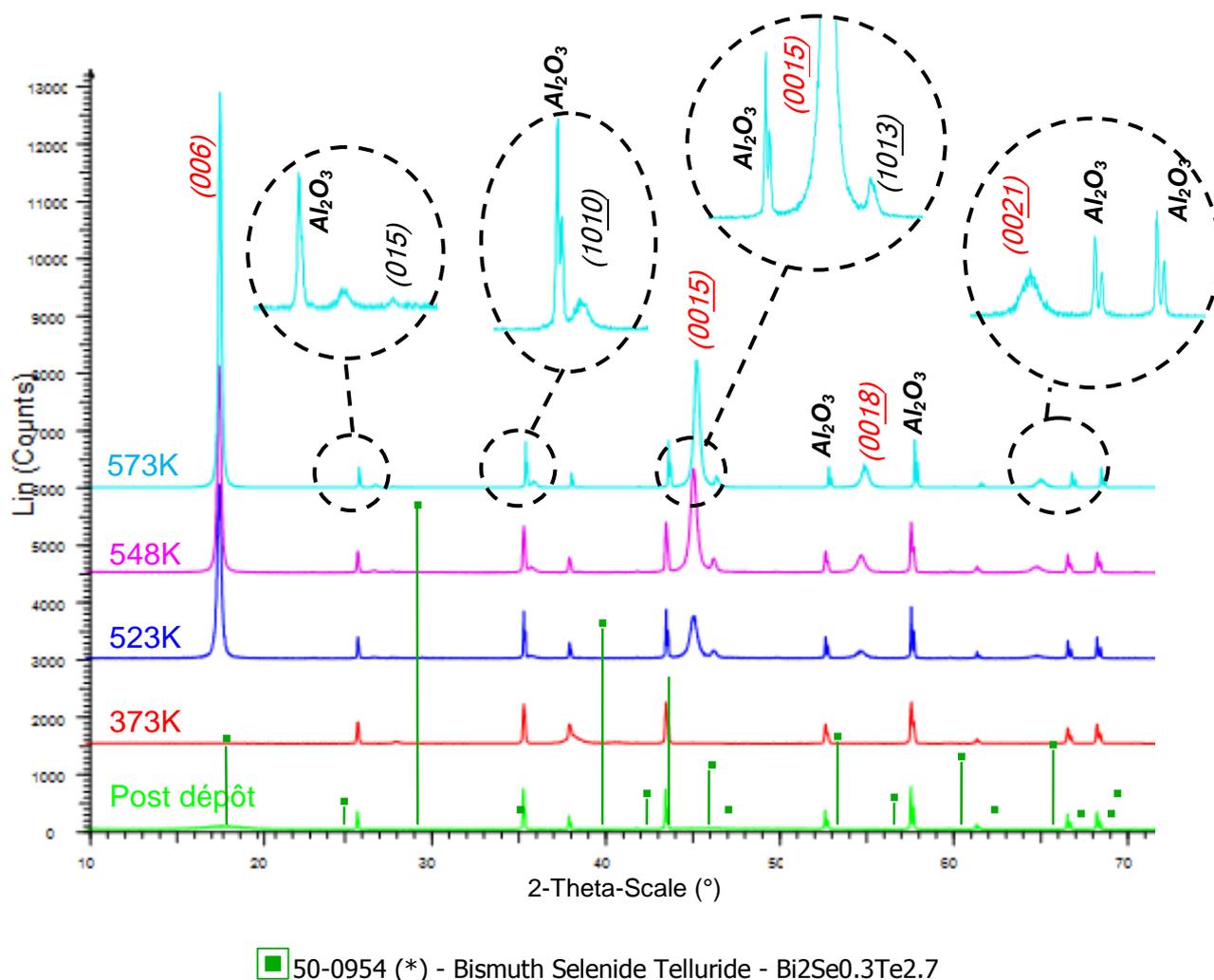


Figure 32 : Évolution de la cristallisation des couches $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ sur Al_2O_3 en fonction des températures de recuit.

L'observation de ces figures nous montre la polycristallinité des films. Que ce soit pour le type n ou le type p, les couches post dépôt ne possèdent pas une orientation cristalline évidente. Ce n'est qu'à partir de 523K (250°C) que les couches exhibent un début d'orientation qui se confirme avec l'augmentation de la température de recuit. A 573K (300°C), les deux types de couches présentent deux familles de plans de diffraction [00l] et [h0l]. Comme observé dans de nombreux travaux [Ref 69, Ref 71, Ref 72, Ref 73], on retrouve sur ces spectres de diffraction les plans (015) et (1010) caractéristiques des composés à base de Bi_2Te_3 mais surtout les plans (006), (0015) et (0018) caractéristiques des plans perpendiculaires à l'axe c de la structure. Il est également possible d'observer l'augmentation du taux de cristallisation entre 523K (250°C) et 573K (300°C) du fait de l'augmentation de l'intensité des pics notamment ceux des plans perpendiculaires à l'axe c (006) et (0015).

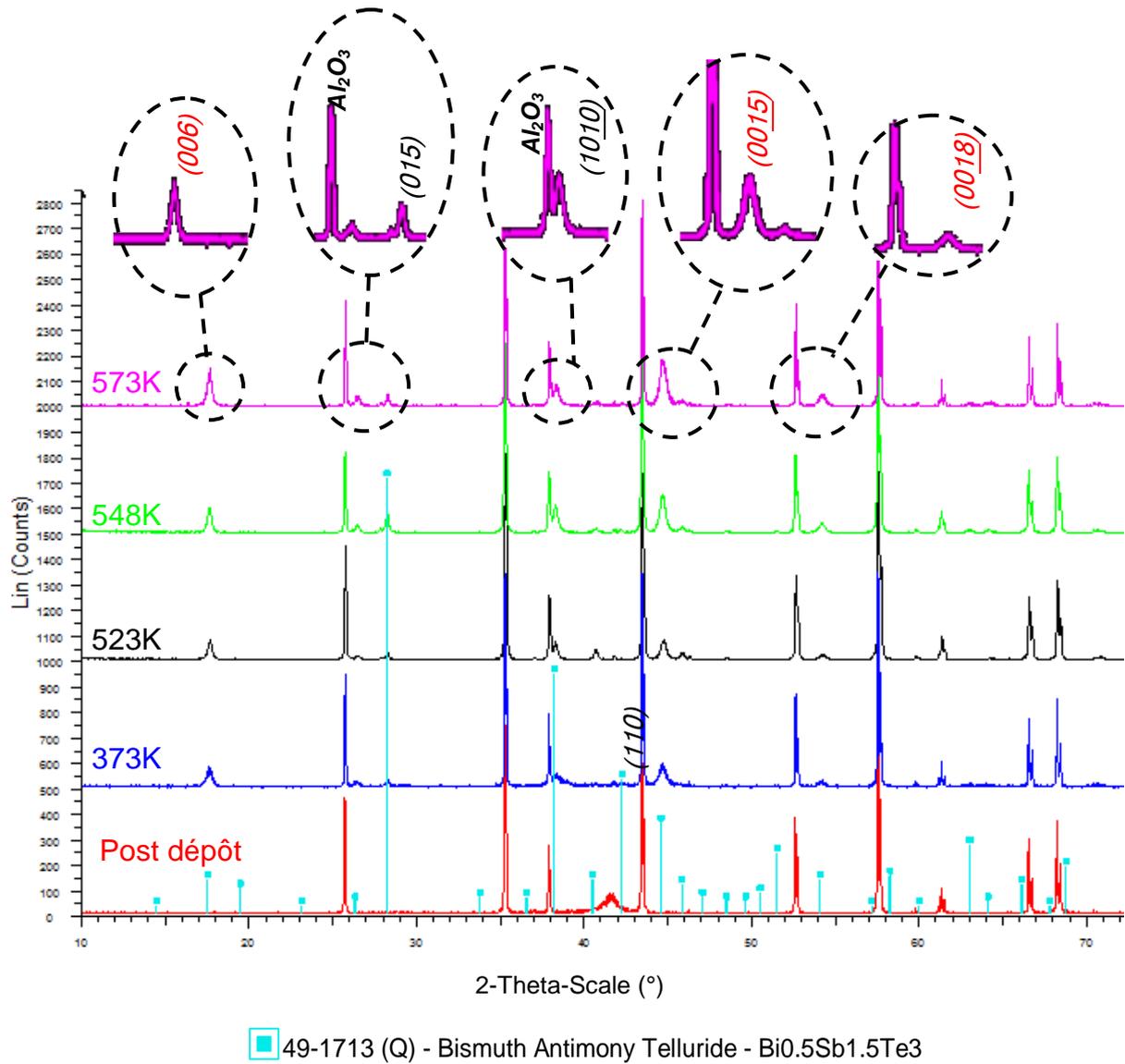


Figure 33 : Evolution de la cristallisation des couches Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ sur Al₂O₃ en fonction des températures de recuit.

La taille moyenne des grains a également été calculée à partir de la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

(II-34)

où k est une constante égale à 0,89, λ la longueur d'onde de la radiation égale à $1,54051\text{\AA}$ dans le cas du cuivre, B est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et θ l'angle de diffraction. De cette formule, les tailles de grains ont été calculées (Figure 36) puis confirmées par des mesures AFM.

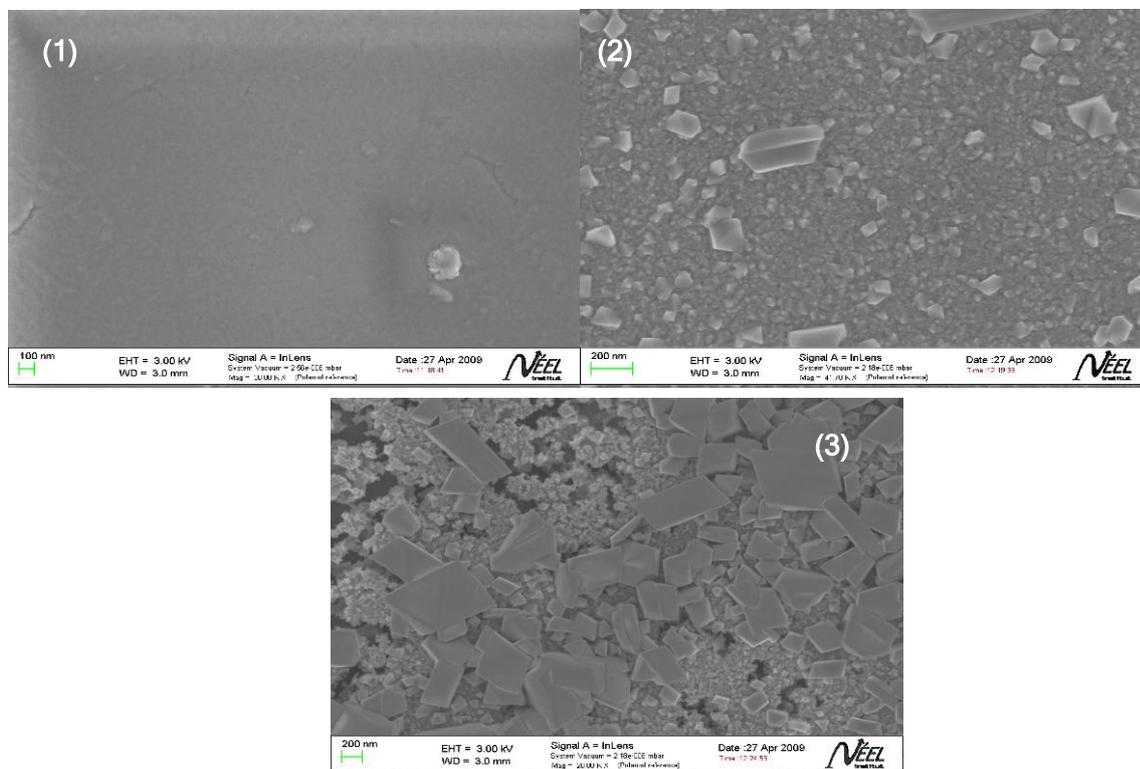


Figure 34 : Observations MEB des couches $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, post dépôt (1), recuites à 523K (2) et 573K (3).

Les observations des couches de type p à 523K et 573K présentent une inhomogénéité de la taille des grains (Figure 34). Les calculs de taille de grains présentent une valeur de $105\pm 5\text{nm}$ (Figure 36) pour le recuit à 573K. Pourtant si on observe la Figure 34, des grains de plusieurs centaines de nanomètres sont visibles. Cette apparition de grains de tailles importantes s'explique par un possible changement de cinétique de croissance des grains. Toutefois on observe clairement la cristallisation des couches en fonction des températures de recuit.

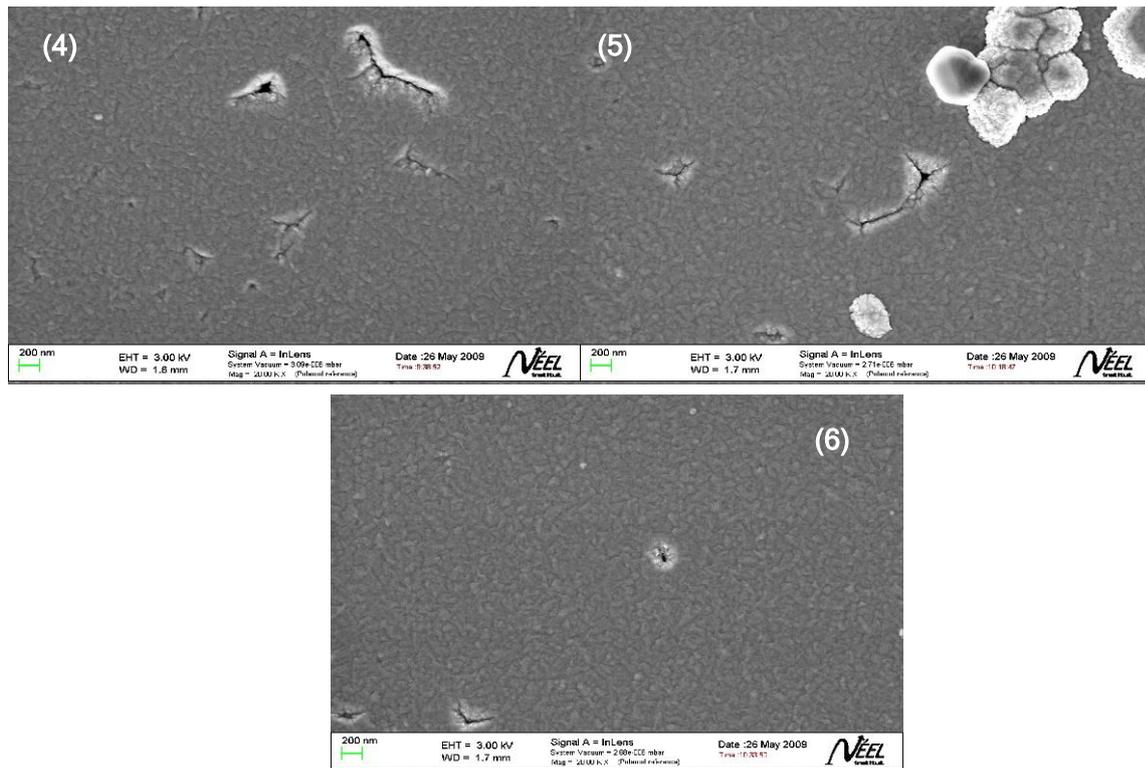


Figure 35 Observations MEB des couches $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, post dépôt (4), recuit à 523K (5) et 573K (6).

Dans le cas des couches de type n, la croissance des grains est plus difficile à observer (Figure 35). L'intensité importante des pics de diffraction (Figure 32) témoigne du fort taux de cristallinité des couches mais la largeur importante de ces pics témoigne d'une faible taille des grains confirmée par les calculs des tailles de grain (Figure 36) et les observations AFM (Figure 37).

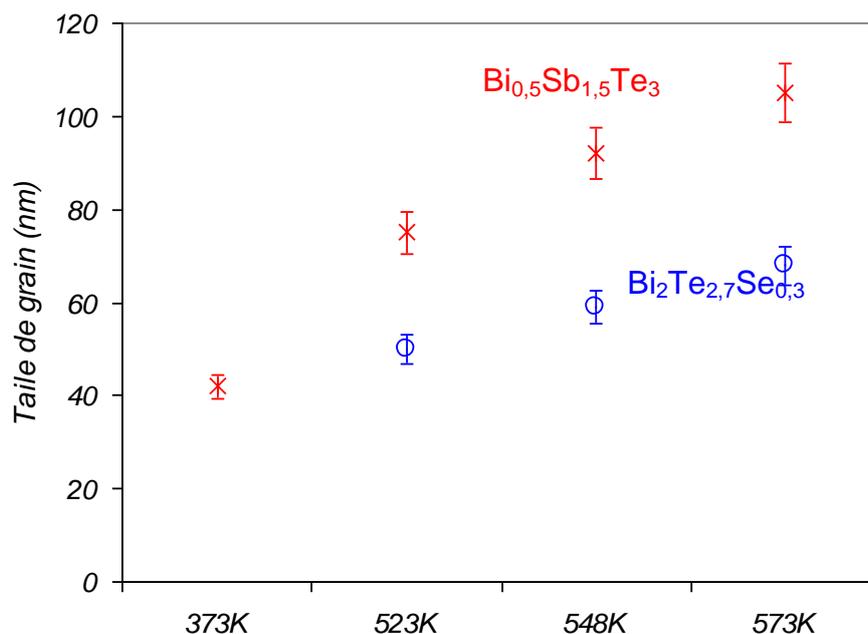


Figure 36 : Évolution de la taille des grains d'orientation (006) en fonction de la température de recuit déterminée à partir de la formule de Debye-Scherrer.

Les observations MEB et AFM effectuées sur les couches ayant subi les traitements thermiques de recuit permettent de confirmer la cristallisation des couches et l'augmentation de la taille des grains (Figure 37).

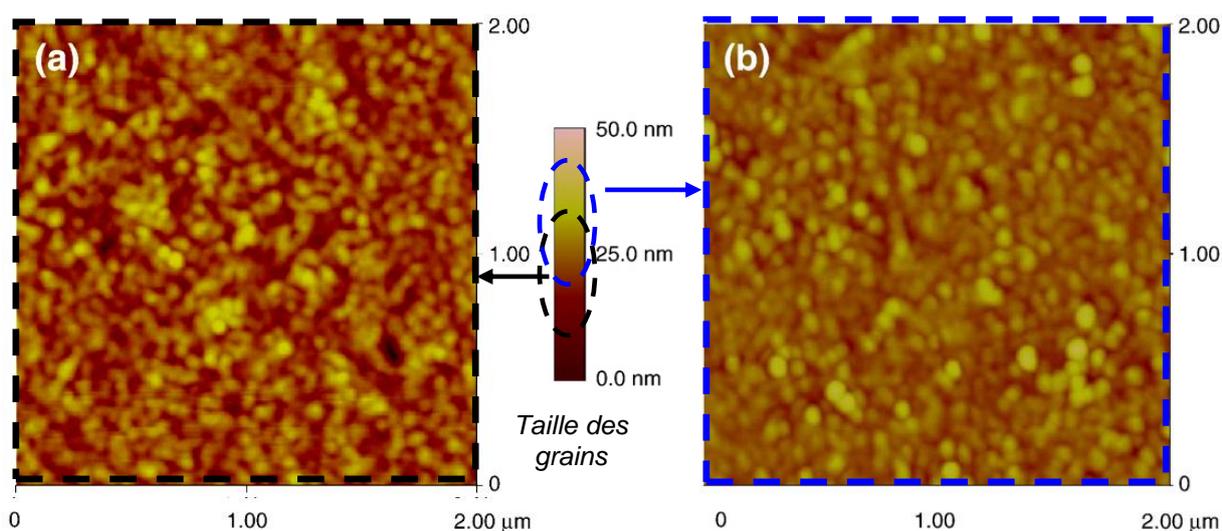


Figure 37 : Observations AFM de l'évolution de la taille des grains de type n : $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ non recuit (a) et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ recuit à 473K.

III.3.2. Analyse des compositions

Des analyses de composition ont également été effectuées par analyse EDX pour suivre l'évolution des compositions en fonction des températures de recuit de cristallisation. La Figure 38 donne l'évolution du pourcentage atomique des éléments. Les couches post dépôt présentent dans les deux cas, type n et type p, une stœchiométrie proche de la composition des cibles sources.

Dans le cas des couches de type p, une légère perte en tellure est observée avec l'augmentation de la température. Cette perte peut s'expliquer par l'évaporation du tellure du fait de sa volatilité [Ref 71, Ref 72, Ref 73].

Dans le cas des couches de type n, c'est le sélénium, occupant préférentiellement le site Te^2 dans l'organisation Te^1 -Bi- Te^2 -Bi- Te^1 [Ref 74], qui s'évapore à partir de 473K.

$\pm 1 \% \text{ at}$	$Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$			$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$		
	Bi (at %)	Te (at %)	Sb (at %)	Bi (at %)	Te (at %)	Se (at %)
Cibles	10	60	30	40	54	6
Post dépôt	9	62	29	40	54	6
373K	10	60	30	40	53	7
473K	11	58	31	42	53	6
523K	11	57	32	42	53	5
573K	8	59	33	43	53	4

Figure 38 : Évolution des compositions atomiques de couches n et p en fonction des températures de recuit.

III.4. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

Il est difficile de parler des propriétés électriques des matériaux thermoélectriques en dissociant la résistivité électrique, l'effet Seebeck et les mesures d'effet Hall. Toutes ces mesures seront donc mises en parallèle dans ce paragraphe pour les couches de type n et p.

La Figure 39 et la Figure 40 présentent les variations des coefficients Seebeck et des résistivités électriques des couches en fonction de la température de recuit.

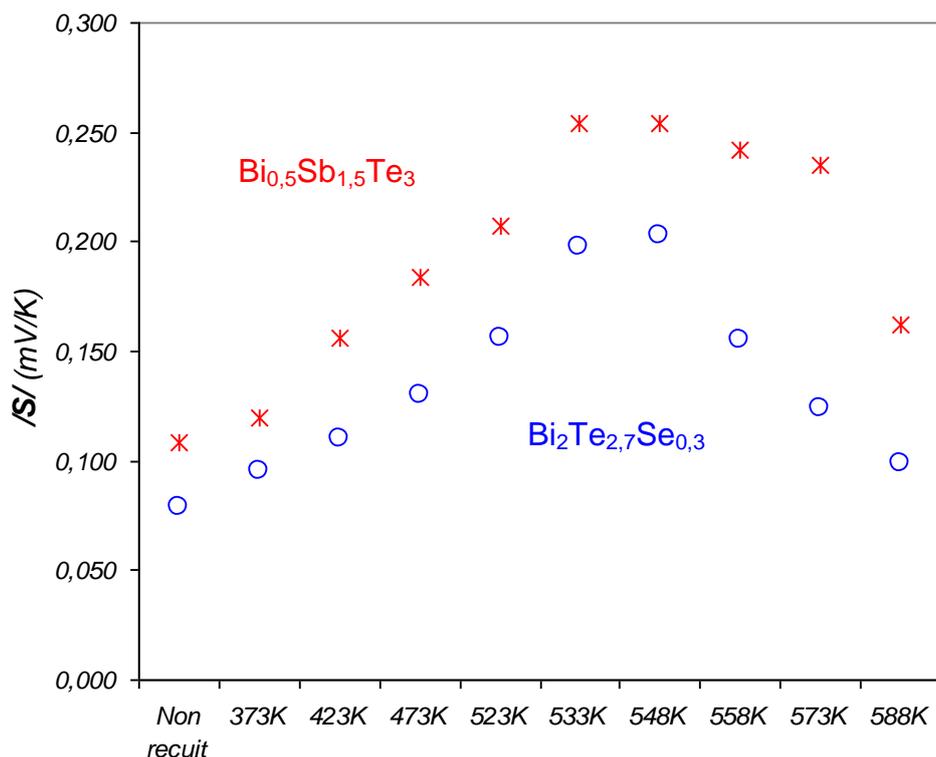


Figure 39 : Évolution du coefficient Seebeck, mesuré à température ambiante, en fonction des températures de recuit des couches.

Une variation similaire du coefficient Seebeck, pour les couches de type p et les couches de type n, est observable en fonction de la température de recuit. Deux régions sont clairement visibles. Une première région de croissance de la valeur du coefficient Seebeck jusque 533-548K puis une décroissance jusque 588K.

Si on observe la résistivité électrique des couches (Figure 40), on peut observer une diminution nette de cette dernière jusque 533K puis une légère augmentation jusque 588K. L'insert de la Figure 40 permet une observation plus précise de cette légère augmentation de 533K jusque 588K.

Pour comprendre ces évolutions, une étude basée sur les effets Hall et les propriétés électriques qui en découlent, comme la densité et la mobilité des porteurs de charge est nécessaire.

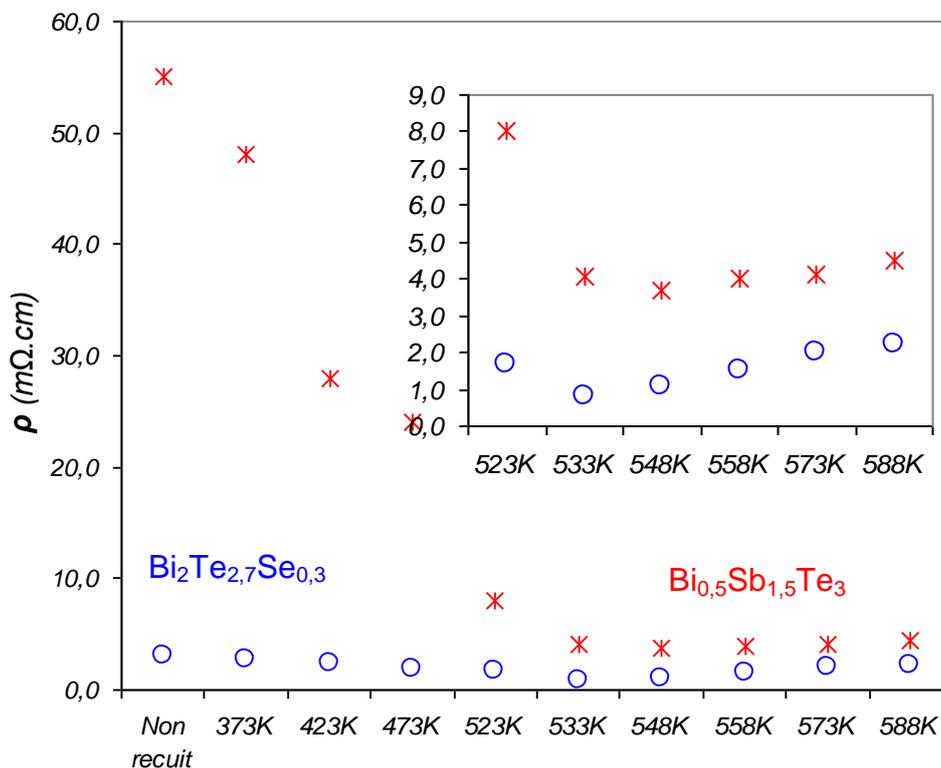


Figure 40 : Évolution des résistivités électriques des couches en fonction de la température de recuit.

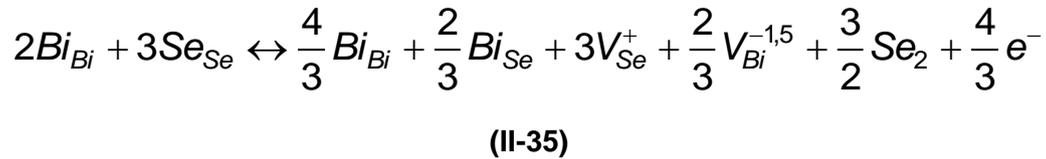
III.4.1. Mesures d'effet Hall

Observons les mesures d'effet Hall en température. Sachant que le coefficient Seebeck dépend principalement de la concentration de porteurs [Ref 45, Ref 66], il a fallu extraire de ces mesures d'effet Hall la concentration de porteurs (équations (II-30) et (II-31)) mais également la mobilité des porteurs (équation (II-33)) et la résistivité des couches (équation (II-32)) comme expliqué dans le paragraphe II.2.1.3.2. Toutes les mesures en température ont été effectuées dans un cryostat de 65K à 287K. Des mesures à température ambiante (300K) ont également été réalisées. Les échantillons ont été préparés comme indiqué au paragraphe II.2.1.3.1.

III.4.1.1. Couches de type n

Concernant les couches $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, nous pouvons dire que l'augmentation du coefficient Seebeck des couches de type n avec l'augmentation de la température de recuit est attribuable à la diminution de la concentration de porteurs (Figure 41), comme attendu dans la littérature et en accord avec la Figure 6 du chapitre I. Cette

variation est attribuée à la réduction des défauts d'antisite Bi_{Se} avec l'augmentation de la température de recuit [Ref 71]. Ces défauts, formés lors de la réalisation des couches minces et entraînant un excès d'électrons, sont réduits avec l'augmentation de la température de recuit entraînant la diminution du nombre d'électrons suivant l'équation suivante.



avec V: les sites vacants et Bi_{Bi} , Bi_{Se} des défauts d'antisite.

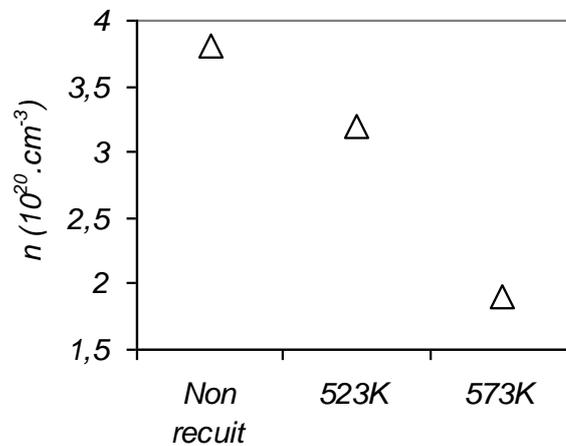


Figure 41 : Évolution de la concentration de porteurs mesurée à 300K des films $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ en fonction de la température de recuit.

L'augmentation de la mobilité des porteurs avec la température de recuit (Figure 42) est attribuée à une réduction du nombre de joints de grains et à une amélioration de leur qualité. En effet comme observé auparavant (Figure 36), la taille des grains augmente légèrement avec la température de recuit entraînant donc une augmentation de la mobilité des porteurs qui, associée à la réduction de densité de porteurs, explique l'augmentation du coefficient Seebeck jusqu'à environ 533-548K.

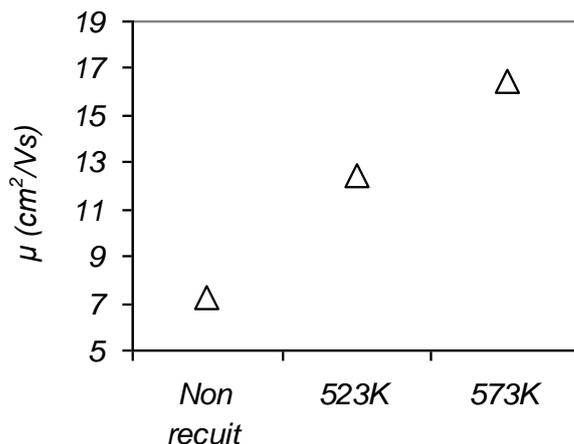
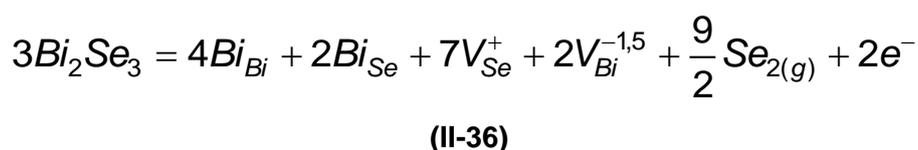


Figure 42 : Évolution de la mobilité des porteurs mesurée à 300K des films $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ en fonction de la température de recuit.

Au dessus de cette température de recuit de 533-548K, la diminution du coefficient Seebeck est expliquée par la création de défauts d'antisite provoqués par l'évaporation du sélénium (Figure 38). Ce phénomène a déjà été observé dans des cristaux Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 [Ref 75, Ref 76, Ref 68].

Bien que non visible entre les recuits à 523K et 573K (Figure 41), l'évaporation du sélénium entraîne une augmentation de la densité de porteurs liée à l'apparition d'électrons selon l'équation suivante [Ref 76].



Comme expliqué plus haut, dans les solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$, le sélénium se vaporise plus facilement que le tellure créant ainsi de nouveaux défauts d'antisite Bi_{Se} , qui selon l'équation (II-36) entraîne l'augmentation de la densité de porteurs, les électrons. Le coefficient Seebeck étant relié à la densité de porteurs par [Ref 77]:

$$S \approx \gamma - \ln n$$

(II-37)

avec S le coefficient Seebeck, γ le coefficient de dispersion et n la densité de porteurs. L'augmentation de la densité de porteurs entraîne donc une diminution du coefficient Seebeck comme observé sur la Figure 39.

Regardons maintenant l'évolution de la résistivité électrique des couches de type n. L'équation suivante lie la résistivité électrique (ρ) à la densité de porteurs (n) et la mobilité (μ) [Ref 78].

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{nq\mu}$$

(II-38)

Nous avons vu que dans le cas des couches de type n, nous observons une légère décroissance de la résistivité des couches jusqu'à des températures de recuit de 533K puis une légère augmentation jusque 588K (Figure 40). Cette observation est en effet confirmée par les mesures de résistivité déduites des mesures d'effet Hall présentées Figure 43.

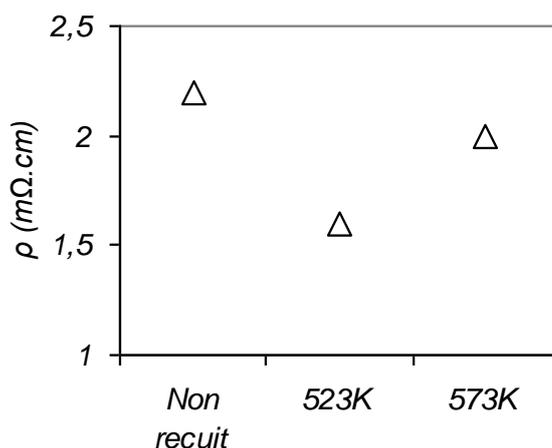


Figure 43 : Évolution de la résistivité électrique mesurée à 300K des films $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ en fonction de la température de recuit.

Nous avons également constaté une diminution de la densité de porteurs qui, en théorie, entraîne une augmentation de la résistivité des couches comme le montre les travaux de Jeon et coll., Lee et coll. ou encore Duan et Jiang [Ref 69, Ref 70, Ref 71]. Si on observe l'équation (II-38), la diminution de la résistivité électrique, dans notre cas, ne peut donc s'expliquer que par une forte augmentation de la mobilité des porteurs.

En effet jusqu'à des températures de recuit de 523K, la densité de porteurs, mesurée à 300K, est divisée par 1,15 (Figure 41) alors que la mobilité des porteurs, elle aussi

mesurée à 300K, est elle multipliée par 1,5 (Figure 42). Cet équilibre entre la densité de porteurs et la mobilité des porteurs peut donc expliquer la diminution de la résistivité des couches.

Au-delà de 533K, on observe une légère augmentation de la résistivité. Celle-ci peut être due à l'importance de la diminution de la densité de porteurs devant l'augmentation de la mobilité. En effet, les variations entre la densité de porteurs et la mobilité s'inversent et la diminution de la densité de porteurs devient prépondérante devant l'augmentation de la mobilité entraînant donc une légère augmentation de la résistivité électrique des couches toujours selon l'équation (II-38).

On peut donc conclure que pour les couches de type n deux tendances sont clairement visibles. Une première zone jusque 533K où on observe une augmentation du coefficient Seebeck résultant de la réduction des défauts d'antisite Bi_{Se} combinée à la diminution de la densité de porteurs et à l'augmentation de la mobilité des porteurs permettant une diminution de la résistivité électrique des couches.

Au-delà de 533K, l'évaporation du sélénium permettant la création de nouveaux défauts d'antisite Bi_{Se} entraîne une augmentation de la densité de porteurs conduisant à une légère augmentation de la résistivité des couches mais surtout à une baisse importante du coefficient Seebeck.

III.4.1.2. Couches de type p

Concernant les couches de type p, elles présentent une évolution du coefficient Seebeck identique à celle des couches de type n, en présentant un maximum du coefficient Seebeck en fonction de la température de recuit comme illustré sur la Figure 39. L'équation (II-37) laisse donc présager d'une baisse de la densité de porteurs.

Si on observe la densité de porteurs, on constate, au contraire, une augmentation de cette dernière en fonction de la température de recuit contrairement à l'évolution attendue.

L'augmentation du coefficient Seebeck n'est donc pas en accord avec l'évolution de la densité de porteurs en fonction de la température de recuit.

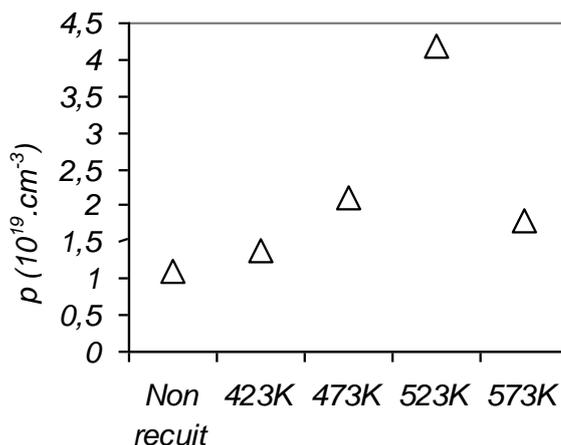
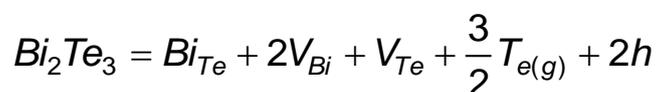
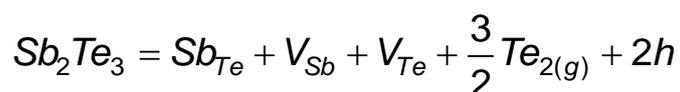


Figure 44 : Évolution de la concentration de porteurs mesurée à 300K des films Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ en fonction de la température de recuit.

Cette augmentation de la densité de porteurs avec la température de recuit est due à la création de défauts d'antisite Bi_{Te} et Sb_{Te} liée à la perte du tellure [Ref 79] comme observé sur la Figure 38. En effet, la création de porteurs de charge (trous) est due à la création de défauts d'antisite entraînant l'occupation des sites Te vacants par les atomes de Bi et Sb suivant les équations ci-dessous [Ref 80].



(II-39)



(II-40)

Au-delà de 523K, la baisse de la densité de porteurs est due à la perte en bismuth (Figure 38) qui entraîne la création de défauts d'antisite Te_{Bi} donneurs d'électrons [Ref 81].

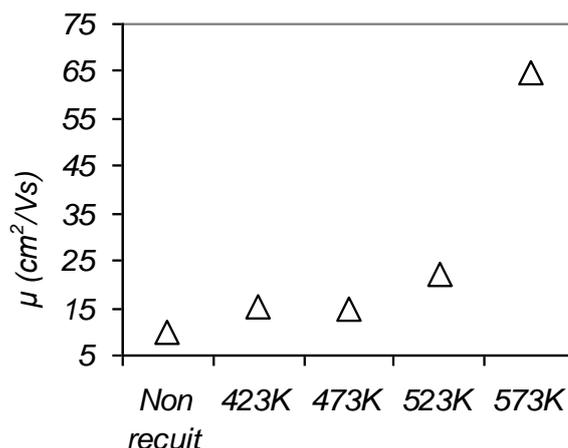


Figure 45 : Évolution de la mobilité des porteurs mesurée à 300K des films $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ en fonction de la température de recuit.

La mobilité des porteurs quant à elle est, comme pour les couches de type n, due à la croissance des grains résultant de la cristallisation des couches confirmée par la Figure 34.

Intéressons nous également à la résistivité de ces couches de type p. Dans ce cas, si on se réfère à l'équation (II-38), la baisse de la résistivité des couches avec la température de recuit s'explique par la combinaison de l'augmentation de la mobilité des porteurs et de leur densité jusque 548K.

Au-delà de cette température de 548K, une légère augmentation de la résistivité (Figure 40) est observable et attribuable à l'évaporation du bismuth. Cette évaporation entraîne une baisse de la densité de porteurs qui, malgré l'augmentation de la mobilité des porteurs, cause cette légère augmentation de la résistivité électrique.

On peut donc conclure que pour les couches de type p deux tendances sont visibles. Dans la première zone, jusque 533-548K, on observe une augmentation du coefficient Seebeck et une diminution de la résistivité électrique des couches. Cette augmentation de l'effet Seebeck ne semble pas liée à la diminution de la densité de porteurs. En effet selon l'équation (II-37), l'augmentation du coefficient Seebeck découlerait d'une baisse de la densité de porteurs, ce qui est contraire à nos observations. Dans notre cas, l'augmentation de la densité de porteurs est liée à la création de défauts d'antisite Bi_{Te} et Sb_{Te} due à la perte du tellure durant les traitements thermiques de recuit.

La diminution de la résistivité électrique est, selon l'équation III-12, bien liée à l'augmentation de la densité de porteur et de leur mobilité.

Au-delà de 548K, l'évaporation du bismuth permettant la création de nouveaux défauts d'antisite Te_{Bi} entraîne une diminution de la densité de porteurs conduisant à une légère augmentation de la résistivité des couches. Le coefficient Seebeck quant à lui décroît, toujours en désaccord avec l'équation (II-37).

Des mesures d'homogénéité, présentées ultérieurement dans le paragraphe III.2.3, permettront peut-être de comprendre cette évolution du coefficient Seebeck dans le cas des couches de type p.

III.4.2. Comportement en température

Bien que le dispositif de mesure d'effet Hall puisse descendre jusqu'à 4K, la dégradation du signal due aux contacts sur l'échantillon et la difficulté à thermaliser l'ensemble ne nous ont pas permis de descendre à si basse température. Les mesures de Hall ont donc été effectuées en température entre 65K et 287K. Que nous apprennent les évolutions des densités de porteurs, des résistivités électriques et mobilités de porteurs sur cette plage de température ?

III.4.2.1. Couches de type n

Sur la Figure 46, la concentration de porteurs des films $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ est constante dans toute la gamme de température étudiée, quelle que soit la température de recuit. Il est difficile de tirer des conclusions de ces variations, de nouvelles mesures de mobilité en fonction de la température devraient éclaircir ce point.

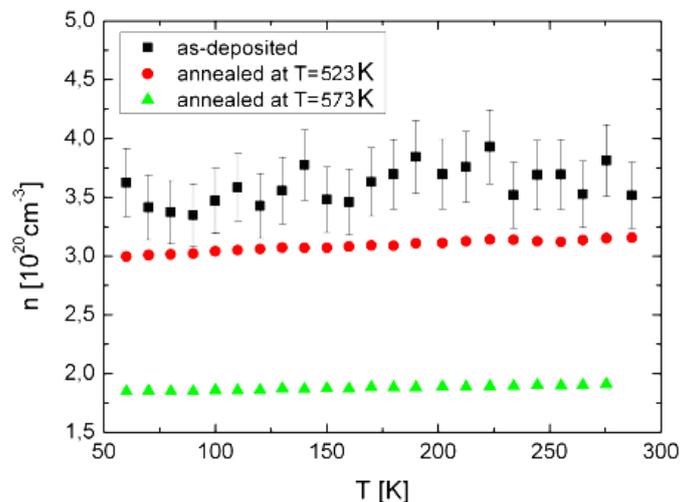


Figure 46 : Évolution de la concentration de porteurs entre 65K et 287K des films $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ en fonction de la température de recuit.

Concernant la dépendance en température de la résistivité, on peut voir Figure 47 que la résistivité électrique augmente avec la température. Que les films soient non recuits ou recuits, ils montrent tous un comportement métallique cohérent avec les données de la littérature [Ref 79, Ref 83].

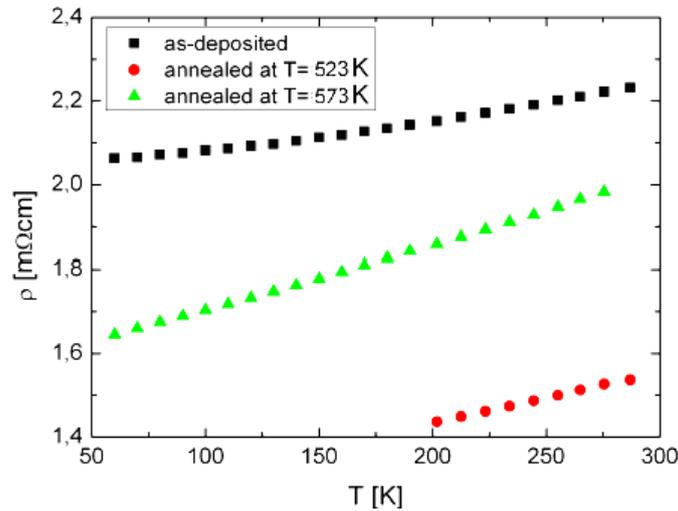


Figure 47 : Évolution de la résistivité électrique entre 65K et 287K des films $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ en fonction de la température de recuit.

On peut observer sur la Figure 48 que la mobilité des couches ayant subi un recuit augmente lorsque la température diminue. Cette dépendance en température est proportionnelle à $T^{-0.01}$ pour des températures de recuit de 523K et 573K. Cette valeur se situe entre $T^{-1.5}$ (conduction due aux phonons) et $T^{1.5}$ (conduction par les impuretés). On peut donc supposer que la conduction est due aux phonons et aux impuretés [Ref 83, Ref 84].

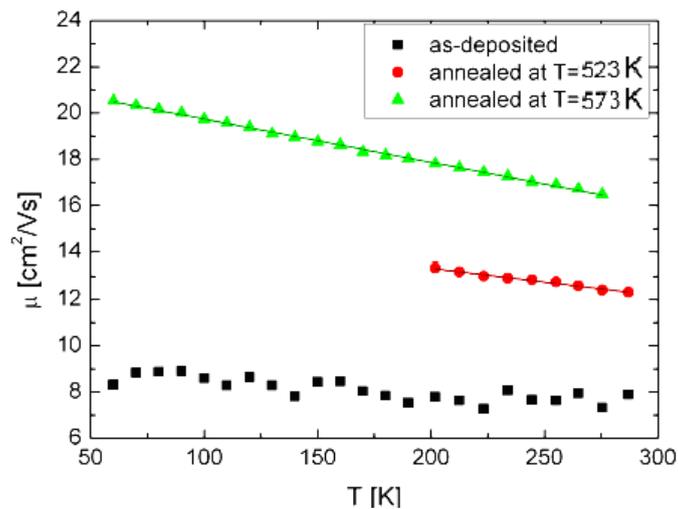


Figure 48 : Évolution de la mobilité des porteurs entre 65K et 287K des films $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ en fonction de la température de recuit.

III.4.2.2. Couches de type p

La concentration de porteurs de type p des couches $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ a été obtenue toujours grâce à la mesure de R_H .

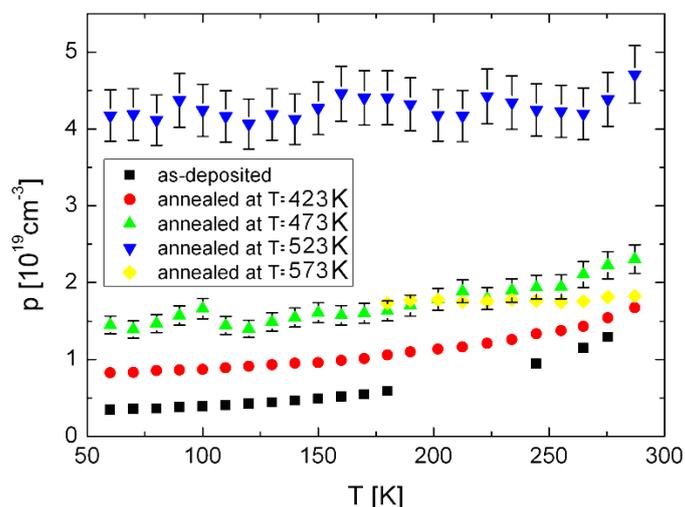


Figure 49 : Évolution de la concentration de porteurs entre 65K et 287K des films $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ en fonction de la température de recuit.

Les fluctuations observées sur la Figure 49 pour les recuits à 473K et 523K sont principalement dues à des problèmes de contact lors de la mesure et restent dans les erreurs de mesure. On peut observer également une augmentation de la densité de porteurs en fonction de la température pour les films recuits jusqu'à 473K. Ce comportement en fonction de la température peut s'expliquer par l'excitation thermique des porteurs de charges.

A 523K, la densité de porteurs semble constante en fonction de la température et pour 573K aucune variation n'est observable. Black et coll. [Ref 83] ont observé un comportement similaire sur un monocristal Bi_2Te_3 entre 150K et 500K.

La Figure 50 présente les mesures de résistivité en fonction de la température, pour différentes températures de recuit.

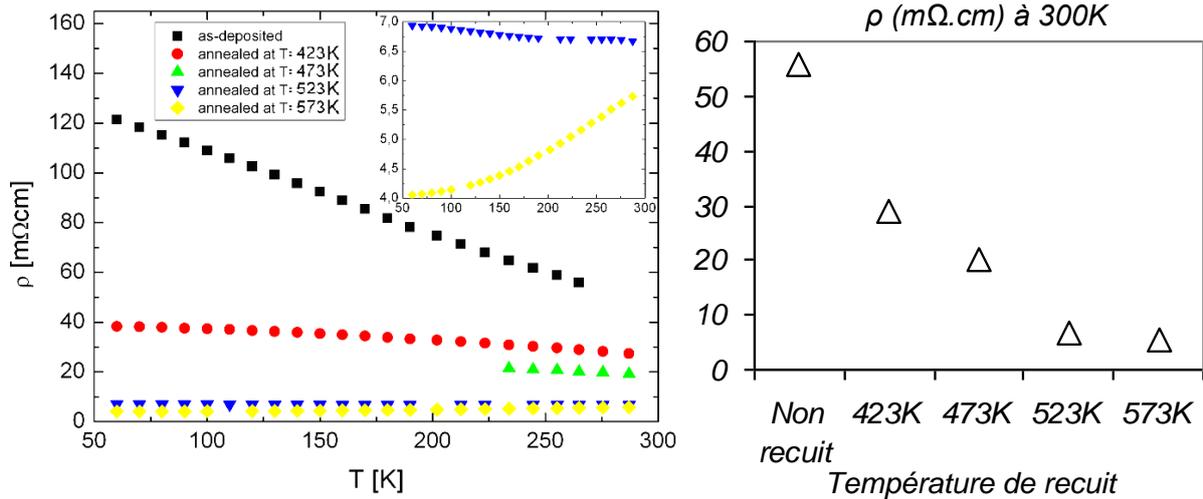


Figure 50 : Évolution de la résistivité électrique entre 65K et 287K des films $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ en fonction de la température de recuit.

On trouve, pour les films recuits jusque 473K, un comportement semi-conducteur avec la diminution de la résistivité en fonction de la température. En revanche, on peut observer un comportement totalement différent pour les films recuits à 573K pour lesquels on observe un comportement métallique.

Concernant la mobilité des porteurs, on peut observer sur la Figure 51, une diminution de la mobilité en fonction de la température pour quasiment toutes les températures de recuit. Seules les couches recuites à 523 K présentent des fluctuations dues au bruit pendant la mesure.

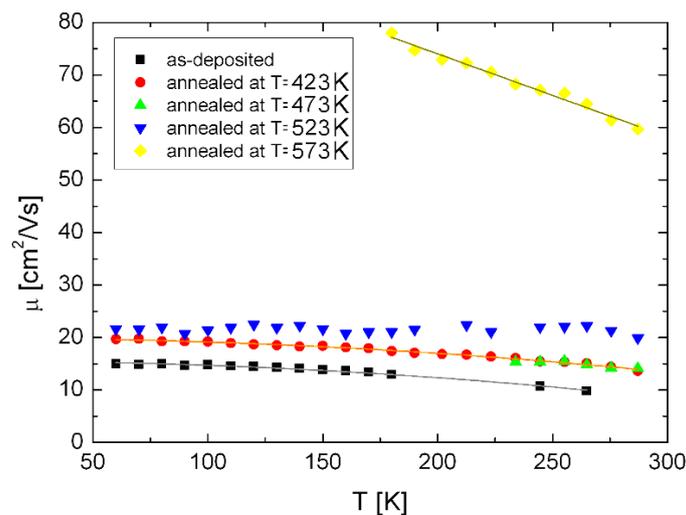


Figure 51 : Évolution de la mobilité des porteurs entre 65K et 287K des films $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ en fonction de la température de recuit .

