



HAL
open science

Etude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces

Guillaume Savelli

► **To cite this version:**

Guillaume Savelli. Etude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00257433

HAL Id: tel-00257433

<https://theses.hal.science/tel-00257433>

Submitted on 19 Feb 2008

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.

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE

École Doctorale EEATS

T H È S E

en vue de l'obtention du grade de
DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE
en **GENIE ÉLECTRIQUE**

présentée et soutenue publiquement par

Guillaume SAVELLI

le 20 novembre 2007

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

Thèse dirigée par M. Jean-Marc FOURNIER

JURY

Pr. Jean-Paul ISSI, Université de Louvain
Dr. Stephan DILHAIRE, Université de Bordeaux
Dr. Sebastian VOLZ, Ecole Centrale de Paris
Pr. James ROUDET, Université de Grenoble
Pr. Jean-Marc FOURNIER, Université de Grenoble
Dr. Marc PLISSONNIER, CEA Grenoble

Rapporteur
Rapporteur

Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble (G2Elab) - CNRS Grenoble
Laboratoire des Composants Hybrides (LCH) - CEA Grenoble

À mes Parents

Remerciements

Par ces quelques lignes, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements et ma plus grande gratitude à toutes celles et ceux qui m'ont permis de réaliser ces recherches, et pour tout ce qu'ils m'ont apporté, tant d'un point de vue professionnel que personnel.

Ces travaux de thèse sont le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire des Composants Hybrides du CEA (Grenoble, France, LITEN/DTN(M)) et le Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble du CNRS (Grenoble, France, UMR 5269). Je tiens donc tout naturellement à remercier Messieurs Frédéric Gaillard et James Roudet pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire respectif afin d'y réaliser cette thèse.

Monsieur Frédéric Gaillard est une personne débordante d'idées et de volonté. J'ai eu le privilège de travailler avec lui dès mes premiers stages. Je le remercie ici pour ses nombreux conseils avisés, sa confiance qu'il m'a accordée depuis le début et son aide précieuse quant à l'orientation professionnelle que j'ai pu suivre.

Je souhaite, de plus, remercier Monsieur James Roudet et Monsieur Sebastian Volz d'avoir accepté d'examiner ce travail, ainsi que Monsieur Jean-Paul Issi et Monsieur Stephan Dilhaire d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je tiens en outre à remercier Monsieur Stephan Dilhaire de m'avoir accueilli au sein de son unité pour effectuer des mesures de thermoréfectance.

Je tiens, par ailleurs, à exprimer mes plus sincères et profonds remerciements à Monsieur Marc Plissonnier, chef de projet au sein du laboratoire LCH, qui a encadré ces travaux au CEA, et m'a permis de les réaliser dans les meilleures conditions possibles. Je le remercie de la confiance qu'il m'a accordée en me laissant mener mes recherches avec une grande liberté, tout en m'apportant ses conseils nombreux et pertinents, et son soutien continu. Dans un environnement où la nécessité de performances et de résultats peuvent parfois primer sur l'approfondissement d'études théoriques nécessaires à ce type de recherches, Marc a toujours eu le souci du bon déroulement et de l'aboutissement de mes travaux. Une fois de plus : un grand merci !

J'exprime, par ailleurs, toute ma reconnaissance à Monsieur Jean-Marc Fournier, professeur au Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble, pour son soutien et pour toutes nos discussions enrichissantes.

Je remercie également tous les membres du G2Elab, et plus particulièrement ceux de l'équipe MADÉA pour leurs intérêts portés à mes travaux, malgré un thème de recherche quelque peu différent de ceux traités habituellement dans cette équipe, et pour m'avoir permis de

participer à la conférence ICT 2007, conférence enrichissante à la fois scientifiquement et culturellement.

Mes remerciements se tournent maintenant tout naturellement vers tous les membres du LCH, à commencer par l'équipe Thermoélectricité : Charles, le seul présent au sein de cette filière depuis le début, et tous ceux partis ou arrivés au cours de ces trois années : Jacqueline, Christelle (intérimaire, mais plus pour longtemps...), Vincent et Natalio.

Je n'oublierai pas de remercier tous les techniciens avec qui j'ai eu la chance de travailler durant ces trois années et avec qui, sans leur aide, ces travaux n'auraient pu aboutir : merci à nouveau à Jacqueline et Vincent, et également à Pascal, avec qui je travaille depuis mes débuts, pour son aide précieuse et pour tous ces instants « Centura »...

*Un grand merci également à tous les thésards (anciens, actuels et à venir...), post-doc, CDD, DRT, intérimaires, stagiaires et autres membres du COSLCH® pour la bonne ambiance qu'ils ont contribué à développer et à entretenir : Christelle (thésarde, avant d'être intérimaire...), Antoine, Benjamin, Mathias, Mauricio, Jennifer, Sami, Sophie, Céline, Thang, Phong, Lionel, Nicolas, Jérémie, Romain, Hakim, Flore, Audrey, Hedi et tous ceux que j'oublie...
Spéciale dédicace à Sami pour tous ces moments passés à « refaire le monde »...*

Merci également à la FIFA et l'IRB pour avoir organisé leur coupe du monde respective pendant ces travaux, et à Word pour m'avoir permis de rédiger ce manuscrit (il n'y a pas que LaTeX qui le permet...).

Enfin, je ne saurais oublier de remercier infiniment mes parents pour leur amour, leur dévouement et leur soutien. Qu'ils trouvent ici la récompense à tous leurs sacrifices et la reconnaissance d'un fils qui leur doit tant. Un énorme merci également à mon frère et à mes sœurs pour avoir toujours été présents à mes côtés et pour cette fratrie unie que nous formons.

A celle qui, un jour peut-être...

- Sommaire -

Nomenclature	9
Introduction	11
1 - Présentation générale de la thermoélectricité	13
I - Les effets thermoélectriques	14
I.1 - Historique.....	14
I.2 - L'effet Seebeck.....	15
I.3 - L'effet Peltier.....	16
I.4 - L'effet Thomson	17
I.5 - Les relations de Kelvin	18
II - Convertisseurs thermoélectriques et principes de base	18
II.1 - Génération et refroidissement thermoélectrique.....	18
II.2 - Rendement et facteur de mérite.....	19
II.2.1 - Rendement de conversion	19
II.2.2 - Facteur de mérite.....	22
III - Le choix des matériaux thermoélectriques.....	25
III.1 - Propriétés thermoélectriques des matériaux.....	25
III.2 - Les nouveaux matériaux.....	27
III.2.1 - Les oxydes	27
III.2.2 - Les skutterudites	28
III.2.3 - Les clathrates	29
III.2.4 - Les autres familles de matériaux thermoélectriques.....	30
IV - Les dispositifs thermoélectriques : état de l'art.....	30
IV.1 - Dispositifs à base de Bi_2Te_3	31
IV.1.1 - Dispositifs à base de Bi_2Te_3 massif	31
IV.1.2 - Dispositifs à base de couches minces de Bi_2Te_3	32
IV.1.3 - Dispositifs à base de μ -poudre de Bi_2Te_3	34
IV.2 - Dispositifs à base de couches minces de Bi et Sb.....	38
IV.3 - Dispositifs à base de couches minces de Si et SiGe.....	39
V - Conclusion du chapitre 1	40
VI - Bibliographie	41

2 - Etude et développement de dispositifs thermoélectriques à base de semimétaux de groupe V : bismuth et antimoine	47
I - Présentation et propriétés des matériaux thermoélectriques Bi et Sb	48
I.1 - Présentation des systèmes semimétalliques	49
I.1.1 - Structure cristallographique	49
I.1.2 - Structure de bandes des semimétaux	49
I.1.3 - Semimétaux et porteurs de charge	52
I.1.4 - Propriétés des systèmes semimétalliques en couches minces	53
I.2 - Propriétés du bismuth et de l'antimoine	53
I.2.1 - Présentation des matériaux	53
I.2.2 - Transport thermoélectrique	54
I.2.3 - Résistivité électrique	56
I.2.4 - Conductivité thermique	58
II - Dispositif expérimental et caractérisations des matériaux	59
II.1 - Présentation du dispositif expérimental	59
II.1.1 - Le principe de la pulvérisation cathodique	59
II.1.2 - L'équipement utilisé au cours de ces travaux	61
II.2 - Caractérisations des matériaux	62
II.2.1 - Taux de croissance	62
II.2.2 - Résistivité électrique : influence du traitement thermique	63
II.2.3 - Structure cristallographique des matériaux	69
II.2.4 - Conductivité thermique	72
III - Elaboration et caractéristiques des puces thermoélectriques	73
III.1 - Dispositifs 2D	73
III.1.1 - Description et réalisation du dispositif	73
III.1.2 - Caractérisation électrique des dispositifs	76
III.2 - Etude du dimensionnement dans les modules 2D	81
III.2.1 - Description de l'étude et définition des paramètres	81
III.2.2 - Expression de la puissance électrique W	83
III.2.3 - Expression de la puissance thermique Q_H	89
III.2.4 - Discussion sur le dimensionnement	92
III.3 - Dispositifs 3D	93
III.3.1 - Description et réalisation du dispositif	93
III.3.2 - Caractérisation électrique des dispositifs	95
IV - Conclusion du chapitre 2	96
V - Bibliographie	97
3 - Etude des comportements électrique et thermique des nanostructures	103
I - Introduction générale	104
I.1 - L'augmentation du facteur de puissance	104
I.2 - La diminution de la conductivité thermique du réseau	105

II - Comportement électrique des superréseaux et facteur de puissance	106
II.1 - Structures de bandes du Si et du SiGe	106
II.1.1 - Energie de bande interdite	106
II.1.2 - Diagramme de bande d'une hétérojonction Si/SiGe	108
II.1.3 - Influence du dopage sur le diagramme de bande	109
II.2 - Superréseaux et facteur de puissance	111
II.2.1 - Effets de la contrainte des couches sur les propriétés électriques	111
II.2.2 - Expression du facteur de puissance	112
III - Conductivité thermique : présentation générale	113
III.1 - Ondes de vibration et relations de dispersion	113
III.2 - Libre parcours moyen et temps de relaxation	115
III.3 - Conductivité thermique et température	117
III.4 - Conclusion	117
IV - Les Nanomatériaux : une solution thermique	118
IV.1 - Structures en superréseaux	118
IV.1.1 - Discussion sur l'influence des interfaces	119
IV.1.2 - L'intérêt des superréseaux	123
IV.2 - Les plots quantiques	125
IV.3 - Les Nanofils	127
V - Conclusion du chapitre 3	129
VI - Bibliographie	130
4 - Réalisation et caractérisation de dispositifs à base de superréseaux de silicium et silicium-germanium	135
I - Dispositif expérimental	136
I.1 - Le choix du système de croissance des couches minces	136
I.2 - Principe du dépôt chimique en phase vapeur	137
I.3 - Le réacteur CVD utilisé au cours de ces travaux	139
I.4 - Caractérisations des couches minces	142
I.4.1 - Qualité des couches	142
I.4.2 - Cinétique de croissance	142
I.4.3 - Composition en x des alliages $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$	143
I.4.4 - Mesure du taux de dopage des films de Si et SiGe	144
II - Calibration des procédés	146
II.1 - Homo-épitaxie de silicium sur silicium	146
II.1.1 - Cinétique de croissance	146
II.1.2 - Structure cristalline des couches	148
II.2 - Hétéro-épitaxie de silicium-germanium sur silicium	150
II.2.1 - Cinétique de croissance	150
II.2.2 - Composition en germanium des films de SiGe	152
II.2.3 - Méthode de détermination de la composition en x de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$	156

II.3 - Dopage des couches de Si et de SiGe.....	161
II.3.1 - Dopage de type p des couches de Si et SiGe.....	162
II.3.2 - Dopage de type n des couches de Si et SiGe.....	166
II.4 - Réalisation de superréseaux Si-SiGe.....	170
II.4.1 - Analyse des superréseaux par microscopie électronique	170
II.4.2 - Contrôle des épaisseurs et de la teneur en germanium dans un superréseau....	174
III - Caractérisation thermique des superréseaux Si/SiGe.....	178
IV - Elaboration et caractérisation de modules 2D à base de superréseaux ...	182
IV.1 - Description et réalisation des modules.....	182
IV.2 - Caractérisations électriques des modules.....	185
V - Conclusion du chapitre 4	187
VI - Bibliographie	188
Conclusion et perspectives	197
Annexes	199
Annexe 1 - Mesure de résistance de contact par méthode TLM	200
Annexe 2 - Dispositif de caractérisation électrique des modules	205
Annexe 3 - Mesure de résistivité électrique par méthode 4 pointes.....	207
Annexe 4 - Analyse de composition par technique SIMS.....	209
Annexe 5 - Analyse de composition par DRX-IR.....	211
Annexe 6 - Analyse de composition par ellipsométrie spectroscopique	216
Annexe 7 - Mesure de conductivité thermique par méthode 3ω	222
Annexe 8 - Mesure de conductivité thermique par thermoréfectance.....	226
Bibliographie	232
Table des figures	235
Liste des tableaux	241

- Nomenclature -

Symboles	Définitions	Unités
θ_D	température de Debye	K
Λ	longueur d'onde	m
λ	conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_e	conductivité thermique électronique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_l	conductivité thermique du réseau	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ'	conductance thermique	$W.K^{-1}$
ρ	résistivité électrique	$\Omega.m$
σ	conductivité électrique	$S.m^{-1}$
τ	temps de relaxation	s
$\omega(k)$	relation de dispersion	s^{-1}
C_v	capacité calorifique	$J.K^{-1}.m^{-3}$
C_λ	capacité calorifique par unité de longueur d'onde	$J.K^{-1}.m^{-4}$
E_a	énergie d'activation	$J.mol^{-1}$
E_g	énergie de bande interdite	eV
G	vecteur du réseau réciproque	-
h	constante de Planck (6.63×10^{-34} J.s)	J.s
\hbar	constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi = 1.055 \times 10^{-34}$ J.s)	J.s
k	vecteur d'onde	-
k_B	constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J.K ⁻¹)	$J.K^{-1}$
L	libre parcours moyen	m
L_0	coefficient de Lorentz	$V^2.K^{-2}$
M	masse	kg
N	nombre de jonctions n-p	-
NW	nanofil (nanowire)	-
NWSL	nanofil en superréseau (nanowire superlattice)	-
QD	plot quantique (quantum dot)	-
QDSL	superréseau de plots quantiques (quantum dots superlattice)	-
Q_H	puissance thermique absorbée côté chaud	W
R	constante des gaz parfaits (8.314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
S	coefficient Seebeck (pouvoir thermoélectrique)	$V.K^{-1}$
SR	superréseau (superlattice)	-
T	température	K
T_C	température côté froid (cold side)	K
T_H	température côté chaud (hot side)	K
T_m	température moyenne ($T_m = (T_H + T_C)/2$)	K
V_s	tension Seebeck	V
v	vitesse	$m.s^{-1}$
W	puissance électrique utile délivrée dans la charge	W
Z_C	coefficient de mérite d'un couple	K^{-1}
ZT	facteur de mérite	-

- Introduction -

La récupération d'énergie occupe désormais une place essentielle dans la stratégie mondiale actuelle, notamment depuis la prise de conscience générale vis-à-vis des changements climatiques constatés depuis ces dernières années. Ainsi, par exemple, 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. En effet, ces énergies sont inépuisables et produisent moins d'émissions de gaz à effet de serre que les carburants fossiles. Depuis les crises de l'énergie des années 1970, plusieurs pays industriels ont entamé des programmes visant à mettre en place des solutions d'énergie renouvelable, mais les bas prix du pétrole, à cette époque, ont empêché les énergies renouvelables de se développer véritablement. Depuis, la hausse du prix du pétrole, ainsi que la possibilité de voir apparaître une taxe carbone européenne, ont remis à l'ordre du jour les politiques de développement des énergies renouvelables. Concernant la première, il est à noter, qu'en 2006, le prix du pétrole se situait aux environs des 75 USD, soit cinq fois plus qu'en 2001 ; les prix sont même repartis à la hausse en 2007, atteignant en septembre 2007, sur le marché américain, le record historique de 80 USD. Concernant la taxe carbone, elle a pour objectif de préparer notre société à un épuisement progressif et inéluctable des ressources en énergies fossiles, et de réduire les émissions de CO₂, gaz à effet de serre, pour limiter les catastrophes promises par le réchauffement climatique.

Actuellement, l'énergie renouvelable assure 13.1 % de la fourniture totale d'énergie primaire mondiale et 17.9 % de la production électrique mondiale, selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE). Les perspectives énergétiques mondiales de l'AIE prévoient que la part des énergies renouvelables dans la consommation d'énergie à l'échelle mondiale restera très stable à 14 % en 2030, et qu'elles devraient atteindre environ 25 % de la production électrique, toujours selon l'AIE.

Dans l'industrie automobile, par exemple, plus de 60 % du pétrole est consommé en perte thermique. A ce titre, les constructeurs automobiles s'inscrivent désormais dans de grands projets avec des objectifs clairement annoncés d'une diminution de 10 % de la consommation du pétrole remplacée par la récupération d'énergie thermoélectrique, d'ici les cinq prochaines années. A plus faibles dimensions, la récupération d'énergie thermoélectrique pour l'alimentation de composants électriques (capteurs autonomes, ventilateurs de refroidissement de processeur, microbatteries...) se développe considérablement : là encore, de grands projets se développent dans le monde de l'informatique avec pour objectif des rendements énergétiques minimaux. Dans ce cas, la miniaturisation des modules thermoélectriques est primordiale.

Ainsi, la thermoélectricité, ou conversion d'énergie à partir de la chaleur, fait partie de ces nouvelles sources d'énergies renouvelables. L'utilisation de modules thermoélectriques a, par ailleurs, déjà fait ses preuves, notamment comme production d'énergie électrique pour les sondes spatiales lointaines.

De nos jours, la majorité des dispositifs thermoélectriques existants concernent des modules réalisés à partir de matériaux à base de Bi_2Te_3 solide et de ses dérivés. Mais ces matériaux ne sont à la fois ni biocompatibles (matériaux toxiques), ni intégrables à petite échelle (sous leur forme solide). Or ces deux points sont des aspects primordiaux en vue de transferts industriels. En effet, les coûts de fabrication restent actuellement relativement élevés à cause notamment de volumes de production trop bas et de rendement limité.

Ainsi, le développement de modules thermoélectriques à base de couches minces répond parfaitement à ces deux critères : en effet, l'utilisation de matériaux tels que le silicium et ses dérivés, ainsi que leur utilisation sous forme de couches minces par les techniques de la microélectronique (dépôts et caractérisations de films minces, étapes de photolithographie, traitements thermiques...) font partie intégrante du monde industriel et de la recherche.

Néanmoins, à l'heure actuelle, très peu de dispositifs thermoélectriques utilisant ces deux aspects ont été développés, introduisant ainsi l'objectif de ces travaux.

Dans cette optique, le premier chapitre proposera une présentation générale de la thermoélectricité. L'historique de cette science, les effets thermoélectriques et les principes de base seront étudiés. De plus, le choix des matériaux utilisés au cours de ces travaux sera justifié, en présentant également l'orientation suivie par la recherche mondiale sur les nouveaux matériaux thermoélectriques. Enfin, un état de l'art sur les dispositifs thermoélectriques répertoriés actuellement sera donné.

Le deuxième chapitre traitera de l'étude et du développement de dispositifs thermoélectriques à base de bismuth et d'antimoine. Tout d'abord, une présentation générale des matériaux semimétalliques et de leurs propriétés sera explicitée, en étudiant plus particulièrement ces deux matériaux. Puis sera présenté le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt sous forme de couches minces de ces éléments, et les caractérisations structurelles, électriques et thermiques seront données. Enfin, l'élaboration et la caractérisation de modules thermoélectriques réalisés à partir du bismuth et de l'antimoine seront étudiées. Une étude de dimensionnement sera également proposée.

Dans l'optique d'une optimisation des propriétés thermoélectriques des matériaux, l'utilisation de nanostructures est mise en avant. Ainsi, le troisième chapitre portera sur l'étude des comportements électriques et thermiques de ces nanostructures, et plus particulièrement ceux des superréseaux à base de Si/SiGe. L'étude des structures de bandes et de leur influence sur les propriétés électriques seront abordées. Par ailleurs, l'intérêt du développement de nanostructures telles les superréseaux, les nanofils ou bien encore les plots quantiques, en vue de diminuer la conductivité thermique, sera exposé.

Enfin, il sera traité, au dernier chapitre, de la réalisation et de la caractérisation de modules thermoélectriques à base de superréseaux en Si/SiGe. Pour cela, seront tout d'abord présentés les différents procédés de calibration des couches minces de Si et de SiGe : études du taux de croissance des films, des structures cristallographiques, de la stoechiométrie du SiGe, du taux de dopage... La réalisation de différentes structures de superréseaux sera ensuite présentée. La caractérisation thermique de ces nanostructures sera également abordée afin de justifier les propos énoncés au troisième chapitre. Finalement, l'intégration de ces multicouches dans des modules thermoélectriques sera présentée.

- CHAPITRE 1 -

PRESENTATION GENERALE DE LA THERMOELECTRICITE

Sommaire

I - Les effets thermoélectriques.....	14
I.1 - Historique.....	14
I.2 - L'effet Seebeck.....	15
I.3 - L'effet Peltier.....	16
I.4 - L'effet Thomson.....	17
I.5 - Les relations de Kelvin.....	18
II - Convertisseurs thermoélectriques et principes de base	18
II.1 - Génération et refroidissement thermoélectrique.....	18
II.2 - Rendement et facteur de mérite.....	19
III - Le choix des matériaux thermoélectriques	25
III.1 - Propriétés thermoélectriques des matériaux.....	25
III.2 - Les nouveaux matériaux.....	27
IV - Les dispositifs thermoélectriques : état de l'art.....	30
IV.1 - Dispositifs à base de Bi_2Te_3	31
IV.2 - Dispositifs à base de couches minces de Bi et Sb.....	38
IV.3 - Dispositifs à base de couches minces de Si et SiGe.....	39
V - Conclusion du chapitre 1.....	40
VI - Bibliographie	41

Ce chapitre sert d'introduction à la thermoélectricité. Il a pour principal objectif de poser les éléments nécessaires à la compréhension des principes physiques de la thermoélectricité. Ces éléments seront, par la suite, réinvestis lors des chapitres suivants. Dans un premier paragraphe, un bref historique sur la découverte des phénomènes thermoélectriques ainsi que la présentation de ces principaux effets seront évoqués. Le deuxième paragraphe sera consacré à la présentation des principes de base et à la définition des convertisseurs thermoélectriques. Dans un troisième temps, le choix des matériaux en fonction de leurs propriétés thermoélectriques sera proposé, en évoquant également l'orientation suivie par le monde de la recherche sur les nouveaux matériaux. Enfin, le dernier paragraphe présentera un état de l'art des dispositifs thermoélectriques avec leurs caractéristiques et leurs performances.

I - Les effets thermoélectriques

I.1 - Historique

La thermoélectricité a été découverte il y a 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 fermé, formé de conducteurs différents et dont les jonctions sont à des températures différentes. L'explication par Seebeck de ce phénomène est erronée, mais les classements de matériaux qu'il a établis en fonction de ce que, actuellement, on nomme le pouvoir thermoélectrique sont tout à fait corrects. Seebeck ne manque pas de noter le phénomène provoqué par une différence de température le long d'un conducteur homogène ; ce phénomène sera redécouvert trente ans plus tard par William Thomson.

Vers 1834, le scientifique français Jean-Charles Peltier démontre le phénomène inverse : pour un courant appliqué à travers un solide, il y a déplacement de la chaleur d'une face à l'autre. Mais les explications de Peltier concernant le phénomène découvert sont incorrectes.

En 1838, Heinrich Lenz explique la nature de l'effet Peltier : lorsqu'un courant électrique traverse un matériau en contact avec un deuxième matériau, il se produit un dégagement et réciproquement une absorption de chaleur à ses extrémités. Il a par ailleurs démontré cet effet en plaçant une jonction de deux fils métalliques faits de bismuth et d'antimoine dans une goutte d'eau. Quand 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 convenable des trois effets thermoélectriques (effet Peltier, effet Seebeck et effet Thomson) et une formulation encore admise aujourd'hui.

Le calcul des propriétés des circuits thermoélectriques a été effectué d'une 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.

Ces trois effets thermoélectriques vont maintenant être explicités.

I.2 - L'effet Seebeck

Considérons un circuit formé de deux matériaux conducteurs différents, notés A et B, connectés électriquement en série, mais thermiquement en parallèle (voir figure 1.1). 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, tel que :

$$V = (S_A - S_B) \times (T_1 - T_2) = S_{AB} \times \Delta T \quad (\text{Eq. 1.1})$$

où S_{AB} représente le coefficient Seebeck différentiel entre les éléments A et B.

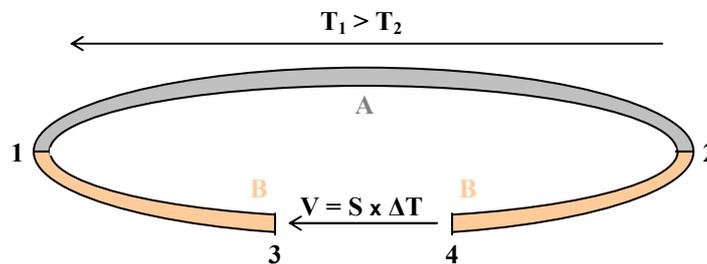


FIG 1.1 – Illustration de l'effet Seebeck.

Par convention, le symbole S désignera le coefficient de Seebeck (le symbole α est également parfois utilisé pour désigner ce coefficient). Par ailleurs, la notion de « pouvoir thermoélectrique », fréquemment mentionnée dans la littérature, fait référence à la valeur absolue de son coefficient Seebeck. De plus, le signe de S est positif si la différence de potentiel provoque un courant circulant dans le sens opposé à celui de la différence de température.

Il est important de signaler que le coefficient Seebeck S d'un matériau est sensible à la température ($S(T)$). Mais néanmoins, pour de faibles différences de températures, c'est-à-dire en négligeant la dépendance en température du coefficient Seebeck, la relation définie par l'équation 1.1 reste linéaire.

I.3 - L'effet Peltier

On considère dans ce cas la situation inverse de la précédente. Lorsqu'un courant électrique va traverser un matériau conducteur, un dégagement et réciproquement une absorption de chaleur vont se produire à ses extrémités en contact avec une deuxième matériau conducteur (voir figure 1.2), selon l'équation :

$$dQ_s = (\Pi_A - \Pi_B) \vec{j} \cdot \vec{u}_{AB} \quad (\text{Eq.1.2})$$

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 de Peltier des matériaux A et B (en V), le vecteur \vec{j} est le flux de charge (ou la densité surfacique de courant) (en A.m^{-2}), et \vec{u}_{AB} le vecteur unitaire adimensionnel dirigé du matériau A vers le matériau B au niveau de la jonction considérée.

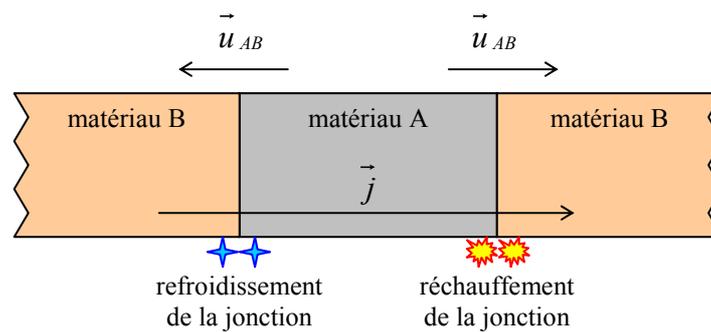


FIG 1.2 – Illustration de l'effet Peltier.

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 1.2, $\Pi_A > \Pi_B$), et provoque l'échauffement de l'autre jonction. Ce phénomène est à la base de la réfrigération par effet Peltier.

I.4 - L'effet Thomson

Le dernier des effets thermoélectriques relate en fait du lien entre les deux effets décrits précédemment. En effet, en considérant un courant électrique traversant un matériau soumis à un gradient de température, il est possible de mettre en évidence un effet qui absorbe de la chaleur du milieu extérieur quand le courant circule dans le sens inverse de la différence de température, et inversement dégage de la chaleur quand le courant circule dans le sens de la différence de température (en considérant dans ce cas un matériau ayant un coefficient de Thomson positif). La figure 1.3 présente cet effet.

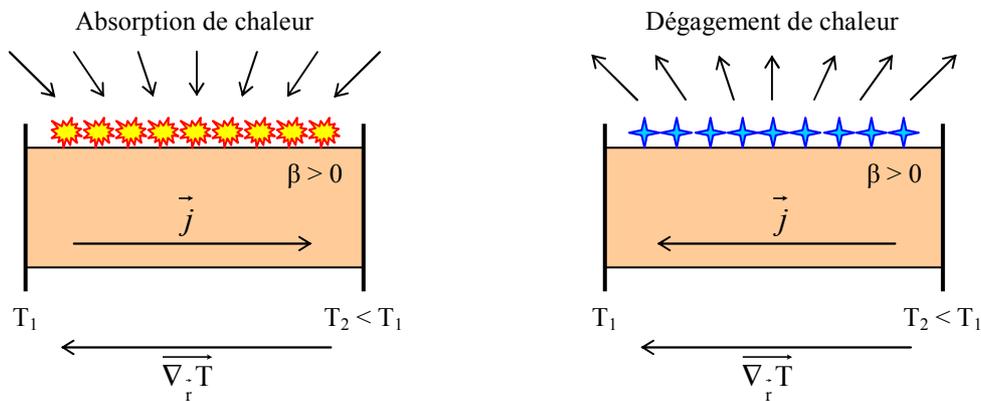


FIG 1.3 – Illustration de l'effet Thomson.

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

$$dQ_v = -\beta \times \frac{\partial T}{\partial r} \cdot \vec{j} \quad (\text{Eq.1.3})$$

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 \vec{j} le flux de charge (en A.m^{-2}).

I.5 - Les relations de Kelvin

Les trois coefficients thermoélectriques définis précédemment sont reliés par les deux relations de Kelvin suivantes [Thomson 82]:

$$S_{AB} = \frac{\Pi_{AB}}{T} \quad (\text{Eq.1.4})$$

$$\frac{\partial S_{AB}}{\partial T} = \frac{\beta_A - \beta_B}{T} \quad (\text{Eq.1.5})$$

Ces deux relations peuvent être appliquées en utilisant la thermodynamique irréversible. 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 - Convertisseurs thermoélectriques et principes de base

II.1 - Génération et refroidissement thermoélectrique

Un convertisseur thermoélectrique est une machine thermique et, comme toutes les machines à chaleur, il obéit aux lois de la thermodynamique.

L'expression des paramètres thermoélectriques les plus importants peut être extraite en considérant un simple générateur constitué d'un seul thermocouple réalisé avec des thermoéléments en semiconducteurs de type n et p.

On notera, par ailleurs, que, par convention, les éléments de type n ont un coefficient Seebeck négatif, et ceux de type p ont un coefficient Seebeck positif : c'est pourquoi ils peuvent être mis en série, bien que thermiquement en parallèle, car, en tant que semiconducteurs n et p, les courants créés sont de sens opposé pour une même différence de température.

La figure 1.4 schématise un générateur thermoélectrique (1.4.a) et un refroidisseur thermoélectrique (1.4.b).

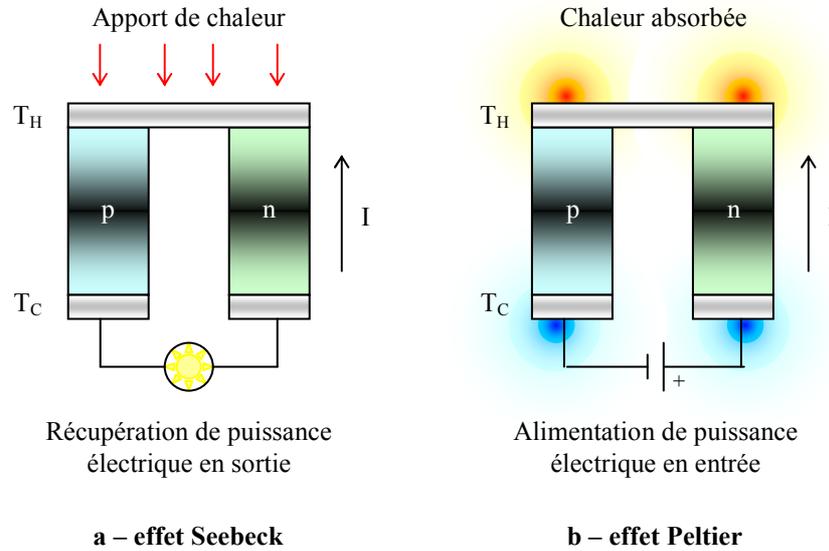


FIG 1.4 – a – générateur thermoélectrique – b – refroidisseur thermoélectrique.

II.2 - Rendement et facteur de mérite

II.2.1 - Rendement de conversion

Si un convertisseur thermoélectrique est supposé opérer comme un générateur idéal dans lequel il n'y a aucune perte de chaleur, l'expression de son rendement est alors définie comme étant le rapport de la puissance électrique délivrée dans la charge W sur la puissance thermique absorbée du côté chaud Q_H , soit :

$$\Phi = \frac{W}{Q_H} \quad (\text{Eq.1.6})$$

La puissance électrique W s'exprime en fonction de l'effet Seebeck et de la différence de température ΔT , selon l'équation suivante :

$$W = (S_p - S_n) \times I \times \Delta T \quad (\text{Eq.1.7})$$

Par ailleurs, le flux de chaleur diffusif ϕ se calcule par le produit de la conductance thermique totale λ' par la différence de température ΔT , soit :

$$\phi = \lambda' \times \Delta T \quad (\text{Eq.1.8})$$

Dans cette équation, λ' représente la conductance thermique des matériaux n et p placés en parallèle. Quant à la puissance thermique absorbée Q_H , elle est la résultante de la somme du flux de chaleur et de l'effet Seebeck, soit :

$$Q_H = (S_p - S_n) \times I \times T_H + \lambda' \times \Delta T \quad (\text{Eq.1.9})$$

Ainsi, en négligeant les résistances de contact au niveau des jonctions chaudes et froides devant la somme des résistances des bras, et en injectant les équations 1.7 et 1.9 dans l'équation 1.6, nous obtenons finalement l'expression du rendement :

$$\Phi = \frac{(S_p - S_n) \times I \times \Delta T}{(S_p - S_n) \times I \times T_H + \lambda' \times \Delta T} \quad (\text{Eq.1.10})$$

Par ailleurs, le maximum du rendement peut se mettre sous la forme :

$$\Phi = \eta_c \times \eta_{th} \quad (\text{Eq.1.11})$$

où η_c et η_{th} représentent respectivement le rendement de Carnot et le rendement propre au système thermoélectrique définis par [Rowe 06] :

$$\eta_c = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (\text{Eq.1.12})$$

et

$$\eta_{th} = \frac{\sqrt{1 + Z_C T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_C T_m} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (\text{Eq.1.13})$$

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

$$T_m = \frac{T_H + T_C}{2} \quad (\text{Eq.1.14})$$

et

$$Z_c = \frac{S_{np}^2}{\rho \times \lambda} \quad (\text{Eq.1.15})$$

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 :

$$Z_c = \frac{S_{np}^2}{\left[\left(\frac{\lambda_n}{\sigma_n} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\lambda_p}{\sigma_p} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \quad (\text{Eq.1.16})$$

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

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

$$ZT = \frac{\sigma \times S^2}{\lambda} T \quad (\text{Eq.1.17})$$

La figure 1.5 ci-dessous souligne l'importance d'un fort ZT pour obtenir le meilleur rendement possible. Elle présente le rendement de conversion en fonction de la différence de température et pour différentes valeurs de facteurs de mérite.

Il apparaît clairement qu'une augmentation du gradient de température entraîne également une augmentation de chaleur pour la conversion, comme le montrent les équations 1.11 et 1.12. Ceci prouve bien la nécessité d'avoir une forte différence de température.

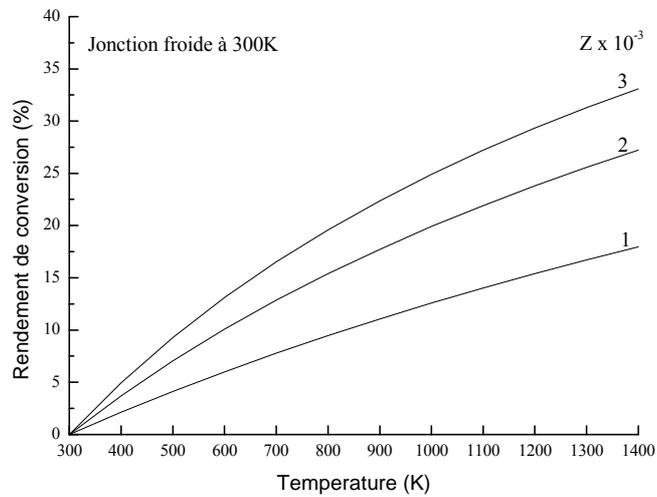


FIG 1.5 – Evolution du rendement de conversion en fonction du coefficient de mérite et de la différence de température.

II.2.2 - Facteur de mérite

Les matériaux thermoélectriques sont définis par leur facteur de mérite ZT , les meilleurs matériaux étant ceux possédant un ZT le plus élevé, c'est-à-dire, selon l'équation 1.17, ceux ayant à la fois un fort pouvoir thermoélectrique, une bonne conductivité électrique et une conductivité thermique la plus faible possible.

Par ailleurs, l'équation 1.17 définit un produit « σS^2 » nommé facteur de puissance (exprimé en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$).

L'objectif consiste donc à utiliser des matériaux, ou créer des structures (telles les superréseaux, nanofils ou plots quantiques), afin d'obtenir à la fois un facteur de puissance élevé et une conductivité thermique faible.

Ce point étant crucial, il sera l'objet du chapitre 3, où il sera montré comment l'utilisation de ces nanostructures, et plus particulièrement les superréseaux, influe à la fois sur ces deux aspects.

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

A noter que les relations décrites ci-dessus peuvent être utilisées en considérant que les paramètres thermoélectriques, définissant le facteur de mérite, sont indépendants de la température. En général, ce n'est pas le cas, et une valeur moyenne fournit des résultats avec une marge d'erreur de 10% approximativement.

➤ Concernant le pouvoir thermoélectrique S , une définition générale a été donnée au paragraphe I.2.

➤ La conductivité électrique σ , par définition, est donnée, pour un matériau de type n et de type p, par les formules respectives :

$$\sigma = (q \times n \times \mu_n) \quad (\text{Eq.1.18})$$

$$\sigma = (q \times p \times \mu_p) \quad (\text{Eq.1.19})$$

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

$$\mu_{n,p} = \frac{q \times \tau_{n,p}}{m_{n,p}^*} \quad (\text{Eq.1.20})$$

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 est la somme de deux contributions :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_l \quad (\text{Eq.1.21})$$

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 (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 [Lee 04]. A suffisamment basse température, les collisions avec les impuretés deviennent dominantes dans le transport, et la loi de Wiedemann-Franz est vérifiée), la première peut se mettre sous la forme :

$$\lambda_e = L_0 \times \sigma \times T \quad (\text{Eq.1.22})$$

où : T = température (en K) ;
 σ = conductivité électrique (en $S.m^{-1}$) ;
 L_0 = nombre de Lorentz : pour les métaux L_0 est une constante (dans le modèle de l'électron libre $L_0 = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi.k_B}{e} \right)^2$ en $V^2.K^{-2}$) et pour les semi-conducteurs L_0 dépend de l'énergie des porteurs ε et de la conductivité électrique $\sigma(\varepsilon)$ [Whitlow 95] :

$$L_0 = \frac{k_B^2}{e^2} \left(\frac{\int \varepsilon^2 \sigma(\varepsilon) \partial \varepsilon \times \int \sigma(\varepsilon) \partial \varepsilon - \left(\int \varepsilon \sigma(\varepsilon) \partial \varepsilon \right)^2}{\left(\int \sigma(\varepsilon) \partial \varepsilon \right)^2} \right).$$

L'équation 1.22 montre bien que les paramètres σ et λ ne sont pas indépendants ; tout comme S , ils sont de plus fonction de la concentration des porteurs de charges (voir paragraphe III.1 suivant).

De plus, en utilisant l'expression classique du coefficient de mérite ZT (Eq.1.17) et la loi de Wiedemann-Franz (Eq.1.21), il est alors possible d'écrire :

$$ZT = \frac{S^2}{L_0} \left(1 + \frac{\lambda_1}{\lambda_e} \right)^{-1} \quad (\text{Eq.1.23})$$

Cette expression met bien en évidence l'importance d'obtenir une faible conductivité thermique, notamment par la comparaison des conductivités thermiques électronique λ_e et du réseau λ_1 .

Par ailleurs, l'expression usuelle simplifiée de la conductivité thermique du réseau λ_1 est donnée par :

$$\lambda_1 = \frac{1}{3} C_v \times \langle v \rangle \times L \quad (\text{Eq.1.24})$$

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).

De plus, l'équation 1.22 démontre qu'il n'est pas possible de diminuer la conductivité thermique électronique sans en faire de même pour la conductivité électrique. La seule possibilité consiste donc à diminuer la conductivité thermique du réseau.

Ainsi, il sera notamment montré, au chapitre 3, comment diminuer cette dernière représentée par les phonons, vecteurs de transport de la chaleur par le 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 une brève orientation donnée par la recherche mondiale actuelle 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 explicité précédemment les trois paramètres majeurs intervenants dans l'obtention d'un facteur de mérite ZT élevé (équation 1.17) : un fort pouvoir thermoélectrique S , une forte conductivité électrique σ et une faible conductivité thermique λ .

Ainsi, la figure 1.6 ci-dessous représente l'évolution des propriétés thermoélectriques des principales catégories de matériaux en fonction de ces trois paramètres.

Tout d'abord, cette figure nous montre la dépendance des paramètres S et σ entre eux, mais également leur dépendance par rapport à la concentration en porteurs de charge (électrons et trous), tout comme pour λ .

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 1.6.a).

De plus, nous constatons que les meilleurs pouvoirs thermoélectriques sont obtenus pour des matériaux à faible concentration en porteurs, tandis que les meilleures conductivités électriques le sont pour des matériaux à forte concentration en porteurs.

Enfin, la contribution électronique de la conductivité thermique augmente avec la conductivité électrique (figure 1.6.b), comme défini par l'équation 1.21, alors que la contribution du réseau reste constante.

Par compromis, les meilleurs matériaux thermoélectriques correspondent donc aux matériaux ayant un nombre de porteurs de charge se situant entre 10^{18} et 10^{20} at.cm⁻³.

Dans l'optique d'obtenir des matériaux possédant à la fois un fort pouvoir thermoélectrique, une forte conductivité électrique et une faible conductivité thermique, deux catégories de matériaux se démarquent donc : les semimétaux et les semiconducteurs fortement dopés (dégénérés).

Les premiers seront présentés dans le chapitre 2 par l'étude et le développement de dispositifs à base de bismuth et d'antimoine.

Les seconds seront étudiés au chapitre 3 et développés au chapitre 4 par l'utilisation de superréseaux en silicium et silicium-germanium.

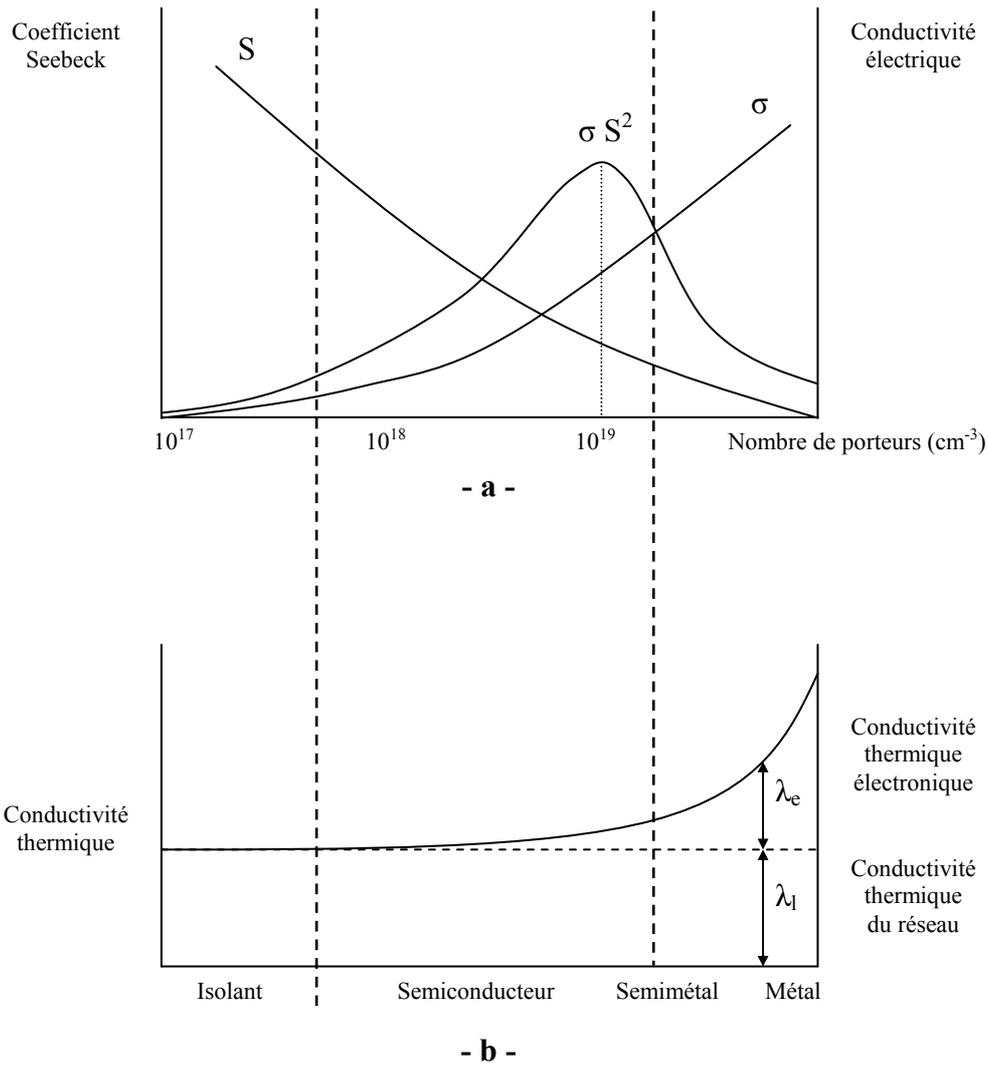


FIG 1.6 – Evolution des propriétés thermoélectriques des matériaux en fonction du coefficient Seebeck et des conductivités électriques et thermiques.

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 leur propriétés thermoélectriques.

Les matériaux sont la base d'un composant thermoélectrique : c'est pourquoi il apparaît logique de présenter dans ce paragraphe ceux qui constitueront la fondation future des dispositifs.

III.2.1 - Les oxydes

Les oxydes sont considérés comme étant prometteurs pour les applications futures de la thermoélectricité, notamment pour leurs avantages tels que leur non-toxicité, leur stabilité thermique, leur forte résistance à l'oxydation...

Les oxydes ont été ignorés pendant longtemps, mais la découverte en 1997 du Na_xCoO_2 comme candidat solide en matériau thermoélectrique a secoué la recherche dans l'exploration de matériaux oxydes à fort rendement [Rowe 06].

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 des matériaux thermoélectriques de type p ayant de hautes performances thermoélectriques et une valeur de ZT maximale pouvant s'approcher de l'unité, pour des températures de l'ordre 870K [Funahashi 00] [Ohtaki 00].

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 coefficients de mérite ($ZT < 1$) et doivent encore être améliorés [Isobe 02] [Malochkin 04] [Ohtaki 96]. Par exemple, le titanate de strontium SrTiO_3 (abrévié STO) et ses composants dérivés en couches $(\text{SrO})(\text{SrTiO}_3)_m$ ont montré récemment des performances thermoélectriques prometteuses, pour des températures supérieures à 500K [Koumoto 04].

Le tableau 1.1 ci-dessous présente les paramètres thermoélectriques des principales familles d'oxydes, à température ambiante.

Matériaux	S ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	ρ ($\mu\Omega.\text{cm}$)	μ ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	ZT (300K)
Na_xCoO_2	100	200	-	4 à 5	0.3
Ca-Co-O	110 à 150	15000	13	1	0.03 à 0.04
STO	-100	-	10	8	0.08

TAB 1.1 – Paramètres thermoélectriques des principales familles d'oxyde.

III.2.2 - Les skutterudites

Depuis ces dix dernières années, un effort intensif a été effectué à travers le monde de la recherche pour identifier de nouveaux matériaux thermoélectriques. Parmi ces matériaux les plus prometteurs se trouvent les skutterudites [Nolas 99] [Uher 03]. Les skutterudites ont été identifiées par Oftedal en 1928 [Oftedal 28]. Le nom de skutterudites, originaire d'une petite ville minière Skutterud, en Norvège, regroupe des composés binaires de composition MX_3 , où M est un atome 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 MX_6 ou M_4X_{12} .

Cette 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. Le processus résultant de la formation des skutterudites remplis facilite la modification des deux propriétés électriques et thermiques, permettant l'augmentation du ZT (voir tableau 1.2).

Ces premiers skutterudites, dits skutterudites remplis, ont été synthétisés en 1977 par Jeitschko et Brown : il s'agissait du $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ [Jeitschko 77]. Peu de temps après, des skutterudites remplis étaient préparés à partir des familles d'arséniure et antimoniure. Une formule générale décrivant un skutterudite rempli est $\text{R}^{4+}[\text{T}_4\text{X}_{12}]^{4-}$, où R est un ion électropositif. Il est ici important de différencier le complexe neutre M_4X_{12} introduit ci-dessus du complexe chargé $[\text{T}_4\text{X}_{12}]^{4-}$ qui forme la base des skutterudites remplis. 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'électrons. 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 $10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$ pour une fraction de remplissage de 30%. A des concentrations de porteurs équivalentes, les semiconducteurs ont des coefficients Seebeck assez faibles (voir figure 1.6.a). Mais grâce à des bandes d'énergie très plates et donc à des masses effectives exceptionnellement élevées, les skutterudites remplis proposent des pouvoirs thermoélectriques importants, de l'ordre de $150 \mu\text{V.K}^{-1}$, 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 remplis est une conductivité thermique de réseau quasi-nulle, observée par Morelli et Meisner dans leurs mesures sur le CeFeSb_{12} [Morelli 95], principalement due à une diffusion accentuée des phonons sur les ions, et malgré une conductivité thermique totale assez élevée.

<i>Matériaux</i>	<i>Type</i>	<i>ZT (300K)</i>	<i>ZT (900K)</i>
CeFeCoSb₃	p	0.2	1.4
Ba_{0.3}Ni_{0.05}Co_{3.95}Sb₁₂	n	0.08	1.25

TAB 1.2 – Valeurs du ZT pour deux types de skutterudites à différentes températures.

III.2.3 - Les clathrates

Inorganiques, dans beaucoup de cas composés intermétallures, labellisés clathrates, ils ont attiré une attention toute particulière, révélant un fort potentiel pour les applications thermoélectriques. Ces composés sont des solides périodiques dans lesquels les atomes liés tétrahédriquement forment de grandes cages dans lesquelles peuvent être insérés des atomes lourds, généralement des terres rares ou des alcalino-terreux [Mudryk 03].

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 depuis les travaux de Cros et *al.* sur le $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ et $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ est connue [Cros 62] [Kasper 65].

Les clathrates sont classés en plusieurs types, présentés dans le tableau 1.3 ci-dessous.

Type	Formule	Polyèdres	Type dual
I	$2X \times 6Y \times 46T$	$[5^{12}]_2[5^{12}6^2]_6$	Cr_3Si
II	$8X \times 16Y \times 136T$	$[5^{12}]_8[5^{12}6^4]_{16}$	MgCu_2
III	$10X \times 20Y \times 172T$	$[5^{12}]_{10}[5^{12}6^2]_{16}[5^{12}6^3]_4$	Cr_6Fe_7
IV	$6X \times 8Y \times 80T$	$[5^{12}]_6[5^{12}6^2]_4[5^{12}6^3]_4$	Zr_4Al_3
V	$8X \times 4Y \times 68T$	$[5^{12}]_8[5^{12}6^4]_4$	-
VI	$16X \times 156T$	$[4^35^96^27^3]_{16}[4^45^4]_{12}$	-
VII	$2X \times 12T$	$[4^66^8]_2$	-
VIII	$8Y \times 46T$	$[3^34^35^9]_8$	-
IX	$8X \times 16Y \times 100T$	$[5^{12}]_8+[4^{10}]_4+\dots$ non défini	-
I+II	$98X \times 18Y \times 46P \times 920T$	$[5^{12}]_{98}[5^{12}6^2]_{18}[5^{12}6^4]_{46}$	dérivés de $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$
II+IV	$98X \times 12Y \times 12Z \times 40P \times 920T$	$[5^{12}]_{98}[5^{12}6^2]_{12}[5^{12}6^3]_{12}[5^{12}6^4]_{40}$	$\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$

TAB 1.3 – Les différents types de structure des clathrates.

Dans le tableau ci-dessus, X et Y désignent les atomes « hôtes » qui sont encapsulés dans deux polyèdres différents, et T représente l'élément Si, Ge ou Sn.

Les clathrates de type I sont des hydrates gazeux, les différenciant de ceux du type II qui sont liquide- ou double-hydrates. A noter par ailleurs que les clathrates de type III sont une combinaison de type I et de type II.

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 [Blake 01]. Des valeurs de ZT égales à 0.5 à 300K ont été calculées pour des clathrates de type I $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ et $\text{Ba}_8\text{In}_{16}\text{Sn}_{30}$, évoluant à un ZT de 1.7 à 800K pour des compositions optimisées.

Des synthèses et caractérisations de clathrates de type I [Kishimoto 06] et de type II [Beekman 06] ont également été réalisées.

III.2.4 - Les autres familles de matériaux thermoélectriques

Il existe, pour finir, d'autres grandes familles de nouveaux 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, à savoir le Bi_2Te_3 . Mais d'autres matériaux ou alliages, tels le Bi-Sb-Te [Xie 07], l'Ag-Pb-Sb-Te [Zhou 07], le Tl-Sn-Te [Dichi 93] ou encore le Tl-Ge-Te [Abba-Touré 91] [Kurosaki 07] sont également étudiés actuellement.

Une autre famille est celle des matériaux organiques conducteurs électriques [Casian 96] [Shakouri 99]. Bien que leur conductivité thermique soit faible et que leur pouvoir thermoélectrique soit élevé (jusqu'à $2000 \mu\text{V.K}^{-1}$), 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 [Casian 03].

Enfin, les silicides [Lange 97], les sulfides [Ohta 07] et autres matériaux à base de terres rares [Mori 07] font également partie des matériaux étudiés actuellement pour leurs propriétés thermoélectriques.

IV - Les dispositifs thermoélectriques : état de l'art

Le thème général de ce manuscrit étant le développement de dispositifs thermoélectriques, ce paragraphe traitera de l'état de l'art en terme de convertisseurs 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.

Ces différents convertisseurs vont être énumérés ici selon les matériaux qui les composent, et selon la forme sous laquelle ils sont utilisés.

IV.1 - Dispositifs à base de Bi_2Te_3

Le tellure de bismuth (Bi_2Te_3) est le premier matériau intégré dans des composants thermoélectriques, notamment grâce à ses performances à température ambiante [Nolas 01]. Ainsi, la majorité des dispositifs thermoélectriques développés à ce jour est toujours à base de cet alliage, que l'on va trouver décliné sous ses différents états : massif, couches minces et micropoudre, ce qui va maintenant être présenté.

IV.1.1 - Dispositifs à base de Bi_2Te_3 massif

Le développement des moyens d'abrasion et de découpe permet aujourd'hui d'obtenir des plots de Bi_2Te_3 de très petites dimensions.