Jusqu'à 473K, on peut observer une dépendance en température en $T^{-0,02}$ de la mobilité des porteurs. Là encore Black et coll. [Ref 83] définissent une conduction due aux phonons pour des coefficients compris entre $T^{-1,5}$ et $T^{-2,5}$ et une conduction par les impuretés (défauts d'antisite) pour un coefficient de $T^{1,5}$. Dans notre cas, et en accord avec Huang et coll. [Ref 84], on peut donc conclure que les couches non recuites, recuites à 423K et 473K présentent les deux modes de conduction. En ce qui concerne les couches recuites à 573K, il présente un coefficient de $T^{-1,1}$ qui se rapproche donc du mode de conduction par les phonons mais conserve tout de même les deux modes.

III.4.3. Perspectives : homogénéité des couches

Des mesures d'homogénéité ont été anticipées dans la préparation des échantillons, selon les schémas mentionnés dans la Figure 52. Une corrélation microstructures/propriétés électriques est actuellement en cours pour comprendre les différents résultats en termes de facteur de puissance (Figure 29) ou encore l'évolution du coefficient Seebeck des couches de type p. L'homogénéité en concentration et mobilité des porteurs ainsi qu'en conductivité électrique est mesurée pour des films non recuits et recuits à l'échelle de quelques microns. En parallèle, une analyse EDX en composition et des observations MEB-FEG et AFM seront effectuées.

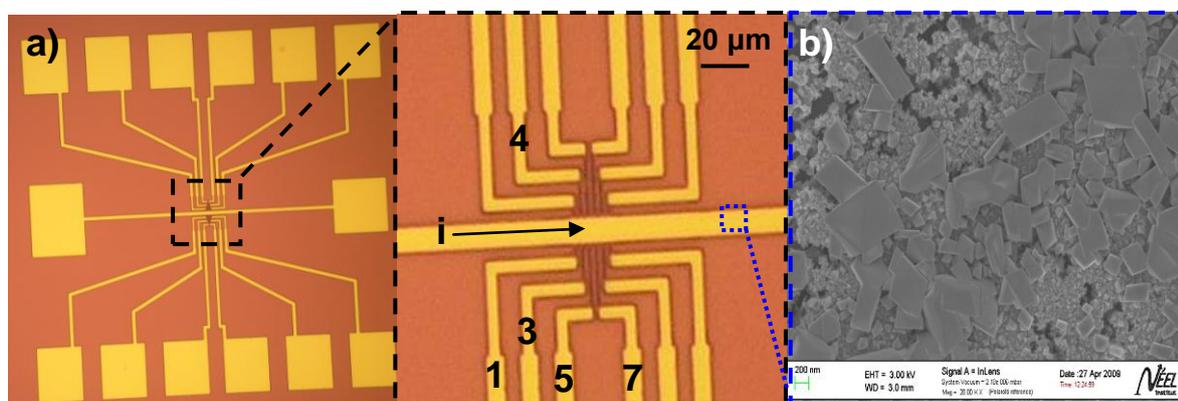


Figure 52 : a) Lithographie électronique réalisée pour la mesure de l'homogénéité en concentration, mobilité des porteurs et conductivité électrique d'un film $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. b) Image FEG d'un film $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ recuit à 523K sous argon.

Les premières mesures, pour $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, à l'échelle micrométrique permettent de révéler des inhomogénéités en résistivité électrique sur certaines zones (Figure 53) alors que la composition chimique ne semble pas varier et que la concentration de

porteurs reste homogène. Ces inhomogénéités diminuent avec la cristallisation des couches.

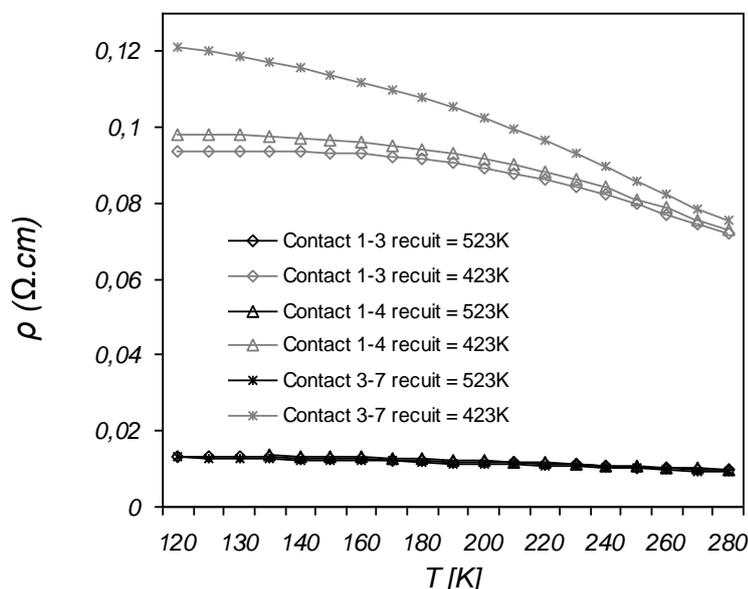


Figure 53 : Résistivité électrique en fonction de la température pour différentes zones d'un film et pour différentes températures de recuit.

De multiples mesures sont prévues sur ces couches, notamment sur des grains uniques de plusieurs microns résultant de la cristallisation des couches.

III.5. CARACTÉRISATION THERMIQUE

Comme expliqué dans le paragraphe II.2.3, la caractérisation thermique des couches minces reste encore à ce jour difficilement accessible malgré les récentes évolutions et diverses méthodes de mesure. La plus utilisée se trouve être la méthode 3ω . Ne maîtrisant pas cette technique, nous nous sommes tournés vers l'Institut Jean Lamour de Nancy par le biais de notre collaboration.

Nous avons préparé des échantillons de type n et de type p par pulvérisation magnétron en utilisant les conditions de dépôt identiques aux conditions précédentes à savoir 5W DC pour une distance cible-substrat de 55 mm et une pression d'argon de 0,5Pa. Ces échantillons, au nombre de huit, ont ensuite subi, pour 6 d'entre eux, des recuits de cristallisation sous argon avant d'être recouverts de 500 nm de SiO_2 comme spécifié par nos collaborateurs.

La Figure 55 présente les résultats de conductivité thermique ($\lambda = \lambda_l + \lambda_e$) obtenus pour des couches post dépôt et recuites à 473K, 523K et 573K.

Comme déjà expliqué, la conductivité thermique est liée d'une part à la conductivité électrique, au mouvement des porteurs de charge, et d'autre part à la structure même du matériau, la vibration des atomes. Dans un solide, les vibrations des atomes ne sont pas aléatoires et indépendantes les unes des autres, mais correspondent à des modes propres de vibration. Cette contribution sera plus importante dans un cristal, ordonné, que dans un verre, désordonné. Mathématiquement, la conductivité thermique λ peut donc s'écrire comme la somme de deux contributions :

$$\lambda = \lambda_l + \lambda_e$$

(II-41)

où λ_e est la contribution des porteurs de charge (électrons ou trous) et λ_l est la contribution des vibrations des atomes (phonons).

La contribution des porteurs de charge est liée à la résistivité électrique ρ du matériau par la relation de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = \frac{LT}{\rho}$$

(II-42)

où L est le Facteur de Lorentz ($2,45 \cdot 10^{E-8} \text{ V}^2\text{K}^2$).

Des différences de comportement de la conductivité thermique en fonction de la température de recuit sont observables entre les couches de type n et les couches de type p. La Figure 54 présente ces évolutions.

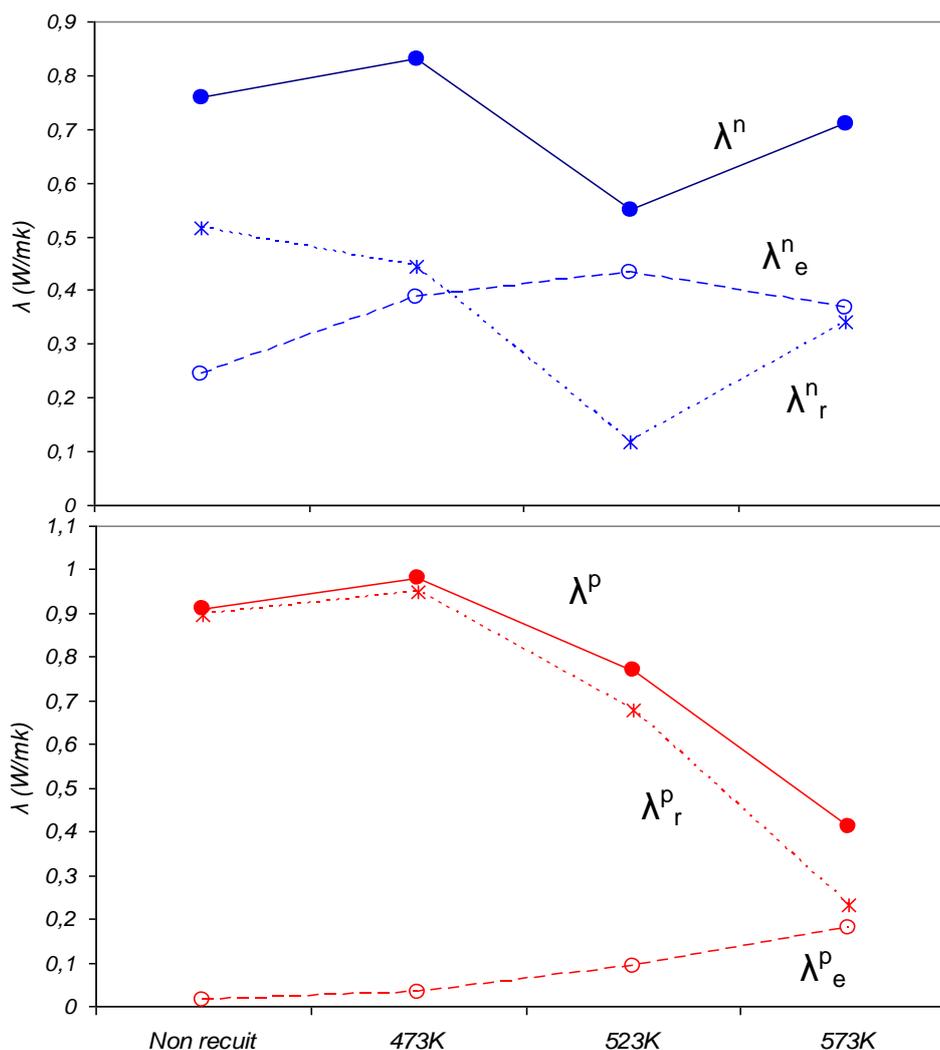


Figure 54 : Évolutions de la conductivité thermique totale λ , électronique λ_e et de réseau λ_r des couches n et p en fonction de la température de recuit.

On constate, sur la Figure 54, que la contribution du réseau gouverne la conductivité thermique globale pour le type p. En effet, les fortes résistivités électriques du type p conduisent, comme on le voit, à une contribution électronique faible.

L'augmentation de λ_e^p est due à l'évaporation du tellure responsable de l'augmentation de la densité de porteurs et à la cristallisation des couches entraînant l'augmentation de la mobilité des porteurs.

Entre 473K et 573K, on observe une diminution de λ_r^p qui peut être corrélée à une modification microstructurale des couches de type p résultant de la cristallisation des couches.

En revanche, ces effets sont beaucoup moins nets dans le cas de couches de type n du fait de leurs plus faibles résistivités électriques.

Il est difficile de tirer des conclusions de ces évolutions, de nouvelles mesures de conductivité thermique sur des couches de type n devraient permettre de mieux comprendre ces variations.

La Figure 55 présente l'influence de la cristallisation des couches sur la baisse de la conductivité thermique globale.

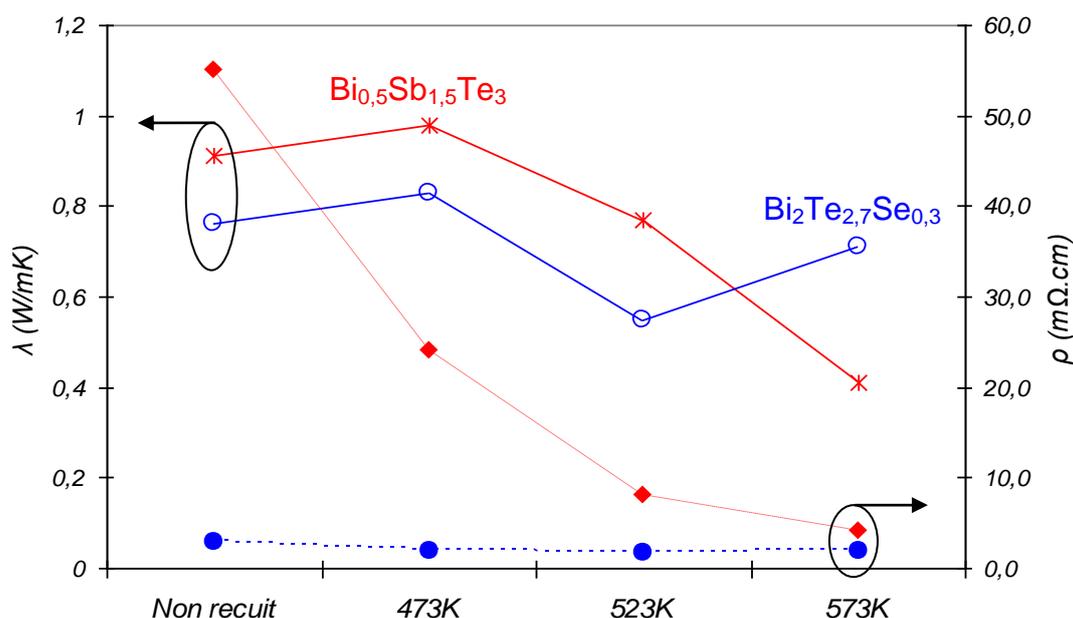


Figure 55 : Évolution de la conductivité thermique et de la résistivité électrique des couches n et p en fonction de la température de recuit.

III.6. CALCUL DU ZT DES COUCHES DE TYPE N ET P

Les caractérisations du coefficient Seebeck effectuées à température ambiante ainsi que les mesures de résistivité électrique et les mesures de conductivité thermique ont permis de calculer les facteurs de mérite adimensionnel ZT des couches n et p à température ambiante (Figure 56).

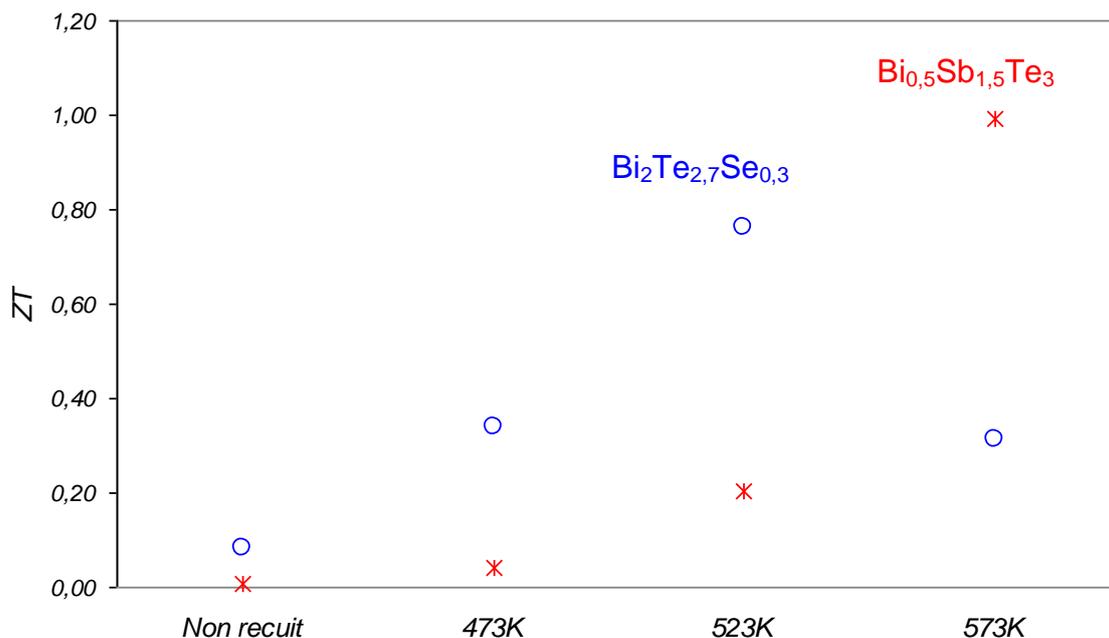


Figure 56 : Évolution du facteur de mérite adimensionnel ZT pour les couches de type n et p en fonction des températures de recuit.

Nous pouvons observer un ZT de 0,99 pour les couches de type p recuites à 573K, et de 0,76 pour les couches de type n recuites à 523K. Ces valeurs sont comparables aux valeurs présentées dans la bibliographie (Figure 16). Toutefois, bien que très intéressantes, ces valeurs de ZT sont principalement dues aux faibles conductivités thermiques. En effet, les résistivités électriques de nos couches restent fortes avec $0,8\text{m}\Omega.\text{cm}$ pour les couches de type n et $3,7\text{m}\Omega.\text{cm}$ pour les couches de type p. Une diminution de ces résistivité, permettrait, dans l'hypothèse de conservation des coefficients Seebeck et de la conductivité thermique, d'augmenter les ZT des couches.

VI. CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

Dans le cadre de la collaboration avec Schneider-Electric, nous nous sommes intéressés aux matériaux présentant les meilleures performances thermoélectriques aux températures voisines de la température ambiante : la composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$

pour le type p et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ pour le type n ont ainsi été choisies. Ces deux compositions ont ensuite été présentées.

La pulvérisation cathodique magnétron a été utilisée pour l'élaboration des couches minces. L'optimisation des conditions de dépôt a permis de réaliser des couches de type n et p de bonne qualité. L'analyse en composition des couches élaborées a montré de faibles variations quelles que soient les conditions de dépôt utilisées. En revanche, les propriétés thermoélectriques des couches post-dépôt ne permettent pas l'utilisation de celles-ci dans de possibles applications, du fait de trop faibles performances. Des traitements thermiques de recuit ont alors été effectués. Ces recuits de cristallisation ont permis d'améliorer les coefficients Seebeck des couches, passant de $-79\mu\text{V/K}$ à $-198\mu\text{V/K}$ pour les couches de type n ayant subi un traitement thermique à 533K, et de $+108\mu\text{V/K}$ à $+254\mu\text{V/K}$ pour les couches de type p avec un recuit à 548K. Les résistivités électriques se sont vues, elles aussi, améliorées passant de $3\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à $0.8\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ pour les couches de type n et de $55\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à $3.7\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ pour les couches de type p. Ces recuits ont également une influence plus ou moins marquée sur les conductivités thermiques globales des couches, même si cette dernière est principalement gouvernée par la conductivité thermique de réseau et plus particulièrement pour le type p. Les recuits de cristallisation ne font pas qu'améliorer les performances thermoélectriques. En effet, nous avons pu constater des pertes de tellure et de sélénium qui entraînent des variations de coefficient Seebeck, de résistivité électrique, de mobilité et du nombre de porteurs. Ces pertes d'éléments conduisent à la création de défauts perturbant les performances thermoélectriques en modifiant les compositions des couches. Il est clair que la composition des couches joue un rôle prépondérant sur les propriétés thermoélectriques. Cependant, des mesures à plus faible échelle nous semblent nécessaires pour interpréter les différences des propriétés de transport obtenues. Les premières investigations ont d'ailleurs montré certaines inhomogénéités à l'échelle du micron.

L'ensemble des mesures des différentes grandeurs ρ , S , λ a enfin permis d'obtenir des ZT de 0,99 et 0,76 respectivement pour les deux types de couches p et n.

Bien que les résistivités électriques de nos couches soient supérieures à celles de la littérature, des valeurs de ZT intéressantes sont obtenues grâce aux faibles conductivités thermiques mesurées. La réduction de la résistivité électrique devrait alors permettre d'augmenter encore les valeurs de ZT. Toutefois, nos valeurs de ZT sont très intéressantes pour des couches minces et laissent entrevoir des perspectives d'applications intéressantes.

VII. BIBLIOGRAPHIE

- Ref 35** **A.F. Ioffe, S.V. Airepetyants, A.V. Ioffe, N.V. Kolomoets, L.S. Stil'bans, Dokl. Akad. Nauk.**
 On an Increasing of Efficiency of Semiconductor Thermocouples.
 SSSR, 106, (1956), p 981.
- Ref 36** **S.V. Airapetyants, B.A. Efimova, T.S. Stavitskaya, L.S. Stil'bans, L.M. Sysoeva.**
 Thermoelectric Properties and the Nature of Bonds in the System $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Sb}_2\text{Te}_3$.
 Zh. Tekh. Fiz., 27, (1957), p 2167.
- Ref 37.** **F.D. Rosi, B. Abeles, R.V. Jensen.**
 Materials for thermoelectric refrigeration.
 J. Phys. Chem. Solids, 10, (1959), p 191.
- Ref 38 :** **G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid.**
 Thermoelectrics : Basic principles and new materials development.
 Springer Verlag, New York (2001)
- Ref 39** **U. Birkholz.**
 Investigation of the Intermetallic Compound Bi_2Te_3 and the Solid Solutions $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ as the Materials for the Semiconducting Thermoelements.
 Z. Naturforsch, A13, (1958), p 780.
- Ref 40.** **H.J. Goldsmid.**
 Recent Studies of Bismuth Telluride and Its Alloys.
 J. Appl. Phys., 32, (1961), p 2198.
- Ref 41.** **C.H. Champness, W.B. Muir, P.T. Chiang.**
 Thermoelectric Properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ alloys.
 Can. J. Phys., 45, (1967), p 3611.
- Ref 42.** **O. Yamashita, S. Tomiyoshi.**
 High performance n-type bismuth telluride with highly stable thermoelectric figure of merit.
 J. Appl. Phys., 95, (2004), p 161.
- Ref 43** **U. Ghoshal, S. Ghoshal, C. McDowell, L. Shi, S. Cordes, M. Farinelli.**
 Enhanced thermoelectric cooling at cold junction interfaces.
 Appl. Phys. Lett., 80, (2002), p 3006.

- Ref 44 R. Venkatasubramanian, E. Silvola, T. Colpitts, B. O'Quinn.**
Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit.
Nature 413, (2001), p 597.
- Ref 45 W.M. Yim, F.D. Rosi.**
Compound tellurides and their alloys for peltier cooling—A review.
Solid State Electron 15, (1972), p 1121.
- Ref 46 C. Drasar , A. Hovorkova, P. Lostak, S. Ballikaya, C.-P. Li, C. Uher.**
Figure of Merit of $(\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ Single Crystals.
J. Elect. Mater., 39, (2010), p 1760.
- Ref 47 R.W.G. Wyckoff.**
Crystal Structures vol 2
Acta Cryst., 19, (1965), p 490.
- Ref 48 Y. Feutelaisa, B. Legendrea, N. Rodierb, V. Agafonov.**
A study of the phases in the bismuth - tellurium system.
Materials Research Bulletin, 28, (1993), p 591.
- Ref 49 J.R. Drabble, C.L Goodman.**
Chemical bonding in bismuth telluride.
J. Phys. Chem. Solids, 5, (1958), p 142.
- Ref 50 J.O. Jenkins, J.A. Rayne, R.W. Ure.**
Elastic Moduli and Phonon Properties of Bi_2Te_3 .
Phys. Rev., B5, (1972), p 3171.
- Ref 51 T. Thonhausser, G.S. Jeon, G.D. Mahan.**
Stress-induced defects in Sb_2Te_3 .
Phys. Rev., B68, (2003), p 205.
- Ref 52 W.B. Pearson.**
A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys.
Pergamon Press, New York (1958).
- Ref 53 X-Ray Powder Data**, International Centre for Diffraction Data, n°15-874 (1995).
- Ref 54 X-Ray Powder Data**, International Centre for Diffraction Data, n°33-0214 (1995).

- Ref 55** **X-Ray Powder Data**, International Centre for Diffraction Data, n°49-1713 (1995).
- Ref 56** **X-Ray Powder Data**, International Centre for Diffraction Data, n°50-0954 (1995).
- Ref 57** **JP. Carmo, LM. Goncalves, J.H. Correia.**
Improved p- and n-type thin-film microstructures for thermoelectricity.
Elect.Lett., 45, (2009), p 803 .
- Ref 58** **M. Takashiri, K. Miyazaki, S.Tanaka, J. Kurosaki, D. Nagai, H. Tsukamoto.**
Effect of grain size on thermoelectric properties of n-type nanocrystalline bismuth-telluride based thin films.
J. Appl. Phys, 104, (2008), p 084302.
- Ref 59** **M. Takashiri, K. Miyazaki, H. Tsukamoto.**
Structural and thermoelectric properties of fine-grained $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ thin films with preferred orientation deposited by flash evaporation method.
Thin Solid films, 516, (2008), p 6336.
- Ref 60** **K. Bertram, M. Stordeur, F.Heyroth, H.S. Leipner.**
Dynamic in situ observations of electrical and structural changes in thin thermoelectric $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ films.
J. Appl. Phys., 106, (2009), p 1.
- Ref 61** **D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J-M. Lecuire.**
Pulsed electrodeposition of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thermoelectric thin films.
J. Appl. Electrochem., 36, (2006), p 449.
- Ref 62** **V. Richoux, S. Diliberto.**
Pulsed electroplating: a derivate form of electrodeposition for the improvement of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin films.
J. Electron. Mater., (2010), acceptée.
- Ref 63** **J.-L. Pouchou.**
X-Ray microanalysis of stratified specimens.
Analytica Chimica Acta, 283, (1993), p 81.
- Ref 64** **D.M. Lee, C.H. Lim, D.C. Cho, Y.S. Lee, C.H. Lee.**
Effects of annealing on the thermoelectric and microstructural properties of deformed n-type Bi_2Te_3 -based compounds.
J. Electron. Mater., 35, (2006), p 360.

- Ref 65 S.H. Li, H.M.A. Soliman, J. Zhou, M.S. Toprak, M. Muhammed, D. Platzek, P. Ziolkowski, E. Müller.**
Effects of annealing and doping on nanostructured bismuth telluride thick films.
Chem. Mater., 20, (2008), p 4403.
- Ref 66 J. Seo, K. Park, D. Lee, C. Lee.**
Microstructure and Thermoelectric Properties of P-Type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ compounds Fabricated by Hot Pressing and Hot Extrusion.
Scripta Mater., 38, (1998), p 477.
- Ref 67 K. Nakamura, K. Morikawa, H. Owada, K. Miura, K. Ogawa, I. A. Nishida.**
Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics (ed., K. Matsunra), p. 110, International Thermoelectric Society, Yokohama, Japan (1993).
- Ref 68 G. Bardi, M. U Cafaro, V. D. Gianfreda, V. Piacente.**
Vaporization study of solid bismuth selenide (Bi_2Se_3).
High Temp. Sci., 16, (1983), p 377.
- Ref 69 S. Jeon, M. Oh, H. Jeon, S. Hyun, H. Lee.**
Effects of post-annealing on thermoelectric properties of bismuth–tellurium thin films deposited by co-sputtering.
Microelectronic Engineering, Available online (2010).
- Ref 70 S. K. Lee, T. S. Oh, D. B. Hyun, C. W. Hwang.**
Thermoelectric Properties of the 0.05 wt. % SbI_3 -Doped n-Type $\text{Bi}(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ Alloy Fabricated by the Hot Pressing Method.
Metals and Materials, Vol. 6, (2000), p 67.
- Ref 71 X. Duan, Y. Jiang.**
Annealing effects on the structural and electrical transport properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ thin films deposited by flash evaporation.
Appl. Surf. Sci., 256, (2010), p 7365.
- Ref 72 H-J. Kim, H-C. Kim, D-B. Hyun, T-S. Oh.**
Thermoelectric Properties of p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ Alloys Fabricated by the Hot Pressing Method.
Metals and Materials, Vol. 4, (1998), p 75.

- Ref 73 O. Yamashita, K. Satou, H. Odahara, S. Tomiyoshi.**
Dependence of thermal conductivity on electrical resistivity in Bismuth-Tellurides.
J. Phys.Chem. Solids, 66, (2005), p 1287.
- Ref 74 M. R. LaChance and E. E. Gardner.**
Thermoelectric properties of the Bi_2Te_3 --- Bi_3Se_3 isomorphous compound system.
Adv. Energy Conversion, 1, (1961), p 133.
- Ref 75 W. M. Yim and E D. Rosi.**
Compound tellurides and their alloys for peltier cooling—A review.
J. Solid State Electronics, 15, (1972), p 1121.
- Ref 76 J. Horak, K. Cermak, L. Koudelka.**
Energy formation of antisite defects in doped Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 crystals.
J. Phys. Chem. Solids, 47, (1986), p 805.
- Ref 77 E. Koukharenko, N. Frety, V. G. Shepelevich, J. C. Tedenac.**
Microstructure and Thermoelectric Properties of Thin Foils of Bismuth Telluride Alloys.
J. Alloys Compd., 299, (2000), p 254.
- Ref 78 F.D. Rosi.**
Thermoelectricity and Thermoelectric Power Generation.
Solid State Electronics, 11, (1968), p 833.
- Ref 79 L. D. Zhao, B.-P. Zhang, W. S. Liu, H. L. Uhang, J.-F. Li.**
Effects of annealing on electrical properties of n-type Bi_2Te_3 fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering.
J. Alloy.Comp. 467, (2009), p 91.
- Ref 80 G. Kavei, M. A. Karami.**
Fabrication and characterization of the p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ thermoelectric crystals prepared via zone melting.
Bull. Mater. Sci., 29, (2006), p 659.
- Ref 81 C.N. Liao, T.H. She.**
Preparation of bismuth telluride thin films through interfacial reaction.
Thin Solid Films, 515, (2007), p 8059.

- Ref 82 D.-H. Kim and G.-H. Lee.**
Effect of rapid thermal annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown by co-sputtering.
Mater. Sci. Eng., B 131, (2006), p 106.
- Ref 83 J. Black, E. M. Conwell, L. Seigle and C. W. Spencer.**
Electrical and optical properties of some $M_2^{V-B} N_3^{VI-B}$ semiconductors.
J. Phys. Chem. Solids, 2, (1957), p 240.
- Ref 84 B. Huang, C. Lawrence, A. Gross, G.-S. Hwang, N. Ghafouri, S.-W. Lee, H.Kim, C.-P. Li, C. Uher, K. Najafi, M. Kaviany.**
Low-temperature characterization and micro patterning of co-evaporated Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 Films.
J. Appl. Phys., 104, (2008), p 113710
- Ref 85 S. Cho, Y. Kim and J. B. Ketterson.**
Structural and thermoelectric properties in $(Sb_{1-x}Bi_x)_2Te_3$ thin films.
Appl. Phys. A, 79, (2004), p 1729.

CHAPITRE III : RÉALISATION ET CARACTÉRISATION DE MODULES

THERMOÉLECTRIQUES EN COUCHES MINCES - 95 -

I. LES DISPOSITIFS THERMOÉLECTRIQUES	- 96 -
I.1. LES MICROGÉNÉRATEURS THERMOÉLECTRIQUES	- 96 -
I.1.1. <i>Géométrie perpendiculaire</i>	- 96 -
I.1.2. <i>Géométrie planaire</i>	- 98 -
I.2. LES MICROREFROIDISSEURS THERMOÉLECTRIQUES	- 99 -
I.3. LES CAPTEURS THERMOÉLECTRIQUES.....	- 102 -
II. LES SYSTÈMES RÉALISÉS.....	- 104 -
II.1. DISPOSITIFS DANS LE PLAN : GÉOMÉTRIE PLANAIRE	- 104 -
II.1.1. <i>Fonction génération</i>	- 104 -
II.1.2. <i>Fonction capteur</i>	- 114 -
II.2. DISPOSITIFS HORS DU PLAN : GÉOMÉTRIE PERPENDICULAIRE.....	- 117 -
III. MESURES DE RÉSISTANCES DE CONTACT.....	- 120 -
III.1. MÉTHODE : TLM (TRANSMISSION LINE MODEL).....	- 120 -
III.1.1. <i>Mesures TLM effectuées</i>	- 124 -
III.1.2. <i>Observations</i>	- 128 -
III.1.2.1. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ /titane.....	- 128 -
III.1.2.2. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ /bismuth-étain.....	- 129 -
III.1.2.3. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ /aluminium	- 130 -
IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE III	- 131 -
V. BIBLIOGRAPHIE.....	- 133 -

CHAPITRE III :

RÉALISATION ET CARACTÉRISATION DE MODULES THERMOÉLECTRIQUES EN COUCHES MINCES

Le chapitre précédent a présenté l'optimisation des propriétés thermoélectriques des couches $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$. Les excellents résultats obtenus permettent d'envisager l'utilisation de ces couches dans des systèmes thermoélectriques.

Nous nous intéresserons donc dans ce chapitre à la mise en œuvre et aux tests de systèmes simples. Nous verrons également que les propriétés thermoélectriques des matériaux ne suffisent pas pour rendre un système performant. Comme le montrent les travaux de da Silva et Kaviany [Ref 86], les contacts électriques, thermiques ou encore les interfaces entre les matériaux sont des points importants dans la réalisation des systèmes. Une étude qualitative sera présentée sur l'amélioration des résistances de contact électrique dans le cas de nos modules.

I. LES DISPOSITIFS THERMOÉLECTRIQUES

Depuis peu, la déclinaison d'un matériau sous différentes formes a permis de concevoir des dispositifs de technologie variée et de plus en plus complexe. Le tellure de bismuth (Bi_2Te_3) est le premier matériau intégré dans des composants thermoélectriques, notamment grâce à ses performances à température ambiante. Ainsi, la majorité des dispositifs thermoélectriques développés à ce jour est toujours à base de cet alliage que l'on trouve décliné surtout sous forme massive. Nous nous concentrerons plus particulièrement sur les microdispositifs (microgénérateurs, microrefroidisseurs) contenant les compositions $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et/ou $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$. Nous distinguerons deux géométries possibles : une première géométrie perpendiculaire où le flux de chaleur est perpendiculaire au substrat et une géométrie planaire où le flux de chaleur est parallèle au substrat.

I.1. LES MICROGÉNÉRATEURS THERMOÉLECTRIQUES

Les microgénérateurs thermoélectriques, qu'ils soient de géométrie perpendiculaire (paragraphe I.1.1.) ou planaire (paragraphe I.1.2.), sont de potentielles nouvelles sources d'énergie pour l'électronique portable. L'application la plus connue en microgénération thermoélectrique est certainement la montre Thermatron de la société Bulova, créée en 1980. Mais ces microgénérateurs, hier, intégrés dans les montres peuvent être adaptés, demain, dans d'autres équipements portables. L'alimentation de cartes électroniques nécessitant de faibles puissances ou encore l'utilisation des puces RFID (IDentification par Radio Fréquence) permettant une communication à distance dans des systèmes autonomes et isolés sont des applications possibles de la microgénération thermoélectrique. La présence d'une différence de température dans un environnement et au voisinage des microgénérateurs est bien entendu nécessaire.

I.1.1. Géométrie perpendiculaire

Les dispositifs Micropelt[®] symbolisent la miniaturisation de la thermoélectricité. L'idée est d'élaborer par une technique de pulvérisation cathodique les matériaux de type n Bi_2Te_3 (épaisseur $25\mu\text{m}$) sur un substrat silicium, et ceux du type p Bi_2Te_3 (épaisseur $25\mu\text{m}$) sur un deuxième substrat. Les puces sont ensuite découpées séparément puis collées [Ref 87]. La Figure 57 présente l'architecture, de géométrie perpendiculaire, des dispositifs Micropelt[®].

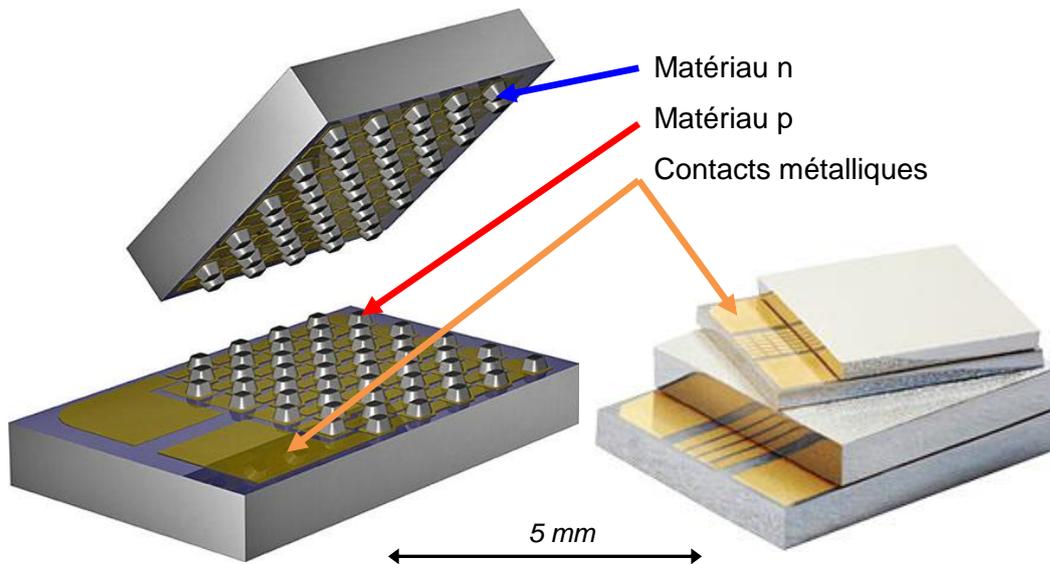


Figure 57 : Générateur thermoélectrique Micropelt®.

En mode génération de puissance, une tension d'environ 1,5V et une puissance de 1mW sont obtenues pour une différence de température de 15K avec 450 jonctions. Bien que la taille de ce générateur soit petite, les épaisseurs des matériaux de type n et p étant de plusieurs micromètres, on reste dans le domaine des dispositifs massifs.

Le JPL (Jet Propulsion Laboratory) en Californie a développé quant à lui un module thermoélectrique à base de 63 jonctions $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ [Ref 88]. Les dimensions du dispositif sont de $2,9\text{mm}^2$ pour une épaisseur de motifs de $20\mu\text{m}$ reliés entre eux électriquement par des connections métalliques en or ou en titane.

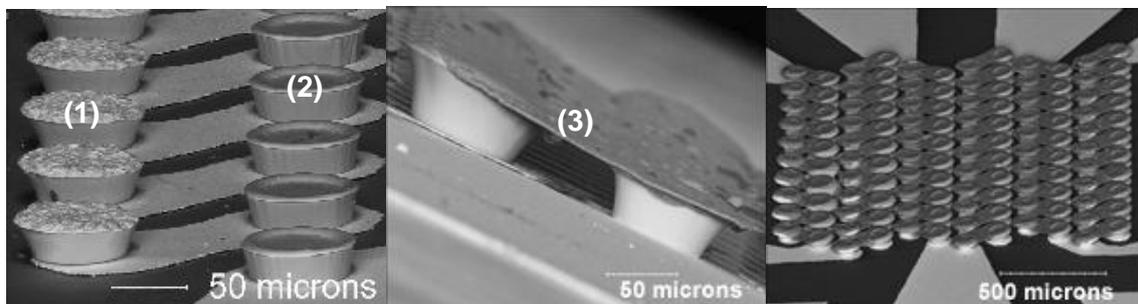


Figure 58 : Module du JPL à base de 63 jonctions Bi_2Te_3 (1)/ $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (2) et ses contacts métalliques (3).

En mode générateur de puissance, ce dispositif permet d'obtenir une puissance de $1\mu\text{W}$ générée pour une différence de température de $1,25\text{K}$.

1.1.2. Géométrie plane

Toujours dans le but de réduire la taille des dispositifs tout en conservant les performances thermoélectriques, en 2000, Kim [Ref 89] présente un générateur thermoélectrique plane réalisé avec des couches de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$.

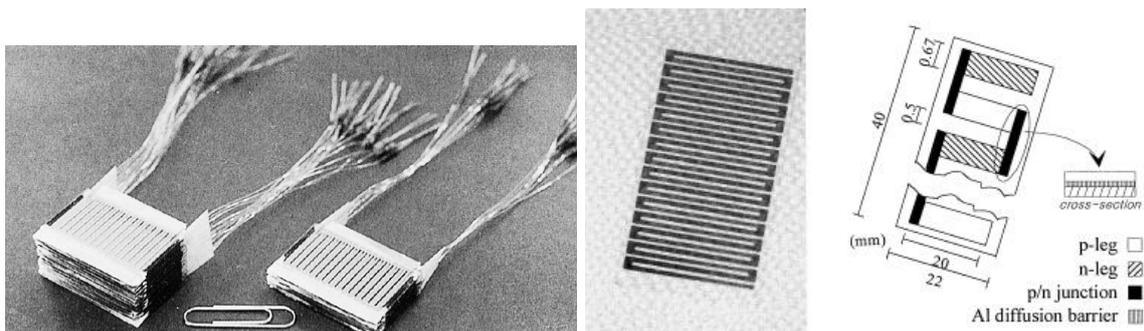


Figure 59 : Générateur thermoélectrique de Kim [Ref 89] réalisé avec des couches $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$

Quinze jonctions n-p sont déposées sur un substrat de verre suivant l'architecture présentée dans la Figure 59. La mise en série ou parallèle de 20 substrats permet d'obtenir des générations de courant respectives de $1\mu\text{A/K}$ et $0,1\text{mA/K}$ pour une tension de 100mV/K et 5mV/K .

En 2007, Takashiri et coll. [Ref 90] s'intéressent à l'architecture utilisée par Kim avec 7 jonctions n-p (Figure 60).

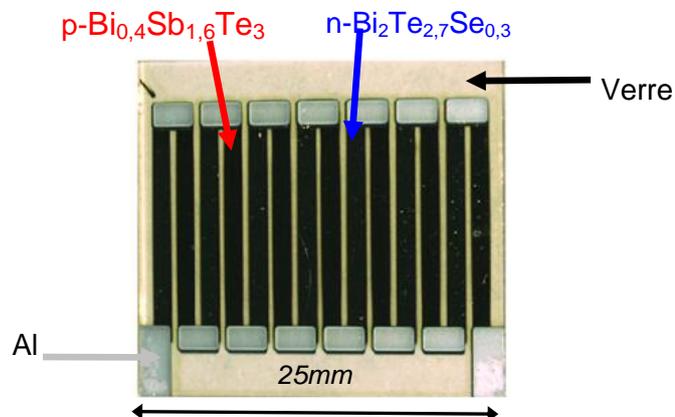


Figure 60 : Générateur thermoélectrique de Takashiri et coll. [Ref 90]

Une tension de sortie maximale de 83,3mV, pour une différence de température de 30K, générant 0,21 μ W (estimée) a été mesurée pour un module recuit à 523K. Les valeurs des coefficients de transport des couches n-Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} et p-Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te₃ sont très proches de nos valeurs présentées dans le chapitre précédent. Ces couches n et p présentent respectivement un coefficient Seebeck de -179,3 μ V/K et 254,4 μ V/K et une résistivité électrique de 1,5m Ω .cm et 4,1m Ω .cm. La résistance interne du module de 8,5K Ω se compose d'une contribution des matériaux à hauteur de 5,5K Ω et d'une contribution parasite de 3K Ω . Bien que cette contribution parasite ne soit pas identifiée par Takashiri, les résistances de contact semblent être une explication possible comme nous le verrons plus loin.

En 2010, Carmo et coll. [Ref 91] réalisent un générateur thermoélectrique planaire sur un substrat souple de polyimide (Kapton®). A nouveau, les matériaux thermoélectriques utilisés sont de type n-Bi₂Te₃ et p-Sb₂Te₃ associés à des contacts en aluminium. Pour ce générateur, la différence de température est radiale.

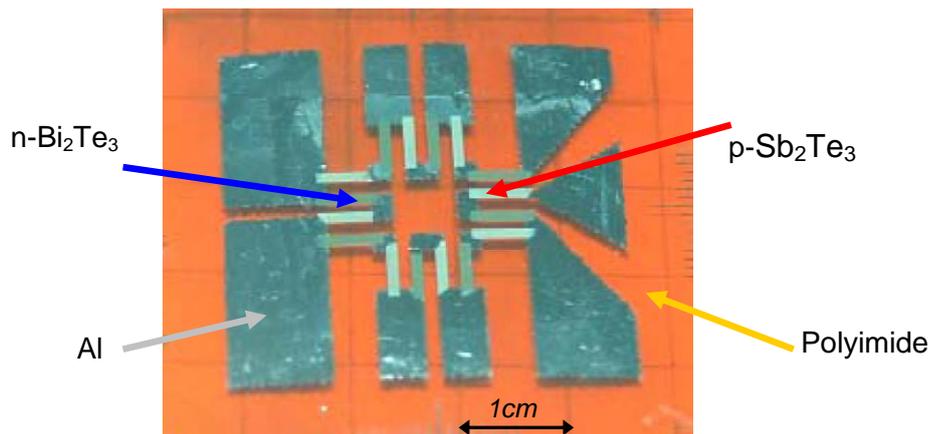


Figure 61 : Générateur thermoélectrique souple de Carmo et coll. [Ref 91]

Même si aucune valeur de tension ni de puissance ne sont dévoilées, la souplesse de ce générateur thermoélectrique ouvre une voie vers l'intégration des systèmes thermoélectriques souples.

I.2. LES MICROREFROIDISSEURS THERMOÉLECTRIQUES

La génération thermoélectrique n'est pas la seule possibilité d'application. En effet, la réfrigération thermoélectrique reste la première utilisation et exploitation commerciale avec les modules à effet Peltier classiques (Figure 62). On retrouve leur utilisation

dans de nombreux domaines comme par exemple dans le médical, avec le refroidissement des solutions dans les laboratoires d'analyses biologiques et médicales ou encore dans le système de refroidissement des conteneurs utilisés pour le transport d'organes à transplanter.

Mais la miniaturisation des refroidisseurs thermoélectriques permet désormais de refroidir des zones de plus en plus restreintes à des vitesses et des précisions de contrôle thermique de plus en plus précises.

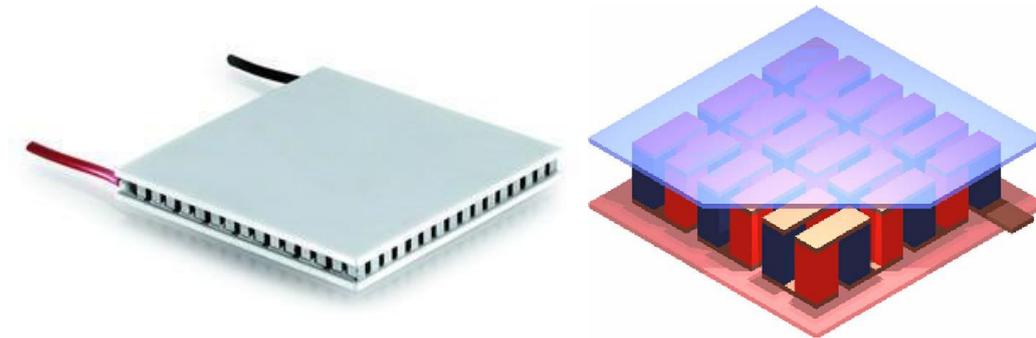


Figure 62 : Modules à effet Peltier commercial

Bien qu'il n'existe pas encore, à notre connaissance, de refroidisseur thermoélectrique à base de couches $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, certains ont réalisé des refroidisseurs à base de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 .

De nouveau, la société Micropelt[®] se distingue avec un microréfrigérateur thermoélectrique. Par une technique de pulvérisation cathodique, les matériaux à base de Bi_2Te_3 de type n (épaisseur $25\mu\text{m}$) sont élaborés sur un substrat silicium. Ceux du type p (épaisseur $25\mu\text{m}$) sont déposés sur un deuxième substrat avant collage.

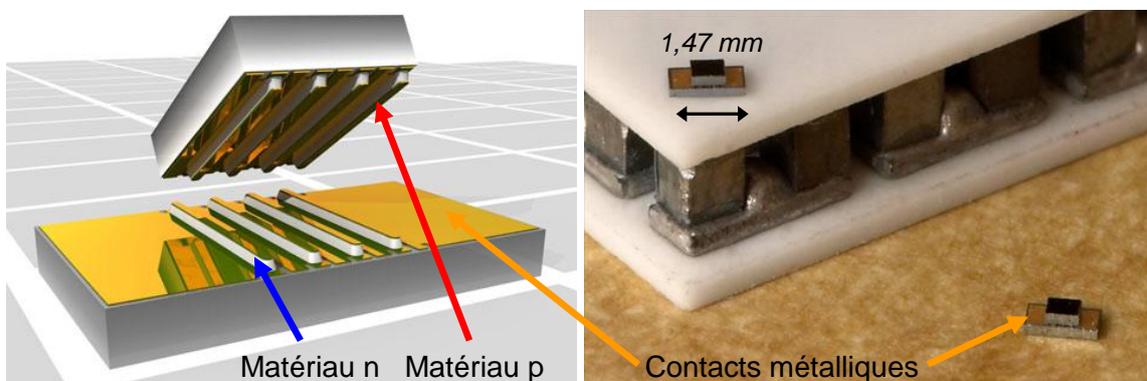


Figure 63 : Microréfrigérateur thermoélectrique Micropelt[®]

Ce microrefroidisseur présente une puissance de refroidissement de 0,3W pour une différence de température de 20K.

Goncalves et coll. en 2006 [Ref 92] et Huang et coll. en 2008 [Ref 93] présentent également des dispositifs microrefroidisseurs à base de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 .

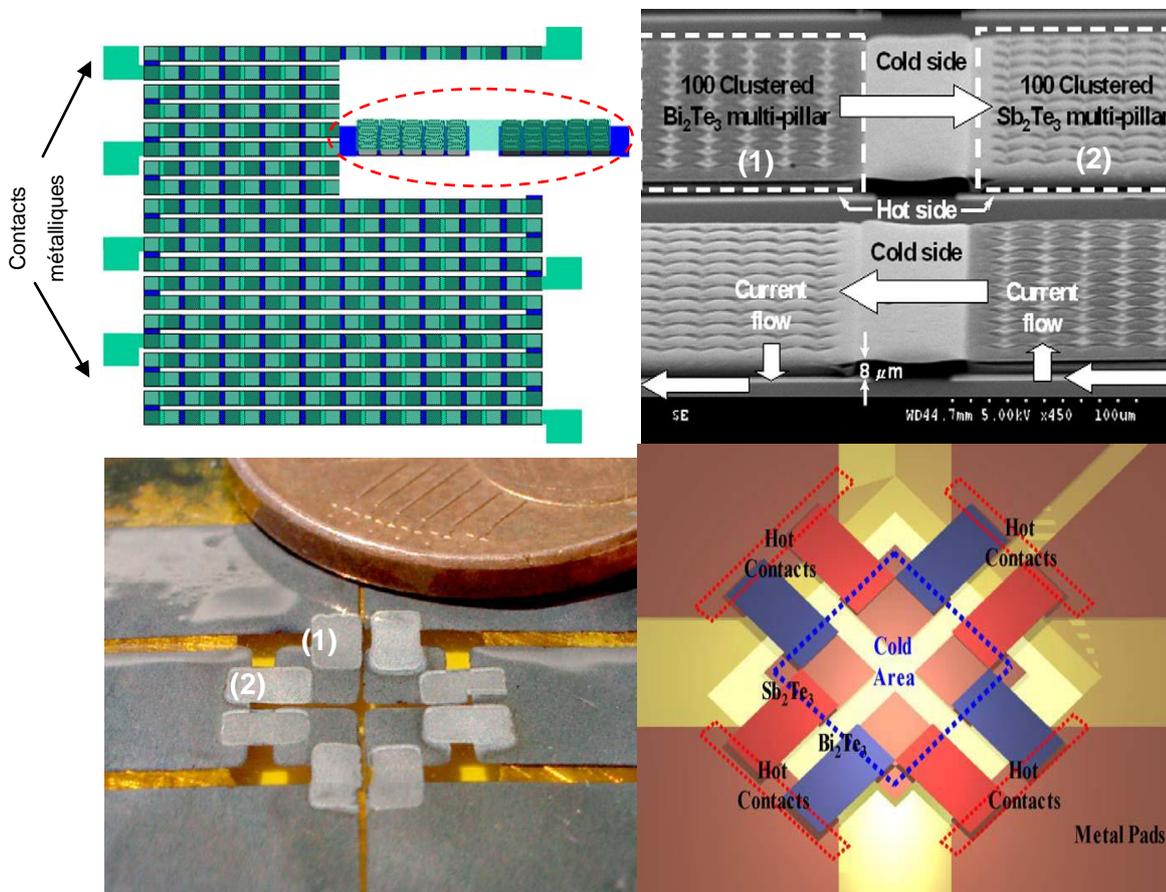


Figure 64 : Refroidisseurs thermoélectrique de Huang et coll. (Haut) [Ref 93] et Goncalves et coll. (Bas) [Ref 92] à base de Bi_2Te_3 (1) et Sb_2Te_3 (2).

L'architecture de Huang et coll. permet de créer une différence de température de 1,2K sous 200mA pour des épaisseurs de 8 μm . Quant à Goncalves et coll., ils obtiennent une différence de température de 2K pour des films de 2,3 μm d'épaisseur.

En 2009, Chowdhury et coll. [Ref 94] présentent le premier microréfrigérateur thermoélectrique intégré pour refroidir un microprocesseur. Ce microrefroidisseur permet de refroidir précisément la région du microprocesseur qui présente un maximum de dégagement thermique de 1250W.cm⁻² (Figure 65). D'une dimension

de 3,5mm x 3,5mm, ce microrefroidisseur thermoélectrique est constitué de superréseaux $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ pour le matériau de type p, et $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2,83}\text{Se}_{0,17}$ pour le matériau de type n, et permet d'abaisser la température de 15K au centre du microprocesseur.

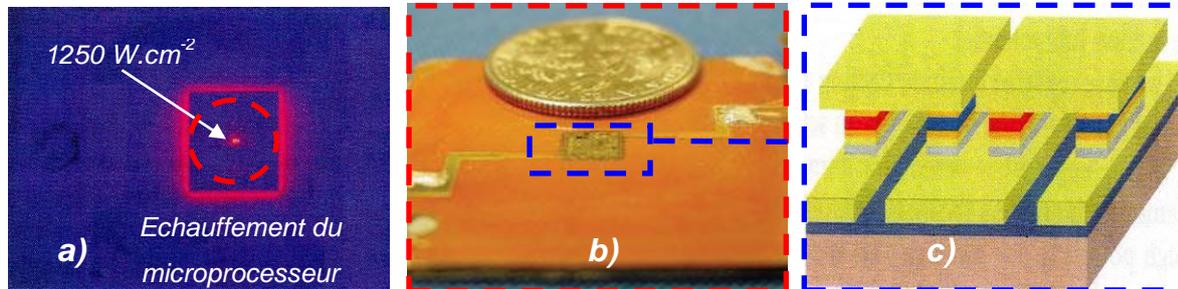


Figure 65 : Intégration d'un microréfrigérateur thermoélectrique sur un microprocesseur. a) Détermination des points chauds du microprocesseur, b) Microréfrigérateur, c) Structure superréseaux du microréfrigérateur.

Tous ces dispositifs montrent les possibilités de la miniaturisation en réfrigération thermoélectrique pour l'intégration de systèmes dans des espaces restreints.

1.3. LES CAPTEURS THERMOÉLECTRIQUES

La fonction capteur des matériaux thermoélectriques est la fonction la plus connue. En effet, toutes les mesures thermocouples sont basées sur la thermoélectricité avec l'effet Seebeck. Mais l'utilisation des couches minces comme capteurs n'est pas la plus répandue. Nous verrons dans le paragraphe suivant qu'il est possible de détecter des variations de température en choisissant bien la géométrie des jonctions n-p.

Kozlov [Ref 95], en 2000, a mis en avant une architecture permettant de détecter un échauffement dû à des radiations. Selon l'auteur, l'intérêt d'utiliser les couches minces réside dans l'épaisseur des couches qui permet une intégration sans modifier l'ensemble de son système.

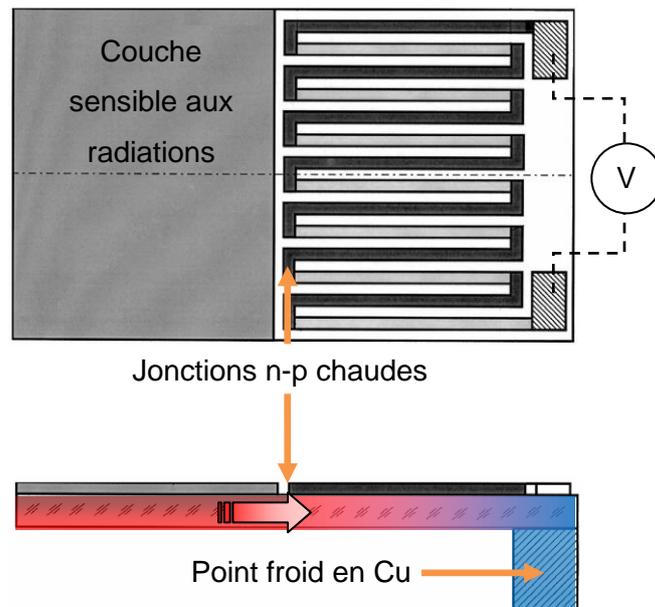


Figure 66 : Capteurs thermoélectriques de Kozlov [Ref 95].

Dans ce système, une couche sensible aux radiations est déposée proche d'une jonction n-p. Cette couche échauffée par les radiations va échauffer à son tour la jonction n-p par conduction dans le substrat. A l'autre extrémité, un bloc de cuivre permet de maintenir une température constante sur les jonctions n-p servant ainsi de point froid et entraînant ainsi une génération de tension.

Huang et coll. [Ref 96] en 2008 ont utilisé le même principe de conversion « différence de température-tension » pour réaliser un capteur d'hydrogène thermoélectrique. Une pastille sensible à l'hydrogène au centre du capteur s'échauffe lors de la détection d'hydrogène et forme ainsi un point chaud.

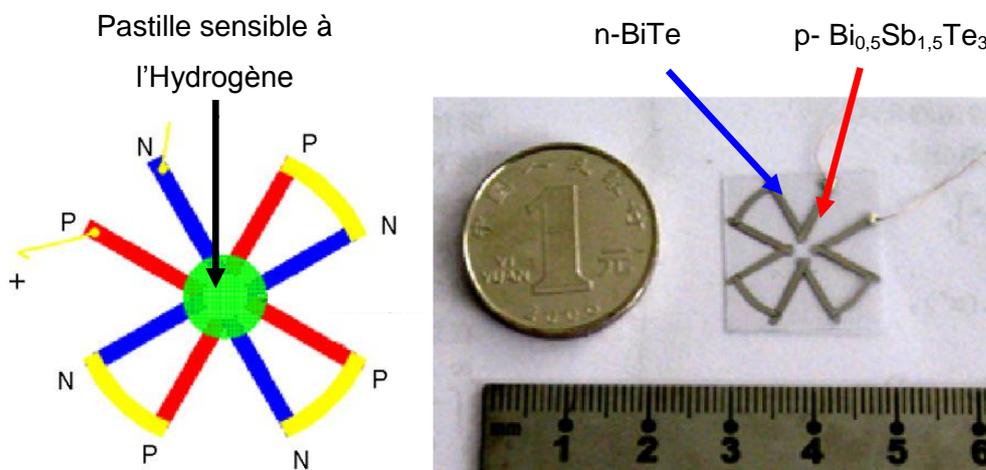


Figure 67 : Capteur d'hydrogène thermoélectrique de Huang et coll. [Ref 96].

Une mise en série de couches $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ de type p et BiTe de type n en périphérie du point chaud permet de détecter cet échauffement en générant donc une tension. Cette géométrie est à la base d'une de nos réalisations présentée dans le paragraphe II suivant.

II. LES SYSTÈMES RÉALISÉS

La collaboration avec Schneider-Electric nous a dirigé naturellement vers deux applications potentielles, une application en microgénération et une application capteur. En effet, la miniaturisation des produits et l'utilisation massive d'électronique entraîne une augmentation de la déperdition de chaleur au sein des produits Schneider-Electric. Dans le cadre de la politique environnementale actuelle, conduisant à l'utilisation d'énergies renouvelables, la génération thermoélectrique est un bon moyen de récupérer cette énergie dissipée et de la convertir en énergie électrique exploitable. La puissance électrique générée sera consommée ou utilisée par et pour l'électronique de petits systèmes. Une valeur supérieure au microwatt est donc nécessaire.

II.1. DISPOSITIFS DANS LE PLAN : GÉOMÉTRIE PLANAIRE

II.1.1. Fonction génération

Un premier module, de 10 jonctions n-p, a été réalisé sur un substrat en Al_2O_3 de 25mm x 25mm. Une série de trois masques métalliques a permis de réaliser des jambes n et p de 20mm de long, 1,5mm de large et 750nm d'épaisseur ainsi que des jonctions métalliques en aluminium de 1,5 μm d'épaisseur. Les couches n et p ont été réalisées avec les conditions optimales définies dans le chapitre II. Un recuit à 533K sous argon de 4h a également été appliqué pour améliorer les performances thermoélectriques conformément au chapitre II.

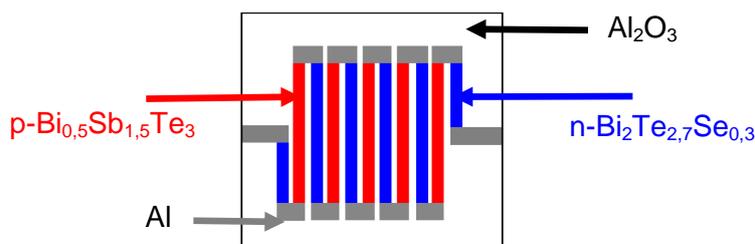


Figure 68 : Schéma du module de 10 jonctions n-p réalisé sur un substrat en Al_2O_3 de 25mm x 25mm.

En se référant aux propriétés thermoélectriques des couches recuites à 533K, un rapide calcul permet d'estimer la tension en circuit ouvert pour une différence de température de 10K. Considérant les coefficients Seebeck de $-198\mu\text{V/K}$ pour les jambes n et $+254\mu\text{V/K}$ pour les jambes p ainsi que les résistivités électriques de $0,8\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ et $3,7\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, le module devrait présenter, suivant l'équation (III-43), des jambes n de résistance $R_n=142\Omega$ chacune et des jambes p de résistance $R_p=658\Omega$ chacune. La tension de sortie en circuit ouvert devrait approcher les $4,5\text{mV}$ pour une différence de température de 1K (III-44). Ces calculs sont réalisés dans l'hypothèse où l'aluminium présente un coefficient Seebeck et une résistivité largement inférieurs aux couches n et p, avec $S_{\text{al}}\approx 2\mu\text{V/K}$ et $\rho\approx 3\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

$$R_{n,p} = \rho_{n,p} \frac{L}{s}$$

(III-43)

$$U = (x_n \times |S_n| \times \Delta T) + (x_p \times |S_p| \times \Delta T)$$

(III-44)

avec L la longueur des jambes, s la section des jambes, x le nombre de jambes et |S| la valeur absolue du coefficient Seebeck des matériaux.

Pour un module de dix jonctions, et une différence de température de 10K, le module devrait donc présenter une tension à vide de $45,2\text{mV}$ et une résistance interne de $4\text{K}\Omega$. Cette résistance interne est égale à la somme des résistances des jambes n et p.

Le module réalisé a été testé à l'aide du montage effet Seebeck développé au sein du laboratoire de Schneider-Electric. Il nous a permis d'appliquer une différence de température de 5K à 35K dans le plan du substrat créant ainsi un gradient de température le long des jambes n et p comme illustré sur la Figure 69.

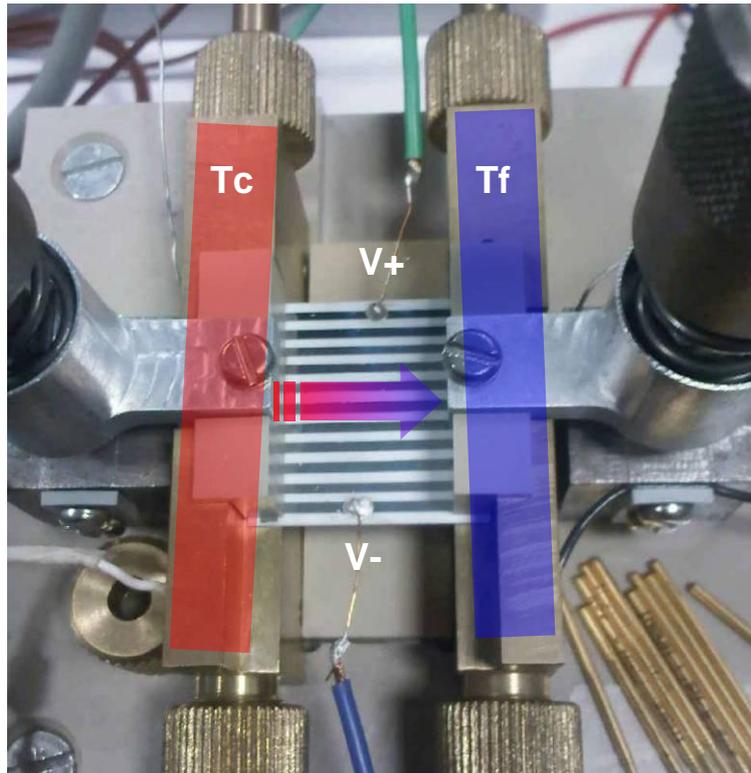


Figure 69 : Caractérisation du module 10 jonctions à l'aide du montage de mesure Seebeck.

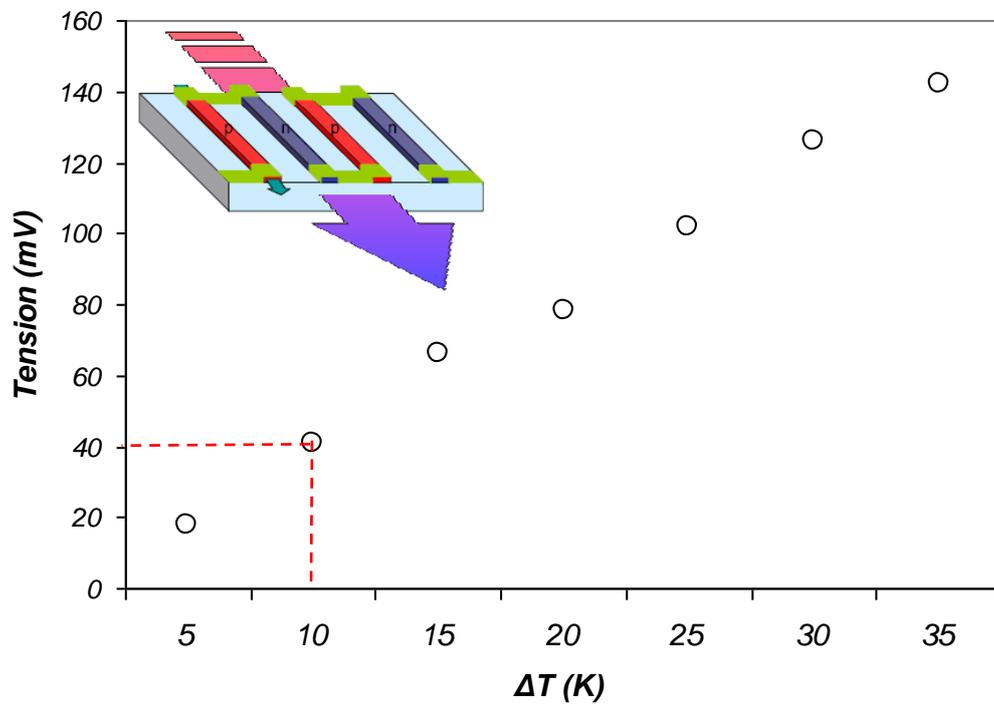


Figure 70 : Caractéristique de la tension en fonction de la différence de température du module 10 jonctions sur Al_2O_3 recuit à 533K.

L'exploitation de la mesure (Figure 70) nous donne une tension de 41mV pour 10K d'écart entre la zone chaude et la zone froide soit 4,1mV/K. Cette tension est en accord avec les coefficients Seebeck de nos couches et confirme l'hypothèse que les couches présentent des coefficients Seebeck identiques aux propriétés présentées au chapitre II.

En revanche, la mesure de résistance interne du module est effrayante. En effet la mesure donne 700K Ω ce qui est largement supérieur au 4K Ω attendu. Cette différence est liée soit à la résistivité des couches, qui serait supérieure à celle présentée au chapitre II, soit aux fortes résistances de contact entre les jambes. Nous y reviendrons dans ce chapitre.

On montre que la puissance électrique est maximale lorsque la résistance électrique de charge R_c est égale à la résistance interne du module thermoélectrique R_i .

$$I = S \times \frac{(T_c - T_f)}{(R_i - R_c)}$$

(III-45)

avec S le coefficient Seebeck global du module défini comme

$$S = x_n \times |S_n| + x_p \times |S_p|$$

(III-46)

avec x_n le nombre de jambes n et x_p le nombre de jambes p.

La puissance électrique maximale est définie comme: $P_e = I^2 \times 2R_c$

(III-47)

La mise en charge du module, à l'aide d'une résistance équivalente à la résistance interne de 700K Ω , conduit, pour 10K d'écart de température, à un courant de 29nA générant ainsi une puissance électrique de 0,6nW. Cette valeur est beaucoup trop faible pour les applications visées par Schneider-Electric mais elle est fortement minimisée par la résistance interne trop forte du module.

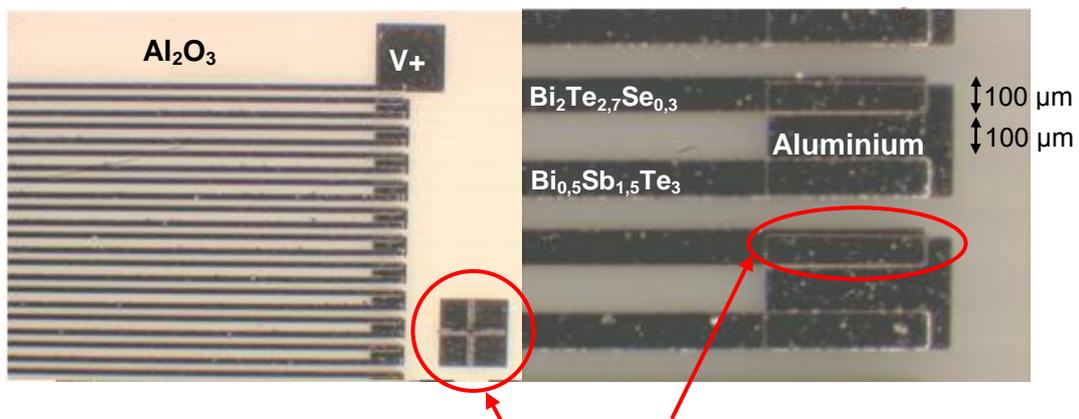
Malgré ce problème lié à la résistance de contact, nous nous sommes tout de même attelés à augmenter la tension à vide du module. Pour ce faire, une simple

multiplication des jonctions n-p suffit. En effet, on sait que la tension est directement proportionnelle au coefficient Seebeck des couches, au nombre de jonctions et à la différence de température (III-44).

Dans ce but, une série d'étapes photolithographiques et de dépôt a permis de réaliser 70 jonctions n-p sur un substrat d' Al_2O_3 de 25mm x 25mm (Figure 71). La Figure 72 présente les différentes étapes permettant la réalisation de ces 70 jonctions n-p. De nombreuses tentatives ont été nécessaires pour obtenir un module caractérisable.

En effet, une difficulté majeure dans cette réalisation a été l'alignement des masques lithographiques permettant le parallélisme des jambes n et p (Figure 71) et le recouvrement des extrémités des jambes par le contact en aluminium. Un mauvais alignement n'assurant pas la continuité électrique du module empêche toute caractérisation du module. La seconde difficulté réside dans la qualité des dépôts de type n et p. Le moindre défaut sur une des jambes entraîne irrémédiablement la discontinuité du circuit en série et rend le module inutilisable.

Ces difficultés passées, un module de 70 jonctions a été réalisé (Figure 71).



Alignement des masques assurant le parallélisme des jambes n et p et la continuité électrique du module.

Figure 71 : Module constitué de 70 jonctions sur Al_2O_3 .

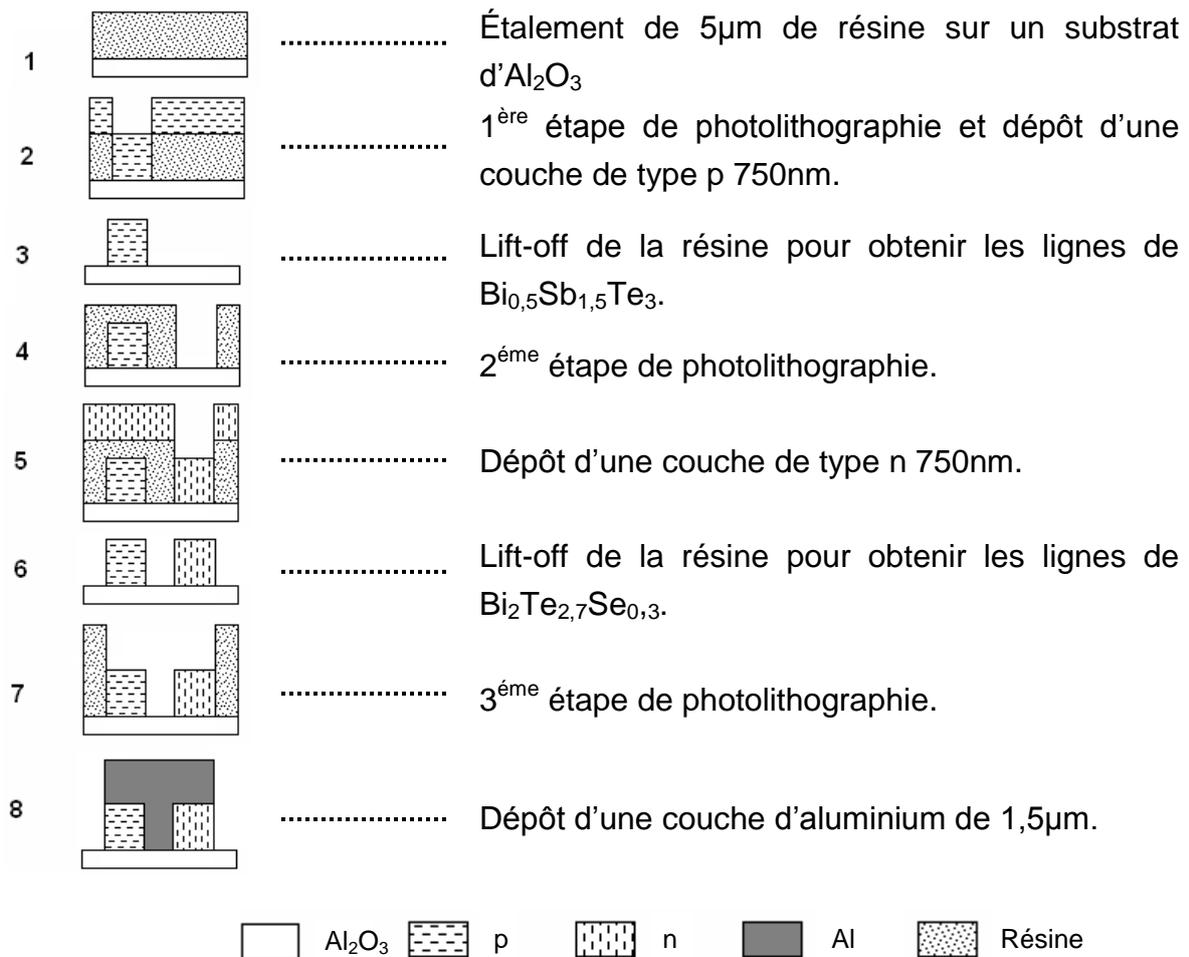


Figure 72 : Principales étapes de photolithographie pour la réalisation des dispositifs.

Pour réaliser ce module, des couches de 750nm d'épaisseur, de 100µm de largeur et 20mm de longueur ont été déposées par pulvérisation cathodique suivant les conditions optimales. Le module ainsi élaboré a été caractérisé.

En suivant le même calcul que pour le module à 10 jonctions et en utilisant les mêmes valeurs de coefficient Seebeck et de résistivité électrique, les 70 jonctions connectées en série devraient donner 15,8mV/K et une résistance interne proche de 420kΩ.

La multiplication de jonctions a effectivement permis d'augmenter la tension à vide jusqu'à 500mV pour un écart de 35K. Cette tension mesurée correspond à un coefficient Seebeck global du module de 14,3mV/K. Cette valeur globale, proche du coefficient Seebeck global théorique, confirme les forts coefficients Seebeck des

couches n et p. De plus, et comme nous nous y attendions, la multiplication des jambes n et p a également entraîné une large augmentation de la résistance interne du module jusque $10\text{M}\Omega$. La puissance et le courant ainsi obtenus ne dépassent pas $6,2\text{nW}$ et 25nA pour un ΔT de 35K sous une charge de $10\text{M}\Omega$.

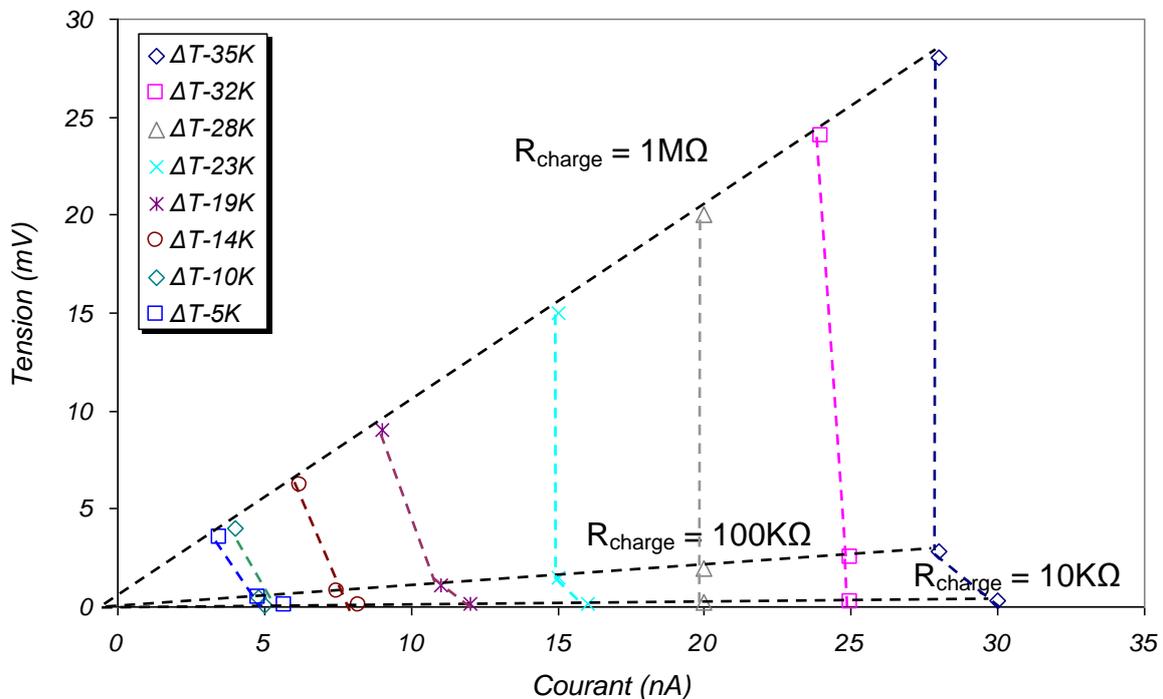


Figure 73 : Caractéristiques, de la tension en fonction du courant, du module 70 jonctions sous une charge de $10\text{K}\Omega$, $100\text{K}\Omega$ et $1\text{M}\Omega$.

La Figure 73 et la Figure 74 présentent les valeurs de courant et de tension obtenues sous différentes charges et pour différentes différences de température. Des charges de $10\text{K}\Omega$, $100\text{K}\Omega$ et $1\text{M}\Omega$ ont été utilisées sur la Figure 73 et une charge de $10\text{M}\Omega$ égale à la résistance interne du module a été utilisée sur la Figure 74.

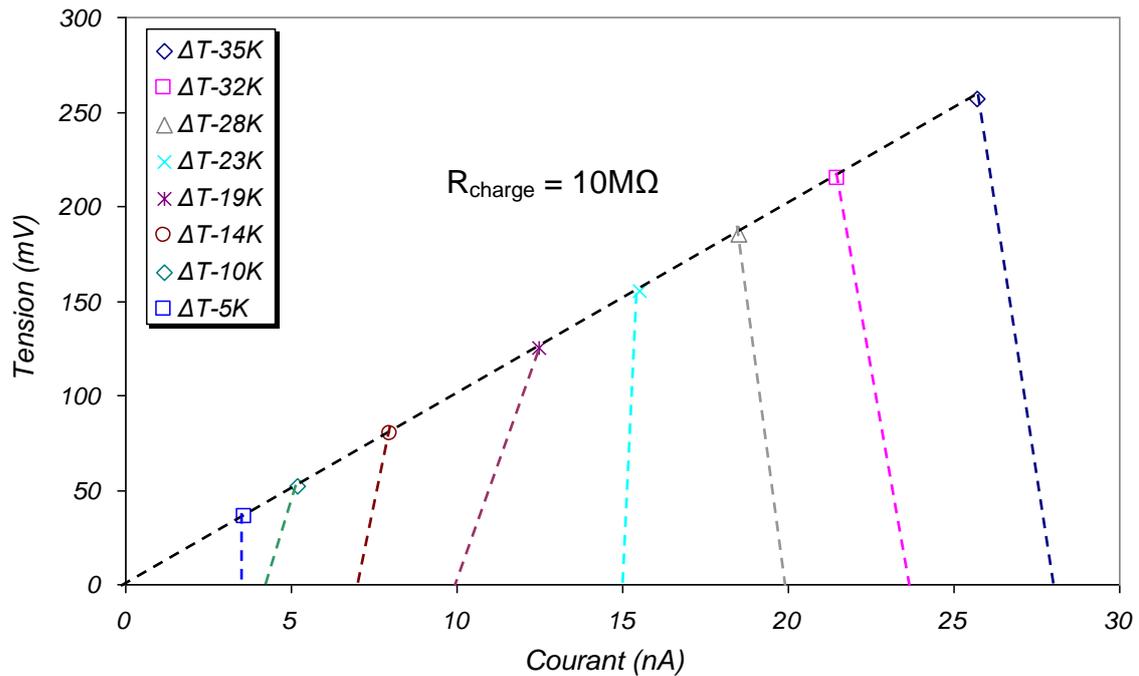


Figure 74 : Caractéristiques, de la tension en fonction du courant, du module 70 jonctions sous charge de $10M\Omega$.

De ces géométries, planaires, nous pouvons donc conclure qu'il est difficile voire impossible de générer la puissance visée de quelques μW sans diminuer drastiquement la résistance interne des modules et particulièrement les résistances de contact. Une estimation des ces résistances de contact peut être effectuée.

En effet quand on s'attache aux résistances internes des modules, elles ne se résument pas simplement à l'addition des résistances électriques des jambes n et p.

$$R_i = x_n \times R_n + x_p \times R_p + x_{n-p} R_{contact}$$

(III-48)

avec x_n le nombre de jambes n, x_p le nombre de jambes p et x_{n-p} le nombre de jonctions n-p.

Dans le cas du premier module 10 jonctions, la résistance interne calculée était de $4K\Omega$ pour une résistance interne mesurée de $700K\Omega$. Si on considère que les couches n et p présentent les propriétés thermoélectriques obtenues dans le chapitre II, une seule possibilité reste : les résistances de contact entre l'aluminium et les couches n et p.

Dans le cas du premier module à 10 jonctions : $R_{contact} = 174.R_{interne\ calculée}$

Dans le cas du deuxième module à 70 jonctions : $R_{\text{contact}} = 23.R_{\text{interne}}$ calculée

Ces résistances de contact feront l'objet du paragraphe III de ce chapitre.

Une troisième architecture planaire a également été testée, inspirée par les travaux de Huang et coll. [Ref 96].

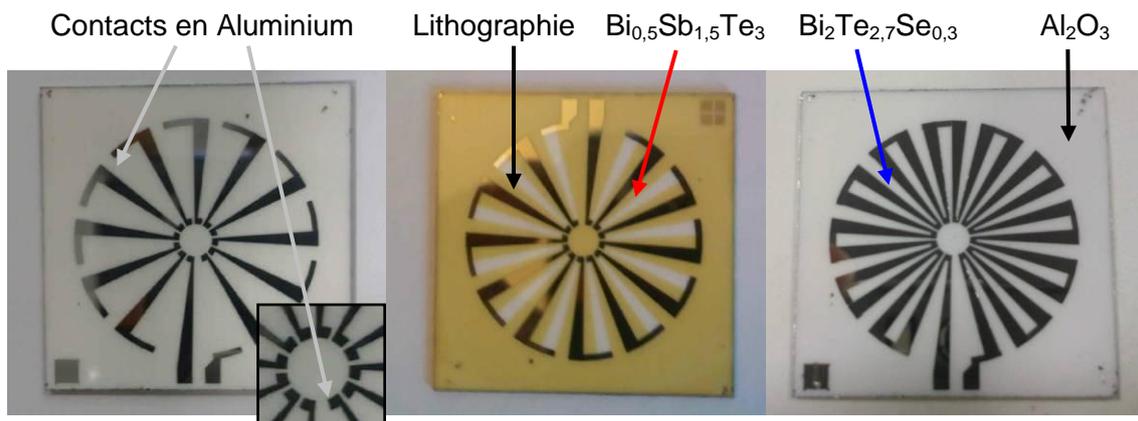


Figure 75 : Module 12 jonctions.

Pour cette géométrie, une série de trois masques lithographiques a permis de réaliser 12 jonctions n-p. Ce « design » (Figure 75) permet de diviser par deux la longueur des jambes n et p, par rapport à la géométrie précédente (Figure 69), réduisant ainsi théoriquement la résistance interne du module pour une tension similaire. Sur ce module, le point chaud se trouve au centre et le point froid sur le périmètre extérieur.

Un petit montage a été nécessaire pour tester l'ensemble (Figure 76).

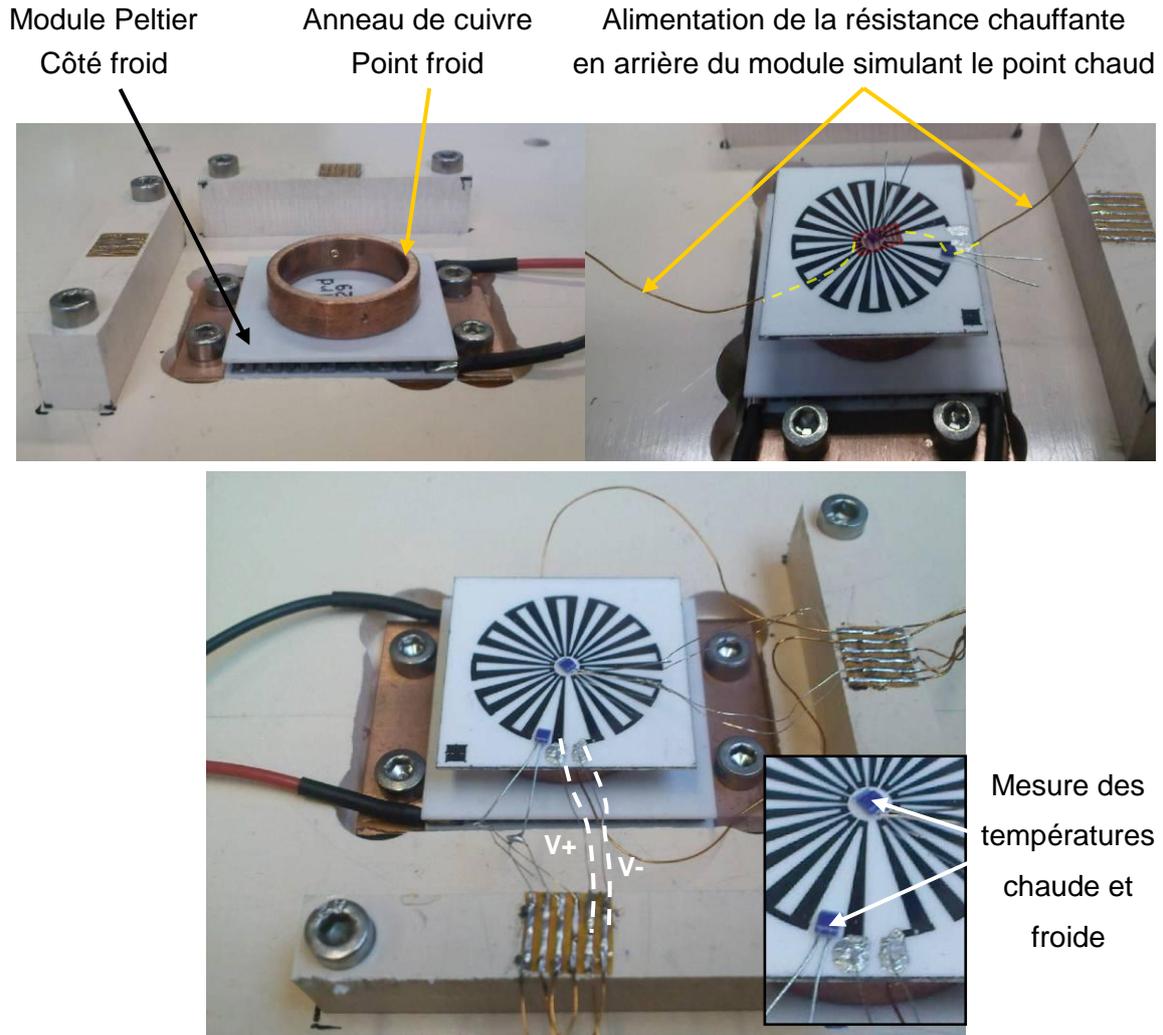


Figure 76 : Montage pour le test du module 12 jonctions avec point chaud central et point froid en périphérie.

Le test du module confirme les valeurs de résistance interne élevées. Bien que la longueur des jambes ait été divisée par un facteur deux, la résistance interne mesurée est encore importante avec 163K Ω . La faible différence de température associée à la forte résistance interne donne une puissance de 14pW.

Là aussi, si on compare la résistance interne calculée (2,4K Ω) à la résistance interne mesurée, on obtient une résistance de contact globale de : $R_{\text{contact}} = 67 \cdot R_{\text{interne calculée}}$. Là encore, les résistances de contact sont un problème et nécessitent la prise en compte de ce point important. Le paragraphe III leur sera consacré.

II.1.2. Fonction capteur

Comme les travaux de Kozlov [Ref 95] et Huang et coll. [Ref 96] l'ont montré, il est possible d'intégrer des capteurs en couches minces thermoélectriques.

Nous avons donc utilisé les modules 10 jonctions et 12 jonctions en configuration capteurs de température. La Figure 77 présente le principe de test pour la détection à distance d'un échauffement.

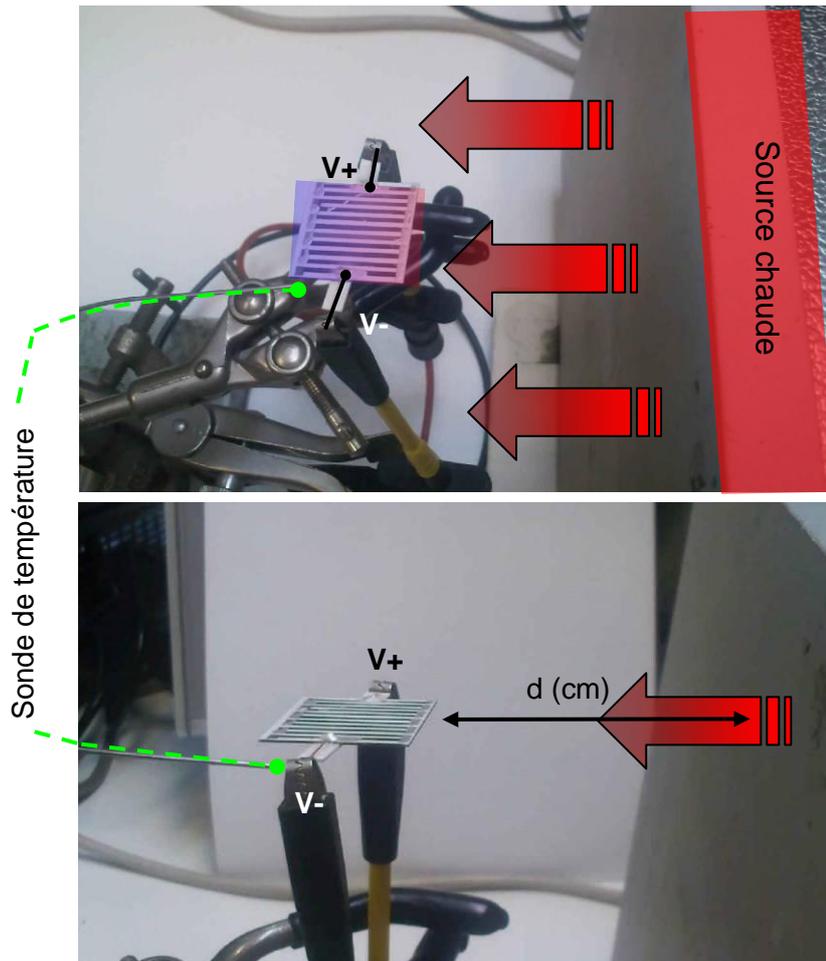


Figure 77 : Principe de caractérisation pour la détection à distance (d) d'un échauffement avec le module 10 jonctions.

La présence d'une sonde de température permet de valider les différences de température estimées par les calculs.

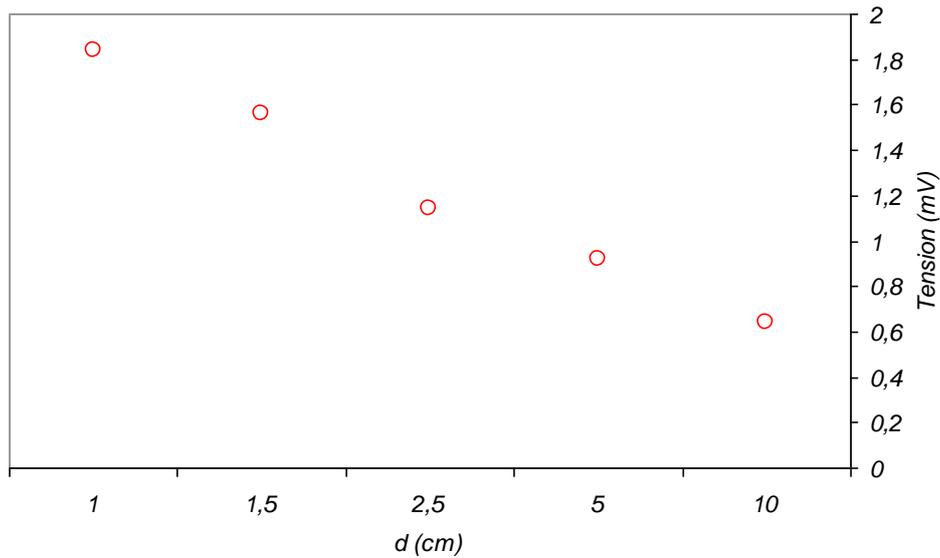


Figure 78 : Caractéristique, de la tension en fonction de la distance à la source chaude, du module 10 jonctions hors contact pour une source chaude à 333K.

La Figure 78 montre la tension de sortie du module en fonction de la distance à la source chaude dont la température est de 333K. A 1cm, la tension de sortie du module est de 1,84mV. Connaissant la sensibilité du module qui est de 4,1mV/K, la différence de température détectée est donc de 0,45K.

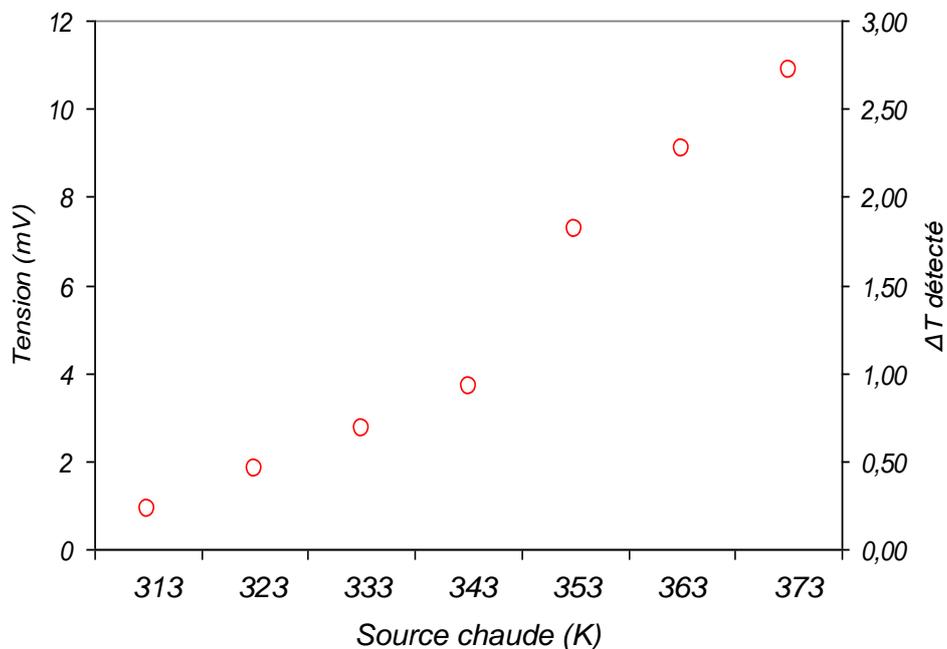


Figure 79 : Génération de tension et différence de température déduite du module 10 jonctions en fonction de la température de la source chaude pour une distance de 1cm.

La Figure 79 présente la variation de tension et par conséquent la différence de température détectée en fonction de la température de la source chaude pour une distance de 1cm. Prenons un exemple : si la tension de sortie minimale exploitable est fixée à 1mV, dans le cas du module 10 jonctions, cette tension correspond à une différence de température de 0,24K.

En utilisant un module 100 jonctions, avec une sensibilité de ce dernier dix fois plus élevée de 45,2mV/K, une tension de 1mV correspondrait à une différence de température de 0,02K.

On voit ici la flexibilité de ce type de capteur. En effet, il est facile de jouer sur la sensibilité de ce dernier en augmentant ou diminuant le nombre de jonctions selon l'utilisation et l'intégration du capteur.

A partir de ces observations, il est facile d'imaginer différentes applications. Parmi celles qui intéressent Schneider-Electric, citons l'utilisation de capteur thermoélectrique permettant la détection d'échauffement, qui entraîne la dégradation de thermistance CTP (Coefficient de Température Positif). Les CTP sont des thermistances dont la résistance augmente fortement avec la température dans une plage de température limitée, typiquement entre 273K et 373K, mais diminue en dehors de cette zone. Les CTP peuvent être utilisées comme détecteurs de température, comme protections contre des surintensités ou encore pour protéger des composants (moteurs, transformateurs) contre une élévation excessive de la température.

La dégradation de ces CTP ne permet plus d'assurer cette fonction de protection. L'augmentation de leur propre température en leur centre (Figure 80) crée ainsi un point chaud central possiblement détectable par un capteur thermoélectrique. La configuration à échauffement radial de ces CTP se rapproche de l'architecture du module 12 jonctions (Figure 76) en intégrant un substrat souple comme Carmo et coll. [Ref 91].



Figure 80 : Premier niveau, contacts aluminium, d'un capteur pour CTP sur Kapton® souple d'épaisseur 25 μ m.

Toutes ces suppositions nécessitent bien évidemment, comme nous l'avons vu, des résistances internes de module faibles et par conséquent des résistances de contacts optimales.

Le problème des résistances de contact, développé dans le paragraphe III de ce chapitre, n'est pas le seul point limitant la génération de puissance des modules. En effet, les résistances internes, hors résistances de contact, restent élevées. Le rapport L/s des jambes n et p ne permet pas d'obtenir des résistances suffisamment faibles pour permettre l'augmentation du courant généré. Une diminution de L et/ou une augmentation de s est donc nécessaire.

II.2. DISPOSITIFS HORS DU PLAN : GÉOMÉTRIE PERPENDICULAIRE

Une géométrie perpendiculaire (Figure 81 et Figure 82) permet la diminution de L et l'augmentation de s et par conséquent l'augmentation de la génération de puissance électrique.

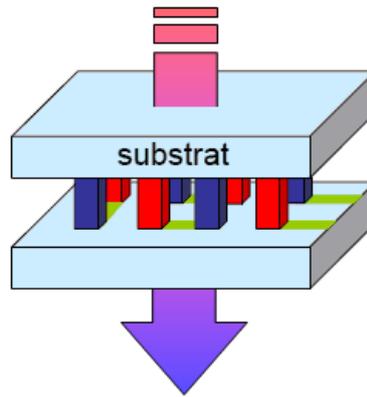


Figure 81 : Schéma de géométrie perpendiculaire.

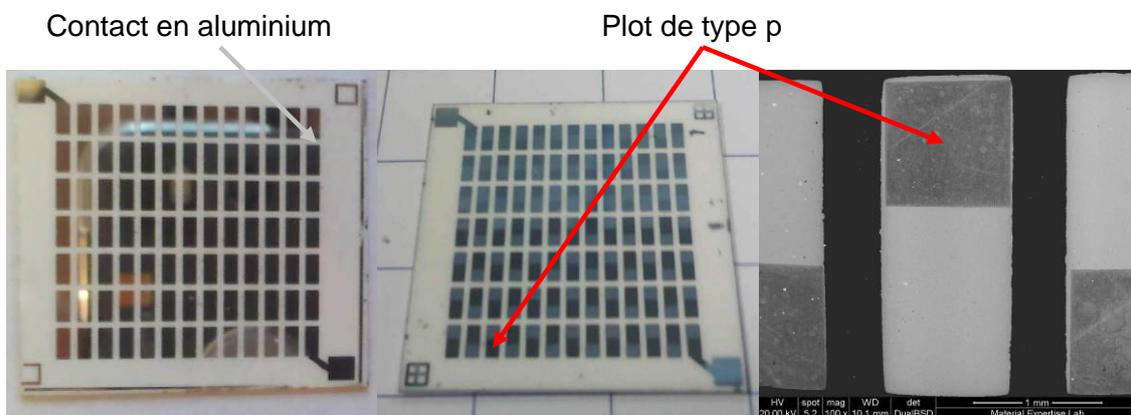


Figure 82 : Deux premiers niveaux de la géométrie perpendiculaire sur Al_2O_3 .

Dans cette architecture, le rapport L/s laisse présager des valeurs de puissance intéressantes. En effet, les longueurs des jambes n et p correspondent à l'épaisseur des couches déposées.

La Figure 83 présente un rapide calcul des puissances maximales ($R_{charge} = R_{interne}$) générées calculées en fonction de la section des jambes n et p et du nombre de jonctions pour une différence de température de 1K à l'aide des équations II.3, II.4 et II.5. Les coefficients Seebeck des jambes n et p sont considérés comme optima ainsi que les résistivités électriques (Figure 84). L'épaisseur des jambes est supposée de $1\mu m$ (L) et les contacts métal/semi-conducteur parfaits.