Ainsi, par exemple, la société « Thermix » commercialise des modules micro-refroidisseurs de différentes caractéristiques [Thermix web].

Les dimensions des plots sont de 0,7 à 1 mm, d'épaisseur allant de 0,7 à 1,6 mm.

Les dimensions du dispositif varient quant à elles de 1 à 16 mm, pour un nombre de jonctions variant de 4 à 128.

La figure 1.7 ci-dessous montre une photo d'un tel dispositif.



FIG 1.7 – Photo d'un convertisseur thermoélectrique à base de Bi_2Te_3 massif.

Les performances de ces convertisseurs permettent d'obtenir, en mode refroidisseur, une différence de 68K pour un courant maximum de 0,4 à 1.8 A selon les dispositifs.

En mode générateur de puissance, ils permettent de fournir une puissance maximale allant jusqu'à 12 W pour une différence de température de 68K.

IV.1.2 - Dispositifs à base de couches minces de Bi_2Te_3

L'explosion de la microélectronique à la fin du siècle dernier a permis une révolution du développement des matériaux, mais aussi de leur intégration dans des convertisseurs. Ainsi, le Bi_2Te_3 n'a pas échappé à cette évolution.

- Modules Micropelt[®]

Les dispositifs Micropelt[®] symbolisent particulièrement ce renouveau [Böttner 02].

Pour se faire, un concept original du « two-wafers » a été trouvé. L'idée est d'élaborer les matériaux de type n sur un substrat silicium (wafer), et ceux du type p sur un deuxième substrat, différent du premier. Les puces sont ensuite découpées séparément du substrat, puis collées avec leur complémentaire de l'autre type [Böttner 04].

La figure 1.8 ci-dessous montre une photo d'un dispositif Micropelt[®].

La figure 1.9 représente un wafer contenant le matériau d'un seul type, avant l'étape de découpe et d'assemblage [Böttner 05].

Les dimensions de ce dispositif sont les suivantes : $0,72 \text{ mm}^2$ pour la partie froide (partie supérieure) et $1,47 \times 0,72 \text{ mm}^2$ pour la partie chaude (partie inférieure), pour une épaisseur totale de $0,45 \text{ mm}$.

Par ailleurs, la figure 1.10 présente les évolutions réalisées et à venir sur la géométrie et la forme de ces dispositifs.

En mode refroidisseur (dispositif D1 de la figure 1.10, 12 jonctions), une différence de température de 32K ($T_H = 358\text{K}$) peut être obtenue pour un courant de $1,8 \text{ A}$. La puissance de refroidissement est de 300 mW pour une différence de température de 20K .

En mode générateur de puissance (dispositif D2 de la figure 1.10, 450 couples), une tension d'environ 2 V est obtenue pour une différence de température de 20K , ainsi qu'une puissance de $1,7 \text{ mW}$ pour ce même ΔT .

Le dispositif D4, avec 1800 jonctions, permet de récupérer une tension de 10 V sous un courant de 1 A , pour une différence de température de 30K .

- Modules JPL

Par ailleurs, le JPL (Jet Propulsion Laboratory), a également développé un module thermoélectrique à base de $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ [Lim 02]. Le substrat utilisé est en verre ou en oxyde contenant 63 jonctions. Les dimensions du dispositif sont de $1,7 \text{ mm}^2$. Les motifs sont épais de $20 \mu\text{m}$, et reliés entre eux électriquement par des connections métalliques en Au ou Ti. Les performances de ce dispositif sont les suivantes : en mode refroidisseur, une différence de 2K est obtenue pour un courant de 110 mA ; en mode générateur de puissance, une puissance de $1 \mu\text{W}$ est générée pour une différence de température de $1,25\text{K}$.

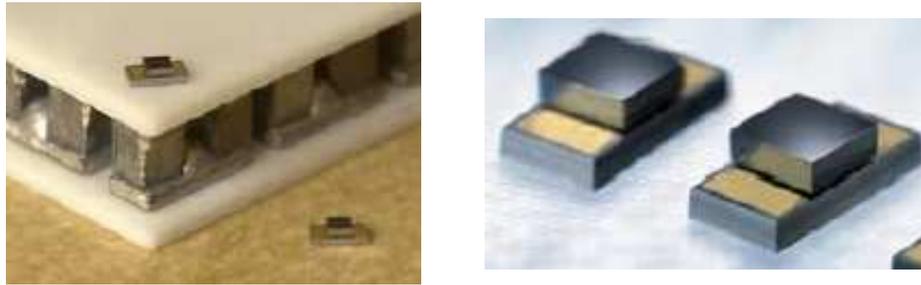


FIG 1.8 – Miniaturisation du Micropelt par rapport à un Peltier massif commercial et son agrandissement.

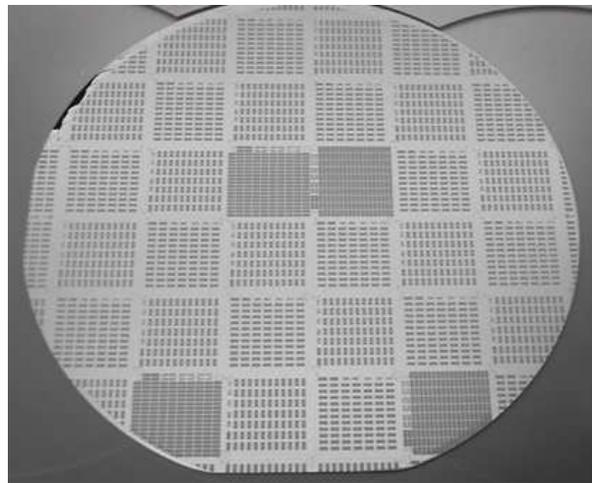


FIG 1.9 – Dispositifs Micropelt au stade de wafer après dépôt du matériau thermoélectrique sur les électrodes déposées préalablement.

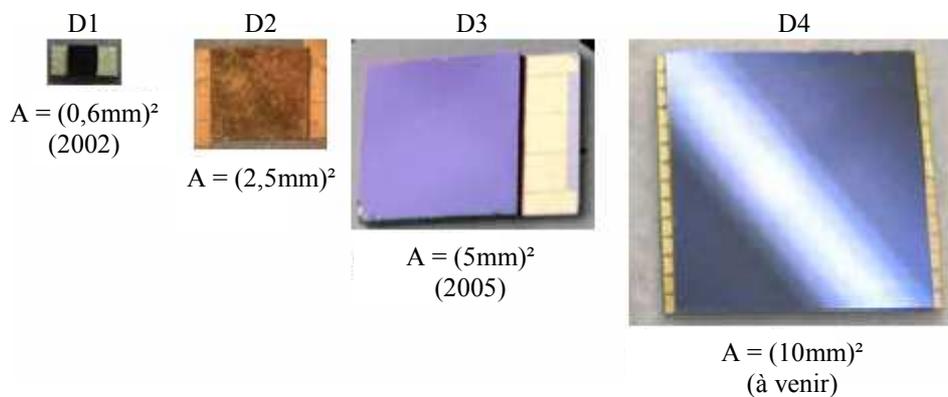


FIG 1.10 – Etat de l'art des dispositifs Micropelt et évolution de la surface A des faces froides.

IV.1.3 - Dispositifs à base de μ -poudre de Bi_2Te_3

Une idée originale a été de réaliser des dispositifs en Bi_2Te_3 sous forme de μ -poudre dopée, ce qui a constitué « l'introduction » de mes travaux de recherche [Savelli 05]. Idée originale car, tout d'abord, très peu d'études ont été réalisées sur les poudres de Bi_2Te_3 [Kim 05], mais surtout aucun dispositif n'avait, jusqu'alors, été réalisé de cette façon.

Ces composants ont permis de prouver la faisabilité d'un tel convertisseur thermoélectrique à base de μ -poudre de Bi_2Te_3 .

La figure 1.11 ci-après présente ce dispositif, pour différentes géométries.

La réalisation de ces dispositifs a nécessité la mise en place d'une procédure technologique ainsi que l'optimisation de toutes les étapes la composant.

Tout d'abord le choix du support (matrice) devait répondre à trois critères majeurs : en premier lieu, l'obligation d'être électriquement isolant ; puis, le transfert thermique s'effectuant dans le sens vertical, il était nécessaire d'utiliser un substrat à faible conductivité thermique ; de plus, le matériau devait être très stable mécaniquement afin de pouvoir être usiné. Le choix s'est donc naturellement porté vers les matrices en céramique, et plus particulièrement vers le Macor[®]. Cette céramique de verre usinable a des propriétés adaptées à nos besoins : une faible conductivité thermique de $1,5 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$, électriquement isolante, avec une résistance de compression de 345 MPa pour une dureté de 67 GPa.

De plus, le choix d'une μ -poudre pour des applications thermoélectriques trouve parfaitement sa justification : en effet, Goldsmid et Penn ont suggéré que la diffusion des phonons aux interfaces des grains pouvait être un moyen efficace de diminuer la conductivité thermique, et donc d'améliorer les performances thermoélectriques [Goldsmid 68].

Deux types de μ -poudre ont été utilisés correspondant aux deux types de dopage : dopage à l'antimoine (Sb) pour le type p et au sélénium (Se) pour le type n.

Les caractéristiques géométriques des dispositifs sont une base carrée de $50 \times 50 \text{ mm}^2$ pour une épaisseur de 2 mm. Le diamètre des trous varie de 1 à 1,8 mm selon les dispositifs.

Le nombre total d'éléments est de 241 trous, soit 120 jonctions.

La figure 1.12 schématise les principales étapes de la réalisation de ces dispositifs.

Une fois la matrice percée (étape 2), l'incorporation des μ -poudres s'effectue manuellement avec un pressage sur chaque plot (étape 3). Une fois tous les trous remplis, l'ensemble du dispositif subit un traitement thermique à 613K pendant 8 heures afin d'obtenir une agglomération parfaite de la poudre. Le dispositif est ensuite poli de manière à aplanir les deux surfaces : d'une part pour améliorer des interfaces avec les connexions métalliques à suivre, et d'autre part pour obtenir un bon contact avec les éléments chauffant et refroidissant lors de la caractérisation du convertisseur. Pour finir, les connexions métalliques en titane - or (Ti + Au) sont réalisées par pulvérisation cathodique (ce système de dépôt est présenté au chapitre suivant) à l'aide d'un masque mécanique pour former les jonctions (étape 4).

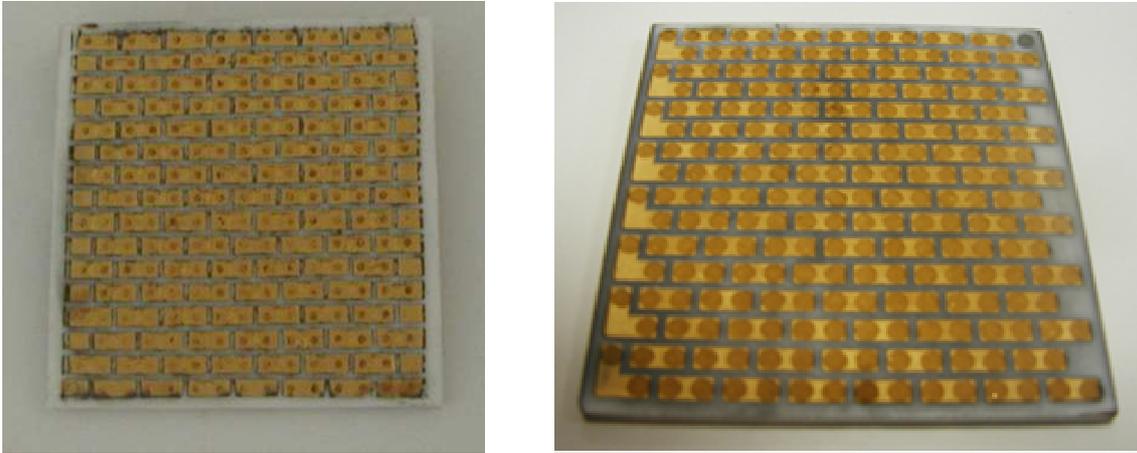


FIG 1.11 – Convertisseurs thermoélectriques réalisés à base de μ -poudre de Bi_2Te_3 .

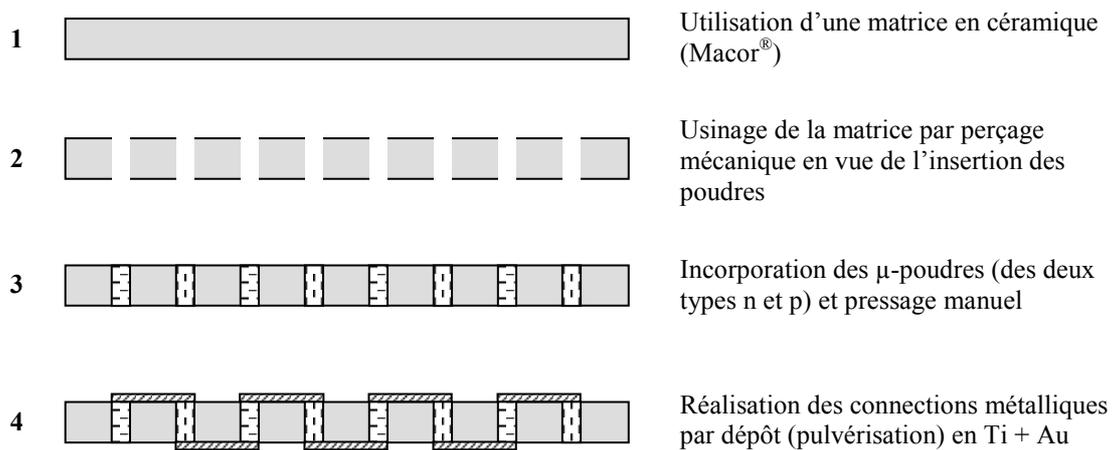


FIG 1.12 – Principales étapes de la réalisation du convertisseur thermoélectrique à base de μ -poudre de Bi_2Te_3 .

Un point crucial à vérifier une fois le dispositif terminé est le contrôle de la densité des poudres dans chaque trou. En effet, la poudre doit être correctement pressée dans chaque trou afin d'assurer une résistance interne totale la plus faible possible.

Pour cela, un contrôle de densité par imagerie X a été utilisé.

La figure 1.13 ci-dessous donne une image du dispositif obtenu par rayons X. Nous retrouvons tous les plots correspondant aux taches blanches, et nous constatons que tous les plots ont cette même couleur blanche : ils ont donc tous la même densité et ont tous été correctement remplis (plus la couleur est sombre, moins la poudre est dense).

En revanche, la figure 1.14 montre la même manipulation pour un autre dispositif : nous constatons que tous les plots n'ont pas la même couleur, ni donc la même densité ; le graphe à côté représente l'intensité en « gris » relevée sur les plots en fonction de leur position : la conclusion est nette : un plot sur deux n'a pas été correctement rempli, entraînant une mauvaise densité de poudre, et donc un dispositif final qui aura une résistance électrique interne trop élevée !

FIG 1.13 – Image d'un dispositif obtenue par rayons X : tous les trous ont la même couleur claire, donc un pressage de poudre identique, et donc une bonne densité.

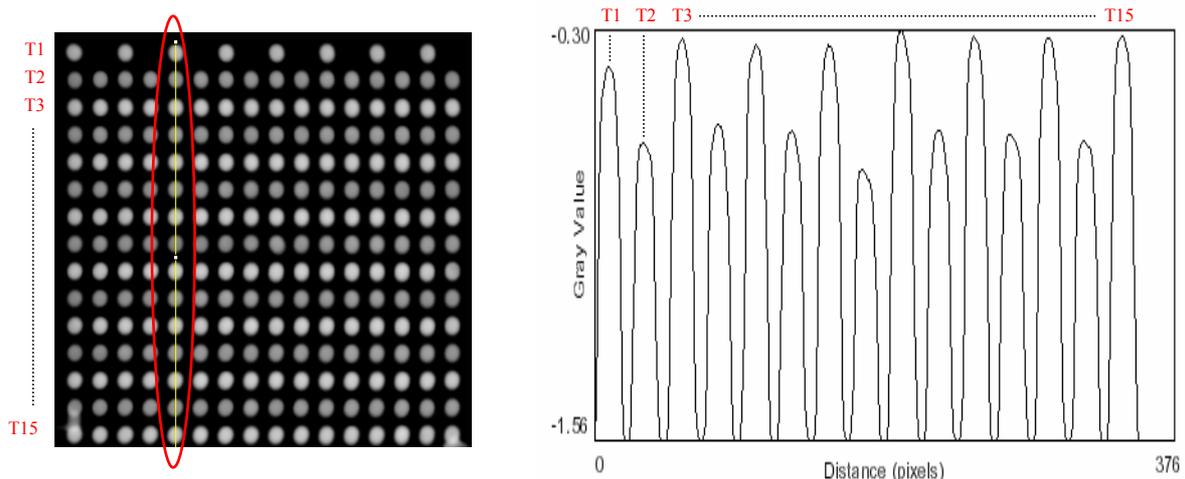
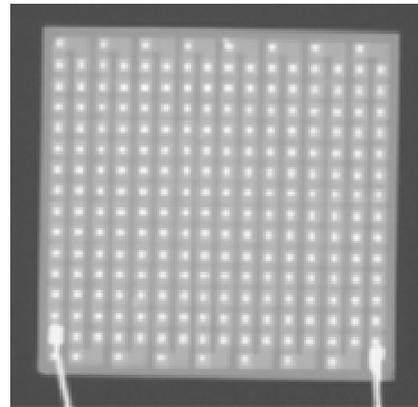


FIG 1.14 – Image d'un dispositif dysfonctionnant : les trous n'ont reçu le même pressage et n'ont donc pas la même densité : la résistance électrique finale sera trop élevée.

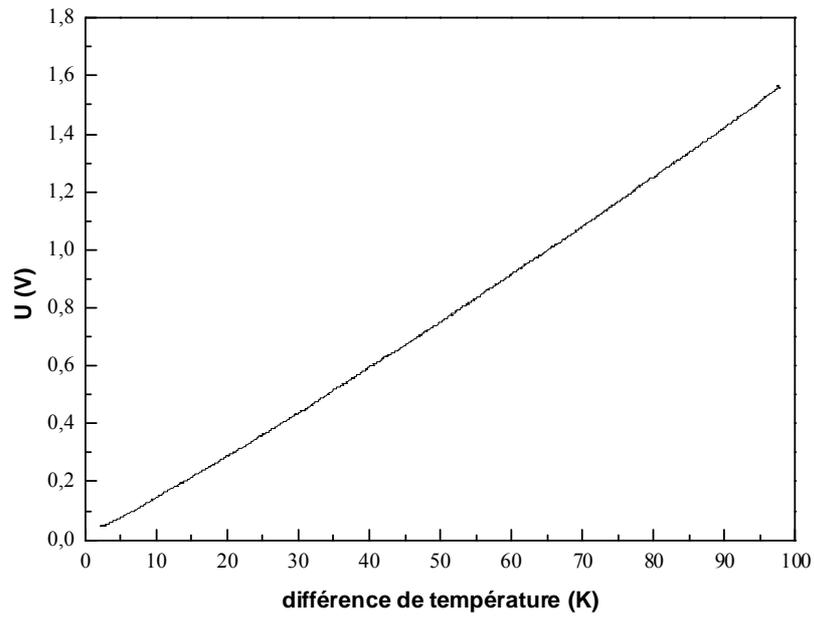


FIG 1.15 – Evolution de la tension Seebeck en fonction de la différence de température.

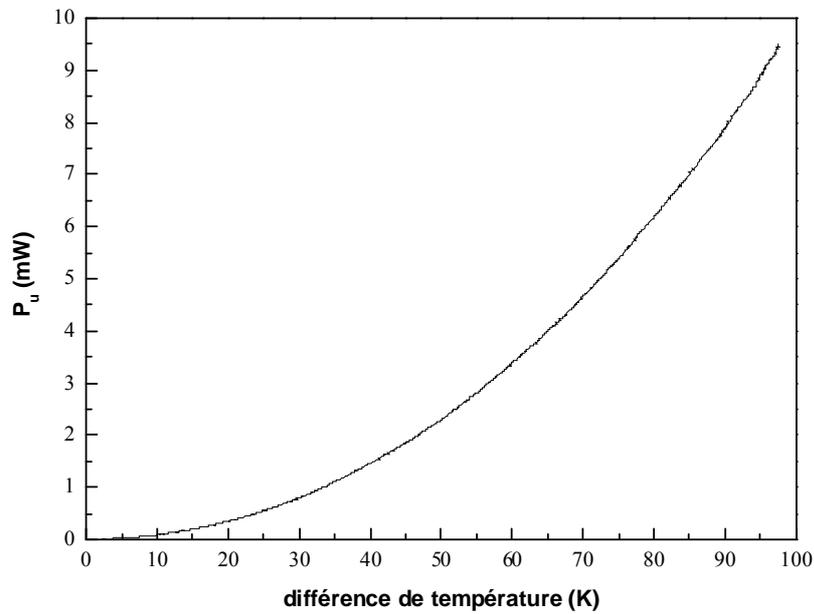


FIG 1.16 – Evolution de la puissance récupérée en fonction de la différence de température.

Les performances thermoélectriques de ces convertisseurs sont présentées sur les figures précédentes : la figure 1.15 représente l'évolution de la tension Seebeck en fonction de la différence de température, et la figure 1.16 représente l'évolution de la puissance électrique utile récupérée en fonction de cette même différence de température.

Ainsi, une tension de 1.6 V est obtenue pour une différence de température de 95K, ou bien encore une puissance de 9.5 mW pour cette même différence de température.

Les performances de ces convertisseurs sont certes un peu en dessous de celles pouvant être obtenues avec du Bi_2Te_3 bulk, ceci étant principalement dû à des pertes thermiques trop importantes dans la matrice.

C'est pourquoi, suite à ces travaux, deux évolutions sont actuellement en cours de réalisation. La première porte sur la nature du substrat utilisé : des matrices adaptées à base de silice nanoporeuse sont en cours de développement : la conductivité thermique de ces matrices a été mesurée à $0.12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, soit plus d'un facteur dix par rapport à la céramique utilisée. La deuxième évolution porte sur la nature de la poudre utilisée : des nano-poudres à base de SiGe dopées ont été synthétisées. La mesure du pouvoir thermoélectrique d'une jonction p-n a donné une valeur prometteuse de $300 \mu\text{V.K}^{-1}$, supérieure au pouvoir thermoélectrique de $290 \mu\text{V.K}^{-1}$ mesurée dans la littérature pour le même taux de dopage ($10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$) et la même stoechiométrie ($\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$) [Dismukes 64].

IV.2 - Dispositifs à base de couches minces de Bi et Sb

Un seul prototype de convertisseur thermoélectrique a été réalisé jusqu'à présent à base des matériaux de bismuth et d'antimoine [Qu 01].

Les dimensions de ce dispositif sont de $16 \times 20 \times 0.05 \text{ mm}^3$.

Les motifs de ces jonctions sont des lignes alternées de bismuth et d'antimoine, larges de $40 \mu\text{m}$, longues de 20 mm , épaisses de $10 \mu\text{m}$ et espacées de $40 \mu\text{m}$. Les deux matériaux thermoélectriques sont obtenus par électrodéposition. Au total, 100 jonctions sont connectées.

La figure 1.17 ci-dessous montre une image MET (Microscopie Electronique à Transmission) du module.

La résistivité des matériaux mesurée donne une valeur de $80 \mu\Omega.\text{cm}$ pour l'antimoine et $130 \mu\Omega.\text{cm}$ pour le bismuth.

Les performances de ces convertisseurs sont une tension de 250 mV générée pour une différence de température de 30K.

Par ailleurs, aucune valeur de puissance n'est mentionnée.

Il est intéressant de noter que ce dispositif est dans l'ensemble similaire à celui développé dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Certains paramètres, tels la méthode de dépôt des matériaux thermoélectriques ou les dimensions géométriques du module, diffèrent, relativisant quelque peu toute forme de comparaison. Celles-ci seront néanmoins présentées.

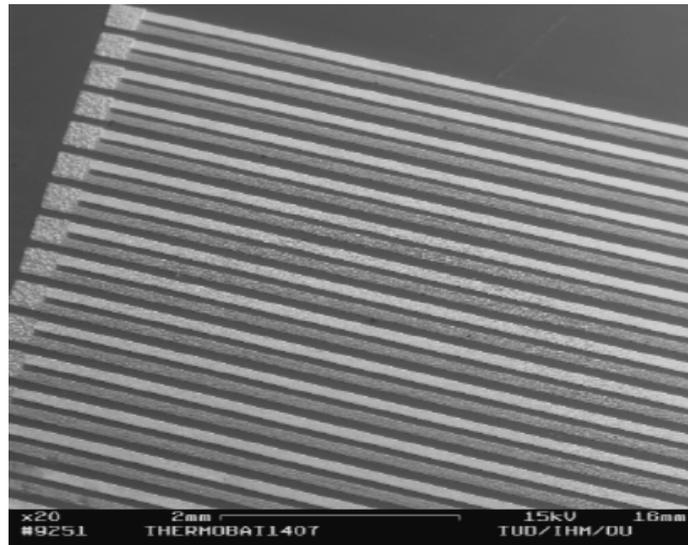


FIG 1.17 – Image MET représentant les lignes de Bi et Sb du module thermoélectrique.

IV.3 - Dispositifs à base de couches minces de Si et SiGe

Peu de modules thermoélectriques à base de ces matériaux sont disponibles dans l'état de l'art. Il est plus courant de trouver ces matériaux utilisés sous forme de nanostructures (en superréseaux par exemple), déposés localement pour refroidir une surface [Shakouri 06].

Néanmoins, Infineon a réalisé un module miniaturisé à base de poly-Si et poly-SiGe [Strasser 02].

Les générateurs sont fabriqués par une technologie BiCMOS.

Chaque dispositif compte 59400 jonctions. La taille du module est de 6 mm².

La figure 1.18 montre une image MEB (Microscopie Electronique à Balayage) des plots de poly-Si.

Des dispositifs à base de Si ou de Si₇₀Ge₃₀ ont été réalisés par CVD (Chemical Vapor Deposition) à partir de précurseurs de disilane (Si₂H₆) et de germane (GeH₄). Le dopage des matériaux a été réalisé par implantation ionique au bore (type p) ou au phosphore (type n). Les connections électriques sont assurées par des ponts en aluminium.

Les performances obtenues sont un pouvoir thermoélectrique compris entre 100 et 200 mV.K⁻¹, une résistance totale de 10 MΩ, dont la moitié due aux résistances de contact. Enfin, une puissance 0.6 μW.cm⁻² pour une différence de température de 10K a été obtenue.

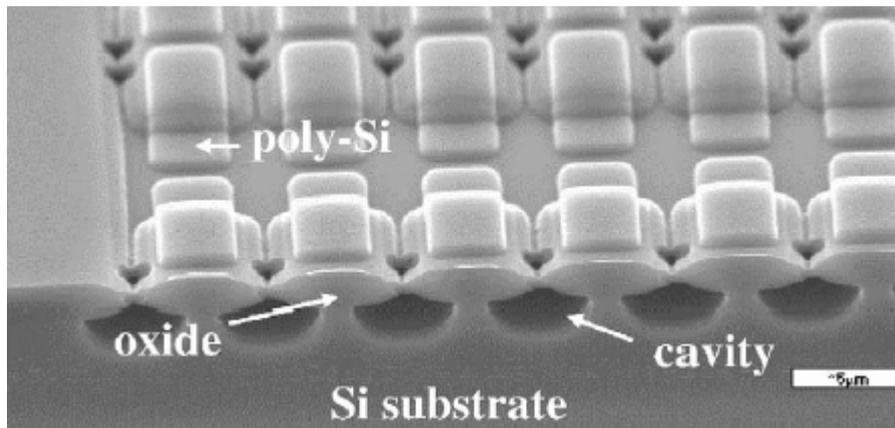


FIG 1.18 – Image MEB montrant le module thermoélectrique réalisé à partir de plots en poly-Si.

On notera finalement que d'autres modules thermoélectriques, plus exotiques, ont été développés à partir de matériaux tels que des silicides [Gross 95], des superréseaux InGaAs/InGaAlAs [Zeng 06] ou bien encore de composés Heusler comme le Fe_2VAl [Mikami 07].

V - Conclusion du chapitre 1

Ce chapitre a tout d'abord présenté 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.

Enfin, un état de l'art sur les modules thermoélectriques existants a été présenté. Il est à noter que, finalement, très peu de modules thermoélectriques existent dans le monde du fait de la complexité et du nombre d'étapes technologiques nécessaires à leur réalisation. En effet, leur développement nécessite de maîtriser la synthèse ou la croissance des matériaux thermoélectriques eux-mêmes (des deux types n et p), mais aussi des substrats ou matrices les supportant, l'assemblage des matériaux thermoélectriques et connecteurs métalliques pour réaliser les jonctions, voire également la possibilité de les caractériser.

Ce sont ces travaux qui vont maintenant être détaillés dans les chapitres suivants, tout d'abord à partir de matériaux semimétalliques (chapitre 2), puis à partir de matériaux semiconducteurs nanostructurés (chapitres 3 et 4).

VI - Bibliographie

- [Abba-Touré 91] **A. Abba-Touré, G. Kra, R. Eholié**
Description du système ternaire Ge-Tl-Te
J. Less Common Met., Vol.170, pp.199, (1991).
- [Beekman 06] **M. Beekman, G. S. Nolas**
Synthesis and thermal conductivity of type II silicon clathrates
Physica B, Vol.383, pp.111, (2006).
- [Blake 01] **N. P. Blake, S. Lattner, J. D. Bryan, G. D. Stucky, H. Metiu**
Band structures and thermoelectric properties of the clathrates $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$, $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$, $Ba_8Ga_{16}Si_{30}$, and $Ba_8In_{16}Sn_{30}$
J. Chem. Phys., Vol.115, pp.8060, (2001).
- [Böttner 02] **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, Long Beach, CA, pp.511, (2002).
- [Böttner 04] **H. Böttner, J. Nurnus, A. Gavrikov, G. Kühner, M. Jägle, C. Künzel, D. Eberhard, G. Plescher, A. Schubert, K.-H. Schlereth**
New thermoelectric components using microsystem technologies
J. MEMS, Vol.13, No.3, pp.414, (2004).
- [Böttner 05] **H. Böttner**
Micropelt miniaturized thermoelectric devices: small size, high cooling power densities, short response time
The 24th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Clemson, SC, pp.1, (2005).
- [Casian 96] **A. Casian**
Thermoelectric properties of organic semiconductors
J. Thermoelec., Vol.3, pp.5, (1996).
- [Casian 03] **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

The 22nd International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, La Grande Motte, France, pp.330, (2003).

[Cros 62]

C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller
Sur deux nouvelles phases du système silicium-sodium
CR Acad. Sc. Paris, Vol.260, pp.4764, (1962).

[Dichi 93]

E. Dichi, G. Kra, R. Eholie, B. Legendre
Système ternaire thallium-étain-tellure I. Triangulation du système ternaire thallium-étain-tellure et étude des coupes isoplèthes SnTe-TlTe et Te-Tl₂SnTe₃
J. Alloys. Comp., Vol.194, pp.147, (1993).

[Dismukes 64]

J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman, D. S. Beers
Thermal and electrical properties of heavily doped Ge-Si alloys up to 1300K
J. Appl. Phys., Vol.35, No.10, pp.2899, (1964).

[Funahashi 00]

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, pp.L1127, (2000).

[Goldsmid 68]

H. J. Goldsmid, A. W. Penn
Boundary scattering of phonons in solid solutions
Phys. Lett. A, Vol.27, pp.523, (1968).

[Gross 95]

E. Gross, M. Riffel, U. Stohrer
Thermoelectric generators made of FeSi₂ and HMS: fabrication and measurement
J. Mater. Res., Vol.10, pp.34, (1995).

[Isobe 02]

S. Isobe, T. Tani, Y. Masuda, W.-S. Seo, K. Koumoto
Thermoelectric performance of yttrium-substituted (ZnO)₅In₂O₃ improved through ceramic texturing
Jpn. J. Appl. Phys., Vol.41, pp.731, (2002).

[Jeitschko 77]

W. Jeitschko, D. J. Brown
LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃-type structure and isotypic lanthanoid-transition metal polyphosphides
Acta Cryst. B, Vol.33, pp.3401, (1977).

[Kasper 65]

J. S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros
Clathrate Structure of Silicon Na₈Si₄₆ and Na_xSi₁₃₆ (x < 11)
Science, Vol.150, pp.1713, (1965).

- [Kim 05] **D.-H. Kim, T. Mitani**
Thermoelectric properties of fine-grained Bi_2Te_3 alloys
J. Alloys Comp., Vol.399, pp.14, (2005).
- [Kishimoto 06] **K. Kishimoto, K. Akai, N. Muraoka, T. Loyanagi, M. Matsuura**
Synthesis and thermoelectric properties of type-I clathrate $\text{Ge}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$
Appl. Phys. Lett., Vol.89, pp.172106, (2006).
- [Koumoto 04] **K. Koumoto**
A challenge to create novel oxide thermoelectrics
The 23rd International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Adelaide, Australia, (2004).
- [Kurosaki 07] **K. Kurosaki, A. Kosuga, H. Muta, S. Yamanaka**
 Tl_8GeTe_5 : a new thermoelectric material with extremely low thermal conductivity
The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).
- [Lange 97] **H. Lange**
Electronic properties of semiconducting silicides
Phys. Stat. Sol. B, Vol.201, pp.3, (1997).
- [Lee 04] **K. 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, pp.459, (2004).
- [Lim 02] **J. R. Lim, G. J. Snyder, C.-K. Huang, J. A. Herman, M. A. Ryan, J.-P. Fleurial**
Thermoelectric microdevice fabrication process and evaluation at the Jet Laser Laboratory (JPL)
The 21st International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Long Beach, CA, pp.535, (2002).
- [Malochkin 04] **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, pp.L.194, (2004).
- [Mikami 07] **M. Mikami, K. Kobayashi, T. Kawada, K. Kubo, N. Uchiyama**
Development of high-strength Fe_2VAl thermoelectric module designed for motorcycles
The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).

- [Morelli 95] **D. T. Morelli, G. P. Meisner**
Low temperature properties of the filled skutterudites CeFeSb₁₂
J. Appl. Phys., Vol.77, pp.3777, (1995).
- [Mori 07] **T. Mori, T. Nishimura, S. Budnyk, A. Leithe-Jasper, U. Burkhardt, Y. Grin**
Origin of the n-type behaviour in rare earth boron carbonitrides
The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).
- [Mudryk 03] **Y. Mudryk, P. Rogl, C. Paul, S. Berger, E. Bauer, G. Hilscher, C. Godart, H. Noël, A. Saccone, R. Ferro**
Crystal chemistry and thermoelectric properties of clathrates with rare-earth substitution
Physica B, Vol.328, pp.44, (2003).
- [Nolas 99] **G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt**
Skutterudites: a phonon-glass-electron-crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications
Annu. Rev. Mater. Sci., Vol.29, pp.89, (1999).
- [Nolas 01] **G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid**
Thermoelectrics : Basic Principles and New Materials Developments
Springer, Heidelberg, (2001).
- [Oftedal 28] **I. Oftedal**
The crystal structure of skutterudite and smaltite-chloanthite
Z. Kristallogr., Vol.A66, pp.517, (1928).
- [Ohta 07] **M. Ohta, S. Hirai**
Synthesis and thermoelectric properties of ternary rare-earth sulfides LnGdS₃ and LnCuS₂ (Ln:Nd, and Sm)
The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).
- [Ohtaki 96] **M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai**
High-temperature thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Al_x)O
J. Appl. Phys., Vol.79, pp.1816, (1996).
- [Ohtaki 00] **M. Ohtaki, Y. Nojiri, E. Maeda**
Improved thermoelectric performances of sintered NaCo₂O₄ with enhanced 2-dimensional microstructure
The 19th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Cardiff, U.K., pp.190, (2000).

- [Qu 01] **W. Qu, M. Plötner, W.-J. Fischer**
Microfabrication of thermoelectric generators on flexible foil substrates as a power source for autonomous Microsystems
J. Micromech. Microeng., Vol.11, pp.146, (2001).
- [Rowe 06] **D. M. Rowe**
CRC Handbook of Thermoelectrics
CRC Press, Boca Raton, FL, (2006).
- [Savelli 05] **G. Savelli, C. Salvi, M. Plissonnier, J.-M. Fournier, J. Bablet**
A renewal through nanotechnologies
The 3rd European Conference on Thermoelectrics: ECT Symposium Proceedings, Nancy, France, pp.84, (2005).
- [Shakouri 99] **A. Shakouri, L. Sukan**
Thermoelectric power factor for electrically conductive polymers
The 18th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Baltimore, MD, pp.402, (1999).
- [Shakouri 06] **A. Shakouri**
Nanoscale thermal transport and microrefrigerators on a chip
Proc. IEEE, Vol.94, No.8, pp.1613, (2006).
- [Strasser 02] **M. Strasser, R. Aigner, M. Franosch, G. Wachutka**
Miniaturized thermoelectric generators based on poly-Si and poly-SiGe surface micromachining
Sens. Actuators A, Vol.97-98, pp.535, (2002).
- [Thermix web] **<http://www.thermix.com.ua/>**
- [Thomson 82] **W. Thomson**
On the dynamical theory of heat
Mathematical and Physical Papers, Vol.1, pp.232, (1882).
- [Uher 03] **C. Uher**
Skutterudites: promising power conversion thermoelectrics
The 22nd International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, La Grande Motte, France, pp.42, (2003).
- [Whitlow 95] **L. W. Whitlow, T. Hirano**
Superlattice applications to thermoelectricity
J. Appl. Phys., Vol.78, No.9, pp.5460, (1995).

- [Xie 07] **W. J. Xie, X. F. Tang, G. Chen, Q. Jin, Q. J. Zhang**
Nanostructure and thermoelectric properties of p-type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ compound prepared by melt spinning technique
The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).
- [Zeng 06] **G. Zeng, J. E. Bowers, J. M. O. Zide, A. C. Gossard, W. Kim, S. Singer, A. Majumdar, R. Singh, Z. Bian, Y. Zhang, A. Shakouri**
ErAs:InGaAs/InGaAlAs superlattice thin-film power generator array
Appl. Phys. Lett., Vol.88, pp.113502, (2006).
- [Zhou 07] **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).

- CHAPITRE 2 -

ETUDE ET DEVELOPPEMENT DE DISPOSITIFS THERMOELECTRIQUES A BASE DE SEMIMETAUX DE GROUPE V : BISMUTH ET ANTIMOINE

Sommaire

I - Présentation et propriétés des matériaux thermoélectriques Bi et Sb	48
I.1 - Présentation des systèmes semimétalliques	49
I.2 - Propriétés du bismuth et de l'antimoine	53
II - Dispositif expérimental et caractérisations des matériaux	59
II.1 - Présentation du dispositif expérimental.....	59
II.2 - Caractérisations des matériaux	62
III - Elaboration et caractéristiques des puces thermoélectriques	73
III.1 - Dispositifs 2D.....	73
III.2 - Etude du dimensionnement dans les modules 2D	81
III.3 - Dispositifs 3D.....	93
IV - Conclusion du chapitre 2	96
V - Bibliographie.....	97

La découverte de l'effet Seebeck en 1821 s'est effectuée à partir d'un couple en bismuth-antimoine, de même que le premier générateur thermoélectrique « pratique » proposé par Altenkirch en 1911 a également été réalisé à base des éléments de bismuth et d'antimoine. Plus récemment, la percée de la thermoélectricité grâce aux couches minces a révélé le potentiel du bismuth et de ses alliages avec l'antimoine, notamment pour la réfrigération à faible échelle.

Les transports électriques et thermiques des semimétaux de groupe V se rapprochent considérablement de ceux, classiques, des métaux, et ceci depuis qu'ils ont été découverts sur l'un d'entre eux : le bismuth. Ceci est d'autant plus vrai que la plupart de ces effets sont plus facilement détectables dans des systèmes semimétalliques que dans des métaux à cause de leur structure électronique particulière.

Les semimétaux de groupe V sont des matériaux fascinants, notamment pour leurs propriétés thermoélectriques révélant de nombreuses particularités intéressantes.

Comme explicité dans le chapitre précédent, il semble avéré que la réalisation de thermogénérateurs à partir de tels matériaux ne permettra pas d'obtenir des performances thermoélectriques concurrençant celles obtenues avec des matériaux plus usuels comme le Bi_2Te_3 , ou bien plus récemment encore par l'utilisation de nanostructures. Néanmoins, dans une logique de développements de dispositifs « clés en main », il paraît judicieux d'étudier et de tester, parallèlement aux développements de matériaux nanostructurés, l'agencement des étapes technologiques à partir de matériaux à propriétés électriques, thermiques et thermoélectriques connues.

Ainsi, ce chapitre traitera tout d'abord de la présentation des semimétaux, et plus particulièrement du bismuth et de l'antimoine, ainsi que de leurs propriétés électriques et thermiques. La deuxième partie sera consacrée à l'étude, au développement et à la caractérisation des couches minces de bismuth et d'antimoine. Enfin, l'intégration de ces couches minces dans différents dispositifs sera présentée, ainsi qu'une étude sur le dimensionnement des modules et de son impact sur les performances thermoélectriques.

I - Présentation et propriétés des matériaux thermoélectriques Bi et Sb

Avant d'expliciter la réalisation de couches minces de bismuth et d'antimoine ainsi que leur intégration au sein de modules thermoélectriques, nous allons expliquer dans cette partie la motivation de notre choix pour l'utilisation de ces matériaux.

Ainsi, ce paragraphe a pour objet de présenter les semimétaux, et plus particulièrement le bismuth et l'antimoine, par l'étude de leur structure cristallographique particulière et de son impact sur leur structure de bande, à l'origine de leurs performances thermoélectriques. La conductivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique seront également présentés.

I.1 - Présentation des systèmes semimétalliques

I.1.1 - Structure cristallographique

Le bismuth et l'antimoine ont tous deux une structure rhomboédrique représentée en figure 2.1. Cette structure peut être présentée de deux façons : soit par une structure type trigonale avec deux atomes par maille : dans ces conditions $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (en bleu sur la figure), soit par une structure type hexagonale avec six atomes par maille où $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ (en noir sur la figure). Cette seconde façon est maintenant préférée pour la présentation des paramètres cristallographiques des minéraux. Le tableau 2.1 présente les paramètres de maille de ces deux matériaux.

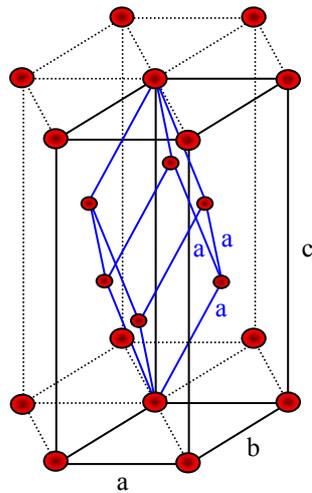
D'un point de vue physique, le recouvrement, en énergie mais pas en vecteur d'onde k , des bandes de valence et de conduction présents pour les semimétaux (voir paragraphe suivant) a pour origine un important couplage spin-orbite lié à une distorsion de la maille rhomboédrique et une diminution de l'angle α initialement égale à 60° . Ainsi, pour des matériaux tels que le bismuth, l'antimoine ou bien encore l'arsenic, nous observons une relation directe entre la déformation de la structure rhomboédrique et la valeur du gap. Le tableau 2.2 compare ces valeurs pour ces trois éléments.

Au fur et à mesure que le recouvrement des bandes de valence et de conduction diminue (540 meV à 40 meV de As à Bi), la densité des porteurs de charge au voisinage du zéro absolu diminue et confère au matériau un comportement de moins en moins métallique [Issi 79]. Ainsi, le bismuth a un comportement moins « métallique » que l'arsenic et l'antimoine.

I.1.2 - Structure de bandes des semimétaux

L'appellation semimétal désigne les solides dont les propriétés électriques se situent entre celles des métaux et des semiconducteurs. La distinction entre les semimétaux et les métaux est d'ordre quantitatif. C'est la densité d'électrons libres, ou le recouvrement éventuel des bandes d'énergie qui les différencie, celles-ci étant toujours faibles dans les semimétaux. La figure 2.2 donne une représentation schématique de la structure de bande des semimétaux à basses températures [Rowe 06].

Comme évoqué précédemment, les semimétaux du groupe V sont principalement caractérisés par leur structure rhomboédrique. Cette dernière est responsable du faible chevauchement présent entre les bandes de valence et de conduction. Ceci entraîne la présence de petites et égales densités d'électrons et de trous à toutes les températures [Rowe 06]. Les surfaces de Fermi des semimétaux du groupe V ont été largement étudiées depuis le début des années 1960 et sont désormais connues aux basses températures [Boyle 63] [Dresselhaus 71] [Edelman 76]. Pour le bismuth et l'antimoine, les surfaces de Fermi consistent en des séries d'ellipsoïdes dont la taille et la position dans l'espace réciproque ont été déterminées [Issi 79]. Tandis que les énergies de Fermi sont de l'ordre de 1 eV pour les métaux, elles sont généralement sous les quelques dixièmes d'eV pour les semimétaux (voir tableau 2.3 ci-après).



Légende :

Structure type trigonale : $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Structure type hexagonale : $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$

FIG 2.1 – Représentation schématique de la structure cristallographique du Bi et Sb.

<i>Semimétal</i>	<i>a (nm)</i>	<i>b (nm)</i>	<i>c (nm)</i>	α	β	γ
Bismuth	0.4547	0.4547	1.18616	90°	90°	120°
Antimoine	0.4307	0.4307	1.1273	90°	90°	120°

TAB 2.1 – Paramètres de maille du bismuth et de l'antimoine dans le cas d'une structure type hexagonale.

<i>Semimétal</i>	E_g (meV)	α
Bismuth	-40	57°35'
Antimoine	-180	57°6'
Arsenic	-540	54°10'

TAB 2.2 – Comparaison du gap d'énergie E_g et de l'angle α (dans le cas d'une structure type trigonale distordue caractérisée par une diminution de l'angle α initialement égale à 60°).

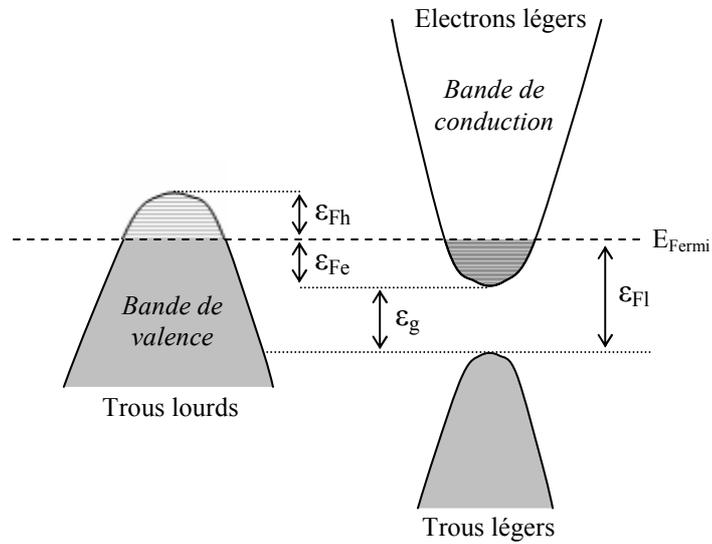


FIG 2.2 – Représentation schématique de la structure de bandes des semimétaux.

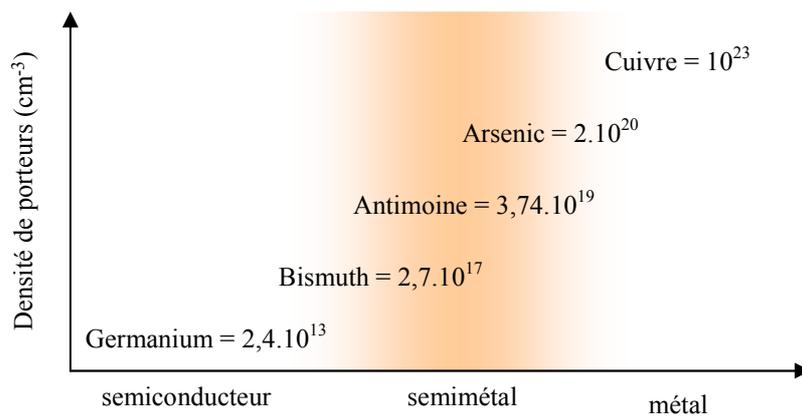


FIG 2.3 – Evolution du nombre de porteurs en fonction de la nature de l'élément.

La différence entre les structures de bandes des métaux et semimétaux a des conséquences importantes sur les propriétés de transport. Tout d'abord, les semimétaux ont une plus petite densité de porteurs, conduisant donc à une plus petite conductivité électrique et éventuellement à des densités relatives plus importantes de porteurs excités thermiquement à des températures élevées. De plus, la structure de bandes, très sensible à la température [Vecchi 74], comme pour le cas du bismuth, influera directement sur les propriétés de transport.

I.1.3 - Semimétaux et porteurs de charge

Les semimétaux, de façon générale, présentent un nombre de porteurs de charge intermédiaire entre les métaux et les semiconducteurs. Par exemple, au voisinage du zéro absolu, le nombre de porteurs de charge dans Bi est 10^6 fois plus faible que dans un métal et à peine supérieur à celui d'un semiconducteur dopé. La figure 2.3 présente l'évolution du nombre de porteurs en fonction de la nature de l'élément.

Une des conséquences de la distorsion de la maille cristalline est l'apparition d'une surface de Fermi anisotrope. Dans ce cas, la masse effective des porteurs de charges est exprimée sous forme de tenseurs et peut varier de deux ordres de grandeur selon l'axe considéré. Le tableau 2.3 ci-dessous rassemble quelques valeurs de masses effectives de paire électrons-trous pour le bismuth, l'antimoine et l'arsenic [Issi 79]. Ces valeurs dépendent fortement de la pureté intrinsèque des éléments.

Notons que :

$$\mu = \frac{e \times \tau}{m^*} \quad (\text{Eq.2.1})$$

avec μ la mobilité des électrons, τ le temps de la relaxation et e la charge de l'électron.

La mobilité et le libre parcours moyen sont directement affectés par ces grandeurs. Dans le cas des semimétaux, ces valeurs sont particulièrement élevées. Par exemple, à 77K, pour le bismuth, la mobilité de l'électron est de deux ordres de grandeur plus élevée que celle d'un semiconducteur classique comme le silicium : $\mu_{\text{Bi}} \approx 25 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\mu_{\text{Si}} \approx 0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De même, à cette température, le libre parcours moyen de l'électron peut atteindre quelques dizaines de micromètres. Les propriétés de transport responsables entre autre des conceptions électriques et thermiques sont dépendantes de la température et de la taille de l'échantillon. Pour les semimétaux, les effets de basse dimensionnalité (couches minces) sont observables dès le micromètre, ce qui fait de ces éléments d'excellents candidats pour l'étude des propriétés électroniques, et donc thermoélectriques.

<i>Semimétal</i>	Electrons				Trous			
	m_1	m_2	m_3	$\varepsilon_{Fe} (meV)$	m_3	m_1	m_2	$\varepsilon_{Fh} (meV)$
Bismuth	0.0012	0.226	0.69	27.2	0.0023	0.064	0.064	10.8
Antimoine	0.093	1.14	0.05	93.1	0.088	0.068	0.92	84.4
Arsenic	0.135	1.52	0.089	202	0.0127	0.106	1.56	154

TAB 2.3 – Composantes des niveaux de Fermi et des tenseurs des masses effectives m^* suivant les axes principaux de la surface de Fermi, exprimées en fonction de la masse au repos de l'électron $m_0 = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg.

I.1.4 - Propriétés des systèmes semimétalliques en couches minces

Les grandeurs physiques telles que la longueur de Fermi (longueur de diffusion d'un électron par un atome dans son état fondamental) pour les états électroniques, la longueur de Debye (distance au dessus de laquelle une séparation significative des charges peut avoir lieu) pour les modes de vibrations et le libre parcours moyen traduisent des contraintes intrinsèques que la structure et la composition imposent aux charges. Lorsque la taille d'un objet est bien plus grande que ces longueurs, les conditions aux limites à sa surface sont négligeables. Ses propriétés peuvent être décrites par une approche de physique du solide (milieu infini et périodicité du cristal). Cependant, lorsque la taille d'un objet devient considérablement inférieure à ces grandeurs physiques, généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les semimétaux, les propriétés de cet objet sont fortement altérées par le confinement et l'augmentation du couplage avec l'environnement [Komnik 68] [Thornburg 69]. A cette échelle, un des phénomènes les plus remarquables est la discrétisation des énergies des niveaux électroniques imposées par les lois de la mécanique quantique. Ces effets seront explicités plus largement dans le chapitre 3.

I.2 - Propriétés du bismuth et de l'antimoine

I.2.1 - Présentation des matériaux

Le bismuth est un élément chimique lourd, de masse 209, de symbole Bi et de numéro atomique 83 appartenant au groupe V, le groupe des pnictogènes (issu du grec πνίγειν (pnigein) signifiant asphyxier ou étouffer) contenant les éléments N, P, As, Sb et Bi. C'est un sous-produit de l'extraction du plomb, du cuivre, de l'étain, de l'argent et de l'or. Il se présente sous la forme d'un métal blanc légèrement rosé, cristallin, fragile et relativement lourd (densité solide = 9,78). Le bismuth possède en outre la particularité (qu'il partage avec l'eau) d'être plus dense à l'état

liquide qu'à l'état solide (sa densité liquide est supérieure à 9,8). Il est obtenu à partir de son minerai (le Bismite). Il est le plus semimétallique des éléments du groupe VA, mais il est aussi le métal le plus diamagnétique et le plus mauvais conducteur de la chaleur (d'où son intérêt pour la thermoélectricité) après le mercure. Il est doté d'une résistance électrique assez élevée, augmentant fortement avec un champ magnétique (effet Hall important). Son pouvoir thermoélectrique étant négatif, le bismuth constitue l'élément de type n d'un dispositif thermoélectrique. Enfin, il est réputé être le moins toxique des métaux lourds, ou en tout cas celui dont les effets sont les plus rapidement réversibles.

L'antimoine est également un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole Sb et de numéro atomique 51. C'est un métalloïde (c'est-à-dire un élément chimique semimétallique) de couleur métallique. Il ne ternit pas à l'air à température ambiante et conduit mal la chaleur et l'électricité. L'antimoine est présent dans de nombreux minéraux, souvent allié au plomb, sous forme d'oxyde ou de sulfure. L'antimoine se trouve le plus facilement sous forme de sulfure combiné ou non avec d'autres métaux. Bien que plus rarement, il est également trouvé sous forme d'oxyde. Son pouvoir thermoélectrique étant positif, l'antimoine constitue l'élément de type p d'un dispositif thermoélectrique.

Par ailleurs, le tableau 2.4 ci-après présente les paramètres thermoélectriques de ces deux éléments à 300K. A noter que les valeurs données, notamment pour le pouvoir thermoélectrique [Nolas 01], dépendent fortement de la pureté des matériaux.

<i>Eléments</i>	σ ($S.m^{-1}$)	S ($\mu V.K^{-1}$)	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Bismuth	$0,867.10^6$	-70	5,2
Antimoine	$2,88.10^6$	40	22,1

TAB 2.4 – Conductivité électrique σ , pouvoir thermoélectrique S et conductivité thermique λ du bismuth et de l'antimoine à 300K.