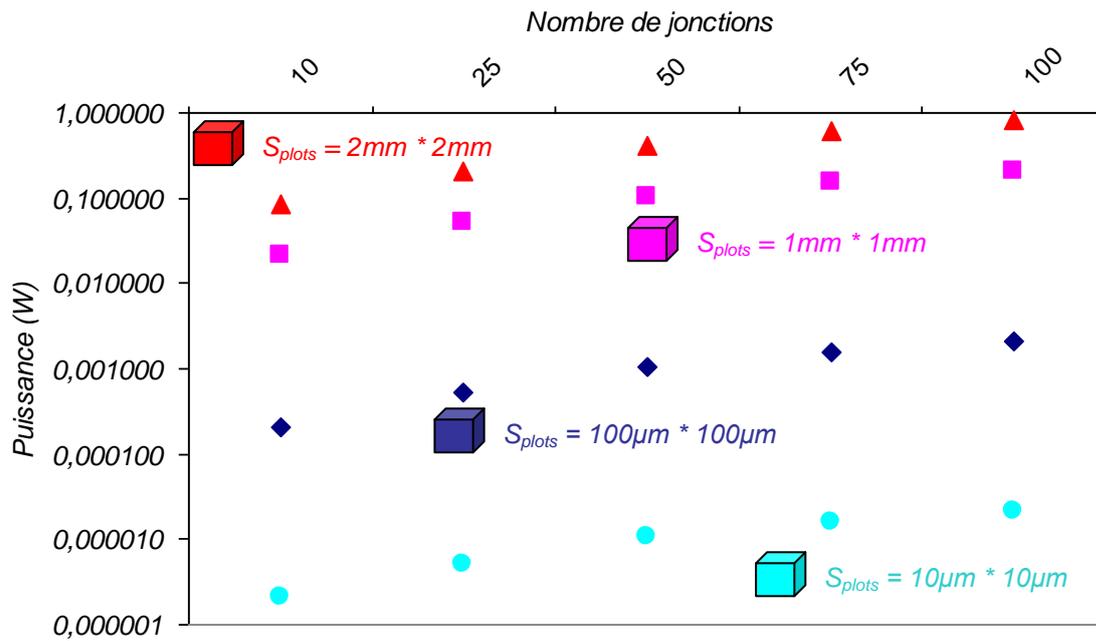


Figure 83 : Puissances maximales générées calculées en fonction de la section des jambes n et p, pour $L=1\mu\text{m}$, et du nombre de jonctions pour une différence de température de 1K.

Matériaux	Coefficient Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Résistivité ($\text{m}\Omega.\text{cm}$)	Différence de température (K)
n recuit à 533K	-198	0,8	1
p recuit à 533K	254	4,1	1

Figure 84 : Tableau des propriétés prises en compte dans le calcul des puissances maximales générées.

La Figure 83 et Figure 85 nous montrent que pour des longueurs de jambes n et p de $1\mu\text{m}$ possédant des propriétés thermoélectriques optimales, un minimum de 50 jonctions composées de plots de section $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ est nécessaire pour générer 1mW sous 46 mA par exemple (Figure 85).

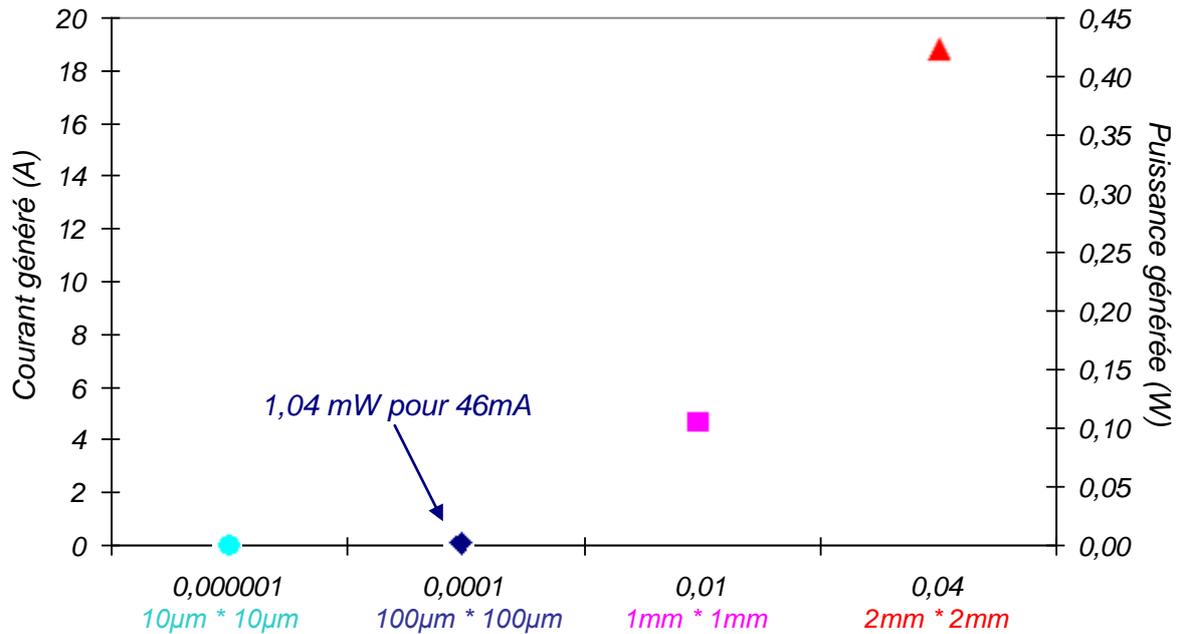


Figure 85 : Évolution du courant et de la puissance, en fonction de la section de 50 jonctions, pour une différence de température de 1K et une longueur de 1μm.

Il est donc important de continuer dans cette voie pour générer le milliwatt nécessaire aux applications visées. Toutefois, il faut noter que les résistances de contact ont été négligées dans ces calculs, alors que nous savons maintenant que ces dernières sont un facteur limitant dans la génération de puissance électrique. Un gros travail sur ces résistances de contact est nécessaire. Le paragraphe suivant présente un début de réponse à ce problème.

III. MESURES DE RÉSISTANCES DE CONTACT

III.1. MÉTHODE : TLM (TRANSMISSION LINE MODEL)

Par définition, un contact « ohmique » est un contact métal-semi-conducteur avec une très faible résistance de contact R_c . Il est dit ohmique lorsque le courant I est proportionnel à la tension V avec un facteur de proportionnalité $1/\rho_c$, où ρ_c est la résistance spécifique de contact en $\Omega.cm^2$. La procédure expérimentale la plus couramment employée pour déterminer les résistances spécifiques de contact est la méthode des lignes de transmission (TLM : Transmission Line Model), proposée par William Shockley [Ref 101].

Cette méthode nécessite la réalisation de motifs de résistances qui sont, généralement dans le milieu de la microélectronique, fabriqués en même temps que les composants. Ces motifs sont de forme rectangulaire et linéaire.

Le modèle standard TLM décrit le contact ohmique planaire comme un réseau de résistances dans lequel les trois constituants du contact, à savoir le métal, le semi-conducteur et l'interface, sont isolés. La résistance du métal est choisie, par hypothèse, égale à zéro du fait de la grande conductivité électrique du métal. La contribution du semi-conducteur sous le contact est notée R_i . Elle est dissociée de la contribution du semi-conducteur hors du contact, notée R_{sc} , à cause notamment de la formation d'alliage qui peut se créer lors d'un éventuel recuit. La résistance de contact spécifique ρ_c représente alors la zone fine de déplétion à l'interface entre le semi-conducteur et le métal. La Figure 86 schématise le dispositif en couches minces et le circuit électrique équivalent.

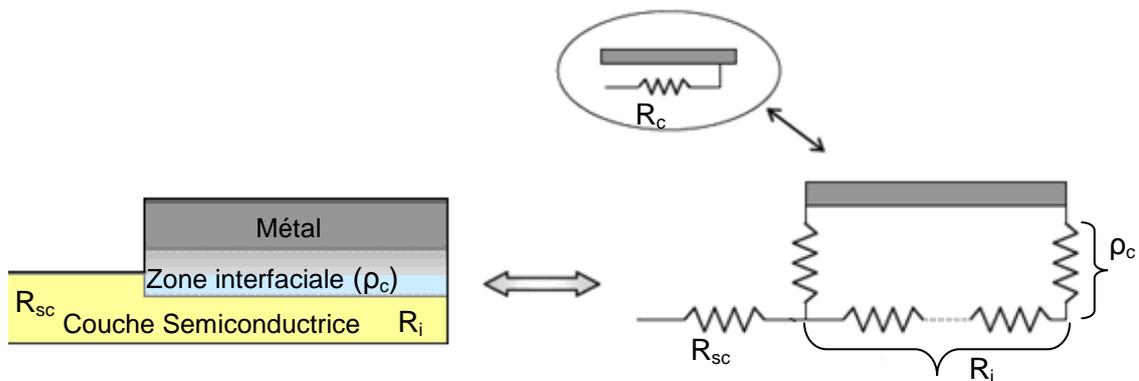


Figure 86 : Représentations schématiques des couches minces et du circuit électrique équivalent [Ref 102].

La Figure 87 donne une représentation schématique de structures TLM et du design des motifs.

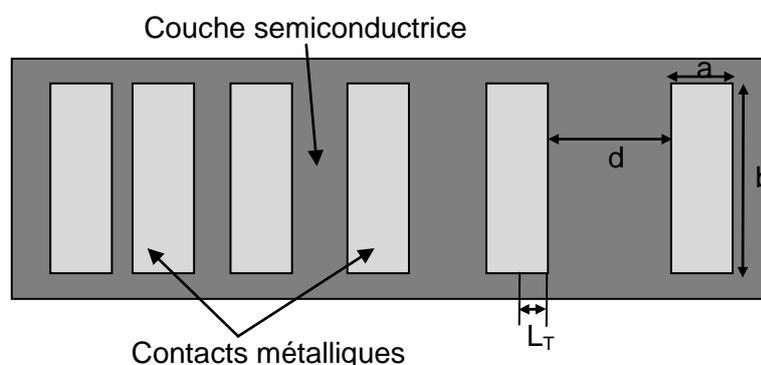


Figure 87 : Vue de dessus d'un schéma de structures TLM linéaires [Ref 102].

A partir du réseau présenté à la Figure 86, l'étude des quadripôles en série conduit aux équations suivantes, avec R_T la résistance de fin de contact, R_c la résistance de contact, d la distance entre deux plots de contact (ou contact pad), a et b étant respectivement la largeur et la longueur du plot [Ref 103]:

$$R_T = \frac{\sqrt{R_i \times \rho_c}}{b} \times \frac{1}{\sin(\alpha d)}$$

(III-49)

et

$$R_c = \frac{R_i \times L_T}{b} \times \coth(\alpha d)$$

(III-50)

avec

$$\alpha = \frac{1}{L_T}$$

(III-51)

Ces équations constituent la base de calcul de la résistance spécifique de contact par la méthode TLM. Nous y définissons la longueur L_T comme étant la distance caractéristique sur laquelle se produit le transfert de courant entre le plot métallique et le semi-conducteur. L_T est comprise entre une fraction de micron et quelques microns. Plus simplement, plus L_T est faible et plus le contact entre le métal et le semiconducteur est bon.

Généralement, d est beaucoup plus grand que L_T et les équations se simplifient car :

$$\coth(\alpha d) = \coth\left(\frac{d}{L_T}\right) \cong 1$$

(III-52)

On en déduit alors les expressions simplifiées :

$$R_i = \frac{R_c \times b}{L_T}$$

(III-53)

$$\rho_c = R_i \times L_T^2$$

(III-54)

Ainsi, il est possible de remonter à la valeur de la résistance spécifique de contact. Pour caractériser le contact, la procédure est la suivante. Plusieurs motifs de test sont utilisables sur chaque échantillon pour déterminer ρ_c . Ils diffèrent entre eux par la largeur a et/ou la longueur b de contact. Chaque motif d'échelle utilisé consiste donc en une topologie de six ou sept plots rectangulaires espacés par des distances croissantes. La Figure 87 donne un exemple de motifs.

Ainsi, une variation linéaire de la résistance totale R_T est obtenue, sachant que la résistance du semi-conducteur obéit à une loi de type $(\rho.d)/s$. La mesure de la résistance entre chaque plot permet ainsi d'échelonner les valeurs de résistance en fonction de l'espacement inter-plot. La résistance entre deux contacts distants de d est donnée par :

$$R_T = \frac{d}{b} \times R_{sc} + 2R_c$$

(III-55)

avec R_{sc} la résistance de la couche active (semi-conducteur) hors contact.

La détermination de R_c se fait à partir de la droite $R_T(d)$, comme le montre la Figure 88.

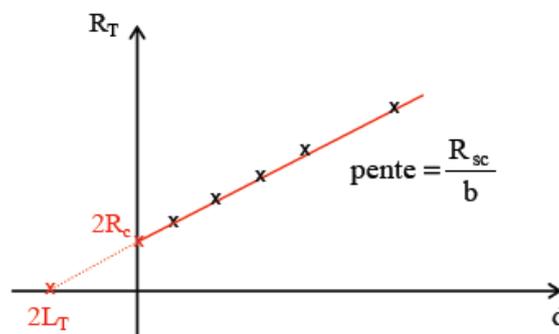


Figure 88 : Évolution linéaire de la résistance en fonction de la distance [Ref 102].

Dans le cas idéal, les points sont alignés. En pratique, il est possible d'observer une faible dispersion et de tracer en conséquence la droite de régression linéaire. La résistance R_{sc} est donnée par la pente de la droite. L'ordonnée à l'origine nous donne $2R_c$. Pour déterminer la résistance spécifique de contact ρ_c , nous faisons l'approximation classique que $R_i = R_{sc}$. Dans ce cas, l'extrapolation de la droite $R_T(d)$ à résistance nulle donne $2L_T$.

A noter que cette approximation n'est vérifiée que s'il n'y a pas de modification de l'interface métal/semi-conducteur lors de la réalisation du contact ohmique. On obtient finalement la résistance spécifique de contact ρ_c déduite de l'équation suivante :

$$\rho_c = R_c \times L_T \times b$$

(III-56)

III.1.1. Mesures TLM effectuées

Dans le cas de nos couches de type p et n, une analyse qualitative a été effectuée. Deux métaux et un alliage ont été utilisés. Il s'agit de l'aluminium utilisé lors de la réalisation des modules, le titane, et un alliage de bismuth et d'étain utilisé dans la brasure des modules à effet Peltier commerciaux.

Les couches ont également subi des traitements thermiques de recuit à 423K, 473K, 523K et 573K sous argon.

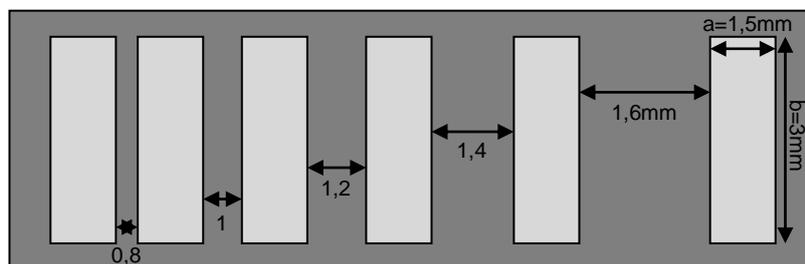


Figure 89 : Dimensions des mesures TLM pour les couches de type n et p sur Al_2O_3 .

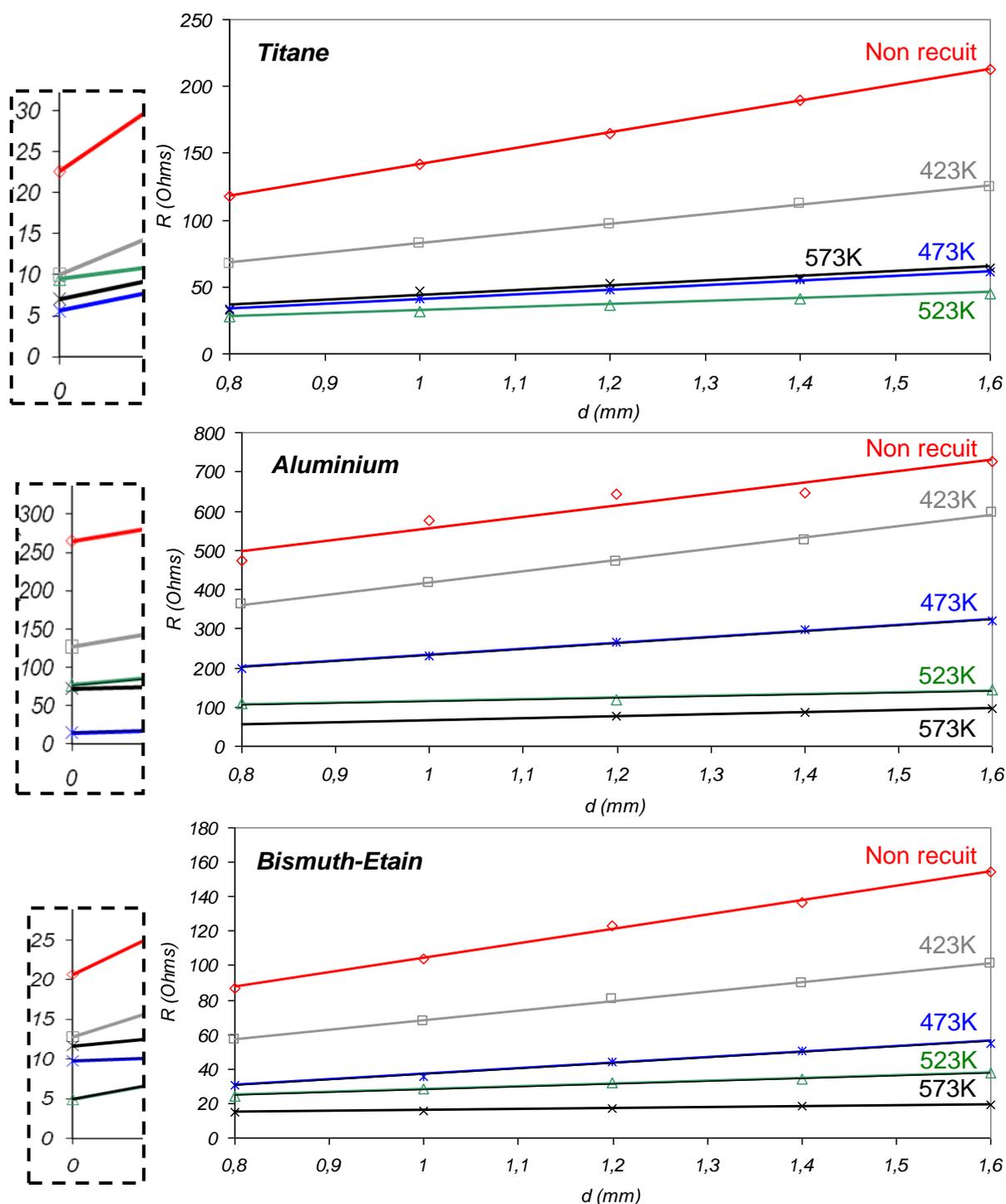


Figure 90 : Évolution des mesures TLM entre $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et le titane, l'aluminium et l'alliage bismuth-étain en fonction des températures de recuit sous argon. Les ordonnées à l'origine sont encadrées à gauche de chacune des évolutions.

La Figure 90 montre clairement l'intérêt des recuits sur la résistance de contact R_c . Il est facile d'observer une nette diminution de R_c en fonction des températures de recuit quel que soit le matériau utilisé. Cette diminution de R_c s'accompagne

également d'une diminution de la pente des droites témoignant de la diminution de la résistance des couches n et p R_{sc} (Figure 88).

De ces mesures TLM nous pouvons tracer les résistances de contact ainsi que les résistances spécifiques de contact en fonction des températures de recuit.

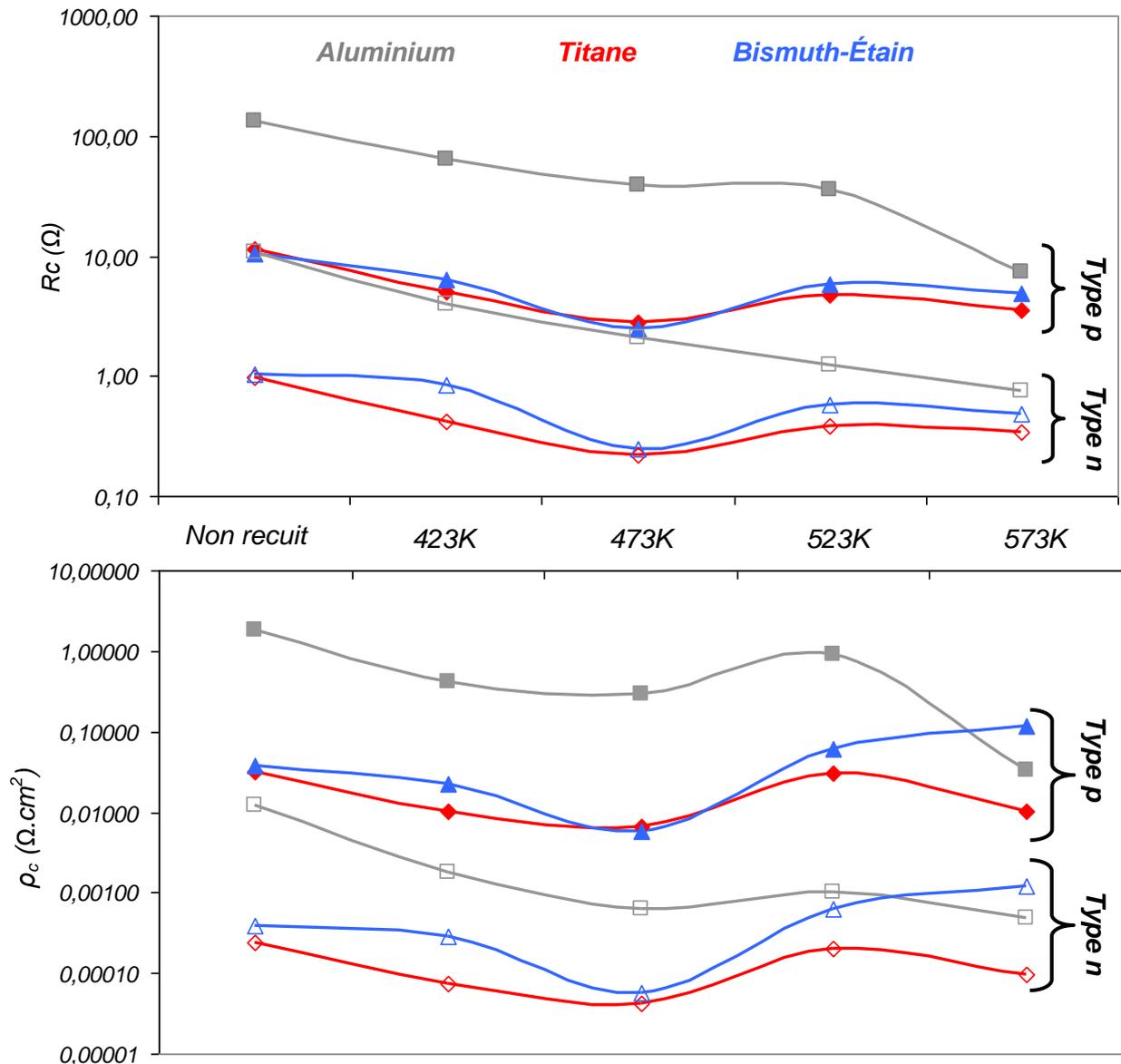


Figure 91 : Évolutions des résistances de contact (R_c) et des résistances spécifiques de contact (ρ_c), en fonction des températures de recuit pour les couches de type n et p suivant les différents matériaux de contact utilisés.

L'utilisation du titane et du bismuth-étain donne des valeurs de R_c et ρ_c très proches ainsi qu'une évolution en fonction de la température de recuit similaire, et ceci pour le type n comme pour le type p (Figure 91).

Jusqu'à 473K, une diminution de la résistance de contact et de la résistance spécifique de contact est observable avant une augmentation au-delà de cette température. Ce dernier point est sans doute à relier à la perte de tellure et de sélénium qui s'accroît au-delà de 473K. Des valeurs de résistances spécifiques de contact de $7\text{m}\Omega.\text{cm}^2$ pour un contact $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ /titane à 473K et $42\mu\Omega.\text{cm}^2$ pour un contact $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ /titane à 473K sont obtenues. Une diminution des résistances spécifiques de contact d'un facteur 5 pour le type p et 6 pour le type n laisse présager d'une diminution des résistances internes des modules.

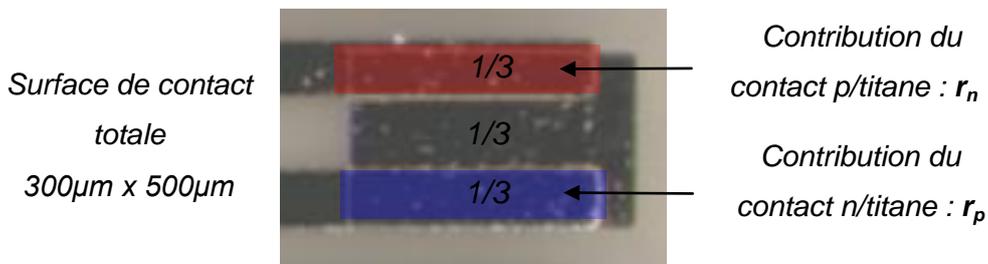
Un rapide calcul permet, en effet, de diviser la résistance de contact (équation II-6) d'un module 70 jonctions en titane par 4,5.

Rappel de l'équation (III-48):

$$R_i = x_n \times R_n + x_p \times R_p + x_{n-p} R_{\text{contact}}$$

avec x_n le nombre de jambes n, x_p le nombre de jambes p et x_{n-p} le nombre de jonctions n-p.

Dans le cas d'un module 70 jonctions en titane : $R_{\text{contact}} = 70 \times r_n + 70 \times r_p$



Contacts titane	ρ_{c-n} ($\text{m}\Omega.\text{cm}^2$)	ρ_{c-p} ($\text{m}\Omega.\text{cm}^2$)	r_n (Ω)	r_p (Ω)	R_{contact} (Ω)
Non recuit	0,24	32	0,48	64	4500
Recuit à 473K	0,042	7	0,084	14	986

Figure 92 : Influence de la diminution de la résistance spécifique des contacts n/titane et p/titane sur la résistance de contact totale d'un module 70 jonctions.

Les contacts en aluminium, présentent quant à eux des valeurs supérieures à celles en utilisant du titane et du bismuth-étain. En effet, les valeurs de résistance spécifique de contact type p/aluminium et type n/aluminium sont environ 50 fois supérieures à celles obtenues avec les deux autres matériaux.

Cependant, ces valeurs de résistances spécifiques de contact restent élevées, Gupta et coll. [Ref 104] parlent en effet de valeurs inférieures à $10^{-7}\Omega.cm^2$ pour des contacts nickel/ Bi_2Te_3 et cobalt/ Bi_2Te_3 . L'amélioration de ces résistances de contact reste donc un point clef. Plusieurs pistes sont identifiables.

Dans un premier temps la nature des matériaux de contact peut être modifiée. En effet, le nickel, le cobalt, le cuivre ou même encore l'or sont des possibilités que nous n'avons pas encore testées. Dans un second temps, l'interface entre les matériaux peut être certainement améliorée par gravure avant dépôt du matériau de contact ou bien encore par activation chimique, par torche plasma par exemple.

III.1.2. Observations

Les interfaces métal-thermoélectrique ont été observées au MEB afin de valider l'approximation classique $R_i = R_{sc}$.

III.1.2.1. $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ /titane

Des observations MEB ont été effectuées après fracture des échantillons non recuit et recuit à 573K.

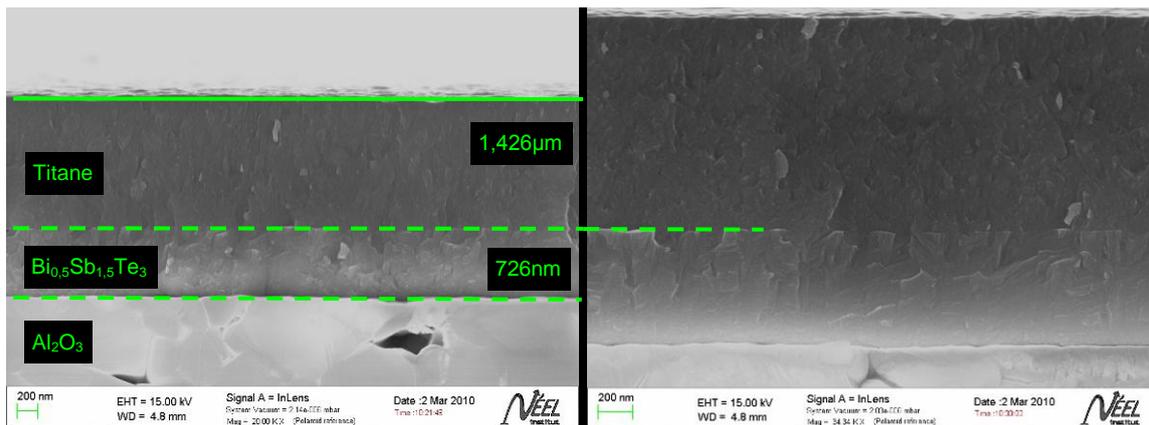


Figure 93 : Observation de l'interface $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ /titane non recuite sur Al_2O_3 .

Les observations de la Figure 93 et de la Figure 94 montrent une interface propre avant et après recuit malgré une cristallisation de la couche $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$,

conformément aux investigations du chapitre II. Il est à noter qu'une transformation se produit également au niveau de la couche de titane. Cette qualité de l'interface même après recuit permet de valider les mesures TLM.

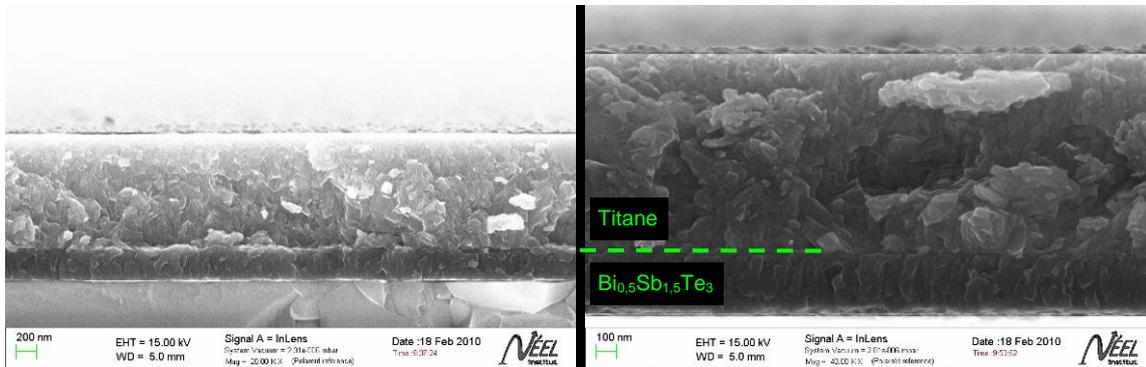


Figure 94 : Observation de l'interface Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃/titane recuite à 573K sur Al₂O₃.

III.1.2.2. Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃/bismuth-étain

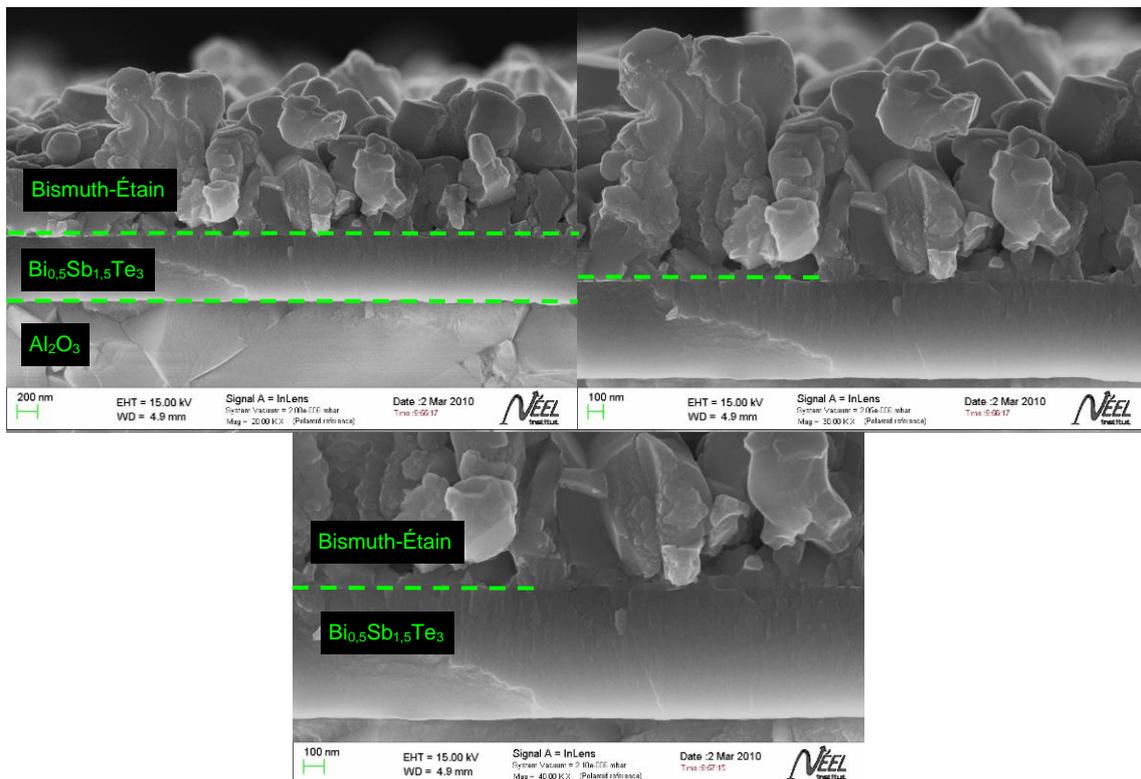


Figure 95 : Observation de l'interface Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃/bismuth-étain non recuite sur Al₂O₃.

Dans le cas du contact $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ /bismuth-étain, les observations de la Figure 95 et de la Figure 96 mettent en évidence une absence d'uniformité de la couche bismuth-étain avant recuit. Une dégradation (Figure 96) de l'interface est de plus visible après recuit. Ceci explique l'augmentation de la résistance spécifique de contact à 573K dont la valeur devient supérieure à celle obtenue dans le cas du contact $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ /aluminium.

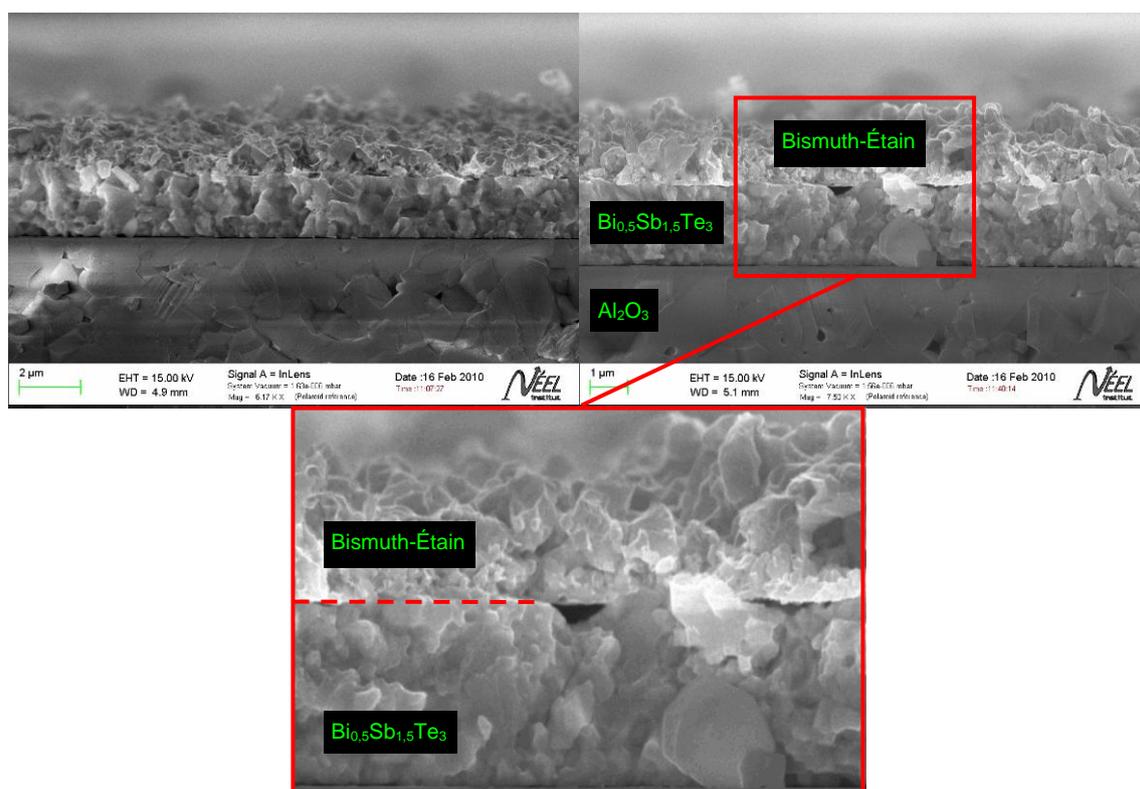


Figure 96 : Observation de l'interface $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ /bismuth-étain recuite à 573K sur Al_2O_3 .

III.1.2.3. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ /aluminium

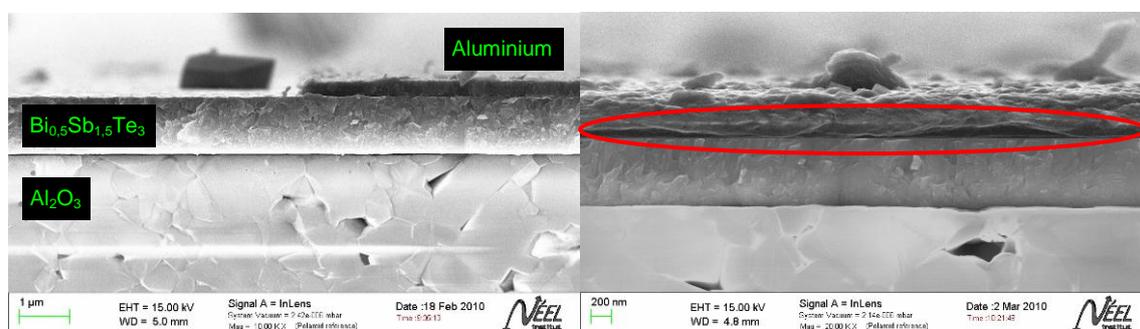


Figure 97 : Observation de l'interface $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ /aluminium non recuite sur Al_2O_3 .

Concernant les contacts $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ /aluminium, nous constatons aisément que les fortes résistances de contact, ainsi que les résistances spécifiques de contact, sont dues à l'interface inhomogène entre la couche $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et la couche d'aluminium (Figure 97). Les recuits, de nouveau, entraînent la cristallisation de la couche $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ mais ne règlent pas le problème de l'interface qui conserve son caractère inhomogène et qui présente des zones de décollement.

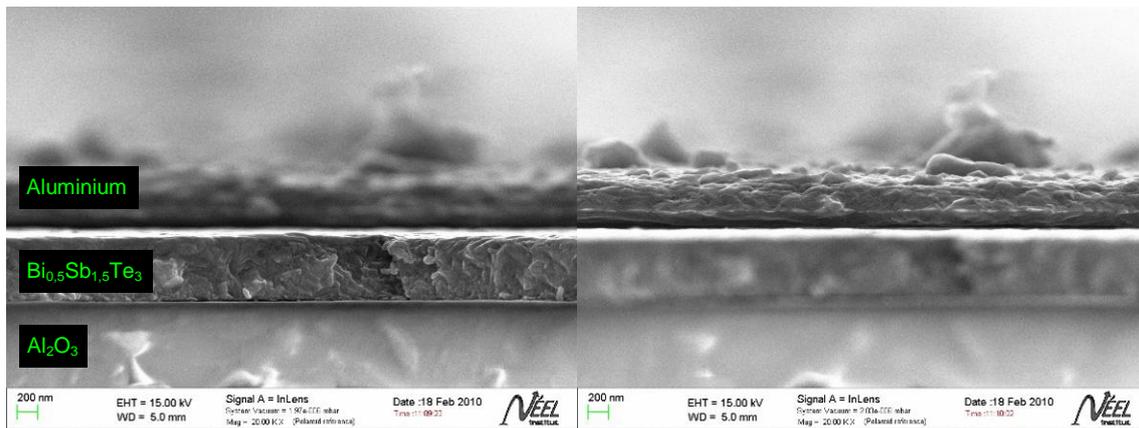


Figure 98 : Observation de l'interface $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ /aluminium recuite à 573K sur Al_2O_3 .

Ces observations permettent de confirmer l'influence de la nature du matériau de contact sur les résistances spécifiques de contact. Des contacts à interface propre et homogène, après recuit, présenteront vraisemblablement des résistances spécifiques de contact intéressantes pour assurer une diminution de la résistance interne du système.

IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

Ce chapitre a démontré la faisabilité de dispositifs thermoélectriques à base de couches minces de type p- $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et de type n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ par la réalisation et les tests de modules avec différentes géométries.

Des tensions thermoélectriques importantes proches de 0,5V sont obtenues en assemblant des dépôts de type n et de type p possédant les propriétés thermoélectriques optimisées et présentées dans le chapitre précédent. Malgré tout,

la puissance générée reste faible dans le cas d'une géométrie plane : 6,3nW est obtenue pour une différence de température de 35K pour le module 70 jonctions.

Nous avons montré que pour la génération de courant et donc de puissance, la géométrie perpendiculaire est préférable. Toutefois, notre choix de favoriser des jambes de grandes longueurs pour nos modules plans s'explique par la difficulté à appliquer une différence de température sur des distances entre substrats faibles. En effet, comme il a été montré au cours de ce chapitre, la volonté de récupérer un maximum de puissance nécessite un rapport L/s le plus faible possible et donc une distance entre substrats (L) la plus faible possible pour des dispositifs de petite taille. Cette géométrie perpendiculaire nécessite un développement plus poussé et fera l'objet d'une prochaine étude.

La fonction capteur thermique de ces modules a également été caractérisée et a permis de conclure sur l'importance du nombre de jonctions n-p pour la sensibilité des capteurs pour la détection d'échauffement par exemple. Toutefois la réalisation et la caractérisation des différentes géométries ont également permis de mettre en évidence un point clef trop souvent minimisé dans la réalisation de module en couches minces, les résistances de contact.

Dans notre cas, une étude comparant les résistances de contact basées sur de l'aluminium, du titane et du bismuth-étain a permis de mettre en évidence l'importance et l'influence d'une interface propre et homogène sur la diminution de la résistance spécifique de contact. Une valeur encourageante de l'ordre de $42\mu\Omega.cm^2$ est obtenue en utilisant du titane comme métal de contact.

Cette diminution de résistance interne des modules permettra l'augmentation de la génération de courant et de puissance. Dans l'optique d'améliorer l'interface entre les matériaux, la gravure ionique avant dépôt du métal de contact est une perspective.

V. BIBLIOGRAPHIE

- Ref 86 : W. da Silva, M. Kaviany.**
Micro-thermoelectric cooler: Interfacial effects on thermal and electrical transport.
International Journal of Heat and Mass transfer, 47, (2004), p 2417.
- Ref 87 : H. Böttner.**
Thermoelectric micro devices: current state, recent development and future aspects for technological progress and applications. The 21st International Conference on Thermoelectrics.
ICT Symposium Proceedings, USA, (2002).
- Ref 88 : R. Lim, G.J. Snyder, C.-K. Huang, J.A. Herman, M.A. Ryan and J.-P. Fleurial.**
Thermoelectric Microdevice Fabrication Process and Evaluation at the Jet Propulsion Laboratory (JPL). The 21st International Conference on Thermoelectrics.
ICT Symposium Proceedings, USA, (2002).
- Ref 89 : I.H. Kim.**
(Bi,Sb)₂(Te,Se)₃-based thin film thermoelectric generators.
Materials Letters, 43, (2000), p 221.
- Ref 90 : M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki, H. Tsukamoto.**
Fabrication and characterization of bismuth–telluride-based alloy thin film thermoelectric generators by flash evaporation method.
Sensors and Actuators, A 138, (2007), p 329.
- Ref 91 : J.P. Carmo, L.M. Goncalves, R.F. Wolffenbuttel, J.H. Correia.**
A planar thermoelectric power generator for integration in wearable Microsystems.
Sensors and Actuators, A 161, (2010), p 199.
- Ref 92 : L.M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, D.M. Rowe, J.H. Correia.**
Thermoelectric microstructures of Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ for a self-calibrated micro-pyrometer.
Sensors and Actuators, A 130–131, (2006), p 346.
- Ref 93 : I.Y. Huang, J.C. Lin, K.D. Shea, M.C. Li, J.H. Chenc, J.S. Kuob.**
Development of low-cost micro-thermoelectric coolers utilizing MEMS technology.
Sensors and Actuators, A 148, (2008), p 176.

- Ref 94 :** **I. Chowdhury, R. Prasher, K. Lofgreen, G. Chrysler, S. Narasimhan, R. Mahajan, D. Koester, R. Alley, R. Venkatasubramanian.**
On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics.
Nature Nanotechnology, 4, (2009), p 235.
- Ref 95 :** **A.G. Kozlov.**
Optimization of thin-film thermoelectric radiation sensor with separate disposition of absorbing layer and comb thermoelectric transducer.
Sensors and Actuators, 84, (2000), p 259.
- Ref 96 :** **H. Huang, W. Luan, J.S. Zhang, Y.S. Qi, S.T. Tu.**
Thermoelectric hydrogen sensor working at room temperature prepared by bismuth-telluride P-N couples and Pt/ γ -Al₂O₃.
Sensors and Actuators, B 128, (2008), p 581.
- Ref 97 :** **A. Jacquot.**
Ingénierie des Matériaux et des Microgénérateurs Thermoélectriques Planaires.
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Soutenue publiquement le 28 mars 2003.
- Ref 98 :** **B. Van Zeghbroeck.**
Principles of semiconductor devices
Colorado Edu, (2002).
- Ref 99 :** **A.A. Zakhidov, Yu. I. Ravich, D.A. Pchenoy-Severin.**
Thermopower enhancement and optimal ZT in p-n junction arrays. The 18th International Conference on Thermoelectrics.
ICT Symposium Proceedings, (1999), p 193.
- Ref 100 :** **Y. Nishio, T. Hirano.**
Improvement of the efficiency of thermoelectric energy conversion by utilizing potential barriers".
Japanese Journal of Physics, 36, (1997), p 170.
- Ref 101 :** **W. Schockley.**
Research and investigation of inverse epitaxial UHF power transistors.
Rapport No.AI-TOR-64-207, AFA Laboratory, (1964).

Ref 102 : G. Savelli.

Étude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces.

Thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, Soutenue publiquement le 20 novembre 2007.

Ref 103 : G. K. Reeves, H. B. Harrison.

Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements.

IEEE Elec. Dev. Lett., Vol.3, (1982), p 111.

Ref 104 : R. P.Gupta, K. Xiong, J.B. White, K.Cho, B.Gnade.

Improvement in Contact Resistivity to thin film Bi_2Te_3 .

Materials Research Society, (2010).

**CHAPITRE IV : RÉALISATION ET CARACTÉRISATION DE NANOFILS
THERMOÉLECTRIQUES 1D À BASE DE SEMIMÉTAUX DU GROUPE V-VI :
BISMUTH, TELLURE, ANTIMOINE ET SÉLÉNIUM..... - 139 -**

I. LA NANOSTRUCTURATION THERMOÉLECTRIQUE.....	- 140 -
I.1. L'INTÉRÊT DE LA BAISSSE DE LA DIMENSIONNALITÉ SUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCES THERMOÉLECTRIQUES.....	- 140 -
I.2. L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCES THERMOÉLECTRIQUES DANS LES STRUCTURES 2D ET 1D	- 141 -
I.3. L'ÉLABORATION DES STRUCTURES 1D.....	- 142 -
I.4. L'ÉLECTRODÉPOSITION DU TELLURE DE BISMUTH ET DE SES COMPOSÉS.....	- 143 -
II. DISPOSITIF D'ÉLECTRODÉPOSITION.....	- 146 -
II.1. PRINCIPE DE L'ÉLECTRODÉPOSITION	- 146 -
II.1.1. <i>Rappel théorique</i>	- 146 -
II.1.2. <i>Mécanismes d'électrodéposition</i>	- 147 -
II.1.2.1. Le transfert de masse	- 147 -
II.1.2.2. Le transfert de charge	- 148 -
II.1.2.3. La cristallisation.....	- 148 -
II.2. LE RÉACTEUR UTILISÉ AU COURS DE CES TRAVAUX.....	- 149 -
II.3. LES MEMBRANES (ANODIC ALUMINA MEMBRANE - AAM)	- 150 -
III. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES NANOFILS	- 154 -
III.1. ÉLECTROCHIMIE DE COUCHES MINCES DE TYPE P ET N.....	- 154 -
III.1.1. <i>Solution ternaire Bi-Sb-Te</i>	- 154 -
III.1.1.1. Préparation des couches	- 156 -
III.1.1.2. Caractérisations et morphologies.....	- 157 -
III.1.2. <i>Solution ternaire Bi-Te-Se</i>	- 158 -
III.2. RÉALISATION DES NANOFILS.....	- 161 -
III.2.1. <i>Préparation et remplissage du substrat</i>	- 161 -
III.2.2. <i>Caractérisation des nanofils</i>	- 162 -
III.2.2.1. Electrolyte de type p.....	- 163 -
III.2.2.1.1. Analyses morphologiques et de compositions.....	- 163 -
III.2.2.1.2. Analyses structurales	- 167 -
III.2.2.2. Electrolyte de type n	- 171 -
III.2.2.2.1. Analyses morphologiques et de compositions.....	- 171 -
III.2.2.2.2. Analyses structurales	- 173 -
IV. EFFET SEEBECK ET CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES NANOFILS. -	177 -
IV.1. CHOIX DE LA MÉTHODE DE CARACTÉRISATION	- 178 -
	- 136 -

IV.1.1.	<i>Méthodes de caractérisation sur un fil unique</i>	- 178 -
IV.1.2.	<i>Méthode de caractérisation sur un groupe de nanofils</i>	- 181 -
IV.2.	MESURE DU COEFFICIENT SEEBECK SUR LES NANOFILS DE TYPE P	- 183 -
IV.2.1.	<i>Dispositif de mesure du coefficient Seebeck</i>	- 184 -
IV.2.2.	<i>Résultats sur les nanofils de type p</i>	- 185 -
IV.3.	MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE SUR LES NANOFILS DE TYPE P	- 187 -
IV.3.1.	<i>Préparation des échantillons</i>	- 187 -
IV.3.2.	<i>Mesures sur les nanofils de type p</i>	- 192 -
IV.4.	PERSPECTIVES	- 197 -
V.	CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV	- 198 -
VI.	BIBLIOGRAPHIE	- 201 -

CHAPITRE IV :

RÉALISATION ET CARACTÉRISATION DE NANOFILS THERMOÉLECTRIQUES 1D À BASE DE SEMIMÉTAUX DU GROUPE V-VI : BISMUTH, TELURE, ANTIMOINE ET SÉLÉNIUM

Comme cité dans le chapitre I, l'intérêt majeur des nanofils réside dans la possibilité de décorrélérer la conductivité électrique de la conductivité thermique des matériaux dans le but d'améliorer les performances thermoélectriques au travers du facteur de mérite ZT. Que ce soit les travaux basés sur le silicium ou sur tout autre type de matériau, l'objectif reste le même : diminuer la conductivité thermique et plus particulièrement la conductivité thermique de réseau. Ce chapitre IV traitera principalement de la réalisation de nanofils $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ par électrodéposition ainsi que des premières caractérisations électriques effectuées sur les nanofils de type p.

Les compositions des nanofils de type n et p ont été choisies proches de celles des couches minces afin de pouvoir comparer ultérieurement leurs performances thermoélectriques.

I. LA NANOSTRUCTURATION THERMOÉLECTRIQUE

I.1. L'INTÉRÊT DE LA BAISSÉ DE LA DIMENSIONNALITÉ SUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCES THERMOÉLECTRIQUES

Les années 1990-2000 ont vu l'essor de la thermoélectricité à l'échelle nanométrique avec les nombreux travaux menés pour améliorer les performances thermoélectriques dans des systèmes 2D, 1D ou encore 0D.

Les précurseurs dans ce domaine, Hicks et Dresselhaus, ont montré que la dimensionnalité offrait de nouvelles opportunités dans la modulation des propriétés électroniques d'un matériau [Ref 105, Ref 106]. Les travaux de Dresselhaus et ses collaborateurs ont montré une amélioration du facteur de puissance S^2/ρ et du facteur de mérite ($ZT > 2-3$) dans des semiconducteurs de faible dimension 2D ou 1D [Ref 107, Ref 108, Ref 109, Ref 110]. Cette amélioration est due au confinement quantique des électrons entraînant alors une modification des états électroniques possibles.

Le confinement quantique permet donc d'augmenter les densités d'états des électrons au niveau de Fermi. Dans ce cas, le facteur de puissance S^2/ρ ($W.m^{-1}.K^{-2}$) est augmenté.

La Figure 99 présente les densités d'états électroniques pour différentes structures dimensionnelles. Le confinement des porteurs selon les structures utilisées introduit de nouveaux phénomènes physiques et donc de nouvelles opportunités de faire varier indépendamment les deux paramètres S et ρ .

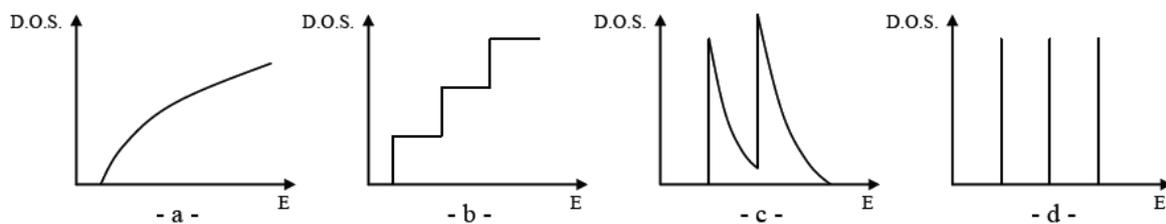


Figure 99 : Densité d'états électroniques pour (-a-) Semiconducteur massif 3D, (-b-) Superréseau 2D, (-c-) Nanofil 1D et (-d-) Nanoplot 0D. [Ref 111]

De plus, quand la taille devient plus faible que le libre parcours moyen des phonons, la baisse de la dimensionnalité entraîne la diffusion de ces derniers aux nombreuses interfaces. Cette diffusion des phonons entraîne alors une baisse importante de la conductivité thermique de réseau [

Ref 112, Ref 113].

La baisse de la dimensionnalité entraînant l'amélioration du facteur de puissance, due au confinement des électrons, associée à la baisse de la conductivité thermique, due à la diffusion des phonons, permet donc d'augmenter le facteur de mérite ZT.

1.2. L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCES THERMOÉLECTRIQUES DANS LES STRUCTURES 2D ET 1D

De nombreuses études sur des structures 2D ont permis de mettre en évidence l'amélioration des propriétés thermoélectriques avec la baisse de la dimensionnalité. En 1987, Yao [Ref 114] a montré pour la première fois que la conductivité thermique d'un superréseau AlAs/GaAs était plus faible que celle d'un matériau massif de même composition. Des études de conductivité thermique ont été par la suite largement menées sur des superréseaux et toutes ont confirmé la réduction significative de la conductivité thermique par rapport aux différents matériaux massifs [Ref 115, Ref 116, Ref 117, Ref 118, Ref 119, Ref 120].

Seules quelques études expérimentales, principalement menées sur silicium, ont permis de vérifier ces prédictions théoriques avec des structures 1D comme les nanofils.

Des mesures de conductivité thermique sur des nanofils Si/SiGe ont été publiées en 2003 par Li et coll. [Ref 121]. Dans ces travaux, un nanofil de 115 nm de diamètre présente une conductivité thermique de 45 W/m.K à température ambiante (273K), alors qu'un nanofil de 22 nm présente une conductivité thermique neuf fois plus faible, de 5 W/m.K, inférieure à la conductivité thermique d'un superréseau 2D Si/SiGe.

En 2008, les travaux de Hochbaum et coll. [Ref 122] présentent une étude sur des nanofils de silicium réalisés par CVD et par gravure électrochimique présentant une forte rugosité de surface. Ces travaux ont montré que la conductivité thermique pouvait être diminuée jusqu'à 1,6 W/m.K avec une contribution des phonons proche de celle de la limite du matériau amorphe. Ainsi un $ZT=0,6$ à température ambiante a été obtenu sans modifier significativement le facteur de puissance S^2/ρ .

Toujours en 2008, l'équipe de Boukai est allée plus loin, avec des mesures thermoélectriques sur des nanofils de silicium gravés isolés [Ref 123]. Un dispositif suspendu sous vide a permis de mesurer les conductivités thermique et électrique, le

coefficient Seebeck et ainsi d'en déduire la valeur de ZT. Un maximum de 1 a été obtenu à 200 K pour un nanofil de 20 nm de diamètre.

Mais la manipulation des nanofils et la mesure des propriétés électriques et thermiques restent encore très délicates et beaucoup d'interférences comme les résistances de contact métal/nanofil rendent extrêmement peu fiables les mesures expérimentales actuelles.

1.3. L'ÉLABORATION DES STRUCTURES 1D

Il existe deux principales approches pour la fabrication des nanofils, une approche « bottom up » et une approche « top-down ». L'approche bottom up consiste à faire croître la structure 1D en assemblant les atomes qui la composent. Au contraire, l'approche top-down consiste à graver la structure sur un substrat, par utilisation des techniques de lithographie et de gravure communément utilisées dans les procédés de la microélectronique.

La technique la plus utilisée est la technique Vapor-Liquid-Solid (VLS) [Ref 124], assistée par catalyse, qui permet d'obtenir des nanofils nucléés aléatoirement. Cependant, d'un point de vue pratique, cette technique ne permet pas une organisation précise des nanofils. C'est pourquoi d'autres techniques ont été utilisées. La lithographie par faisceau d'électrons associée à une attaque chimique ou à une gravure ionique [Ref 124] en est un exemple. Cependant ces procédés sont lents et onéreux.

Une autre approche « bottom up » consiste en un remplissage, par dépôt CVD [Ref 125] ou électrochimique [Ref 126] de « moules » composés de membranes nanoporeuses en alumine ou en polycarbonate permettant d'obtenir des réseaux de fils ordonnés et réguliers.

Depuis quelques années déjà, l'électrodéposition est une voie en pleine expansion pour la réalisation d'objets dont au moins une de leur dimension est de taille micrométrique voire nanométrique. Cette technique présente plusieurs avantages : une mise en œuvre économique, des vitesses de synthèse importantes et des formes de substrat variées avec des dimensions importantes.

Nous avons donc opté pour cette voie et réalisé dans un premier temps des couches minces qui nous ont permis de déterminer les conditions expérimentales optimales pour la réalisation, dans un second temps, de nanofils. La propriété d'auto-

organisation de l'alumine a été mise à profit pour la réalisation des membranes nanoporeuses qui ont servies à la synthèse des nanofils.

I.4. L'ÉLECTRODÉPOSITION DU TELLURURE DE BISMUTH ET DE SES COMPOSÉS

La première étude concernant l'électrodéposition de composés de la famille du tellurure de bismuth a été publiée en 1964 par Panson [Ref 127]. L'auteur a montré qu'il était possible d'obtenir par voie électrochimique des composés de type Bi_2Te_3 sous forme de poudre.

Takahashi et coll., en 1993 et 1994 [Ref 128, Ref 129], ont été les premiers à avoir réalisé et étudié des couches minces d'alliages de bismuth et de tellure par électrodéposition. Mais la stœchiométrie obtenue était loin d'être optimale. Les travaux de Magri et coll. [Ref 130, Ref 131, Ref 132], de 1994 à 1996, ont concerné la synthèse électrochimique d'alliages bismuth-tellure présentant des propriétés thermoélectriques. Les premiers films minces de Bi_2Te_3 de type n sont obtenus en milieu nitrique. Bien que possédant un excès de tellure par rapport à la stœchiométrie Bi_2Te_3 , les films sont monophasés avec une structure identique à celle du Bi_2Te_3 .

L'électrodéposition de plots de Bi_2Te_3 de type n de 6 et 60 μm de diamètre est présentée en 1999 dans les travaux de Fleurial et coll. [Ref 133, Ref 134, Ref 135]. La synthèse électrochimique du tellurure de bismuth est réalisée en milieu nitrique. Les composés obtenus possèdent une orientation préférentielle suivant le plan (110) et un coefficient Seebeck de l'ordre de $-60\mu\text{V/K}$ à température ambiante.

En 2001, les travaux de Miyazaki et Kajitani [Ref 136] ont montré qu'il était possible, en contrôlant le potentiel de déposition, d'obtenir à partir d'une seule solution soit un composé de type p, soit un composé de type n de Bi_2Te_3 avec une valeur de coefficient Seebeck de $-63\mu\text{V/K}$ à 300K pour le composé de type n.

Ce n'est qu'en 2005 que Michel et coll. [Ref 137, Ref 138] ont pu définir des conditions opératoires optimales et reproductibles pour l'obtention d'un composé Bi_2Te_3 .

Toujours en 2005, les travaux de Yoo et coll. [Ref 139] sur la synthèse de films Bi-Te de type n en milieu nitrique ont montré qu'un recuit à 250°C pendant 2 heures améliorerait le pouvoir thermoélectrique des films, un maximum de $-188\mu\text{V/K}$ étant ainsi atteint.

Les conditions de synthèse étant bien établies, les travaux réalisés ces dernières années se sont alors tournés vers l'optimisation de la morphologie des films électrodéposés et de leurs propriétés thermoélectriques.

Les recherches portant sur la synthèse électrochimique des composés ternaires à base d'antimoine ou de sélénium sont beaucoup plus récentes.

Différentes études portant sur l'électrodéposition de films de type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ ont été menées par Fleurial et coll. en 1999 [Ref 133], par Nedelcu et coll. en 2001 [Ref 140] ou encore par Tittes et Plieth en 2007 [Ref 141]. La principale difficulté rencontrée lors de ces études a été l'obtention de solutions d'antimoine à de fortes concentrations en milieu aqueux.

Ces problèmes de solubilité de l'antimoine ont été résolus par Del Frari en 2005 [Ref 142] qui a montré que l'antimoine pouvait être solubilisé à forte concentration dans un milieu complexant. Dans cette étude, différentes synthèses ont été réalisées montrant que des films de stœchiométrie $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ sont obtenus pour une large gamme de potentiels situés entre -0,15 et -0,3V. Un traitement thermique de ces dépôts a également permis une amélioration des propriétés thermoélectriques. Pour un film présentant une stœchiométrie $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, le coefficient Seebeck est passé d'une valeur de $-55\mu\text{V/K}$ (type n) à une valeur de $155\mu\text{V/K}$ (type p) après un recuit à 473K pendant une heure. La résistivité, quant à elle, est passée de $6378\mu\Omega\cdot\text{m}$ avant recuit à $1128\mu\Omega\cdot\text{m}$ après recuit.

Les travaux réalisés par Huang et coll. en 2006 [Ref 143] portant sur la synthèse de composés de type $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ont mis en évidence un aspect dendritique pour de plus forts potentiels de dépôt. Un coefficient Seebeck égal à $213\mu\text{V/K}$, mettant en évidence un composé de type p, a été obtenu pour un film de composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$.

Plus récemment, en 2007, les travaux de Tittes et Plieth [Ref 141] ont mis en évidence la nécessité de travailler sous conditions potentiostatiques pour l'obtention de composés ternaires Bi-Sb-Te à partir d'une solution alcaline.

En 2009 et 2010, Li et Wang [Ref 144, Ref 145, Ref 146] présentent des travaux sur l'électrodéposition de couches $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ avec différents acides (HCl, HNO_3). Un coefficient Seebeck de $119\mu\text{V/K}$ et une résistivité électrique de $127\mu\Omega\cdot\text{m}$ ont été mesurés pour un film électrodéposé à -100mV et présentant une composition de $\text{Bi}_{0,22}\text{Sb}_{1,48}\text{Te}_{3,3}$.

Toujours en 2010, les travaux de Richoux et coll. [Ref 147] présentent l'intérêt de l'électrodéposition pulsée sur la morphologie, la structure et les propriétés de films $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$.

Pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$, on retrouve quelques publications avec l'étude de l'influence du substrat avec les travaux de Bu et coll. en 2007 et 2008 [Ref 148, Ref 149] ou encore l'influence du potentiel de dépôt sur la stœchiométrie du composé avec les travaux de Köse et coll. en 2009 [Ref 150]. L'étude de ce composé ternaire en est encore à ses balbutiements.

En parallèle, et grâce à toutes les études sur les couches minces, l'électrodéposition de nanofils de composés de la famille du tellure de bismuth se développe fortement. Les premiers nanofils de Bi_2Te_3 à avoir été rapportés sont issus des travaux de Sapp et coll. [Ref 151] en 1998.

Les équipes de Fleurial en 1999 [Ref 152] et Wang [Ref 153] en 2004 réalisent les premières mesures du coefficient Seebeck sur des plots et des nanofils de Bi_2Te_3 et mettent en évidence l'influence du transfert de masse sur la stœchiométrie.

En 2010, les travaux de Frantz et coll. [Ref 154], sur des nanofils Bi_2Te_3 réalisés dans des membranes de polycarbonate, montrent la dépendance des propriétés thermoélectriques en fonction de la résistance interne des nanofils.

Concernant l'électrodéposition de composés ternaires, seules quelques publications traitent de nanofils $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Celle de Martin-Gonzalez et coll. [Ref 155], en 2003, concerne principalement la composition et la structure des nanofils. Des nanofils de 200nm et 40nm de diamètre présentent respectivement une composition $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_{2,9}$ et $\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_{2,8}$.

Yoo et coll. et Xiao et coll. en 2007 [Ref 156, Ref 157] ont développé une technique de fabrication permettant la réalisation de nanofils $\text{Bi}_2\text{Te}_3/(\text{Bi}_{0,3}\text{Sb}_{0,7})_2\text{Te}_3$ avec des potentiels de dépôt compris entre -20 et -100mV.

Peu de publications présentent l'élaboration de nanofils $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$. Les travaux de Martin-Gonzalez et coll. en 2003 présentent l'électrodéposition de nanofils $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ à 0V. Les nanofils sont polycristallins et texturés selon les plans (110), parallèlement au substrat [Ref 158]. Plus récemment en 2010, les travaux de Li et coll. présentent la réalisation de nanofils $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ de diamètre 14nm et de longueur 20 μm dans une membrane d'alumine [Ref 159].

A notre connaissance, aucune mesure de propriété thermoélectrique n'a été publiée pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ et très peu sur le type p.

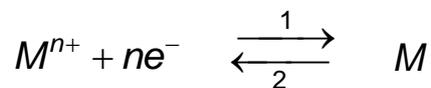
II. DISPOSITIF D'ÉLECTRODÉPOSITION

II.1. PRINCIPE DE L'ÉLECTRODÉPOSITION

II.1.1. Rappel théorique

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intentiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu...) mais de manière courante il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire.

Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un de ces sels, un échange électronique peut s'établir entre les orbitales des atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte (IV-57).



(IV-57)

Cette réaction traduit un équilibre électrochimique. La relation de Nernst (IV-58) détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans l'électrolyte :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

(IV-58)

avec E_0 : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène (V).

$a_{M^{n+}}$: l'activité de l'ion M^{n+}

n : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F : la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T : la température absolue (K)
 et R : la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_I différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . La réaction (IV-57) se déplace dans le sens 1 s'il s'agit d'une réduction, et dans le sens 2 pour une oxydation. On définit ainsi une surtension d'électrode η :

$$\eta = E_I - E_{eq}$$

(IV-59)

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ($\eta_{mesurée}$) qui diffère de cette valeur propre η par un terme de chute ohmique IR_s selon l'équation (IV-60) :

$$\eta_{mesurée} = \eta + IR_s$$

(IV-60)

avec R_s : la résistance de la solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence.

I : le courant d'électrolyse.

Notons que ce terme ne doit pas être considéré comme une surtension d'électrode. Il est en effet propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes.

II.1.2. Mécanismes d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes :

II.1.2.1. *Le transfert de masse*

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution. Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène : la migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode, la diffusion liée au mouvement d'espèces due

au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode, et enfin la convection de la solution (agitation mécanique, thermique).

II.1.2.2. *Le transfert de charge*

Depuis plusieurs décennies, une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent, le plus ancien datant des années 50. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche électrochimique (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adateur ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouveaux cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux.

L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris et Razumney [Ref 162]. Elle précise que l'ion solvaté vient s'absorber sur la surface et va diffuser alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adateur renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires.

II.1.2.3. *La cristallisation*

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer.

A part les trois étapes d'un processus d'électrodéposition détaillées ci-dessus, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix des potentiels de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitation constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées. L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétique et de croissance des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres...).

II.2. LE RÉACTEUR UTILISÉ AU COURS DE CES TRAVAUX

L'électrodéposition des dépôts plans (couches) et des nanofils a été réalisée à l'aide d'un montage classique à trois électrodes. L'unique différence entre ces deux types de synthèse réside dans la réalisation de l'électrode de travail. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point particulier et déterminant qu'est la préparation du substrat.

L'électrode de référence utilisée est une électrode de calomel saturée en KCl. Elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de solution. Une contre électrode de platine est placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition aussi homogène que possible des lignes de courant.

Le dispositif d'électrodéposition est ensuite immergé dans une cellule contenant l'électrolyte, lequel est soumis à un possible barbotage d'azote de 5 minutes avant chaque expérience.

Les trois électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat-galvanostat (Figure 100). Il est alors possible d'imposer soit l'intensité de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode, soit une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Via ces instruments, diverses méthodes électrochimiques sont accessibles (chronoampérométrie, chronocoulométrie, chronopotentiométrie, voltampérométrie, impédance complexe...).

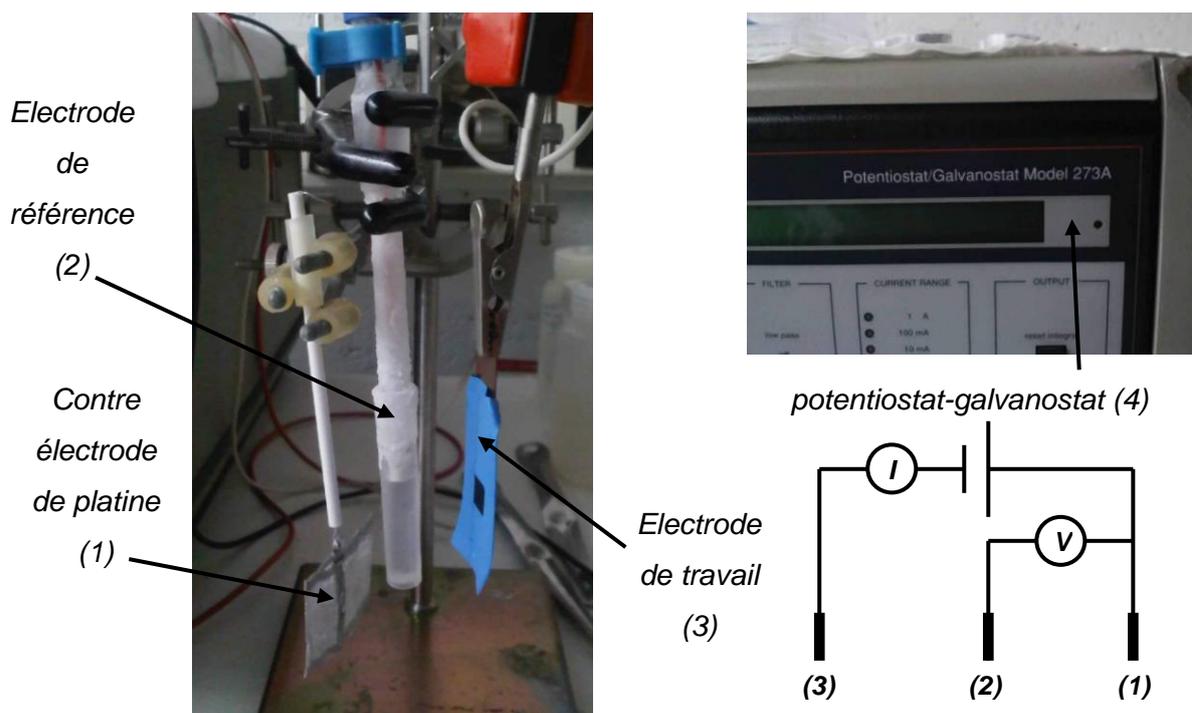


Figure 100 : Montage classique à trois électrodes et son schéma électrique équivalent.

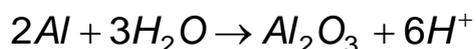
II.3. LES MEMBRANES (ANODIC ALUMINA MEMBRANE - AAM)

Le concept d'utiliser des membranes à pores calibrés de taille nanométrique œuvrant comme matrice pour électrodéposer le matériau désiré fut introduit pour la première fois en 1970 par Possin [Ref 163]. En 1984, Willams et Giordano [Ref 164] l'optimisent pour réaliser des nanofils d'argent d'une dizaine de nanomètre de diamètre. Une dizaine d'années plus tard, cette technique est devenue un outil majeur pour la réalisation de nanofils. Nous avons choisi cette méthode d'électrodéposition dite "Template" pour la réalisation de nos nanofils. Elle consiste à déposer le matériau dans un réseau d'orifices nanométriques d'un support poreux, l'alumine poreuse dans notre cas. Le schéma du procédé de fabrication de ces membranes est présenté sur la Figure 101 et la Figure 102.

L'alumine poreuse est connue depuis longtemps et est souvent utilisée par les industriels pour former une couche de passivation plus épaisse sur l'aluminium. En 1993 et 1995, les travaux de Masuda et coll. [Ref 165, Ref 166] ont montré qu'il était possible d'obtenir des pores auto-organisés par un procédé de double anodisation. La première étape de la fabrication des membranes est le nettoyage d'un substrat d'aluminium pour éliminer toutes les impuretés. Un polissage mécanique suivi d'un électropolissage permet d'éliminer les aspérités de surface. Cet électropolissage se

fait dans un mélange éthanol/HClO₄ sous une tension de 30V durant 2 à 3 minutes. Ce mélange étant très instable, il est nécessaire de le maintenir à 0°C. Viennent alors les étapes d'anodisation.

Au début de l'anodisation, une couche d'alumine continue est formée sur le substrat suivant le mécanisme :



(IV-61)

Bien que le substrat ait été poli, il reste tout de même des irrégularités de surface à partir desquelles il y aura formation de pores. Cette formation de pores résulte de l'équilibre entre la dissolution de l'alumine à l'interface alumine/solution, assistée par le champ électrique, et la croissance de l'alumine à l'interface alumine/aluminium (Figure 102). Pour qu'il y ait formation de l'oxyde à cette interface, il est nécessaire que les ions Al³⁺ puissent passer en solution.

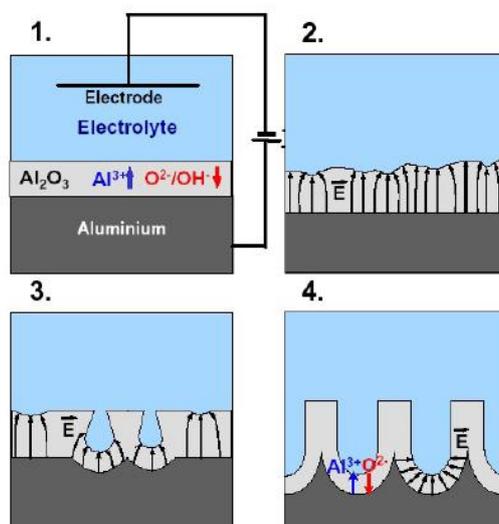


Figure 101 : Schéma de la formation des pores. 1: Formation de la couche barrière d'oxyde, 2: Distribution du champ électrique local dû aux irrégularités de surface, 3: Création des pores par dissolution assistée par le champ électrique, 4: Croissance des pores. [Ref 167]

L'auto-organisation des pores résulte d'une minimisation de l'énergie du système. En effet, lors de la conversion de l'aluminium en alumine, il y a une expansion de volume qui va induire un champ de contraintes autour des pores. Ce champ de contraintes

est fonction de la tension appliquée lors de l'anodisation. Ces contraintes pourront soit être répulsives soit attractives. Les tensions d'anodisation à privilégier sont donc celles pour lesquelles le champ de contraintes est répulsif. L'anodisation s'effectue principalement dans des solutions acides. Les solutions acides les plus répandues sont l'acide sulfurique, oxalique et phosphorique. Pour chacune de ces solutions, des conditions optimales existent, notamment, comme précisé précédemment, pour l'auto-organisation des pores.

Une fois la première anodisation terminée, la couche d'oxyde obtenue est supprimée à l'aide d'un mélange d'acides chromique et phosphorique. La couche barrière fermant les pores laisse une trace sur le substrat d'aluminium sous forme d'un réseau de cuvettes ordonnées permettant de reprendre l'anodisation pour enfin obtenir l'épaisseur de membrane recherchée : c'est la deuxième anodisation. L'aluminium restant est ensuite éliminé par dissolution dans une solution de chlorure de cuivre, puis l'ouverture des pores est effectuée à l'aide d'une attaque chimique à l'acide phosphorique H_3PO_4 à 5% en poids.

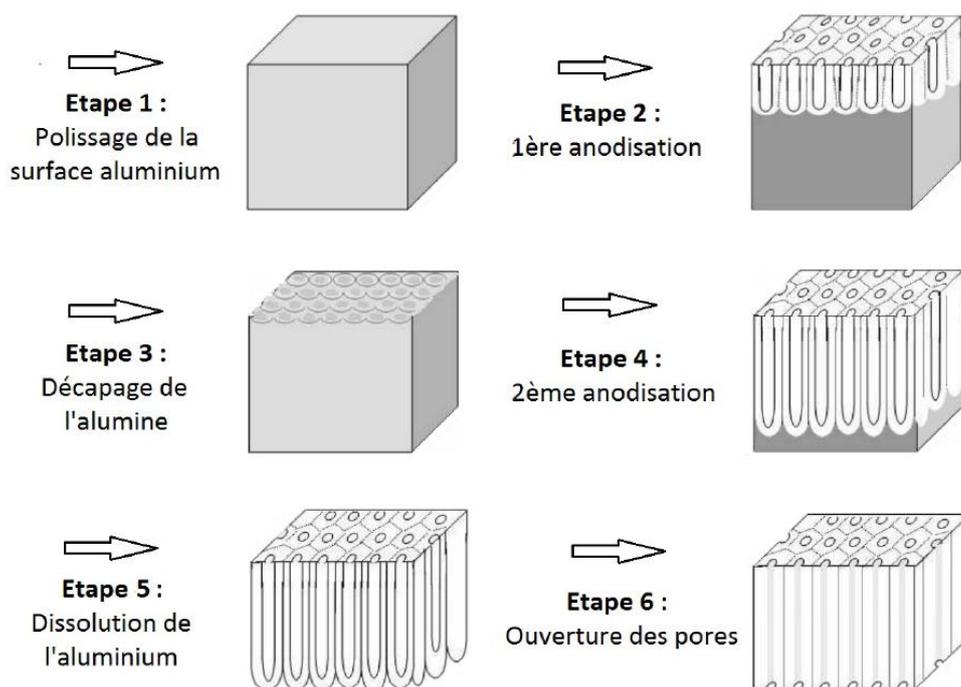


Figure 102 : Etapes d'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses AAM [Ref 168]

Afin d'utiliser les membranes (AAM) comme gabarits pour les dépôts électrochimiques, il est nécessaire de métalliser à l'or l'une des faces de la membrane. Cette couche métallique sert de cathode et permet le transfert

d'électrons nécessaires à la réduction des ions. Cette couche est déposée par pulvérisation cathodique et présente une épaisseur de 150nm.

La Figure 103 présente différentes membranes réalisées dans différents acides et sous différentes tensions. La Figure 104 présente l'homogénéité et la distribution en taille de pores des membranes réalisées dans l'acide oxalique.

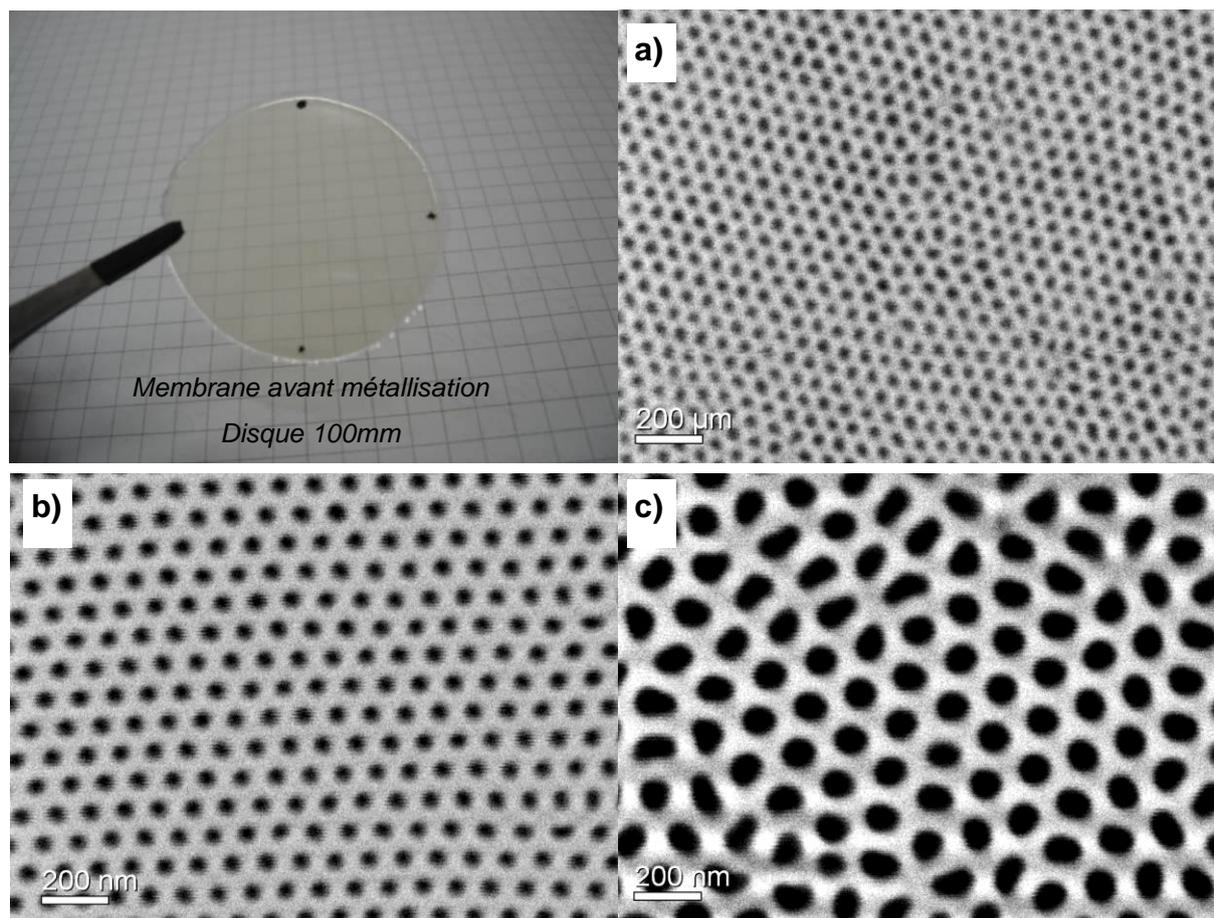


Figure 103 : Exemples de membranes préparées dans différents acides et sous différentes tensions permettant de modifier les diamètres des pores (\varnothing) et les distances interpores (D) : a) Acide sulfurique 25V - \varnothing 40nm - D=65nm, b) Acide oxalique 40V - \varnothing 60nm - D=105nm et c) Acide oxalique 60V - \varnothing 90nm - D=150nm.

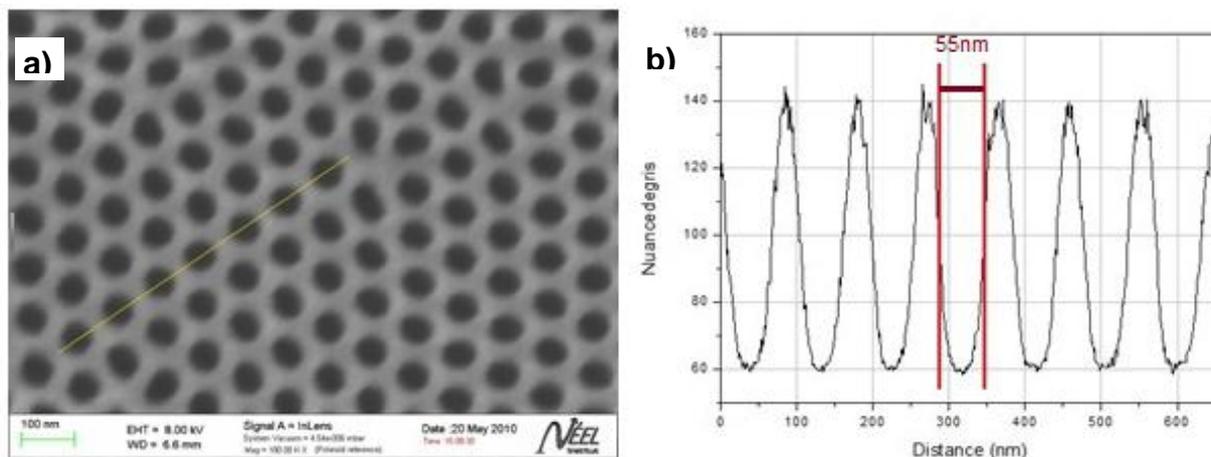


Figure 104 : Diamètre des pores côté solution pour une membrane réalisée dans l'acide oxalique 40V a), avec le profil correspondant b).

III.ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES NANOFILS

La première étape a consisté à déterminer les électrolytes de dépôt les mieux adaptés pour réaliser des nanofils de composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$. Cette étape de détermination des électrolytes a été effectuée en réalisant des couches. Les analyses en composition des couches électrodéposées ont permis une optimisation des électrolytes utilisés par la suite pour les nanofils.

Plusieurs solutions issues de la littérature ont été testées. Toutes ont été réalisées à base de Bi_2O_3 , TeO_2 et Sb_2O_3 pour le caractère p ou SeO_2 pour le caractère n. Les travaux de Bu et coll. [Ref 149] pour la composition de type n et Del Frari et coll. [Ref 160] pour celle de type p ont été sélectionnés comme étant les solutions les plus intéressantes en composition. Les échantillons ont ensuite été électrodéposés et caractérisés.

III.1. ÉLECTROCHIMIE DE COUCHES MINCES DE TYPE P ET N

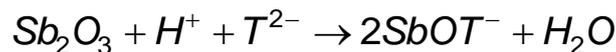
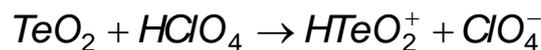
III.1.1. Solution ternaire Bi-Sb-Te

Les solutions ternaires ont été préparées par dissolution de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , de l'oxyde de tellure TeO_2 et de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 en milieu acide perchlorique HClO_4 et acide tartrique $(\text{CHOHCOOH})_2$ (noté T dans les équations suivantes), conformément aux travaux de Del Frari et coll. [Ref 160]. La présence

d'un milieu complexant étant nécessaire à la dissolution totale de l'antimoine, l'acide tartrique a été retenu pour la dissolution de Sb_2O_3 .

La dissolution de Sb_2O_3 dans l'acide tartrique n'ayant pas donné satisfaction immédiatement, de nombreuses tentatives (dissolution en température, dissolution sous agitation) ont finalement permis de réaliser une solution contenant les trois éléments désirés.

Plus précisément, Bi_2O_3 et TeO_2 ont été dissous ensemble en milieu perchlorique pur. Une fois la solution limpide, Sb_2O_3 et l'acide tartrique pur ont été ajoutés. La solution a finalement été agitée et diluée jusqu'à l'obtention d'une solution limpide contenant 0,01M de $HTeO_2^+$, 0,0025M de Bi^{3+} , 0,0075M de SbO^+ dans 0,1M d'acide tartrique et 1M de $HClO_4$. Les différentes dissolutions sont décrites par les équations (IV-62) :



(IV-62)

Les quantités d'oxyde Bi_2O_3 , TeO_2 , et Sb_2O_3 ont été déterminées par les concentrations finales souhaitées.

Une fois cette solution obtenue, une voltammétrie cyclique permet de déterminer le potentiel à partir duquel l'électrodéposition commence. La voltammétrie cyclique permet de suivre l'évolution du courant, issu de l'électrode de travail, en fonction d'un balayage de potentiel (0V à -800mV, de -800mV à +700mV et +700mV à 0V, chemin fléché sur la Figure 105). En couplant cette méthode à une microbalance à quartz, on peut alors définir une plage de potentiel à partir de laquelle le dépôt massif du matériau est visualisable et quantifiable. La Figure 105 présente le voltampérogramme $I(U)$ de la solution choisie.

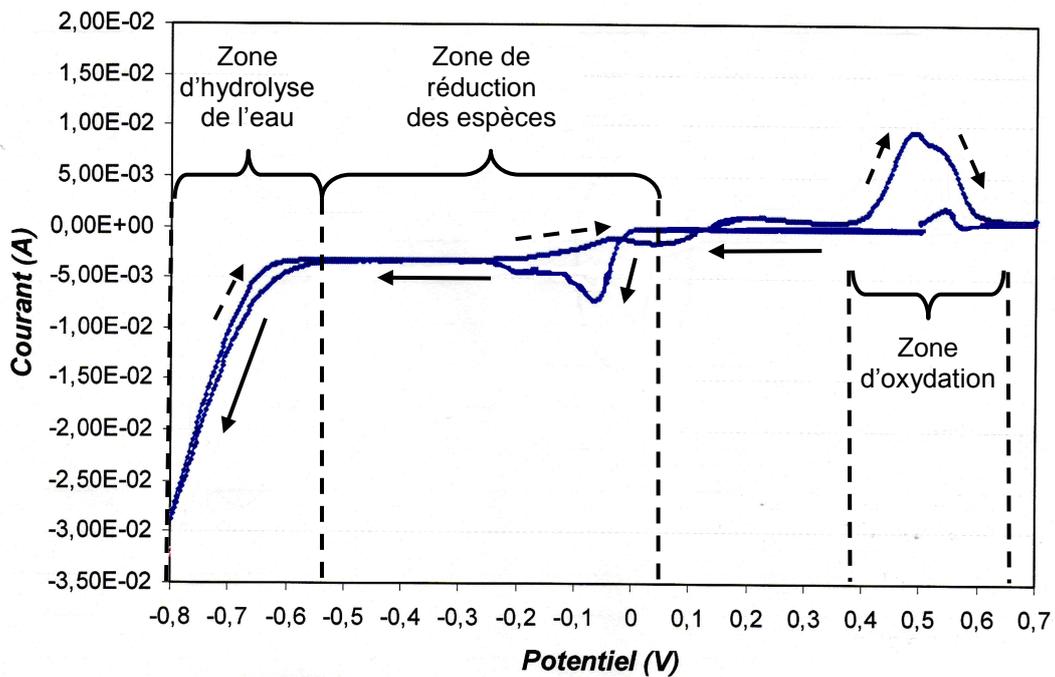


Figure 105 : Voltampérométrie de la solution de type p contenant 0,01M de HTeO_2^+ , 0,0025M de Bi^{3+} , 0,0075M de SbO^+ dans 0,1M d'acide tartrique et 1M de HClO_4 .

De cette Figure 105, trois zones peuvent être identifiées. Une première zone entre +50mV et -550mV où la variation du courant en fonction du potentiel témoigne de la réduction des espèces présentes en solution et donc du dépôt massif en cours de réalisation. Une zone entre -550mV et -800mV où l'on observe une chute du courant et un dégagement gazeux témoignant de l'hydrolyse de l'eau avec dégagement d'hydrogène. Et enfin, une zone entre +380mV et +650mV où on observe une augmentation du courant témoignant d'une oxydation des espèces et d'une dissolution du dépôt formé dans la première zone.

De ce voltampérométrie, les potentiels de -50 à -500mV dans la première zone ont été identifiés comme étant des potentiels permettant la réalisation de dépôts massifs visibles et caractérisables. C'est dans cette gamme de potentiel que les couches minces puis les nanofils ont été réalisés.

III.1.1.1. Préparation des couches

La réalisation de couches minces permet d'identifier le ou les potentiels permettant d'approcher les compositions visées $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$. Pour réaliser ces couches minces, un substrat de silicium recouvert de 150nm d'or a été utilisé (Figure 106). L'application d'un vernis a permis de délimiter une zone de dépôt sur ce

substrat évitant ainsi de recouvrir complètement le substrat et permettant donc la caractérisation du dépôt.

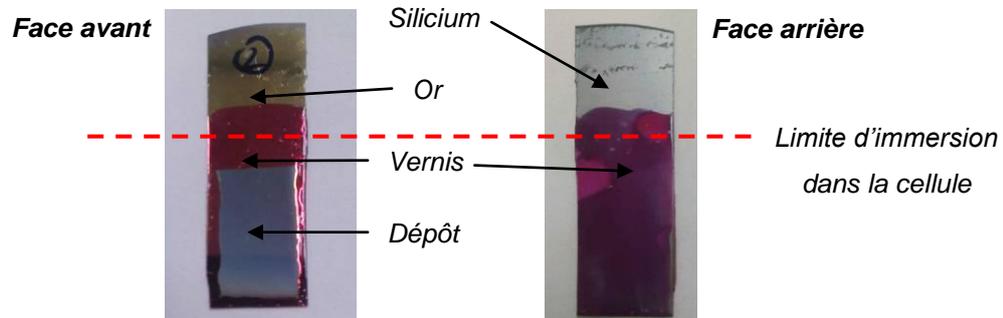


Figure 106 : Préparation d'un substrat pour l'électrodéposition d'une couche mince.

Un temps d'électrodéposition de 5 minutes a permis d'obtenir des couches d'une épaisseur suffisante (250nm) pour permettre les caractérisations. Les couches ainsi obtenues en fonction des potentiels de dépôt ont ensuite été caractérisées.

III.1.1.2. Caractérisations et morphologies

La composition des échantillons a été déterminée au MEB-FEG (voir Chapitre II), par analyse EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy). La Figure 107 présente l'évolution des compositions des couches en fonction de quelques potentiels de dépôt ainsi que leurs morphologies.

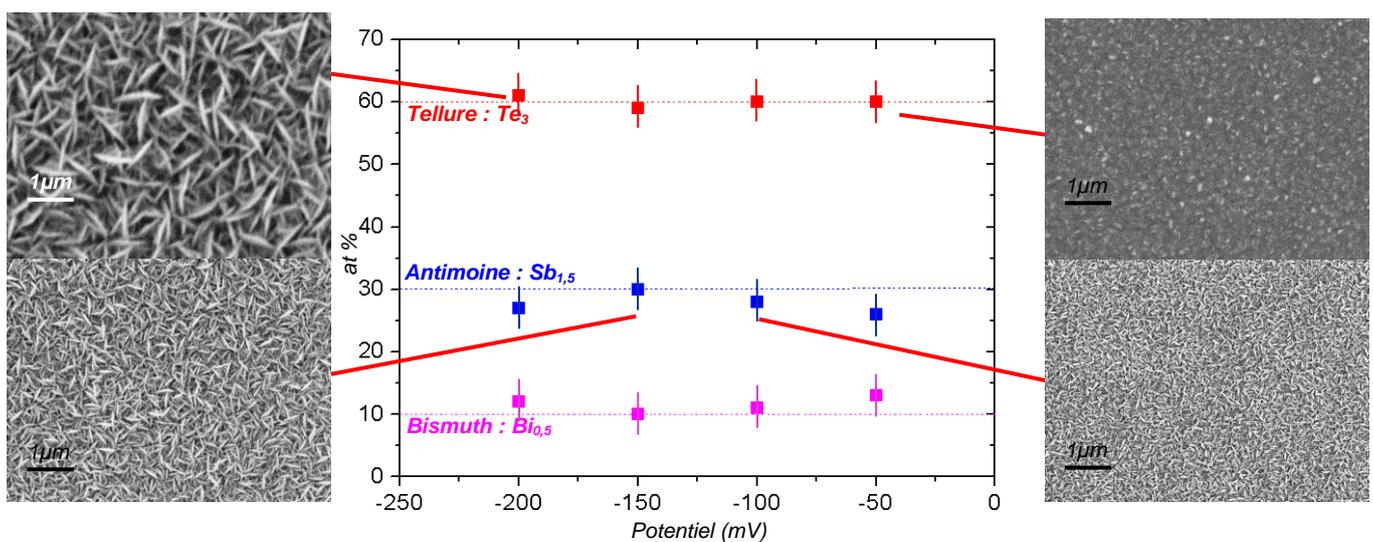


Figure 107 : Composition et morphologie des couches minces de type $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_3$ en fonction du potentiel de dépôt.

Pour les potentiels de dépôt les moins négatifs (-50mV), des nanocristallites sont observées. Pour les potentiels les plus négatifs (-100, -150 et -200mV), une structure en aiguille est obtenue.

En électrochimie, il est connu que la structure des dépôts dépend de la vitesse de réaction. En effet, un des paramètres qui influence la cinétique de réaction est le potentiel de dépôt. Plus ce potentiel est éloigné du potentiel d'équilibre des espèces en solution, plus la vitesse de réaction sera importante. Ces différentes microstructures résultent donc d'une variation de vitesse de réaction comme observé dans les travaux de Li et coll. [Ref 145].

Les analyses de compositions (Figure 107) permettent de définir le potentiel -150mV comme étant le potentiel permettant d'obtenir une composition proche de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Toutefois, relativement peu de variations de composition en fonction des potentiels de dépôt sont observées.

III.1.2. Solution ternaire Bi-Te-Se

L'électrolyte de dépôt que nous avons retenu pour le composé de type n est proche de celui décrit dans les travaux de Bu et coll. [Ref 148, Ref 149].

La solution ternaire a été préparée par dissolution de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , de l'oxyde de tellure TeO_2 et de l'oxyde de sélénium SeO_2 dans de l'acide nitrique HNO_3 . Une solution contenant 0,0103M de HTeO_2^+ , 0,01M de Bi^{3+} , 0,001M de H_2SeO_3 dans 1M d'acide nitrique HNO_3 a donc été réalisée. Sur la Figure 108 est représenté le voltampérogramme correspondant.

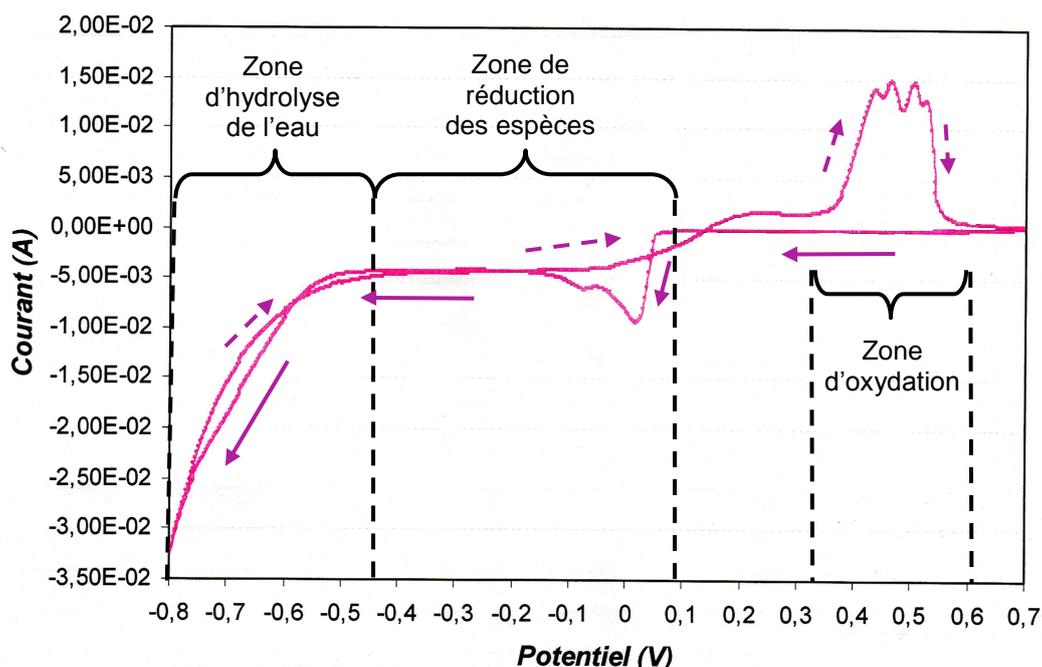


Figure 108 : Voltampérogramme de la solution de type n contenant 0,0103M de HTeO_2^+ , 0,01M de Bi^{3+} , 0,001M de H_2SeO_3 dans 1M d'acide nitrique.

Là encore, de cette Figure 108, trois zones peuvent être identifiées. On retrouve une première zone de réduction des espèces entre +100mV et -450m, une zone d'hydrolyse entre -450mV et -800mV, et enfin, une zone entre +320mV et +610mV correspondant à une zone d'oxydation des espèces du dépôt.

A partir de cette mesure, nous avons sélectionné plusieurs potentiels de dépôt 0mV, -20mV, -40mV, -60mV, -80mV et -150mV. Les couches minces résultantes ont ensuite été observées au MEB-FEG puis analysées par EDX. La Figure 109 montre que la morphologie des dépôts obtenus est différente suivant le potentiel appliqué. De nouveau, pour les potentiels de dépôt les moins négatifs, des nanocristallites anisotropes sont observées, alors que pour les potentiels les plus négatifs, une structure dendritique (-150mV) est obtenue (Figure 110).

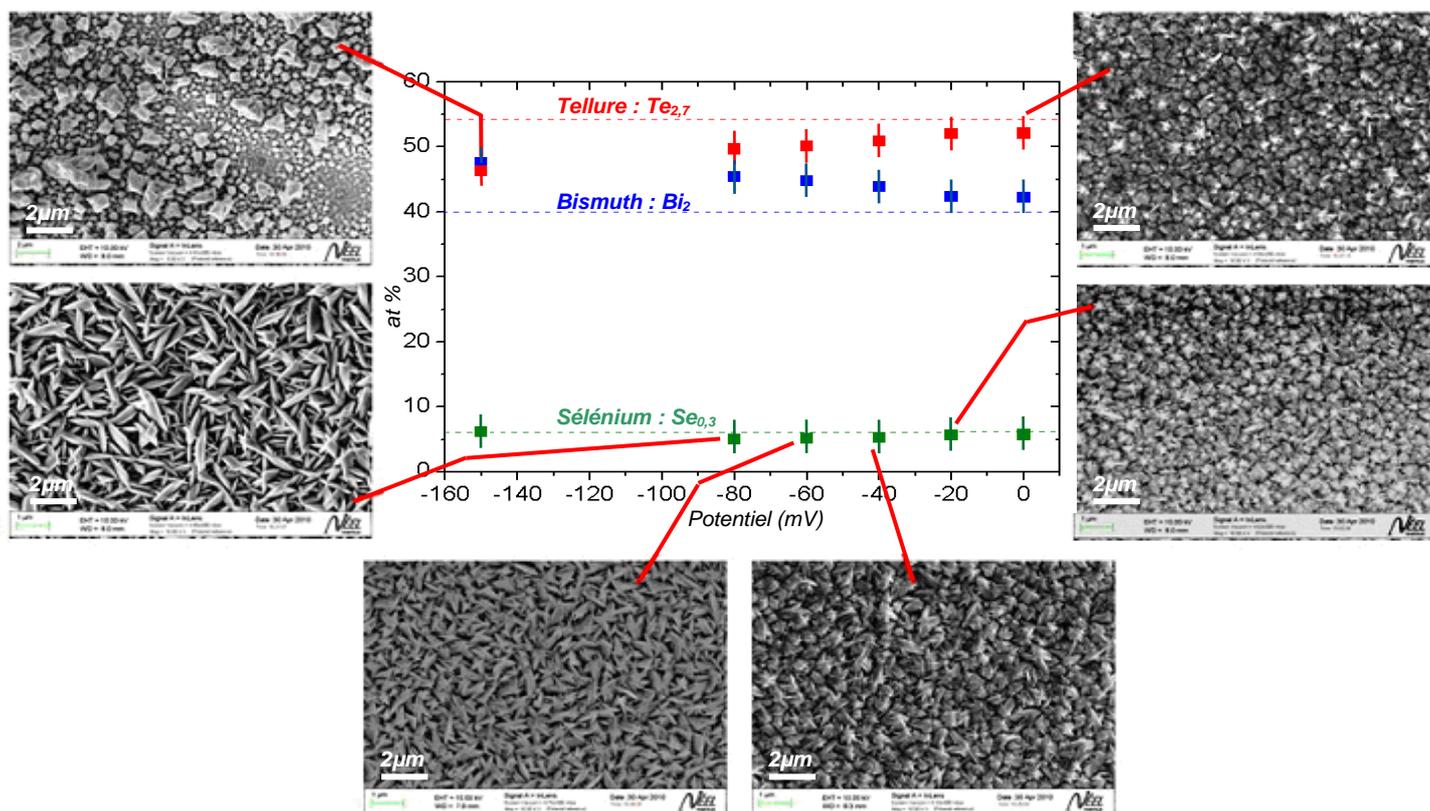


Figure 109 : Composition et morphologie des couches minces de type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ en fonction du potentiel de dépôt.