1.2.2 - Transport thermoélectrique

A cause de leurs surfaces de Fermi assez petites, c'est-à-dire la présence d'une très faible densité d'électrons et de trous, le comportement semimétallique de ces deux matériaux a un impact important sur la structure de bande et sur les mécanismes de diffusion [Rowe 06] :

- contrairement aux métaux, le système de porteurs de charge est complètement dégénéré seulement aux basses températures. Quand la température monte, par exemple à 50K pour le bismuth, la distribution des porteurs devient partiellement dégénérée et la densité des porteurs varie avec la température. A titre de comparaison, pour les métaux, la température de dégénérescence est de l'ordre de quelques milliers de degrés Kelvin. En fait, pour les semimétaux, tous les paramètres de la structure de bande et de la surface de Fermi sont très sensibles à la température ;

- associé à ces petites surfaces de Fermi des semimétaux, la diffusion électrons - phonons est également faible, contribuant à des temps de relaxation inélastique importants et à de très grandes mobilités de porteurs. En effet, comme évoqué ci-dessus avec l'équation 2.1, nous obtenons la relation :

$$\mu_{Bi} > \mu_{Sb} > \mu_{As} \quad (\text{Eq.2.2})$$

Ces hautes mobilités sont dues à des interactions électrons - phonons inefficaces. En effet, une analyse rapide de l'équation 2.1 montre que des temps de relaxation élevés combinés avec des masses effectives faibles conduisent à de fortes valeurs de mobilités dans toutes les directions. Par ailleurs, comme le bismuth a un nombre égal d'électrons et de trous, il n'affiche pas un fort pouvoir thermoélectrique (PTE). Plus précisément, sa faible énergie de Fermi entraîne des PTEs partiels s_i importants, lorsqu'un seul type de porteur est considéré. Ainsi, si l'on utilise l'expression générale pour la diffusion du PTE pour un groupe de porteurs défini, i , donnée par la formule de Mott :

$$s_i = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon_{Fi}} \quad (\text{Eq.2.3})$$

où ϵ_{Fi} est l'énergie de Fermi, T la température absolue et σ la conductivité électrique. Dans son expression la plus simple, pour un gaz d'électron dégénéré où la diffusion électrons - phonons domine, l'équation 2.3 devient :

$$s_i = \pm \frac{1}{3} \pi^2 \left(\frac{k_B}{e} \right) \frac{k_B T}{\epsilon_{Fi}} \quad (\text{Eq.2.4})$$

Cette dernière équation montre bien que, pour un mécanisme de diffusion et une température donnés, la diffusion partielle du PTE dépend de l'amplitude de l'énergie de Fermi ou, en d'autres termes, de sa densité de porteurs. Plus l'énergie de Fermi est faible, plus la fraction relative des porteurs de charge concernés sera importante, et plus le PTE sera grand. C'est pourquoi, même s'il n'est pas élevé, les semimétaux ont des diffusions partielles de PTEs plus importantes que les métaux, mais aussi que :

$$S_{Bi} > S_{Sb} > S_{As} \quad (\text{Eq.2.5})$$

Lorsque la température augmente, le système électronique se dégénère partiellement et l'expression du PTE est plus compliquée que celle donnée par l'équation 2.4. Néanmoins, le comportement reste qualitativement le même. L'équation 2.4 concerne la contribution au PTE

d'un groupe de porteurs de charge donné et décrit le PTE partiel s_i de ce groupe. Mais lorsqu'il y a plus d'un seul type de porteurs, le PTE total est obtenu en considérant les différents groupes de porteurs i qui contribuent au PTE total S donné par :

$$S = \frac{\sum \sigma_i \times s_i}{\sum \sigma_i} \quad (\text{Eq.2.6})$$

Ainsi, dans le cas du bismuth ou de l'antimoine où deux types de porteurs sont présents, les électrons e et les trous lourds h , l'équation 2.6 s'exprime [Issi 67]:

$$S = \frac{\sigma_e \times s_e + \sigma_h \times s_h}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (\text{Eq.2.7})$$

Comme s_e et s_h sont de signe opposé, le PTE total, qui reste encore supérieur à celui des métaux (Eq.2.4), est réduit, ceci étant dû à l'annulation approximative des contributions des électrons et des trous. Il existe cependant des solutions pour remédier à cette situation, comme le dopage partiel ou total pour éliminer un type de porteur, l'alliage du matériau initial pour modifier sa structure de bande afin de créer un gap d'énergie plus petit, ou bien encore diminuer la taille de l'échantillon afin de réduire, de manière sélective, l'effet d'un seul type de porteur [Issi 66].

I.2.3 - Résistivité électrique

Pour les métaux isotropes ou semiconducteurs extrinsèques, où un seul type de porteurs est présent, la densité de porteurs n et la mobilité μ peuvent être déterminées expérimentalement en mesurant le coefficient Hall donné par :

$$R_H = \pm(e \times n)^{-1} \quad (\text{Eq.2.8})$$

et la résistivité électrique par :

$$\rho = (e \times n \times \mu)^{-1} \quad (\text{Eq.2.9})$$

Pour les semimétaux du groupe V, bien que le même type de relations soit encore applicable, l'anisotropie, aussi bien que la présence simultanée de deux types de porteurs, modifient les relations entre les coefficients mesurés et les paramètres électroniques. En effet, à cause de leur forte anisotropie, reflétée notamment par leur mobilité, nous pourrions penser que les deux composantes de la résistivité ρ_{\parallel} et ρ_{\perp} soient complètement différentes, et pourtant il n'en est rien [Issi 79]. Aux hautes températures, les deux composantes ne sont pas si différentes et, ce

qui est encore plus étonnant, elles s'égalisent aux basses températures. De ce fait, l'équation 2.9, étendue à un système de conduction à deux bandes, devient alors :

$$\rho = (e \times n(\mu_e + \mu_h))^{-1} \quad (\text{Eq.2.10})$$

où les indices e et h se réfèrent aux électrons et aux trous respectivement. Par ailleurs, il est intéressant d'exprimer la résistivité idéale ρ_i en fonction de la résistivité totale mesurée ρ et de la résistivité résiduelle ρ_r par :

$$\rho_i = \rho - \rho_r \quad (\text{Eq.2.11})$$

Dans le cas de l'antimoine, pour lequel la densité de porteurs est supposée être indépendante de la température jusqu'à 300K, il est admis que la variation en température de la conductivité électrique reflète celle des mobilités des porteurs.

De nombreuses études [Öktü 76] [Tanaka 68] [Bressler 72] ont été réalisées sur les composantes ρ_{\parallel} et ρ_{\perp} selon la température. L'influence de la température sur la résistivité varie continûment d'une échelle 1 à température ambiante, jusqu'à une échelle 2.5 à 77K. A partir des études menées aux très basses températures (1.9K) sur ρ_{\parallel} et ρ_{\perp} [Öktü 76], il n'est pas possible de dissocier ρ_i de ρ_r car les résistivités totales sont encore dépendantes de la température. Il est à noter cependant une variation de ρ_{\perp} en T^3 de 4.2 à 20K [Bansal 73], confirmant la variation trouvée par White un peu plus tôt en $T^{2.75}$ [White 58].

Pour le bismuth, des études réalisées de 77 à 300K ont montré que les résistivités ρ_{\parallel} et ρ_{\perp} variaient linéairement avec la température [Gallo 63] [Michenaud 72]. Mais ce comportement, qui peut être interprété comme un signe de conduction métallique, est totalement trompeur. En effet, tandis que pour les métaux seul le temps de relaxation τ varie avec la température, pour le bismuth, il n'y a pas que les densités de porteurs qui varient grandement avec la température, mais aussi leurs masses effectives.

Ainsi, l'influence de la température sur la mobilité dépendra de ces deux paramètres, comme le montrait effectivement l'équation 2.1.

Aux basses températures, une variation en T^2 a tout d'abord été remarquée pour les matériaux polycristallins [White 58], tendance qui a, par la suite, était confirmée [Bhagat 67] [Kukkonen 77].

Outre la dépendance en température, une autre observation nécessite d'être considérée concernant la résistivité électrique. Le faible nombre relatif de porteurs libres dans les semimétaux de groupe V laisse supposer une faible conductivité électrique. Pour le bismuth, par exemple, à température ambiante, n est plus petit d'au moins quatre ordres de grandeur par rapport à des métaux typiques (voir figure 2.3). En revanche, la conductivité électrique ne l'est que de deux ordres de grandeur. Ceci est dû aux très fortes mobilités des porteurs chez les semimétaux de groupe V par rapport aux métaux. En effet, en considérant l'équation 2.1 et le tableau 2.3, nous constatons que les très faibles masses effectives entraînent logiquement des mobilités élevées dans toutes les directions. De plus, les temps de relaxation des porteurs de charge étant relativement plus importants chez les semimétaux que chez les métaux, la mobilité est donc plus importante.

I.2.4 - Conductivité thermique

Comme rappelé au chapitre précédent, la conductivité thermique est la somme de deux contributions, celle de la conductivité thermique électronique λ_e et celle de la conductivité thermique du réseau λ_l , selon l'équation :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_l \quad (\text{Eq.2.12})$$

En général, la conductivité thermique électronique domine aux très basses températures, jusqu'à la température ambiante. Par exemple, dans l'intervalle de température 1K à 300K, la contribution du réseau est significative particulièrement vers 3K pour le bismuth et vers 8K pour l'antimoine [Uher 91]. De plus, la contribution électronique est d'autant plus importante dans l'antimoine que dans le bismuth, car elle reflète la densité des porteurs libres (plus importante chez l'antimoine que chez le bismuth, voir figure 2.3).

Le tableau 2.5 ci-dessous donne les valeurs des conductivités thermiques pour le bismuth [Völklein 86] et l'antimoine [Eucken 24].

<i>Eléments</i>	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	λ_e ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	λ_l ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Bismuth	5.2	3.3	1.9
Antimoine	22.1	16	6.1

TAB 2.5 – Conductivités thermiques du bismuth et de l'antimoine à 300K.

On notera qu'une méthode pour séparer les contributions électroniques et du réseau de la conductivité thermique, par exemple pour le bismuth, est d'utiliser un fort champ magnétique [Uher 74].

De plus, les conductivités thermiques de réseau de ces deux matériaux augmentent avec l'épaisseur des couches minces (par exemple, à 80K, $\lambda_l(\text{Bi})$ augmente de 1.9 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour une épaisseur de 30 nm à 8 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour une épaisseur de 350 nm) [Völklein 97].

Enfin, une possibilité de diminuer la conductivité thermique, pour le bismuth par exemple, est de doper le matériau par ajout de Te ou Sn [Issi 76].

Une faible densité de porteurs, une grande mobilité et un libre parcours moyen important sont les caractéristiques clés du bismuth. Avec une concentration de porteurs d'environ deux ordres de grandeurs plus élevée que le bismuth, l'antimoine voit sa contribution électronique λ_e plus importante (comme expliqué au paragraphe III.1 et figure 1.6 du chapitre 1) et donc, en même temps, une réduction de la contribution de la conductivité thermique du réseau via la diffusion phonon - porteurs de charge.

II - Dispositif expérimental et caractérisations des matériaux

Cette partie présente l'approche technologique utilisée en vue de l'élaboration de dispositifs thermoélectriques à base de bismuth et d'antimoine. La technologie choisie en couches minces sera explicitée, ainsi que les caractérisations structurales, électriques et thermiques des matériaux.

II.1 - Présentation du dispositif expérimental

Dans la littérature, les couches minces de bismuth et d'antimoine sont généralement obtenues par évaporation thermique [Weber 38] [Echols 02] (pour Bi) [Mojejko 76] [Paprocki 76] [Kumar 89] (pour Sb) ou méthode de dépôt assimilée comme le dépôt jet agrégat ionisé (ICBD : Ionized Cluster Beam Deposition) [Nagao 99]. Pour le développement de nos modules, les couches minces de Bi et de Sb seront élaborées par pulvérisation cathodique : ce choix sera explicité au paragraphe II.2.2.

II.1.1 - Le principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un dépôt physique en phase vapeur ou PVD (Physical Vapor Deposition).

Le matériau à déposer, appelé matériau cible, est introduit dans l'enceinte à vide sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles du substrat à recouvrir.

Cette cible est fixée sur une électrode refroidie, appelée la cathode, que l'on porte à une tension négative. Une deuxième électrode, appelée l'anode, est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Dans de nombreux cas, l'anode sert de porte-substrat et est généralement maintenue à la masse.

Une représentation schématique d'une enceinte de pulvérisation cathodique et de son mode de fonctionnement est donnée en figure 2.4.

L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer. Il se produit une espèce de sablage à l'échelle atomique. Les atomes du matériau vont se voir attribuer une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident attiré par la cible.

Ce mécanisme entraîne trois caractéristiques importantes :

- le processus étant purement mécanique, la source de dépôt reste froide, il est donc possible de la monter dans toutes les positions ou lui donner une forme adaptée à celle du substrat. Mais dans la pratique, la cible s'échauffe du fait du bombardement ionique. Il est donc nécessaire de la refroidir car une forte proportion de l'énergie des ions se transforme en chaleur.

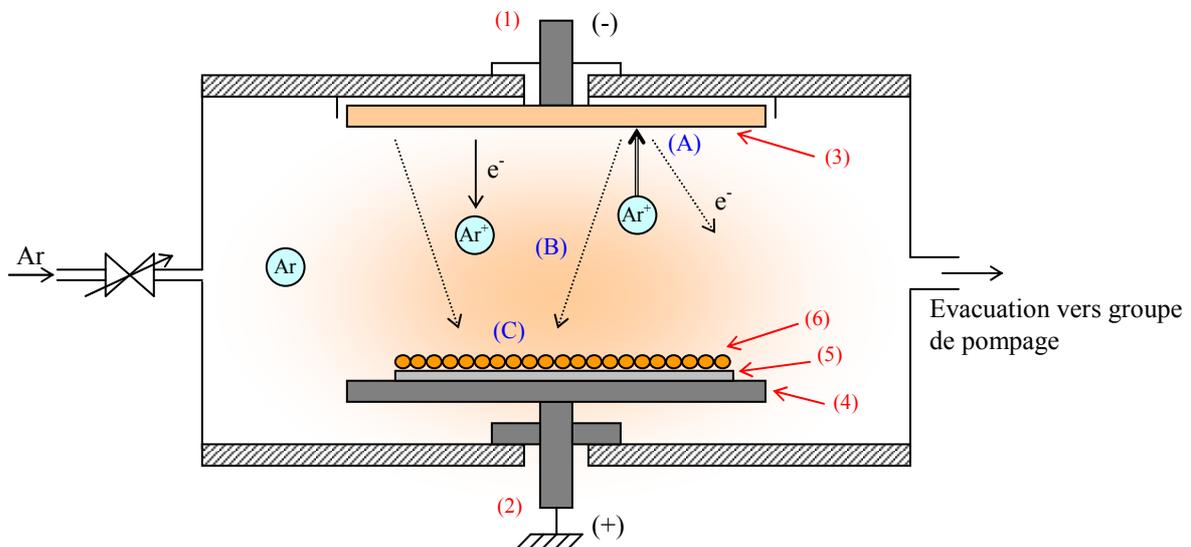
- le caractère mécanique du processus d'éjection fait qu'un matériau cible composé de plusieurs éléments se pulvérise aussi bien qu'un corps simple.

- l'énergie des particules pulvérisées est en moyenne de 1 à 10 eV, ce qui correspond à des températures d'évaporation supérieures à 10000K.

Une quantité non négligeable d'atomes est expulsée avec des énergies supérieures à 10 eV. Ils sont donc capables de pulvériser le substrat ou la couche pendant le dépôt. Cette propriété donne aux couches une meilleure adhérence au substrat que les couches vaporisées. Il est précisé les trois étapes majeures de la réalisation du film mince représentées sur la figure ci-dessus :

- (A) : la production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- (B) : le transport de ces espèces vers le substrat
- (C) : la condensation sur ce même substrat, soit directement, soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat, de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur toute la surface. Les « clusters » ainsi formés, appelés également nucléi, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. S'ensuit alors l'étape de coalescence durant laquelle les îlots commencent à se regrouper pour finalement former un film mince.



- Légende :
- (1) : cathode (portée à une tension négative)
 - (2) : anode (généralement reliée à la masse)
 - (3) : matériau cible
 - (4) : porte-substrat
 - (5) : substrat
 - (6) : matériau pulvérisé déposé sous forme de couche mince sur le substrat

FIG 2.4 – Représentation schématique d'une enceinte de pulvérisation cathodique.

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

Le bâti de dépôt utilisé pour la réalisation des couches minces de bismuth et d'antimoine, ainsi que des métallisations (titane, or, platine...) est montré en figure 2.5.

Il s'agit d'un équipement Alcatel de type SCM 600-239.

Le système de pompage est composé d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe cryogénique, système permettant l'obtention d'un vide de l'ordre de 10^{-8} mbar.

Le générateur de pulvérisation est un générateur RF (Radio-Fréquence à la fréquence de 13.56 MHz) de type Alcatel ARF300, délivrant une puissance maximale de 300W.



FIG 2.5 – Enceinte de dépôt par pulvérisation cathodique.

Cette enceinte permet de contenir trois cibles simultanément. Dans notre étude, les cibles de bismuth et d'antimoine seront utilisées comme matériaux thermoélectriques, et les cibles de titane, or et platine seront utilisées comme métaux en tant que connecteurs des matériaux thermoélectriques.

La dimension des cibles est de 150 mm de diamètre. Utilisées sur des substrats de 100 mm de diamètre, cette dimension, supérieure, permet de minimiser les effets de bord apparaissant sur les substrats lors de dépôts, et ainsi d'optimiser l'homogénéité en épaisseur de ces derniers.

Enfin, la température lors d'un dépôt pouvant dépasser les 420K, un système de refroidissement par eau du porte-substrat et des cibles permet d'éviter toute surchauffe.

II.2 - Caractérisations des matériaux

Avant l'intégration des matériaux dans des dispositifs (paragraphe III), il est important de maîtriser leur croissance et de connaître leurs propriétés (électriques, thermiques, cristallographiques...).

Cette partie présente donc les différentes caractérisations des couches minces de bismuth et d'antimoine réalisées par pulvérisation cathodique.

II.2.1 - Taux de croissance

Tous les dépôts ont été réalisés à une pression de 1.2 Pa, qui est la pression de dépôt optimisée pour le bâti utilisé.

La figure 2.6 ci-dessous représente la vitesse de croissance du bismuth et de l'antimoine en fonction de la puissance RF appliquée.

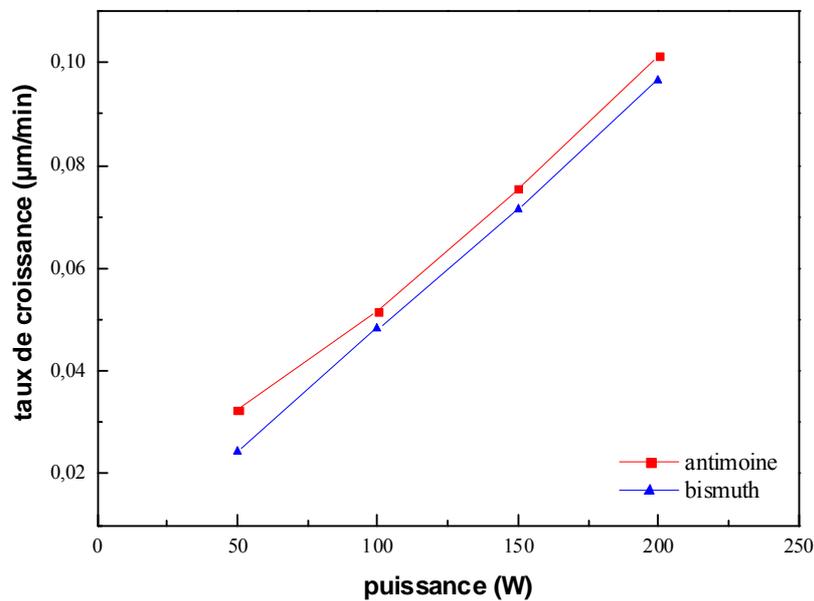


FIG 2.6 – Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance appliquée.

Un premier constat concerne la linéarité des vitesses de dépôt pour les deux matériaux. Ce paramètre est important pour le calibrage du procédé. En effet, il est nécessaire d'obtenir une vitesse de dépôt proportionnelle à la puissance RF appliquée afin de s'assurer de la quantité de particules du matériau pulvérisé.

Il est à noter, par ailleurs, que les taux de croissance des deux matériaux sont relativement très proches et rapides, jusqu'à $100 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ à 200W. Néanmoins, les dépôts de ces deux matériaux s'effectueront à 50W : en effet, au-delà de cette puissance, la température au niveau du substrat devient trop élevée ($T_{\text{sub}} > 380\text{K}$) et les résines utilisées pour les étapes de photolithographie (pour la réalisation des dispositifs) durcissent trop, empêchant leur retrait lors des étapes de lift-off.

Enfin, toujours dans l'optique de la réalisation des dispositifs, des sous-couches d'accroche seront utilisées sous les couches de bismuth et d'antimoine. Ces sous-couches sont en fait des « flashes » de dépôts métalliques (d'épaisseur $\approx 1 \text{ nm}$) facilitant l'adhérence de ces deux semimétaux sur les substrats utilisés, et assurant l'obtention de contacts ohmiques après traitement thermique final (voir paragraphe III.1.1). Ainsi, un flash de titane sera fait avant chaque dépôt de bismuth, et un flash d'or sera fait avant chaque dépôt d'antimoine. Il sera montré au paragraphe II.2.3 que ces sous-couches n'influent en rien sur la structure cristallographique de ces deux matériaux.

II.2.2 - Résistivité électrique : influence du traitement thermique

Il est bien connu que la résistivité électrique de couches minces métalliques dépend de leur épaisseur [Pariset 82]. Quand ce paramètre est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des porteurs de charge, la résistivité croît lorsque l'épaisseur diminue ; ce comportement est connu sous le nom d'effet dimensionnel classique.

Il a été interprété dans un modèle d'électrons libres développé par Fuchs-Sondheimer [Sondheimer 52] par l'interaction des porteurs de charges avec les surfaces sans changement de la structure électronique lorsque l'épaisseur de la couche varie. En revanche, si l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de Fermi, une variation additionnelle de la résistivité est prévue en raison de la modification des caractéristiques de la structure électronique. C'est l'effet de taille quantique dont les bases théoriques ont été données par Sandomirski [Sandomirski 67].

La mesure de la résistivité électrique se fait par mesure quatre pointes. Cette technique est présentée en annexe 3.

Différents essais ont été effectués dans des conditions de dépôts différentes.

Les valeurs de résistivité électrique, ainsi que ces conditions, sont présentées dans le tableau 2.6 ci-dessous.

Références	Matériaux	Temps (min)	Puissance (W)	Épaisseur (μm)	Résistivité ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
A2/07/186	Bi	15	200	1.45	1522
A2/07/187	Bi	25	150	1.79	1575
A2/07/188	Bi	30	100	1.45	1609
A2/07/174	Bi	20.5	50	0.5	1700
A2/07/171	Bi	14	50	0.34	1632
A2/07/207	Sb	15	200	1.52	1073
A2/07/206	Sb	20	150	1.51	1024
A2/07/060	Sb	8.67	100	0.29	1203
A2/07/058	Sb	60	100	2.1	1012
A2/07/061	Sb	14.5	100	0.5	1156
A2/07/205	Sb	25	100	0.97	1067
A2/07/204	Sb	30	50	1.29	1167

TAB 2.6 – Mesure des résistivités des deux semimétaux pour différentes conditions de dépôt.

Les valeurs indiquées dans ce tableau donne une résistivité moyenne d'environ 1600 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour le bismuth et de 1100 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour l'antimoine. Ces valeurs sont nettement supérieures aux valeurs théoriques du matériau bulk correspondant ($\rho_{\text{Bi}} = 130 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ et $\rho_{\text{Sb}} = 40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$).

Ceci est dû à la méthode de dépôt utilisée : en effet, il est connu que le bismuth se dépose sous forme de couches granuleuses, ce qui augmente la résistivité électrique [Beutler 88] [Yang 99]. Il est nécessaire d'obtenir des couches homogènes en épaisseur et en taille de grains les meilleures possibles et donc de réduire la taille de ces grains. C'est par ailleurs l'une des raisons du choix de la pulvérisation cathodique par rapport aux dépôts par évaporation, ce dernier fournissant des couches de moins bonne uniformité avec des tailles de grains plus importantes.

Néanmoins, avec cette méthode de dépôt, la résistivité reste encore trop importante. En effet, comparativement aux dispositifs en Bi et Sb, présentés au paragraphe IV.2 du chapitre 1, Qu *et al.* ont obtenu des résistivités de 80 et 130 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ respectivement pour l'antimoine et le bismuth [Qu 01], soit environ un ordre de grandeur en dessous des nôtres. Ceci est peut-être dû, là aussi, à la méthode de dépôt utilisée, à savoir l'électrodéposition dans leur cas ; ou bien encore, au fait que nos matériaux, une fois déposés, s'oxydent rapidement à l'air, dégradant les propriétés électriques.

L'idée d'appliquer un traitement thermique aux couches afin de diminuer la taille des grains et donc la résistivité électrique a donc été testée.

Deux méthodes de recuit ont été appliquées : la première, conventionnelle, est celle du traitement thermique classique dans un four ; la deuxième, innovante, est celle du recuit par laser.

Dans le cas du bismuth, la température de fusion de ce matériau est de $T_f[\text{Bi}] = 271^\circ\text{C}$. Mais il faut tenir compte de la couche d'accroche en titane présente sous le matériau afin de ne pas appliquer une température de recuit trop importante et de créer des alliages binaires Ti-Bi.

Le diagramme de phase de cet alliage est donné en figure 2.8 ci-après.

Ce diagramme nous permet de constater qu'il ne se forme aucun eutectique entre ces deux matériaux en dessous de la température de fusion du bismuth. Le recuit par four a donc été réalisé à 530K pendant 8 heures.

De même, pour l'antimoine, sa température de fusion étant de $T_f[\text{Sb}] = 630^\circ\text{C}$, il faut tenir compte de son alliage avec sa couche d'accroche en or, selon le diagramme de phase de cet alliage binaire donné en figure 2.9. Mais contrairement à l'alliage Bi-Ti, nous remarquons qu'un eutectique entre l'or et l'antimoine se forme dès 360°C . Ainsi, le recuit pour ce matériau se fait à 630K pendant 8 heures.

Dans le cas du recuit par laser, l'appareil utilisé est un laser UV Excimer XeCl, de longueur d'onde 308 nm, de faisceau pulsé à 200 ns, permettant un traitement localisé à l'échelle microscopique, avec une puissance usuelle appliquée de 250W.

Ce type de recuit a déjà été utilisé, par ailleurs, pour la recristallisation du silicium lors de la fabrication d'écrans plats [Venturini 03].

La figure 2.7 ci-dessous présente des lignes de bismuth, de $5\mu\text{m}$ d'épaisseur, ayant subi ou non un traitement thermique, et si oui, comparant les deux méthodes de recuit.

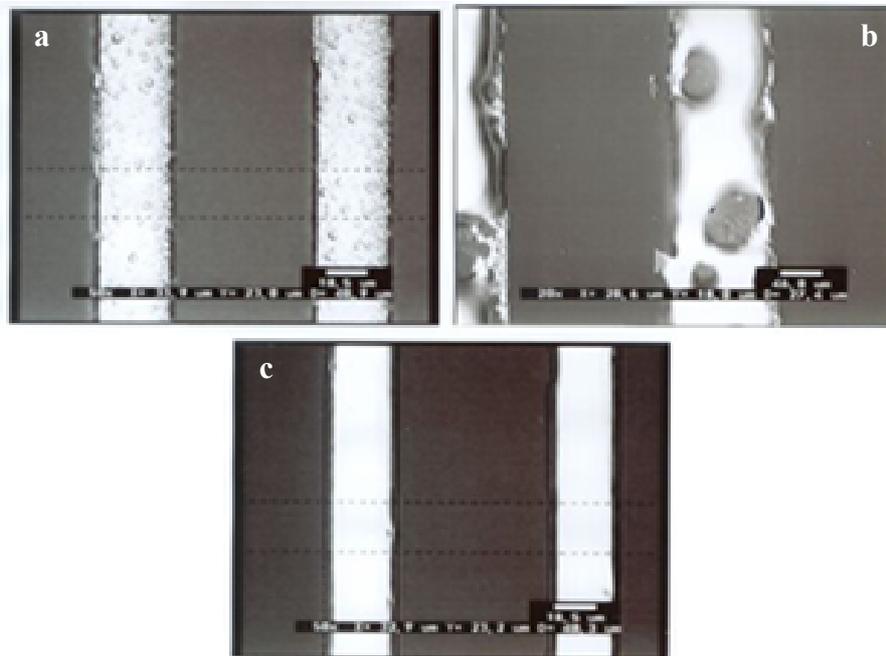


FIG 2.7 – Influence du recuit sur des lignes de bismuth : – a : pas de recuit – b : après recuit par four – c : après recuit par laser.

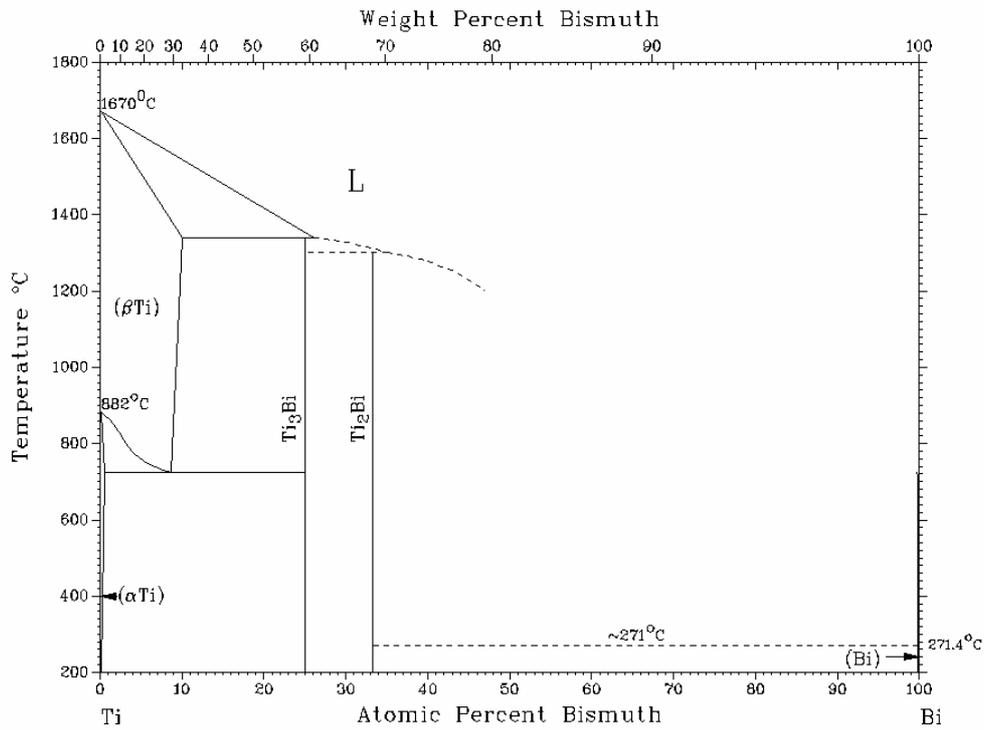


FIG 2.8 – Diagramme de phase de l'alliage binaire bismuth - titane.

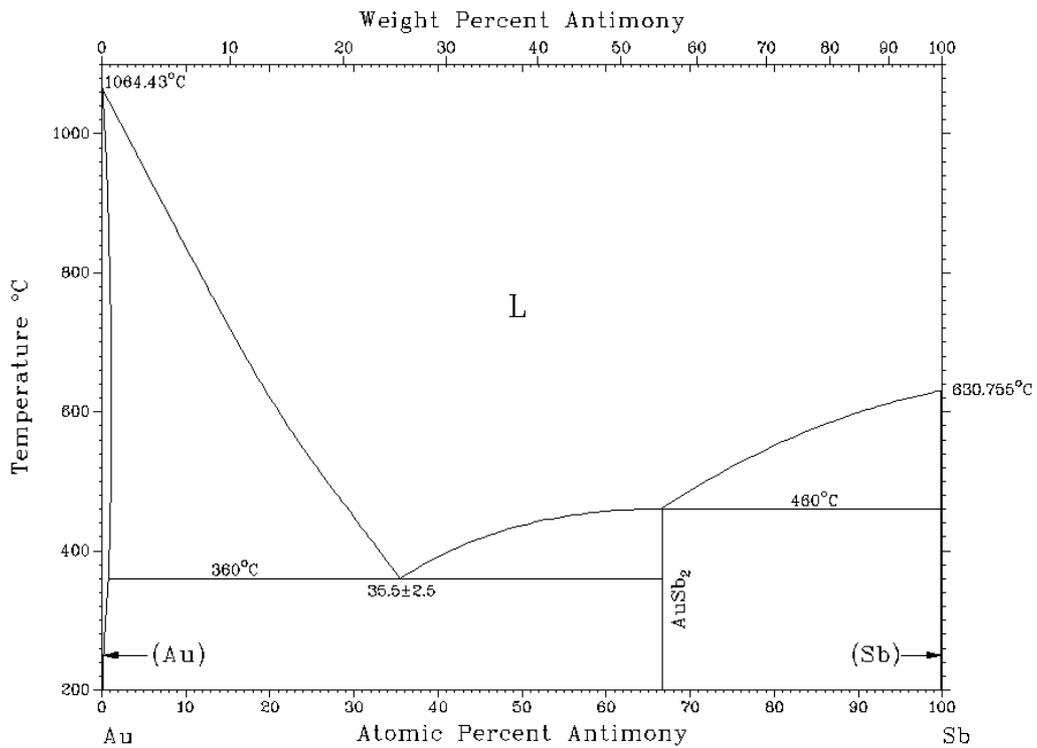


FIG 2.9 – Diagramme de phase de l'alliage binaire antimoine - or.

Sur ces images, nous remarquons effectivement, de manière visuelle, l'aspect granuleux en surface d'un dépôt de bismuth (image a). Après recuit par four, nous constatons que certaines parties des lignes commencent à fondre entraînant alors des discontinuités importantes (image b). En revanche, après recuit par laser, l'aspect granuleux semble avoir disparu et les lignes ont gardé une bonne uniformité (image c).

En outre, il sera traité, lors de l'étude cristallographique des matériaux, au paragraphe suivant, la possibilité de mesurer la taille des grains, afin de confirmer ces impressions optiques. Ainsi, toutes les remarques faites dans ce paragraphe sont d'ordre visuelles, interprétées uniquement à partir des images MEB présentées.

Il est par ailleurs intéressant de regarder plus en détails l'influence d'un recuit laser sur la ligne de bismuth. La figure 2.10 montre une image MEB (Microscopie Electronique à Balayage) représentant une ligne de bismuth dont une partie a été recuite par laser, et l'autre non. Sur cette image, il apparaît très nettement que les grains en surface ont disparu sous l'effet du recuit laser.

De plus, la figure 2.11 présente une coupe transverse d'une ligne de bismuth après un recuit laser. Cette absence surfacique de grains est confirmée et il est possible d'observer le caractère polycristallin du matériau.

Enfin, la figure 2.12 montre également l'influence du recuit par laser sur les lignes d'antimoine. Sur cette image, les deux matériaux sont présents et, comme pour la figure 2.10, une partie des lignes a subi un recuit laser et pas l'autre. Les lignes d'antimoine semblent visuellement inchangées suite à ce recuit.

Pourtant, l'étude de la résistivité de ces matériaux va montrer qu'il y a bien une influence du recuit sur ce paramètre.

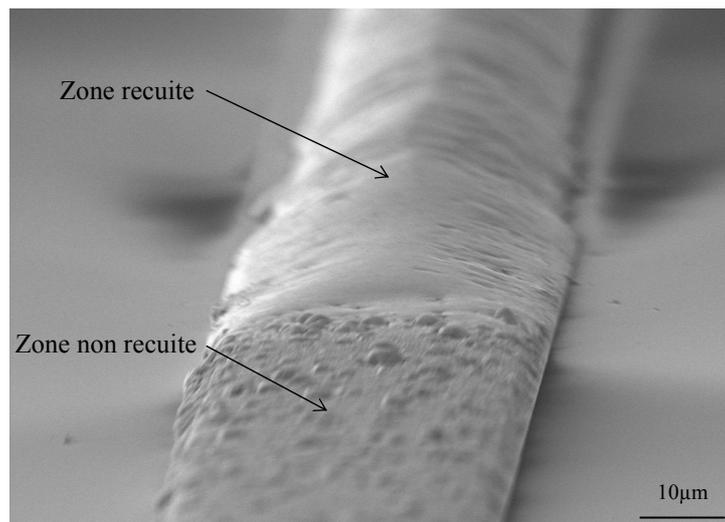


FIG 2.10 – Image MEB d'une ligne de bismuth dont une partie a subi un recuit laser.

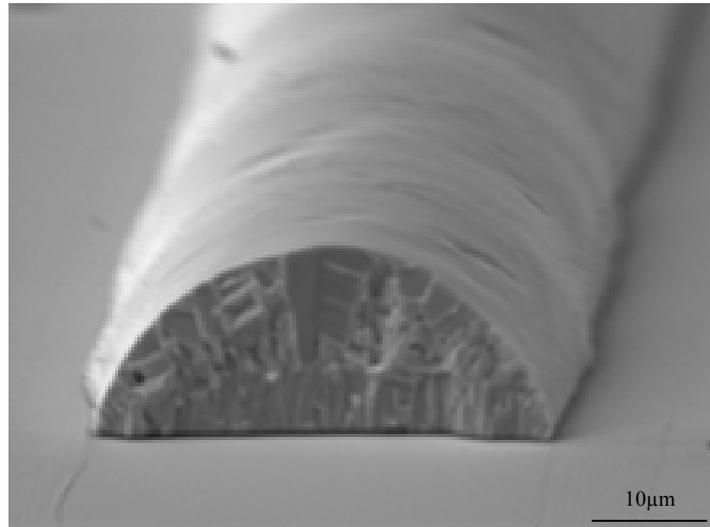


FIG 2.11 – Image MEB d’une coupe transverse d’une ligne de bismuth recuite par laser.

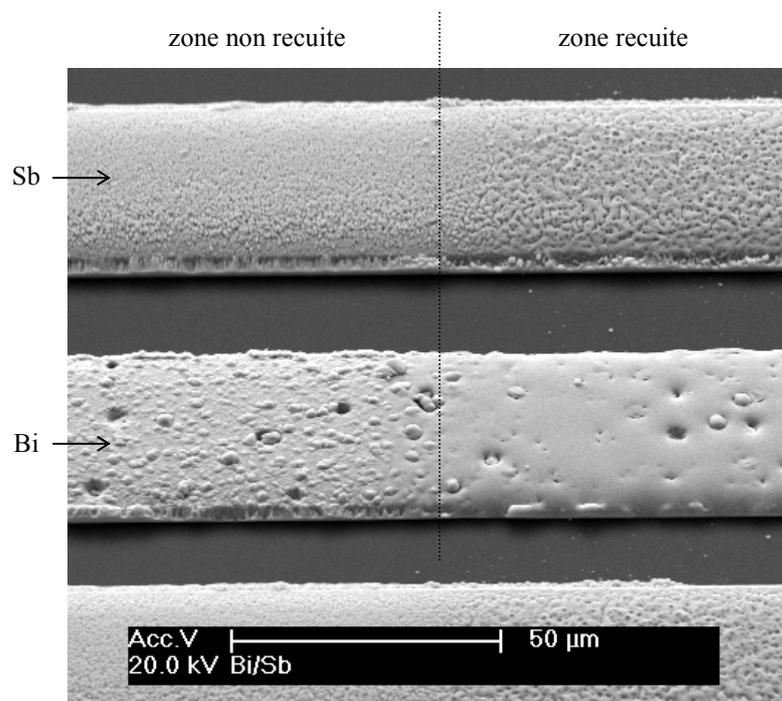


FIG 2.12 – Image MEB de lignes de bismuth et d’antimoine dont une partie seulement a subi un recuit laser.

Le recuit des couches est un point crucial dans l'optique du dispositif final. En effet, l'objectif étant d'avoir une résistivité électrique la plus faible possible, il est intéressant d'observer l'évolution de la résistivité électrique avant et après recuit, et selon la nature de ce dernier.

La figure 2.13 ci-après présente cette évolution. Concernant le bismuth (image a), l'impact du recuit sur la résistivité est très nette. Après le recuit par four, la résistivité décroît de 1600 à 900 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Elle descend même jusqu'à 800 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ après le recuit par laser. De même, pour l'antimoine, la résistivité décroît de 1100 à 825 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

La diminution de la résistivité par recuit a été observée auparavant [Pariset 82]. En revanche, sa diminution plus importante par recuit laser est très intéressante : tout d'abord, grâce à un gain sur les performances électriques : en effet, même si pour une ligne de bismuth, la diminution de la résistivité entre un recuit par four ou par laser n'est d'environ que de 6 %, lorsque plusieurs centaines de lignes sont mises en série, cette diminution n'en est que plus conséquente ; mais également, l'avantage d'une telle technique, par rapport à un traitement thermique classique, est que l'application du laser peut être très localisée, et que seules les zones souhaitées, jusqu'à des dimensions micrométriques, peuvent être traitées. Cette technique permet ainsi d'appliquer un recuit localisé sur un système complet, en évitant toute diffusion contaminatrice des matériaux.

II.2.3 - Structure cristallographique des matériaux

Il vient d'être montré l'importance du recuit des couches minces pour l'amélioration de la conductivité électrique, que ce soit par recuit laser ou par traitement thermique classique.

Néanmoins, il est nécessaire de vérifier l'impact de ces recuits sur la structure cristallographique des couches afin de savoir s'ils n'induisent aucune modification structurale. Ce point est crucial car, comme il a été expliqué dans le paragraphe I, c'est bien cette structure typique des semimétaux qui est responsable du recouvrement des bandes, entraînant une densité égale de trous et d'électrons.

Le contrôle des structures cristallographiques des couches minces de bismuth et d'antimoine a été réalisé par diffraction des rayons X. Cette technique est présentée en annexe 5.

La figure 2.14 ci-après présente les spectres obtenus pour chacun des deux matériaux, avec ou sans traitement thermique.

Ces spectres confirment bien une structure rhomboédrique pour tous les films de bismuth et d'antimoine. Tous les pics relevés sont identifiés par la base de données JCPDS de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Pour le bismuth, les paramètres de maille obtenus sont : $a = b = 0.4547 \text{ nm}$ et $c = 1.18616 \text{ nm}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

Pour l'antimoine, les paramètres de maille obtenus sont : $a = b = 0.4307 \text{ nm}$ et $c = 1.1273 \text{ nm}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

De plus, la comparaison des spectres pour un même matériau ne montre aucun changement dans sa structure cristallographique, qu'il y ait traitement thermique (par laser ou four) ou non.

Par ailleurs, il est à noter que ces spectres ne montrent aucun pic relatif à la présence des matériaux métalliques d'accroche comme le titane ou l'or, ce qui indique qu'aucun alliage Bi-Ti ou Sb-Au ne s'est formé durant les recuits.

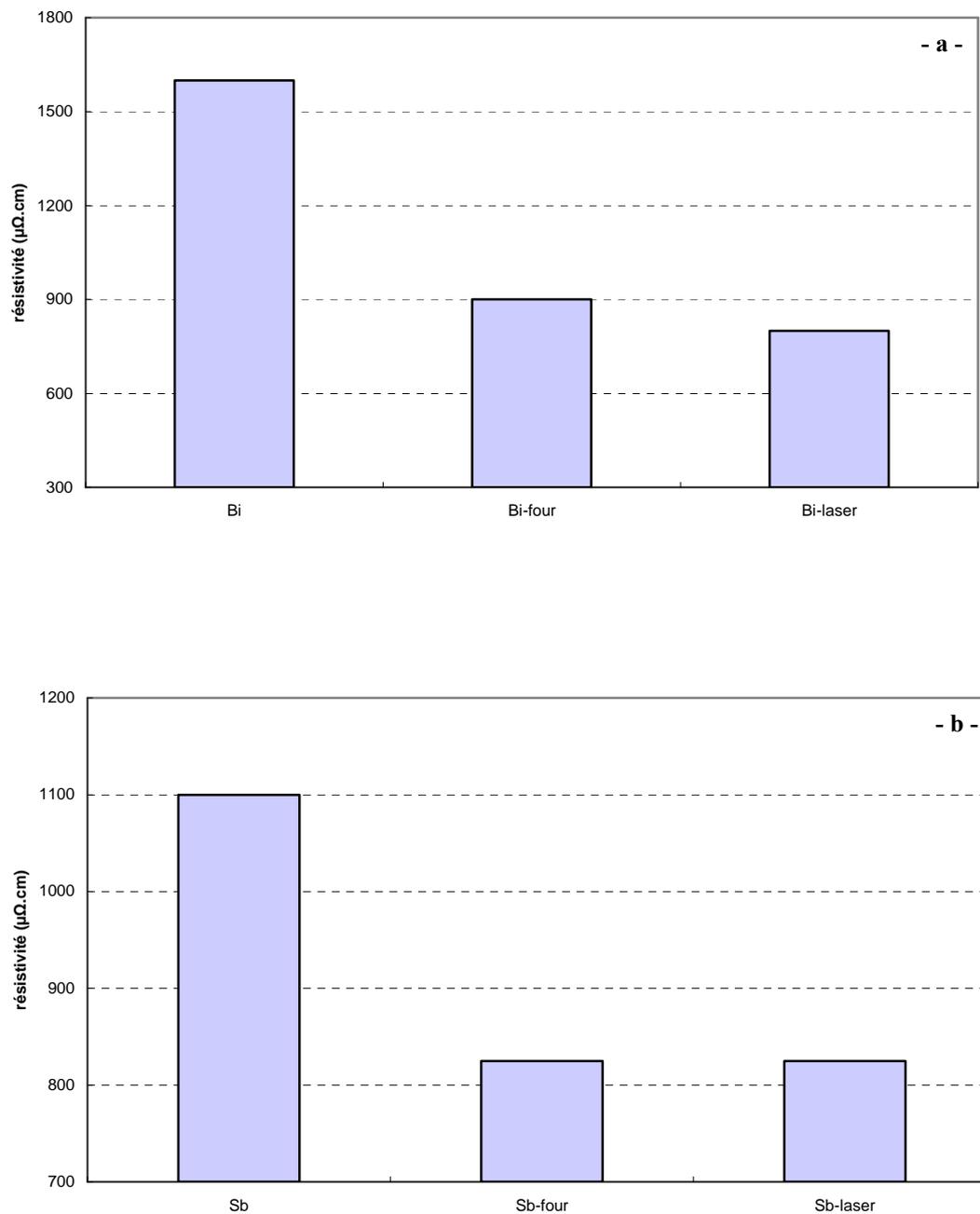


FIG 2.13 – Influence du recuit et de la nature de celui-ci (par four ou laser) sur la résistivité électrique pour : - a : des couches minces de bismuth
- b : des couches minces d'antimoine

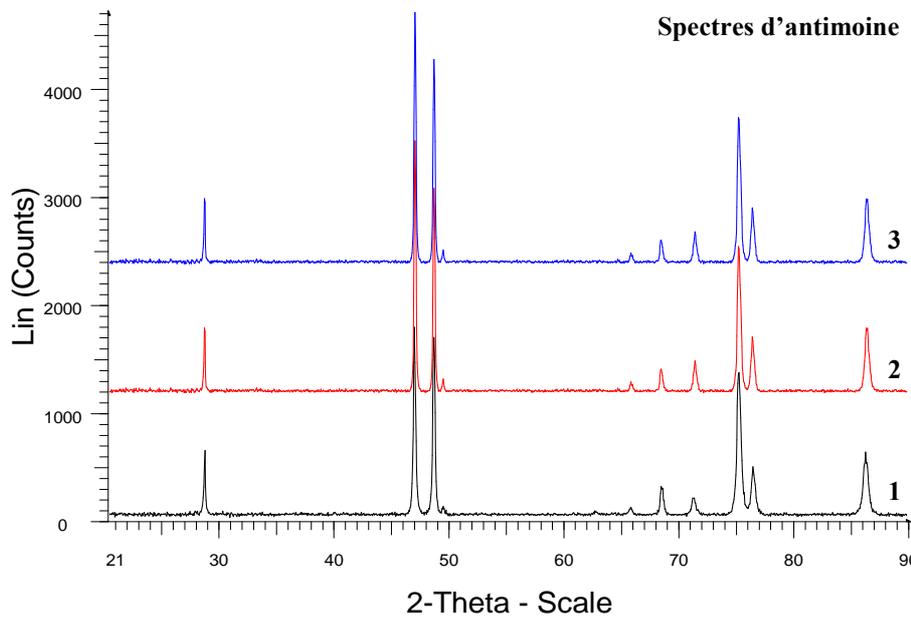
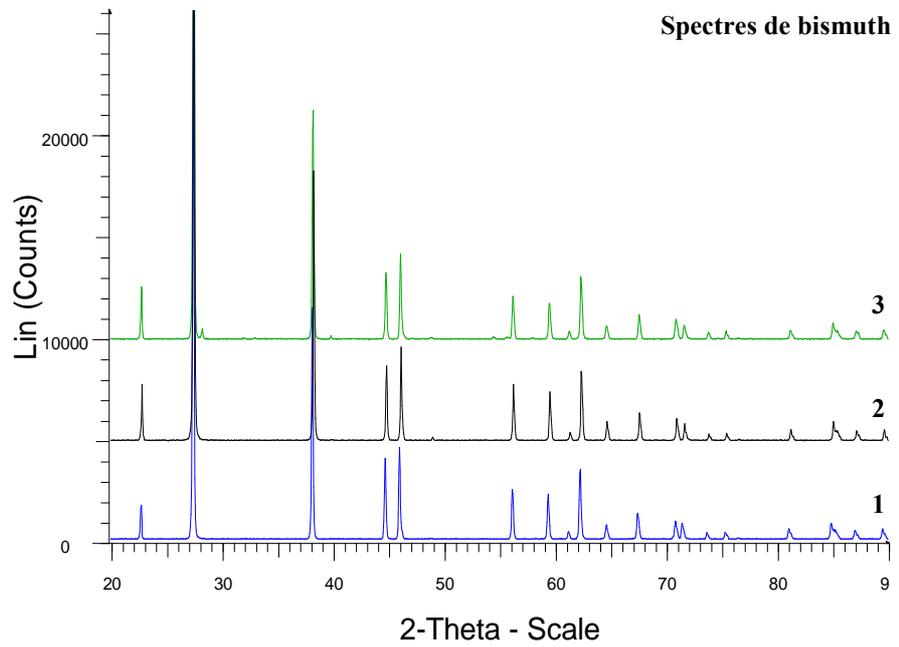


FIG 2.14 – Spectres obtenus par diffraction de rayons X pour les films de bismuth et d'antimoine : - 1 : sans recuit
- 2 : après recuit par laser
- 3 : après recuit par four à 530K pendant 8 heures pour Bi et 630K pendant 8 heures pour Sb).

Enfin, comme il a été mentionné au paragraphe précédent, la technique de diffraction X permet, dans certains cas, de calculer la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur des pics présents sur les spectres.

Pour cela, la formule de Scherrer, ou relation de Laue-Scherrer, est utilisée. Cette relation relie la largeur des pics de diffraction, ou des anneaux de Debye-Scherrer, à la taille des cristallites, selon l'expression :

$$D = \frac{0.9 \times \Lambda}{\sqrt{(\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{instr}}^2)} \times \cos \theta} \quad (\text{Eq.2.13})$$

avec D la largeur du pic à mi-hauteur, Λ la longueur d'onde de l'onde incidente, θ la moitié de la déviation de l'onde (la moitié de la position du pic sur le diagramme) et β la taille du cristallite. Le coefficient 0.9 est un facteur correctif, utilisé car nous considérons la largeur à mi-hauteur et non la largeur intégrale du pic. Enfin, il faut soustraire à β_{exp} (mesure de la taille du cristallite sur le spectre) la largeur β_{instr} due aux défauts de l'optique instrumentale, afin d'obtenir la taille β_{mat} réelle du cristallite du matériau.

Selon l'expression de l'équation 2.13, il est nécessaire d'avoir une largeur β_{exp} supérieure à β_{instr} , et donc d'avoir des pics les plus larges possibles. Une simulation par logiciel indique que seules les tailles de grains inférieure à 200 nm sont ainsi mesurables.

En l'occurrence, la largeur à mi-hauteur des pics des spectres présentés à la figure 2.14 est inférieure à β_{instr} , ce qui ne nous permet pas de déduire la taille des cristallites de manière précise : nous pouvons seulement affirmer que les dimensions de ces cristallites sont assez grandes (au moins supérieures à 200 nm), ce qui au vue de l'image MEB présentée en figure 2.11 semble tout à fait possible.

II.2.4 - Conductivité thermique

Des mesures de conductivité thermique ont été réalisées à 300K sur les couches minces de bismuth et d'antimoine, par méthode 3ω (cette technique est présentée en annexe 7), avant et après recuit par laser. Pour le bismuth, les valeurs obtenues pour un échantillon épais de 300 nm sont une conductivité thermique de $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ avant recuit, augmentant à $3.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ après recuit laser. Les valeurs obtenues sont plus faibles que celles trouvées dans la littérature, à savoir $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un film de même épaisseur [Völklein 86] à 300K, peut être du à la méthode de dépôt utilisé, les épaisseurs étant trop importantes pour évoquer des effets quantiques. Il est à noter que la conductivité thermique augmente après recuit laser, ce qui peut s'expliquer par la diminution du nombre de grains, et donc de collisions des phonons avec ces grains (voir paragraphe IV.1.1.a du chapitre suivant). De même, pour l'antimoine, les valeurs obtenues pour un échantillon épais de 300 nm sont une conductivité thermique de $2.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ avant recuit, augmentant à $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ après recuit laser. Une fois de plus, les valeurs obtenues sont plus faibles que celles trouvées dans la littérature, à savoir $12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un film de même épaisseur [Völklein 97] à 300K, ou même $22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un échantillon polycristallin (épaisseur non donnée) [Eucken 24]. Les mêmes raisons que pour le Bi peuvent être évoquées.

III - Elaboration et caractéristiques des puces thermoélectriques

L'objectif est ici de récupérer de l'énergie en développant des systèmes miniatures pour l'alimentation de composants électroniques à faible consommation. Ainsi, plusieurs dispositifs, 2D [Savelli 06] ou 3D [Savelli 07], et de dimensionnements différents, ont été conçus. Leurs caractéristiques et leurs performances vont maintenant être présentées.

III.1 - Dispositifs 2D

III.1.1 - Description et réalisation du dispositif

Pour ce type de dispositifs, des substrats en verre (de 100 mm) ont été utilisés préférentiellement à des substrats en silicium, du fait de leurs basses conductivités thermiques. En effet, le transfert de chaleur s'effectuant dans le plan, il est indispensable de minimiser les pertes thermiques dues au substrat. Sur chaque substrat, 42 puces et 6 zones de tests ont été disposées. Les zones de tests servent à contrôler les résistivités électriques. Chacune des puces a une superficie de 1 cm².

La figure 2.15 ci-dessous donne une vue d'ensemble de ces puces. Chaque étape du procédé de fabrication a été optimisée (paragraphe II) : photolithographie, conditions de dépôts, étapes de recuit et connexions métalliques. Trois structures différentes de dispositifs ont été réalisées contenant différentes dimensions de micro-lignes et permettant d'inclure jusqu'à plus d'une centaine de jonctions n-p.

Les largeurs de lignes sont de 20, 30 ou 40 μm , espacées de 20 μm . Ces géométries sont obtenues par différentes étapes de photolithographie. La figure 2.17 représente schématiquement ces principales étapes.

Elles permettent d'obtenir 250 lignes (125 de bismuth et 125 d'antimoine alternées), soit 125 jonctions pour les puces 20x20, 208 lignes et 104 jonctions pour les puces 30x20, et enfin 166 lignes et 83 jonctions pour les puces 40x20.

Les lignes de bismuth et d'antimoine sont connectées électriquement en série en utilisant des jonctions métalliques en titane et en or, d'une épaisseur totale de 500 nm.

La figure 2.16 ci-dessous représente plus en détails ces lignes avec un agrandissement sur les connexions métalliques.

Enfin, il est à noter qu'une fois toutes les étapes technologiques réalisées, c'est-à-dire une fois le dispositif fini, une dernière étape de recuit est effectuée à 510K pendant 9 heures sous atmosphère Ar : ce traitement thermique final, ou *post-deposition annealing*, utilisé très couramment dans le monde de la microélectronique, sert à améliorer les interfaces entre les couches et à stabiliser électriquement le dispositif, notamment la résistivité électrique, par l'obtention de contacts ohmiques [Ikossi 02] [Meskinis 02].

Son influence sera justifiée, par ailleurs, au paragraphe suivant.

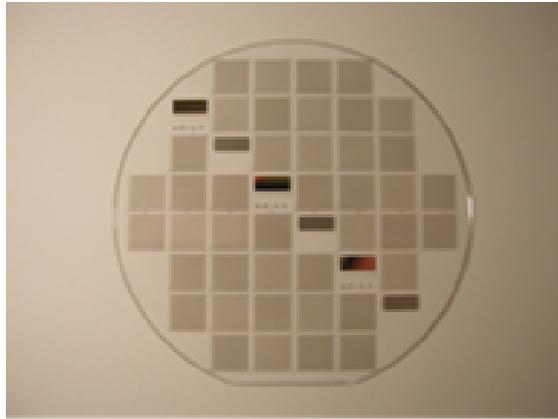


FIG 2.15 – Puces thermoélectriques à base de Bi et Sb réalisées sur substrat en verre par des technologies de la microélectronique.

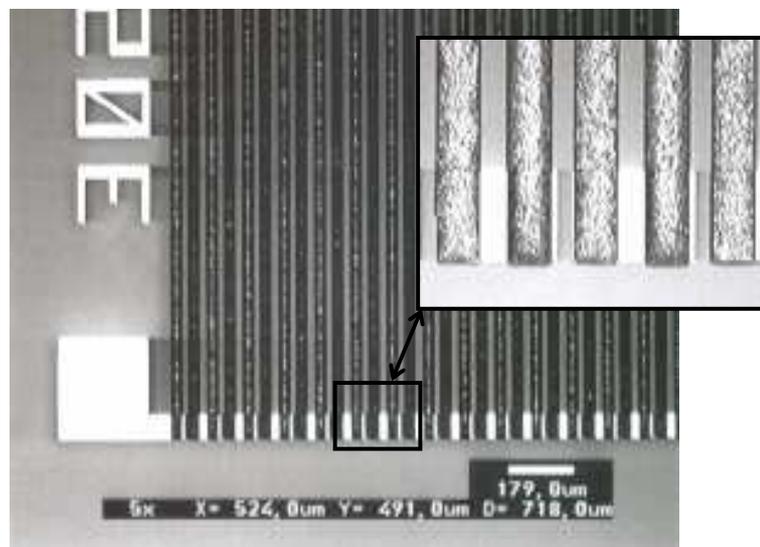


FIG 2.16 – Lignes de bismuth et d'antimoine reliées électriquement en série.

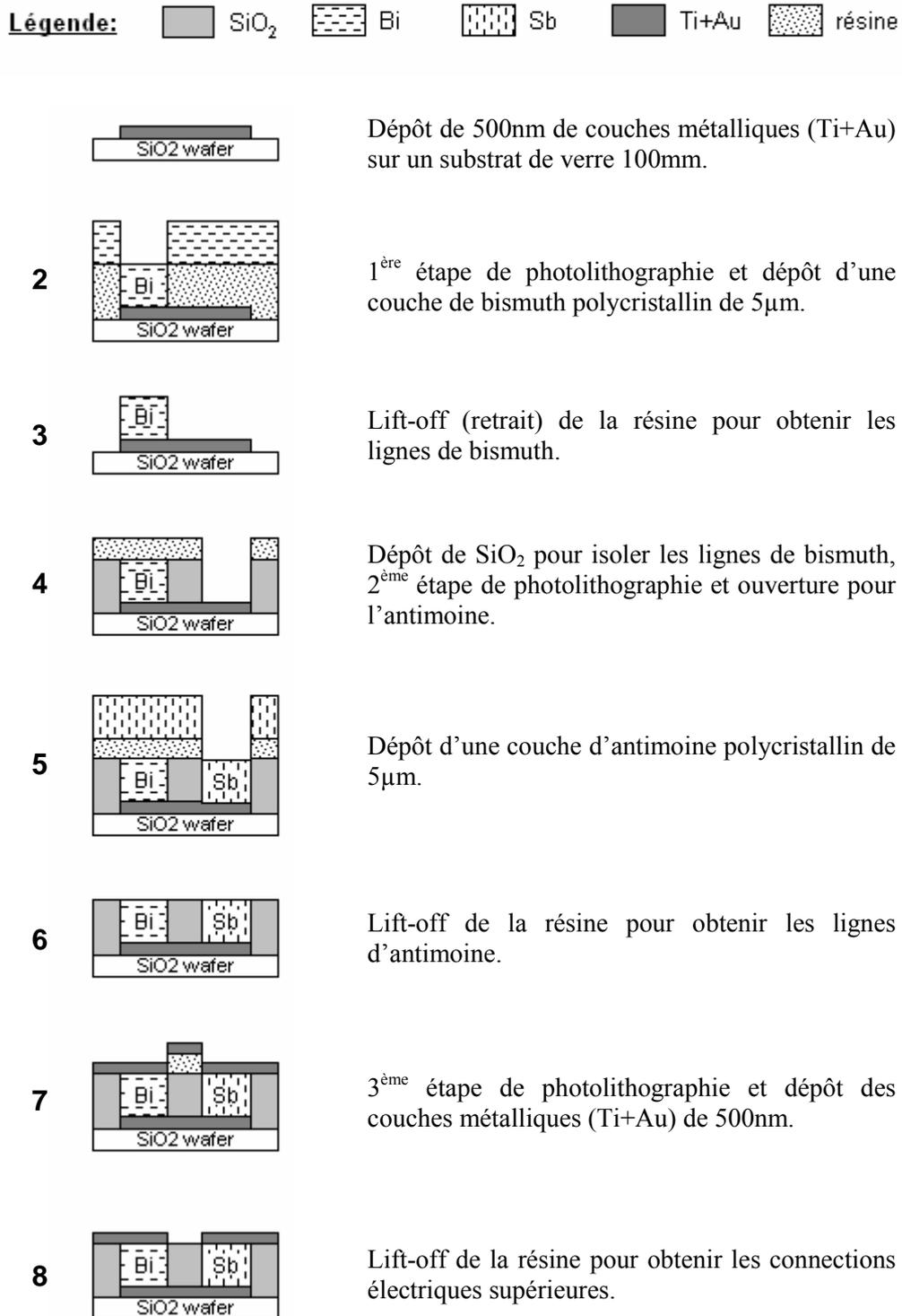


FIG 2.17 – Principales étapes de photolithographie pour la réalisation des dispositifs.

III.1.2 - Caractérisation électrique des dispositifs

Ces générateurs thermoélectriques sont caractérisés par leur tension Seebeck V_s et leur puissance électrique utile P_u , définies selon les équations suivantes :

$$P_u = \frac{V_s^2}{4R_g} \quad (\text{Eq.2.14})$$

$$V_s = N \times S_{np} \times \Delta T \quad (\text{Eq.2.15})$$

où S_{np} représente le coefficient Seebeck (ou pouvoir thermoélectrique) d'une jonction n-p pour une différence de température ΔT donnée, N le nombre de jonctions et R_g représente la résistance électrique interne du dispositif, définie par :

$$R_g = N \left(\rho_{Bi} \frac{L_{Bi}}{A_{Bi}} + \rho_{Sb} \frac{L_{Sb}}{A_{Sb}} + 2\rho_m \frac{L_m}{A_m} \right) \quad (\text{Eq.2.16})$$

$$R_g \approx N \left(\rho_{Bi} \frac{L_{Bi}}{A_{Bi}} + \rho_{Sb} \frac{L_{Sb}}{A_{Sb}} \right) \quad \text{avec } \rho_m \ll \rho_{Bi} \text{ et } \rho_{Sb} \quad (\text{Eq.2.17})$$

où ρ_i la résistivité électrique du matériau i , L représente la longueur de la ligne et A la surface de la section d'une ligne.

La résistance de contact entre les matériaux thermoélectriques et les connexions métalliques sont ici négligeables par rapport à la résistance totale interne des lignes (justifié par l'obtention de contacts ohmiques : cf. § II.2.1).

Les deux paragraphes suivants vont présenter l'influence des recuits et de la géométrie des lignes sur ces paramètres électriques.

- Influence des recuits sur les paramètres électriques

Comme le montre l'équation 2.15, V_s est directement proportionnel au nombre de jonctions, et augmente donc avec la densité de lignes présentes dans une puce. De même, les équations 2.14 et 2.17 montrent bien que la géométrie des lignes (et donc R_g) affecte directement la puissance électrique.

Il devient ainsi intéressant de comparer les différentes valeurs de R_g , d'une part en fonction des trois types de géométrie (c'est-à-dire 20x20, 30x20 et 40x20, définis au § III.1.1), et d'autre part en fonction des valeurs prises pour les résistivités électriques, soit :

- $R_{g\text{ ini}}$: valeur de la résistance interne d'une puce calculée en prenant pour résistivités les valeurs initiales sans recuit ;
- $R_{g\text{ las}}$: valeur de la résistance interne d'une puce calculée en prenant pour résistivités les valeurs mesurées après l'étape du recuit laser (cf. § II.2.2) ;
- $R_{g\text{ fin}}$: valeur de la résistance interne mesurée aux bornes de la puce une fois celle-ci finie (c'est-à-dire après le dernier recuit présenté au paragraphe précédent).

Le tableau 2.7 ci-dessous présente ces valeurs.

Paramètres	20x20	30x20	40x20
N	125	104	83
$R_{g\text{ ini}}$ (kΩ)	307.1	170.3	102
$R_{g\text{ las}}$ (kΩ)	184.7	102.4	61.3
$R_{g\text{ fin}}$ (kΩ)	82	63.8	31

TAB 2.7 – Comparaison des valeurs de R_g en utilisant des valeurs de résistivités prises à différentes étapes.

Un premier constat montre logiquement que les différentes valeurs de R_g diminuent en augmentant la largeur des lignes (et donc en diminuant le nombre de ces lignes).

De plus, les résultats démontrent bien l'importance des différentes étapes de recuit pour la réduction de la résistance interne.

Enfin, le dernier recuit de stabilisation permet une diminution assez conséquente de R_g de 55 % par rapport aux valeurs obtenues après recuit laser, comme le laissait présager la littérature (voir paragraphe III.1.1).

En considérant ces différentes valeurs de R_g , intéressons nous maintenant à l'évolution de la puissance électrique en fonction de la différence de température appliquée du dispositif, présentée en figure 2.18 ci-dessous.

A noter que le dispositif de caractérisation électrique des modules est présenté en annexe 2.

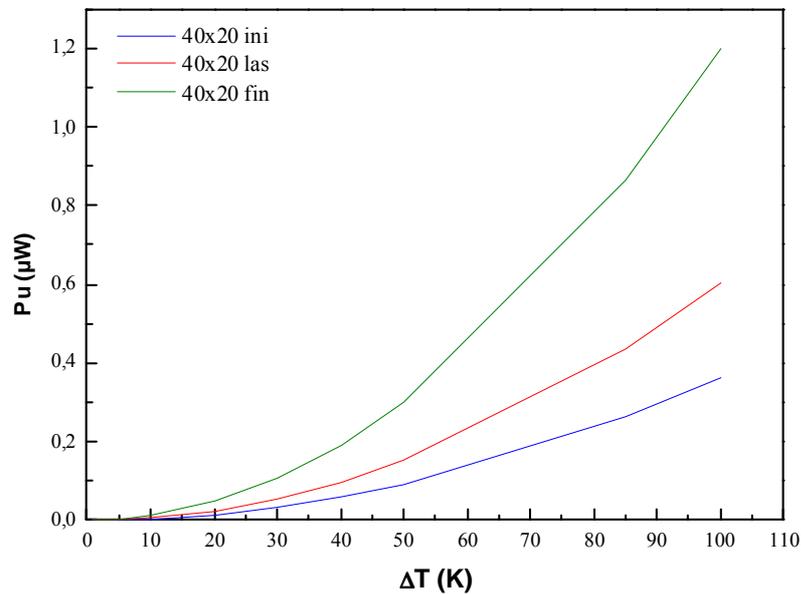


FIG 2.18 – Evolution de la puissance électrique P_u en fonction de ΔT et de R_g .

Le dispositif testé, et dont les mesures sont présentées sur cette figure, est celui composé de lignes larges de $40 \mu\text{m}$ et espacées de $20 \mu\text{m}$ entre elles. P_u est calculée par l'équation 2.14 et en y injectant les différentes valeurs de R_g calculées au tableau 2.7.

Cette figure permet là aussi de constater l'influence des différents recuits sur un paramètre, cette fois-ci, beaucoup plus concret, s'agissant de la puissance P_u récupérée en sortie par la puce. Nous remarquons donc, par exemple pour une différence de température de 100K , une augmentation de la puissance de 0.36 à $1.19 \mu\text{W}$, soit un gain en puissance de plus de 330% .

- Influence de la géométrie des lignes sur les paramètres électriques

Intéressons nous maintenant aux évolutions de la puissance électrique et de la tension Seebeck en fonction des différents dispositifs.

La figure 2.19 ci-après représente l'évolution de la tension Seebeck V_s mesurée en fonction de la différence de température, pour les trois types de géométrie de lignes.

Les courbes obtenues sont bien linéaires et proportionnelles à ΔT (équation 2.15). Les tensions les plus élevées sont obtenues pour le dispositif 20×20 , ce qui est logique car la tension est directement proportionnelle au nombre totale de jonctions (équation 2.15), le dispositif 20×20 étant celui en ayant le plus (soit 125 jonctions).

La figure 2.19 nous permet, par ailleurs, de remonter au pouvoir thermoélectrique apparent S_{app} des modules, soit :

- pour le module 20x20, $S_{app} = 43 \mu V.K^{-1}$ pour une jonction ;
- pour le module 30x20, $S_{app} = 49 \mu V.K^{-1}$ pour une jonction ;
- pour le module 40x20, $S_{app} = 46 \mu V.K^{-1}$ pour une jonction.

Soit une valeur moyenne de $46 \mu V.K^{-1}$ pour une jonction. Cette valeur est plus faible que celle théorique des matériaux bulk purs, à savoir $110 \mu V.K^{-1}$ pour une jonction (voir tableau 2.4). Ceci peut s'expliquer notamment par le fait qu'en couches minces, les matériaux sont plus sensibles aux impuretés et s'oxydent rapidement à l'air, dégradant leur performance électrique. C'est également le constat fait par Qu *et al.* lors de la mesure du pouvoir thermoélectrique de leur module, présenté au paragraphe IV.2. du chapitre 1, obtenant une valeur de $83 \mu V.K^{-1}$, également plus faible que celle théorique, sans pour autant en donner de raison [Qu 01]. Enfin, tout comme pour la mesure de la résistivité électrique, la méthode de dépôt utilisée peut également expliquer cette différence.

La figure 2.20 ci-après représente l'évolution de la puissance électrique P_u mesurée en fonction de la différence de température, pour les trois types de géométrie de lignes.

Les courbes obtenues sont en accord avec l'équation 2.14. Les puissances les plus élevées sont logiquement obtenues pour le dispositif 40x20 : en effet, la puissance est inversement proportionnelle à la résistance interne de la puce (équation 2.14), le dispositif 40x20 étant celui ayant la plus faible résistance (cf. tableau 2.7).

Par ailleurs, le maximum de puissance mesurée reste de $1.19 \mu W$ pour une différence de température ΔT égale à 100K.

Comme le montrent ces chiffres, ces dispositifs ne fournissent que de faibles puissances, principalement dues à leur résistance interne trop élevée. Néanmoins, ils témoignent d'une assez bonne sensibilité en tension, pouvant ainsi permettre de faire fonctionner en tension un petit oscillateur, par exemple.

Dans l'optique de développer des dispositifs plus performants, les résultats exposés précédemment nous conduisent aux deux remarques simples suivantes.

Tout d'abord, la géométrie choisie dans les dispositifs 2D implique, de par sa nature, une résistance interne beaucoup trop élevée pour prétendre à l'obtention d'une puissance plus forte. Ainsi, le paragraphe III.2 suivant traitera d'une étude de dimensionnement pour la géométrie de modules 2D, afin de prévoir l'optimisation des paramètres impliqués.

Par ailleurs, la mise en place du « process flow », la réalisation des différentes étapes technologiques et la résolution des différents problèmes rencontrés (choix de la résine, des masques pour la lithographie, développement du recuit laser...) nous permettent désormais de développer des dispositifs beaucoup plus petits, permettant ainsi d'augmenter le nombre de jonctions, et donc de récupérer davantage de tension, et donc de puissance, ce qui sera présenté au paragraphe III.3.

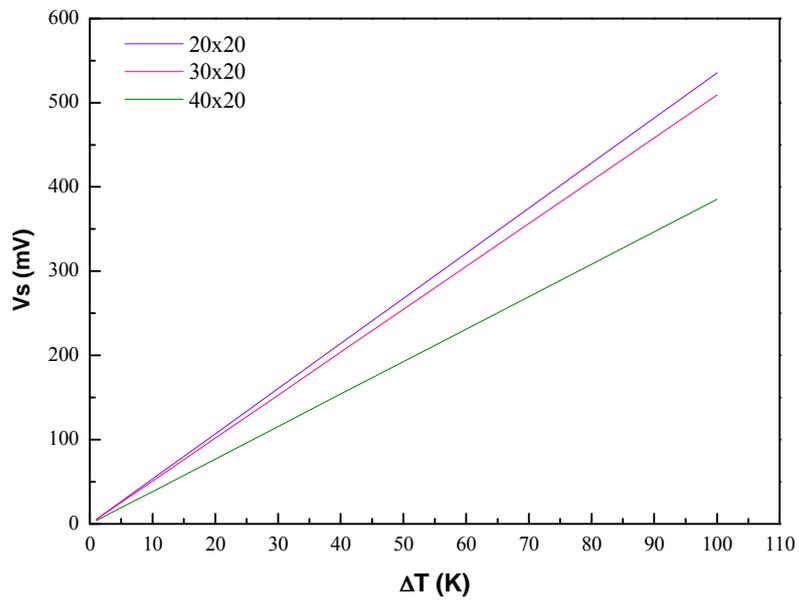


FIG 2.19 – Evolution de V_s en fonction de ΔT pour différentes géométries.

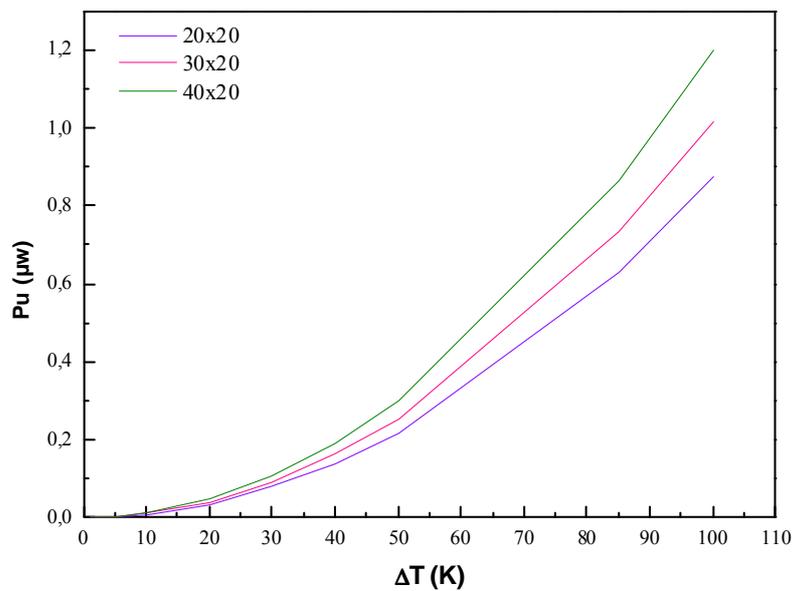


FIG 2.20 – Evolution de P_u en fonction de ΔT pour différentes géométries.

III.2 - Etude du dimensionnement dans les modules 2D

Ce paragraphe a pour objet principal l'étude du dimensionnement pour l'optimisation de la géométrie dans les modules thermoélectriques 2D présentés précédemment. En effet, l'un des besoins principal dans le « design » de ces modules est de déterminer la géométrie optimale, basée à la fois sur les propriétés des matériaux, sur les capacités et les limites technologiques, en prenant en compte les spécifications pour une application donnée.

Par ailleurs, cette étude essaiera de soulever une ambiguïté rencontrée fréquemment sur la façon de présenter les performances thermoélectriques d'un module en fonction de la différence de température appliquée, méthode souvent inadaptée pour des modules à base de couches minces et à faibles dimensions.

III.2.1 - Description de l'étude et définition des paramètres

L'étude va s'orienter autour de N jonctions n-p, chacune étant représentée schématiquement selon la figure 2.21.

La figure 2.21 définit également les différents paramètres et les différentes variables de cette étude. Par ailleurs, les paramètres des différents matériaux impliqués sont tels que :

- pour les matériaux TE n et p : $\lambda_{n,p}$ = conductivité thermique de n et p
 $\rho_{n,p}$ = résistivité électrique de n et p
 $S_{n,p}$ = pouvoir TE de n et p
 $A_{n,p}$ = surface définie par : $A_{n,p} = e_{n,p} \times l_{n,p}$
- pour le substrat : λ_{sub} = conductivité thermique du substrat
 ρ_{sub} = résistivité électrique du substrat
 A_{sub} = surface définie par : $A_{sub} = e_{sub} \times l_{sub}$
- pour les contacts métalliques : λ_c = conductivité thermique des contacts
 ρ_c = résistivité électrique des contacts
 e_c = épaisseur des contacts

Par ailleurs, nous allons poser les trois hypothèses suivantes :

- le substrat est électriquement isolant, soit $\rho_{sub} = 0$. Cette condition, plus qu'une hypothèse, est nécessaire afin d'éviter tout court-circuit dans la jonction ;
- la couche métallique recouvre chaque face des lignes n et p de la même épaisseur e_c ;
- les dimensions géométriques des matériaux n et p sont identiques, soit $L_n = L_p = L$, $e_n = e_p = e$, $l_n = l_p = l$ et donc $A_n = A_p = A$. Cette hypothèse est purement d'ordre technologique, la grande majorité des modules étant conçue de cette façon.

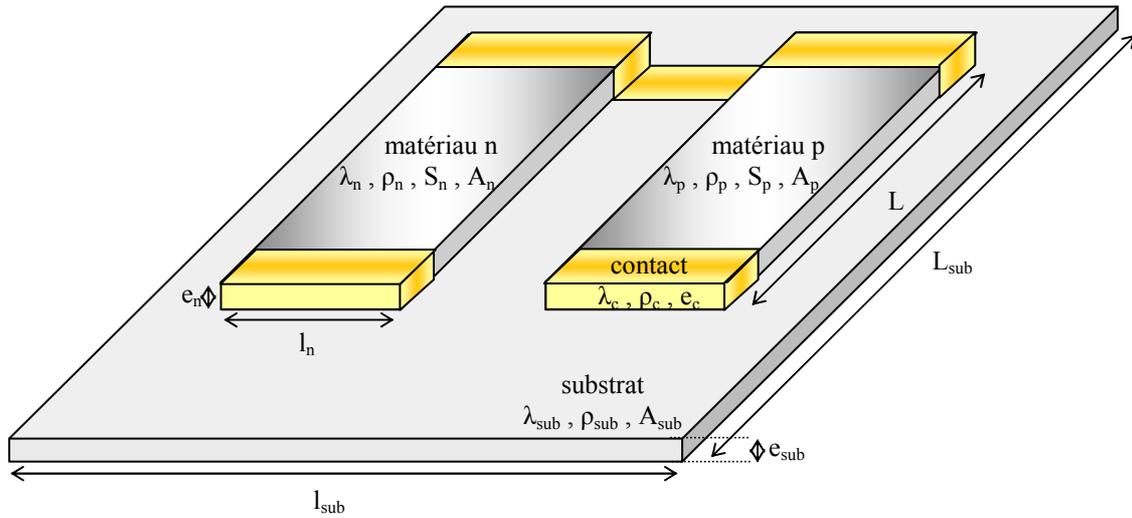


FIG 2.21 – Représentation schématique d'une jonction n-p et définition des paramètres.

Le paramètre clé pour tout module convertisseur en énergie, qu'il soit thermoélectrique ou pas, est son rendement. Comme il l'a été défini au chapitre 1 (paragraphe II.2), pour un module TE, l'expression de ce rendement est la suivante :

$$\Phi = \frac{W}{Q_H} \quad (\text{Eq.2.18})$$

avec W la puissance électrique délivrée et Q_H la puissance thermique absorbée du côté chaud. En outre, il a été montré (équation 1.11 du chapitre 1) que le maximum du rendement peut être défini en fonction du rendement de Carnot η_c et du rendement propre η_{th} au système TE :

$$\Phi = \eta_c \times \eta_{th} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \times \frac{\sqrt{1 + Z_C T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_C T_m} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (\text{Eq.2.19})$$

Nous allons reformuler l'équation 2.19 par l'expression :

$$\Phi = \frac{\Delta T}{T_H} \times f(Z_c T_m) \quad (\text{Eq.2.20})$$

L'équation 2.20 permet ainsi de faire intervenir le paramètre de différence de température ΔT et une fonction f propre au système TE.

En combinant ainsi les équations 2.18 et 2.20, il vient :

$$W = Q_H \times \frac{\Delta T}{T_H} \times f(Z_c T_m) \quad (\text{Eq.2.21})$$

Cette expression a l'avantage d'exprimer à la fois la composante électrique du système W , sa composante thermique Q_H , les propriétés intrinsèques aux matériaux qui le compose par $f(Z_c T_m)$ et l'environnement extérieur ΔT .

Nous allons maintenant exprimer ces différentes composantes en fonction des paramètres géométriques présentés en figure 2.21.

III.2.2 - Expression de la puissance électrique W

Nous négligerons, dans ce paragraphe, tous les effets provenant du substrat supposé isolant électrique. L'équation 1.7 du chapitre 1 exprime la puissance électrique idéale W_i en fonction de sa composante due à l'effet Seebeck W_s selon :

$$W_i = V_s \times I \quad (\text{Eq.2.22})$$

Dans cette équation, V_s et I représentent la tension de sortie et le courant du module, qui opérant avec N jonctions, peuvent s'exprimer sous la forme :

$$V_s = N \times (S_p - S_n) \times \Delta T \quad (\text{Eq.2.23})$$

et

$$I = \left(\frac{S_p - S_n}{\rho_p + \rho_n} \right) \times \frac{A}{L} \times \Delta T \quad (\text{Eq.2.24})$$

Dans ces expressions, les effets de contact sont négligés. Nous obtenons alors l'expression de la puissance électrique utile W_u dans le cas d'un module « idéal » :

$$W_u = \frac{1}{4} W_i = \frac{N}{4} \times \frac{(S_p - S_n)^2}{\rho_p + \rho_n} \times \frac{A}{L} \times \Delta T^2 \quad (\text{Eq.2.25})$$

Cette expression montre que la puissance électrique en sortie tend vers l'infini lorsque la longueur des lignes tend vers zéro. Dans un cas concret, cette limite ne peut bien sûr être accessible à cause des résistances électriques et thermiques finies provenant des couches de contact.

Ainsi, ces couches vont fournir à la fois des résistances électriques et thermiques de contact, intervenant sur les expressions de la tension V_S (équation 2.23) et du courant I (équation 2.24) selon :

$$V_S = N \times (S_p - S_n) \times \frac{(R_{th_p}^{-1} + R_{th_n}^{-1}) \times \Delta T}{(R_{th_p} + 2R_{th_c})^{-1} + (R_{th_n} + 2R_{th_c})^{-1}} \quad (\text{Eq.2.26})$$

$$I = \frac{V_S}{N} \times \frac{1}{(R_n + R_p + 2R_c)} \quad (\text{Eq.2.27})$$

En effet, dans ces deux dernières expressions, la contribution des résistances de contact intervient par les termes suivants :

- en introduisant, dans l'expression de la tension (équation 2.26), l'effet des résistances

$$\text{thermiques } R_{th_{n,p}} = \frac{L}{\lambda_{n,p} \times A} \text{ et } R_{th_c} = \frac{e_c}{\lambda_c \times A} ;$$

- en introduisant de plus, dans l'expression du courant (équation 2.27), les résistances

$$\text{électriques de contact } R_{n,p} = \frac{\rho_{n,p} \times L}{A} \text{ et } R_c = \frac{\rho_c \times e_c}{A} .$$

Dans un souci de clarté, nous définissons les trois termes $a = 2(\lambda_p + \lambda_n) / \lambda_c$, $b = 2\rho_c / (\rho_p + \rho_n)$, et la résistance électrique totale $R_t = \frac{(\rho_p + \rho_n)(L + b \times e_c)}{A}$ qui seront utilisés par la suite. En exprimant alors V_S et I explicitement, il s'en suit :

$$V_S = N \times \frac{(S_p - S_n)}{\left(\left(1 + \frac{\lambda_p}{\lambda_n} + a \times \frac{e_c}{L} \right)^{-1} + \left(1 + \frac{\lambda_n}{\lambda_p} + a \times \frac{e_c}{L} \right)^{-1} \right)^{-1}} \times \Delta T \quad (\text{Eq.2.28})$$

$$I = \frac{(S_p - S_n) \times \Delta T}{\left(\left(1 + \frac{\lambda_p}{\lambda_n} + a \times \frac{e_c}{L} \right)^{-1} + \left(1 + \frac{\lambda_n}{\lambda_p} + a \times \frac{e_c}{L} \right)^{-1} \right)^{-1}} \times \frac{1}{R_t} \quad (\text{Eq.2.29})$$

En utilisant les expressions complètes des équations 2.28 et 2.29, il est ainsi possible d'exprimer la puissance électrique utile W_u , lorsque le module opère à charge égale, en fonction des paramètres géométriques du module et des propriétés physiques des matériaux :

$$W_u = \frac{N}{4} \times \frac{(S_p - S_n)^2 \times \Delta T^2}{\left(\left(1 + \frac{\lambda_p}{\lambda_n} + a \times \frac{e_c}{L} \right)^{-1} + \left(1 + \frac{\lambda_n}{\lambda_p} + a \times \frac{e_c}{L} \right)^{-1} \right)^{-2}} \times \frac{1}{R_t} \quad (\text{Eq.2.30})$$

A titre de comparaison avec la littérature, si nous considérons des éléments TE ayant les mêmes pouvoirs thermoélectriques $S_p = |S_n| = S$, les mêmes résistivités $\rho_p = \rho_n = \rho$, et les mêmes conductivités thermiques $\lambda_p = \lambda_n = \lambda$, ces trois dernières équations se simplifient sous la forme :

$$V_s = \frac{2N \times S}{1 + a \times \frac{e_c}{L}} \times \Delta T \quad (\text{Eq.2.31})$$

et
$$I = \frac{S}{\left(1 + a \times \frac{e_c}{L} \right)} \times \frac{A}{\rho(L + b' \times e_c)} \times \Delta T \quad (\text{Eq.2.32})$$

soit
$$W_u = \frac{V_s \times I}{4} = \frac{N}{2} \times \frac{S^2 \times \Delta T^2}{\left(1 + a \times \frac{e_c}{L} \right)^2} \times \frac{A}{\rho(L + b' \times e_c)} \quad (\text{Eq.2.33})$$

avec $a' = 2\lambda / \lambda_c$ et $b' = 2\rho_c / \rho$.

On retrouve ainsi les expressions similaires à celles trouvées dans la littérature [Min 92] [Rowe 96].

Nous obtenons ainsi des expressions nettement plus précises, en tenant compte des effets de contact, à la fois thermiques et électriques.

Ces équations étant maintenant définies, nous allons, tout d'abord, les appliquer à nos modules élaborés au paragraphe précédent, afin de comparer les valeurs mesurées (à partir des figures 2.19 pour la tension et 2.20 pour la puissance) aux valeurs du modèle (équations 2.28 pour la tension et 2.30 pour la puissance), et donc afin de voir si ce modèle est bien adapté à nos dispositifs. Une fois ce modèle validé, nous étudierons plus en détails ces expressions afin de voir l'impact du dimensionnement sur les performances électriques.

Pour commencer, nous allons donc appliquer ce modèle à nos modules.

Les valeurs utilisées dans le modèle sont, d'une part pour les paramètres géométriques (N , e , l , A , L , e_c) celles définies au paragraphe III.1.1, d'autre part pour les paramètres physiques ($S_{n,p}$, $\rho_{n,p,c}$, $\lambda_{n,p,c}$) celles explicitées au paragraphe II.2. Le tableau 2.8 présente ainsi ces paramètres, de manière récapitulative.

Le tableau 2.9 présente comparativement les valeurs obtenues par le modèle et par la mesure, pour une différence de température $\Delta T = 100K$.

Tout d'abord, un premier constat démontre une correspondance parfaite des valeurs de tension, avec des valeurs modélisées identiques aux valeurs mesurées. Concernant les puissances, les valeurs mesurées sont très légèrement inférieures aux valeurs du modèle, avec un écart de l'ordre de 2 %.

Ainsi, le modèle développé semble bien adapté à nos modules.

Nous allons maintenant étudier un peu plus ces expressions de manière à voir l'impact du dimensionnement, et plus particulièrement l'effet de la longueur L des lignes et de leur surface A sur la tension, puis sur la puissance.

Ainsi la figure 2.22 représente l'évolution de la tension V_s en fonction de la longueur L des lignes pour nos trois modules, c'est-à-dire pour A fixé, en utilisant l'équation 2.28 du modèle. Les données rentrées pour cette équation sont celles du tableau 2.8, pour un ΔT de 100K.

On remarque que V_s augmente avec L jusqu'à une certaine longueur au-delà de laquelle la tension stagne à une valeur limite, vers $L = 10 \mu m$. Sur cette figure sont également placés nos points correspondant à nos modules, soit pour $L = 1 cm$. Nous y retrouvons bien les valeurs présentées au tableau 2.9.

De plus, la figure 2.23 représente l'évolution de la puissance W_u en fonction de la longueur des lignes n et p , pour différentes différences de température ΔT , en utilisant l'équation 2.30 du modèle.

Nous avons utilisé dans cette équation les paramètres présentés au tableau 2.8 en considérant le module 40x20.

Tout d'abord, nous remarquons que plus la différence de température est importante, plus la puissance est élevée, ce qui est logique au vu de l'équation 2.30, la puissance étant proportionnelle au carré de la différence de température. Notons par ailleurs que les points de mesures correspondant à notre modèle, pour $L = 1 cm$ (non représentés sur la figure), sont bien loin des conditions optimales « théoriques ».

En effet, nous constatons sur cette figure qu'il existe, pour une longueur optimale L_{opt} , un maximum de puissance récupérable, L_{opt} étant de l'ordre de 800 nm pour le module 40x20. Cette valeur optimale « théorique » ne tient évidemment pas compte des réalités technologiques. En effet, des motifs longs de 800 nm, larges de 40 μm et épais de 5 μm ne ressemblent évidemment plus à des lignes. Ce constat soulève par ailleurs une autre question : dans le cas où il serait possible de réaliser technologiquement de tels motifs, comment ensuite leur appliquer une différence de température de 100K, c'est-à-dire, comment appliquer un ΔT de 100K sur une ligne longue de 800 nm ? En fait, nous pouvons considérer qu'il est toujours possible d'appliquer une telle différence de température, mais à la seule condition de disposer du flux thermique nécessaire, ce qui, pour de tels ordres de grandeurs et le type d'applications visées, ne semble pas forcément le cas. Nous allons ainsi étudier l'expression du flux thermique selon le dimensionnement.

<i>Paramètres</i>		<i>Modules</i>		
Sigles	Unités	20x20	30x20	40x20
N	-	125	104	83
L	cm	1	1	1
l	μm	20	30	40
e	μm	5	5	5
A	μm ²	100	150	200
e _c	nm	500	500	500
ρ _c	μΩ.cm	2.2	2.2	2.2
λ _c	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	320	320	320
R _t	kΩ	82	63.8	31
λ _p	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	6	6	6
λ _n	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	3.3	3.3	3.3
a	-	0.2	0.2	0.2
b	-	6.1 10 ⁻³	4.3 10 ⁻³	5.4 10 ⁻³

TAB 2.8 – Paramètres géométriques et physiques utilisés pour la modélisation.

<i>Modules</i>	<i>V_S (mV)</i>		<i>W_u (μW)</i>	
	Modèle (équation 2.26)	Mesure (figure 2.19)	Modèle (équation 2.30)	Mesure (figure 2.20)
20x20	535	535	0.882	0.87
30x20	509	509	1.03	1.02
40x20	385	385	1.22	1.19

TAB 2.9 – Comparaison des tensions et puissances obtenues par mesures expérimentales et par modélisation pour nos modules décrits au paragraphe précédent, avec ΔT = 100K.

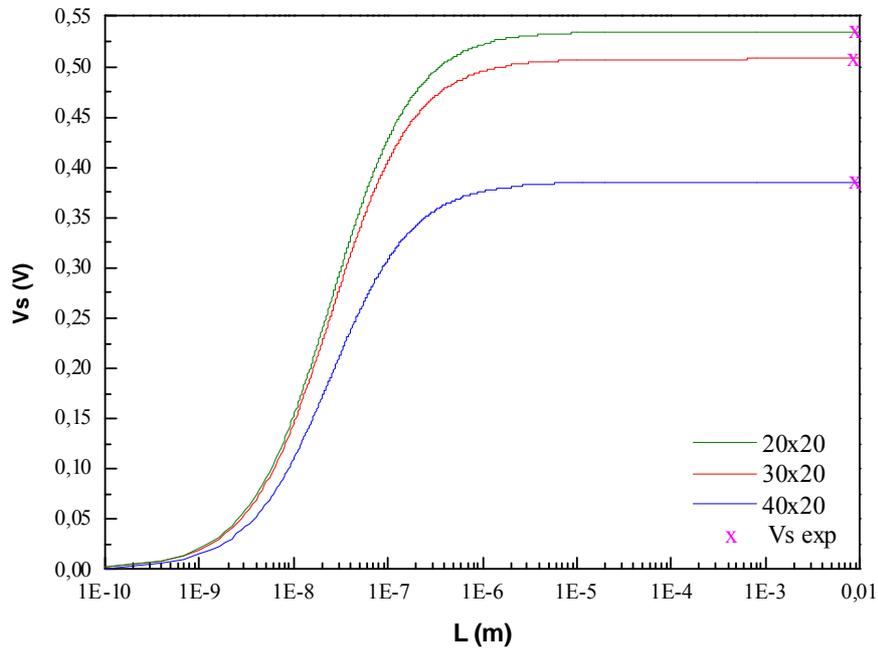


FIG 2.22 – Evolution de la tension V_s en fonction de la longueur L des lignes selon le modèle appliqué à nos paramètres géométriques.

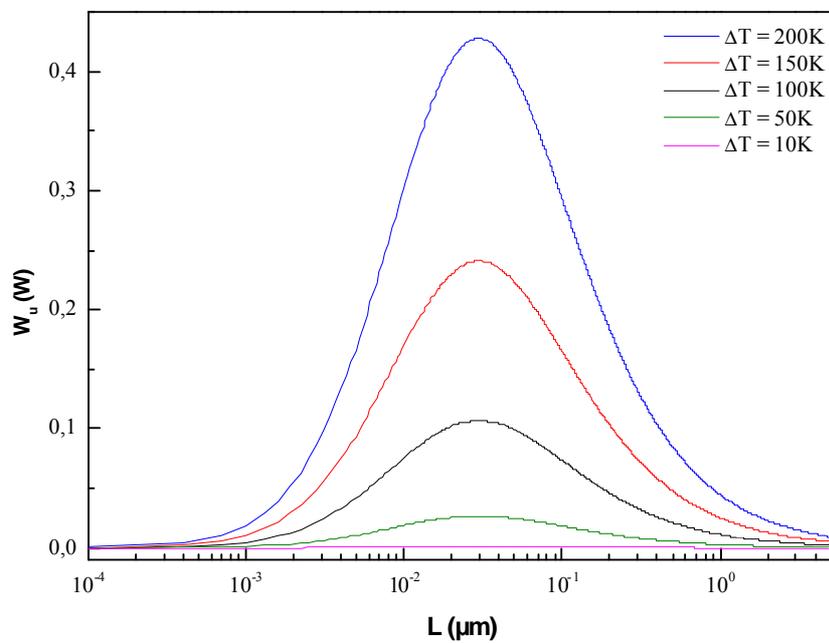


FIG 2.23 – Evolution de la puissance électrique W_u en fonction de L et ΔT selon le modèle défini par l'équation 2.30.

III.2.3 - Expression de la puissance thermique Q_H

Nous négligerons, dans ce paragraphe, tous les effets thermiques provenant des couches métalliques, celles-ci étant de dimensions suffisamment petites par rapport à celles des éléments TE et celles du substrat. L'équation 1.9 du chapitre 1 exprime la puissance thermique Q_H selon :

$$Q_H = (S_p - S_n) \times I \times T_H + \lambda' \Delta T \quad (\text{Eq.2.34})$$

où la conductance thermique λ' s'exprime par :

$$\lambda' = N \times \frac{A}{L} (\lambda_n + \lambda_p) + \frac{\lambda_{\text{sub}} \times A_{\text{sub}}}{L_{\text{sub}}} \quad (\text{Eq.2.35})$$

L'expression du courant I est donnée par l'équation 2.29.

En appliquant ainsi ces expressions à nos modules, en utilisant les paramètres géométriques et physiques du tableau 2.28, nous obtenons les résultats présentés dans le tableau 2.10 ci-dessous.

<i>Paramètres</i>	<i>Modules</i>		
	20x20	30x20	40x20
λ' (W.K ⁻¹)	8.78 10 ⁻⁴	8.89 10 ⁻⁴	8.92 10 ⁻⁴
Q_H (W)	8.78 10 ⁻²	8.89 10 ⁻²	8.92 10 ⁻²

TAB 2.10 – Valeurs des paramètres thermiques λ' et Q_H obtenus par modélisation pour nos modules, pour une différence de température ΔT de 100K.

Ce tableau nous permet de poser deux remarques : tout d'abord, pour chaque module, nous pouvons noter que le passage de λ' à Q_H se fait par le produit du premier par la différence de température appliquée, ici $\Delta T = 100$ K. A la vue de l'expression de Q_H , nous pouvons donc dire que la composante provenant de l'effet Seebeck est négligeable devant le flux de chaleur diffusif. De plus, il est à noter qu'il n'y a qu'une très faible différence de puissance thermique entre les trois modules, ce qui montre que la composante du substrat prédomine sur celle des éléments TE. Il est donc à relever ici l'importance d'utiliser des substrats ayant des conductivités thermiques les plus faibles possibles.

De même qu'il en était pour W, nous allons maintenant regarder l'évolution de Q_H en fonction de la longueur L des lignes.

Ainsi, la figure 2.24 représente cette évolution pour plusieurs différences de température ΔT . Dans cette figure, l'équation 2.34 a été appliquée à notre module 40x20, dont les caractéristiques sont données au tableau 2.8.

On remarque tout d'abord que, comme pour la puissance électrique W, plus ΔT augmente, plus Q_H augmente, ce qui est logique au vu de l'équation 2.34. Mais il est surtout intéressant de relever l'ordre de grandeur de Q_H en fonction de L. En effet, pour reprendre la discussion laissée en suspend à la fin du dernier paragraphe, si nous reprenons la valeur optimale L_{opt} pour laquelle nous obtenons le maximum de puissance électrique W (voir paragraphe précédent), à savoir $L_{opt} = 800$ nm, cela revient alors à fournir une puissance thermique Q_H de 1000 W pour un ΔT de 100K, soit encore une densité de puissance de 2.10^8 W.m⁻², ce qui, bien sûr, est loin d'être négligeable.

Enfin, ayant définies les expressions de W et Q_H , il est possible d'exprimer le rendement de conversion Φ , selon l'équation 1.6 du chapitre 1 :

$$\Phi = \frac{W}{Q_H} \quad (\text{Eq.2.36})$$

soit en introduisant les expressions de W (équation 2.30) et Q_H (équation 2.34) :

$$\Phi = \frac{N \times (S_p - S_n)^2 \times \Delta T^2 \times \left(\left(1 + \frac{\lambda_p}{\lambda_n} + a \times \frac{e_c}{L} \right)^{-1} + \left(1 + \frac{\lambda_n}{\lambda_p} + a \times \frac{e_c}{L} \right)^{-1} \right)^2 \times \frac{1}{R_t}}{\left(\frac{(S_p - S_n)^2 \times \Delta T \times \left(\left(1 + \frac{\lambda_p}{\lambda_n} + a \times \frac{e_c}{L} \right)^{-1} + \left(1 + \frac{\lambda_n}{\lambda_p} + a \times \frac{e_c}{L} \right)^{-1} \right) \times T_H}{R_t} + \left(\frac{N \times A}{L} (\lambda_n + \lambda_p) + \frac{\lambda_{sub} \times A_{sub}}{L_{sub}} \right) \right)} \quad (\text{Eq.2.37})$$

Ainsi la figure 2.25 représente l'évolution du rendement Φ en fonction de la longueur des lignes, pour différents ΔT , appliqué au module 40x20.

L'aspect des courbes est similaire à celui trouvé dans la littérature [Rowe 06]. Le rendement augmente très rapidement avec la longueur des lignes pour ensuite se stabiliser à une valeur limite Φ_{lim} , qui n'évolue presque plus ensuite avec L.

Par ailleurs, les valeurs de rendement que l'on obtient pour notre module sont relativement faibles, ce qui s'explique compte tenu de ce qui a été montré précédemment pour les puissances W et Q_H .

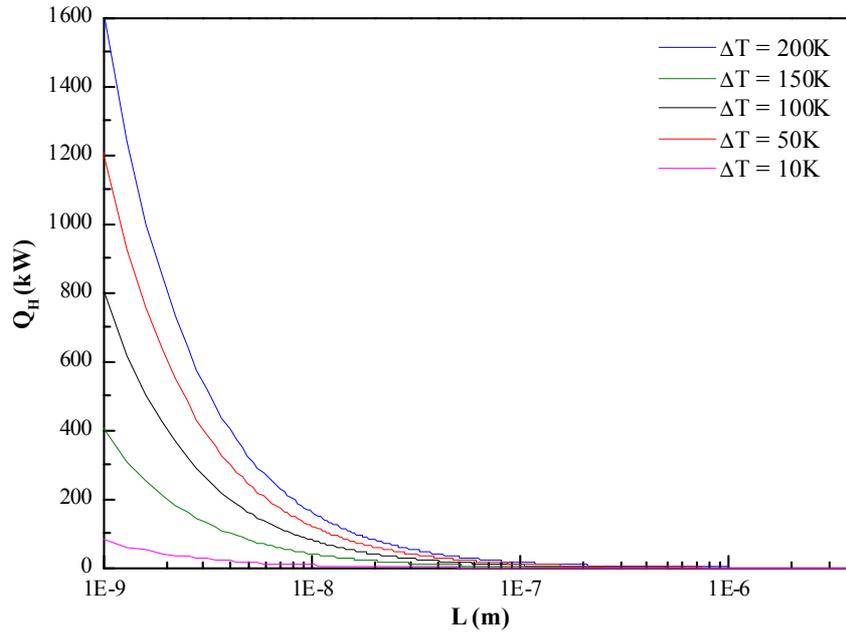


FIG 2.24 – Evolution de la puissance thermique Q_H en fonction de la longueur L des lignes et ΔT selon le modèle défini par l'équation 2.34.

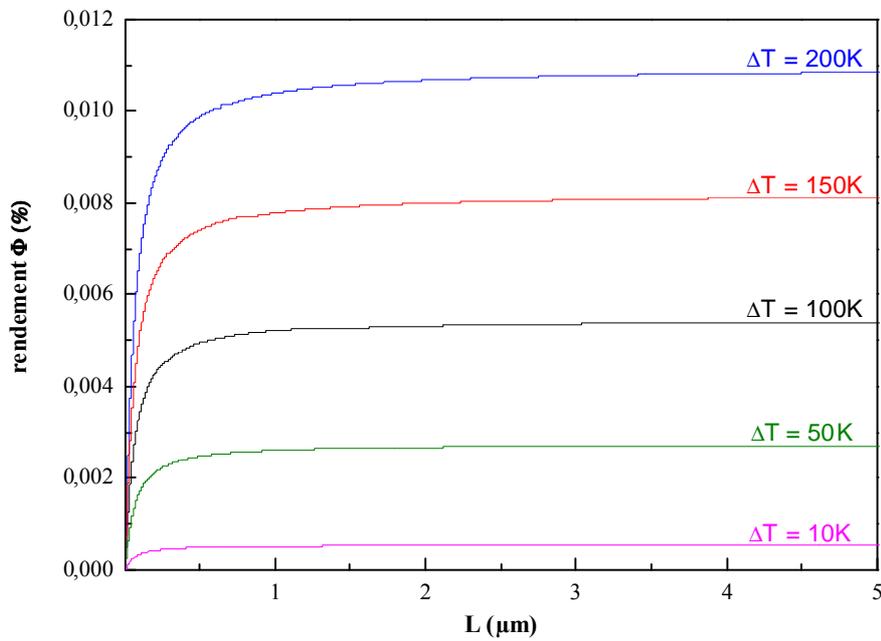


FIG 2.25 – Evolution du rendement de conversion Φ en fonction de la longueur L des lignes pour différents ΔT selon le modèle défini par l'équation 2.37.

III.2.4 - Discussion sur le dimensionnement

Plusieurs remarques sont à noter à la vue de ces résultats.

Tout d'abord, d'un point de vue électrique, la géométrie utilisée pour nos modules n'est évidemment pas optimisée. Une puissance de $1.2 \mu\text{W}$ pour une différence de température de 100K est obtenue pour le module 40x20. Au contraire, cette géométrie nous permet d'éviter la consommation de puissances thermiques trop élevées, 392 mW dans notre cas.

Notre choix de favoriser des lignes assez longues se justifiait par la difficulté à appliquer une différence de température pour des lignes courtes. En effet, comme il l'a été montré au cours de cette étude, la volonté de récupérer un maximum de puissance nécessite d'opérer avec des lignes les plus courtes possibles ($L_{\text{opt}} = 800 \text{ nm}$ pour notre module). Cette optimisation théorique ne tient évidemment pas compte des réalités technologiques. Mais elle nécessiterait, de plus, pour une application, l'apport d'une densité de puissance thermique de 200 MW.m^{-2} , pour un ΔT de 100K.

Il est pourtant très commun, dans la littérature, de trouver des modules pour lesquels il est spécifié telle ou telle puissance pour une différence de température donnée. Par exemple, au chapitre 1, nous avons présenté un module fournissant une puissance de 10 W pour un ΔT de 30K, cette différence étant appliquée sur une épaisseur de $450 \mu\text{m}$ (module Micropelt[®]). Mais, en mode d'utilisation, la question est de savoir où trouver le flux thermique nécessaire pour pouvoir appliquer une telle différence de température ?

C'est pourquoi, lorsqu'on traite de performances de modules thermoélectriques, il paraît plus judicieux de parler en terme de flux thermique qu'en terme de différence de température. En effet, il sera toujours possible, théoriquement, d'appliquer une différence de température de 100, 200 ou même 1000K ! Mais la réalité en est autrement, car il s'agit là de disposer de densité de puissance de plusieurs dizaines, voire centaines de mégawatts.

On peut alors, tout naturellement, se demander à quel type d'applications sont destinés de tels modules.

Il est évident que ces modules n'ont pas pour objet de fournir de grandes densités de puissance. Mais ils trouvent, en revanche, toute leur utilité pour l'alimentation de systèmes à faible consommation. Prenons l'exemple de l'entreprise Biophan Technologies qui développe actuellement [Biophan web], en collaboration avec la NASA, des biopuces pour la recharge de batteries de pacemakers [Courrier International 04]. Il s'agit ici du développement de microgénérateurs thermoélectriques à bases de semiconducteurs, de quelques dizaines de micromètres, reliés entre eux sur une surface totale de 2.5 cm^2 . La différence de température appliquée est de l'ordre de 2 à 5K au maximum (correspondant donc un flux thermique assez faible), lorsque le générateur est placé à quelques millimètres sous la peau. En disposant de plusieurs milliers de ces modules, Biophan prévoit de générer 4 V et de délivrer une puissance d'une centaine de microwatts. La puissance délivrée n'est certes pas élevée, ce qui est logique à la vue de notre étude, mais néanmoins suffisante dans ce cas pour l'alimentation de tels systèmes. C'est dans cette optique que de tels modules, à faibles dimensions, doivent être conçus.

Ainsi, nous allons maintenant présenter la réalisation de nos modules 3D à base de plots de bismuth et d'antimoine.

III.3 - Dispositifs 3D

III.3.1 - Description et réalisation du dispositif

Pour cette évolution des dispositifs, quelques changements par rapport aux dispositifs 2D ont été effectués. La figure 2.26 ci-dessous schématise ces principales modifications en reprenant la première étape de la réalisation des dispositifs 2D (figure 2.17).

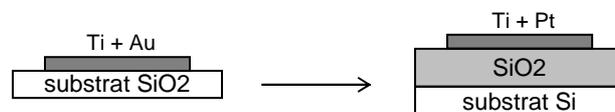


FIG 2.26 – Evolution de la première étape de la réalisation des dispositifs 3D.

Tout d'abord, les substrats utilisés ne sont plus en verre mais en silicium (100 mm) : en effet, le transfert de chaleur ne se fait plus dans le plan, mais dans le sens vertical. Ainsi, pour éviter tout court-circuit, une couche de SiO₂ (d'épaisseur 5 μm) sera déposée sur le substrat silicium avant la première étape du process-flow pour isoler électriquement le dispositif de son support.

Par ailleurs, afin d'éviter une éventuelle diffusion de l'or dans le silicium ou les matériaux thermoélectriques lors des différentes étapes de recuit, le platine, matériau réfractaire, a été utilisé. En effet, l'or, tout comme le cuivre, est bien connu pour diffuser dans le silicium pouvant, de la sorte, créer des courts-circuits [Pasquinelli 92]. Enfin, les lignes (2D) ont été remplacées par des plots (3D).

Sur chaque substrat, 35 puces et 5 zones de tests ont été disposées. Chacune des puces a également une superficie de 1 cm². La figure 2.27 ci-après présente une vue d'ensemble d'une plaque avec la disposition des puces. La figure 2.28 montre les plots plus en détails, avec un agrandissement sur les connexions métalliques.

Tout comme pour les dispositifs 2D, plusieurs géométries de plots ont été élaborées, permettant d'obtenir jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de jonctions. Les largeurs de plots sont de 25, 50 ou 100 μm , espacés de 3, 5 ou 10 μm . Ces géométries sont obtenues par différentes étapes de photolithographie, de chronologie similaire à celle présentée en figure 2.17.

Le tableau 2.11 ci-après donne le nombre de jonctions obtenues pour chaque dispositif selon la géométrie des plots.