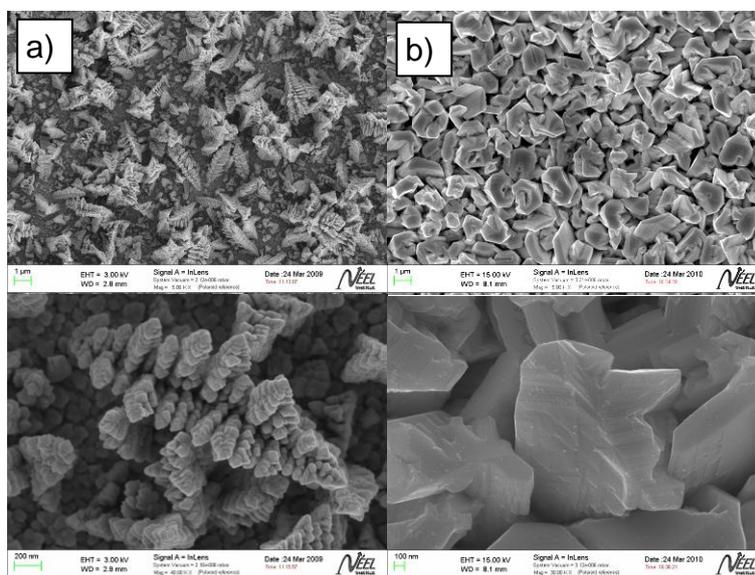


Figure 110 : Morphologie des couches minces de type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ en fonction du potentiel de dépôt, (a) dendrites à -150mV et (b) cristallites à 0mV.

L'observation des compositions nous permet de remarquer la très faible variation du pourcentage de sélénium avec le potentiel. En revanche pour le bismuth et le tellure, en allant vers des potentiels très négatifs, la composition s'éloigne de la composition recherchée. En effet, la vitesse de réaction augmentant fortement pour des potentiels de dépôt très négatifs, les espèces en solution n'ont pas le temps de se renouveler et des stœchiométries différentes sont donc obtenues. Les potentiels de dépôt qui permettent d'être le plus proche de la composition recherchée sont : 0 et -20mV.

III.2. RÉALISATION DES NANOFILS

La méthode d'électrodéposition dite "Template" que nous avons choisie pour la réalisation de nanofils consiste à déposer le matériau dans un réseau d'orifices nanométriques d'un support poreux. Le matériau d'accueil pour nos études est la membrane d'alumine amorphe nanoporeuse présentée dans le paragraphe II-3. Des membranes de pores de 40nm, 60nm et 90nm ont été utilisées (Figure 103). Les électrolytes de dépôt utilisés pour la réalisation des fils sont identiques aux électrolytes utilisés pour la réalisation des couches. Ainsi les compositions $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ sont attendues.

III.2.1. Préparation et remplissage du substrat

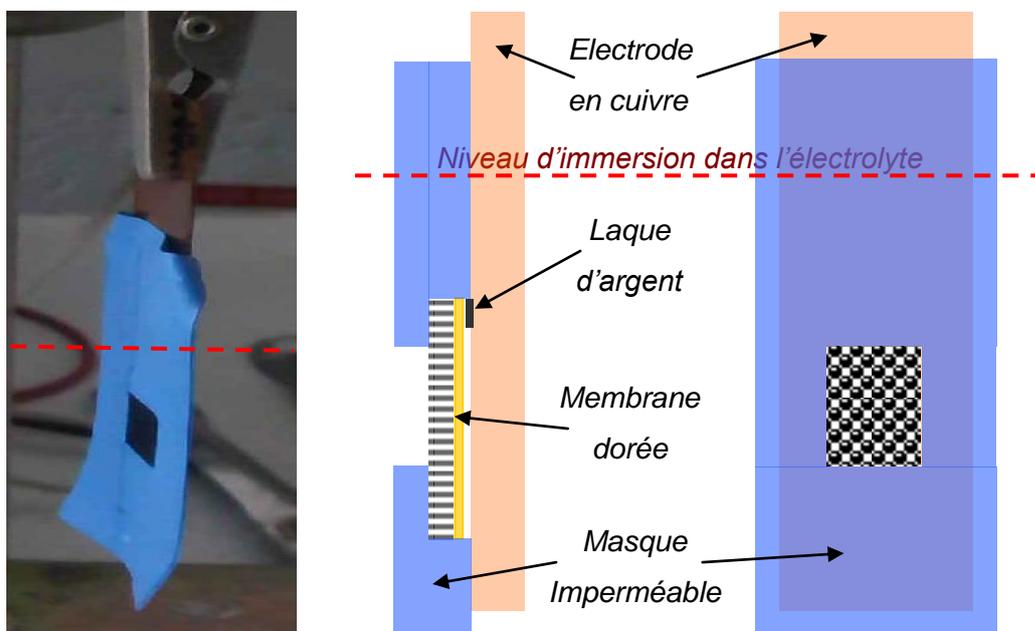


Figure 111 : Montage de la membrane nanoporeuse avant remplissage des pores.

Des parties de membrane dorée ($\approx 0,5\text{cm}^2$) sont fracturées par pliage puis montées sur des électrodes en cuivre (Figure 111) avant immersion dans l'électrolyte et application du potentiel de dépôt.

La Figure 112 présente une image MEB obtenue en électrons rétrodiffusés de la tranche d'une membrane présentant des pores de 60nm de diamètre et une épaisseur de 60 μm partiellement remplie.

Pour observer la croissance des nanofils, le dépôt dans la membrane a été stoppé avant débordement de ces derniers, après deux heures de dépôt dans l'électrolyte Bi-Sb-Te à -150mV. La coupe de cette dernière (A-A) permet d'observer l'uniformité de la vitesse de croissance des fils (zone claire Figure 112)

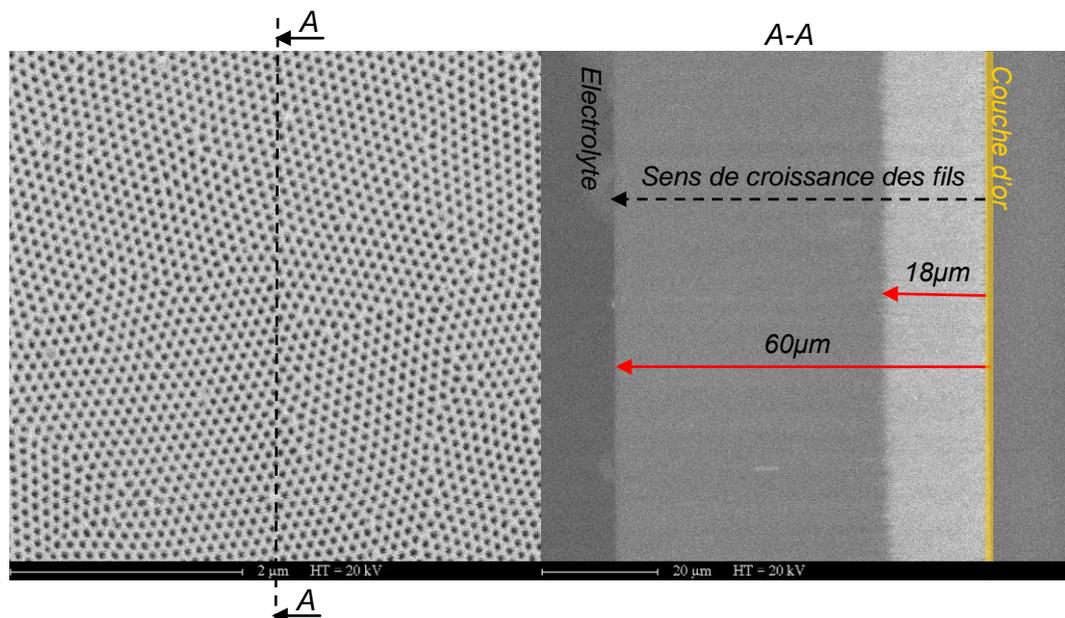


Figure 112 : Croissance de nanofils dans une membrane AAM-215 ($\Phi=60\text{nm}$, $e=60\mu\text{m}$).

III.2.2. Caractérisation des nanofils

Les temps de remplissage des membranes vont de 2h pour les potentiels les plus négatifs (-500mV dans l'électrolyte de type p) à 14h pour les potentiels les moins négatifs (-50mV dans l'électrolyte de type p). Une fois les membranes remplies (après débordement des fils), ces dernières sont rincées puis démontées de leur substrat de cuivre avec une grande précaution pour ne pas les endommager. La membrane remplie est ensuite divisée en trois parties (fracture par pliage).

Une partie est dissoute par la soude NaOH 2M pour libérer des nanofils et permettre leurs caractérisations hors de la membrane. Ces caractérisations ont été effectuées au MEB FEG pour la morphologie et la composition des nanofils et au Microscope Électronique à Transmission (MET) pour leurs images associées à la diffraction des électrons (SAED : Selected Area Electron Diffraction).

Après dissolution de la membrane, rinçage et centrifugation, les nanofils libres sont immergés dans de l'alcool isopropylique pour les préserver de l'oxydation.

Un pipetage permet ensuite de disperser les nanofils sur une grille de cuivre carbonée (Figure 113 a et b) pour les observations et les analyses de composition au MEB et au TEM.

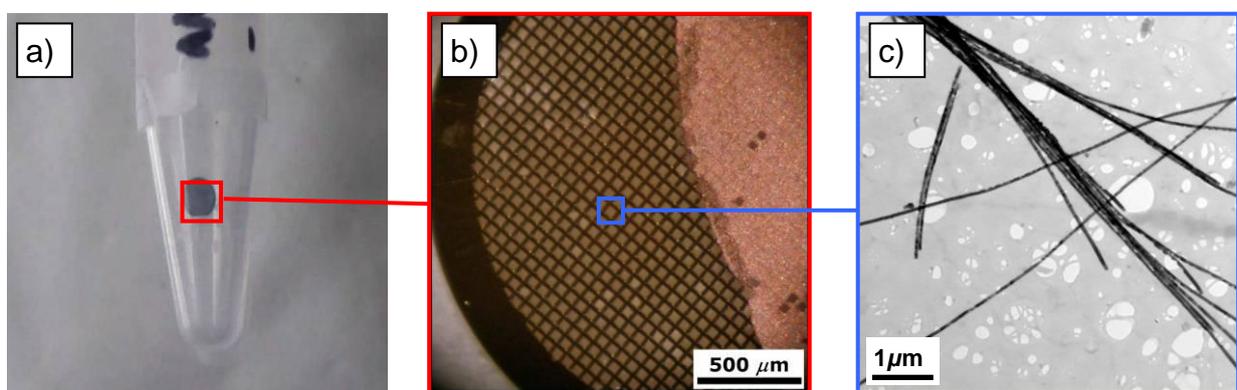


Figure 113 : Dispersion des nanofils libérés sur une grille pour caractérisations au MEB FEG pour la morphologie et la composition, au microscope électronique à transmission pour leurs microstructures.

Une seconde partie de la membrane est utilisée pour effectuer une caractérisation structurale par diffraction des rayons X et enfin, le reste est utilisé pour caractériser le coefficient Seebeck (paragraphe IV.2.).

III.2.2.1. *Electrolyte de type p*

III.2.2.1.1. Analyses morphologiques et de compositions

Pour l'électrolyte de type p (contenant 0,01M de HTeO_2^+ , 0,0025M de Bi^{3+} , 0,0075M de SbO^+ dans 0,1M d'acide tartrique et 1M d'acide perchlorique HClO_4) sept potentiels de dépôt ont été testés avec les trois membranes présentées sur la Figure 103. On retrouve le potentiel de -150mV, qui permet d'obtenir des couches minces de la composition visée $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, mais également des potentiels de la zone de réduction des espèces comme -50mV, -200mV, -300mV, -400mV et enfin -500mV.

Les analyses de composition en fonction du potentiel de dépôt et de la taille des pores sont présentées sur la Figure 114.

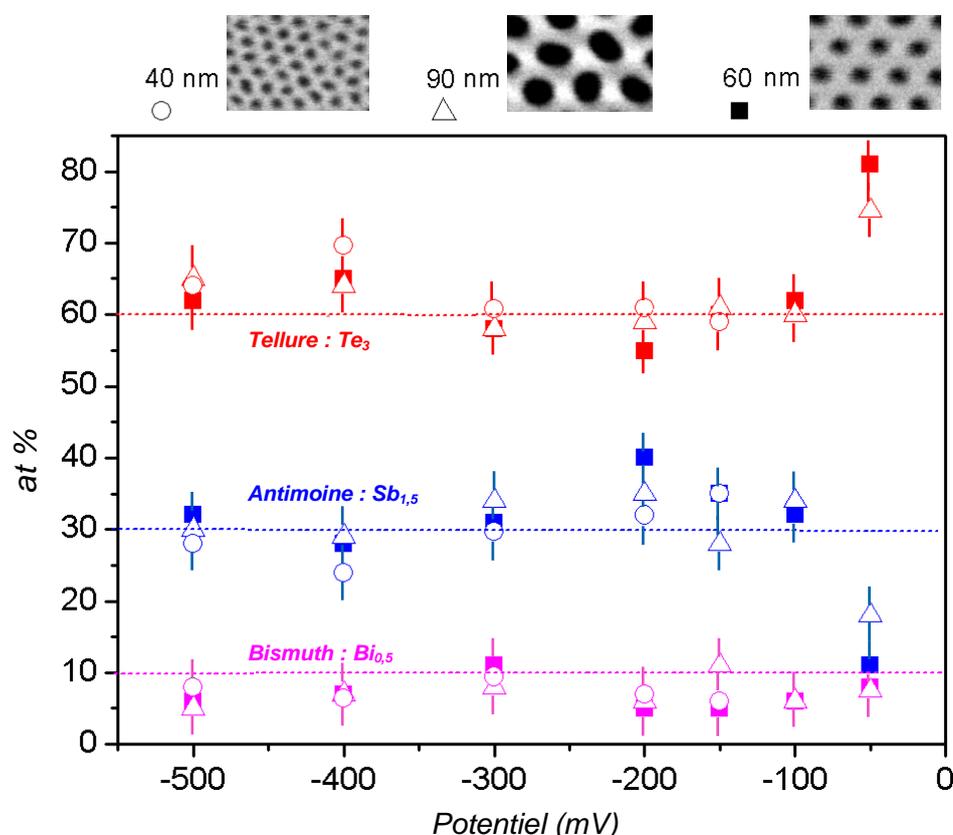


Figure 114 : Analyses de composition en fonction du potentiel de dépôt et de la taille des pores pour l'électrolyte de type p.

Comme pour les couches de type p électrodéposées, une faible variation de composition est observable. Seul le potentiel de -50mV semble s'écarter franchement de la composition en antimoine et en tellure. De plus il semble que la taille des pores influence peu la composition des nanofils.

Cette faible variation de composition en fonction de la taille des pores permet d'envisager la caractérisation thermoélectrique (ρ , α , λ) de nanofils de diamètres différents et d'étudier l'influence de la dimensionnalité sur les propriétés thermoélectriques.

Outre la composition, une étude de la morphologie et de la microstructure des nanofils en fonction du potentiel de dépôt a été réalisée.

Tous les nanofils ont été observés et leurs morphologies ont pu être analysées qualitativement. Les Figure 115 et Figure 116 présentent quelques observations intéressantes pour les nanofils de type p.

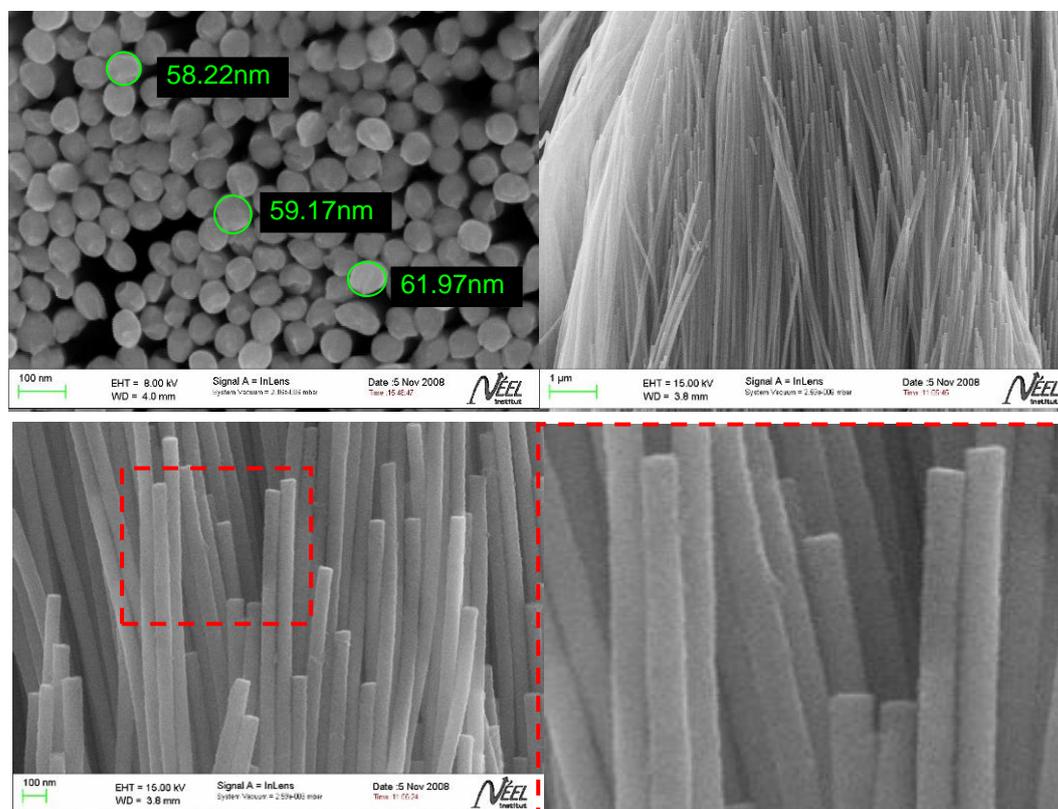


Figure 115 : Nanofils de type p de diamètre proche de 60nm réalisés à -150mV libres de leur membrane (acide oxalique à 40V).

Pour un potentiel de -150mV et des diamètres de pores de 60nm (Figure 115), les nanofils sont homogènes que ce soit en diamètre, en longueur ou en aspect de surface. Des nanofils de 60 μ m de long et de 60nm de diamètre sont observables.

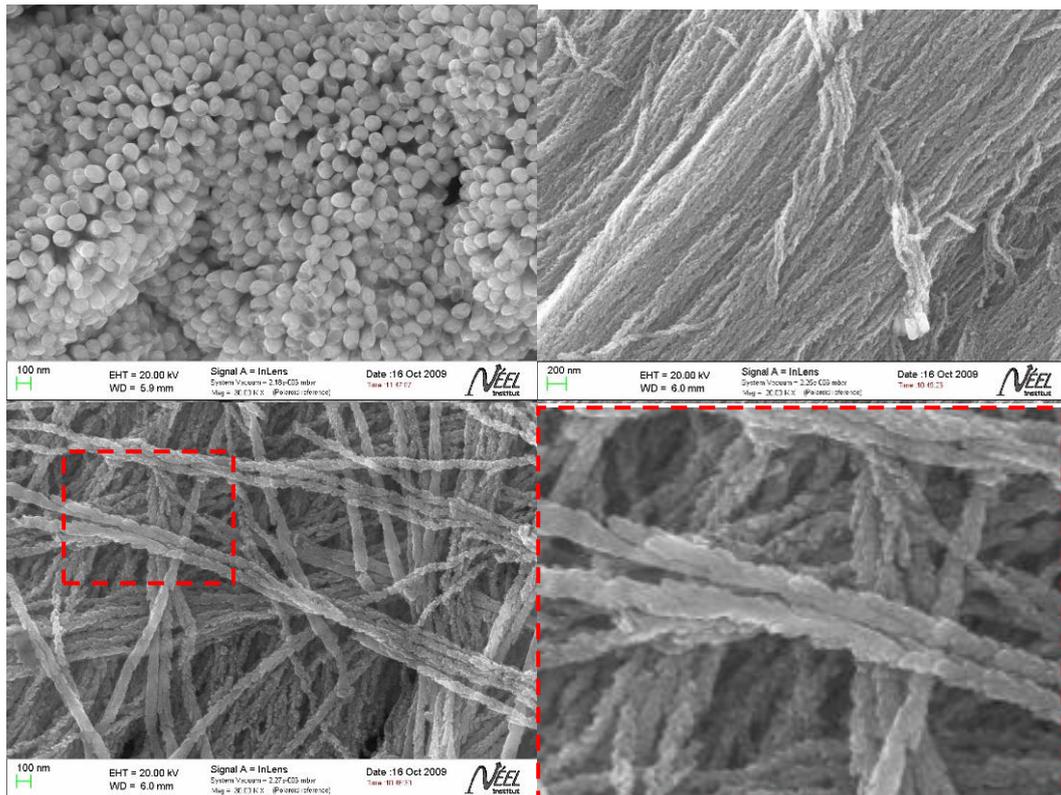


Figure 116 : Nanofils de type p de diamètre proche de 60nm réalisés à -500mV libres de leur membrane (acide oxalique à 40V).

Quand le potentiel devient plus négatif (Figure 116), un net changement de l'aspect des nanofils est observable. En effet, les nanofils déposés à plus bas potentiels, entraînant des vitesses de croissance plus rapides, présentent une morphologie dendritique.

Ces observations mettent en évidence des variations de cinétique de croissance des nanofils, en fonction du potentiel de dépôt, identiques aux variations de croissance observées pour les couches minces et dans les travaux de Li et Wang [Ref 145]. Les potentiels moins négatifs permettent donc d'obtenir des nanofils denses et de morphologie régulière.

Les potentiels les plus négatifs, eux, entraînent des cinétiques de croissance trop importantes. Les nanofils ainsi obtenus ont une morphologie dendritique dont l'origine est encore mal comprise aujourd'hui.

III.2.2.1.2. Analyses structurales

Une étude structurale des nanofils de type p élaborés sous différents potentiels de dépôt et avec différents diamètres a été réalisée par diffraction des rayons X puis par diffraction électronique au MET.

La partie correspondant aux pieds des nanofils a été analysée aux RX après polissage de la couche d'or et collage sur un support de verre (Figure 117)

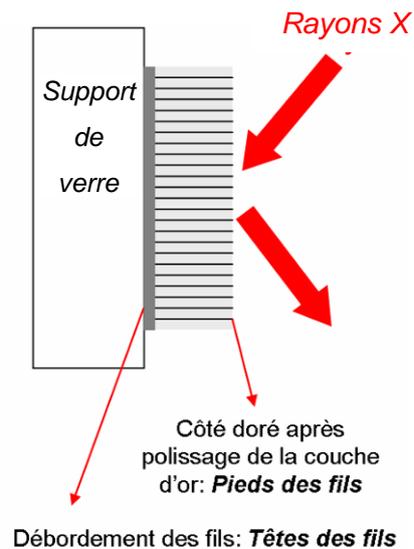


Figure 117 : Préparation des échantillons pour la diffraction des rayons X sur les pieds des nanofils.

Dans le cas de l'électrolyte de type p, les trois séries de sept échantillons ont été caractérisées. La Figure 118 présente l'évolution des spectres de diffraction des nanofils en fonction de la taille des pores et du potentiel de dépôt.

Cette figure montre clairement que, quel que soit le diamètre des nanofils, pour les potentiels variant de 0 à -200mV, les nanofils présentent une orientation préférentielle (110).

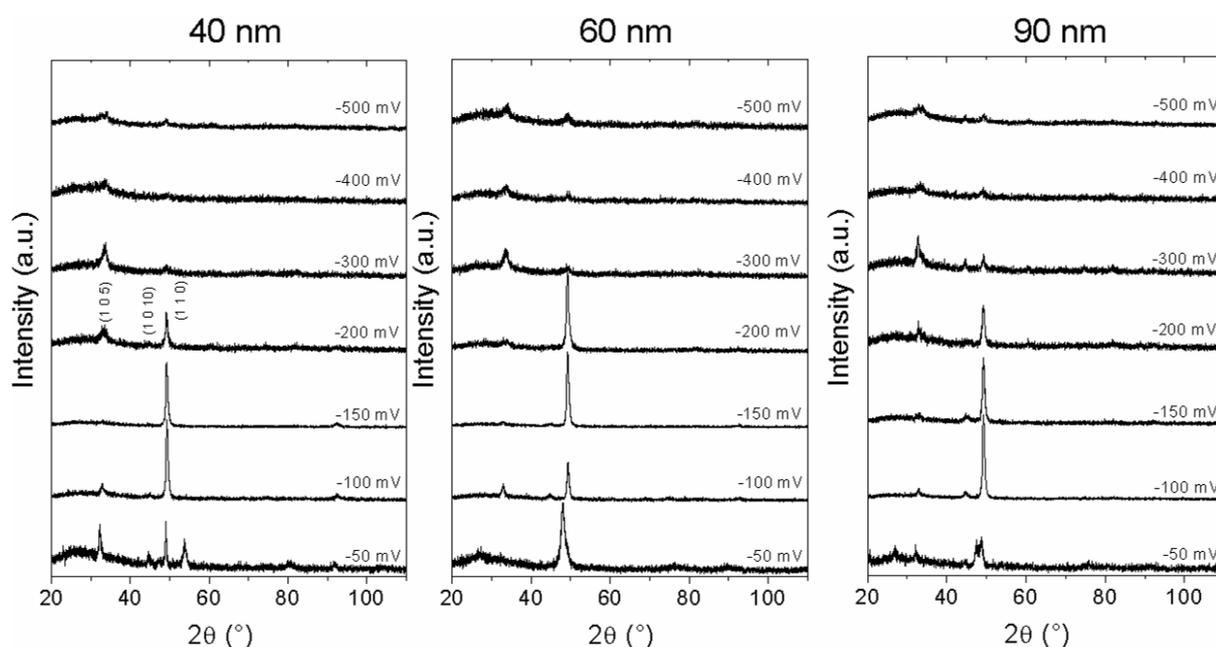


Figure 118 : Évolutions des spectres de diffraction des nanofils de type p en fonction de la taille des pores et du potentiel de dépôt.

Au-delà de -200mV, l'orientation préférentielle semble laisser place à une nanocristallisation des nanofils. En effet, entre -300mV et -500mV, la faible intensité des raies de diffraction sur les spectres ainsi que l'élargissement des pics montrent que l'orientation préférentielle est perdue et témoignent d'une diminution de la taille des cristallites. La Figure 119 illustre la nanocristallisation des nanofils de 60nm à -150mV et à -500mV.

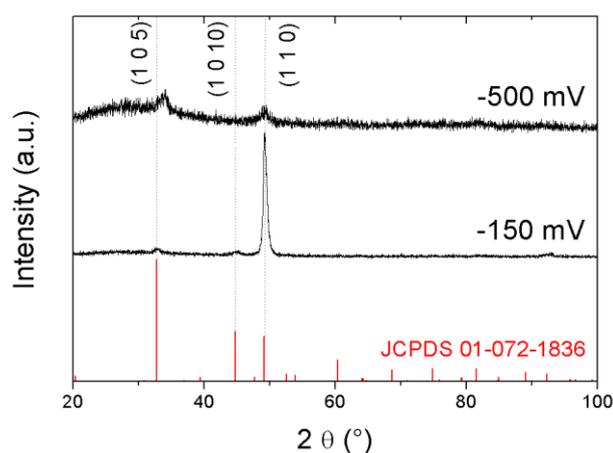


Figure 119 : Évolution de l'orientation cristalline des nanofils de 60nm en fonction du potentiel de dépôt.

Les images couplées à des clichés de diffraction électronique permettent de confirmer le caractère fortement texturé ou polycristallin nanostructuré des nanofils. Des clichés de diffraction électronique réalisés au MET sur des nanofils élaborés à -150mV (Figure 120) confirment la forte texturation observée sur la Figure 118.

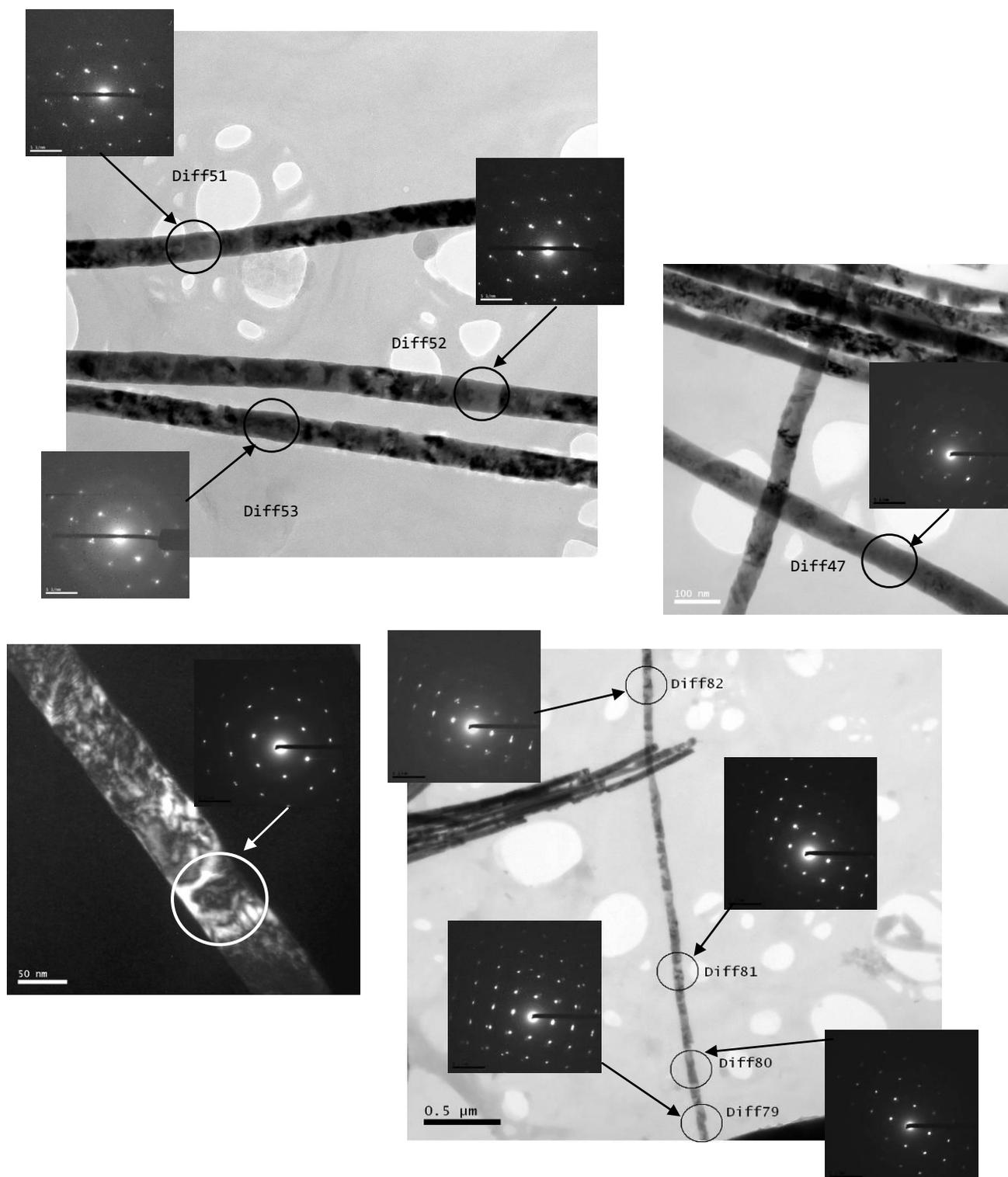


Figure 120 : Images TEM et clichés de diffraction de nanofils de 40nm réalisés à -150mV.

Tous les clichés de diffraction électronique des nanofils réalisés entre -100mV et -200mV confirment ce caractère fortement texturé des nanofils sur toute leur longueur.

Au-delà de -200mV, les nanofils présentent tous un caractère polycristallin comme observé sur les clichés de la Figure 121. En effet, la formation de cercles concentriques sur les figures de diffraction témoigne de ce caractère polycristallin des nanofils dendritiques.

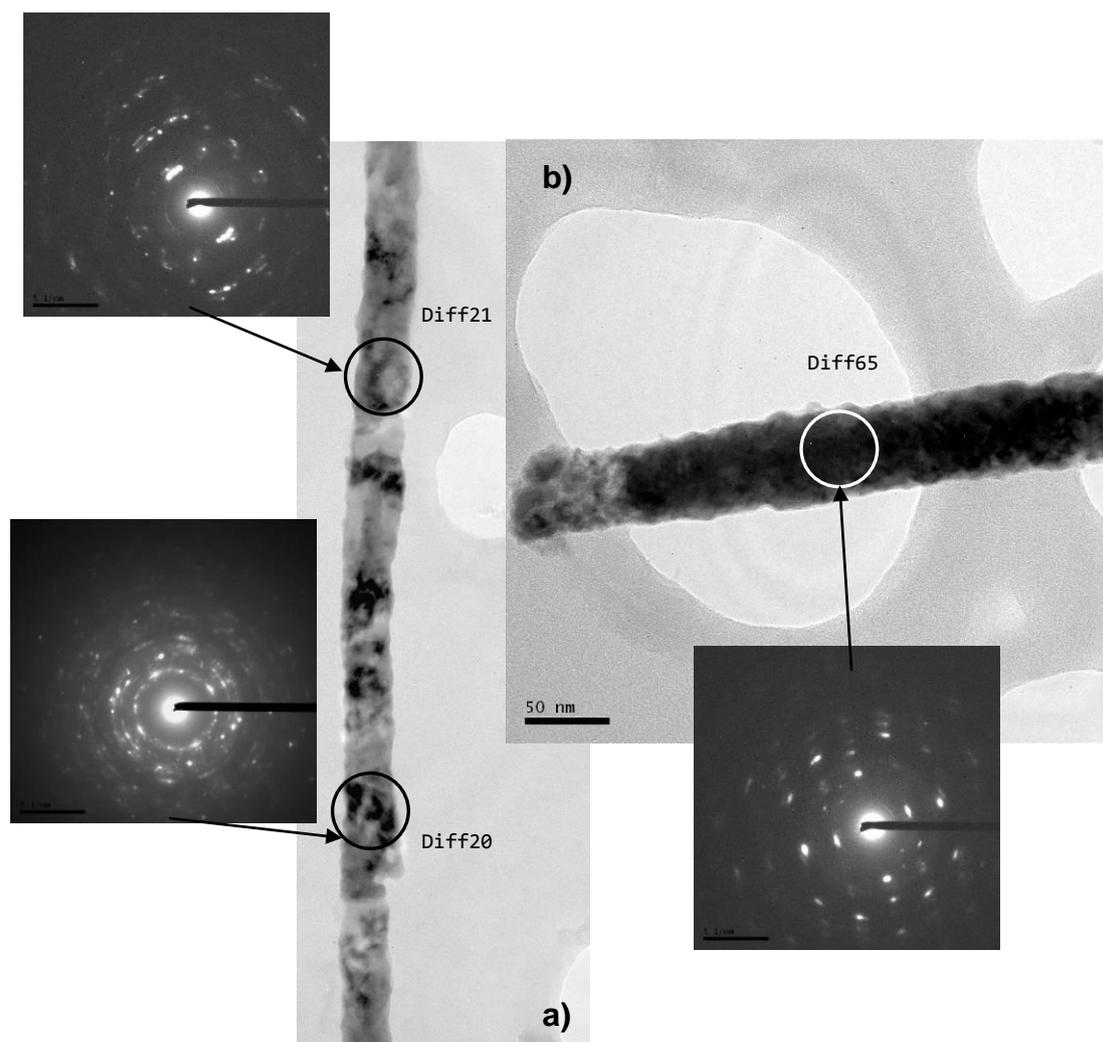


Figure 121 : Clichés de diffraction sur des nanofils de 40nm réalisés à -300mV a) et -500mV b).

Les observations MEB-FEG, les caractérisations par diffraction des rayons X et les analyses TEM permettent de conclure à une forte texturation (110) sur toute la longueur des nanofils. Ces derniers sont denses et homogènes quel que soit le diamètre entre 0 et -200mV.

Les nanofils dendritiques de diamètre 40nm, 60nm et 90nm obtenus entre -200mV et -500mV présentent, quant à eux, un caractère nanocristallisé et non orienté.

Toutes ces observations nous permettent d'envisager la caractérisation thermoélectrique de nanofils de composition identique mais de structure cristalline différente. Il sera intéressant d'observer l'influence de ces structures cristallines sur les coefficients Seebeck, les résistivités électriques ou encore les conductivités thermiques.

III.2.2.2. Électrolyte de type n

III.2.2.2.1. Analyses morphologiques et de compositions

Pour l'électrolyte de type n, la solution contenant 0,0103M de HTeO_2^+ , 0,01M de Bi^{3+} , 0,001M de H_2SeO_3 dans 1M d'acide nitrique a été réalisée. Cinq potentiels de dépôt ont été testés pour la membrane réalisée dans l'acide oxalique à 60V présentant des pores de 90nm : 0V, -30mV, -50mV, -90mV et enfin -150mV. Les analyses de composition en fonction du potentiel de dépôt pour une taille des pores de 90nm sont présentées sur la Figure 122.

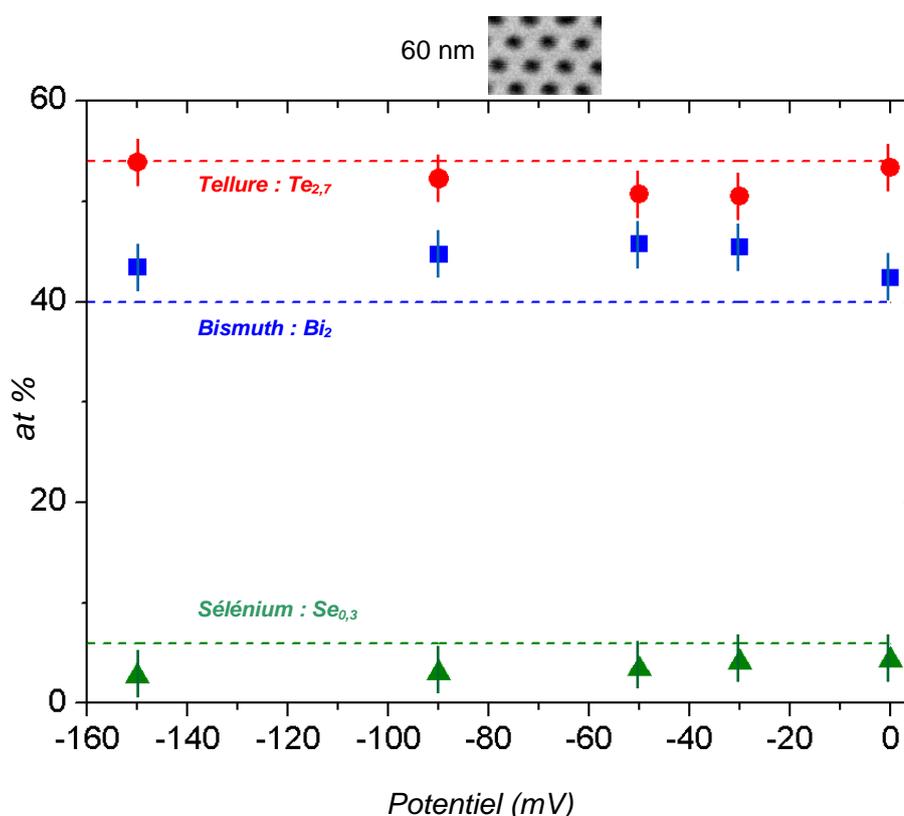


Figure 122 : Analyses de composition des nanofils de 60nm de diamètre en fonction du potentiel de dépôt pour l'électrolyte de type n.

L'observation des compositions nous permet de remarquer la faible variation du pourcentage de sélénium avec le potentiel, bien que plus importante que dans le cas des couches minces. Pour le bismuth et le tellure, on retrouve le même comportement : en allant vers des potentiels très négatifs, la composition s'éloigne de la composition recherchée. Le potentiel de 0V correspond, comme dans le cas des couches, à la composition la plus proche de celle visée.

Les morphologies de tous les nanofils ont été également observées et analysées qualitativement. Les Figure 123 et Figure 124 relatent quelques observations intéressantes.

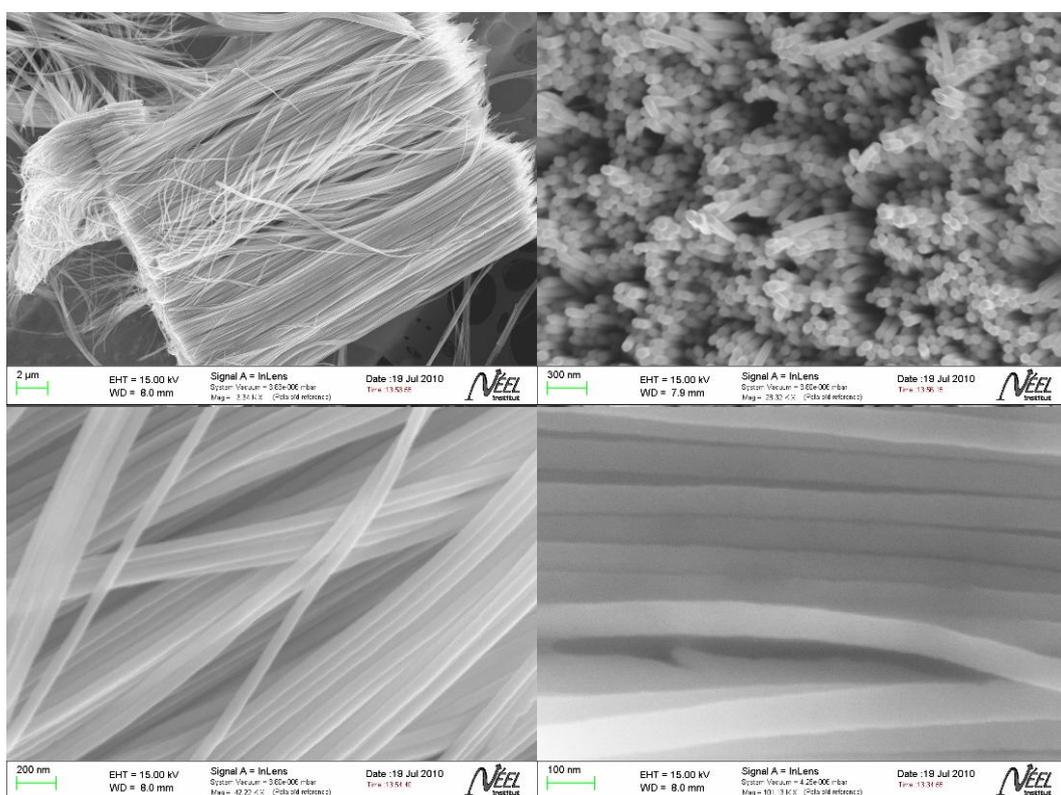


Figure 123 : Fils de type n de diamètre 60nm réalisés à 0V libres de leur membrane (acide oxalique à 40V).

Les nanofils de 60μm de longueur et de 60nm de diamètre réalisés à 0V sont homogènes que ce soit en diamètre, en longueur ou en aspect de surface (Figure 123).

Pour les nanofils réalisés à plus bas potentiel un net changement de l'aspect de surface est observable (Figure 124). En effet, ceux-ci présentent des surfaces nettement différentes et d'aspect granuleux.

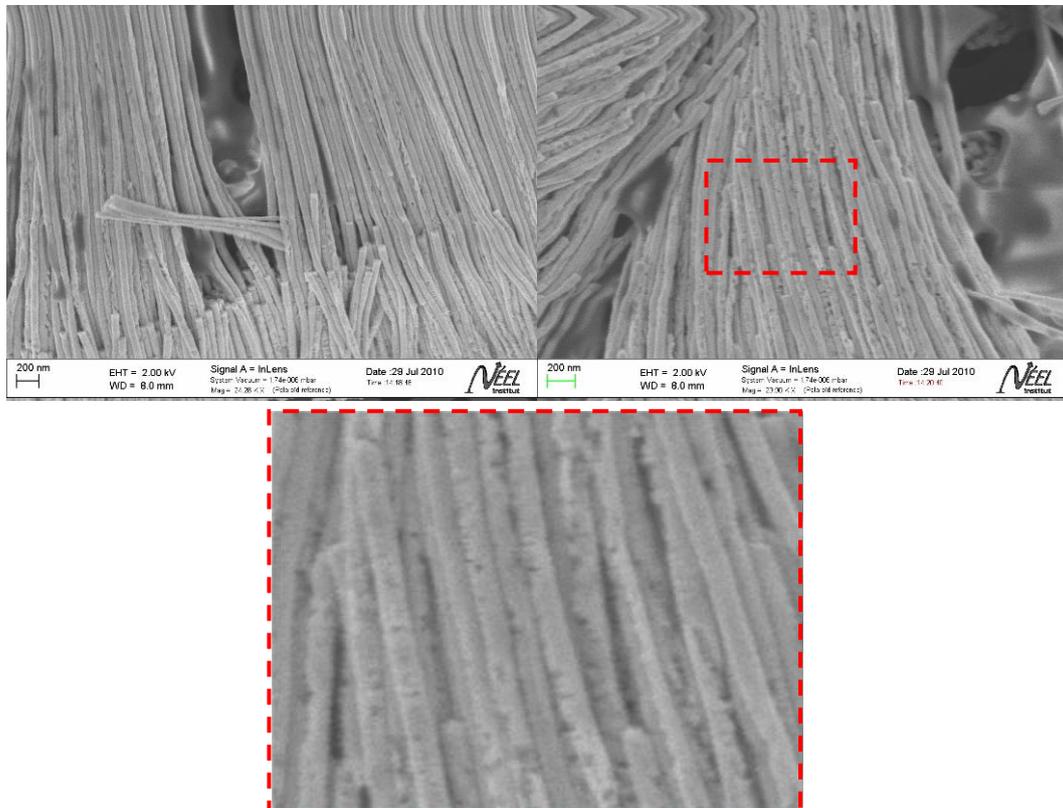


Figure 124 : Fils de type n de diamètre 60nm réalisés à -150mV libres de leur membrane (acide oxalique à 40V).

III.2.2.2.2. Analyses structurales

Les nanofils résultant des cinq potentiels de dépôt ont été caractérisés par diffraction de rayons X, MET et diffraction électronique. La préparation aux différentes techniques de caractérisation structurale est identique au type p (voir paragraphe III.2.2.1.2.). La Figure 125 présente l'orientation cristalline des nanofils de type n pour les potentiels de 0V, -50mV et -150mV.

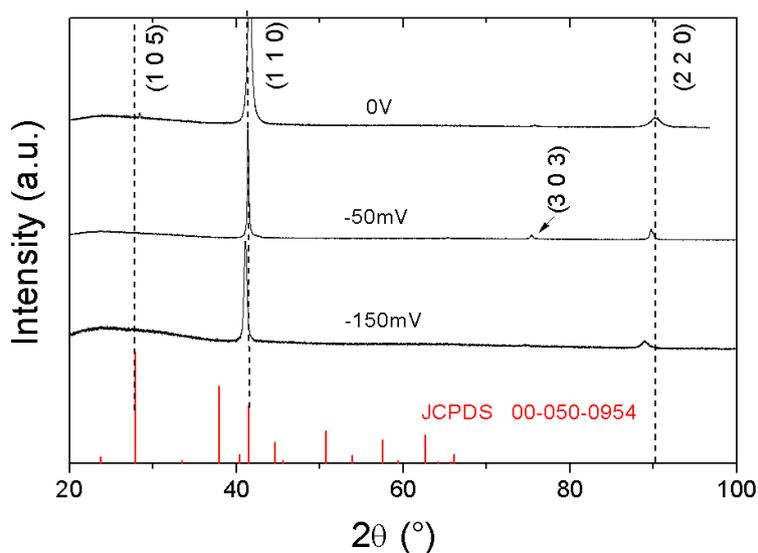


Figure 125 : Évolution des spectres de diffraction des nanofils de type n de 90nm en fonction du potentiel de dépôt.

Cette figure montre clairement que les pieds des nanofils réalisés pour les potentiels variant de 0 à -150mV présentent une orientation préférentielle suivant (110). Les observations et les clichés de diffraction électronique mettent en évidence que dans le cas des nanofils réalisés à 0V et -50mV, deux populations de nanofils sont obtenues (Figure 126 et Figure 127) : des nanofils polycristallins nanocristallisés (Figure 126-a) et des nanofils de composition $\text{Bi}_{44}\text{Te}_{50}\text{Se}_6$ fortement texturés (110) (Figure 126-b).

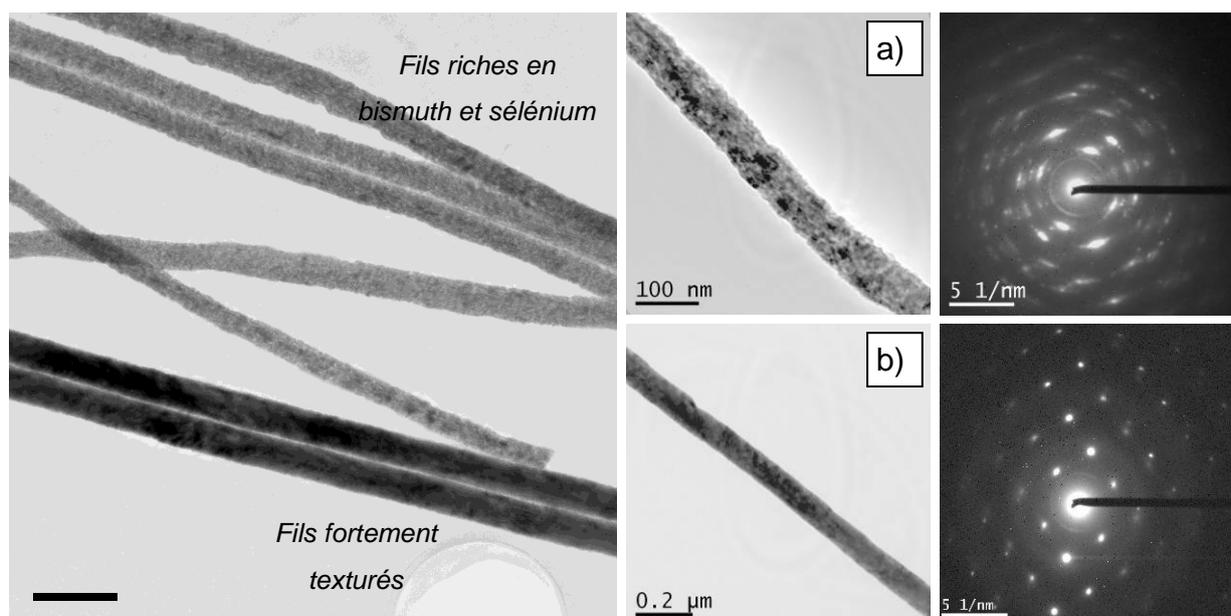


Figure 126 : Nanofils de 90nm réalisés à 0V présentant deux populations. Nanofils polycristallins nanocristallisés a), et des nanofils fortement texturés b).

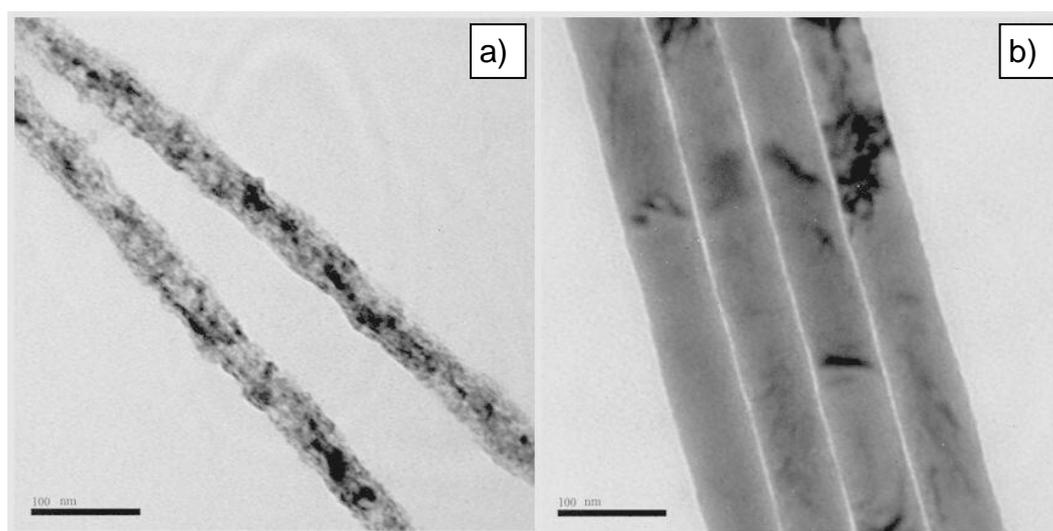


Figure 127 : Nanofils de 90nm réalisés à -50mV présentant deux populations, des nanofils denses (gauche) et des nanofils polycristallins (droite).