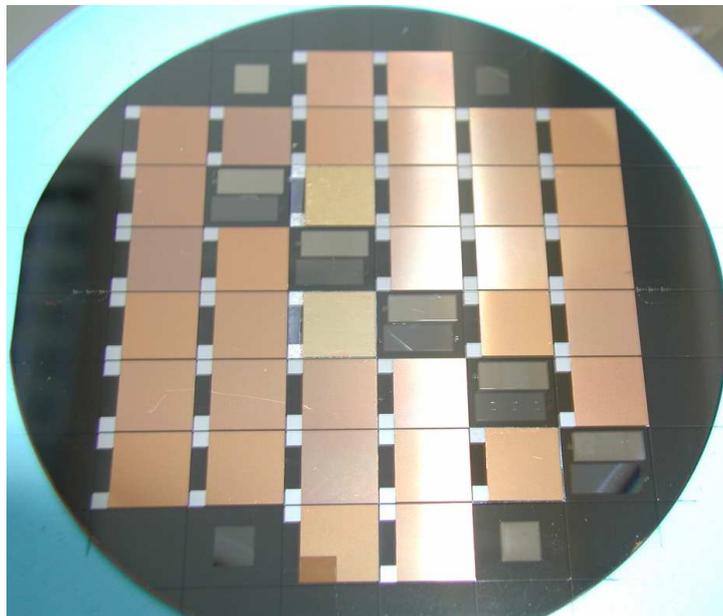


FIG 2.27 – Puces thermoélectriques à base de Bi et Sb réalisées sur substrat en verre par des technologies de la microélectronique.

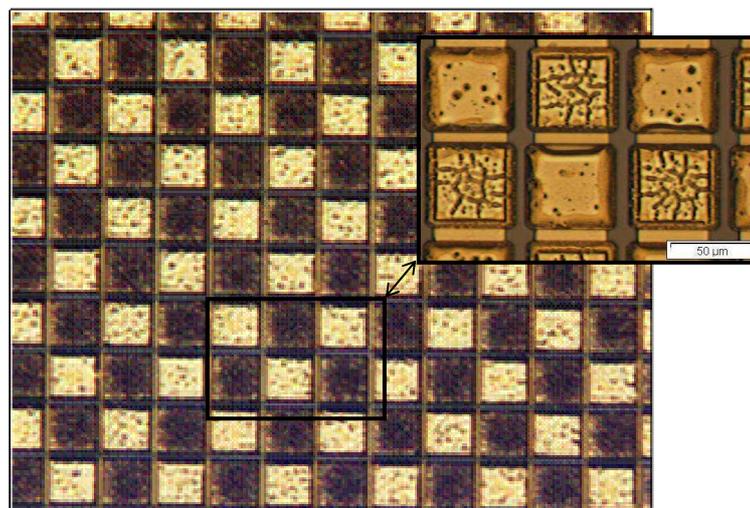


FIG 2.28 – Lignes de bismuth et d'antimoine reliées électriquement en série.

<i>numéro du dispositif</i>	<i>largeur des plots a (μm × μm)</i>	<i>espacement (μm)</i>	<i>nombre de jonctions</i>
1	25 × 25	3	63700
2		5	55400
3		10	40600
4	50 × 50	3	17700
5		5	16400
6		10	13800
7	100 × 100	5	9600

TAB 2.11 – Tableau donnant le nombre total de jonctions en fonction de la géométrie des plots.

Le tableau 2.11 relève parfaitement l’augmentation du nombre de jonctions par rapport aux dispositifs 2D, en disposant jusqu’à plus de 63000 jonctions, ce qui va influencer évidemment sur les valeurs des paramètres thermoélectriques.

III.3.2 - Caractérisation électrique des dispositifs

A l’heure actuelle de la rédaction de ce manuscrit, ces modules n’ont pas encore pu être caractérisés.

Néanmoins, une estimation des performances électriques de ces modules a été étudiée, présentée dans le tableau 2.12 ci-après. Ces estimations sont basées sur le modèle de dimensionnement proposé au paragraphe précédent, en tenant évidemment compte des légères modifications à effectuer compte tenu du passage d’un mode de transport 2D à 3D.

Ce tableau présente les valeurs estimées pour la résistance électrique R_g interne au module, la tension Seebeck V_S et la puissance électrique P_u , pour une différence de température $\Delta T = 1K$. Le choix de cette valeur de ΔT se justifie par le fait que, compte tenu de l’étude précédente effectuée sur le dimensionnement, il n’est pas réaliste d’appliquer un ΔT de 100K sur une épaisseur de 5 μm , nécessitant dans ce cas un flux thermique beaucoup trop important. Ainsi, des maxima de tension de 700 mV et de puissance de 3.6 mW sont susceptibles d’être récupérés pour un ΔT de 1K, respectivement pour les modules 1 et 7.

Ces résultats estimés sont à tout à fait prometteurs et n’attendent qu’à être validés.

<i>numéro du dispositif</i>	<i>Résistance interne R_g (Ω)</i>	<i>Tension Seebeck V_s (mV)</i>	<i>Puissance utile P_u (mW)</i>
1	8281	7001	1.5
2	7202	6094	1.3
3	5278	4466	0.9
4	575	1947	1.6
5	533	1804	1.5
6	449	1518	1.3
7	78	1056	3.6

TAB 2.12 – Estimation des performances électriques des modules pour une différence de température $\Delta T = 1K$.

IV - Conclusion du chapitre 2

Ce chapitre a démontré la faisabilité et la réalisation de dispositifs thermoélectriques à base de couches minces de bismuth et d'antimoine.

Tout d'abord, ces deux éléments, ainsi que les semimétaux d'une manière plus générale, ont été présentés. Leur structure électronique particulière et leurs paramètres thermoélectriques ont été étudiés, justifiant le choix de leur utilisation et de leur intégration au sein de modules thermoélectriques.

Le dispositif expérimental ainsi que l'élaboration des couches minces par pulvérisation cathodique ont été exposés. Les structures cristallographiques et les caractérisations électriques et thermoélectriques, notamment par la mesure des résistivités, ont été étudiées. Le développement d'un recuit par laser a permis, par ailleurs, une amélioration en puissance délivrée de plus de 300 %

Enfin, l'intégration du bismuth et de l'antimoine dans des dispositifs thermoélectriques générateurs de puissance a été réalisée. La première génération de ces dispositifs, planaire, a permis la mise en place d'un process-flow adapté et la résolution des différents problèmes technologiques.

Une étude sur le dimensionnement de tels modules a été effectuée, relevant, d'une part, la complexité à négocier à la fois performances théoriques et mise en oeuvre technologique, et d'autre part, l'ambiguïté implicite prenant place lorsqu'il est question de performances thermoélectriques de modules.

L'évolution de ces dispositifs nous a conduit, par la suite, au développement d'une deuxième génération de modules 3D, en cours de caractérisation.

V - Bibliographie

- [Bansal 73] **S. K. Bansal, V. P. Duggal**
Temperature Dependence of Hall Coefficient and Electrical Resistivity in Sb Single Crystals at Low Temperatures
Phys. Status Solidi (b), Vol.56, pp.717, (1973).
- [Beutler 88] **D. E. Beutler, N. Giordano**
Localization and electron-electron interaction effects in thin Bi wires and films
Phys. Rev. B, Vol.38, No.1, pp.8, (1988).
- [Bhagat 67] **S. M. Bhagat, D. D. Manchon**
Heat Transport in Bismuth at Liquid-Helium Temperatures
Phys. Rev., Vol.164, pp.966, (1967).
- [Biophan web] [http://www.biophan.com/index.php?option=com_content
&task=view&id=25&Itemid=119](http://www.biophan.com/index.php?option=com_content&task=view&id=25&Itemid=119)
- [Boyle 63] **W. S. Boyle, G. E. Smith**
“Progress in semiconductors”
Ed. A. F. Gibson (Wiley: New York), Vol.7, (1963).
- [Bressler 72] **M. S. Bressler, N. A. Red’ko**
Galvanomagnetic phenomena in antimony at low temperatures
Sov. Phys. JETP, Vol.34, No.1, pp.149, (1972).
- [Courrier International 04] *Des pacemakers alimentés par la chaleur humaine*
Courrier International, Hebdomadaire No.714, (2004).
- [Dresselhaus 03] **M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, R. Saito, G. Samsonidze, G. Dresselhaus**
Nanowires and nanotubes
Mat. Sci. Eng. C, Vol.23, No.1-2, pp.129, (2003).
- [Dresselhaus 71] **M. S. Dresselhaus**
Electronic properties of the group V semimetals
J. Phys. Chem. Solids, Vol.32, Suppl. No.1, pp.3, (1971).
- [Echols 02] **S. Echols, X. Du, A. F. Hebard**
Thermal evaporative growth of high-quality bismuth thin films
Unpublished, (2002).

- [Edelman 76] **V. S. Edelman**
Electrons in bismuth
Adv. Phys., Vol.25, No.6, pp.555, (1976).
- [Eucken 24] **A. Eucken, O. Neumann**
The Wiedemann-Franz law I
Z. Phys. Chem., Vol.111, pp.431, (1924).
- [Gallo 63] **C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar, P. H. Sutter**
Transport Properties of Bismuth Single Crystals
J. Appl. Phys., Vol.34, pp.144, (1963).
- [Ikossi 02] **K. Ikossi, M. Goldenberg, J. Mittereder**
Metallization options and annealing temperatures for low contact resistance ohmic contacts to n-type GaSb
Solid-St. Elect., Vol.46, No.10, pp.1627, (2002).
- [Issi 66] **J.-P. Issi, A. Luyckx**
Size effect in the thermopower of bismuth
Phys. Lett., Vol.23, No.1, pp.13, (1966).
- [Issi 67] **J.-P. Issi, J.-M. Streydio**
Evaluation of the diffusion thermoelectric power of bismuth
Adv. Energy Conver., Vol.7, pp.105, (1967).
- [Issi 76] **J.-P. Issi, J.-P. Michenaud, J. Heremans**
Electron scattering in compensated bismuth
Phys. Rev. B, Vol.14, No.12, pp.5156, (1976).
- [Issi 79] **J.-P. Issi**
Low temperature transport properties of groups V semimetals
Aus. J. Phys., Vol.32, pp.585, (1979).
- [Komnik 68] **Y. F. Komnik, E. I. Bukhshtab**
Observation of the quantum and classical size effects in polycrystalline thin bismuth films
Sov. Phys. JETP, Vol.27, No.1, pp.34, (1968).
- [Kukkonen 77] **C. A. Kukkonen, K. F. Sohn**
The low-temperature electrical resistivity of bismuth
J. Phys. F, Vol.7, pp.L193, (1977).
- [Kumar 89] **A. Kumar, O. P. Katyal**
The study of structural and electrical properties of thin antimony films
J. Mat. Sci., Vol.24, pp.4037, (1989).

- [Meskinis 02] **S. Meskinis, K. Slapikas, S. Smetona**
Low resistance Al-nGaAs ohmic contacts
Semicond. Sci. Technol., Vol.17, No.9, pp.907, (2002).
- [Michenaud 72] **J.-P. Michenaud, J.-P. Issi**
Electron and hole transport in bismuth
J. Phys. C, Vol.5, pp.3061, (1972).
- [Min 92] **G. Min, D. M. Rowe**
Optimisation of thermoelectric module geometry for 'waste heat' electric power generation
J. Power Sour., Vol.38, pp.253, (1992).
- [Mojejko 76] **K. Mojejko, K. Paprocki, M. Subotowicz, M. Radomsky**
Structural investigations of thin antimony films
J. Cryst. Growth, Vol.36, pp.61, (1976).
- [Nagao 99] **J. Nagao, T. Shiino, S. Kikuchi, T. Yoshimoto, E. Hatta, K. Mukasa**
Ionized cluster beam deposition of antimony and bismuth films
J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.32, pp.134, (1999).
- [Nolas 01] **G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid**
Thermoelectrics : Basic Principles and New Materials Developments
Springer, Heidelberg, (2001).
- [Öktu 76] **O. Öktu, G. A. Saunders**
Galvanomagnetic properties of single-crystal antimony between 77 °K and 273 °K
Proc. Phys. Soc. London, Vol.91, pp.156, (1967).
- [Paprocki 76] **K. Paprocki, K. Mojejko, M. Subotowicz, M. Jaloehowski**
Investigation of the physical properties of thin antimony films
Thin Solid Films, Vol.36, pp.93, (1976).
- [Pariset 82] **C. Pariset**
Effet dimensionnel classique dans des couches minces de bismuth et d'antimoine
Thin Solid Films, Vol.91, pp.301, (1982).
- [Pasquinelli 92] **M. Pasquinelli**
Influence d'une diffusion d'or sur l'activité recombinante des joints de grains dans le silicium
J. Phys. III France, Vol.2, pp.303, (1992).

- [Qu 01] **W. Qu, M. Plötner, W.-J. Fischer**
Microfabrication of thermoelectric generators on flexible foil substrates as a power source for autonomous Microsystems
J. Micromech. Microeng., Vol.11, pp.146, (2001).
- [Rowe 96] **D. M. Rowe, G. Min**
Design theory of thermoelectric modules for electrical power generation
IEE Proc.-Sci. Meas. Technol., Vol.143, No.6, pp.351, (1996).
- [Rowe 06] **D. M. Rowe**
CRC Handbook of Thermoelectrics
CRC Press, Boca Raton, FL, (2006).
- [Sandomirski 67] **V. B. Sandomirski**
Quantum size effect in a semimetal film
Sov. Phys. JETP, Vol.25, No.1, pp.101, (1967).
- [Savelli 06] **G. Savelli, M. Plissonnier, J. Bablet, C. Salvi, J.-M. Fournier**
Realization and optimization of thermoelectric devices using bismuth and antimony materials
The 25th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Vienna, Austria, pp.394, (2006).
- [Savelli 07] **G. Savelli, M. Plissonnier, V. Remondière, C. Salvi, J.-M. Fournier**
Development of 3D thermoelectric generators using Bi and Sb elements
The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Shineville, South Korea, (2007).
- [Tanaka 68] **K. Tanaka, S. K. Suri, A. L. Jain**
Galvanomagnetic Effects in Antimony
Phys. Rev., Vol.170, pp.664, (1968).
- [Thornburg 69] **D. D. Thornburg, C. M. Wayman**
Quantum and classical size effects in the thermoelectric power of thin bismuth films.
Philos. Mag., Vol.20, pp.1153, (1969).
- [Uher 74] **C. Uher, H. J. Goldsmith**
Separation of the electronic and lattice thermal conductivities in bismuth crystals
Phys. Stat. Sol. B, Vol.65, pp.765, (1974).

- [Uher 91] **C. Uher**
Thermal conductivity of pure semimetals and their dilute alloys
Landolt-Borstein, New Series, Group III, Vol.15c, ed. Springer-Verlag, Berlin, pp.402, (1983).
- [Vecchi 74] **M. P. Vecchi, M. S. Dresselhaus**
Temperature dependence of the band parameters of bismuth
Phys. Rev. B, Vol.10, pp.771, (1974).
- [Venturini 03] **J. Venturini**
La recristallisation du silicium par laser à excimère pour la fabrication d'écrans plats
Photoniques, Vol.12, pp.39, (2003).
- [Völklein 86] **F. Völklein, E. Kessler**
Analysis of the lattice thermal conductivity of thin films by means of a modified Mayadas-Shatzkes model: the case of bismuth films
Thin Solid Films, Vol.142, pp.169, (1986).
- [Völklein 97] **F. Völklein, T. Stärz**
Thermal conductivity of thin films - Experimental methods and theoretical interpretation
The 16th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Dresden, Germany, pp.711, (1997).
- [Weber 38] **A. H. Weber**
Some Photoelectric Properties of Evaporated Bismuth Films
Phys. Rev., Vol.53, pp.895, (1938).
- [White 58] **G. K. White, S. B. Woods**
The thermal and electrical resistivity of bismuth and antimony at low temperatures
Philos. Mag., Vol.3, pp.342, (1958).
- [Xu 93] **J. H. Xu, C. S. Ting**
Quantum size effect on optical absorption edge in thin antimony films
Appl. Phys. Lett., Vol.63, pp.129, (1993).
- [Yang 99] **F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, C. L. Chien**
Large magnetoresistance of electron deposited single-crystal bismuth thin films
Science, Vol. 284, pp.1335, (1999).

- CHAPITRE 3 -

ÉTUDE DES COMPORTEMENTS ELECTRIQUE ET THERMIQUE DES NANOSTRUCTURES

Sommaire

I - Introduction générale	104
I.1 - L'augmentation du facteur de puissance.....	104
I.2 - La diminution de la conductivité thermique du réseau	105
II - Comportement électrique des superréseaux et facteur de puissance	106
II.1 - Structures de bandes du Si et du SiGe.....	106
II.2 - Superréseaux et facteur de puissance	111
III - Conductivité thermique : présentation générale.....	113
III.1 - Ondes de vibration et relations de dispersion.....	113
III.2 - Libre parcours moyen et temps de relaxation	115
III.3 - Conductivité thermique et température	117
III.4 - Conclusion.....	117
IV - Les Nanomatériaux : une solution thermique	118
IV.1 - Structures en superréseaux.....	118
IV.2 - Les plots quantiques.....	125
IV.3 - Les Nanofils	127
V - Conclusion du chapitre 3.....	129
VI - Bibliographie	130

La résurgence de l'intérêt pour les matériaux thermoélectroniques a permis des progrès significatifs du ZT que cela soit avec des matériaux massifs ou avec les nanomatériaux.

Pour augmenter le rendement de conversion d'un générateur thermoélectrique la problématique reste la même : obtenir un matériau ayant la conductivité thermique d'un verre et la conduction électrique d'un métal, le célèbre concept « phonon-glass electron-crystals » (PGEC) introduit la première fois par Slack [Slack 95].

L'utilisation des nanomatériaux tels que les multipuits quantiques, les nanofils ou les plots quantiques (les « quantum dots ») offre de nouvelles possibilités pour modifier les propriétés des électrons et des phonons des matériaux.

Le choix des matériaux utilisés pour la réalisation de ces nanostructures se porte naturellement vers les semiconducteurs. Comme il a été montré au paragraphe III.1 du premier chapitre, les semiconducteurs fortement dégénérés proposent le meilleur compromis pour obtenir un fort pouvoir thermoélectrique, une forte conductivité électrique et une faible conductivité thermique. De plus, deux approches permettent de justifier l'utilisation des nanomatériaux pour la thermoélectricité : la première basée sur l'aspect électrique afin d'augmenter le facteur de puissance et la deuxième basée sur la diminution de la conductivité thermique.

Ainsi, avant de présenter au chapitre suivant la réalisation et la caractérisation de superréseaux, ce chapitre va exposer les deux approches évoquées précédemment.

I - Introduction générale

I.1 - L'augmentation du facteur de puissance

Les nano matériaux permettent d'utiliser les phénomènes de confinements quantiques et d'augmenter les densités d'états des électrons au niveau de Fermi. Dans ce cas le facteur de puissance σS^2 ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$) est augmenté. Les nanostructures (nanofils, plots quantiques) trouvent leur intérêt dans cette approche puisque leur structure (respectivement 1D et 0D) amplifie le confinement quantique des électrons et augmente donc d'autant plus le facteur de puissance. Par exemple, pour les nanofils, des calculs théoriques ont montré que le diamètre des nano fils doit être inférieur à 50 nm et de préférence proche de 10 nm. Jusqu'à présent il existe peu d'études expérimentales permettant de vérifier ces prédictions théoriques. Celles disponibles ont à contrario donné des résultats inverses. Mais il faut préciser que la manipulation des nano fils et la mesure des propriétés électriques et thermiques restent encore très difficiles et beaucoup d'interférences comme par exemple la résistance de contact métal / nanofil rendent extrêmement peu fiables les mesures expérimentales actuelles.

Ainsi, la structuration artificielle des matériaux, tels les nanofils ou les plots quantiques..., offre de nouvelles opportunités en vue d'optimiser les propriétés des matériaux, incluant l'augmentation du facteur de puissance σS^2 .

La figure 3.1 ci-dessous présente les densités d'états électroniques pour ces différentes structures. Le confinement évident des porteurs selon les structures utilisées introduit de nouveaux phénomènes physiques et donc de nouvelles opportunités de faire varier indépendamment les trois paramètres S , σ et λ .

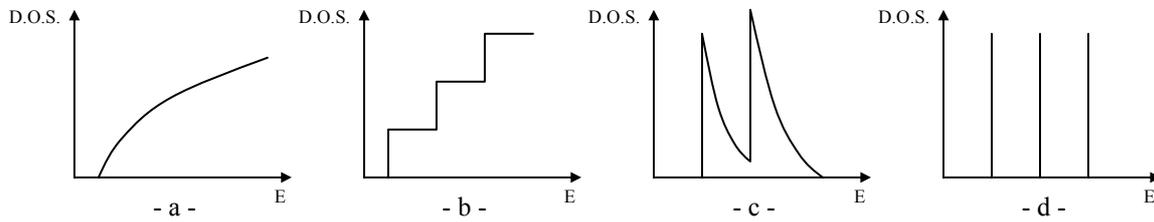


FIG 3.1 – Densité d'états électroniques pour - a - un semiconducteur cristallin massif 3D ; - b - un multipuits quantique 2D ; - c - un nanofil ou nanotube 1D ; - d - un plot quantique 0D.

I.2 - La diminution de la conductivité thermique du réseau

La deuxième approche consiste à exploiter la diffusion des phonons aux interfaces afin de réduire la conductivité thermique du réseau sans altérer la conduction électrique du matériau. Les nanostructures, telles les superréseaux et plots quantiques, exploitent cet avantage. Beaucoup de publications récentes montrent une augmentation significative du ZT (~ 3) et un certain nombre de brevets ont déjà été écrits dans ce domaine. Par exemple, pour les plots quantiques, le principe de ce type de structure est d'inclure des agrégats de taille nanométrique, une dizaine de nanomètre typiquement, dans un autre matériau semi-conducteur thermoélectrique. La conductivité thermique portée par les phonons peut être significativement réduite en fonction de la variation en densité et en dimension des nano agrégats car cette variation permet de perturber un plus large spectre de longueur d'onde des phonons. La problématique est de choisir des agrégats qui ne perturbent pas le déplacement des électrons. Pour cela il est nécessaire d'obtenir un faible décalage entre les niveaux de Fermi du matériau semi-conducteur et des agrégats.

Depuis qu'on admet que l'augmentation du ZT est liée à la diminution des dimensions, les structures 0D sont mises en avant car elles pourraient avoir des propriétés TE encore plus prometteuses que les systèmes 1D ou 2D. En effet, dans ces systèmes 1D ou 2D, au moins une direction n'est pas confinée de manière quantique, fournissant un chemin pour la conduction électrique. En revanche, dans une structure 0D, comme les plots quantiques, toutes les directions sont confinées de manière quantique, fournissant une très haute densité d'états électronique. L'utilisation des propriétés uniques des plots quantiques pour les applications de transport nécessite d'imaginer des moyens de conduction électrique entre les nanoplots. En effet, les propriétés de transport en 0D sont bien différentes de celles que l'on peut trouver dans des structures 1D ou 2D dans le sens où un certain type de conduction non conventionnel (tel que l'effet tunnel) est nécessaire pour utiliser cette structure de bande.

Il reste évidemment à déterminer quel mécanisme de conduction entre les plots quantiques serait susceptible de fournir les meilleures performances TE.

Des ZT de l'ordre de 3 ont été mesurés expérimentalement à des températures élevées en utilisant des nanoplots en superréseaux à base de PbTeSe [Harman 05], et des ZT de l'ordre de 2 à température ambiante en utilisant des nanoplots en superréseaux à base de PbSnSeTe [Harman 02]. Il est certain que le mécanisme majeur contribuant à l'obtention de ces valeurs de ZT par les systèmes à base de plots quantiques est la réduction de la conductivité thermique du réseau par la diffusion des phonons aux interfaces.

II - Comportement électrique des superréseaux et facteur de puissance

Le concept de la thermoélectricité à l'échelle nanométrique a été introduit au début des années 1990. Tout d'abord, il s'agissait de prédictions théoriques pour améliorer les performances thermoélectriques dans des systèmes composés de multipuits quantiques 2D, prédictions basées sur des considérations et modèles élémentaires. Il en a rapidement suivi une extension aux systèmes 1D à base de fils quantiques en multicouches. Par ailleurs, des études de principe ont été réalisées pour des systèmes de superréseaux en Si-Ge [Koga 00].

L'une des possibilités pour l'augmentation du facteur de mérite ZT consiste en l'accroissement du facteur de puissance σS^2 . Les stratégies pour augmenter le facteur de puissance ont amené à chercher des matériaux massifs ayant des densités d'états électroniques les plus fortes possibles, ou bien encore à trouver des moyens d'augmenter le nombre de porteurs contribuant au transport en imposant des perturbations convenables à la structure électronique [Dresselhaus 1-06]. Certains travaux, tels que ceux réalisés à partir de superréseaux à base de plots quantiques (QDSL) en $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$, ont montré que le facteur de puissance pouvait être augmenté de manière conséquente [Harman 99].

En influençant le spectre d'énergie des porteurs soit par des changements de structures du matériau, soit par des mécanismes de diffusion, il devrait être possible d'optimiser le facteur de puissance.

Néanmoins, avant d'aborder directement l'influence des nanostructures sur les propriétés électriques des matériaux, il paraît judicieux de présenter dans un premier temps les structures de bande de ces semiconducteurs.

II.1 - Structures de bandes du Si et du SiGe

II.1.1 - Energie de bande interdite

La largeur de bande interdite de l'alliage SiGe massif est comprise, à température ambiante, entre celle du Si pur et celle du Ge pur, soit entre 1.12 eV et 0.66 eV ; elle dépend de plus de la composition en Ge, comme le montre la figure 3.2 ci-après.

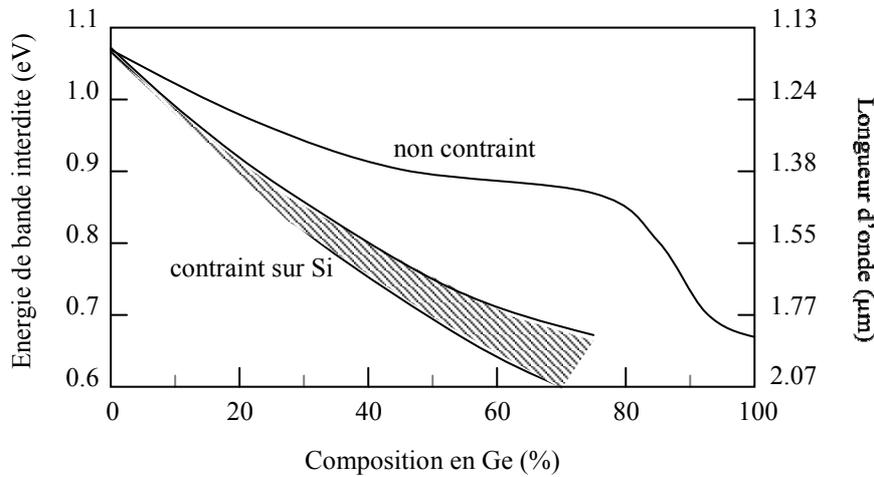


FIG 3.2 – Variation de l'énergie de bande interdite des alliages SiGe en fonction de la composition en Ge. La courbe supérieure concerne les alliages massifs alors que la courbe inférieure se rapporte aux films de SiGe contraints sur Si.

Il apparaît clairement la distinction entre des couches contraintes ou non. Les effets de la contrainte sur les gaps indirects peuvent être estimés en utilisant la théorie phénoménologique de potentiel de déformation [People 2-85]. People décompose la contrainte en une contribution hydrostatique dans le plan de croissance et une contribution uniaxiale dans la direction de croissance. Ces deux contributions lèvent la dégénérescence respective des vallées de bande de conduction et de valence [People 86]. Ainsi, la réduction totale de la largeur de bande interdite est accrue par rapport à celle du matériau massif, pour une même concentration en Ge.

People propose l'expression suivante de l'énergie de bande interdite du SiGe contraint sur Si :

$$E_g(x) = E_0 - 1.02x + 0.52x^2 \quad (\text{Eq.3.1})$$

où $E_g(x)$ représente la largeur de bande interdite de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, E_0 l'énergie de bande interdite du Si pur et x la composition en Ge de l'alliage.

Bean [Bean 92] a réalisé des travaux similaires et propose la relation ci-dessous :

$$E_g(x) = E_0 - 0.96x + 0.43x^2 - 0.17x^3 \quad (\text{Eq.3.2})$$

A titre de comparaison et pour une concentration en Ge de 10%, nous obtenons une valeur de 1.023 eV en utilisant l'expression de People et de 1.028 eV en utilisant celle de Bean.

II.1.2 - Diagramme de bande d'une hétérojonction Si/SiGe

Une hétérostructure doit utiliser des matériaux de structures cristallographiques compatibles, avec néanmoins des structures de bande différentes pour avoir un effet de confinement sur les porteurs libres.

L'alignement des bandes dans une hétérostructure Si/SiGe dépend d'une part de la largeur de bande interdite des différents matériaux et d'autre part du décalage au niveau de la bande de conduction et de valence, le tout en tenant compte des effets d'alliage et de la contrainte.

People [People 86] a déterminé le décalage au niveau de la bande de valence pour une croissance de SiGe contraint sur un substrat orienté (001) dans les trois cas suivants :

- croissance d'une hétérostructure Si_{0,8}Ge_{0,2}/Si sur un substrat Si (film de Si_{0,8}Ge_{0,2} contraint sur Si)
- croissance d'une hétérostructure Si_{0,5}Ge_{0,5}/Si sur un substrat Si_{0,75}Ge_{0,25} (films de Si_{0,5}Ge_{0,5} et Si contraints sur Si)
- croissance d'une hétérostructure Si_{0,5}Ge_{0,5}/Si sur substrat Si (film de Si_{0,5}Ge_{0,5} contraint sur Si)

Le décalage au niveau de la bande de valence, noté ΔE_V a été calculé dans le cas d'une hétérostructure Si_{1-x}Ge_x/Si épitaxiée sur un substrat Si_{1-x_s}Ge_{x_s} (où x_s représente la teneur en Ge du substrat). La variation ΔE_V est représentée en figure 3.3 ci-après.

En supposant une variation linéaire de ΔE_V en fonction de x, il en résulte :

$$\Delta E_V (\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si sur } (001)\text{Si}_{1-x_s}\text{Ge}_{x_s}) = (0.74 - 0.53x_s) x \quad (\text{Eq.3.3})$$

L'équation 3.3 se simplifie alors dans le cas d'une croissance sur un substrat Si :

$$\Delta E_V (\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si sur } (001)\text{Si}) = 0.74x \quad (\text{Eq.3.4})$$

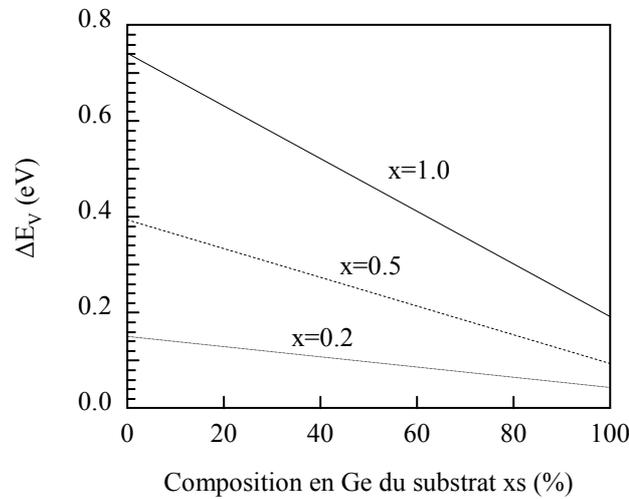


FIG 3.3 – Variation du décalage au niveau de la bande de valence en fonction de la teneur en Ge du substrat d'une hétérojonction $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ sur un substrat $\text{Si}_{1-x_s}\text{Ge}_{x_s}$.

Concernant le décalage au niveau de la bande de conduction, People a montré que, dans le cas d'une hétérostructure $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ épitaxiée sur un substrat Si où la maille de Si est cubique et le film de SiGe contraint, le décalage au niveau de la bande conduction est négligeable et l'alignement se fait comme montré en figure 3.4-a. En revanche, pour un film de SiGe déposé sur un film mince de Si contraint (sur un substrat SiGe par exemple), le décalage au niveau de la bande de conduction devient non négligeable et l'alignement s'effectue sous la forme représentée en figure 3.4-b.

II.1.3 - Influence du dopage sur le diagramme de bande

Les forts dopages dans un semiconducteur réduisent l'énergie de bande interdite.

La figure 3.5 ci-après présente l'évolution du diagramme de bande d'une hétérojonction Si/SiGe dans le cas où la couche de silicium est dopée de type n ou de type p.

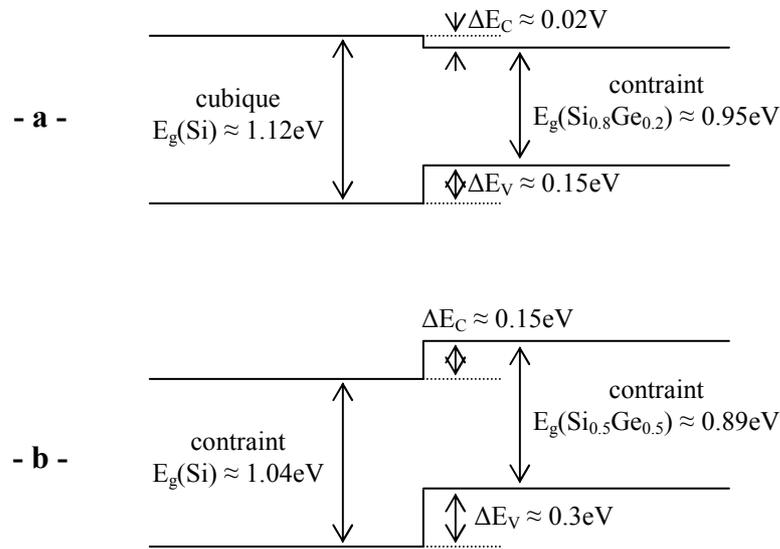


FIG 3.4 – Représentation des deux types possibles d’alignement de bandes d’une hétérojonction Si/SiGe - a - le film de SiGe est contraint sur Si et le décalage au niveau de la bande de conduction est négligeable - b - le film de Si est contraint sur SiGe et le décalage au niveau de la bande de conduction doit être pris en compte.

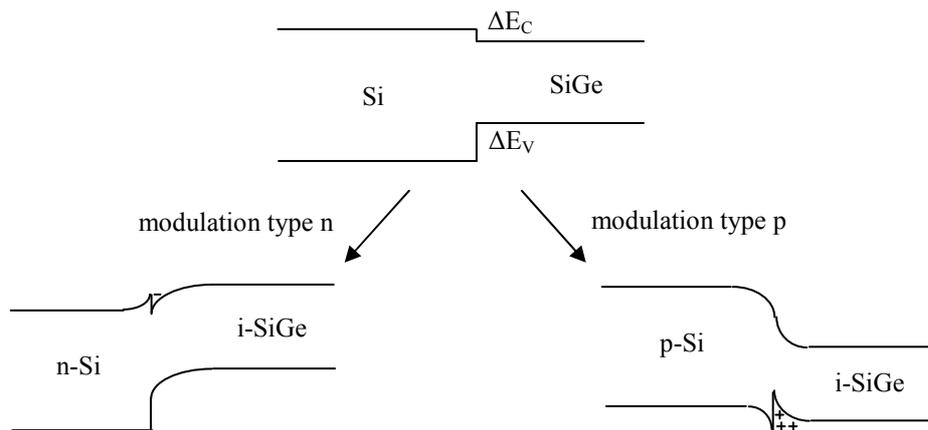


FIG 3.5 – Représentation des diagrammes de bandes d’une hétérojonction Si-SiGe selon le type de dopage de la couche de Si.

Dans le cas du silicium dopé de type p ou de type n, le rétrécissement de la bande interdite est de l'ordre de 130 meV [Jain 90].

Concernant les couches contraintes de SiGe, des travaux [Poortmans 89] ont montré que la contrainte diminue d'autant plus l'énergie de bande interdite que le dopage est important. Par ailleurs, l'énergie de bande interdite d'une couche de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ contrainte sur un substrat de Si diminue avec l'augmentation de la teneur x en Ge [Jain 91].

II.2 - Superréseaux et facteur de puissance

II.2.1 - Effets de la contrainte des couches sur les propriétés électriques

Les propriétés électroniques des structures telles que les superréseaux dépendent principalement de la nature des matériaux qui les composent, mais également de la « forme » sous laquelle ils sont utilisés.

En couches minces, lors de la croissance de couches de SiGe sur un substrat de silicium, deux modes de croissance sont possibles : une croissance relaxée ou contrainte (ces deux modes seront présentés plus en détails dans le chapitre croissance des matériaux). Les contraintes provoquent une importante réduction de la bande interdite indirecte de l'alliage SiGe. Les modifications dans la structure de bande dues à ces contraintes ont un impact considérable sur les propriétés optiques et les propriétés de transport.

Lors de la croissance, deux paramètres importants sont à contrôler : l'épaisseur critique h_c (au-dessous de laquelle il est possible de faire croître une couche ou un superréseau de bonne qualité, sans introduire de dislocations) et la contrainte.

Pour le premier paramètre, Franck et Van der Merve [Franck 49] ont montré que pour un désaccord de maille faible entre deux éléments et une épaisseur de film hétéroépitaxié peu importante, le désaccord de maille est totalement accommodé par la contrainte élastique du film épitaxié. La croissance est alors dite contrainte ou pseudomorphique. Si l'épaisseur du film dépasse la valeur critique h_c , des dislocations s'introduisent et entraînent la relaxation de la couche. De nombreux modèles ont été réalisés afin de déterminer l'épaisseur critique h_c [Franck 49] [Van der Merve 63] [Matthews 76] [People 1-85].

Concernant la contrainte, les changements introduits dans la structure de bande par cette dernière sont nombreux et sont utiles pour de nombreuses applications. Mais des dislocations inadaptées peuvent réduire cette contrainte et dégrader les propriétés des couches épitaxiées.

Les effets du confinement quantique sur les niveaux d'énergie des couches contraintes deviennent importants lorsque l'épaisseur de la couche est inférieure à 5nm. Pearsall *et al.* [Pearsall 86] ont étudié les effets simultanés de la contrainte et du confinement quantique sur les niveaux d'énergie de couches minces de SiGe. L'effet du confinement spatial des électrons et des trous est de déplacer les énergies de transition vers le haut. Comme les ordres de grandeur

de ce déplacement dépendent de la masse effective des porteurs en question, les effets quantiques servent également à lever la dégénérescence du puits de la bande de valence.

II.2.2 - Expression du facteur de puissance

La conductivité électrique différentielle peut s'exprimer par [Whitlow 95] :

$$\sigma(\varepsilon) = e^2 \tau(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) v^2(\varepsilon) n(\varepsilon) \quad (\text{Eq.3.5})$$

où $f(\varepsilon, T, \mu)$ représente la fonction de Fermi dépendant de l'énergie des porteurs, de la température et du potentiel chimique, où $\tau(\varepsilon)$ représente le temps de vie total des porteurs, où $v^2(\varepsilon)$ est proportionnel à ε et représente le carré de la vitesse moyenne des porteurs, et où $n(\varepsilon)$ est proportionnel à $\sqrt{\varepsilon}$ et représente la densité d'états.

Dans ces conditions, la conductivité électrique σ est simplement l'intégrale de $\sigma(\varepsilon)$:

$$\sigma = \int \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{Eq.3.6})$$

Par ailleurs, le coefficient Seebeck peut se mettre sous la forme :

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{\int (\varepsilon - \mu) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon}{\int \sigma(\varepsilon) d\varepsilon} \quad (\text{Eq.3.7})$$

Ainsi, en intervenant soit sur $v^2(\varepsilon)n(\varepsilon)$ par des changements de structures, soit sur $\tau(\varepsilon)$ par des changements d'interactions entre porteurs, il devient possible de modifier le facteur de puissance.

Plusieurs approches sont envisageables pour augmenter σS^2 . Tout d'abord en introduisant un mécanisme de diffusion fortement dépendant en énergie : en effet, la diffusion par les impuretés (dopants) devrait permettre une augmentation de σS^2 [Ravich 90]. Une autre méthode permet d'altérer le facteur de puissance, celle impliquant les superréseaux. Ces nanostructures permettent en effet une augmentation de σS^2 en modifiant à la fois les taux de diffusion et la densité d'états [Hicks 1-93].

III - Conductivité thermique : présentation générale

Si l'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée, c'est qu'ils y jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés physiques des solides dont :

- la capacité calorifique, ou capacité à échanger la chaleur ;
- la conductivité thermique, ou capacité à conduire la chaleur ;
- la conductivité électrique, ou capacité à conduire le courant électrique ;
- la capacité à propager le son.
- les propriétés supraconductrices, magnétiques...

Le phonon est une notion de mécanique quantique : en effet, la mécanique classique, qui ne prend en compte que l'aspect vibratoire, n'est pas capable d'expliquer en totalité ces propriétés.

Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes normaux de vibration ont une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibration dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes. Les modes normaux de vibration peuvent donc en quelque sorte être compris comme les vibrations élémentaires du réseau.

Bien que les modes normaux de vibration soient des entités de type ondulatoire, ils peuvent acquérir en partie un comportement de type particulière quand le réseau est étudié au travers des lois de la mécanique quantique (du fait de la dualité onde-corpuscule). Ils sont alors nommés phonons. Les phonons sont des quasi-particules de spin 0 (bosons qui obéissent donc à la statistique de Bose-Einstein).

Les phonons n'existent qu'au sein d'un réseau cristallin comportant un grand nombre de particules et les seules structures physiques connues correspondant à cette définition sont les solides cristallins.

III.1 - Ondes de vibration et relations de dispersion

Du fait des forces s'exerçant entre les différents atomes du réseau cristallin, le déplacement d'un ou plusieurs atomes autour de leur position d'équilibre entraînera une série d'ondes de vibrations se propageant dans le réseau. La figure 3.6 ci-dessous montre une onde de vibration dans un réseau. L'amplitude de l'onde est donnée par l'amplitude du déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre. La longueur d'onde correspond au plus petit intervalle entre deux répétitions identiques de l'arrangement des atomes. Elle est notée Λ sur la figure 3.6.

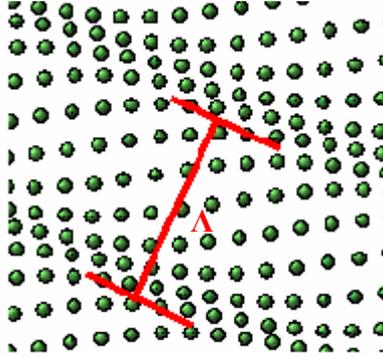


FIG 3.6 – Phonons dans un réseau.

La résolution des équations des relations de dispersion $\omega(k)$ donne pour solutions des branches, nommées branches acoustique et optique.

Dans un puits quantique de profondeur d confiné uniquement dans la direction z , il y a trois types différents de modes acoustiques : ils se réfèrent aux ondes de dilatation, de cisaillement et de compression [Bannov 94].

Les ondes de cisaillement sont similaires à celles transverses du matériau massif. Les relations de dispersion pour ces modes peuvent être écrites par [Rowe 06] :

$$\omega_n = v_t \times (k_x^2 + k_{zn}^2)^{1/2} \quad (\text{Eq.3.8})$$

où l'indice n se réfère aux différentes branches de même polarisation, v_t représente la vitesse des ondes élastiques transverses, k_{zn} est quantifié et est donné par $k_{zn} = \pi n/d$.

Quant aux deux autres modes, la relation de dispersion est donnée par :

$$\omega_n = v_l \times (k_x^2 + k_l^2)^{1/2} \quad (\text{Eq.3.9})$$

avec v_l la vitesse des ondes élastiques longitudinales.

La résolution numérique de l'équation d'élasticité donne les relations de dispersion pour les modes de phonons confinés. Les différenciations numériques fournissent par ailleurs les vitesses de groupe des différentes branches. Les branches d'énergies les plus élevées ont les vitesses de groupe les plus faibles : pour les modes thermiques, la diminution est estimée à environ 3 à 4 fois celle du massif correspondant. Par exemple, la conductivité thermique totale pour un puits quantique de silicium de 10 nm est estimée à environ 13% de sa valeur en massif [Balandin 98].

Par ailleurs, il est à noter qu'un mode optique se différencie notamment d'un mode acoustique par le fait que sa pulsation ne tend pas vers zéro aux grandes longueurs d'onde puisqu'il représente le mode où la vitesse de groupe s'annule et où deux atomes voisins vibrent en opposition de phase. La branche acoustique représente, quant à elle, le mouvement de vibration des atomes en phase. Elle tend vers 0 aux grandes longueurs d'onde.

De plus, il est à noter que la branche des phonons optiques concernera plutôt les phonons de hautes énergies (malgré des vitesses de groupe plus petites) et que celle des phonons acoustiques concernera plutôt les phonons de basses énergies.

En effet, l'énergie totale associée aux vibrations peut s'exprimer par :

$$E = \sum_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \cdot \bar{h} \cdot \omega(k) \quad (\text{Eq.3.9})$$

où n_k est le nombre d'occupation des phonons dans le mode normal k .

En outre, à basse température, comme expliqué dans le paragraphe précédent, les modes tels que $\bar{h} \cdot \omega(k) \gg k_B T$ donnent une contribution négligeable car leur nombre d'occupation moyen est négligeable :

$$\langle n_k \rangle \cong \exp\left(- \frac{\bar{h} \cdot \omega(k)}{k_B \cdot T} \right) \ll 1 \quad (\text{Eq.3.10})$$

C'est en particulier le cas des modes optiques dont la contribution peut être négligée à basse température. Par contre la condition $\bar{h} \cdot \omega(k) \gg k_B T$ n'est pas satisfaite pour les modes acoustiques de grande longueur d'onde car $\omega(k) \rightarrow 0$ quand $k \rightarrow 0$. Ces modes de grande longueur d'onde peuvent ainsi donner une contribution appréciable à basse température.

III.2 - Libre parcours moyen et temps de relaxation

Le libre parcours moyen L d'une particule est la distance moyenne que parcourt cette particule sans collisions (soit entre 2 collisions).

Le libre parcours moyen des phonons est déterminé principalement par deux phénomènes : la diffusion entre phonons et la diffusion par effets géométriques. Avec $\langle v \rangle$ la vitesse moyenne de propagation des phonons et τ le temps de relaxation, il s'exprime par :

$$L = \langle v \rangle \tau \quad (\text{Eq.3.11})$$

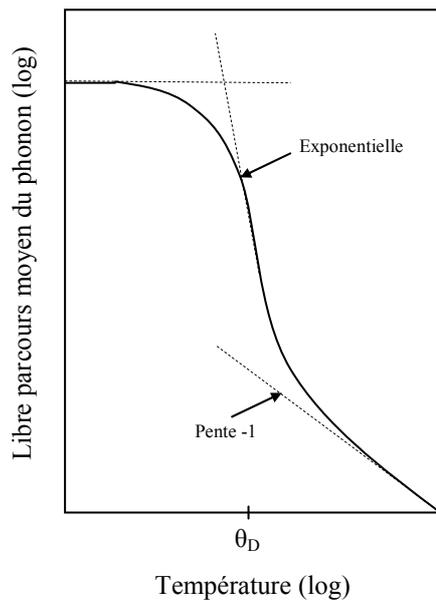
Par ailleurs, il est montré que [web1]:

- pour $T > \theta_D$: $\tau \sim \frac{1}{T}$ (avec θ_D la température de Debye : température au-delà de laquelle tous les modes de vibrations du cristal commencent à être excités) ;

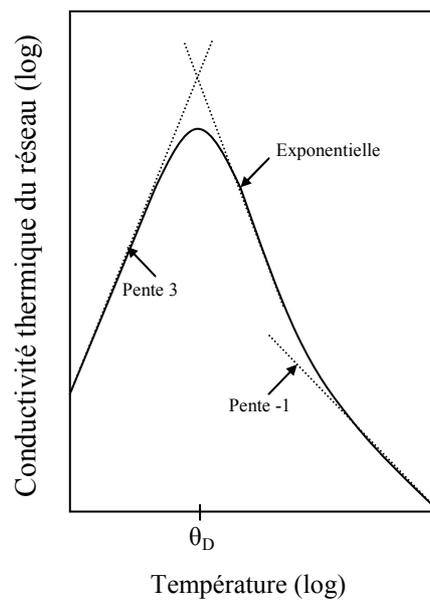
- pour $T < \theta_D$: $\tau \sim \exp\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$;

- pour les très basses températures, le temps de relaxation donné ci-dessus est très élevé et atteint une valeur de saturation, du à la diffusion des phonons aux interfaces (voir paragraphe IV.1.1).

La figure 3.7 montre l'évolution du libre parcours moyen L en fonction de la température T .



- FIG 3.7 -



- FIG 3.8 -

FIG 3.7 – Variation de L en fonction de la température T .

FIG 3.8 – Variation de la conductivité thermique du réseau en fonction de la température.

III.3 - Conductivité thermique et température

L'évolution de la conductivité thermique en fonction de T est donnée dans le modèle cinétique par l'équation 3.16 (voir plus bas), et est donc proportionnelle au produit $\tau(T).C_v(T)$ (en y intégrant l'équation 3.11). A très basse température, les processus Umklapp ne limitant plus la conductivité thermique, l'évolution de λ est déterminée par le comportement en T^3 de C_v et à haute température par le comportement en $1/T$ de τ car C_v est approximativement constant.

La figure 3.8 ci-dessus schématise cette évolution.

Le tableau 3.1 ci-dessous regroupe différentes valeurs de conductivités thermiques pour le silicium et le germanium, pour différentes températures [Glassbrenner 64].

Si ($\theta_D = 645K$)	T = 600K	T = 300K	T = 20K
λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	70	150	3500
Ge ($\theta_D = 374K$)	T = 600K	T = 300K	T = 20K
λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	10	60	1200

TAB 3.1 – Conductivités thermiques du silicium et du germanium pour différentes températures.

III.4 - Conclusion

Pour résumer, le processus de collisions permettant la réduction de la conductivité thermique est le processus Umklapp. Mais ce processus n'est valable que pour les phonons de hautes énergies. Et comme le montre la figure 3.8, pour des températures $T < \theta_D$, le libre parcours moyen des phonons augmente considérablement. Ce sont donc les phonons de basses énergies, non concernés par les collisions de type Umklapp, qui contribuent fortement à la conductivité thermique.

Comme évoqué dans le paragraphe III.2, le libre parcours moyen dépend de la diffusion entre phonons et de la diffusion par des effets géométriques. Il vient d'être montré que la première ne peut permettre la diminution de la conductivité thermique. La suite de ce document va donc montrer comment diminuer cette conductivité thermique par effets géométriques.

IV - Les Nanomatériaux : une solution thermique

La dépendance du dimensionnement de l'échantillon sur la conductivité thermique du réseau λ_l a été observée depuis longtemps. Il a été montré que cet effet est plus conséquent aux basses températures car le libre parcours moyen des phonons résultant de la diffusion Umklapp devient comparable, voire plus grand, que les dimensions des échantillons cristallins [Nolas 01]. Pour des températures plus élevées, comme expliqué précédemment, la diffusion Umklapp réduit le libre parcours moyen des phonons à des valeurs largement inférieures aux dimensions d'échantillons massifs.

Il est nécessaire de distinguer les phonons de faibles, moyennes et hautes fréquences et leurs contributions par rapport à λ_l [Goldsmid 68]. Comme il a été expliqué dans les paragraphes précédents, les défauts ponctuels entraînent principalement la diffusion des phonons de hautes fréquences et la diffusion Umklapp permet de plus celles de moyennes fréquences. Mais la conduction de chaleur, à des températures ordinaires, fait intervenir les phonons de basses fréquences. Ainsi la diffusion aux interfaces, qui affecte principalement les phonons de basses fréquences, est une caractéristique complémentaire à la diffusion Umklapp.

Dans le but final d'augmenter le ZT, deux approches sont possibles : celle d'augmenter le facteur de puissance σS^2 et celle de diminuer la conductivité thermique du réseau λ_l .

Le facteur de puissance dépend du paramètre de diffusion, de la densité d'états, de la mobilité des porteurs et de la position du niveau de Fermi. Historiquement, les trois premiers ont été traités comme des paramètres intrinsèques au matériau, ne pouvant ainsi être améliorés que par la qualité de l'échantillon (pureté, densité...). Seul le niveau de Fermi a été utilisé comme outil pour l'optimisation du facteur de puissance.

De la même manière, et comme le montre l'équation 1.24 (et 3.16), la conductivité thermique du réseau dépend de la capacité calorifique des phonons, de leur vitesse et de leur libre parcours moyen. Dans le passé, des études sur la taille de grains ont été menées pour diminuer le libre parcours moyen, la diminution de leur vitesse n'ayant pas été envisagée.

IV.1 - Structures en superréseaux

Un superréseau est un type spécial de structure 2D créé de telle manière que la période est imposée sur le réseau pendant la croissance du cristal. La période en question peut s'étendre de quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres. La période doit être assez petite pour que les effets quantiques existent, mais également suffisamment grande pour inclure les périodes des structures de cristaux naturels. Chaque couche correspondant aux deux matériaux constituant le superréseau est alternée selon la direction z avec une certaine période constante. Les extrémités des bandes de valence et de conduction des deux matériaux fournissent un arrangement périodique de puits quantiques pour les électrons et les trous. Ainsi, par cette structure en superréseau, les transports électroniques et thermiques sont affectés.

IV.1.1 - Discussion sur l'influence des interfaces

Nous avons vu précédemment que, pour des températures ambiantes, les mécanismes importants limitant le libre parcours moyen L des phonons sont les processus Umklapp de collisions entre phonons, limitant L à une valeur plus petite que l'épaisseur de la couche. Ceci rend, en général, l'effet de taille hors de propos à des températures élevées et la conductivité thermique λ n'est donc pas affectée par des variations de taille. En revanche, ceci n'est pas vrai si les dimensions sont du même ordre de grandeur ou plus petites que L pouvant être limité par d'autres processus de diffusion de phonons ou avant le début du processus Umklapp.

Dans le cas du silicium, la conductivité thermique des couches de silicium polycristallin a été largement étudiée [Rowe 06]. En effet, le silicium polycristallin est très utilisé dans les circuits intégrés, les systèmes micro-électro-mécaniques et les microcapteurs. La performance et la fiabilité de ces dispositifs dépendent fortement du transport thermique. La diminution de la conductivité thermique est plus prononcée pour des couches de faible épaisseur (voir explication ci-dessous) [Ju 99]. Les couches dopées montrent une réduction de λ plus ou moins importante selon la nature et la concentration du dopant, même si un recuit d'activation des dopants peut entraîner une croissance de grains augmentant λ [McConnel 01].

Il est donc très intéressant de comparer les conductivités thermiques de différentes sortes de silicium, ce qui nous permet de voir l'influence des interfaces entre les couches, entre les grains et selon les dopants. Plusieurs résultats sont présentés ci-dessous.

IV.1.1.a - Diffusion des phonons aux interfaces des grains

La diffusion des phonons aux interfaces des grains dans les matériaux polycristallins dépend de la taille et de la structure des grains. La structure de grains dans la plupart des films de silicium polycristallin est colonnaire. La taille des grains pour une telle structure colonnaire croît de la base vers le haut de la couche, comme le schématise la figure 3.9. La figure 3.10 montre une image TEM d'un de nos échantillons en multipuits quantique polycristallin Si-SiGe où l'aspect colonnaire et l'évolution de la taille des grains du bas vers le haut sont mis en évidence.

Une approximation linéaire est adoptée pour évaluer la taille des grains par :

$$d_g(z) = [d_g(z=d) - d_g(z=0)] \frac{z}{d} + d_g(z=0) \quad (\text{Eq.3.12})$$

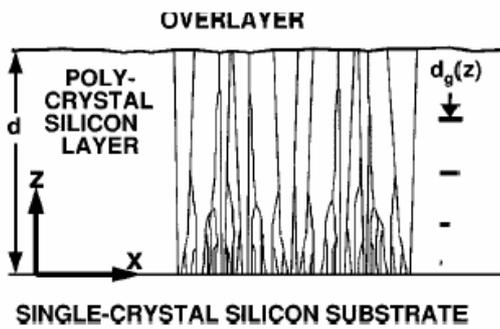
où : z = coordonnée perpendiculaire à la couche ;
 d = épaisseur de la couche ;
 $d_g(z=d)$ = taille de grain maximum ;
 $d_g(z=0)$ = taille de grain minimum.

En appliquant cette équation à l'échantillon présenté à la figure 3.10, nous obtenons l'équation : $d_g(z) = 0.182 \times z + 72$ où d_g et z s'expriment en nanomètre.

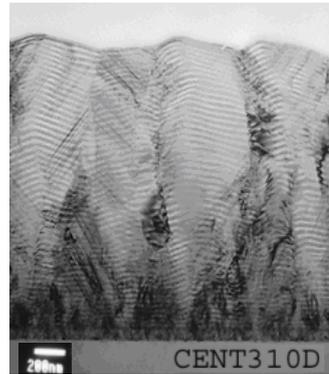
On peut alors en déduire le taux de diffusion des phonons dus aux interfaces des grains :

$$\tau_{\text{grain}}^{-1} = \frac{v_{\text{ph}}}{d_g(z)} \left(\frac{1 - p_{\text{tr}}(\omega)}{1 + p_{\text{tr}}(\omega)} \right) \quad (\text{Eq.3.13})$$

La probabilité de réflexion d'un phonon à l'interface d'un grain peut fortement dépendre de sa rugosité et de la densité des défauts proches de l'interface. Cette situation complexe est modélisée par $p_{\text{tr}}(\omega)$ qui représente la probabilité de transmission ($0 \leq p_{\text{tr}}(\omega) \leq 1$). Ce paramètre croît avec la taille effective des grains et décroît en diminuant l'énergie des phonons (dans ce cas, la longueur d'onde s'approche des dimensions de rugosité des interfaces et défauts). De plus, pour un film donné, la diffusion aux interfaces des grains est supposée augmenter avec la température [Graebner 94].



- FIG 3.9 -



- FIG 3.10 -

FIG 3.9 – Schéma d'une structure de grains colonnaire d'une couche de silicium polycristallin.

FIG 3.10 – Image TEM d'un multicouche polycristallin Si - SiGe mettant en évidence l'aspect colonnaire des grains.

IV.1.1.b - Diffusion des phonons due aux impuretés

Les atomes dopants peuvent réduire significativement la conductivité thermique, notamment aux basses températures. La diffusion des phonons due aux impuretés s'exprime par la diffusion Rayleigh qui affirme que les longueurs d'onde des phonons sont plus grandes que les espaces du réseau. Le taux de diffusion τ des phonons s'exprime selon :

$$\tau_{\text{défauts}}^{-1} = A \times \omega^4 \quad (\text{Eq.3.14})$$

où ω désigne la pulsation relative au phonon et A est une constante dépendant de la nature et du nombre de défauts s'exprimant par :

$$A = \frac{nV^2}{4\pi v_{\text{ph}}^3} \times \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 \quad (\text{Eq.3.15})$$

La concentration du dopant est désignée par n, V est le volume de l'atome hôte (le silicium), v_{ph} représente la vitesse moyenne de groupe des phonons, M est la masse atomique du silicium et ΔM la différence entre les masses atomiques du silicium et du dopant.

On peut tout de suite noter l'importance de la nature du dopant sur le taux de diffusion des phonons. En effet, pour un taux de concentration égal de dopants, si l'on compare le taux de diffusion des phonons avec du bore (dopage de type P) ou du phosphore (dopage de type N), comme τ est proportionnel au carré de la différence des masses atomiques (Eq.3.14 et Eq.3.15) et comme :

$$\begin{aligned} M(\text{Si}) &= 28,1 \text{g.mol}^{-1} \\ M(\text{P}) &= 31 \text{g.mol}^{-1} \\ M(\text{B}) &= 10,8 \text{g.mol}^{-1} \end{aligned}$$

on constate alors que le taux de diffusion des phonons pour le bore est 36 fois plus grand que celui pour le phosphore.

Les résultats présentés ci-dessous permettent une comparaison des conductivités thermiques selon différents critères : matériaux polycristallins ou monocristallins (1), dopés ou non (2), et pour les matériaux dopés, l'évolution de la conductivité thermique selon le taux de dopage (3) et la nature du dopant (4), selon la température (5) et la géométrie (6) :

(1) - pour toutes les températures et à concentration de dopage égale, la conductivité thermique des films minces polycristallins sera plus faible que celle des films minces monocristallins, mettant en évidence la diffusion des phonons aux interfaces de grains (voir figure 3.12).

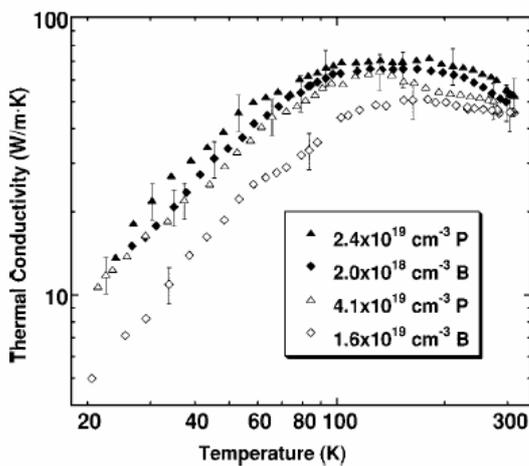
(2) - pour une même température, une couche polycristalline dopée aura une conductivité thermique plus élevée qu'une même couche polycristalline non dopée (voir figure 3.12). Les couches sont réalisées sous les mêmes conditions de croissance, mais la couche dopée nécessite une étape de recuit pour activer électriquement les dopants. Cette étape réalisée à hautes températures entraîne une croissance de la taille des grains limitant la diffusion des phonons à leur interface [Uma 01].

(3) - pour un dopant donné (type P ou N), plus le taux de dopage sera élevé, plus la conductivité thermique sera faible, ceci étant du au grand nombre d'impuretés fournissant davantage de sites de diffusion pour les phonons (voir figure 3.11).

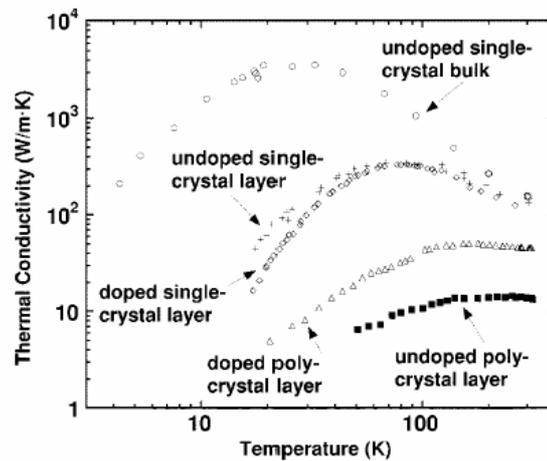
(4) - pour une concentration donnée de porteurs, les couches dopées au phosphore auront une conductivité thermique plus élevée que celles dopées au bore (voir figure 3.11). Ceci s'explique par le fait que certains des atomes de phosphore s'assemblent aux interfaces des grains (du silicium polycristallin), diminuant ainsi le nombre de sites de diffusion des phonons. En effet, comme cela a été expliqué précédemment (Eq.12 et Eq.13), le taux de diffusion des phonons avec le bore est beaucoup plus grand qu'avec le phosphore.

(5) - aux plus hautes températures, les conductivités thermiques de films dopés, non dopés, polycristallins ou monocristallins sont proches les unes des autres. En effet, dans ce cas, le mécanisme de diffusion du aux interfaces et impuretés n'est plus prédominant, et le libre parcours moyen des phonons est principalement limité par le processus Umklapp (voir figure 3.11).

(6) - pour une concentration de dopage égale et à température égale, plus le film sera mince, plus la conductivité thermique sera faible. En effet, le libre parcours moyen des phonons est plus petit dans les couches minces notamment par l'augmentation de la diffusion aux interfaces. Cet effet est augmenté par le fait que des films minces nécessiteront des temps de recuit d'activation de dopants plus courts, préservant des tailles de grains plus petits.



- FIG 3.11 -



- FIG 3.12 -

FIG 3.11 – Evolution de λ en fonction de la nature et du taux de concentration du dopant [McConnel 01].

FIG 3.12 – Comparaison de λ pour différents types de dépôts de silicium [McConnel 01].

IV.1.2 - L'intérêt des superréseaux

Pour les matériaux massifs, la principale méthode utilisée pour diminuer la conductivité thermique est la diffusion des phonons avec des défauts ponctuels. Les matériaux nanostructurés offrent deux nouveaux moyens d'y parvenir : la modification de la relation de dispersion pour réduire la chaleur spécifique et la vitesse de groupe, et l'augmentation de la diffusion des phonons aux interfaces pour réduire le libre parcours moyen [Rowe 06].

La stratégie décrite ci-dessus pour réduire λ dans les matériaux nanostructurés se comprend facilement en utilisant les termes de la théorie cinétique pour un matériau isotrope :

$$\lambda(T) = \frac{1}{3} \int C_{\lambda}(\Lambda, T) \cdot v(\Lambda) \cdot L(\Lambda, T) \cdot d\Omega \quad (\text{Eq.3.16})$$

où T désigne la température, Λ la longueur d'onde, C_{λ} la capacité calorifique des phonons par unité de longueur d'onde, v la vitesse de groupe des phonons, et L le libre parcours moyen. Le facteur 1/3 correspond au fait de moyenner les angles solides.

Les deux stratégies pour réduire λ correspondent donc, d'une part à la réduction du produit $C \cdot v$ en altérant la relation de dispersion des phonons, possible par le confinement des phonons dans les superréseaux, et d'autre part la réduction du terme L possible par la diffusion aux interfaces dans les superréseaux également.

- Altérer la relation de dispersion

La première stratégie consiste donc à diminuer la capacité calorifique et la vitesse de groupe des phonons, en modifiant la relation de dispersion. De manière pratique, il y a deux challenges avec cette stratégie : rendre la taille des nanostructures comparable ou plus petite que la longueur d'onde des phonons, et maintenir la cohérence des phonons avec suffisamment de distance pour permettre une nouvelle relation de dispersion.

La densité d'états, et donc la capacité calorifique, change significativement lorsque la taille des nanostructures est comparable ou plus petite que la longueur d'onde moyenne des phonons.

La vitesse de groupe, quant à elle, dépend de la forme de chaque branche de la relation de dispersion $\omega(k)$ (où k représente le vecteur d'onde), comme expliqué au paragraphe III.1. Il est important de distinguer le confinement avec des interfaces parallèles à la direction de transport, du confinement avec des interfaces perpendiculaires à la direction de transport, les deux étant possibles dans un superréseau.

Pour le transport parallèle aux interfaces, la vitesse de groupe dans la direction du transport est uniquement réduite quand la taille des nanostructures est du même ordre de grandeur ou plus petite que la longueur d'onde moyenne des phonons (comme pour la capacité calorifique). C'est un challenge difficile car les longueurs d'onde typiques des phonons, à température ambiante, sont de l'ordre de 1 à 2 nm.

En revanche, pour le transport perpendiculaire aux interfaces, des calculs ont montré que la vitesse de groupe dans la direction du transport peut encore être réduite même si les dimensions des nanostructures sont plus grandes que la longueur d'onde.

- Augmenter la diffusion aux interfaces

La seconde stratégie consiste à diminuer le libre parcours moyen des phonons par leur diffusion aux interfaces. Un moyen simple de prendre en compte ce mécanisme de diffusion aux interfaces est d'utiliser la règle de Matthiessen et d'ajouter sa contribution aux termes correspondant aux mécanismes déjà présents, comme la diffusion due aux impuretés (voir §IV.1.1.b) et la diffusion Umklapp entre phonons. Le libre parcours moyen est alors donné par :

$$L^{-1}(l, \theta, \phi) = L_{\text{imp}}^{-1}(l) + L_{\text{umkl}}^{-1}(l) + L_{\text{int}}^{-1}(l, \theta, \phi) \quad (\text{Eq.3.17})$$

où les coordonnées angulaires θ et ϕ sont écrites explicitement pour rappeler que le libre parcours moyen L_{int} correspondant à la diffusion aux interfaces peut être anisotropique. La diffusion due aux impuretés est généralement calculée en utilisant la diffusion Rayleigh (Eq.3.14) mise sous la forme :

$$L_{\text{imp}}^{-1} = \frac{A \cdot \omega^4}{v} \quad (\text{Eq.3.18})$$

Concernant la diffusion Umklapp, il n'y a pas d'expression uniformément définie, mais l'une des plus communes est [Han 96] :

$$L_{\text{umkl}}^{-1} = \frac{B_1 \cdot \omega^2 \cdot T}{v} \cdot \exp\left(\frac{-B_2}{T}\right) \quad (\text{Eq.3.19})$$

où B_1 et B_2 sont des paramètres ajustables.

Bien que l'hypothèse de la règle de Matthiessen, stipulant que les mécanismes de diffusion sont indépendants les uns des autres, est rarement satisfaite de manière rigoureuse, elle reste néanmoins utilisée avec une précision raisonnable.

Les deux paragraphes suivants distinguent les effets de la diffusion aux interfaces dans le cas d'un transport perpendiculaire ou parallèle à ces interfaces.

- transport perpendiculaire aux interfaces

Les couches minces et superréseaux sont les modèles types pour étudier le transport perpendiculaire aux interfaces, et sont d'un intérêt indiscutable en tant que matériaux thermoélectriques [Venkatasubramanian 01].

Un superréseau est un empilement de couches minces connectées entre elles par des résistances dues aux interfaces. A cause de cette résistance, la conductivité thermique peut tomber en dessous de la limite de l'alliage et même en dessous des conductivités thermiques minimales théoriques [Chen 01]. De plus, la conductivité thermique dépend de la période du superréseau, indiquant que l'effet de taille induit par la diffusion aux interfaces domine sur le libre parcours moyen.

- transport parallèle aux interfaces

Le transport parallèle aux interfaces est important pour les nanofils thermoélectriques [Hicks 2-93] et est aussi utilisé pour les superréseaux [Harman 02]. Néanmoins, il s'avère que la conductivité thermique d'un superréseau tend à être plus grande dans la direction parallèle que dans la direction perpendiculaire. Les nanofils de dimensions de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [Li 1-03] ne sont pas encore aussi bien étudiés que les superréseaux, mais ce mécanisme peut tout de même être compris en utilisant les relations de dispersion du matériau massif [Dames 04].

IV.2 - Les plots quantiques

Le transport des électrons et des phonons dans un superréseau à base de plots quantiques (QD) a été étudié par plusieurs chercheurs [Harman 02] [Khitun 1-00] [Bao 05]. Dans de telles structures, l'augmentation du ZT viendrait d'une part d'une augmentation de la mobilité des porteurs et du coefficient Seebeck [Balandin 03], et d'autre part d'une diminution de la conductivité thermique du réseau due à une diffusion additionnelle des phonons acoustiques (grandes longueurs d'onde) et à un confinement quantique des porteurs [Rowe 06]. La figure 3.13 ci-dessous propose une représentation schématique de l'influence des QD.

De plus, les propriétés électroniques et celles du réseau peuvent être adaptées selon les besoins en contrôlant la variation de la taille et de la séparation des plots. Lorsque les QD sont arrangés de manière périodique et séparés par des matériaux d'impédance acoustique différente, ils sont alors susceptibles de diffuser les phonons efficacement. La diffusion des électrons reste quant à elle insignifiante si le décalage des bandes électroniques reste faible. Khitun et al. ont élaboré des QD cubiques de dimension a , distribué périodiquement dans la direction des x et y avec une séparation égale d (telle que $d \gg a$) [Khitun 1-00]. Les résultats montrent que les QD de dimension inférieure à 10 nm diffusent les phonons, entraînant une diminution de la conductivité thermique. De plus, le coefficient Seebeck pour les QDSL croît linéairement avec la fraction volumique de QD tandis que la conductivité électrique décroît.

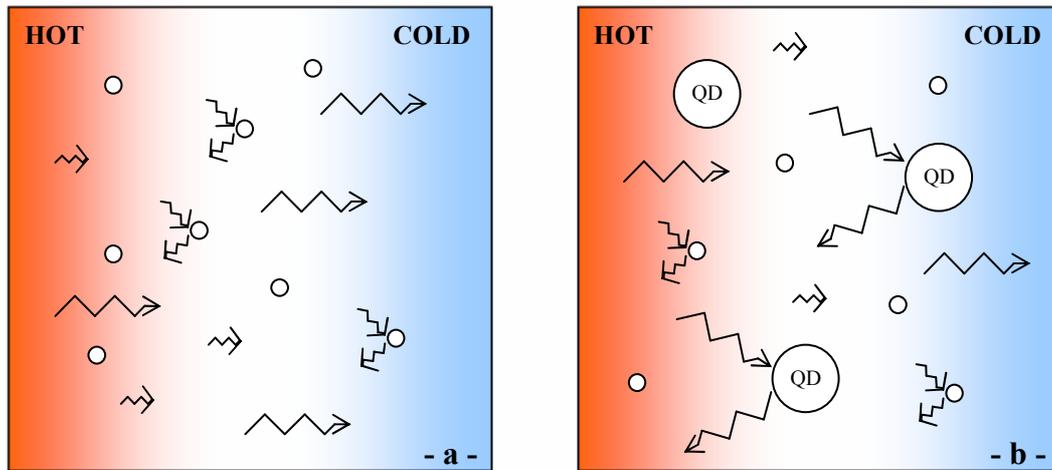


FIG 3.13 – Influence des QD : a – seuls les phonons de faible longueur d’onde sont diffusés par les impuretés (ou interfaces) ; b – les QD permettent en plus la diffusion des phonons acoustiques de grande longueur d’onde.

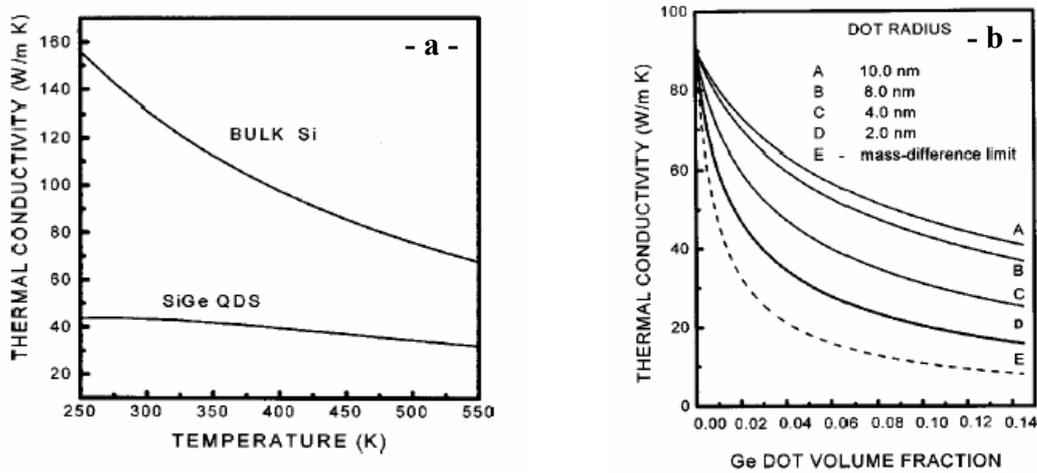


FIG 3.14 – a – Comparaison de la conductivité thermique de réseau λ_l (en transport parallèle) entre le Si massif et les QD ($r = 4$ nm) ;
 – b – Influence de la taille et de la densité des QD de Ge sur λ_l .

Khitun et al. [Khitun 2-00] ont également réalisé des QD demi sphériques de rayon r et calculé l'évolution de la conductivité thermique de réseau en mode de transport parallèle en fonction de r et de la densité de QD.

La figure 3.14 présente les résultats obtenus par Khitun sur l'influence des QD de Ge par rapport au Si massif sur la conductivité thermique du réseau, ainsi que son évolution en fonction de leur taille et leur quantité.

Il apparaît clairement que la conductivité thermique du réseau décroît avec les QD et ceci d'autant plus qu'ils sont petits et nombreux. Cette diminution est due à la diffusion des phonons acoustiques sur les QD.

Par ailleurs, Bao et al. [Bao 05] ont également réalisé des QDSL avec des QD en Ge : leur densité a été évaluée à environ $3.10^{19} \text{ cm}^{-2}$ et le diamètre de base moyen est de 40 nm. La hauteur des QD est de 4 nm. La valeur moyenne de la conductivité thermique mesurée (par méthode 3ω) est d'environ $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300K (pour un λ de $90 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sans QD). Enfin, les mesures de mobilités dans de telles structures démontrent une bonne conductivité électrique [Bao 04], et qui couplées aux faibles valeurs de conductivité thermique, font des QDSL des candidats très prometteurs pour les applications thermoélectriques.

IV.3 - Les Nanofils

Une autre nanostructure tout aussi intéressante pour la thermoélectricité est le nanofil à base de superréseaux (SLNW) schématisé en figure 3.15-a [Rowe 06]. Cette structure consiste en une série de nanoplots composés de deux matériaux A et B intercalés un à un, de longueur respective L_A et L_B . Avec ce type de structure, le transport électronique le long de l'axe du fil est possible par effet tunnel entre chaque QD, où le caractère unique de chaque plot quantique ainsi que ses propriétés 0D sont préservées grâce à la différence d'énergie des bandes de conduction (et de valence) entre les deux matériaux A et B (figure 3.15-b).

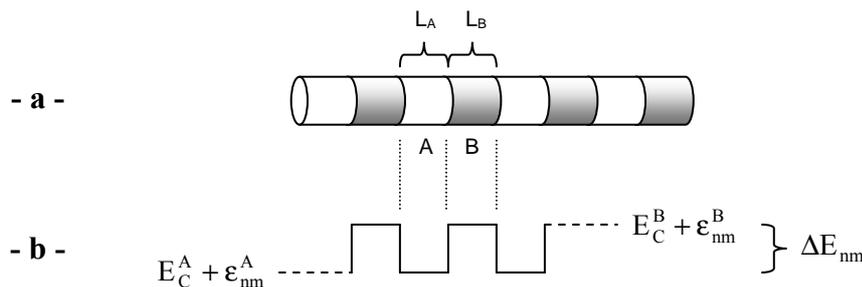


FIG 3.15 – a – Schéma d'un SLNW constitué de nanoplots A et B ; b – Profil du potentiel d'une bande de conduction dans un SLNW montrant la différence de bande ΔE_{nm} entre le potentiel minimum $E_C^A + \epsilon_{nm}^A$ et la barrière de potentiel $E_C^B + \epsilon_{nm}^B$.

La différence de bande ΔE_{nm} ne fournit pas uniquement un effet de confinement quantique, mais permet également de créer un potentiel périodique pour les porteurs se déplaçant le long de l'axe du fil, engendrant ainsi une densité d'états plus marquée que celle généralement présente dans une structure 1D ordinaire. Ce potentiel périodique permet donc de réduire la conductivité thermique de réseau en introduisant de nombreuses interfaces qui bloquent la conduction des phonons et diminue le transfert de chaleur le long du fil.

De nombreuses approches ont été développées afin de réaliser ces structures en SLNW avec différents matériaux. Des SLNW en Co/Cu ont tout d'abord été réalisés par dépôt électrochimique [Piroux 94], et plus récemment des SLNW ont été synthétisés à partir de matériaux semiconducteurs, tels en Si/SiGe [Wu 02], en GaAs/GaP [Gudiksen 02] et en InP/InAs [Bjork 02].

Des mesures de conductivité thermique ont été effectuées sur des SLNW en Si/SiGe, et comparées avec des nanofils de Si [Li 2-03]. La figure 3.16 présente les résultats obtenus : d'une part, la conductivité thermique est plus faible par rapport aux couches minces (figure 3.16.a), elle diminue avec le diamètre du nanofil (figure 3.16.a), et enfin elle est également plus faible que celle de nanofils de Si, même pour des diamètres plus petits (figure 3.16.b).

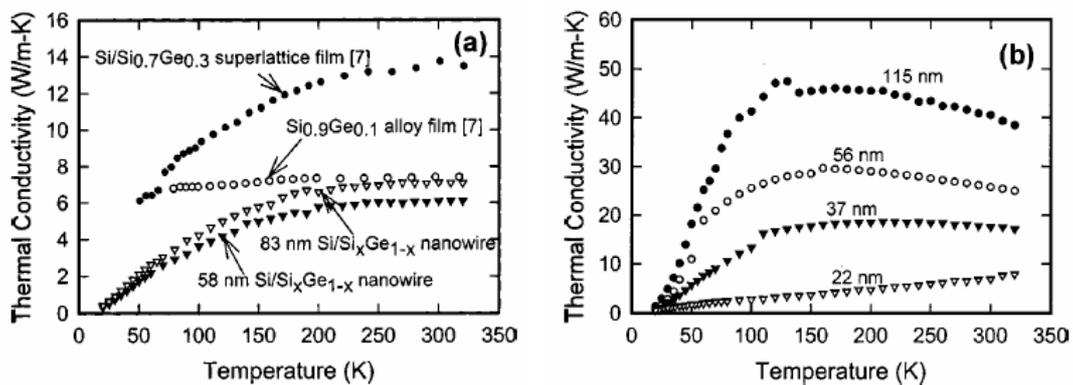


FIG 3.16 – a – Conductivité thermique de SLNW de Si/Si_xGe_{1-x} ($x \approx 0.9-0.95$; période du SR $\approx 100-150$ nm) ; b – Conductivités thermiques de nanofils de Si en fonction de leur diamètre.

Cette diminution de la conductivité thermique est attribuée à la diffusion des phonons dans les segments SiGe, ainsi que la diffusion aux frontières. En effet, les phonons acoustiques de faible longueur d'onde sont diffusés par les impuretés dans les segments SiGe et ceux de grande longueur d'onde sont diffusés par les frontières du nanofil.

Enfin, des études plus récentes [Dresselhaus 2-06] laisse présager des conductivités thermiques très faibles (jusqu'à $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) pour des nanofils de Si de 10 nm de diamètre dans une matrice hôte de Ge.

V - Conclusion du chapitre 3

En conclusion, ce chapitre a tout d'abord posé la problématique générale pour arriver à une diminution du ZT : deux possibilités ont été proposées : la première par une augmentation du facteur de puissance σS^2 , la seconde par une diminution de la conductivité thermique du réseau λ_l .

Par la suite, ces deux approches ont été explicitées. L'influence du comportement électrique des superréseaux sur le facteur de puissance a été donnée.

De plus, une présentation générale sur la conductivité thermique a été proposée.

L'enjeu des nanostructures et leur influence sur la diminution de la conductivité thermique du réseau ont été détaillés.

A noter que les nanofils trouvent toute leur justification pour une application thermoélectrique mais les difficultés actuelles pour mesurer les propriétés thermoélectriques et, par conséquence, pour intégrer ces objets dans un dispositif ne permettent pas d'envisager une application immédiate ou à moyen terme.

Les structures à base de plots quantiques seront, au même titre que les multipuits quantiques, plus facilement intégrables dans un dispositif à moyen terme. Nous pouvons même envisager d'intégrer les « quantum dots » dans un multipuits quantique afin d'amplifier la réduction de la conduction thermique combinée avec l'augmentation du facteur de puissance.

D'autres nanostructures à base de plots quantiques, tout aussi intéressantes pour des systèmes 0D, sont les structures de nanofils en superréseaux (SLNW), mais, là encore, uniquement envisageables pour des applications à plus long terme.

Ainsi, le chapitre suivant va traiter de la réalisation de superréseaux à base de Si/SiGe. Il y sera abordé, entre autre, l'étude de la conductivité thermique pour différentes structures de multicouches, afin de vérifier les propos énoncés présentement.

VI - Bibliographie

- [Balandin 98] **A. Balandin, K. L. Wang**
Effect of phonon confinement on the thermoelectric figure of merit of quantum wells
J. Appl. Phys., Vol.84, No.11, pp.6149, (1998).
- [Balandin 03] **A. Balandin, O. Lazarenkova**
Mechanism for thermoelectric figure-of-merit enhancement in regimented quantum dot superlattices
Appl. Phys. Lett., Vol.82, No.3, pp.415, (2003).
- [Bannov 94] **N. Bannov, V. Mitin, M. Stroschio**
Confined acoustic phonons in a free-standing quantum well and their interaction with electrons
Phys. Stat. Sol. B, Vol.183, pp.131, (1994).
- [Bao 04] **Y. Bao, A. A. Balandin, J. L. Liu, J. Liu, Y. H. Xie**
Experimental investigation of Hall mobility in Ge/Si quantum dot superlattices
Appl. Phys. Lett., Vol.84, No.17, pp.3355, (2004).
- [Bao 05] **Y. Bao, W. L. Liu, M. Shamsa, K. Alim, A. A. Balandin, J. L. Liu**
Electrical and thermal conductivity of Ge/Si quantum dot superlattices
J. Electrochem. Soc., Vol.152, pp.G432, (2005).
- [Bean 92] **J. C. Bean**
Silicon-Based semiconductor heterostructures: column IV bandgap engineering
Proceedings of the IEEE, Vol.80, No.4, pp.571, (1992).
- [Bjork 02] **M.T. Bjork, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson**
One-dimensional steeplechase for electrons realized
Nano Lett., Vol.2, No.2, pp.87, (2002).
- [Chen 01] **G. Chen**
Phonon transport in low-dimensional structures
Semiconductors and metals, Vol.71, pp.203, (2001).

- [Dames 04] **C. Dames, G. Chen**
Theoretical phonon thermal conductivity of Si/Ge superlattice nanowires
J. Appl. Phys., Vol.95, No.2, pp.682, (2004).
- [Dresselhaus 1-06] **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, pp.39-1, (2006).
- [Dresselhaus 2-06] **M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, P. Gogna**
New Directions for Nanoscale Thermoelectric Materials Research
Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.886, pp.F01-01.1, (2006).
- [Franck 49] **F. C. Franck, J. H. Van der Merve**
One-dimensional dislocations: I. Static theory; II. Misfitting monolayers and oriented overgrowths
Proc. R. Soc. A, Vol.198, pp.205, (1949).
- [Glassbrenner 64] **C. J. Glassbrenner, G. A. Slack**
Thermal conductivity of silicon and germanium from 3°K to the melting point
Phys. Rev., Vol.134, No.4A, pp.A1058, (1964).
- [Goldsmid 68] **H. J. Goldsmid, A. W. Penn**
Boundary scattering of phonons in solid solutions
Physics Letters A, Vol.27, No.8, pp.523, (1968).
- [Graebner 94] **J. E. Graebner, M. E. Reiss, L. Seibles**
Phonon scattering in chemical-vapor-deposited diamond
Phys. Rev. B, Vol.50, No.6, pp.3702, (1994).
- [Gudiksen 02] **S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber**
Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics
Nature, Vol.415, pp.617, (2002).
- [Han 96] **Y.-J. Han**
Intrinsic thermal-resistive process of crystals: Umklapp processes at low and high temperatures
Phys. Rev. B, Vol.54, No.13, pp.8977, (1996).

- [Harman 99] **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, pp. 280, (1999).
- [Harman 02] **T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. Laforge**
Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices
Science, Vol.297, pp.2229, (2002).
- [Harman 05] **T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. Laforge, G. W. Turner**
Nanostructured thermoelectric materials
J. Electron. Mat., Vol.34, No.5, pp.L19, (2005).
- [Hicks 1-93] **L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus**
Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit
Phys. Rev. B, Vol.47, No.19, pp.12727, (1993).
- [Hicks 2-93] **L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus**
Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor
Phys. Rev. B, Vol.47, No.24, pp.16631, (1993).
- [Jain 90] **S. C. Jain, A. Atkinson, W. S. Khole**
Relationship between mechanical, electronic and vibrational properties of Ge_xSi_{1-x} strained layers
Appl. Surf. Sci., Vol.48/49, pp.387, (1991).
- [Jain 91] **S. C. Jain, W. Hayes**
Structure, properties and applications of Ge_xSi_{1-x} strained layers and superlattices
Semicond. Sci. Technol., Vol.6, No.7, pp.547, (1991).
- [Ju 99] **Y. S. Ju, K. E. Goodson**
Phonon scattering in silicon films thickness of order 100nm
Appl. Phys. Lett., Vol.74, No.20, pp.3005, (1999).
- [Khitun 1-00] **A. Khitun, K. L. Wang, G. Chen**
Thermoelectric figure of merit enhancement in a quantum dot superlattice
Nanotechnology, Vol.11, pp.327, (2000).
- [Khitun 2-00] **A. Khitun, A. Balandin, J. L. Liu, K. L. Wang**
In-plane lattice thermal conductivity of a quantum-dot superlattice
J. Appl. Phys., Vol.88, No.2, pp.696, (2000).

- [Koga 00] **T. Koga, S. B. Cronin, M. S. Dresselhaus, J. L. Liu, K. L. Wang**
Experimental proof-of-principle investigation of enhanced $Z_{3D}T$ in (001) oriented Si/Ge superlattices
Appl. Phys. Lett., Vol.77, No.10, pp.1490, (2000).
- [Li 1-03] **D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar**
Thermal conductivity of individual silicon nanowires
Appl. Phys. Lett., Vol.83, No.14, pp.2934, (2003).
- [Li 2-03] **D. Li, Y. Wu, R. Fan, P. Yang, A. Majumdar**
Thermal conductivity of Si/SiGe superlattice nanowires
Appl. Phys. Lett., Vol.83, No.15, pp.3186, (2003).
- [Matthews 76] **J. W. Matthews, A. E. Blakeslee**
Defects in epitaxial multilayers
J. Cryst. Growth, Vol.32, No.2, pp.265, (1976).
- [McConnel 01] **A. D. McConnel, S. Uma, K. E. Goodson**
Thermal conductivity of doped polysilicon layers
JMEMS, Vol.10, pp.360, (2001).
- [Nolas 01] **G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid**
Thermoelectrics : Basic Principles and New Materials Developments
Springer, Heidelberg, (2001).
- [Pearsall 86] **T. P. Pearsall, F. H. Pollak, J. C. Bean, R. Hull**
Electroreflectance spectroscopy of Si- Ge_xSi_{1-x} quantum-well structures
Phys. Rev. B, Vol.33, No.10, pp.6821, (1986).
- [People 1-85] **R. People, J. C. Bean**
Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x} /Si strained layer heterostructures
Appl. Phys. Lett., Vol.47, pp.322, (1985).
- [People 2-85] **R. People**
Indirect band gap of coherently strained Ge_xSi_{1-x} bulk alloys on <001> silicon substrates
Phys. Rev. B, Vol.32, No.2, pp.1405, (1985).
- [People 86] **R. People**
Physics and applications of Ge_xSi_{1-x} /Si strained layer heterostructures
IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol.QE-22, No.9, pp.1696, (1986).

- [Piroux 94] **L. Piroux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras**
Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires
Appl. Phys. Lett., Vol.65, No.19, pp.2484, (1994).
- [Poortmans 89] **J. Poortmans, R. P. Mertens, S. C. Jain**
Bandgap narrowing due to heavy doping in $Si_{1-x}Ge_x$ layers
Proceedings of ESSDERC, Berlin, GE, pp.807, (1989).
- [Ravich 90] **Y. I. Ravich, M. V. Vedernikov**
On a possibility of increasing the thermoelectric figure of merit through resonance charge carrier scattering
The 9th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Pasadena, CA, pp.278, (1990).
- [Rowe 06] **D. M. Rowe**
CRC Handbook of Thermoelectrics
CRC Press, Boca Raton, FL, (2006).
- [Slack 95] **G. A. Slack**
in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, (D. M. Rowe)
CRC Press, Boca Raton, FL, (1995).
- [Uma 01] **S. Uma, A. D. McConnel, M. Asheghi, K. Kurabayashi, K. E. Goodson**
Temperature dependent thermal conductivity of undoped polycrystalline silicon
Int. J. Thermophys., Vol.22, pp.605, (2001).
- [Van der Merve 63] **J. H. Van der Merve**
Crystal interfaces: finite overgrowths
J. Appl. Phys., Vol.34, pp.123, (1963).
- [Venkatasubramanian 01] **R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn**
Thin film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit
Nature, Vol.413, pp.597, (2001).
- [web1] http://ipn2.epfl.ch/LNS/lectures/solid/cours/Chapitre_4.pdf
- [Whitlow 95] **L. W. Whitlow, T. Hirano**
Superlattice applications to thermoelectricity
J. Appl. Phys., Vol.78, No.9, pp.5460, (1995).
- [Wu 02] **Y. Wu, R. Fan, P. Yang**
Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGe superlattice nanowires
Nano Lett., Vol.2, No.2, pp.83, (2002).

- CHAPITRE 4 -

REALISATION ET CARACTERISATION DE DISPOSITIFS A BASE DE SUPERRESEAUX DE SILICIUM ET SILICIUM - GERMANIUM

Sommaire

I - Dispositif expérimental.....	136
I.1 - Le choix du système de croissance des couches minces.....	136
I.2 - Principe du dépôt chimique en phase vapeur.....	137
I.3 - Le réacteur CVD utilisé au cours de ces travaux.....	139
I.4 - Caractérisations des couches minces.....	142
II - Calibration des procédés.....	146
II.1 - Homo-épitaxie de silicium sur silicium.....	146
II.2 - Hétéro-épitaxie de silicium-germanium sur silicium.....	150
II.3 - Dopage des couches de Si et de SiGe.....	161
II.4 - Réalisation de superréseaux Si-SiGe.....	170
III - Caractérisation thermique des superréseaux Si/SiGe.....	178
IV - Elaboration et caractérisation de modules 2D à base de superréseaux.....	182
IV.1 - Description et réalisation des modules.....	182
IV.2 - Caractérisations électriques des modules.....	185
V - Conclusion du chapitre 4.....	187
VI - Bibliographie.....	188

Comme il a été expliqué au chapitre précédent, l'utilisation des superréseaux dans l'optique de l'augmentation du facteur de mérite semble parfaitement appropriée et justifiée. Par ailleurs, il y a quelques années, une grande attention était portée sur les hétérostructures Si/SiGe pour l'agencement de leur structure de bande. En effet, la bande interdite de ces superréseaux est très sensible à la teneur en Ge et aux contraintes induites par la distorsion du réseau (voir chapitre 3).

De ce fait, l'intérêt de ces nanostructures était tout naturellement conduit pour leurs applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques et à forte mobilité [Schäffler 97], mais surtout pour leur intégration dans les transistors CMOS [Paul 98], les mettant à la hauteur de leur intégration dans les transistors bipolaires à hétérojonction (HBTs : Heterojunction Bipolar Transistors) [Schreiber 89] [Kasper 92] [Gruhle 97]. Cependant, les applications des superréseaux ne se limitent pas non plus aux HBTs : ils sont intégrés dans des transistors à effet de champ dopés à modulation (MODFET : MODulation Doped Field Effect Transistors) [Ismail 91] [Hackbarth 99], dans des diodes à effet tunnel résonnant (RTD : Resonant Tunneling Diodes) [Chern 93] [Ferland 96], ou dans des détecteurs infrarouges [People 92] et diodes à émission de lumière (LED : Light Emitting Diodes) [Tang 95].

Ainsi, de nombreux travaux ont été réalisés sur l'élaboration de telles structures [Bodnar 97] [Sheng 03] [Hartmann 05], mais très peu proposent un dispositif « clé en main », prêt à l'emploi.

L'objet de ce chapitre est de présenter, d'une part la technique d'élaboration de superréseaux en Si/SiGe ainsi que la calibration des procédés de couches minces, mais également la comparaison de différents types de superréseaux, tant d'un point de vue structurel et géométrique, que sur leur performance thermoélectrique.

I - Dispositif expérimental

I.1 - Le choix du système de croissance des couches minces

Les techniques de dépôt les plus couramment utilisées pour la réalisation de superréseaux en Si/SiGe sont l'épitaxie par jet moléculaire (MBE : Molecular Beam Epitaxy) [Suemitsu 94] [Zeng 99] [Baribeau 98], la pulvérisation cathodique en PVD (Physical Vapor Deposition : dépôt physique en phase vapeur) [Soukup 04] [Teh 01] [Sasaki 00] [Sasaki 02], et la CVD (Chemical Vapor Deposition : dépôt chimique en phase vapeur) [Hartmann 05] [Hallstedt 05] [Bozzo 00].

Le tableau 4.1 ci-dessous présente une comparaison de ces différentes techniques de dépôt selon plusieurs critères.

La vitesse de croissance est assez faible pour les couches obtenues par MBE ce qui est un inconvénient lorsqu'il faut réaliser des superréseaux contenant des centaines de couches. En revanche, ces dernières seront de très bonnes qualités. L'inconvénient majeur pour cette technique reste le dopage qui se fait par diffusion thermique, nécessitant un équipement supplémentaire et n'assurant pas une homogénéité du dopage sur l'épaisseur totale du superréseau. La PVD permet ce dopage in-situ et reste une technique simple et rapide pour

obtenir des couches minces même si la réalisation de superréseaux reste contraignantes car elle nécessite de changer la position du substrat (ou des cibles) pour alterner les couches de Si et de SiGe. Mais l'inconvénient majeur de cette technique réside dans la limitation à faire varier la stoechiométrie du SiGe et le taux de dopage des couches : en effet, une cible correspond à un taux de dopage précis et une stoechiométrie précise.

La CVD est la seule technique permettant d'obtenir rapidement (facteur nécessaire dans le cadre d'une approche industrielle) des superréseaux de bonne qualité, avec un dopage in-situ et homogène des couches, et permettant surtout la réalisation de couches polycristallines et monocristallines à partir du même équipement. Ainsi, dans un cadre de développement, cette technique de dépôt paraît la plus adaptée.

<i>Critères</i>	<i>MBE</i>	<i>PVD</i>	<i>CVD</i>
Vitesse de croissance	lente	rapide	rapide
Pureté de la couche	excellente	bonne	excellente
Réalisation de couches poly - monocristallines	mono	poly	poly et mono
Adaptabilité de la stoechiométrie	possible	possible, mais nécessite des changements de cible	possible
Dopage des matériaux in-situ	impossible	possible	possible
Homogénéité du dopage sur l'épaisseur de couche	inhomogène due à l'implantation	homogène	homogène
Facilité de réalisation de superréseaux	oui	non, car nécessite des changements de cible	oui

TAB 4.1 – Comparaison des principales techniques de réalisation de multicouches Si/SiGe selon différents critères.

1.2 - Principe du dépôt chimique en phase vapeur

Le matériau solide est obtenu à partir de précurseurs gazeux qui réagissent sur le substrat. Cette technique consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (appelé précurseur) avec la surface du substrat. Ce dernier est généralement chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction de dépôt et aussi pour permettre une mobilité suffisante des espèces. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant lieu au moins à la formation d'un produit solide, les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés.

Le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé qui s'effectue en plusieurs étapes simultanées et indépendantes :

- 1 - transport des réactants par convection forcée dans la zone de flux gazeux, la convection étant assurée par un gaz porteur ;
- 2 - diffusion des espèces réactives vers la surface et adsorption ;
- 3 - réactions de surface qui consistent en des décompositions chimiques des espèces réactives, des diffusions et des adsorptions sur des sites de croissance, ou des réactions en phase hétérogène ;
- 4 - désorption des produits des réactions chimiques, diffusion vers la zone de flux gazeux ;
- 5 - évacuation des flux gazeux.

La figure 4.1 représente ces différentes étapes lors de l'épitaxie d'un film (ici SiH_4). Généralement, les réactions de décomposition étant complexes et multiples, le terme de mécanisme réactionnel est utilisé.

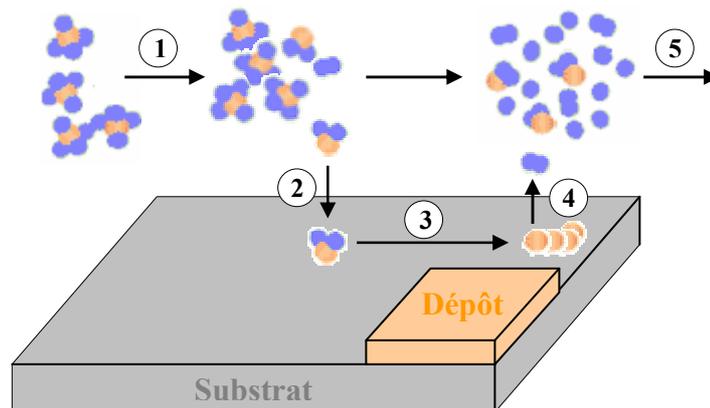


FIG 4.1 – Représentation des différents processus mis en oeuvre lors de l'épitaxie d'un film de Si sur un substrat de Si.

Il existe de nombreuses autres techniques de dépôt en phase vapeur variant selon différents critères (à noter que les pressions seront données en Torr (1 Torr = 133.3 Pa), unité classique utilisée pour la CVD) :

- la gamme de pression utilisée lors du dépôt :
 - . quelques 10^{-4} torr : UHVCVD (Ultra High Vacuum CVD) ;
 - . du torr à quelques dizaines de torrs : RPCVD (Reduced Pressure CVD) ;
 - . pression atmosphérique : APCVD (Atmospheric Pressure CVD) ;

- l'assistance éventuelle des réactions chimiques :
 - . assisté par plasma : PECVD (Plasma Enhanced CVD) ;
 - . assisté par UV : UVCVD ;
 - . assisté par aérosol : AACVD (Aerosol Assisted CVD) ;

- la technique ou type de précurseurs utilisés :
 - . utilisation d'organométallique : MOCVD (Metal Organic CVD) ;
 - . utilisation de faisceau d'électron ou d'ion : EB ou IB-PECVD (Electron Beam ou Ion Beam PECVD).

Le but de ces diverses techniques est à la fois de diminuer la température de dépôt (qui dans le cas de la CVD thermique est de l'ordre de $1300\text{K} \pm 400\text{K}$) et de modifier la vitesse de croissance, par exemple en déposant le matériau couche atomique par couche atomique, comme l'ALCVD (Atomic Layer CVD).

I.3 - Le réacteur CVD utilisé au cours de ces travaux

Il s'agit d'un équipement industriel CVD multi-chambres d'Applied Materials. Cette machine appartient à la génération des machines multi-tâches (cluster tools), nom générique des multi-réacteurs, multi-procédés possédant un robot passeur de plaques sous vide ou atmosphère contrôlée. C'est un réacteur plaque à plaque qui permet de traiter aussi bien des substrats de silicium de 100 mm de diamètre que de 200 mm.

Une vue d'ensemble de l'équipement est donnée sur la figure 4.2.

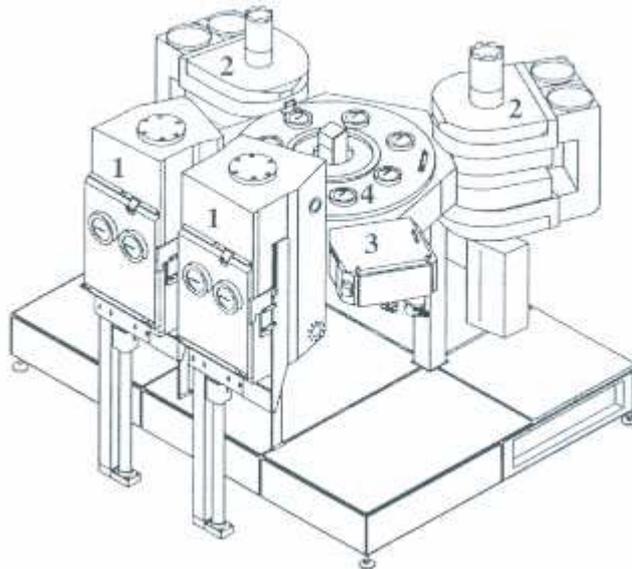


FIG 4.2 – Représentation de l'équipement CVD utilisé pour la réalisation des couches minces de Si et SiGe dopées.

Ce dispositif est équipé de :

- deux sas de chargement/déchargement des plaques (1) ;
- deux chambres de procédés (2) dont l'une utilisée pour les épitaxies de Si et SiGe ou dépôt de Si et SiGe polycristallins, les films pouvant être dopés ou non ;
- une chambre de centrage de la plaque avant introduction dans la chambre de procédé, servant aussi au refroidissement de la plaque après dépôt (3) ;
- une chambre de transfert composée d'un robot assurant le transfert des plaques (4).

Le chemin suivi par une plaque est le suivant : le robot prend un substrat dans l'un des sas de chargement/déchargement, l'apporte dans la chambre de centrage où la position du substrat est repérée par une série de diodes infrarouges, puis le transfère dans l'une ou/et l'autre des chambres de procédés utilisées. Après le dépôt, le robot transporte la plaque dans la chambre de refroidissement, la remet à la même position dans le sas, et prend la plaque suivante.

La pression dans les sas de chargement/déchargement, dans la chambre de transfert et dans la chambre de centrage est maintenue à 50 torrs et est assurée par deux pompes : l'une commune aux deux sas et l'autre aux chambres de transfert et de centrage. Chaque chambre de procédé possède également une pompe qui régule la pression de quelques torrs à la pression atmosphérique.

Les sas de chargement/déchargement et les chambres de transfert et de centrage sont régulés sous azote. Les chambres de dépôt sont quant à elles régulées sous azote à l'état de repos et sous hydrogène en mode actif.

Les deux chambres de procédé sont identiques et sont représentées sur la figure 4.3 ci-dessous.

Elles sont chacune constituées de :

- deux dômes en quartz (supérieur et inférieur), notés (1), à l'intérieur desquels le substrat est introduit. Ce dernier repose sur un suscepteur de graphite recouvert de SiC (2), qui tourne pendant le dépôt avec une vitesse de rotation variable (en général 20 tours/min). Cette rotation du suscepteur permet d'obtenir un dépôt uniforme. Les gaz sont injectés latéralement, traversent la chambre de dépôt et sont évacués du côté opposé. Il faut noter que toutes les pièces internes à la chambre sont en quartz afin d'éviter toute contamination métallique.

- le chauffage est assuré par vingt lampes halogènes (3) situées au-dessus du suscepteur et vingt lampes situées en dessous. Le contrôle de la température est réalisé par deux pyromètres optiques, l'un placé au-dessus de la plaque de silicium, et l'autre en dessous du suscepteur. La régulation de la température pendant le procédé peut être commandée par l'un ou/et l'autre des pyromètres dans une gamme de température variant de 720 à 1470K. Le refroidissement de la chambre est assuré par une circulation d'air et d'eau.

Les chambres de procédé ont une procédure de nettoyage in-situ qui permet de graver les dépôts accumulés sur les parties en quartz, et ainsi d'éviter toute contamination plaque-à-plaque par les dopants qui seraient susceptibles de s'adsorber sur le quartz. Ce nettoyage est réalisé en utilisant les propriétés de gravure du silicium et de ses composés par le chlorure d'hydrogène (HCl) à des

températures élevées. Il nécessite l'introduction massive de HCl (15 L/min) à une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique (600 Torr) et à une température de 1370K pendant quelques minutes.

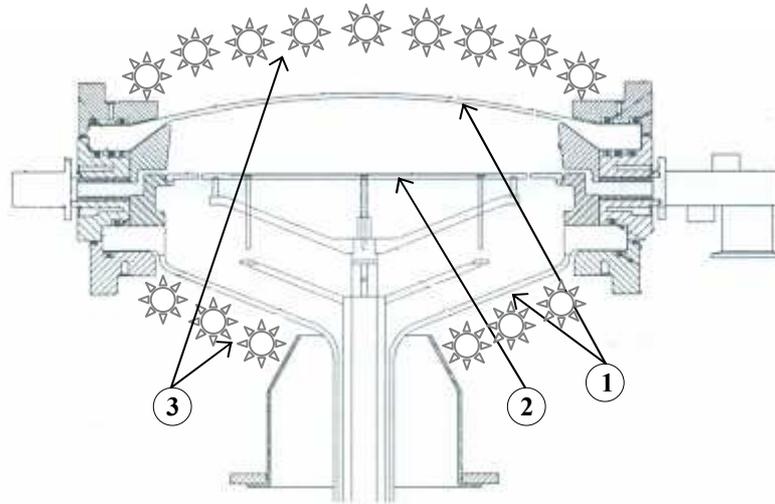


FIG 4.3 – Représentation d'une chambre de procédés avec le dôme en quartz (1), le susceuteur (2) et les lampes (3).

Les gaz réactants sont le silane SiH_4 comme précurseur du silicium et le germane GeH_4 dilué à 10 % dans l'hydrogène comme précurseur du germanium. Par ailleurs, une bouteille de méthylsilane SiH_3CH_3 a été ajoutée comme précurseur de carbone pour permettre la réalisation future de couches de $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{C}_{1-x-y}$. Les dopants sont le diborane B_2H_6 pour le type p et la phosphine PH_3 pour le type n, tous deux dilués à 0.01 ou 1 % dans l'hydrogène. De plus, afin d'obtenir une gamme de dopage plus large, un panneau de dilution supplémentaire à l'hydrogène a été intégré à la machine. Enfin le chlorure d'hydrogène HCl a deux utilisations indépendantes : à des débits inférieurs à 200 sccm, il est additionné aux gaz de procédés pour l'obtention ultérieure d'épitaxies sélectives et, à un débit de 15 L/min, il est utilisé lors de la procédure de nettoyage de la chambre.

Enfin, les grandes variations possibles au niveau de la pression et de la température rendent possibles aussi bien la réalisation de couches épaisses (de plusieurs microns) que de films minces (de quelques nanomètres).

I.4 - Caractérisations des couches minces

I.4.1 - Qualité des couches

La qualité des couches, c'est-à-dire celle de l'interface couche/substrat et celle du film déposé, peut être évaluée selon différentes techniques :

- observation au microscope optique ;
- observation au microscope électronique à balayage (MEB) qui, grâce à un grossissement plus important, permet d'étudier la qualité de la surface de l'échantillon. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons (accélérés entre 0.5 et 30 keV) et à détecter les électrons secondaires émis par la cible ;
- observation au microscope électronique à transmission (MET) qui permet une observation très fine et localisée de l'échantillon. Cette technique met en œuvre des électrons accélérés de 100 keV à 1 MeV et permet d'obtenir des images contrastées selon la composition des couches, de mesurer les épaisseurs des films déposés et d'analyser la qualité des interfaces : présence de dislocation, fautes d'empilement, rugosité...

I.4.2 - Cinétique de croissance

La cinétique de croissance est connue dès que la vitesse de croissance des différents matériaux est déterminée. Pour cela, connaissant la durée du dépôt, il s'agit de déterminer son épaisseur avec la plus grande précision possible :

- la première méthode consiste à réaliser un dépôt sur une plaque et à peser celle-ci avant et après la croissance. L'épaisseur e_{couche} d'un film de Si ou de SiGe est déduite de la relation :

$$e_{\text{couche}} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times e_{\text{substrat}} \quad (\text{Eq.4.1})$$

avec m_i et m_f les masses avant et après dépôt respectivement et e_{substrat} l'épaisseur du substrat à l'origine ($e_{\text{substrat}} = 530 \mu\text{m}$ pour des plaques 100 mm et $725 \mu\text{m}$ pour des plaques 200 mm). Cette méthode suppose que l'épaisseur du film soit uniforme sur toute la plaque et que la densité du SiGe soit égale à celle du Si ;

- une autre méthode pour déterminer l'épaisseur des films de SiGe intrinsèques ou dopés et de films de Si dopés consiste à analyser la concentration en éléments étrangers à la matrice de Si par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Il s'agit de bombarder l'échantillon avec des ions O_2^+ (utilisés pour les éléments B) et Cs^+ (pour les éléments P et Ge). Les particules chargées sont analysées par un spectromètre de masse de très grande sensibilité.

Pour chaque élément, on obtient un spectre du nombre de particules détectées en fonction du temps. Connaissant la vitesse de gravure et le taux d'ionisation de l'espèce recherchée, on obtient un profil de concentration en fonction de l'épaisseur (résolution 5.10^{15} at.cm⁻³ pour le phosphore, 10^{16} at.cm⁻³ pour le bore et 0.01 % pour le germanium) (voir annexe 4);

- l'observation au MET, décrite précédemment, permet une détermination de l'épaisseur déposée avec une résolution de l'ordre du nanomètre ;

- enfin, la caractérisation de la couche par ellipsométrie spectroscopique, à l'aide de modèle adapté, permet également une mesure de l'épaisseur du film déposé. Cette technique sera développée plus profondément par la suite (voir également annexe 6).