L'explication de la coexistence de nanofils polycristallins nanocristallisés et de nanofils fortement texturés dans une même membrane peut être donnée par les observations de la Figure 128. En effet, dans le cas des nanofils de type n réalisés à -90mV et à -150mV, il semble que la croissance des nanofils se déroule en deux actes (Figure 128).

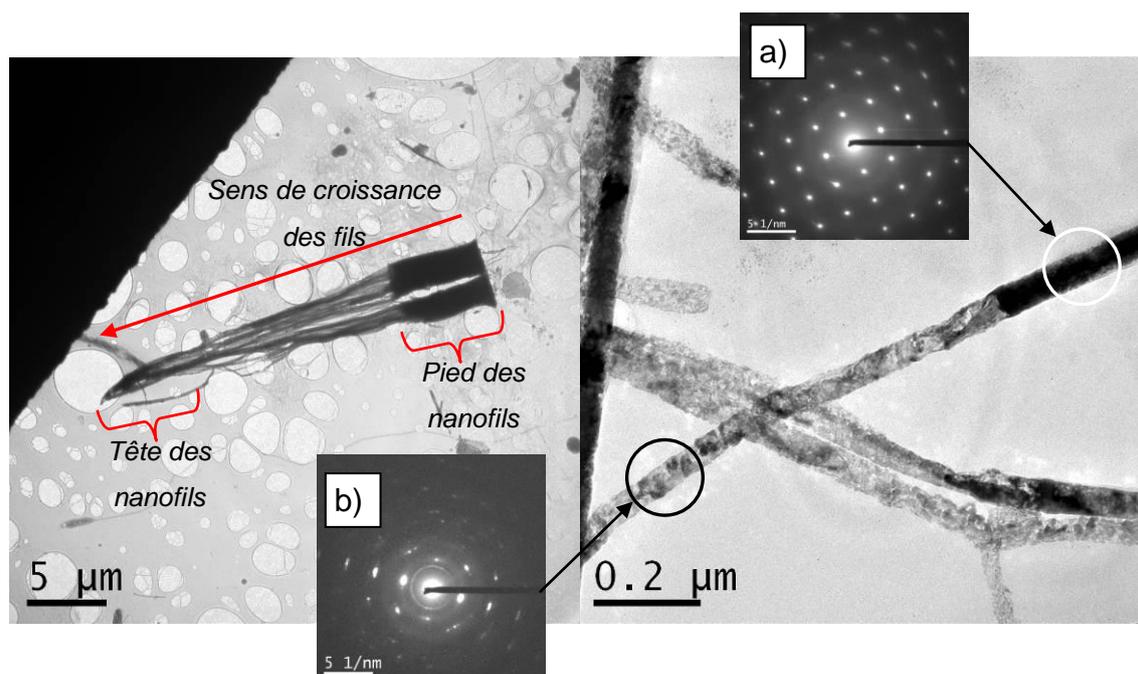


Figure 128 : Croissance en deux actes d'un nanofil de type n de 90nm réalisé à -150mV.

Une première partie de la croissance (pied des nanofils) entraîne la formation de nanofils denses et texturés (Figure 128-a et Figure 129) puis un changement de régime de croissance entraîne la formation de nanofils granuleux et polycristallins (Figure 128-b).

Ce changement de morphologie des nanofils explique certainement la présence de deux types de nanofils comme observés sur la Figure 126. La manipulation des nanofils hors de leur membrane étant complexe, une fracture des nanofils lors de leur libération et dispersion peut expliquer la présence de têtes de nanofils, polycristallins nanocristallisés, aux côtés de pieds de nanofils, denses et fortement texturés.

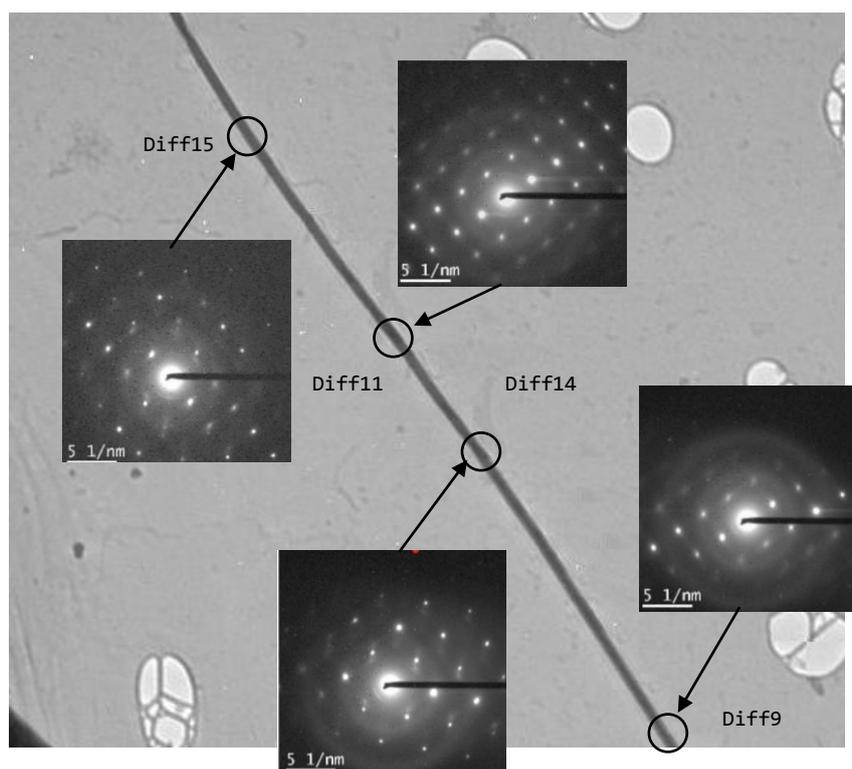


Figure 129 : Première partie de croissance d'un nanofil de type n de 90nm obtenue à -90mV montrant une forte texturation.

Nous n'avons, pour le moment, pas d'explication concernant ce changement de régime de croissance des nanofils. Des études sur ce phénomène sont en cours actuellement.

IV. EFFET SEEBECK ET CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES NANOFILS

Comme dans le cas des couches minces réalisées par pulvérisation cathodique magnétron dans les chapitres précédents, il est nécessaire d'étudier les propriétés de transport électrique ainsi que le coefficient Seebeck des nanofils. La manipulation des nanofils étant une des principales difficultés rencontrées lors de leurs caractérisations, différentes méthodes de caractérisation ont été envisagées.

IV.1. CHOIX DE LA MÉTHODE DE CARACTÉRISATION

IV.1.1. Méthodes de caractérisation sur un fil unique

De nombreux travaux présentant des résultats de propriétés électriques sur des nanofils uniques ont été effectués sur des nanofils de nickel, d'oxyde de zinc (ZnO), de bismuth ou bien encore de silicium par exemple.

Plusieurs techniques permettant la caractérisation électrique et thermoélectrique de nanofils sont utilisées. En voici quelques exemples intéressants. En effet, l'utilisation de nos membranes d'alumine pour faire croître nos nanofils ne nous laisse que deux possibilités pour la caractérisation d'un nanofil unique : la dissolution de la membrane pour récupérer un nanofil unique ou la caractérisation de nanofils au sein de la membrane comme présenté sur la Figure 131.

En 2008, des nanofils de ZnO ont été caractérisés électriquement par Hong et coll. [Ref 169]. Après avoir fait croître les nanofils sur un substrat de saphir, ces derniers ont été mis en suspension dans de l'éthanol avant d'être dispersés sur un substrat de Si/SiO₂. Un repérage des fils ainsi que des étapes de lift-off ont permis par la suite de venir connecter les nanofils en réalisant des électrodes de Ti/Au de 100nm d'épaisseur par évaporation (Figure 130-a).

En 2009, Yoon et coll. [Ref 170] ont déposé volontairement des nanofils de ZnO par micromanipulation, sur des contacts Ti/Au réalisés par photolithographie (Figure 130-b).

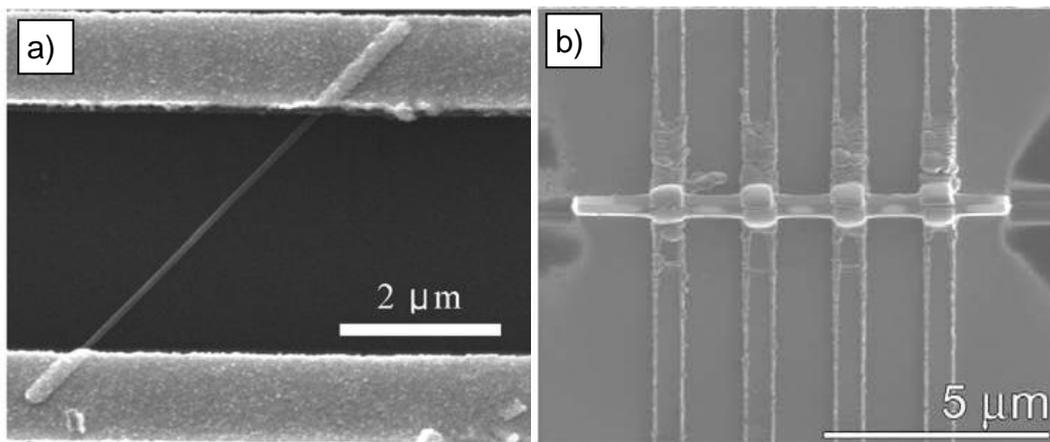


Figure 130 : Nanofils uniques de ZnO connectés pour une mesure de résistivité électrique:
a) Hong et coll. [Ref 169], b) Yoon et coll. [Ref 170].

En 2010, Choi et coll. [Ref 171] présentent des mesures électriques sur des nanofils de nickel. Dans ces travaux, une pointe AFM (Microscope à Force Atomique) polarisée est utilisée pour venir connecter un nanofil débordant de la membrane dans laquelle il vient de croître (Figure 131). Dans cette technique, la principale difficulté réside dans la détection du débordement d'un nanofil.

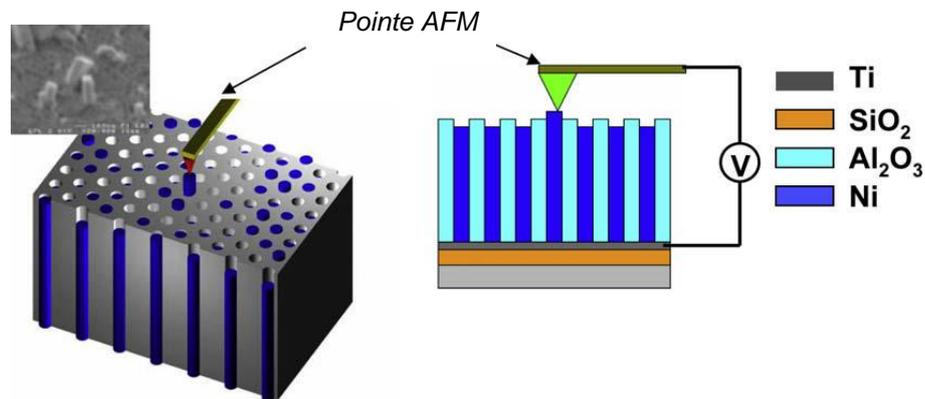


Figure 131 : Illustration de la méthode de Choi et coll. [Ref 171] pour caractériser électriquement un nanofil de nickel dans sa membrane d'alumine par AFM.

A notre connaissance, aucun travail jusqu'à ce jour ne présente de mesure sur des nanofils thermoélectriques électrodéposés de type $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ou encore $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Seules quelques équipes présentent des mesures de coefficient Seebeck et de conductivité électrique sur des nanofils thermoélectriques électrodéposés de type Bi_2Te_3 . En voici deux exemples.

Les travaux de Zhou et coll. [Ref 172] en 2005 sur des nanofils $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ ont présenté des valeurs de coefficient Seebeck supérieures de 15% à celles du matériau massif Bi_2Te_3 avec $260\mu\text{V}/\text{K}$. Dans ce cas, une mise en suspension d'un nanofil unique entre deux électrodes permet une mesure du coefficient Seebeck. La mesure de conductivité électrique s'effectue, quant à elle, au moyen de quatre électrodes de platine déposées sur le nanofil après sa mise en suspension. La Figure 132 présente le principe de cette mesure.

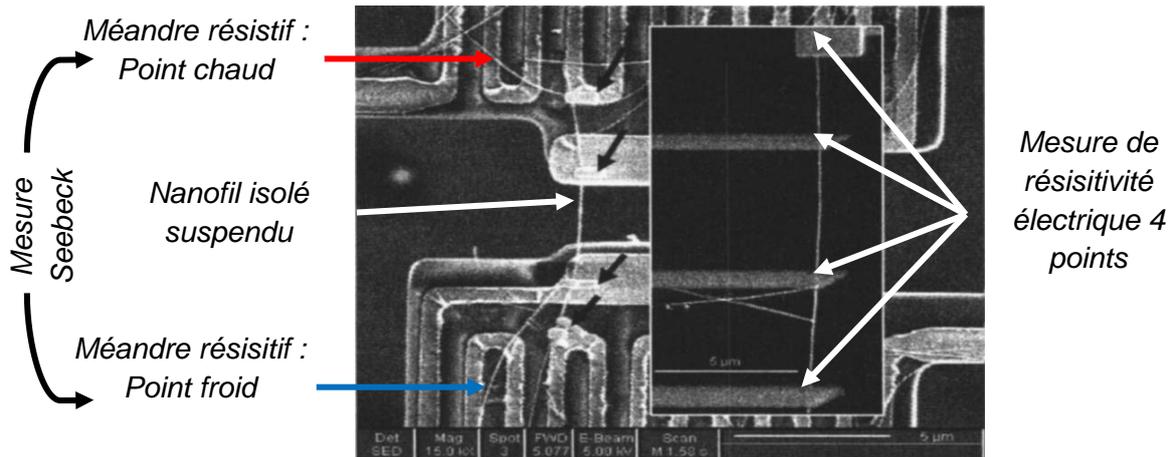


Figure 132 : Méthode de caractérisation de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck d'un nanofil $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ suspendu [Ref 172].

En 2009, Mavrokefalos et coll. [Ref 173] ont présenté des mesures de coefficient Seebeck, de résistivité électrique et de conductivité thermique sur des nanofils uniques de type $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x$. Après dissolution de la membrane d'alumine, les nanofils ont été dispersés sur un substrat comptant des électrodes préalablement réalisées par lithographie. Le positionnement aléatoire d'un nanofil entre deux électrodes de mesure permet alors de caractériser ce dernier moyennant l'optimisation du contact entre le nanofil et les électrodes de caractérisation. La Figure 133 présente les électrodes de mesure permettant à Mavrokefalos et coll. de caractériser les nanofils.

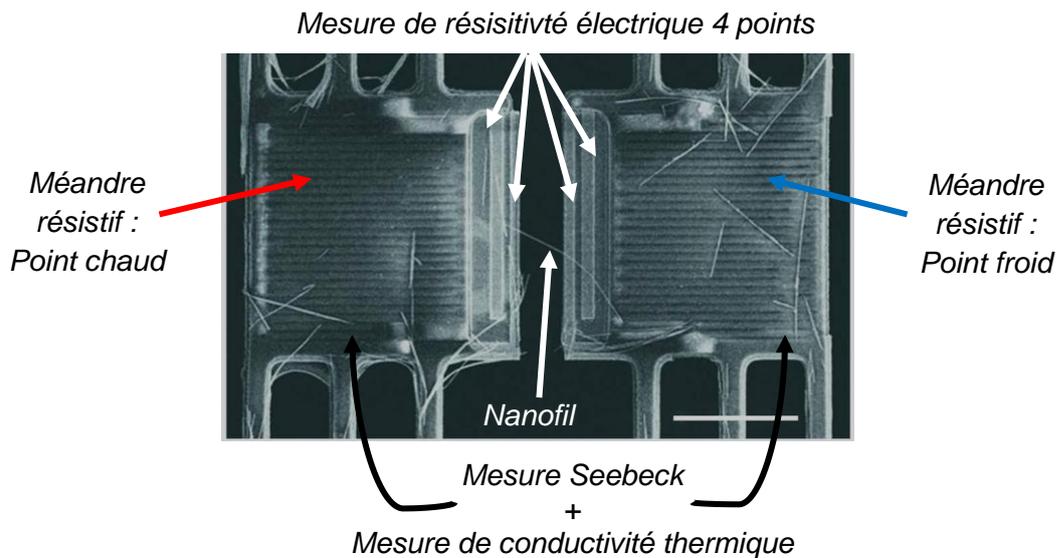


Figure 133 : Méthode de caractérisation de la résistivité électrique, du coefficient Seebeck et de la conductivité thermique d'un nanofil $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ [Ref 173].

Une valeur de ZT inférieure à 0,1 à 300K a été mesurée pour un nanofil $\text{Bi}_{3,7}\text{Te}_{1,3}$. Cette valeur, bien que faible, permet d'envisager la caractérisation électrique et thermoélectrique d'un nanofil unique libéré de sa membrane et dispersé sur un substrat.

Pour toutes ces techniques de caractérisation, des temps de mise en œuvre importants sont nécessaires et nécessitent un développement important de compétences. En effet, la dispersion des nanofils pour des mesures sur des nanofils uniques nécessite, dans notre cas, la dissolution de la membrane d'alumine. Cette dissolution et les différentes manipulations qui en résultent, comme les rinçages, les pipetages et les dispersions des nanofils, peuvent dégrader les nanofils. Ces derniers, libres de leur membrane et du fait de leur dimension nanométrique, entraînant une forte réactivité de surface, risquent l'oxydation. Celle-ci peut alors entraîner de grandes résistances de contact entre les nanofils et les contacts métalliques, empêchant toute caractérisation électrique. Une grande maîtrise des différentes étapes permettant la caractérisation d'un nanofil unique est donc primordiale.

La technique de caractérisation électrique par AFM demande, quant à elle, un développement technique et une méthode permettant de détecter le débordement d'un nanofil hors de sa membrane. Cette méthode nécessite un temps plus conséquent de développement.

C'est pourquoi, de ces deux techniques, la dissolution de l'alumine libérant les fils et permettant leur dispersion sur un substrat avant connexion a été sélectionnée et sera développée dans le paragraphe IV.2.2.

IV.1.2. Méthode de caractérisation sur un groupe de nanofils.

Une autre méthode a également été envisagée. En effet, une caractérisation dite de « groupe » évite la manipulation complexe et sensible des nanofils, pouvant entraîner leur dégradation. Plus précisément, les nanofils n'étant jamais exposés hors de leur membrane, ne risquent pas l'oxydation et les cassures pouvant être induites par les diverses manipulations. Une des difficultés de cette technique est l'estimation du nombre de nanofils connectés. En effet, la sélection de la zone à caractériser est précise, mais le nombre de nanofils ne peut être qu'estimé.

Malgré ce dernier point, nous avons, au sein de l'Institut Néel avec l'aide du pôle « Capteur et Thermométrie », imaginé une architecture permettant potentiellement

de mesurer les coefficients Seebeck, les résistivités électriques et les conductivités thermiques de nos nanofils dans leur membrane (Figure 134).

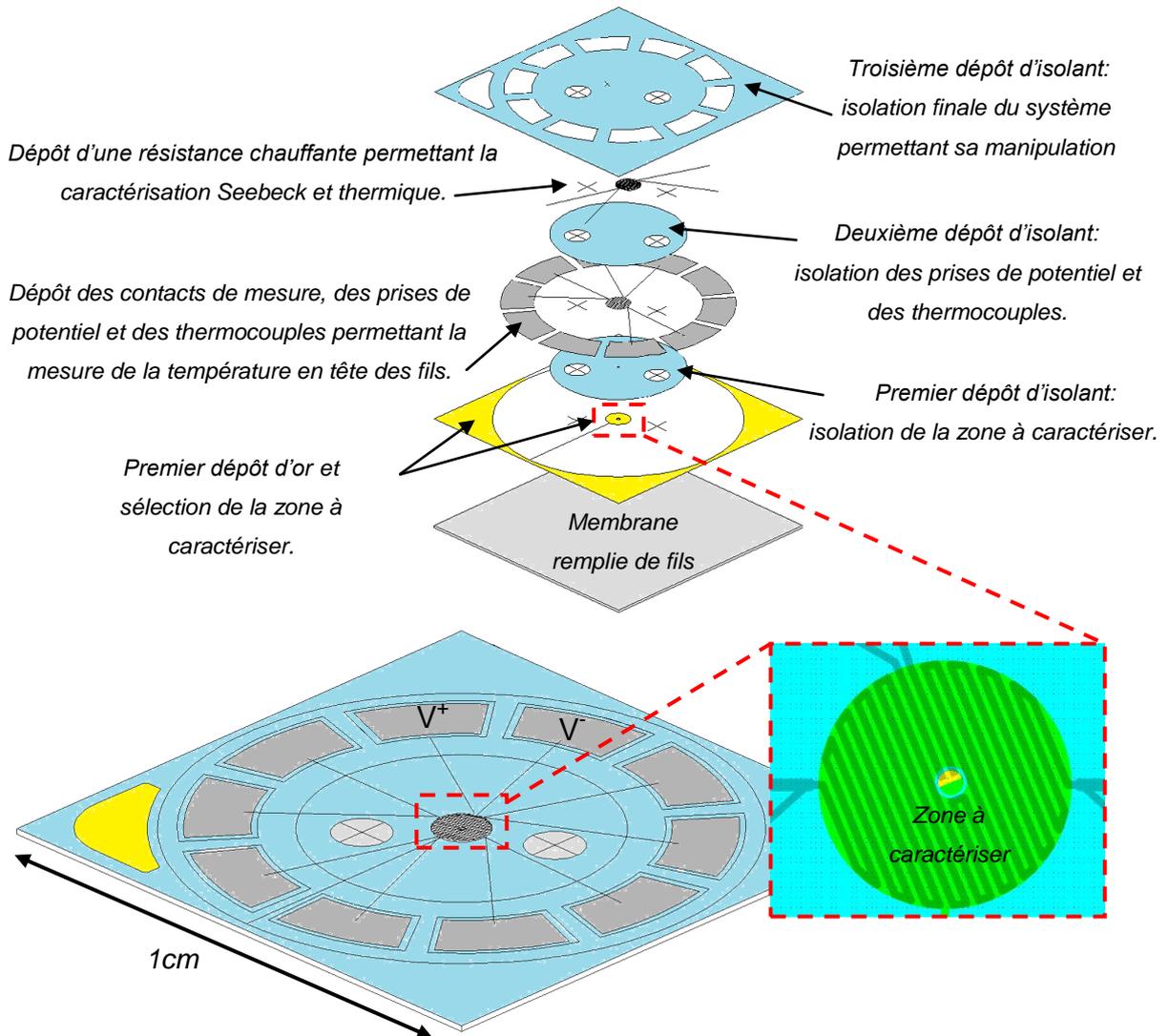


Figure 134 : Architecture permettant de mesurer les coefficients Seebeck, les résistivités électriques et les conductivités thermiques des nanofils dans leur membrane.

La réalisation de cette mesure sur un groupe de nanofils nécessite de nombreuses étapes de lithographie et par conséquent de nombreuses manipulations, immersions dans différentes solutions ou encore de nombreuses insulations. Trente étapes aussi délicates les unes que les autres sont nécessaires pour réaliser l'architecture (Figure 134). Les premiers essais sont présentés sur la Figure 135.

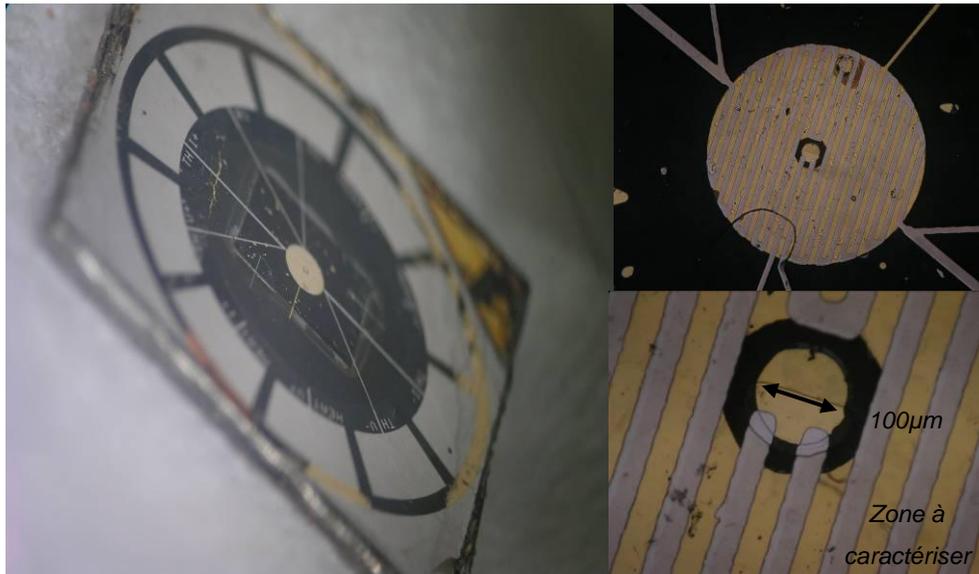


Figure 135 : Premiers essais de réalisation de l'architecture permettant la caractérisation d'un groupe de nanofils.

La complexité du système et le nombre important d'étapes n'a cependant pas permis pour le moment de caractériser nos nanofils. En effet, les premières caractérisations électriques demeurent pour le moment muettes. Il semble qu'il n'y ait pas de continuité électrique témoignant d'un problème lors de l'une des nombreuses étapes de lithographie.

Cette architecture reste malgré tout d'actualité et l'optimisation des différentes étapes devrait permettre la caractérisation du coefficient Seebeck, de la résistivité électrique et de la conductivité thermique d'un groupe de nanofils au sein de leur membrane. Une estimation de leur nombre permettrait alors de déterminer les propriétés électriques d'un unique nanofil.

IV.2. MESURE DU COEFFICIENT SEEBECK SUR LES NANOFILS DE TYPE P

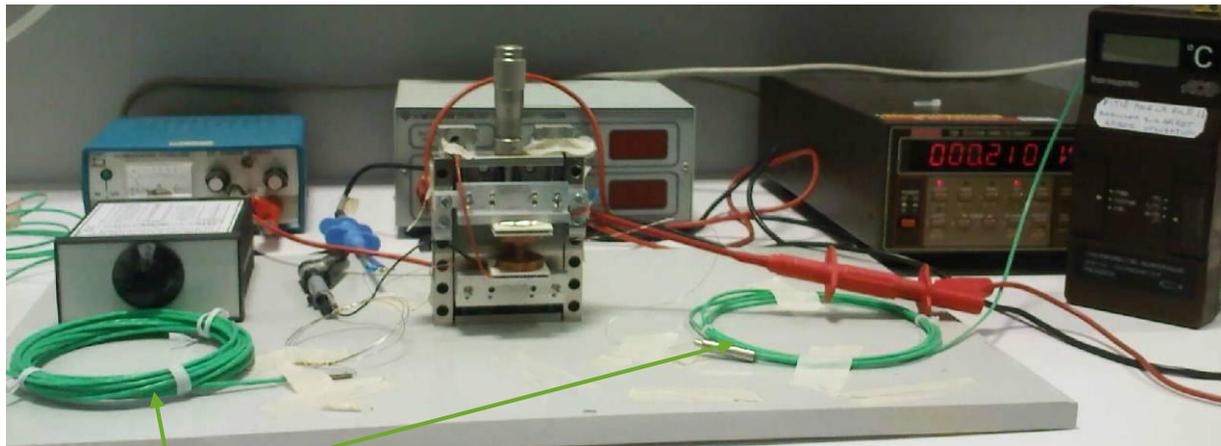
Bien que la méthode de groupe n'ait pour l'instant pas permis la caractérisation de nos nanofils, nous avons développé au sein du laboratoire de Schneider-Electric, un système permettant la caractérisation du coefficient Seebeck des nanofils dans leur membrane.

IV.2.1. Dispositif de mesure du coefficient Seebeck

Dans le cas d'une membrane remplie de nanofils, la caractérisation Seebeck consiste à appliquer une différence de température entre la tête et les pieds des nanofils à l'aide du montage présenté sur la Figure 136.

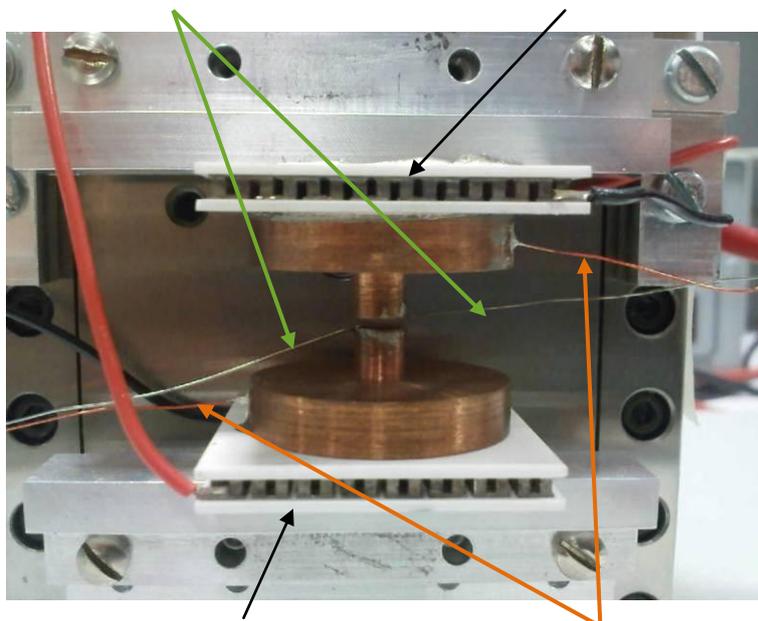
L'alimentation des modules Peltier permet de créer, par l'intermédiaire de plots de cuivre, une différence de température entre la surface supérieure des nanofils, leurs têtes, et la surface inférieure de la membrane, leurs pieds. Des thermocouples placés au contact de la partie supérieure et de la partie inférieure de la membrane permettent de mesurer la différence de température. Les prises de potentiel dans les plots de cuivre permettent de mesurer la tension générée. L'ensemble est maintenu entre les mors d'un étau de petite taille. Celui-ci permet d'exercer une pression suffisante sur la membrane pour assurer un contact thermique et électrique constant entre les plots de cuivre et la membrane.

Le système a été étalonné par des mesures sur du nickel, de l'aluminium ou encore du titane.



Thermocouples:
Mesure de ΔT

Module Peltier :
Source chaude



Module Peltier :
Source froide

Prises de potentiel:
Mesure de ΔV

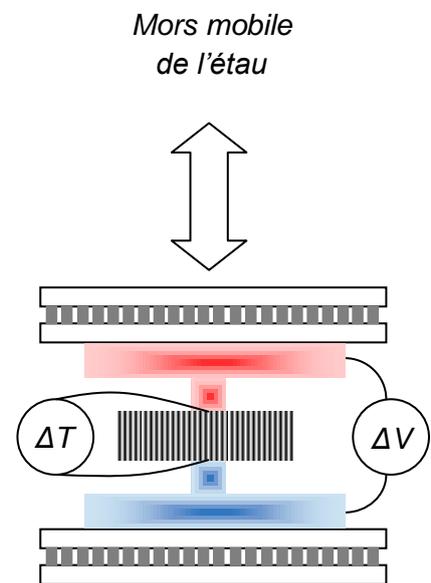


Figure 136 : Banc de mesure du coefficient Seebeck des nanofils dans leur membrane développé au laboratoire de Schneider-Electric.

IV.2.2. Résultats sur les nanofils de type p

Les mesures effectuées sur les membranes ont permis de suivre l'évolution du coefficient Seebeck des nanofils en fonction du potentiel de dépôt et de la taille des pores pour les nanofils de type p. Les résultats sont présentés sur la Figure 137.

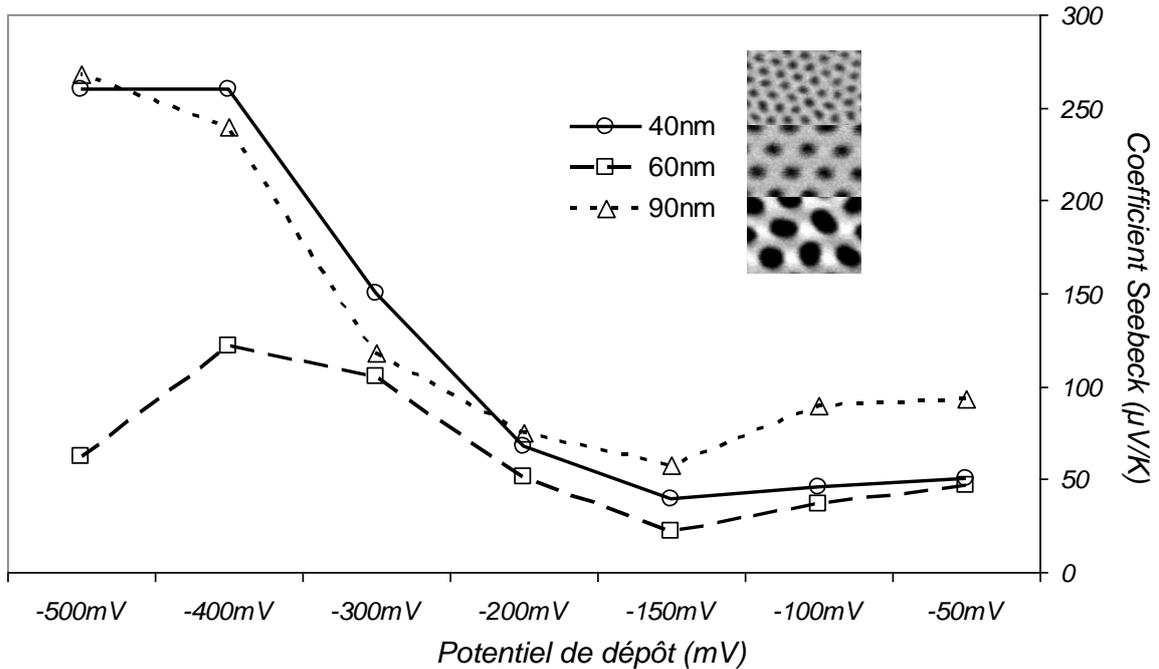


Figure 137 : Évolutions du coefficient Seebeck des nanofils de type p en fonction des potentiels de dépôt et de leur diamètre.

Quelles que soient les conditions de dépôt, les nanofils présentent comme attendu un coefficient Seebeck positif. Ce dernier est le plus faible, pour les trois tailles de pores, pour les potentiels correspondant aux fortes texturations des nanofils (-150mV). Il est maximal pour les potentiels entrainant une croissance dendritique et polycristalline des nanofils (-400 à -500mV). Les nanofils de 40nm et 90nm présentent des comportements identiques atteignant des valeurs de coefficient Seebeck importantes de 260µV/K et 268µV/K pour un potentiel de dépôt de -500mV. Les nanofils de taille intermédiaire présentent quant à eux un coefficient Seebeck maximum inférieur de 122µV/K à -400mV.

Il est difficile de tirer des conclusions sur ces évolutions du coefficient Seebeck et sur l'influence de la taille des pores, mais ces résultats montrent une influence de la morphologie des nanofils sur le coefficient Seebeck.

Les compositions à -300mV et -500mV pour les nanofils de 40nm sont proches (Figure 114), pourtant les coefficients Seebeck présentent une nette différence (150µV/K et 260µV/K). La composition ne semble donc pas être la seule responsable de cette variation du coefficient Seebeck, la morphologie différente des nanofils résultant de la vitesse de croissance semble elle aussi jouer un rôle important.

Plus précisément, la morphologie influence grandement la densité de porteurs au travers de la présence d'un plus ou moins grand nombre de défauts et d'antisites, engendrés par la croissance dendritique des nanofils, jouant un rôle prépondérant sur l'évolution du coefficient Seebeck.

Un comportement similaire a été observé par Li et coll. [Ref 145] sur des couches $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ électrodéposées. Un coefficient Seebeck de $213\mu\text{V/K}$ a été mesuré pour une composition de $\text{Bi}_{0,47}\text{Sb}_{1,36}\text{Te}_{3,17}$ électrodéposée à -500mV .

Nos coefficients Seebeck de $260\mu\text{V/K}$ et $268\mu\text{V/K}$ pour un potentiel de dépôt de -500mV sont supérieurs aux quelques valeurs présentées dans la littérature pour des couches minces électrodéposées (Figure 138).

Compositions	Coefficients Seebeck	Références
$\text{Bi}_{0,47}\text{Sb}_{1,36}\text{Te}_{3,17}$	$213\mu\text{V/K}$	Li et coll. [Ref 145]
$\text{Bi}_{0,38}\text{Sb}_{1,43}\text{Te}_{3,19}$	$230\mu\text{V/K}$	Richoux et coll. [Ref 147]
$\text{Bi}_{0,54}\text{Sb}_{1,49}\text{Te}_{2,97}$	$155\mu\text{V/K}$	Tittes et coll. [Ref 141]

Figure 138 : Coefficients Seebeck de quelques films minces de type $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ électrodéposés.

Des caractérisations physiques, comme la résistivité électrique, devraient permettre de mieux appréhender ces évolutions.

IV.3. MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE SUR LES NANOFILS DE TYPE P

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe IV.1, la caractérisation électrique sur un groupe de nanofils n'a, pour l'instant, pas abouti. Nous nous sommes donc orientés vers la méthode plus classique du nanofil unique présentée au paragraphe IV.1.1. Cette méthode a été développée au sein de l'Institut Néel avec l'aide du pôle « Nanofab ». De nombreuses manipulations, souvent délicates, ont été nécessaires pour la réalisation de ce type de caractérisation. En effet, la connexion d'un nanofil demande quatre jours de préparation et une dizaine d'étapes délicates.

IV.3.1. Préparation des échantillons

Dans un premier temps, les nanofils ont été libérés de leur membrane par dissolution de cette dernière dans de la soude NaOH 2M. Trente minutes d'immersion

permettent de dissoudre 1mm^2 de membrane contenant les nanofils. Les nanofils ainsi libres sont ensuite rincés puis immergés dans de l'alcool isopropylique pour éviter toute oxydation et assurer une bonne conservation des nanofils. Les nanofils en suspension sont ensuite pipetés avant d'être dispersés à la surface d'un substrat isolant électrique de Si/SiO₂. Ce substrat, présentant des repères, est ensuite observé au microscope électronique pour localiser les nanofils (Figure 139).

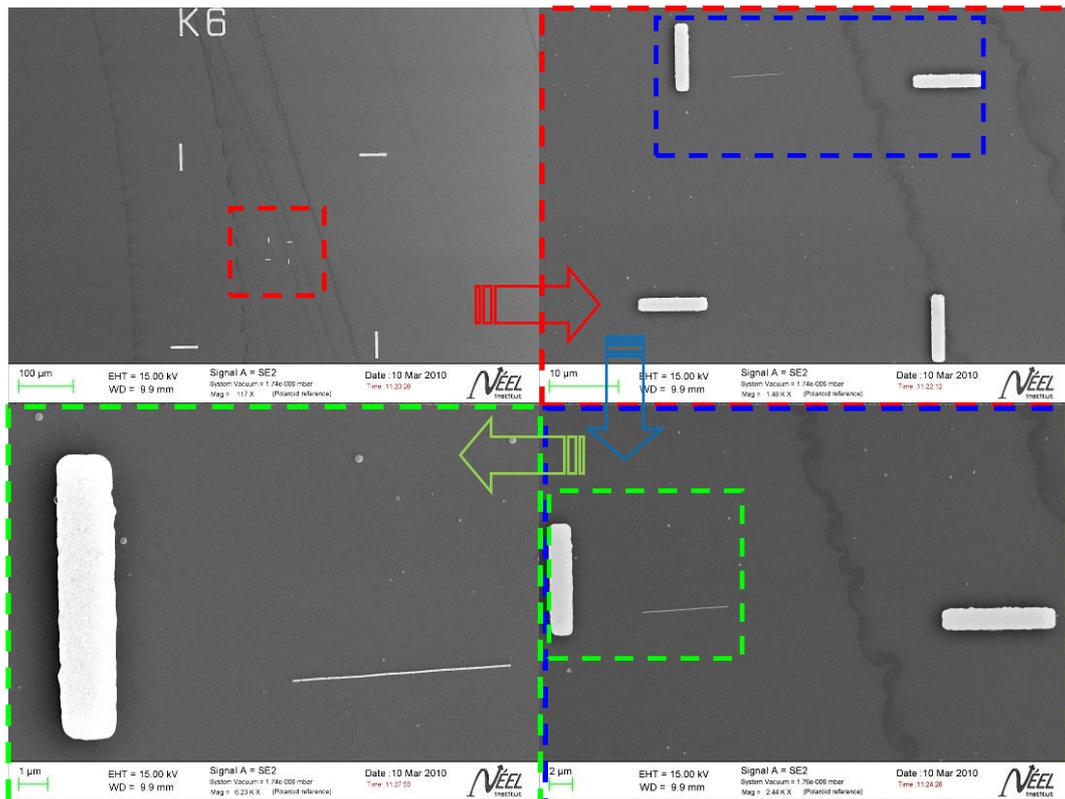


Figure 139 : Repérage d'un nanofil de $8\mu\text{m}$ de longueur dispersé sur Si/SiO₂.

Ces observations et localisations permettent ensuite de dessiner des contacts électriques en périphérie du nanofil, au moyen d'un logiciel de dessin (Photoshop dans notre cas), calqués sur les images MEB prises à différents grossissements comme présenté sur la Figure 139.

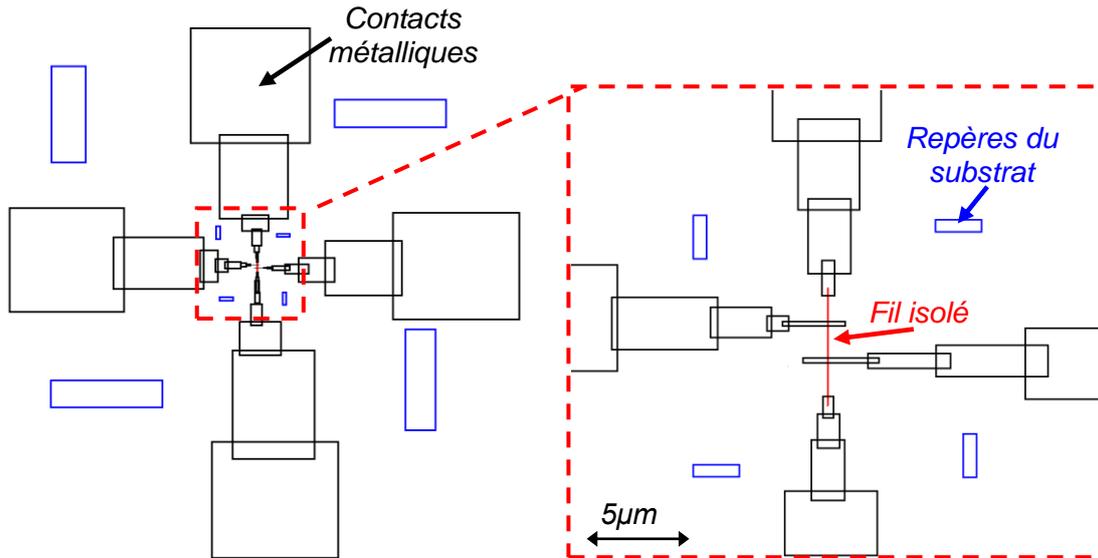


Figure 140 : Dessin du schéma électrique autour du fil isolé.

A partir de ces schémas (Figure 140), une lithographie électronique a permis de venir révéler les contacts électriques sur et autour du fil. Pour cette étape importante, une résine de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) a été déposée par spin coating sur les substrats de Si/SiO₂ après dispersion des nanofils. Une épaisseur de résine plus importante que l'épaisseur du nanofil (son diamètre) est bien entendue nécessaire pour éviter les courts-circuits après dépôt du métal de contact ou la dégradation du nanofil lors de la lithographie électronique. Cette étape de lithographie a donc été guidée en aveugle à partir des schémas, dessinés (Figure 140), eux-mêmes calqués sur les images MEB (Figure 139). Il est donc facile de comprendre l'importance de la précision des images et des dessins ainsi que de l'alignement du dessin avec les repères du substrat.

Cette étape de lithographie effectuée, un dépôt d'aluminium par évaporation vient terminer le processus et permet ainsi de réaliser des contacts électriques permettant la caractérisation du nanofil. L'épaisseur du dépôt d'aluminium (e_{Al}) doit être suffisante pour assurer le passage de marche dû au nanofil (Figure 141). Une épaisseur de 200nm a donc été déposée.

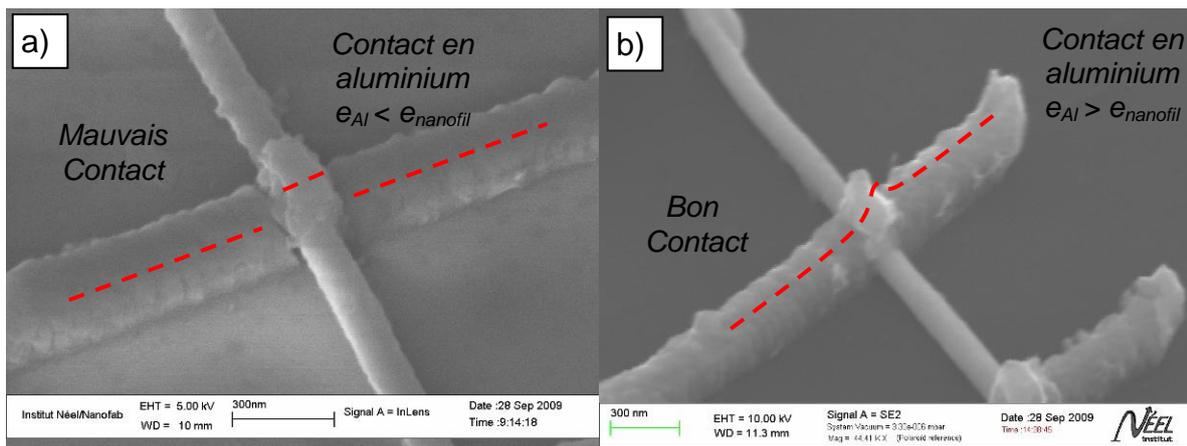
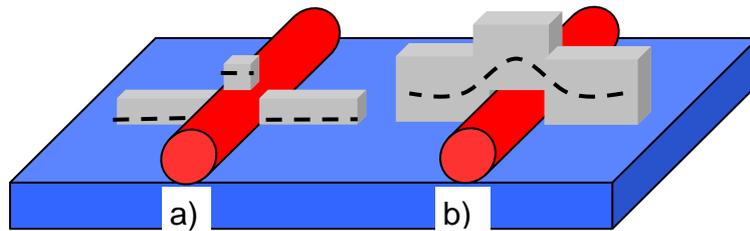


Figure 141 : Illustration et observation du passage de marche sur un nanofil.

Malgré de nombreux échecs liés à de mauvais alignements (exemples donnés Figure 142), à des manques de précision dans les dessins ou à des problèmes de lift-off après dépôt de l'aluminium, quelques nanofils ont été connectés avec succès. La Figure 143 présente quelques-uns de ces succès.

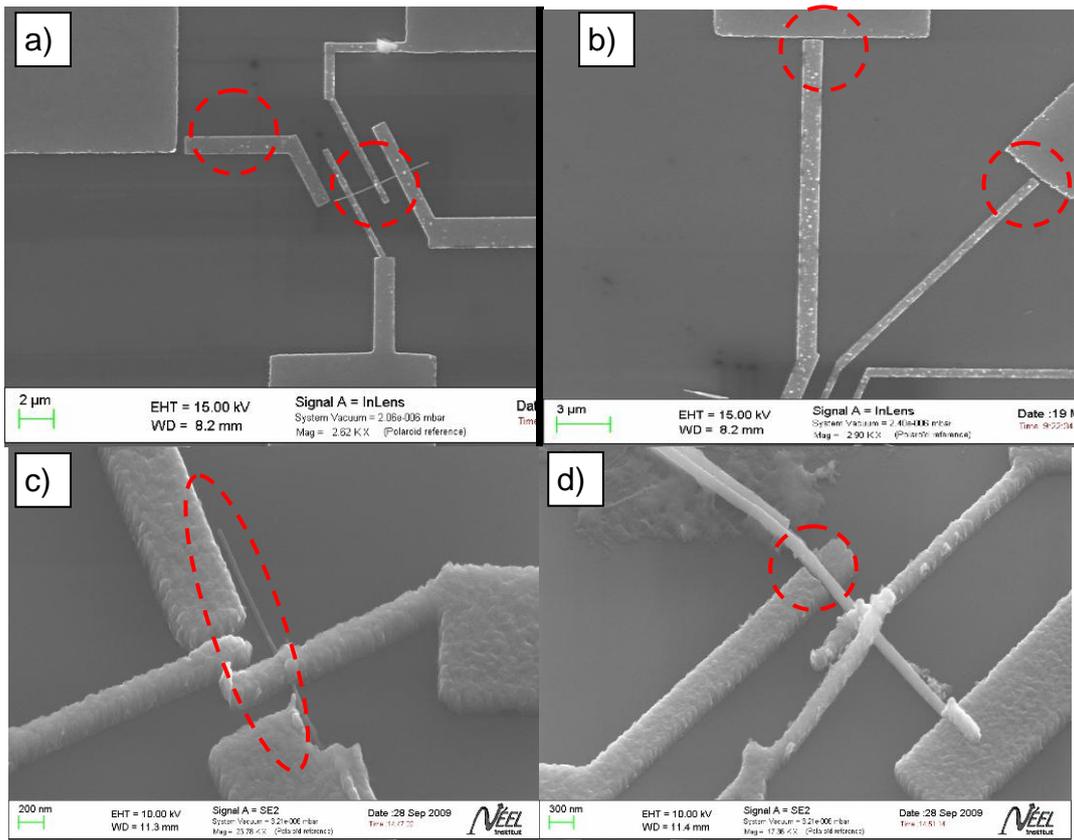


Figure 142 : Conséquences des mauvais alignements (a,b,c) et des problèmes de lift-off (d).

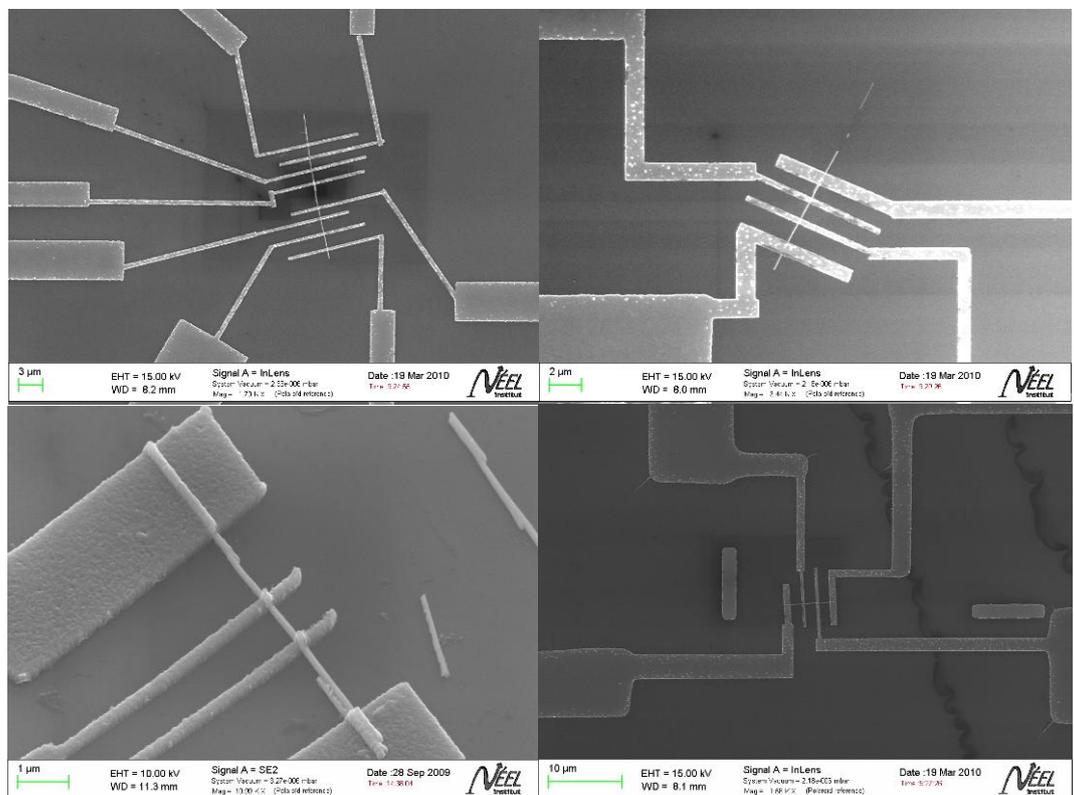


Figure 143 : Exemples de nanofils connectés après dépôt des contacts en aluminium.