A noter que la méthode de la pesée, de par sa rapidité et sa justesse, sera celle utilisée pour ces travaux. Les mesures effectuées avec cette méthode ont, par ailleurs, été confondues avec les autres techniques énoncées ci-dessus, permettant de valider leur exactitude.

I.4.3 - Composition en x des alliages Si_{1-x}Ge_x

La composition en germanium des films de l'alliage binaire SiGe peut être obtenue par :

- analyse SIMS, décrite précédemment ;

- l'utilisation d'un modèle adapté à l'ellipsométrie spectroscopique, qui sera décrite ultérieurement, permet également de connaître la teneur en x.

- la méthode de diffraction de rayons X (DRX) (voir également annexe 5) : la DRX analyse l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ pour différentes familles de plan (XYZ), notamment la famille (400), ce qui permet de déterminer la valeur du paramètre de maille perpendiculaire du film de SiGe.

En effet, le paramètre de maille de ces alliages a été mesuré par Aharoni [Aharoni 78] et s'extrapole linéairement entre celui du silicium, noté a_{Si} , et celui du germanium, noté a_{Ge} , par une loi de Vegard :

$$a_{Si_{1-x}Ge_x} = a_{Si} + x \times (a_{Ge} - a_{Si}) \quad (\text{Eq.4.2})$$

Ainsi, connaissant a_{Si} (5.4309 Å) et a_{Ge} (5.6575 Å), il est possible de remonter à x par mesure de a_{SiGe} sur le spectre. Néanmoins, il faut rester extrêmement vigilant : en effet, la différence de paramètre de maille $f_m(x)$ entre l'alliage Si_{1-x}Ge_x et le substrat de silicium Si se définit en fonction de la composition x en germanium selon la relation :

$$f_m(x) = \frac{a_{Si_{1-x}Ge_x} - a_{Si}}{a_{Si}} \quad (\text{Eq.4.3})$$

Cette différence de paramètre de maille $f_m(x)$ provoque deux types de croissance [Bodnar 96] représentée sur la figure 4.4 :

- une croissance contrainte ou pseudomorphique (figure 4.4.a) où la maille de l'alliage SiGe s'accommode à celle du Si par une déformation tétragonale du réseau. Le paramètre de maille parallèle de l'alliage est donc, dans ce cas, égal à celui du Si et la déformation tétragonale induit une augmentation du paramètre de maille perpendiculaire du SiGe ;

- une croissance relaxée ou disloquée (figure 4.4.b) où l'adaptation du réseau est rendue possible par la création de dislocations à l'interface SiGe/Si. Dans ce cas, l'alliage épitaxié conserve le paramètre de maille du matériau massif et les dislocations adaptent le désaccord de maille.

Ainsi, une hypothèse concernant la nature totalement contrainte ou totalement relaxée de la couche permet de fixer le paramètre de maille parallèle et de déterminer la teneur en Ge grâce aux équations suivantes :

$$a_{\perp}^{\text{relax}} - a_{\text{Si}} = x \cdot (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}}) \quad (\text{Eq.4.4})$$

$$\frac{a_{\perp}^{\text{contr}}}{a_{\parallel}} = 1 - \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \varepsilon \quad (\text{Eq.4.5})$$

où a_{\perp} et a_{\parallel} représentent les paramètres de maille respectivement perpendiculaire et parallèle au plan du film, ν le coefficient de Poisson et ε la déformation élastique due à la contrainte dans le plan de l'interface SiGe/Si.

Le facteur intervenant lors du passage d'une couche contrainte à une couche relaxée est l'épaisseur critique h_c du film, épaisseur au-delà de laquelle la couche se relaxe. Plusieurs théories ont été élaborées pour déterminer h_c : [Matthews 76] [People 85] [Douglas 04].

A noter que cette nature contrainte ou relaxée de la couche est extrêmement importante. En effet, comme il a été expliqué au chapitre 3 précédent (paragraphe II.1), elle intervient directement dans le diagramme de bande et sur l'énergie de bande interdite, et donc sur les propriétés électriques (et thermoélectriques) du matériau.

I.4.4 - Mesure du taux de dopage des films de Si et SiGe

La détermination du taux de dopage type p (bore) ou n (phosphore) des films de Si et SiGe se fait par :

- analyse SIMS qui permet d'obtenir un profil du taux de dopage en profondeur. Les profils des pentes en montée et descente permettent de qualifier le caractère abrupt du dopage et donc la qualité des interfaces ;

- mesure de la résistance carrée par méthode 4 pointes qui permet de remonter, via l'épaisseur, à la résistivité électrique de la couche et aussi à la concentration moyenne volumique des porteurs de charge (voir annexe 3).

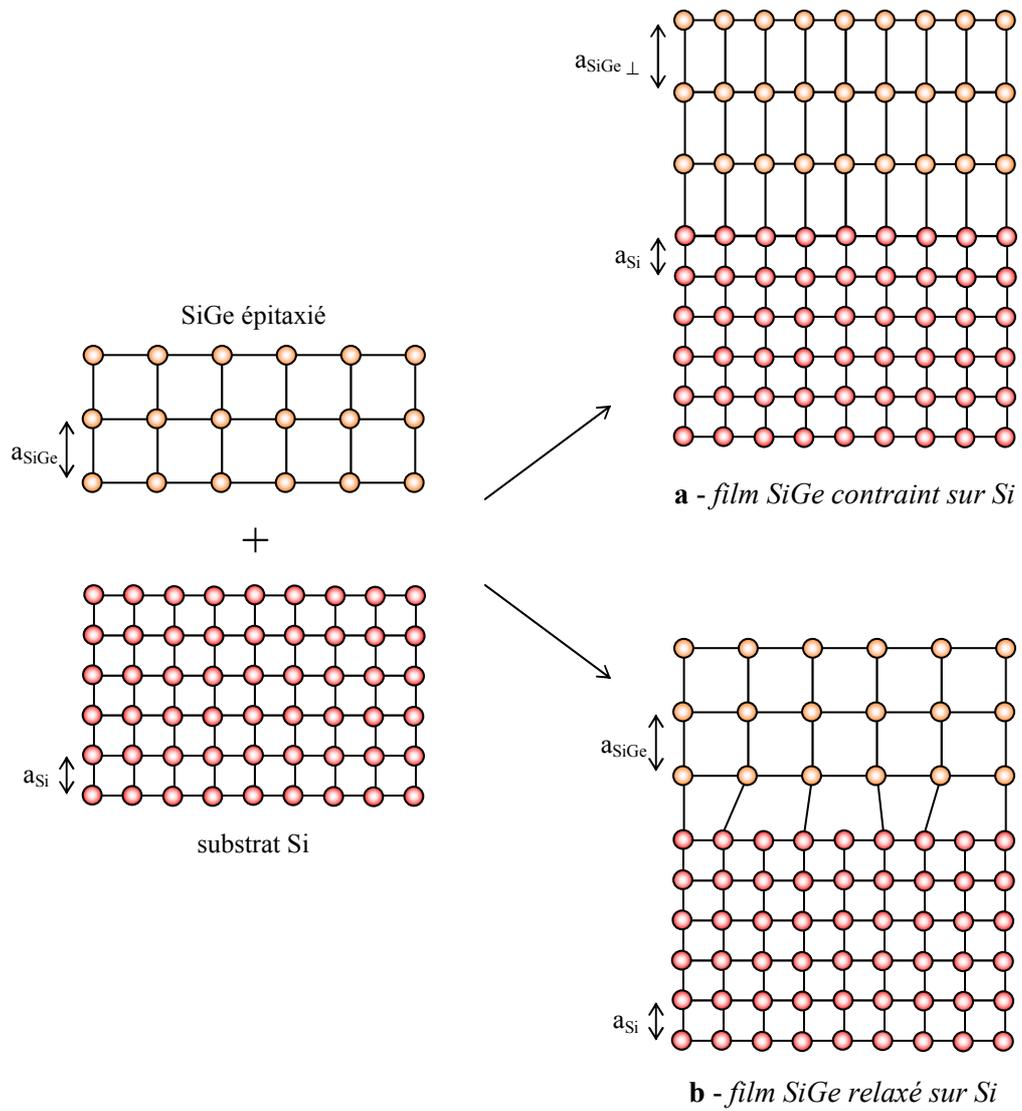


FIG 4.4 – Schéma de la croissance contrainte (a) et relaxée (b) d'un film de SiGe sur substrat Si.

II - Calibration des procédés

Ce paragraphe traitera de la croissance des couches minces de silicium et silicium-germanium, en contrôlant les cinétiques de croissance, l'incorporation du germanium et les taux de dopage. Ensuite, la réalisation de superréseaux sera étudiée.

Par ailleurs, avant de présenter plus en détails ces calibrations de procédés, il est à noter qu'avant chaque dépôt, quelqu'il soit, la plaque subit un traitement thermique sous hydrogène directement dans la chambre, donc in-situ, afin d'assurer un nettoyage de celle-ci et d'éliminer l'oxyde natif en surface, selon la réaction chimique :



Les différents procédés de calibration vont maintenant être détaillés.

II.1 - Homo-épitaxie de silicium sur silicium

II.1.1 - Cinétique de croissance

Le paramètre principal intervenant dans la croissance d'une couche en CVD est la température de dépôt. L'influence de ce paramètre sur le taux de croissance a donc été étudiée.

Pour cela, des couches minces de silicium ont été réalisées à différentes températures, de 920 à 1270K, et ceci pour deux débits différents de SiH₄. La pression totale dans l'enceinte est maintenue constante à 10 Torr et la pression partielle de H₂ à 10 SLM (Standard Liters per Minute, soit 10 litres standards par minute).

La figure 4.5 représente ainsi le diagramme d'Arrhénius du taux de croissance du Si en fonction de la température pour le système SiH₄/H₂.

Sur cette figure, on distingue deux régimes différents du taux de croissance selon le domaine de température :

- pour $T > 1120\text{K}$ ($\sim 850^\circ\text{C}$) : le taux de croissance est limité par la diffusion en phase gazeuse. Ce domaine est caractérisé par un taux de croissance quasi-indépendant de la température de croissance.

- pour $T < 1120\text{K}$: le taux de croissance est limité par les réactions de surface. Cette région est caractérisée par une variation exponentielle du taux de croissance en fonction de la température de dépôt, selon une loi d'Arrhénius :

$$G = G_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq.4.6})$$

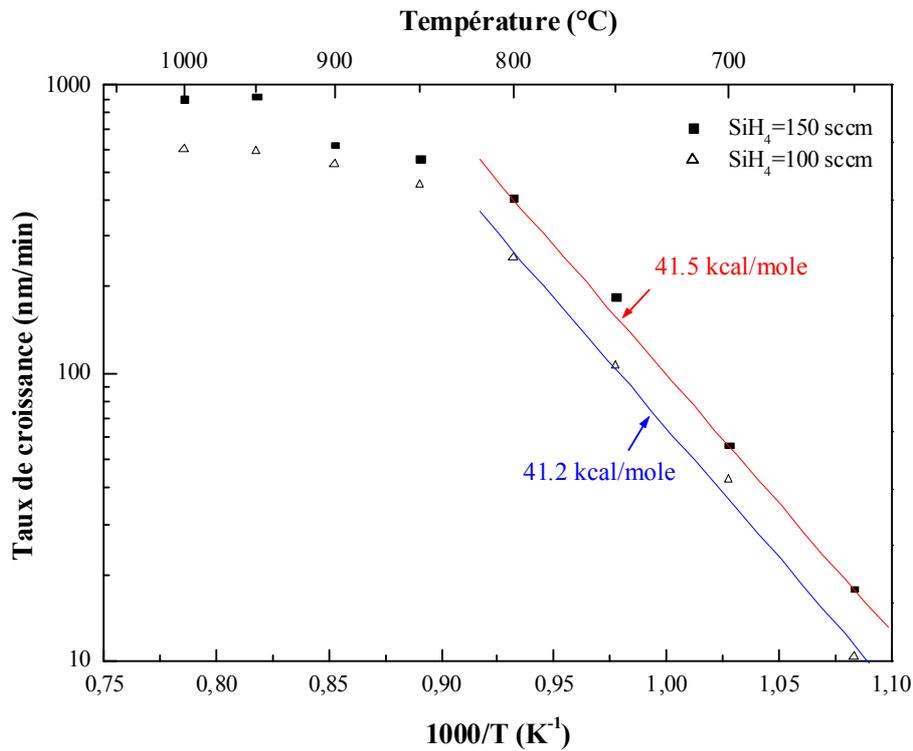


FIG 4.5 – Diagramme d'Arrhénius représentant l'évolution du taux de croissance du Si en fonction de la température et pour deux débits de SiH₄.

<i>Méthodes de croissance</i>	<i>Pression type (Torr)</i>	<i>Energie d'activation (kcal/mole)</i>	<i>Références</i>
RP-CVD (Reduced Pressure CVD)	8 20	39 46.3	[Bodnar 96] [Hartmann 02]
LP-CVD (Low Pressure CVD)	0.1	49	[Bozzo 00]
VLP-CVD (Very Low Pressure CVD)	10 à 20.10 ⁻³	40	[Jang 95]
UHV-CVD (Ultra High Vacuum CVD)	0,1 à 1.10 ⁻³	42	[Thomsen 97]
RT-CVD (Reduced Temperature CVD)	2 1	38 45	[Regolini 89] [Dutartre 93]

TAB 4.2 – Comparaison des énergies d'activation du système SiH₄/H₂ selon la méthode de croissance.

Dans cette équation, G_0 est une constante, E_a représente l'énergie d'activation de la réaction liée à la croissance du matériau, R représente la constante des gaz parfaits et T la température de croissance.

Les résultats expérimentaux pour le système SiH_4/H_2 conduisent à une énergie d'activation de l'ordre de 41 kcal/mole (on notera que les énergies d'activation seront données en kcal/mole pour se confondre avec l'unité utilisée dans la littérature, l'unité SI de ce paramètre étant le kJ/mole), valeur parfaitement cohérente avec la littérature, comme le montre le tableau 4.2 ci-avant.

Par ailleurs, les deux courbes obtenues pour deux débits différents de SiH_4 , soit 100 et 150 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute, soit centimètres cubes standards par minute), suivent la même évolution, les énergies d'activation calculées sont identiques, avec un taux de croissance, logiquement, légèrement supérieur pour un débit d'espèces introduites plus grand.

II.1.2 - Structure cristalline des couches

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, un changement de régime s'effectue vers 1120K, traduit notamment par une modification du taux de croissance.

Il paraît ainsi intéressant d'étudier la structure cristalline des couches réalisées pour chacun des deux régimes.

La figure 4.6 ci-après montre deux photographies obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de couches de silicium réalisées à deux températures différentes avec les conditions de croissance.

La figure 4.6-a présente une couche épitaxiée à 1270K : l'épaisseur mesurée est de 440 nm. Sur la photo, cette couche n'est évidemment pas perceptible : en effet, à cette température, le mode de croissance est monocristallin (épitaxié), la couche croît donc selon l'orientation cristalline du substrat, ici une plaque de silicium (100).

En revanche, la figure 4.6-b montre une couche de silicium réalisée à 1070K : l'épaisseur mesurée est de 1 μm . Sur cette photo, le caractère polycristallin du silicium ressort parfaitement, avec plusieurs orientations de grains visibles.

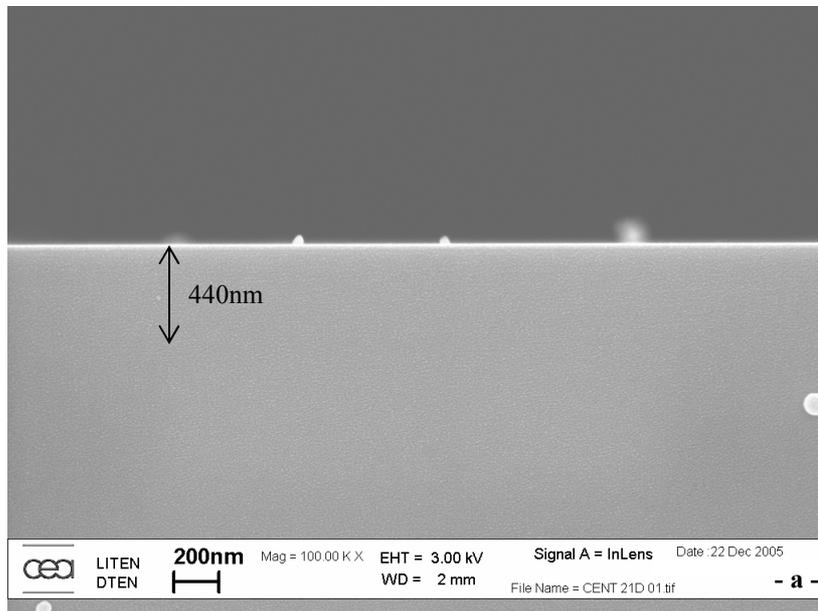
De plus, afin de connaître l'orientation cristalline des grains, un échantillon d'une telle couche a été analysé par diffraction de rayons X à incidence rasante (DRX-IR).

Le spectre obtenu est donné en figure 4.7. Il s'agit ici du spectre de la couche présentée en figure 4.6-b, avec les mêmes conditions expérimentales.

Chacun des pics représente une orientation préférentielle des grains. Tous les pics sont identifiés par les fichiers de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) par des lignes rouges sur le spectre avec, en haut de chaque ligne, l'orientation spécifique. Le nombre de pics présents n'indique donc pas d'orientation préférentielle, ce qui confirme l'aspect visuel présenté sur la figure 4.6, où aucune orientation colonnaire n'apparaît plus particulièrement.

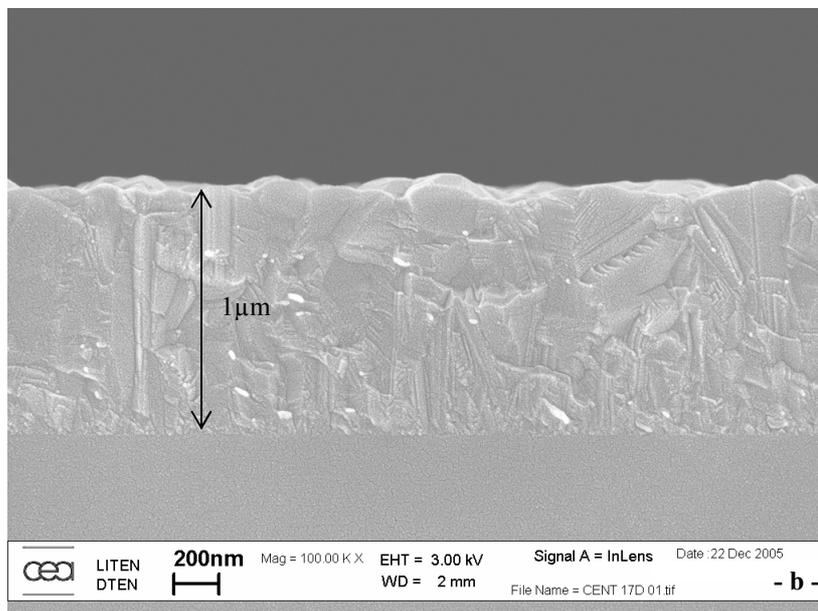
Par ailleurs, on notera que le premier pic, obtenu à $2\theta = 0^\circ$, ainsi que les petits pics, non répertoriés, ne sont pas significatifs et proviennent simplement du substrat (voir annexe 5).

Enfin, cette mesure étant effectuée par incidence rasante, il n'est pas possible de tenir compte de l'intensité des pics : en effet, les fiches utilisées pour analyser les spectres sont obtenues à partir de diffraction de rayons X de type « poudre ». Ainsi, seule la position des pics est valable.



Conditions de croissance :

T = 1270K
D(H₂) = 10 SLM
D(SiH₄) = 150 sccm
P_{tot} = 10 Torr
t = 30 sec



Conditions de croissance :

T = 1070K
D(H₂) = 10 SLM
D(SiH₄) = 150 sccm
P_{tot} = 10 Torr
t = 3 min

FIG 4.6 – Images MEB montrant une couche de silicium monocristallin épitaxiée à 1270K (a) et une couche de silicium polycristallin réalisée à 1070K (b).

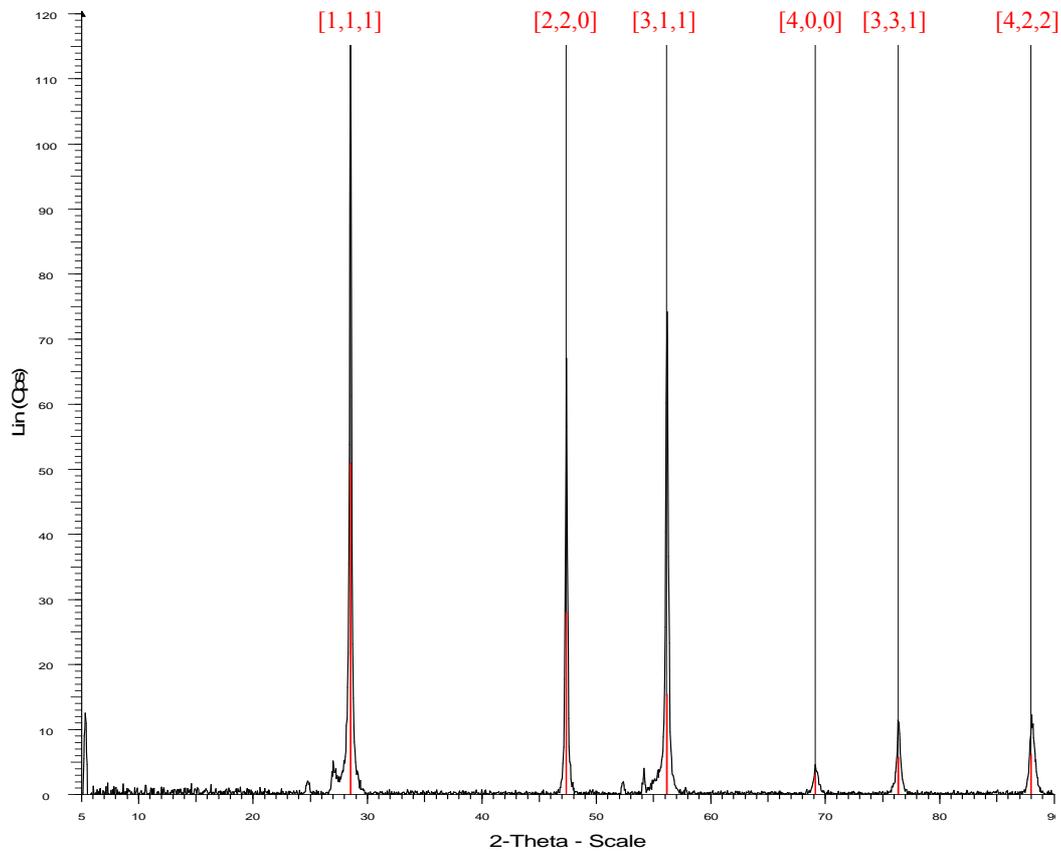


FIG 4.7 – Spectre DRX-IR d'une couche de silicium polycristallin ; tous les pics sont identifiés par les fichiers de l'ICDD. L'orientation cristalline des grains est donnée au sommet de chacun des pics.

II.2 - Hétéro-épitaxie de silicium-germanium sur silicium

II.2.1 - Cinétique de croissance

Tout comme pour l'homo-épitaxie du silicium, le taux de croissance du silicium-germanium va maintenant être étudié. Pour étudier cette cinétique, des précurseurs de silane et germane ont été respectivement utilisés pour le Si et le Ge. Les dépôts ont été élaborés à différentes températures, de 920K à 1270K, avec une pression totale de 10 Torr et un débit d'hydrogène de 10 SLM. La figure 4.8 représente le taux de croissance du SiGe en comparaison à celui du Si, pour un même débit de SiH₄ introduit (150 sccm) et pour une valeur du rapport du débit de GeH₄ (dilué à 10 % dans H₂) sur celui de SiH₄ de 0,083.

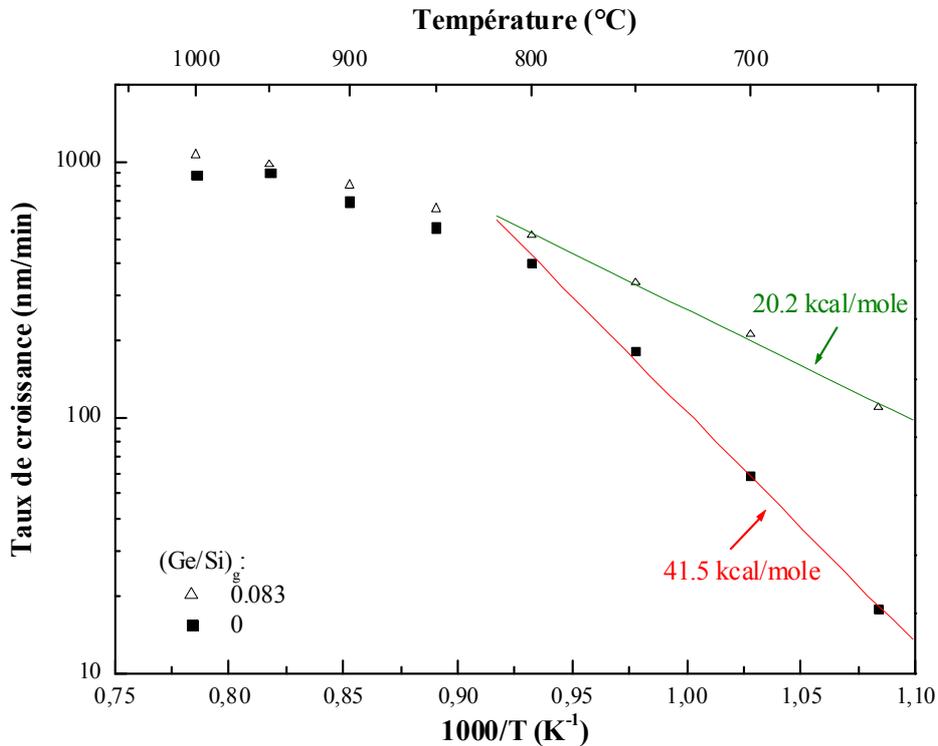


FIG 4.8 – Diagramme d'Arrhénius représentant l'évolution des taux de croissance du Si et du SiGe en fonction de la température.

De même que pour le système SiH_4/H_2 , le système $SiH_4/GeH_4/H_2$ suit une évolution similaire et toujours deux types de régime selon le domaine de température (inférieur ou supérieur à 1120K). Le taux de croissance est donc aussi limité par la diffusion en phase gazeuse (pour $T > 1120K$) ou par les réactions de surface ($T < 1120K$). Dans ce dernier cas, on peut donc également obtenir l'énergie d'activation par l'équation 4.6, soit une énergie d'activation de 20.2 kcal/mole, ce qui est en accord avec la littérature et une énergie d'activation de 20.5 kcal/mole pour le système $SiH_4/GeH_4/H_2$ [Meyer 92]. Cette énergie d'activation diffère de celle du système SiH_4/H_2 car, dans ce régime de température ($< 1120K$), la croissance est limitée par les réactions de surface, différentes entre les deux systèmes.

Par ailleurs, il peut être intéressant de regarder l'évolution du taux de croissance en fonction de la pression partielle de germane, ce que montre la figure 4.9. Sur cette figure est tracé le diagramme d'Arrhénius du taux de croissance du SiGe en fonction de la température pour différents rapports $(Ge/Si)_g$. On constate, d'une part, une faible et logique augmentation du taux de croissance pour une augmentation de la quantité de germane incorporée (à débit de silane fixe) ; et d'autre part, une très légère augmentation de la valeur de l'énergie d'activation (de 20.2 à 24.7 kcal/mole), qui reste cependant dans le même ordre de grandeur que la littérature.

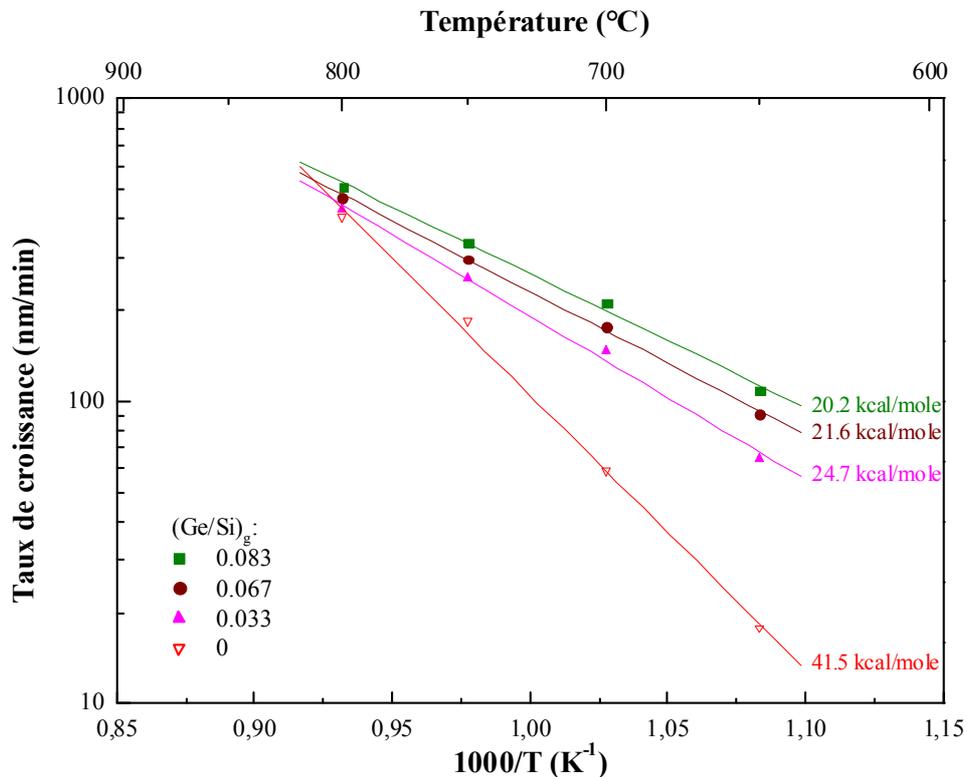


FIG 4.9 – Evolution du taux de croissance du SiGe pour différentes pressions partielles de germane.

II.2.2 - Composition en germanium des films de SiGe

II.2.2.a - Influence de la température

Le paragraphe précédent a montré l'influence de la température sur le taux de croissance des couches de SiGe. Nous allons ici regarder son influence sur la composition en x de $Si_{1-x}Ge_x$. La détermination de la teneur en Ge a été réalisée par DRX-IR pour $T < 1120K$ et par ellipsométrie pour $T > 1120K$, comme il le sera expliqué au paragraphe II.2.3.

La figure 4.10 ci-après représente donc l'évolution de la composition x de germanium en fonction de la température pour différents rapports du débit de GeH_4 sur celui de SiH_4 .

On constate, d'une part, que la teneur en Ge augmente fort logiquement avec une augmentation du rapport $(Ge/Si)_g$, et d'autre part, que l'incorporation de germanium augmente lorsque la température de croissance diminue, et ceci quelque soit le rapport $(Ge/Si)_g$. Ce dernier constat montre que l'incorporation de germanium est facilitée aux plus basses températures. Ce résultat est similaire à celui trouvé par Jang *et al.* [Jang 95].

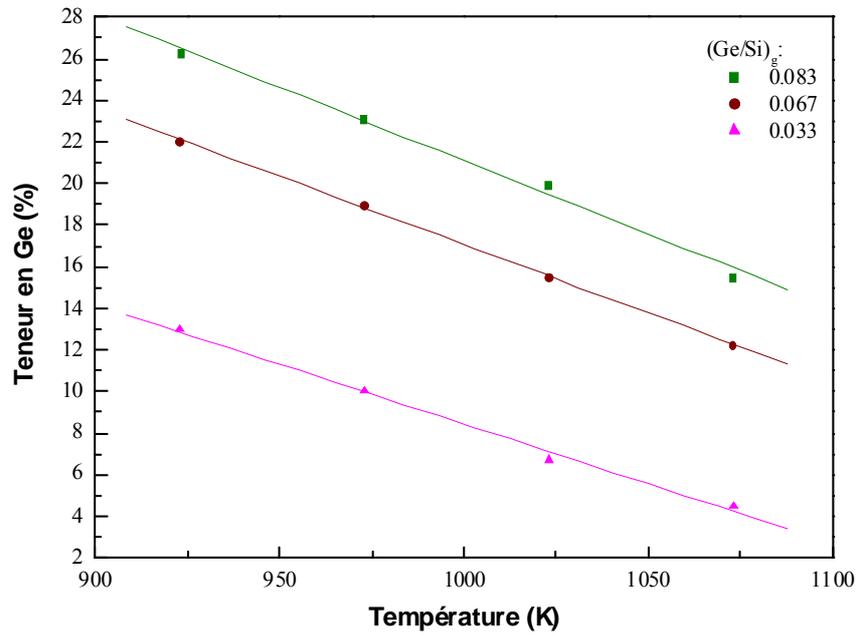


FIG 4.10 – Evolution de la composition x de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de la température pour différents rapports $(\text{Ge/Si})_g$.

II.2.2.b - Influence des pressions partielles de GeH_4 et SiH_4

Une relation simple entre la fraction de germanium et les gaz de procédés a été établie précédemment [Jang 1-91] [Robbins 91] :

$$\frac{x}{1-x} = m \times \frac{P(\text{GeH}_4)}{P(\text{SiH}_4)} \quad (\text{Eq.4.7})$$

ou sous la forme [Suemitsu 94] [Bozzo 00] :

$$x = m \times \frac{P(\text{GeH}_4)}{P(\text{SiH}_4) + P(\text{GeH}_4)} \quad (\text{Eq.4.8})$$

où m représente un facteur de proportionnalité adimensionnel.

Ainsi, la figure 4.11 présente la variation de la teneur en Ge en fonction des pressions partielles de silane et germane pour différentes températures.

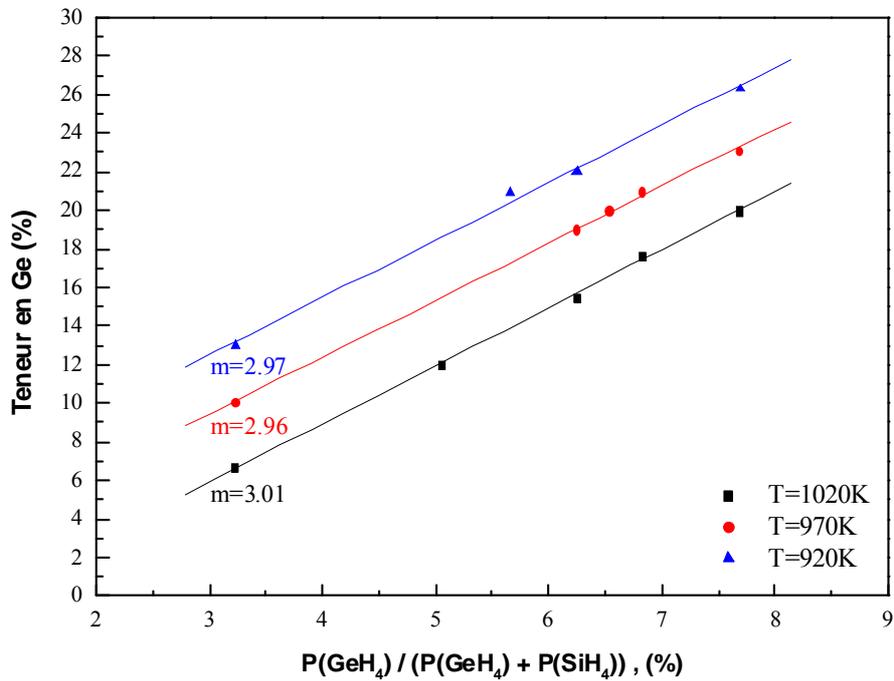


FIG 4.11 – Variation de la teneur en Ge en fonction des pressions partielles de silane et germane pour différentes températures.

<i>Méthodes de croissance</i>	<i>Pression type (Torr)</i>	<i>Coefficient m</i>	<i>Références</i>
RP-CVD (Reduced Pressure CVD)	20	2.7	[Hartmann 02]
LP-CVD (Low Pressure CVD)	0.1	4.2 à 5.5	[Bozzo 00]
VLP-CVD (Very Low Pressure CVD)	10 à 20.10 ⁻³	2.7 à 3.5 3.2 à 4.3	[Tsai 91] [Jang 2-91]
UHV-CVD (Ultra High Vacuum CVD)	0,1 à 1.10 ⁻³	2.4 3.4	[Meyerson 88] [Racanelli 90]

TAB 4.3 – Comparaison des valeurs du coefficient m selon la méthode de croissance.

La valeur extrapolée du coefficient m , à l'aide de la figure 4.11, est identique quelque soit la température, soit une valeur proche de 3. Cette valeur concorde parfaitement avec la littérature, comme le montre le tableau 4.3 ci-avant.

Enfin, en nous inspirant des travaux de Kühne [Kühne 92], nous avons également reporté sur la figure 4.12 ci-dessous la variation du taux de croissance G_{SiGe} en fonction du rapport des pressions partielles de GeH_4 sur SiH_4 .

Il définit dans son modèle l'équation 4.9 suivante :

$$G_{\text{SiGe}} = G_{\text{Si}} + A(T) \times \frac{P_{\text{GeH}_4}}{P_{\text{SiH}_4}} \quad (\text{Eq.4.9})$$

où G_{Si} représente le taux de croissance du Si, P_{GeH_4} et P_{SiH_4} représentent les pressions partielles des composés et $A(T)$ une fonction croissante de la température.

On remarque effectivement, sur la figure 4.12, que, pour chaque température comprise entre 950K et 1070K, la vitesse de dépôt augmente linéairement avec $P_{\text{GeH}_4}/P_{\text{SiH}_4}$ et que la valeur de la pente associée augmente avec la température.

L'objectif des études, qui viennent d'être exposées, sur les procédés de calibration consistait à maîtriser les croissances des différentes couches minces et à se conformer aux résultats répertoriés dans la littérature, ce qui vient d'être montré, et ce dont nous allons maintenant nous servir pour la réalisation de superréseaux.

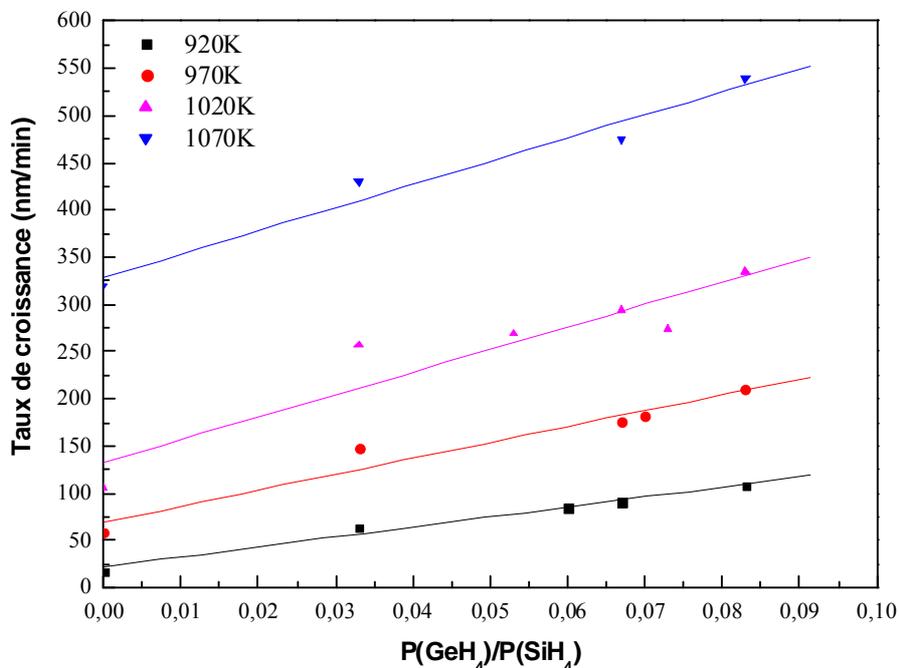


FIG 4.12 – Variation du taux de croissance de SiGe en fonction du rapport des pressions partielles de GeH_4 sur SiH_4 .

II.2.3 - Méthode de détermination de la composition en x de Si_xGe_{1-x}

Ce paragraphe a pour objectif d'explicitier les différentes méthodes utilisées pour déterminer la composition en germanium des couches de SiGe. Comme il a été mentionné au paragraphe I.4.3 de ce chapitre, trois méthodes ont été appliquées : le SIMS, l'analyse par diffraction de rayons X et l'ellipsométrie spectroscopique. Il ne s'agit pas ici d'expliquer le mode de fonctionnement de chacun de ces outils de caractérisation (pour cela voir les annexes 3, 4 et 5 respectivement), mais d'expliquer comment ils sont utilisés pour parvenir à la détermination de la teneur en x de l'alliage Si_{1-x}Ge_x.

II.2.3.a - Détermination de x par mesures SIMS

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry) permet d'obtenir un profil en profondeur de la couche de la concentration en Ge.

A titre d'exemple, la figure 4.13 présente l'évolution de la teneur en Ge dans une hétérostructure Si/SiGe constituée de six périodes. Pour cet échantillon, la pression totale est maintenue à 10 Torr, la température à 970K et le débit d'hydrogène à 10 SLM durant tout le dépôt. Les films de SiGe ont été réalisés avec 100 sccm de SiH₄ et un débit croissant de GeH₄ (15, 30, 50, 70, 90 et 110 sccm, du substrat vers la surface, soit de la droite vers la gauche sur le profil SIMS), le temps de dépôt de chaque couche étant réglé pour ne pas obtenir des couches trop épaisses. Les couches intermédiaires de Si ont été, quant à elles, réalisées à 100 sccm de SiH₄ pendant 2 minutes chacune.

On remarque que la teneur en Ge augmente linéairement de 3.8 à 26 % avec le débit du précurseur de Ge.

Par ailleurs, ce profil nous permet de vérifier la qualité des interfaces entre les couches de Si et celles de SiGe : en effet, les profils de Ge obtenus sont abrupts (tant en montée qu'en descente) et le niveau résiduel est très faible. Ces deux observations garantissent ainsi une très bonne qualité d'interface entre les couches.

II.2.3.b - Détermination de x par DRX-IR

Comme il a été expliqué au paragraphe I.4.3 de ce chapitre, la diffraction de rayons X par incidence rasante (DRX-IR) permet également de remonter à la stoechiométrie des couches de Si_{1-x}Ge_x.

Ainsi, la figure 4.14 présente les spectres DRX-IR de différentes couches de Si_{1-x}Ge_x. Tous les dépôts ont été réalisés sous une pression totale de 10 Torr, une température de 970K et un débit d'hydrogène de 10 SLM. Seul le débit de germane a varié (50, 100 et 125 sccm) d'une couche à l'autre, celui de silane étant fixé à 150 sccm.

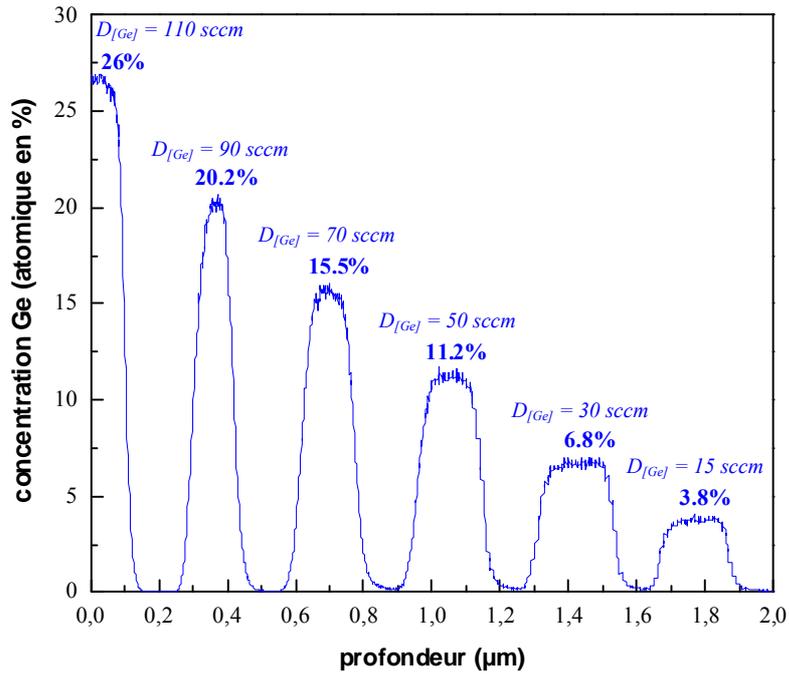


FIG 4.13 – Profil de Ge obtenu par SIMS d’une hétérostructure constituée de six périodes Si/SiGe. Le débit de germane augmente de la droite vers la gauche.

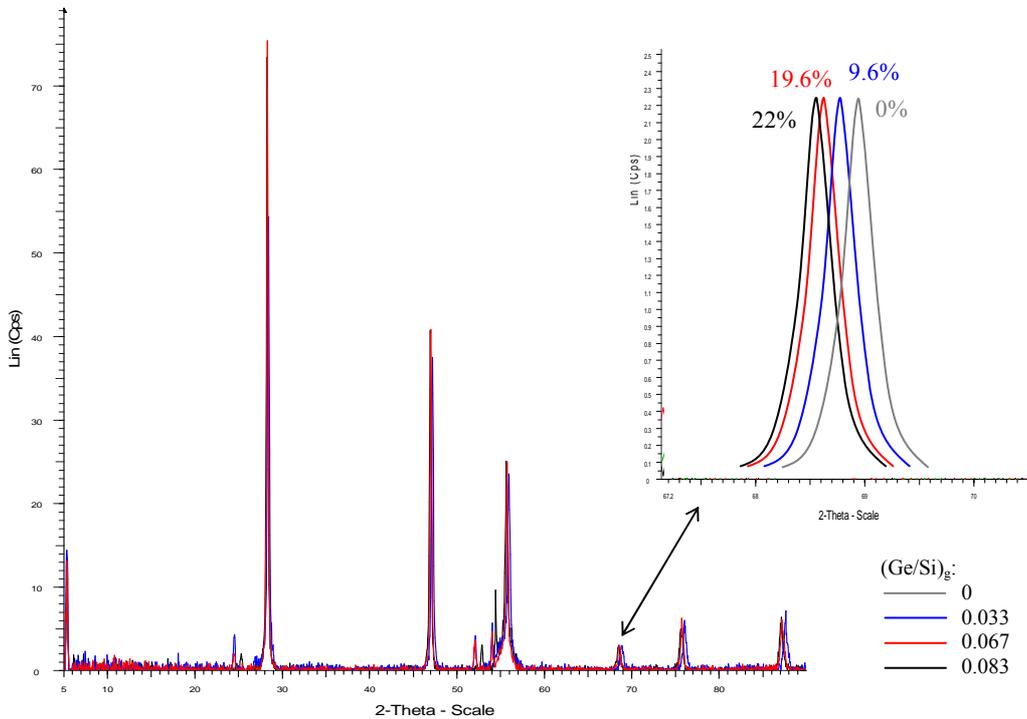


FIG 4.14 – Spectres de couches minces de $Si_{1-x}Ge_x$ obtenus par DRX-IR pour différents rapports $(Ge/Si)_g$.

Tout d'abord, on constate sur cette figure des spectres similaires pour tous les dépôts, confirmant par ailleurs la nature polycristalline de l'alliage, comme expliqué au paragraphe II.1.2.

La figure 4.14 présente en outre un agrandissement linéarisé des pics (400), utilisés pour connaître la stoechiométrie (voir paragraphe I.4.3), où a été également placé, à titre de comparaison, le pic (400) de l'échantillon de silicium présenté au même paragraphe II.1.2 et dont le spectre entier est donné en figure 4.7.

Ainsi, on constate qu'à une augmentation du rapport $(\text{Ge/Si})_g$, soit une augmentation de l'incorporation de Ge, correspond un déplacement du pic vers la gauche. Les teneurs relevées pour ces couches vont de 9.6 à 22 %.

Néanmoins, la détermination de x par DRX-IR a pour limite le fait que cette méthode, étant basée sur le déplacement de pics, nécessite la présence de pics ! Ainsi, dans le cas de couches épitaxiées monocristallines, où seul le pic représentant le substrat est présent, il n'est pas possible d'observer un déplacement de pic. Cette méthode se limite donc au cadre de couches polycristallines et nécessite d'être complétée, dans le cas de couches monocristallines, par un autre moyen de caractérisation, ce qui va être proposé maintenant.

II.2.3.c - Détermination de x par ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est, au même titre que la DRX-IR et au contraire du SIMS, une méthode non destructive. Elle est également sans contact avec l'échantillon.

Cet outil de caractérisation est principalement utilisé pour obtenir les indices optiques n et k , tout en mesurant également l'épaisseur des couches.

Or, les propriétés optiques des couches, telles que le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, dépendent de la composition x [Sopra 99].

Ainsi, par le développement de modèles adaptés, il est possible de remonter à la teneur en germanium des couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ tout en relevant également l'épaisseur de ces couches.

Des travaux ont déjà été réalisés pour la détermination de x par ellipsométrie spectroscopique [Humlicek 89] [Vineis 06].

Dans le cas du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, nous avons utilisé et adapté un modèle proposé par Adachi, modèle spécifique aux matériaux semiconducteurs [Adachi 87]. Ce modèle utilise une loi de dispersion de type « Model Dielectric Function » (MDF), basée sur un modèle simplifié de transitions entre les bandes de valence et de conduction.

Toutes les équations définissant ce modèle sont données en annexe 6.

Pour utiliser ce modèle, nos échantillons ont été schématisés selon la figure 4.15 suivante.

Sur cette figure, les paramètres variables à déterminer par le modèle sont inscrits entre parenthèses.

A noter la présence d'une couche d'oxyde natif apparaissant naturellement lorsqu'un échantillon est à l'air.

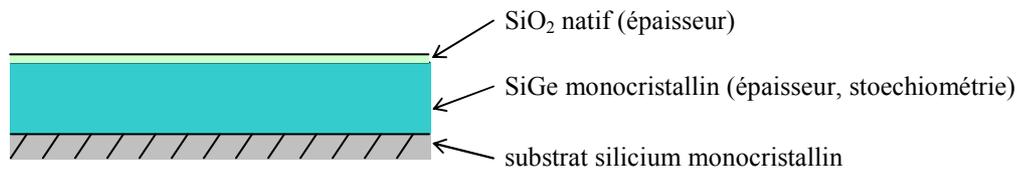


FIG 4.15 – Représentation schématique des échantillons de SiGe utilisée pour la modélisation par ellipsométrie spectroscopique.

La figure 4.16 montre les spectres de couches monocristallines de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ pour différents rapports $(\text{Ge}/\text{Si})_g$ obtenus par ellipsométrie spectroscopique, représentant les indices optiques n et k .

Tous les dépôts ont été réalisés à 1270K (couches monocristallines), sous une pression totale de 10 Torr et un débit de H_2 de 10 SLM. Les différents rapports gazeux $(\text{Ge}/\text{Si})_g$ ont été obtenus avec un débit de silane constant à 150 sccm et des débits de germane de 50, 100, 125 et 190 sccm.

De plus, sur cette figure est ajoutée un agrandissement du pic principal du spectre de n , permettant de constater l'évolution de ce pic, à la fois vers la droite et vers le bas, lorsque le rapport $(\text{Ge}/\text{Si})_g$ augmente. Ces résultats sont parfaitement similaires à ceux trouvés dans la littérature [Ygartua 98].

II.2.3.d – Bilan sur la détermination de x

Il vient d'être présenté les trois moyens de caractérisation (SIMS, DRX-IR et ellipsométrie spectroscopique) utilisés durant ces travaux pour la détermination de la teneur en germanium des couches de SiGe.

Ces différentes méthodes ont été corrélées entre elles, lorsque cela était possible, et ont montré des résultats similaires. Néanmoins, leur facilité d'utilisation, leur coût et la durée de caractérisation diffèrent largement : en effet, le SIMS est une méthode, certainement la plus précise, mais extrêmement onéreuse. La diffraction de rayons X et l'ellipsométrie spectroscopique sont, quant à elles, faciles d'accès. A noter cependant qu'il faut compter en moyenne douze heures pour obtenir un spectre de DRX avec une bonne résolution, alors qu'il ne faut que cinq à six minutes pour obtenir un spectre d'ellipsométrie spectroscopique de bonne résolution.

Ce travail a donc permis de proposer différentes méthodes de détermination de la teneur en Ge, adaptées selon les besoins à la fois intrinsèques à la nature du matériau (poly- ou monocristallin) et aux conditions externes (rapidité de la mesure, prix...).

Finalement, il est à préciser qu'il existe d'autres moyens pour connaître la composition en x d'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, comme la spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy), méthode également très onéreuse.

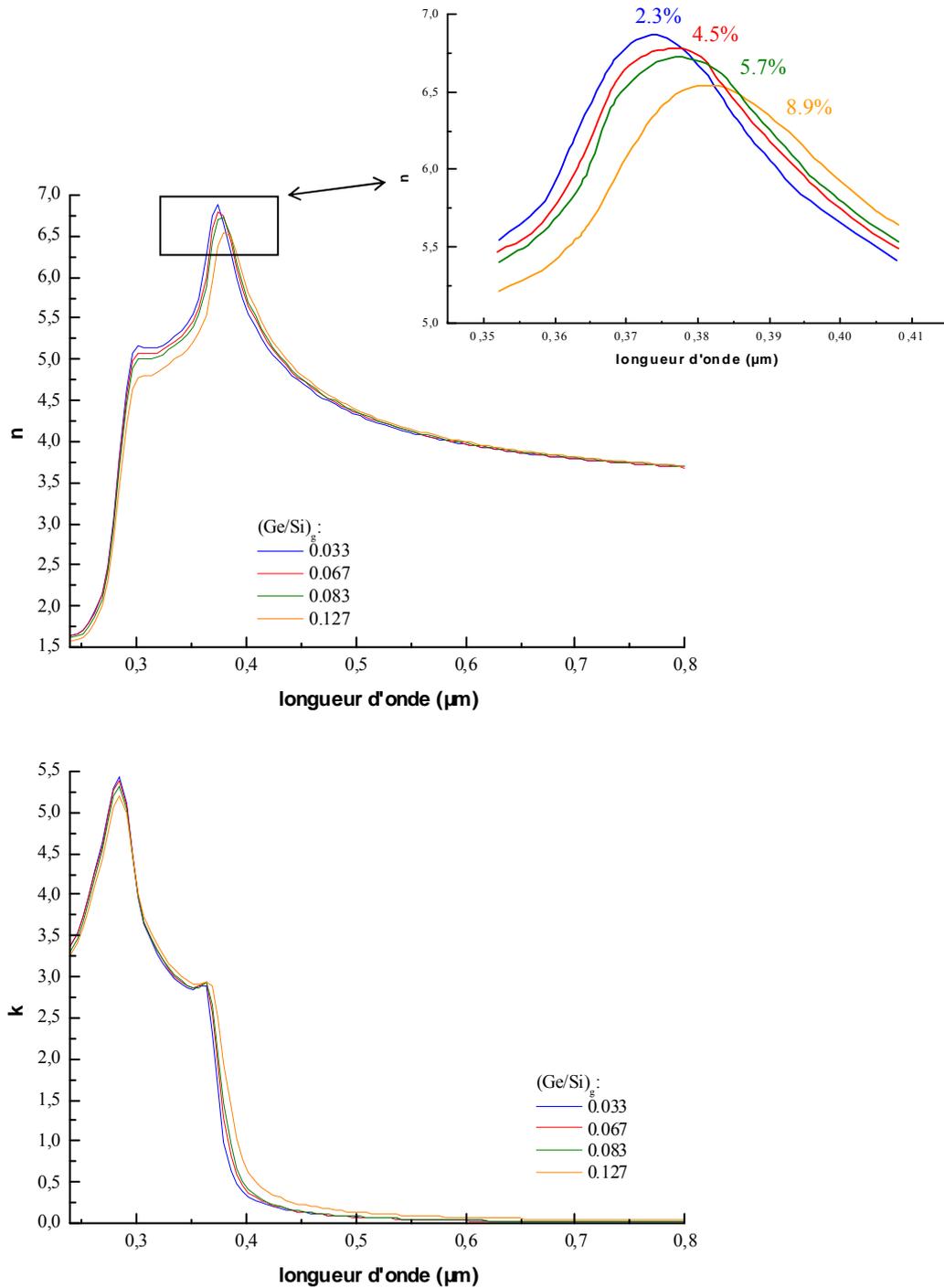


FIG 4.16 – Spectres de couches monocristallines de Si_{1-x}Ge_x pour différents rapports (Ge/Si)_g obtenus par ellipsométrie spectroscopique, représentant les indices optiques n et k . Un agrandissement du pic principal de n montre le déplacement de ce pic simultanément vers la droite et vers le bas pour une augmentation de x (en %).