IV.3.2. Mesures sur les nanofils de type p

Les manipulations pour la caractérisation électrique nécessitant beaucoup de précautions, les substrats, supportant les nanofils isolés et connectés avec succès, ont été placés au centre d'un système permettant la caractérisation électrique de plusieurs nanofils. La connexion électrique entre les nanofils et le dispositif de mesure a été réalisée par microsoudage de fils d'aluminium. La Figure 144 présente le dispositif support permettant la caractérisation électrique des nanofils et ses connexions d'aluminium microsoudées.

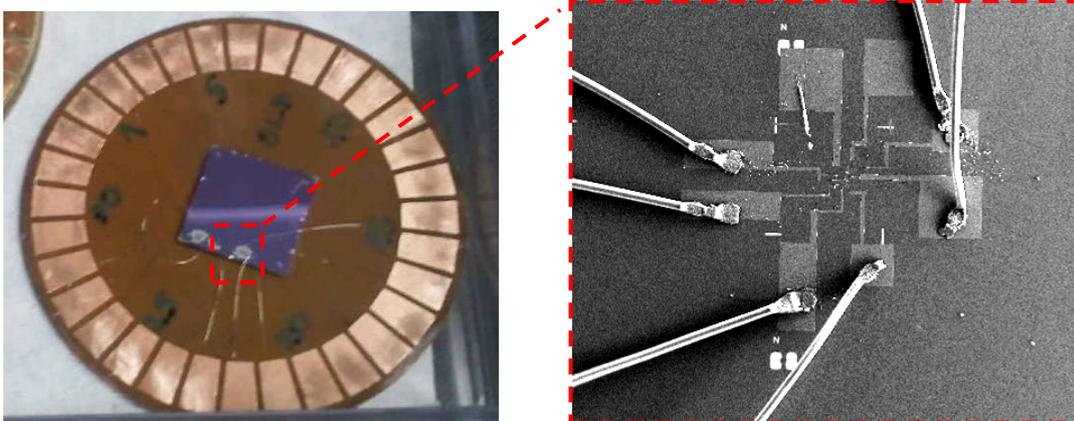


Figure 144 : Dispositif permettant la caractérisation électrique des nanofils isolés. Ici un nanofil connecté en 4 points et un second en deux points.

Une précaution importante est à prendre lors de cette étape de microsoudage. En effet, le faible diamètre des nanofils les rend extrêmement sensibles aux décharges électrostatiques. Ces décharges peuvent avoir pour conséquence la dégradation immédiate du nanofil comme nous avons pu en faire l'expérience (Figure 145).

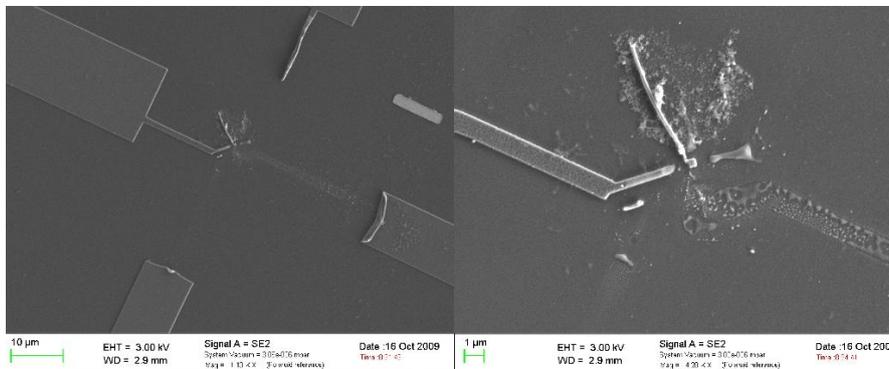


Figure 145 : Dégradation d'un nanofil après une forte surtension causée par une décharge électrostatique.

Une fois ces étapes de dispersion, de lithographie électronique et de microsoudage, effectuées non sans difficulté, une première caractérisation électrique a été effectuée sur des nanofils de type p de 60nm de diamètre électrodéposés à -150mV.

Pour cette caractérisation, une alimentation de courant Keithley 236SMU a été utilisée permettant une génération de courant de $\pm 10\text{fA}$ jusqu'à $\pm 100\text{mA}$. En effet, une estimation pessimiste de résistivité électrique de $1\Omega.\text{cm}$ (couches minces : $\text{m}\Omega.\text{cm}$) pour un nanofil de 60nm de diamètre et $5\mu\text{m}$ de longueur engendre une résistance électrique très importante de $17\text{M}\Omega$. Ainsi, pour éviter toute dégradation du nanofil (Figure 145), une gamme de courant du nA au μA a été utilisée.

De plus, toujours pour éviter la dégradation du nanofil, un shunt permettant d'isoler le nanofil du circuit électrique a été utilisé. En effet, le léger appel de courant engendré par la mise en marche de l'alimentation peut suffire à dégrader le nanofil. Ce shunt permet donc d'isoler le nanofil lors de la mise en fonctionnement de l'alimentation. Une fois le courant de l'alimentation stabilisé, le shunt (interrupteur) est ouvert et l'ensemble du courant est injecté dans le nanofil. La mesure de la tension résultante permet alors de déterminer la résistivité électrique du nanofil (Figure 146).

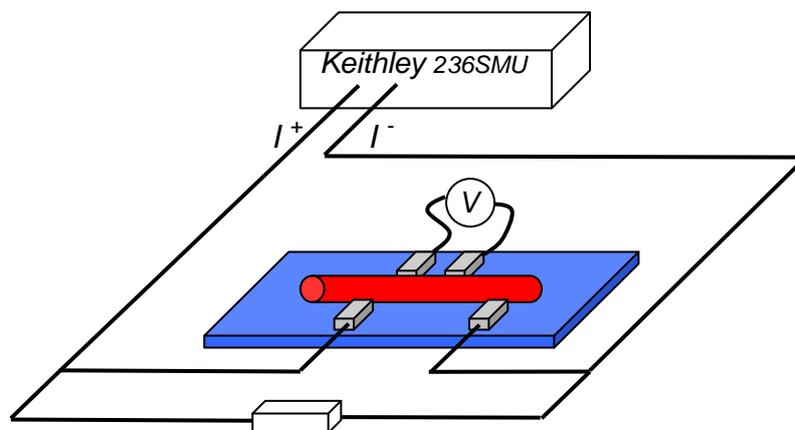


Figure 146 : Représentation schématique de la mesure de résistivité électrique sur un nanofil.

Les premiers résultats obtenus sur des nanofils de type p sont présentés sur la Figure 147.

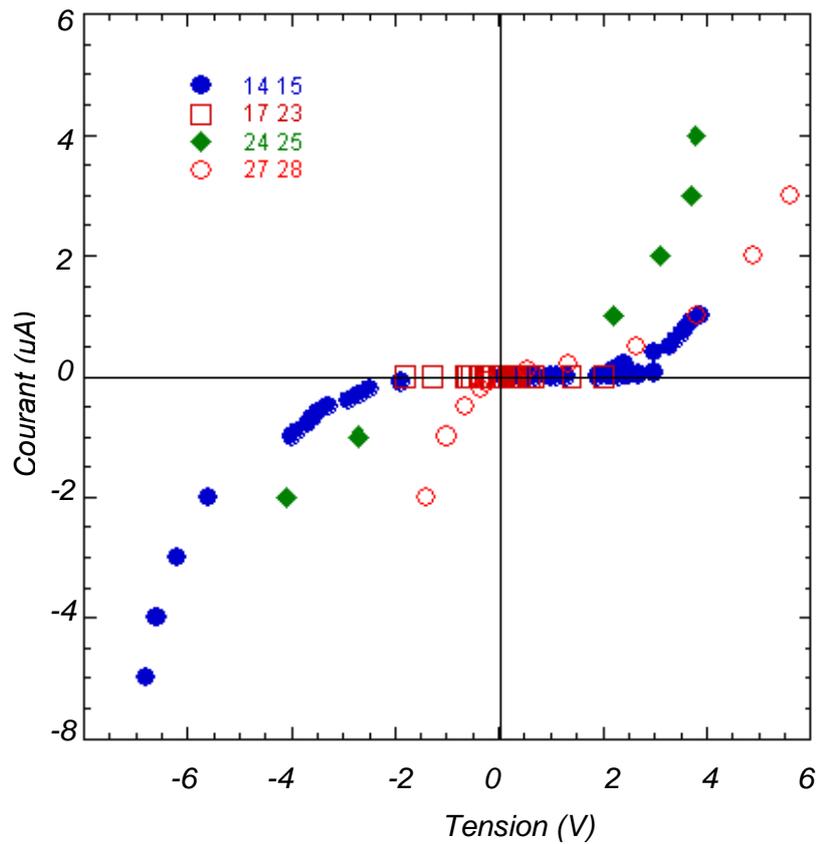
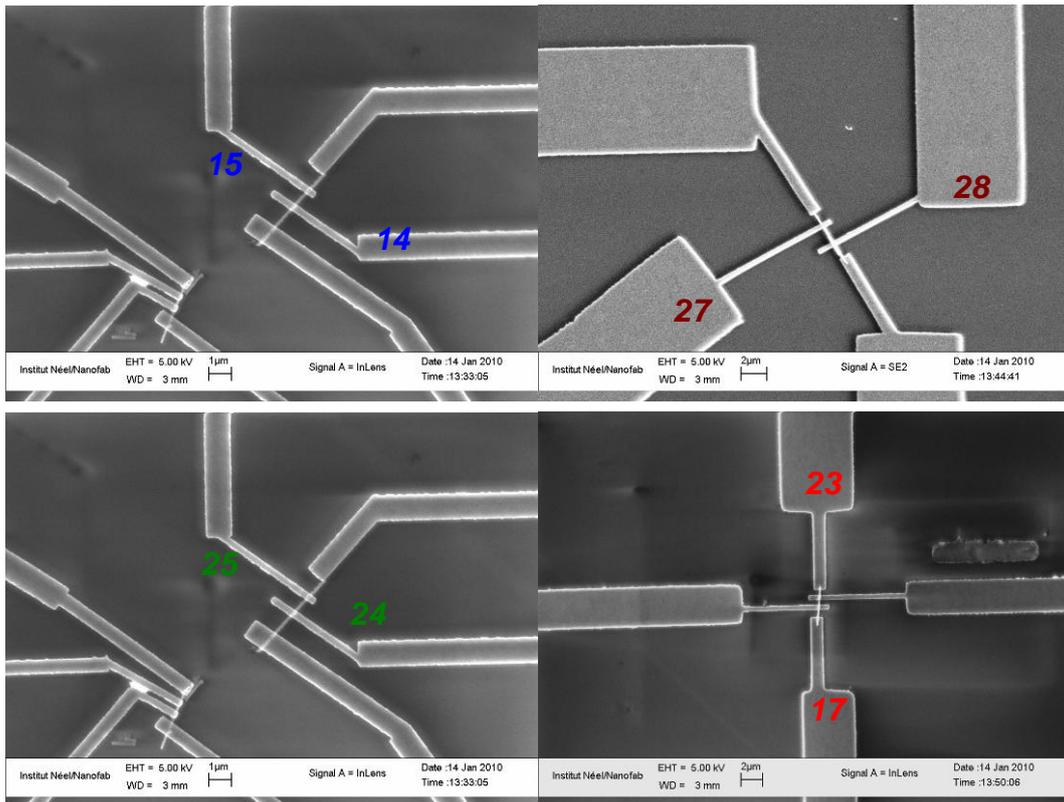


Figure 147 : Caractéristiques du courant en fonction de la tension réalisées sur différents nanofils de type p (60nm, -150mV). Les images correspondantes des nanofils sont représentées au dessus.

L'analyse de ces courbes révèle de nouveau qu'il est primordial d'avoir de faibles résistances de contact entre le matériau thermoélectrique et le métal de connexion électrique. En effet, l'application d'un faible courant entraîne une forte augmentation de la tension témoignant du caractère résistif de l'interface. Ce comportement se rapproche du comportement des contacts de type diodes Schottky bien connues dans le domaine des semiconducteurs. En conséquence, il n'est pas possible d'effectuer une mesure de conductivité électrique en quatre points. C'est pourquoi, les courbes de la Figure 147 ont été enregistrées avec une paire de contacts seulement.

Dans la littérature, les observations de ce phénomène, volontaire ou non, sur des nanofils ont été assimilées à la nature des matériaux de contact. En 2008, par exemple, Chen et coll. [Ref 174] ont observé ce comportement sur des nanofils SnO₂. Ils ont observé le même comportement de type barrière de Schottky pour des contacts Pt-SnO₂. En revanche, ils obtiennent des contacts ohmiques pour des contacts Ti/Au-SnO₂. En 2010, Chintakula et coll. [Ref 175] ont observé également ce phénomène pour les contacts entre des nanofils CuPc et un film d'aluminium, l'effet Schottky provient dans ce cas de la nature du matériau de contact. Cette dernière n'est pas la seule cause dans l'apparition de cette barrière bien connue.

Les travaux de Cronin et coll. en 1999, 2000 et 2001 sur des nanofils de bismuth montrent des comportements similaires. La présence d'oxyde en surface des nanofils est la principale cause de ce comportement de type Schottky [Ref 176, Ref 177, Ref 178]. En 2009, Lim et coll. [Ref 179] ont observé également ce même comportement entre des contacts en cuivre et des nanofils CuS. Dans ce cas également, des analyses EDS confirment la présence d'une couche de CuO₂ à l'interface Cu-CuS.

Pour pallier à ce phénomène d'oxydation, nous avons optimisé toutes les étapes de préparation à la lithographie électronique et tenté de réduire le temps entre les préparations et la mesure. L'utilisation d'un flux d'argon, entre chacune des étapes, a permis d'éviter au maximum un contact prolongé avec l'air.

Le dépôt des contacts en aluminium par évaporation a été précédé d'une légère gravure ionique sur le fil permettant ainsi la suppression d'un éventuel oxyde formé lors de la dissolution de l'alumine et des manipulations diverses. Une nouvelle mesure sur un fil de type p obtenu à -150mV et de 60nm de diamètre est présentée sur la Figure 148.

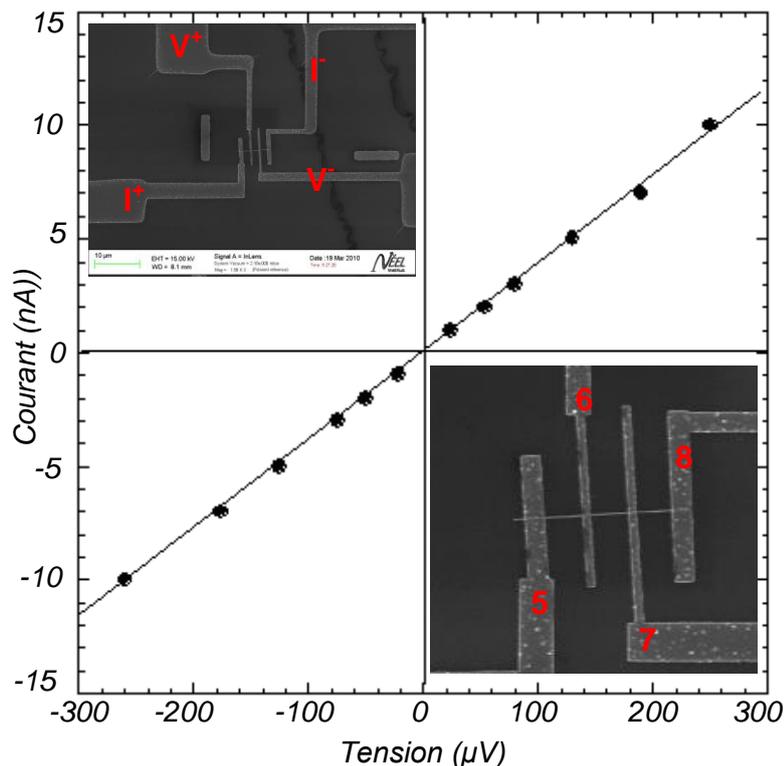


Figure 148 : Caractéristique du courant en fonction de la tension réalisée sur un fil de type p (60nm, -150mV) après optimisation des contacts électriques 5, 6, 7 et 8.

Les dimensions entre les contacts ainsi que la section du nanofil permettent de déterminer la résistivité électrique d'un nanofil de type $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ obtenu à -150mV par électrodéposition dans une membrane d'alumine présentant des pores de 60nm de diamètre. Une mesure de résistivité électrique en quatre points (courant entre 5 et 8, tension entre 6 et 7) a ainsi été réalisée. Une valeur de résistivité électrique très intéressante de $4,5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ($R=25\text{k}\Omega$) a ainsi pu être mesurée entre les contacts 6 et 7 de la Figure 148. Cette valeur, pour un nanofil non recuit, est comparable aux valeurs obtenues dans le cadre de nos couches minces ayant subies un traitement thermique de recuit. Ce résultat est très encourageant et permet d'envisager des traitements thermiques de recuit sur les nanofils pour diminuer potentiellement cette résistivité électrique et augmenter ainsi les performances thermoélectriques des nanofils. Elle permet également d'estimer les valeurs des résistances de contact.

En effet, si l'on effectue une mesure deux points entre 5 et 8, la résistivité électrique est sensiblement comparable, $4,3\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ($R=48\text{k}\Omega$), à la mesure quatre points. Ces valeurs proches conduisent à des résistances de contact faibles. En effet, le principal

intérêt d'effectuer des mesures quatre points est de ne pas tenir compte des résistances de contact par rapport à une mesure deux points. Si les mesures sont équivalentes, les résistances de contact sont faibles. Dans notre cas, nous pouvons les supposer de l'ordre du $k\Omega$. En prenant en compte la surface contactée, la résistance de contact est de l'ordre du $\mu\Omega.cm^2$. On voit donc ici tout l'intérêt de limiter au maximum l'oxydation des nanofils avant toutes les caractérisations pour le type p comme pour le type n.

IV.4. PERSPECTIVES

Les premières mesures de coefficient Seebeck et de résistivité électrique des nanofils, bien que difficiles, sont encourageantes. De nombreuses caractérisations sont possibles, que ce soit les caractérisations électriques ou thermiques, pour les nanofils de type p comme pour les nanofils de type n.

Une possible utilisation des nanofils dans un système thermoélectrique (générateur) est également envisagée. En effet, les travaux de Wang et coll. [Ref 180] (Figure 149) et Lim et coll. [Ref 181] en 2005 ont ouvert la voie à la microgénération thermoélectrique basée sur une architecture perpendiculaire de nanonanofils Bi_2Te_3 de type n et p.

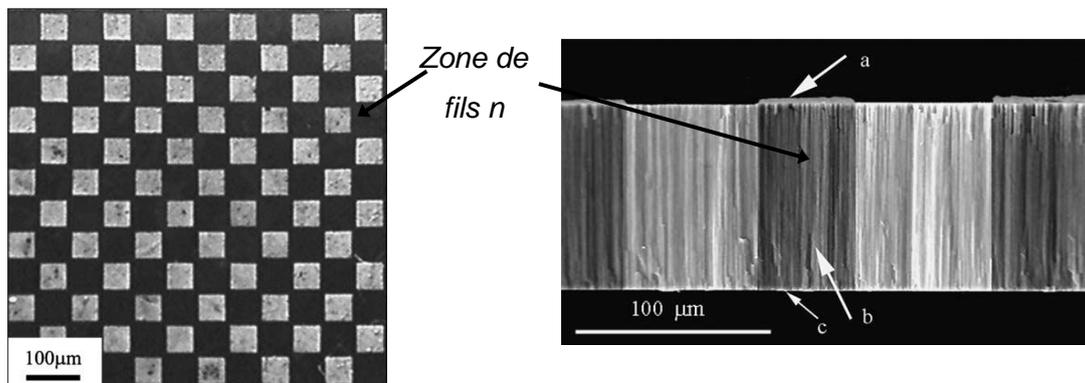


Figure 149 : Architecture d'un microgénérateur thermoélectrique basée sur des nanofils Bi_2Te_3 [Ref 180].

La réalisation et la caractérisation des premières jonctions nanofils-n/nanofils-p sont envisagées très prochainement.

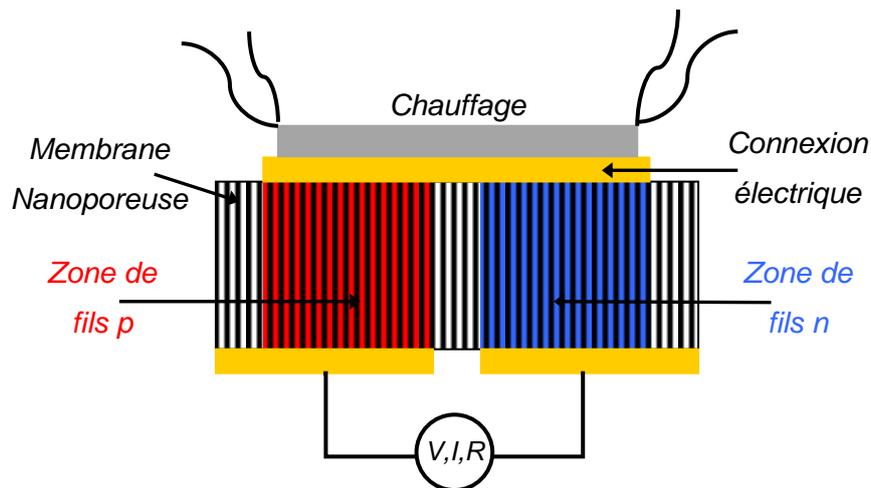


Figure 150 : Jonction nanofils de type-n/nanofils de type-p réalisée prochainement dans une membrane d'alumine.

Dans un avenir proche, le développement de la caractérisation sur des groupes de nanofils devrait permettre de compléter les caractérisations des nanofils de type p et d'effectuer celles des nanofils de type n. Le développement d'une méthode de mesure de conductivité thermique sur les nanofils reste cependant un point dur mais un challenge très intéressant.

La compréhension des variations du coefficient Seebeck, certainement dues à des modifications des densités de porteurs en fonction des potentiels de dépôt reste à approfondir.

L'influence du diamètre des nanofils sur les paramètres thermoélectriques n'a pour l'instant pas été investiguée, même si c'était notre objectif de départ. Une technique ALD (Atomic Layer Deposition) pourra permettre de réduire drastiquement les diamètres des pores des membranes.

L'oxydation des nanofils reste, cependant, un point clef à maîtriser autant dans la réalisation des nanofils que dans leur caractérisation.

V. CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV

L'intérêt de l'utilisation de nanofils pour améliorer les performances thermoélectriques a été abordé dans ce chapitre. La voie chimique au travers de

l'électrodéposition nous a permis de faire croître des nanofils de type n et p dans des membranes d'alumine nanoporeuses.

Après un travail préalable sur des films minces électrodéposés, une étude de l'influence du potentiel de dépôt et du diamètre des nanofils sur leurs compositions chimiques et sur leurs morphologies a été réalisée. Pour les nanofils de type p, cette étude montre une faible variation de composition en fonction de leur diamètre et de leur potentiel de dépôt. En revanche, l'étude morphologique montre clairement des différences en fonction du potentiel de dépôt. En effet, les potentiels les moins négatifs entraînent une vitesse de croissance permettant une structuration dense des nanofils. Ainsi les nanofils réalisés à -150mV présentent une structure cristalline fortement texturée. Pour des potentiels plus négatifs, l'augmentation de la vitesse de croissance entraîne une croissance dendritique des nanofils. A -500mV , les nanofils présentent une structure polycristalline nanocristallisée.

Pour les nanofils de type n, une variation plus importante de la composition en fonction du potentiel de dépôt a été observée. L'analyse morphologique de ces nanofils révèle des variations de cinétique de croissance pour un même potentiel. Deux populations de nanofils sont observables pour les nanofils déposés à 0V . Une première population de nanofils denses et texturés et une seconde de nanofils polycristallins. Les nanofils déposés à -90mV et -150mV présentent quant à eux une variation de morphologie le long d'un même fil témoignant d'une variation de cinétique de croissance durant le dépôt qui reste à comprendre.

La caractérisation des propriétés thermoélectriques, au travers du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique, a débuté sur les nanofils de type p. Les coefficients Seebeck mesurés sur des groupes de nanofils ont montré des valeurs importantes de $260\mu\text{V/K}$ et $268\mu\text{V/K}$ pour des nanofils polycristallins de 40 et 90nm de diamètre déposés à un potentiel de -500mV . Les nanofils fortement texturés déposés à -150mV présentent, eux, le plus faible coefficient Seebeck avec des valeurs inférieures à $50\mu\text{V/K}$. Des caractérisations de densité de porteurs pourraient permettre de comprendre ces variations importantes du coefficient Seebeck en fonction des potentiels de dépôt.

En ce qui concerne la caractérisation électrique des nanofils, une première mesure a permis d'obtenir une valeur de résistivité électrique intéressante de $4,8\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ pour un nanofil de type p de 60nm de diamètre, texturé, déposé à -150mV . Cette valeur, comparable à celle obtenue sur les couches minces réalisées par pulvérisation

cathodique, a également permis de mettre le doigt sur des difficultés majeures dans la manipulation des nanofils pouvant altérer ces dernières. Comme dans le cas des couches minces, les résistances de contact sont à minimiser. Des précautions limitant l'oxydation des nanofils comme la gravure ionique ou encore la nature du métal de contact sont des points clefs à maîtriser.

Toutes ces observations et mesures sont encourageantes et ouvrent la porte à de nombreuses caractérisations pour les nanofils de type p comme pour les nanofils de type n. Un gros travail reste cependant à accomplir concernant la conductivité thermique des nanofils. Les premières caractérisations de jonction nanofils-n/nanofils-p sont envisagées. Une thèse débutée en octobre 2010 à l'Institut Néel devrait permettre de poursuivre ces travaux débutés sur les nanofils thermoélectriques.

VI. BIBLIOGRAPHIE

Ref 105 : L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus .

Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit.
Phys. Rev. B, 47, (1993), p. 12727.

Ref 106 : L.D. Hicks, T.C. Harman, M.S. Dresselhaus.

Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials.
Appl. Phys. Lett. , 63, (1993), p. 3230.

Ref 107 : M.S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, T. Koga, S.B. Cronin, O. Rabin, M.R. Black, G. Dresselhaus.

Low dimensional thermoelectricity, T.M. Tritt (Ed.), Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric.
Materials Research, 71, (2001), p. 121.

Ref 108 : M.S. Dresselhaus, Y.M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A.G. Souza Filho, M.A. Pimenta, R. Saito, Ge.G. Samsonidze, G. Dresselhaus.

Nanowires and nanotubes.
Materials Science and Engineering, C 23, (2003), p. 129.

Ref 109 : Y.M. Lin, X. Sun, M.S. Dresselhaus.

Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires.
Phys.Rev. B, 62, (2000), p. 4610.

Ref 110 : M. S. Dresselhaus, J. P. Heremans.

Recent developments in low-dimensional thermoelectric materials.
In Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, D. M. Rowe, CRC Press.
Boca Raton, FL, (2006), p.39.

Ref 111 : P. Pichanusakorn, P. Bandaru.

Nanostructured thermoelectrics.
Materials Science and Engineering, 67, (2010), p. 19.

Ref 112 : G. Chen.

Phonon heat conduction in superlattices and nanostructures.
Semimetals and semiconductors. Recent trends in thermoelectric materials research, Academic Press, 71, (2001), p. 203.

Ref 113 : B. Yang, G. Chen.

Partially coherent phonon heat conduction in superlattices.
Phys. Rev. B, 67, (2003), p. 195311.

Ref 114 : T.Yao.

Thermal properties of AlAs/GaAs superlattices.
Appl. Phys. Lett., 51, (1987), p. 1798.

Ref 115 : R.Venkatasubramanian, E.Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn.

Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit.
Nature, 413, (2001), p. 597.

Ref 116 : J.Nurnus, H.Böttner, H. Beyer, A. Lambrecht.

Epitaxial bismuth telluride layers grown on (111) barium fluoride substrates suitable for MQW-growth. The 18th International Conference on Thermoelectrics.
ICT Symposium Proceedings, Baltimore, ND, (1999), p. 696.

Ref 117 : S-M. Lee, D.G. Cahill, et al.

Thermal conductivity of Si-Ge superlattices.
Appl. Phys. Lett., 70, (1997), p. 2957.

Ref 118 : T. Borca-Tasciuc, D. Achimov, W.L. Liu, G. Chen, H-W. Ren, C-H. Lin, S.S. Pei.

Thermal conductivity of InAs/AlSb superlattices.
Microscale Thermophys. Eng., 5, (2001), p. 225.

Ref 119 : D.W. Song, W.L. Liu, T. Zeng, T. Borca-Tasciuc, G. Chen, J. C. Caylor, T. D. Sands.

Thermal conductivity of skutterudite thin films and superlattices.
Appl. Phys. Lett., 77, (2000), p. 3854.

Ref 120 : T. C. Harman, P. J. Taylor, D. L. Spears, M. P. Walsh.

PbTe-based quantum-dot thermoelectric materials with high ZT. The 18th International Conference on Thermoelectrics.
ICT Symposium Proceedings, Baltimore, ND, (1999), p. 280.

Ref 121 : D.Y. Li, Y. Wu, R. Fan, PD Yang, and A. Majumdar.

Thermal Conductivity of Si/SiGe Superlattice Nanowires.
Appl. Phys. Lett., 83, (2003), p. 3186.

- Ref 122 : A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang.**
Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires.
Nature, 451, (2008), p. 163.
- Ref 123 : A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir Kheli, J.-K. Yu, W.A. Goddard, and J. R. Heath.**
Silicon Nanowires As Efficient Thermoelectric Materials.
Nature, 451, (2008), p. 168.
- Ref 124 : A. Wolfsteller, N. Geyer, T.-K. Nguyen-Duc, P. Das Kanungo, N.D. Zakharov, M. Reiche, W. Erfurth, H. Blumtritt, S. Kalem, P. Werner, U. Gisele.**
Comparison of the top-down and bottom-up approach to fabricate nanowire-based silicon/germanium heterostructures.
Thin Solid Films, 518, (2010), p. 2555.
- Ref 125 : A. Giani, A. Boulouz, B. Aboulfarah, F. Pascal-Delannoy, A. Foucaran, A. Boyer, A. Mzerd.**
Effect of antimony concentration on the electrical and thermoelectrical properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin films grown by metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) technique.
J. Crystal Growth, 204, (1999), p. 91.
- Ref 126 : M. S. Sander, R. Gronsky, T. Sands, A. M. Stacy.**
Structure of bismuth telluride nanowire arrays fabricated by electrodeposition into porous anodic alumina templates.
Chem. Mater., 15, (2003), p. 335.
- Ref 127 : A.J. Panson.**
Electrolytic Preparation of Tellurides.
Inorg. Chem., 3, (1964), p. 940.
- Ref 128 : M. Takahashi, Y. Oda, T. Ogino, S. Furuta.**
Electrodeposition of Bi-Te alloy films.
J. Electrochem. Soc., 140, (1993), p. 2550.
- Ref 129 : M. Takahashi, Y. Katou, K. Nagata, S. Furuta.**
The composition and conductivity of electrodeposited Bi/Te alloy films.
Thin Solid Films, 240, (1994), p. 70.

- Ref 130 : P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire.**
Synthesis, properties and performances of electrodeposited bismuth telluride films.
J. Mater. Chem., 6, (1996), p. 773.
- Ref 131 : P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire.**
Electrodeposition of Bi₂Te₃ Films. The 13th International Conference on Thermoelectrics.
ICT Symposium Proceedings, Kansas City, (1994), p. 277.
- Ref 132 : P. Magri.**
Synthèse électrochimique et caractérisation d'un matériau thermoélectrique : le tellure de bismuth.
Thèse de l'Université de Metz (1995).
- Ref 133 : J.P. Fleurial, A. Borshchevsky, M. A. Ryan, W.M. Philipps, J.G. Snyder, T. Caillat, E.A. Kolawa, J.A. Herman, P. Mueller, M. Nicolet.**
Development of Thick-Film Thermoelectric Microcoolers Using Electrochemical Deposition.
Mater. Res. Soc., 545, (1999), p. 493.
- Ref 134 : J.P. Fleurial, G.J. Snyder, J. Patel, J.A. Herman, T. Caillat, B. Nesmith, E.A. Kolawa.**
Miniaturized Radioisotope Solid State Power Sources.
Space Technology and Applications International Forum Proceedings, Albuquerque, New Mexico, January 2000.
- Ref 135 : J.P. Fleurial, G.J. Snyder, J.A. Herman, M. Smart, P. Shakkottai, P.H. Giauque, M.A. Nicolet.**
Miniaturized Thermoelectric Power Sources. 34th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Vancouver (1999).
- Ref 136 : Y. Miyazaki, T. Kajitani.**
Preparation of Bi₂Te₃ films by electrodeposition.
J. Crystal Growth, 229, (2001), p. 542.
- Ref 137 : S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Stein, J.M. Lecuire.**
Galvanostatic and potentiostatic deposition of bismuth telluride films from nitric acid solution: effect of chemical and electrochemical parameters.
J. Crystal Growth, 277, (2005), p. 274.

Ref 138 : S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, B. Bolle.

Effect of electrochemical deposition conditions on the crystallographic texture of bismuth telluride alloys.

J. Crystal Growth, 296, (2006), p. 227.

Ref 139 : B.Y. Yoo, C.K. Huang, J.R. Lim, J. Herman, M.A. Ryan, J.P. Fleurial, N.V. Myung.

Electrochemically deposited thermoelectric n-type Bi_2Te_3 thin films.

Electrochim. Acta, 50, (2005), p. 4371.

Ref 140 : M. Nedelcu, M. Sima, T. Visan, T. Pascu, I. Franga, F. Craciunoiu.

$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ thick thermoelectric films obtained by electrodeposition from hydrochloric acid solutions.

J. Opto. and Adv. Materials, 4, (2002), p. 99.

Ref 141 : K. Tittes, W. Plieth.

Electrochemical deposition of ternary and binary systems from an alkaline electrolyte—a demanding way for manufacturing p-doped bismuth and antimony tellurides for the use in thermoelectric elements

J. Solid State Electrochem., 11, (2007), p. 155.

Ref 142 : D. Del Frari.

Elaboration électrochimique et caractérisation de matériaux thermoélectriques de type $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$.

Thèse de l'université Paul Verlaine-Metz (2005).

Ref 143 : Q. Huang, W. Wang, F. Jia, Z. Zhang.

Preparation of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ thermoelectric films by electrodeposition .

J. Univ. Sci. Tech. Beijing, 13, (2006), p. 277.

Ref 144: F.H Li, Q-H. Huang, W. Wang.

Investigations on the electrodeposition behaviors of $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ thin film from nitric acid baths.

Electrochimica Acta, 54, (2009), p. 3745.

Ref 145: F.H Li, W. Wang.

Electrodeposition of $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_y$ thermoelectric thin films from nitric acid and hydrochloric acid systems.

Appl. Surf. Sci., 255, (2009), p. 4225.

Ref 146 : F.H Li, W. Wang.

Electrodeposition of P-type $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_y$ thermoelectric film from dimethyl sulfoxide solution.

Electrochimica Acta, 55, (2010), p. 5000.

Ref 147 : V.Richoux, S.Diliberto, C. Boulanger.

Pulsed Electroplating : a derivate form of electrodeposition for improvement of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin films.

J. Elec. Mat., Vol.39, (2010), p. 1914.

Ref 148 : L. Bu, W. Wang, H. Wang.

Electrodeposition of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thermoelectric thin films on stainless steel and gold substrates.

App. Surf. Sci., 253, (2007), p. 3360.

Ref 149 : L. Bu, W. Wang, H. Wang.

Effect of the substrate on the electrodeposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films.

Mat. Res. Bull., 43, (2008), p. 1808.

Ref 150 : H. Köse, M. Biçer, C. Tütünoğlu, A. O. Aydın, I. Sisman.

The underpotential deposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films by an electrochemical co-deposition method.

Electrochimica Acta, 54, (2009), p. 1680.

Ref 151 : S. A. Sapp, B. B. Lakshmi, C. R. Martin.

Template synthesis of bismuth telluride nanowires.

Adv. Mater., 11, (1999), p. 402.

Ref 152 : J.P.Fleurial, A. Borshchevsky, M. A. Ryan, W.M. Philipps, J.G.Snyder, T. Caillat, E.A.Kolawa, J.A.Herman, P. Mueller, M. Nicolet.

Development of thick-film thermoelectric microcoolers using electrochemical deposition.

Mater. Res. Soc., 545, (1999), p. 493.

Ref 153 : W. Wang, Q. Huang, F. Jia, J. Zhu.

Electrochemically assembled p-type Bi_2Te_3 nanowire arrays.

J. Appl. Phys., 96, (2004), p. 615.

Ref 154 : C. Frantz, N. Stein, L. Gravier, S. Granville, C. Boulanger.

Electrodeposition and Characterization of Bismuth Telluride Nanowires.

J. Electr. Mat., 39, (2010), p. 2043.

- Ref 155 : M. Martin-Gonzalez, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy.**
High density 40 nm diameter Sb rich $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ nanowire arrays.
Adv. Mater., 15, (2003), p. 1003.
- Ref 156 : F. Xiao, B. Yoo, K-H. Lee, N. V. Myung.**
Electro-transport studies of electrodeposited $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ nanowires.
Nanotechnology, 18, (2007), p. 335203.
- Ref 157: B. Yoo, F. Xiao, K.N. Bozhilov, J. Herman, M.A. Ryan, N.V. Myung.**
Electrodeposition of Thermoelectric Superlattice Nanowires.
Adv. Mater., 19, (2007), p. 296.
- Ref 158: M. Martin-Gonzalez, G. J. Snyder, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A. M. Stacy.**
Direct electrodeposition of highly dense 50 nm $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ nanowire arrays.
Nano Letters, 3, (2003), p. 973.
- Ref 159 : X.L. Li, K.F. Cai, H. Li, D.H. Yu, X. Wang, H.F. Wang.**
Alumina template-assisted electrodeposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ nanowire arrays.
Superlattices and Microstructures, 47, (2010), p. 710.
- Ref 160 : D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J.M. Lecuire.**
Pulsed electrodeposition of $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ thermoelectric thin films.
Thin Solid Films, 483, (2005), p. 44.
- Ref 161 : S. Michel, S. Diliberto, N. Stein, B. Bolle, C. Boulanger.**
Characterisation of electroplated $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ alloys.
J. Solid State Electrochem., 12, (2007), p. 95.
- Ref 162 : J. Bockris, G.A. Razumney.**
Fundamental aspects of electrocrystallization.
Plenum press, New-York ,(1967), p. 27.
- Ref 163 : G.E. Possin.**
A method for forming very small diameter wires.
Rev. Sci. Instrum., 41, (1970), p. 772.
- Ref 164 : W.D. Williams, N. Giordano.**
Fabrication of 80 Å metal wires.
Rev. Sci. Instrum., 55, (1984), p. 410.

Ref 165 : H. Masuda, K.Nishio, N. Baba.

Preparation of microporous metal membranes by two-step replication of the microstructure of anodic alumina.

Thin Solid Films, 223, (1993), p. 1.

Ref 166 : H. Masuda, K. Fukuda.

Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina.

Science, 268, (1995), p.1466.

Ref 167 : J. Choi.

Fabrication monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its application.

Thèse de l'université de Halle-Wittenberg (2003).

Ref 168 : Y. Dahmane.

Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePt électrodéposés.

Thèse de l'université Joseph Fourier-Grenoble 1 (2007).

Ref 169 : W-K. Hong, B-J. Kim, T-W. Kim, G. Jo, S. Song, S-S. Kwon, A. Yoon, E. A. Stach, T. Lee.

Electrical properties of ZnO nanowire field effect transistors by surface passivation.

Colloids and Surfaces, A, (2008), p. 378.

Ref 170 : S. W. Yoon, J. H. Seo, K-H. Kim, J-P. Ahn, T-Y. Seong, K. B. Lee, H. Kwon.

Electrical properties and microstructural characterization of single ZnO nanowire sensor manufactured by FIB.

Thin Solid Films, 517, (2009), p. 4003

Ref 171 : D.S. Choi, Y. Rheem, B. Yoo, N.V. Myung, Y.K. Kim.

I–V characteristics of a vertical single Ni nanowire by voltage-applied atomic force microscopy.

Current Appl. Phys., 10, (2010), p. 1037.

Ref 172 : J. Zhou, C. Jin, J.H. Seol, X. Li, L. Shi.

Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires.

App. Phys. Lett., 87, (2005), p. 133109.

- Ref 173 : A. Mavrokefalos, A. L. Moore, M. T. Pettes, L. Shi, W. Wang, X. Li.**
Thermoelectric and structural characterizations of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires.
J. Appl. Phys., 105, (2009), p. 104318.
- Ref 174 : M. Chen, X. Xia, Z. Wang, Y. Li, J. Li, C. Gu.**
Rectifying behavior of individual SnO₂ nanowire by different metal electrode contacts.
Microelectronic Engineering, 85, (2008), p. 1379.
- Ref 175 : G. Chintakula, S. Rajaputra, V. P. Singh.**
Schottky diodes on nanowires of copper phthalocyanine.
Solar Energy Materials & Solar Cells, 94, (2010), p. 34.
- Ref 176 : S.B. Cronin, S.B. Cronin, Y-M. Lin, T. Koga, J.Y. Ying, M.S. Dresselhaus.**
Transport Measurements of Individual Bismuth Nanowires.
MRS Symposium Proceedings ,Pittsburgh, (1999).
- Ref 177 : S.B. Cronin, Y-M. Lin, O. Rabin, M.R. Black, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus.**
4-point resistance measurements of individual Bi nanowires.
Synthesis, Characterization and Applications: MRS Symposium Proceedings, Boston, (2000).
- Ref 178 : S.B. Cronin, Y-M. Lin, O. Rabin, M.R. Black, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus.**
Electronic Properties of Bismuth Nanowires.
American Physical Society, Annual March Meeting, (2001), p. 12.
- Ref 179 : Y. Lim, Y. Ok, S-J. Tark, Y. Kang, D. Kim.**
Electrical contact properties of Cu₂S nanowires grown vertically on Cu foil by gas–solid reaction.
Current App. Phys., 9, (2009), p. 890.
- Ref 180 : W. Wang, F. Jia, Q. Huang, J. Zhang.**
A new type of low power thermoelectric micro-generator fabricated by nanowire array thermoelectric material.
Microelectronic Engineering, 77, (2005), p. 223.

- Ref 181 : J. R. Lim, J. F. Whitacre, J-P. Fleurial, C-K. Huang, M. A. Ryan, N. V. Myung.**
Fabrication Methode for Thermoelectric Nanodevices.
Adv. Mater., 17, (2005), p. 1488.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre l'Institut Néel de Grenoble, l'Institut Jean-Lamour de Nancy, l'Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie d'Angers et l'entreprise Schneider-Electric de Grenoble.

La miniaturisation des systèmes et une politique générale d'efficacité énergétique ont mené les communautés (scientifique et industrielle) à s'intéresser, depuis ces vingt dernières années, à la compréhension des phénomènes physiques, thermiques, ainsi qu'aux nouvelles voies de recherche sur les matériaux thermoélectriques performants (oxydes, skutterudites, clathrates, matériaux de faible dimensionnalité, ...). Il est désormais établi par la communauté que la baisse de la dimensionnalité des matériaux, entre autre, laisse présager d'une augmentation du facteur de mérite permettant un accroissement important des performances thermoélectriques des systèmes en devenir.

Les applications Schneider-Electric, fonctionnant dans des environnements confinés et pour des températures proches de la température ambiante, nécessitent des performances optimales pour des tailles minimales.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à la réalisation et l'étude des propriétés thermoélectriques de couches minces et nanofils de types $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$.

Dans un premier temps, l'élaboration de couches minces, de composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ pour les matériaux de type p et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ pour les matériaux de type n a été réalisée par pulvérisation cathodique magnétron. De nombreux essais ont permis l'optimisation des conditions de dépôt de couches de type n et p sur Al_2O_3 au travers d'analyses de compositions et de détermination de facteurs puissance.

Les structures cristallines et les caractérisations électriques et thermoélectriques des couches optimisées ont ensuite été étudiées. Les propriétés thermoélectriques obtenues ne permettant pas l'utilisation de ces couches dans de possible application du fait de trop faibles performances, des traitements thermiques de recuit ont été

réalisés. L'intérêt des recuits de cristallisation a été étudié au travers des mesures d'effet Seebeck, des résistivités électriques, des mesures d'effet Hall et enfin des conductivités thermiques. Ces recuits de cristallisation ont permis d'améliorer l'ordre cristallin des couches ainsi que les coefficients Seebeck passant de $-79\mu\text{V/K}$ à $-198\mu\text{V/K}$ pour les couches de type n à 533K, et de $+108\mu\text{V/K}$ à $+254\mu\text{V/K}$ pour les couches de type p à 548K. Les résistivités électriques se sont vues, elles aussi, améliorées passant de $3\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à $0.8\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ pour les couches de type n à 533K, et de $55\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à $3.7\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ pour les couches de type p à 548K.

Cette étude sur les recuits nous a permis de constater des pertes de tellure et de sélénium entraînant des variations d'effet Seebeck, de résistivités électriques, de mobilités et du nombre de porteurs. Ces pertes d'éléments entraînent la création de défauts perturbant les performances thermoélectriques et modifiant les compositions des couches. Une attention particulière portée sur le contrôle des compositions associé aux caractérisations physiques des propriétés électriques et de transports est donc primordiale pour mieux appréhender les performances thermoélectriques des matériaux.

Les mesures de conductivités thermiques ont enfin permis d'obtenir des ZT de 0.99 et 0.76 respectivement pour les couches p et n. Bien que les résistivités électriques de nos couches soient supérieures aux résistivités de la littérature, les valeurs de ZT intéressantes sont obtenues grâce aux faibles conductivités thermiques mesurées. La réduction de la conductivité électrique devrait alors permettre d'augmenter un peu plus les valeurs de ZT. Toutefois, nos valeurs de ZT sont très intéressantes pour des couches minces et laissent penser à d'intéressantes applications.

L'optimisation des ces couches a permis la réalisation et la caractérisation de dispositifs thermoélectriques de différentes géométries. Plusieurs conclusions sont à noter aux vues des caractérisations. D'un point de vue électrique, une puissance de $6,3\text{nW}$ pour une différence de température de 35K est obtenue pour un module planaire à 70 jonctions réalisé par photolithographie. Cette faible puissance générée indique qu'une architecture planaire n'est pas favorable à la génération thermoélectrique. En effet nous avons montré que pour la génération de courant, et par conséquent de puissance, une géométrie perpendiculaire est préférable.

Toutefois, notre choix de favoriser des lignes assez longues pour nos modules s'explique par la difficulté à appliquer une différence de température sur des distances entre substrats faibles. En effet, comme il a été montré au cours de cette partie, la volonté de récupérer un maximum de puissance nécessite un rapport L/s le

plus faible possible et donc une distance entre substrats (L) la plus faible possible pour des dispositifs de petites tailles. Cette géométrie perpendiculaire nécessite un développement plus poussé et fera l'objet d'une prochaine étude.

Une fonction capteur thermique a également été caractérisée et a permis de conclure sur l'importance du nombre de jonction n-p sur la sensibilité des capteurs pour la détection d'échauffement. Pour ce type d'application une géométrie planaire est dans ce cas privilégiée, une sensibilité en tension au dépend du courant est recommandée.

Mais la réalisation et la caractérisation de ces modules et capteurs a également permis de mettre le doigt sur un point clef trop souvent ignoré ou minimisé dans la réalisation de module en couches minces : les résistances de contacts.

Une étude entre des contacts en aluminium, titane et bismuth-étain en fonction des températures de recuit a permis de mettre en évidence l'importance et l'influence d'une l'interface homogène sur la diminution de la résistance spécifique de contact et donc sur la diminution de la résistance interne des modules permettant l'augmentation de la génération de courant et de puissance. L'amélioration de ces résistances de contacts reste donc un point clef et l'optimisation des interfaces entre les matériaux, par gravure ionique ou activation chimique, est envisagée.

Dans le but d'améliorer les performances thermoélectriques des matériaux de type p- $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et de type n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, l'intérêt des nanofils a été abordé dans un second temps.

La voie chimique au travers de l'électrodéposition a permis la réalisation de couches minces puis la croissance de nanofils de type n et p dans des membranes d'alumine nanoporeuse. Une étude de l'influence du potentiel de dépôt sur les compositions chimiques et sur les morphologies de couches minces a permis de mettre en lumière les potentiels permettant d'approcher au plus près les compositions visées.

Une étude similaire réalisée sur les nanofils a mis en évidence, pour les nanofils de type p, une faible variation de composition en fonction de leurs diamètres et de leur potentiels de dépôts. En revanche, l'étude morphologique montre clairement une variation de morphologie en fonction du potentiel. En effet les potentiels les moins négatifs, entraînant une faible vitesse de croissance, permettent une structuration des fils. Un caractère quasi monocristallin a été observé sur des nanofils réalisés à -150mV. Pour des potentiels plus négatifs, l'augmentation de la vitesse de croissance entraîne une croissance dendritique des nanofils. A -500mV, ces derniers présentent une structure polycristalline.

Une variation plus importante de la composition, pour les nanofils de type n, en fonction du potentiel de dépôt a été observée. L'analyse morphologique de ces nanofils révèle des variations de cinétique de croissance pour un même potentiel. Deux populations de nanofils sont observables pour les fils déposés à 0V. Une première population dense et texturé et une seconde de nanofils polycristallins. Les nanofils déposés à -90mV et -150mV présentent une variation de morphologie témoignant d'une variation de cinétique de croissance durant le dépôt. Ces variations de cinétiques de croissance restent à comprendre.

Une caractérisation thermoélectrique des nanofils, au travers de l'effet Seebeck, et électrique, au travers de la résistivité, a débuté sur les fils de type p. Les effets Seebeck mesurés sur des groupes de nanofils ont montré des valeurs importantes de $260\mu\text{V/K}$ et $268\mu\text{V/K}$ pour des nanofils polycristallins de 40nm et 90nm de diamètres déposés à un potentiel de -500mV. Les nanofils fortement texturés déposés à -150mV présentent, eux, le plus faible effet Seebeck avec des valeurs inférieures à $50\mu\text{V/K}$. De futures caractérisations physiques, comme la densité de porteurs (si possible), permettraient de comprendre ces variations importantes de l'effet Seebeck en fonction des potentiels de dépôts.

En ce qui concerne, la caractérisation électrique, une première mesure à permis d'obtenir une valeur de $4,5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ pour un nanofil, de type p, de 60nm de diamètre, texturé, déposé à -150mV. Cette mesure de résistivité électrique a également permis de mettre le doigt sur des difficultés majeures dans la manipulation des nanofils pouvant altérer ces dernières. Comme dans le cas de couches minces, les résistances de contacts sont à minimiser au maximum, des précautions limitant l'oxydation des nanofils, comme la gravure ionique ou encore la nature du métal de contacts, sont des point clefs.

Toutes ces observations, mesures, restent encourageantes et ouvrent la porte à de nombreuses caractérisations pour les fils de type p comme pour les fils de type n. Les premières caractérisations de jonction fils-n/fils-p sont envisagées ainsi que des mesures de conductivité thermique.