II.3 - Dopage des couches de Si et de SiGe

Le contrôle du taux de dopage des couches de Si et de SiGe est primordial pour des applications thermoélectriques, que ce soit, d'une part, pour assurer une bonne conductivité électrique, ou, d'autre part, pour augmenter la diffusion des phonons avec ces impuretés (voir chapitre 3).

Il a, par ailleurs, été montré au chapitre 1 que les performances thermoélectriques les meilleures étaient obtenues pour des semiconducteurs fortement dégénérés (de 10^{19} à quelques 10^{20} at.cm⁻³). Il est donc important de maîtriser le dopage des couches à ces fortes concentrations.

Le dopage du Si et du SiGe est réalisé par l'introduction d'un élément dopant dans le mélange gazeux. Les précurseurs utilisés sont le diborane (B_2H_6) et la phosphine (PH_3) pour le dopage de type p et pour celui de type n, respectivement.

Les dopants sont dilués à 0.01 ou à 1 % dans l'hydrogène. Le réacteur « Centura », utilisé pour ces travaux, contient en plus son propre panneau de dilution représenté en figure 4.17 ci-dessous.

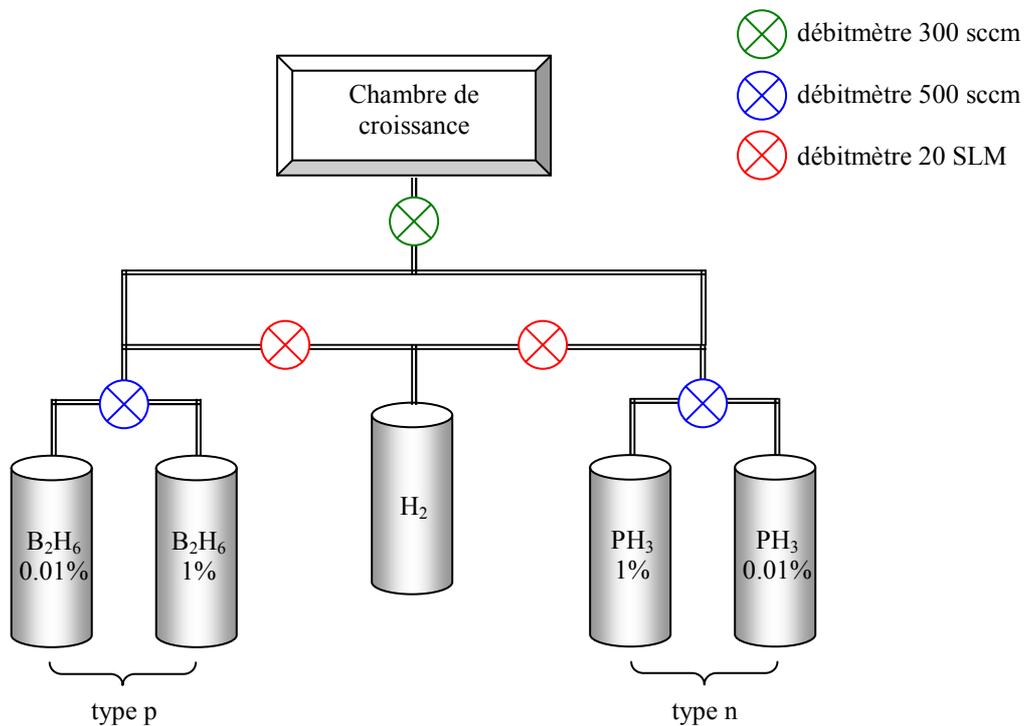


FIG 4.17 – Schéma du panneau de gaz et de dilution des dopants de type p et n.

Le dopant est dilué, à la sortie de la bouteille, selon une valeur de dilution r décidée par l'opérateur et exprimée en %. Ainsi, à l'entrée du débitmètre (300 sccm maximum) situé à l'entrée de la chambre de croissance, pour une dilution d de dopant dans la bouteille de gaz, il arrivera $d \times r \times 500$ sccm de dopant dilué, mélangé à $(100 - r) \times 20$ SLM d'hydrogène. Le débit de dopant, choisi par une valeur du « débit global » ne pourra excéder la valeur maximale du débitmètre situé à l'entrée de la chambre, c'est-à-dire 300 sccm. Ainsi, la dilution réelle du dopant D injecté est donnée par :

$$D = \frac{d \times r \times 500}{((1 - r) \times 20 \cdot 10^3 + r \times 500)} \quad (\text{Eq.4.10})$$

D'un point de vue pratique, il est à noter que ce dispositif a pour avantage de limiter le passage des deux types de dopants dans les mêmes lignes et mêmes débitmètres, minimisant ainsi tout risque de contamination d'un type par rapport à l'autre.

Les deux types de dopage vont maintenant être étudiés.

II.3.1 - Dopage de type p des couches de Si et SiGe

L'influence du dopage de type p sur le taux de croissance des systèmes SiH_4/H_2 et $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{H}_2$ ainsi que l'incorporation des atomes de bore dans les matrices de silicium et silicium-germanium vont maintenant être présentées.

La figure 4.18 présente le diagramme d'Arrhénius du taux de croissance du Si dopé et intrinsèque (donné en figure 4.5) en fonction de la température. Les échantillons dopés ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que ceux du Si intrinsèque ($P_{\text{tot}} = 10$ Torr, $D[\text{H}_2] = 10$ SLM et $D[\text{SiH}_4] = 100$ sccm). Les films de silicium dopés ont été réalisés avec un débit de B_2H_6 de 100 sccm dilué à 70 % dans l' H_2 (et une dilution de 0.01 % dans l'hydrogène dans la bouteille).

On remarque, sur la figure 4.18, que l'introduction du B_2H_6 dans le mélange gazeux ne modifie absolument pas le taux de croissance, ni même l'énergie d'activation (41.2 kcal/mole). Des résultats similaires ont été obtenus pour des films de Si dans la littérature [Racanelli 91] [Hartmann 02].

De plus, la figure 4.19 présente l'évolution du taux de croissance du silicium dopé type p en fonction du rapport des concentrations gazeuses $(\text{B}/\text{Si})_g$ pour des températures de 970K et 1270K.

On remarque que, quelque soit la quantité de diborane introduite et quelque soit la température de dépôt, le taux de croissance ne varie pas.

Ces résultats sont également similaires à ceux trouvés dans la littérature [Hartmann 02].

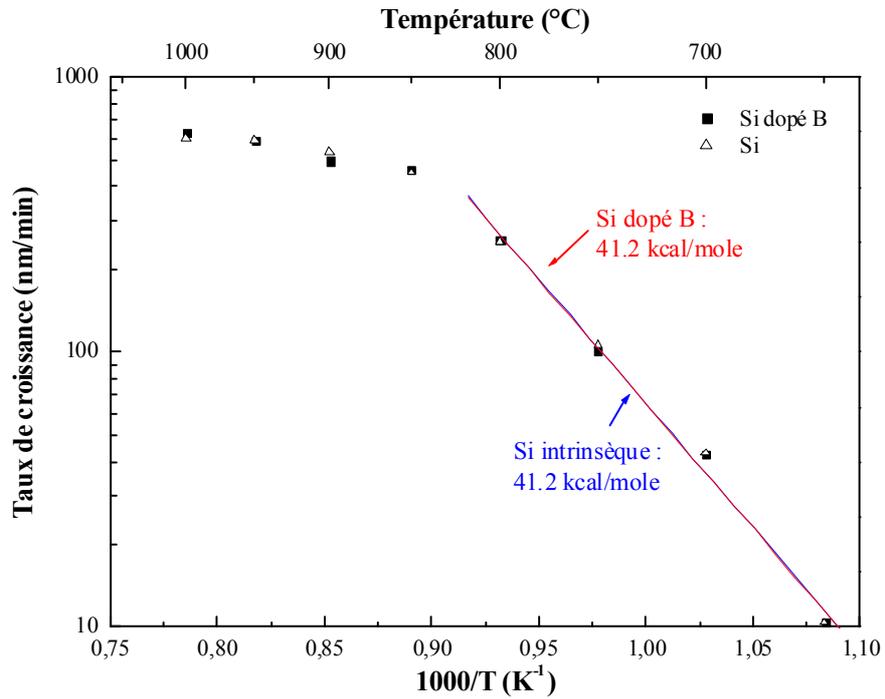


FIG 4.18 – Diagramme d'Arrhénius représentant le taux de croissance du Si dopé au bore et du Si intrinsèque en fonction de la température.

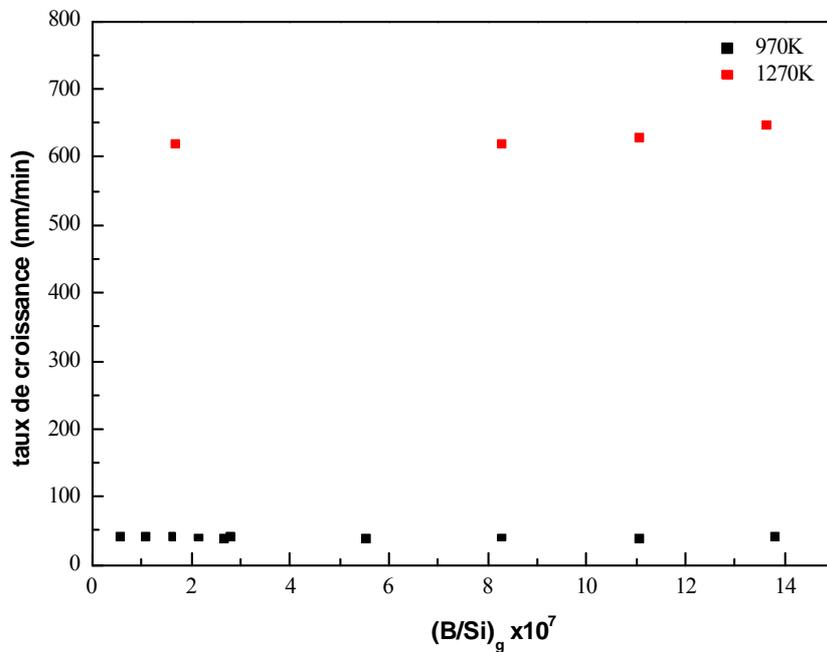


FIG 4.19 – Variation du taux de croissance du Si dopé en fonction de $(B/Si)_g$ pour $T = 970K$ et $1270K$.

La figure 4.20 présente l'évolution de la concentration en bore des couches de Si pour différents rapports $(B/Si)_g$. Tous les dépôts ont été réalisés à 970K, sous une pression totale de 10 Torr, à un débit d'hydrogène de 10 SLM et un débit de silane de 100 sccm.

L'aspect des courbes est similaire à celui trouvé dans la littérature [Racanelli 91]. Il est en revanche étrange de constater une concentration quasiment identique de bore pour les faibles débits de B_2H_6 alors que les dilutions diffèrent. Ceci peut être dû à un problème de manipulation lors des dépôts ou de la caractérisation SIMS. A noter que ces valeurs de concentration correspondent à des résistivités électriques allant d'environ $600 \mu\Omega.cm$ à $4000 \mu\Omega.cm$, mesurées par méthode 4 points (méthode décrite en annexe 3).

Concernant le dopage au bore des couches de SiGe, la figure 4.21 représente le diagramme d'Arrhénius du taux de croissance du SiGe dopé et intrinsèque (donné en figure 4.8) en fonction de la température.

Les échantillons dopés ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que ceux du SiGe intrinsèque ($P_{tot} = 10$ Torr, $D[H_2] = 10$ SLM et $(Ge/Si)_g = 0.083$). Les films de SiGe dopés ont été réalisés avec un débit de B_2H_6 de 150 sccm dilué à 70 % dans l' H_2 (et une dilution de 0.01 % dans l'hydrogène dans la bouteille).

De même que pour le dopage au bore des couches de Si, on remarque, sur la figure 4.21, que l'introduction du B_2H_6 dans le mélange gazeux ne modifie absolument pas le taux de croissance, ni même l'énergie d'activation (~ 20.2 kcal/mole). Des résultats similaires ont été obtenus pour des films de SiGe par Tsai *et al.* [Tsai 91].

Par ailleurs, la figure 4.22 présente, quant à elle, l'évolution de la concentration en bore des couches de SiGe obtenues pour différentes concentrations de silane et germane. La concentration augmente logiquement avec une augmentation de la quantité de diborane injectée. De plus, la concentration est plus importante pour une dilution plus faible dans le système (SiH_4+GeH_4). Ces résultats sont, là aussi, similaires à ceux trouvés dans la littérature [Racanelli 91].

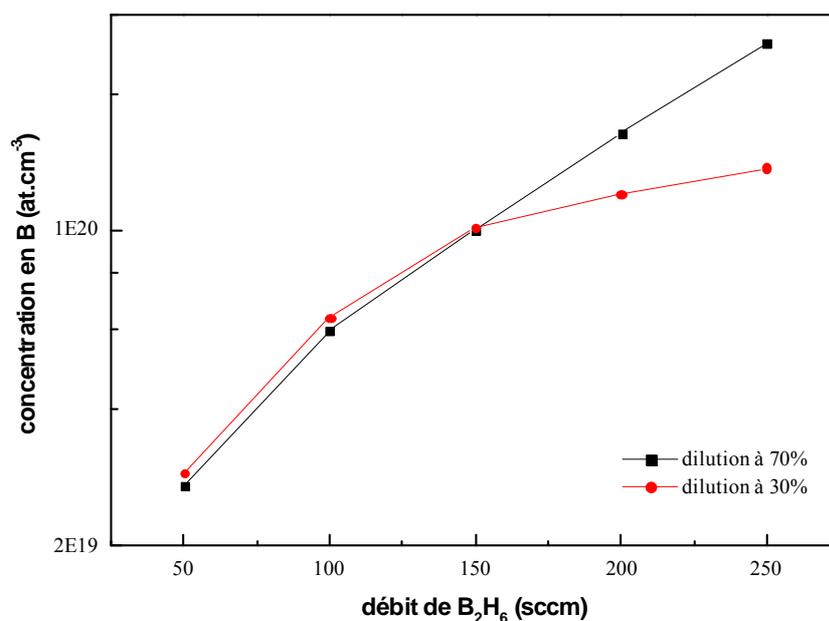


FIG 4.20 – Evolution de la concentration en bore des couches de Si pour différents $(B/Si)_g$.

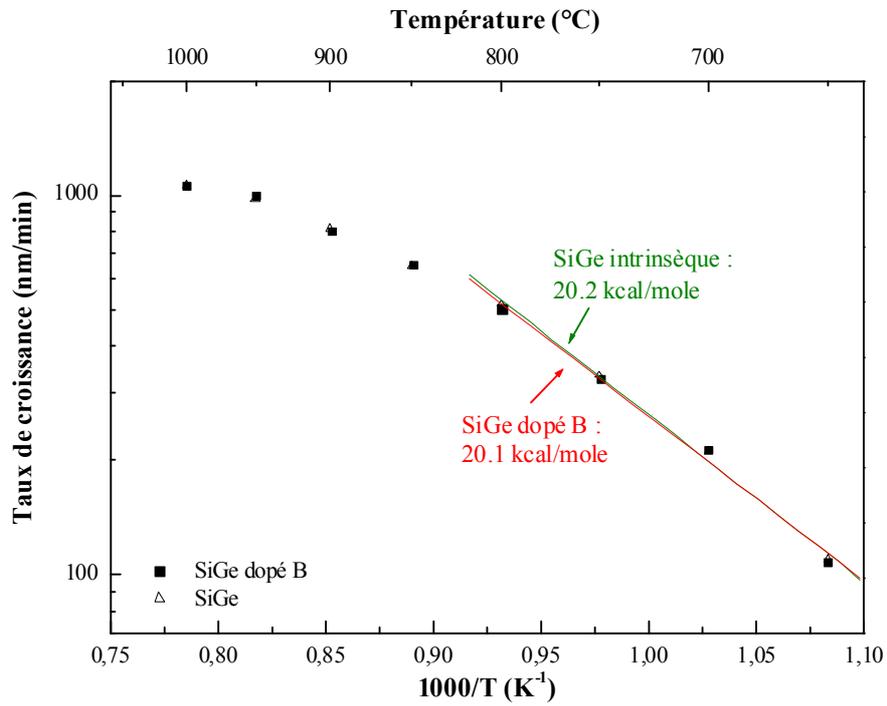


FIG 4.21 – Diagramme d’Arrhénius représentant le taux de croissance du SiGe dopé au bore et du SiGe intrinsèque en fonction de la température.

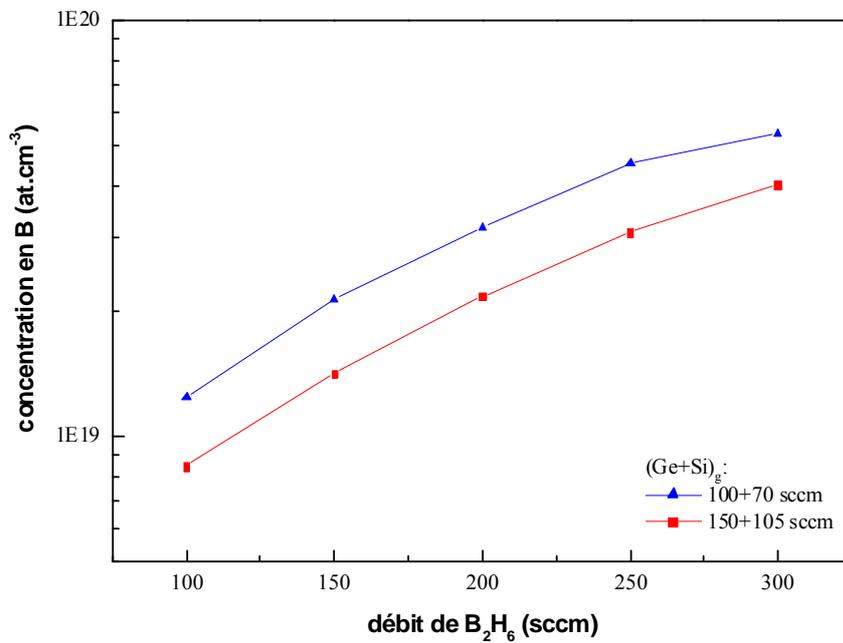


FIG 4.22 – Evolution de la concentration en B des couches de SiGe pour deux dilutions différentes dans (Ge+Si)_g.

II.3.2 - Dopage de type n des couches de Si et SiGe

L'influence du dopage de type n sur le taux de croissance des systèmes SiH_4/H_2 et $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{H}_2$ ainsi que l'incorporation des atomes de phosphore dans les matrices de silicium et silicium-germanium vont maintenant être présentées.

La figure 4.23 représente le diagramme d'Arrhénius du taux de croissance du Si dopé au phosphore et du Si intrinsèque (donné en figure 4.5) en fonction de la température. Les échantillons dopés ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que ceux du Si intrinsèque ($P_{\text{tot}} = 10$ Torr, $D[\text{H}_2] = 10$ SLM et $D[\text{SiH}_4] = 100$ sccm). Les films de silicium dopés ont été réalisés avec un débit de PH_3 de 20 sccm dilué à 10 % dans l' H_2 (et une dilution de 1 % dans l'hydrogène dans la bouteille).

Nous remarquons sur cette figure que le taux de croissance du Si dopé au phosphore est largement inférieur à celui du Si intrinsèque jusqu'à une température de 1170K. Au-delà de cette température, le taux de croissance du système se stabilise et rejoint la même valeur que celle du système non dopé. Ce phénomène a déjà été remarqué dans la littérature [Hirayama 90] [Racaneli 91] [Hartmann 02]. Cette décroissance est attribuée au blocage des sites actifs par le phosphore, comme il le sera expliqué ci-après.

L'énergie d'activation reste, quant à elle, inchangée avec l'incorporation du phosphore (~ 41.2 kcal/mole), ce qui correspond également à la littérature [Warren 94].

Concernant le dopage au phosphore des couches de SiGe, la figure 4.24 représente le diagramme d'Arrhénius du taux de croissance du SiGe dopé P et du Si intrinsèque (donné en figure 4.8) en fonction de la température.

Les échantillons dopés ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que ceux du SiGe intrinsèque ($P_{\text{tot}} = 10$ Torr, $D[\text{H}_2] = 10$ SLM et $(\text{Ge}/\text{Si})_{\text{g}} = 0.083$). Les films de SiGe dopés ont été réalisés avec un débit de PH_3 de 20 sccm dilué à 10 % dans l' H_2 (et une dilution de 1 % dans l'hydrogène dans la bouteille).

De même que pour le dopage au phosphore des couches de Si, on remarque, sur cette figure 4.24, que l'introduction du PH_3 dans le mélange gazeux entraîne une diminution du taux de croissance jusqu'à 1170K, puis une stabilisation vers la même valeur que celle du SiGe non dopé. Cette baisse du taux de croissance a également été observée dans la littérature [Racaneli 91] [Jang 93] [Hartmann 02].

L'énergie d'activation, en revanche, augmente en dopant le système, à une valeur de 28.8 kcal/mole au lieu de 20.2 kcal/mole.

L'influence du germanium sur l'incorporation des molécules de phosphine dans les couches est à l'origine de cette modification, comme il va l'être expliqué maintenant.

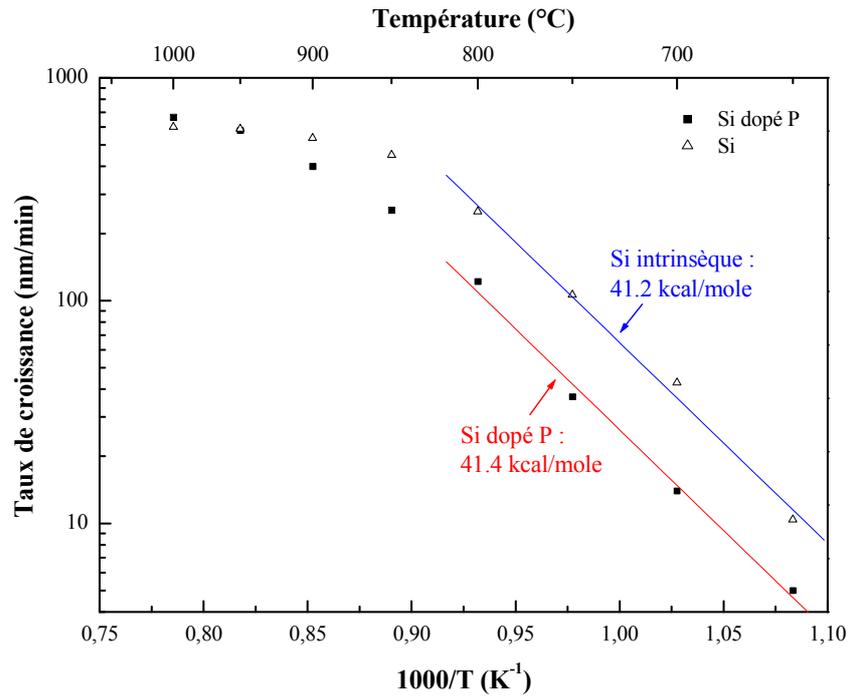


FIG 4.23 – Diagramme d'Arrhénius représentant le taux de croissance du Si dopé au phosphore et du Si intrinsèque en fonction de la température.

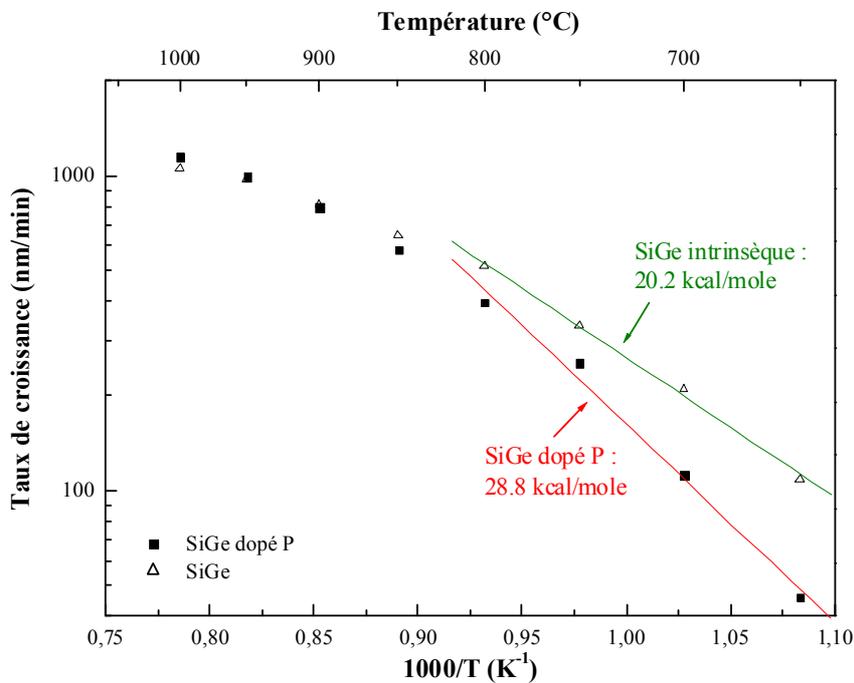


FIG 4.24 – Diagramme d'Arrhénius représentant le taux de croissance du SiGe dopé au phosphore et du SiGe intrinsèque en fonction de la température.

A la différence du dopage de type p par B₂H₆, il est à noter que le dopage de type n entraîne des difficultés quant à l'incorporation du PH₃. Ceci est tout d'abord dû à une incorporation naturelle du PH₃. Par exemple, comme il peut être observé sur la figure 4.25 présentant un spectre SIMS alternant des couches de Si et Si-n, les profils de montée et de descente ne sont pas abruptes : sur cet échantillon, nous avons augmenté le débit de PH₃, en gardant constant tous les autres paramètres de croissance : T = 970K, P = 10 Torr, D[H₂] = 10 SLM, D[SiH₄] = 100 sccm et D[PH₃] variant de 50, 100, 150, 200 et 250 sccm respectivement de la surface vers le substrat. Entre chaque couche de Si-n est déposée une couche de Si intrinsèque de 60 nm dans les mêmes conditions de dépôt, permettant ainsi d'observer les profils du dopage.

Sur la figure 4.25, ces couches de Si n'apparaissent pas, à cause des profils qui ne sont pas abrupts. Ceci résulte de la valeur élevée du coefficient de collage de la phosphine (proche de l'unité) [Yu 86]. Il est généralement admis que les molécules PH₃ s'adsorbent sur quatre sites voisins disponibles en se dissociant totalement dès 670K et désorbent sous forme de P_n (avec n = 2 pour T > 820K) selon les réactions suivantes [Greve 91] :



L'introduction de la phosphine augmente donc considérablement la fraction de sites occupés. La désorption de l'hydrogène atomique n'étant pas immédiate à basse température, la croissance est retardée et le profil de P obtenu n'est pas abrupt [Meyerson 84].

Une méthode pour améliorer le caractère abrupt du profil de P en montée consiste à réaliser une incorporation forcée, c'est-à-dire à introduire une étape de saturation de la surface en PH₃, avant de commencer la croissance. Cette solution est envisageable pour les forts dopages, ce qui est ici notre cas.

Une autre conséquence du fort coefficient de collage de la phosphine est la suivante : lorsque le débit de PH₃ est arrêté, les espèces P adsorbées sur la surface de Si, sur le suscepteur et sur les parois du réacteur continuent à s'incorporer dans le matériau : ainsi, comme le montre la figure 4.25, il est très difficile d'obtenir une structure Si/Si-n/Si où le profil de P est abrupt.

Pour remédier au profil de P en descente, nous avons utilisé une procédure de décontamination, déjà utilisée par le passé [Bodnar 96], des différentes surfaces en introduisant, après la croissance de la couche de Si-n, le GeH₄ comme seul réactant (avec un débit inférieur à 10 sccm, le germane étant déjà dilué à 10 % dans l'hydrogène). En effet, il a été montré que l'incorporation de Ge accélérât la désorption de P, les liaisons Ge-P étant plus légères que celles de Si-P [Jang 93].

Ainsi, la figure 4.26 représente un spectre SIMS de la même structure présentée en figure 4.25, où chaque couche de Si-n est réalisée après une étape de saturation en PH₃ et suivie d'une décontamination au GeH₄ réalisée à la même température. A noter que les valeurs de concentration obtenues correspondent à des résistivités électriques allant d'environ 800 μΩ.cm à 4000 μΩ.cm, mesurées par méthode 4 pointes.

Les résultats obtenus sont concluants et montrent des profils de P nettement plus abrupts. A noter par ailleurs qu'aucune présence de Ge n'a été détectée par SIMS.

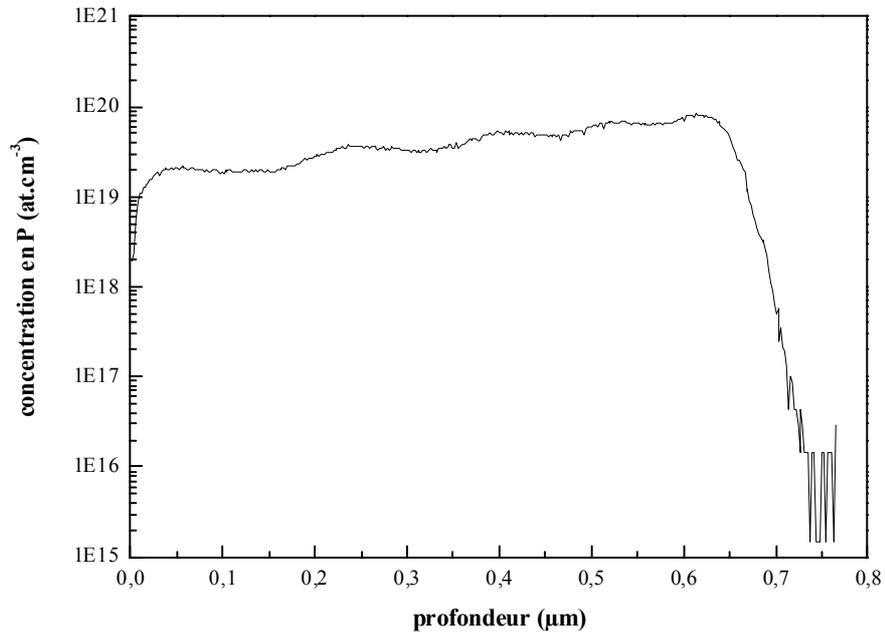


FIG 4.25 – Spectre SIMS montrant l'évolution de l'incorporation en P dans une hétérostructure de 5 périodes Si/Si-n, où il n'est pas possible de discerner les alternances.

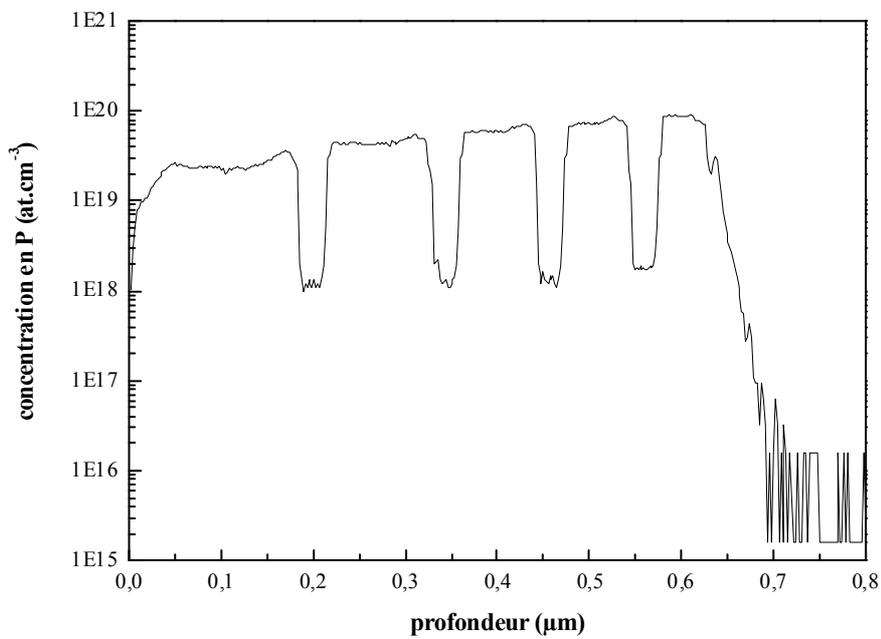


FIG 4.26 – Spectre SIMS montrant l'évolution de l'incorporation en P dans une hétérostructure de 5 périodes Si/Si-n, avec saturation en PH₃ et décontamination en GeH₄.

II.4 - Réalisation de superréseaux Si-SiGe

Une fois les procédés de calibration des couches de Si et SiGe maîtrisés, nous nous sommes attachés à élaborer des structures en multicouches, toujours dans l'optique de leur future intégration dans des modules. Pour cela, différentes structures ont été étudiées en faisant varier les épaisseurs et les conditions de croissance afin de réaliser des superréseaux de structures cristallines différentes.

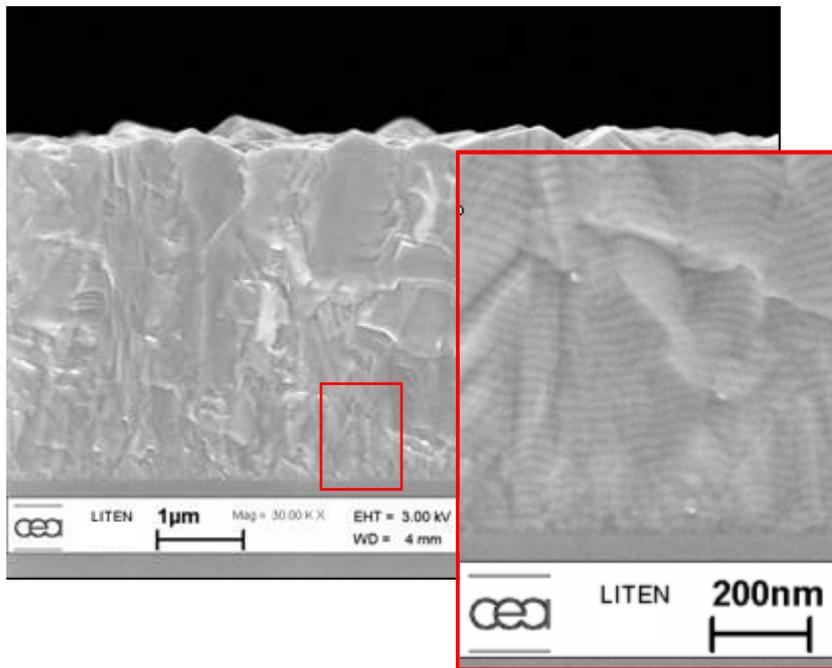
II.4.1 - Analyse des superréseaux par microscopie électronique

La figure 4.27 représente une structure en superréseau Si-SiGe polycristalline obtenue par MEB. Les conditions de croissance sont : $T = 970\text{K}$, $P = 10$ Torr, $D[\text{H}_2] = 10$ SLM, $(\text{Ge}/\text{Si})_g = 0.07$ et $D[\text{B}_2\text{H}_6] = 150$ sccm à 70 %. Les caractéristiques de cette structure sont également données sur la figure. Notons qu'il est extrêmement rare de trouver dans la littérature de telles structures : en effet, la méthode de croissance la plus utilisée pour la réalisation de multicouches demeure l'épitaxie par jets moléculaires, ne permettant de réaliser que des structures monocristallines. Pourtant, comme il a été expliqué au chapitre précédent (paragraphe IV.1.1) et comme il sera montré au paragraphe suivant, la présence de grains dans les superréseaux polycristallins influe directement sur la conductivité thermique.

Les figures 4.28 et 4.29 représentent respectivement des images MEB et MET de superréseaux monocristallins. Les caractéristiques de ces structures sont données sur les figures.

La figure 4.28 représente un multicouche de période assez grande (20 nm Si - 20 nm SiGe) tandis que celui présenté en figure 4.29 représente un multicouche de période assez fine (8 nm Si - 8 nm SiGe).

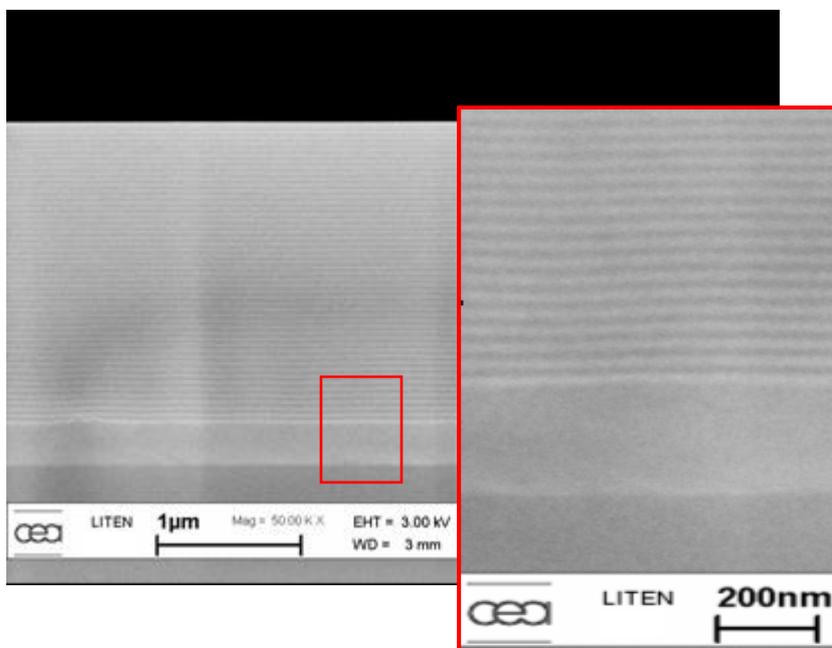
A la vue de ces deux images, un constat vient tout naturellement : les superréseaux monocristallins présentent une morphologie de surface ondulée assez marquée. Cet aspect a déjà été relevé auparavant dans la littérature [Pidduck 92] [Warren 94], et semble dépendre très nettement du procédé de croissance. Le système germanium sur silicium a été étudié de manière approfondie dans la littérature. Ce système de croissance est aujourd'hui considéré comme un exemple de croissance « Stranski-Krastanov sans défauts » (SK). La croissance est bidimensionnelle pour les premières couches car le germanium mouille bien la surface de silicium. Lorsque l'épaisseur augmente, des îlots tridimensionnels apparaissent, permettant de minimiser la contrainte dans le film de germanium [Eaglesham 90]. Dans le cas des alliages de SiGe, la composition de l'alliage en Ge étant relativement faible (inférieure à 30 %), le désaccord de maille entre une couche de SiGe et une couche de Si est beaucoup plus faible, conduisant donc à des contraintes dans les films de SiGe/Si moins importantes que dans les films Ge/Si. Ainsi, dans le cas de multicouches SiGe/Si, le système de croissance suivi est du type « SK modifié ». Le mode de croissance est bidimensionnel puis la contrainte emmagasinée dans le film devenant trop importante, la croissance se poursuit selon un mode « ondulé » qui permet de relaxer élastiquement une partie de cette contrainte sans cependant créer de défauts cristallins (comme des dislocations d'adaptation de réseau), ce qui le distingue de la croissance de type SK classique.



Caractéristiques :

- . structure Si-Si₈₀Ge₂₀ dopée
- . épaisseur totale : 5 μm
- . épaisseur des couches : Si(10nm) – SiGe(10nm)
- . nombre de périodes : 250 (soit 500 couches)

FIG 4.27 – Image MEB d'un superréseau Si-SiGe polycristallin avec ses caractéristiques.



Caractéristiques :

- . structure Si-Si₈₅Ge₁₅ dopée
- . épaisseur totale : 3 μm
- . épaisseur des couches : Si(20nm) – SiGe(20nm)
- . nombre de périodes : 75 (soit 150 couches)

FIG 4.28 – Image MEB d'un superréseau Si-SiGe monocristallin avec ses caractéristiques.

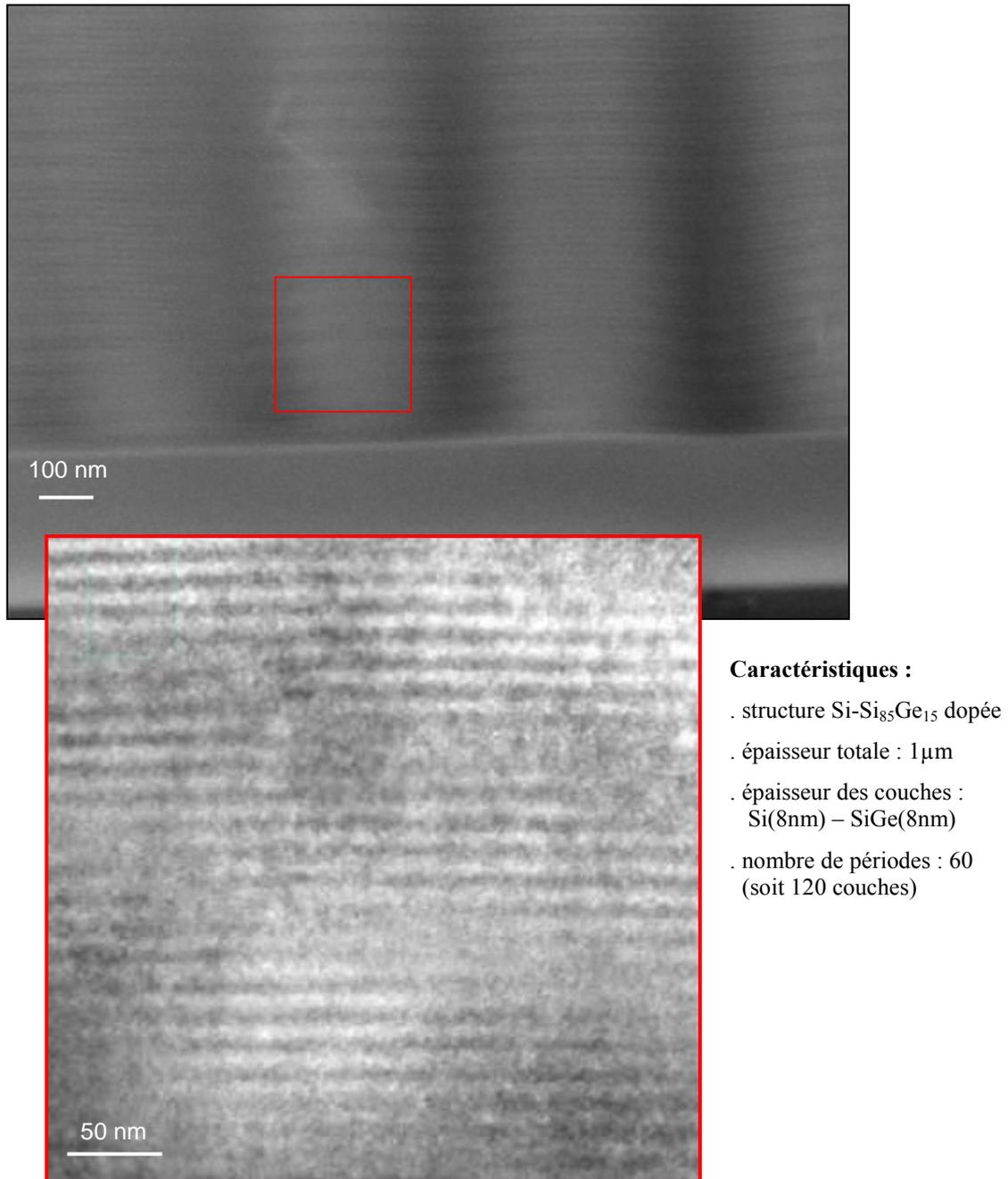


FIG 4.29 – Image MET d'un superréseau Si-SiGe monocristallin avec ses caractéristiques.

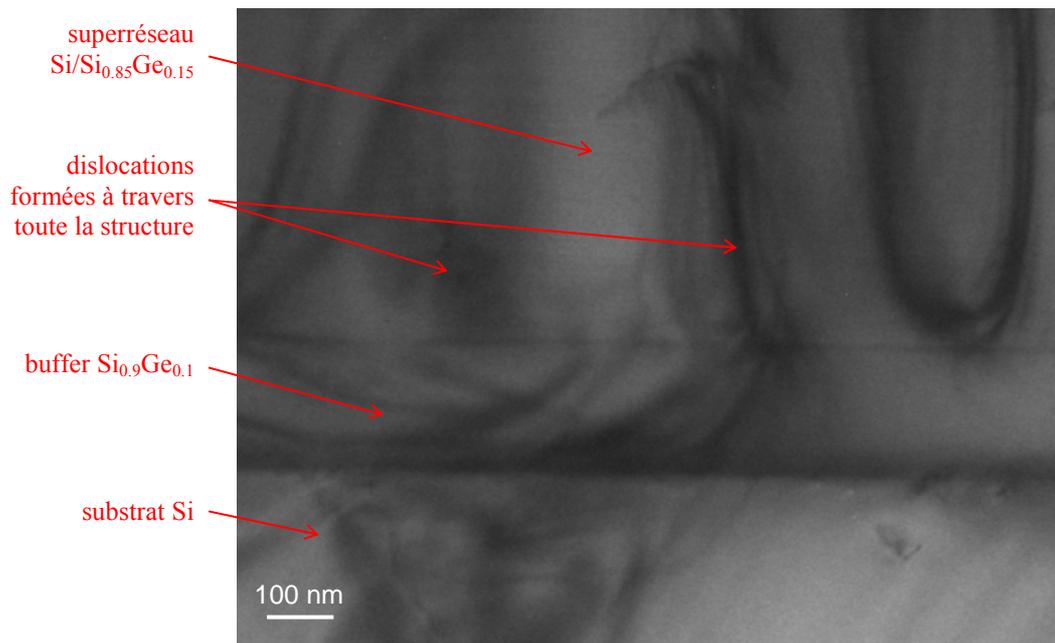


FIG 4.30 – Image MET représentant un superréseau Si/SiGe contraint sur silicium, entraînant l'apparition de dislocations à travers toute la structure.

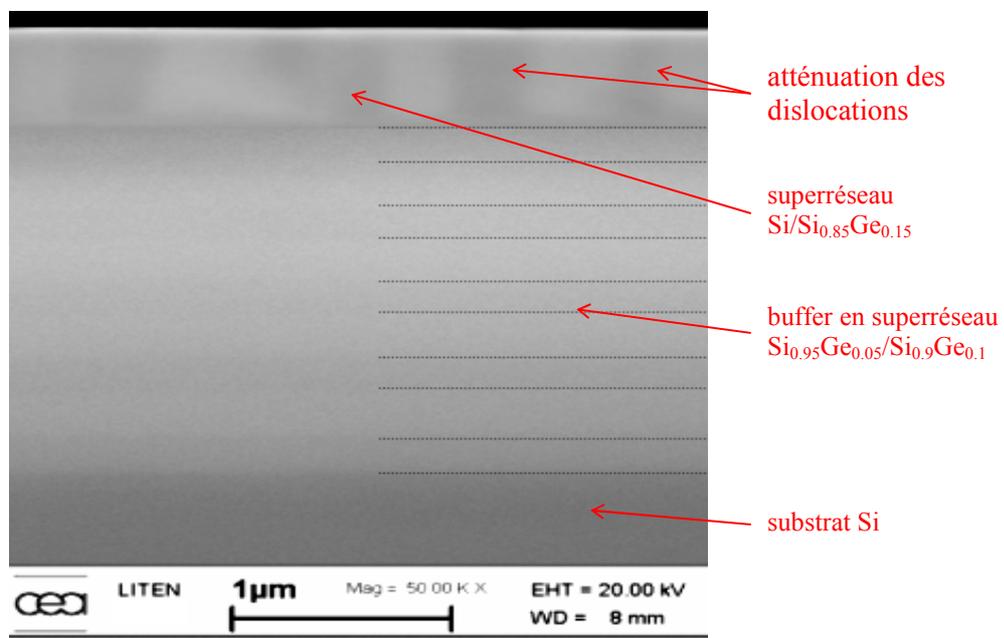


FIG 4.31 – Image MEB représentant un superréseau Si/SiGe où les contraintes sont atténuées par la présence d'un buffer en superréseau $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}/\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$: aucune dislocation n'apparaît et l'effet d'ondulation est à la fois plus dispersé et moins intense.

A titre d'exemple, la figure 4.30 présente une image MET d'un superréseau Si/SiGe trop contraint, entraînant l'apparition de dislocations sur toute la structure.

De plus, la figure 4.31 présente une image MEB d'un superréseau Si/SiGe réalisé non plus sur un simple buffer en $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ mais sur un buffer en multicouche $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}/\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ de période beaucoup plus épaisse : le buffer est composé de 9 couches, d'une épaisseur totale de 1.7 μm avec des épaisseurs des monocouches de 170 nm $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$ et 220 nm $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$.

L'objectif d'un tel buffer est de diminuer les contraintes présentes dans le superréseau en introduisant dès le buffer du germanium en plus faible concentration que celle incorporée dans le superréseau et ainsi d'adapter les paramètres de maille plus facilement. L'effet apparaît clairement sur cette image : aucune dislocation ne se forme dans toute la structure et l'effet d'ondulation dans le superréseau est nettement plus dispersé et moins intense, signes de contraintes plus relaxées.

II.4.2 - Contrôle des épaisseurs et de la teneur en germanium dans un superréseau

Il est important de s'assurer qu'à la fois la teneur en Ge et l'épaisseur des couches de SiGe ne fluctuent au cours de la croissance du superréseau.

Ainsi, la figure 4.32 représente une image MET d'un superréseau Si/SiGe où chaque monocouche est de 20 nm. La mesure des épaisseurs des couches composant le système a été effectuée à l'aide des profils de contrastes tracés à travers le multicouche. Ces profils représentent l'intensité moyenne des pixels traversés par le profil en fonction de la distance. Les couches à contraste clair correspondent aux pics sur le profil. Les épaisseurs des couches sont ainsi mesurées en prenant la distance entre deux mi-hauteurs de pics. Les mesures sont directement inscrites sur la figure. Nous pouvons ainsi constater une très bonne homogénéité des épaisseurs des couches (à noter que ce type de profil a été effectué sur plusieurs zones du superréseau).

De plus, afin de contrôler la teneur en germanium des couches de SiGe, nous avons réalisé des échantillons tests, dont la structure est représentée schématiquement à la figure 4.33. L'échantillon a été réalisé à 1270K, sous une pression totale de 10 Torr. Le buffer, constitué, dans ce cas, d'une simple couche de SiGe de 300 nm, est suivi de trois séries de mini-superréseau de 200 nm chacun, chacune de ces séries ayant une stoechiométrie x_i , pour les monocouches de SiGe, différente entre elles. Néanmoins, afin de ne pas induire de contrainte trop importante, les teneurs x_1 , x_2 et x_3 choisies restent relativement proches, soit $(\text{Ge}_{x_1}/\text{Si})_g = 0.43$, $(\text{Ge}_{x_2}/\text{Si})_g = 0.37$ et $(\text{Ge}_{x_3}/\text{Si})_g = 0.3$ respectivement. A noter que chaque monocouche a une épaisseur de 25 nm.

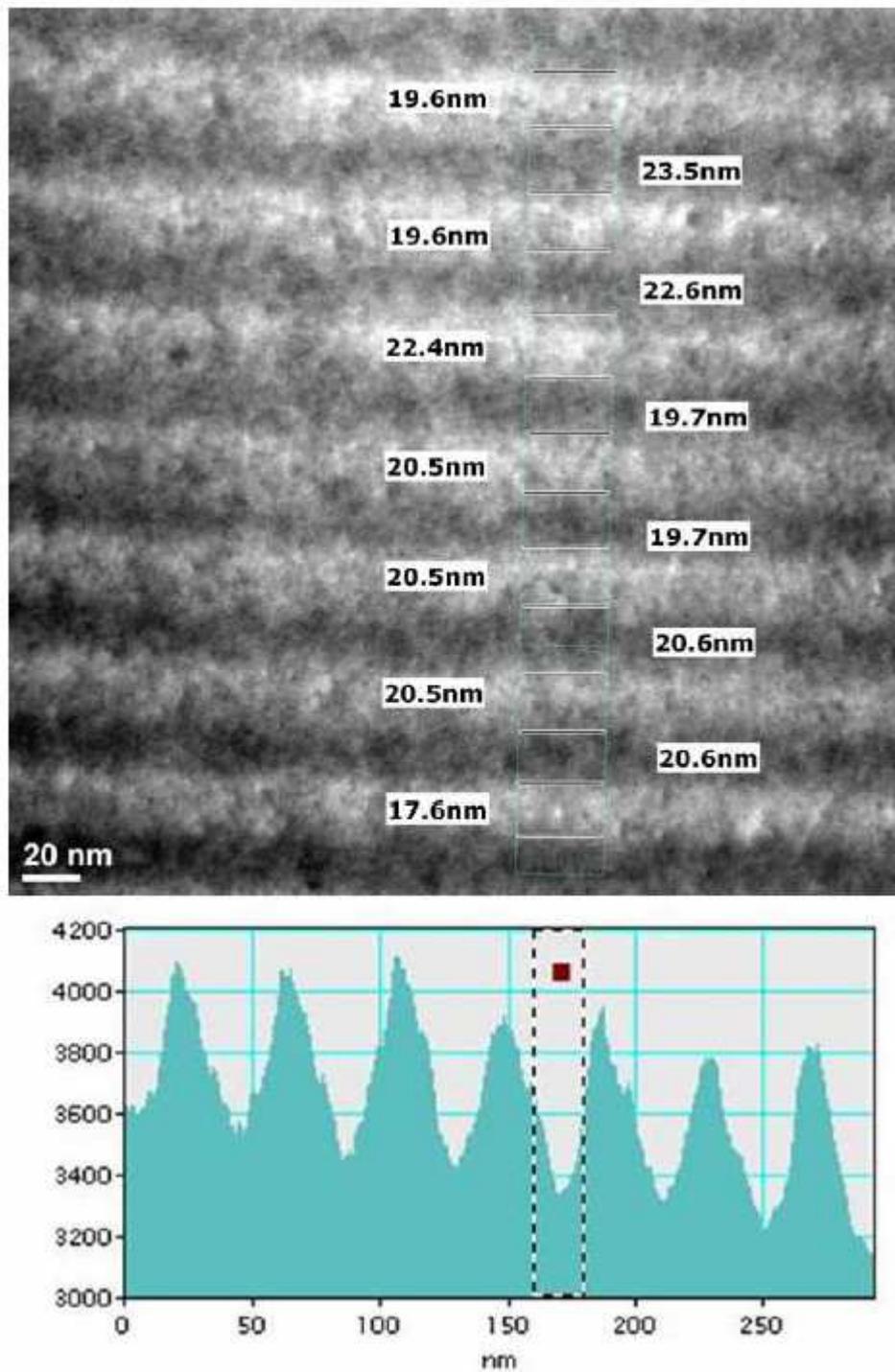


FIG 4.32 – Image MET d’un superréseau Si (20 nm) / SiGe (20 nm) montrant les mesures d’épaisseur effectuées à partir des contrastes de pixels.

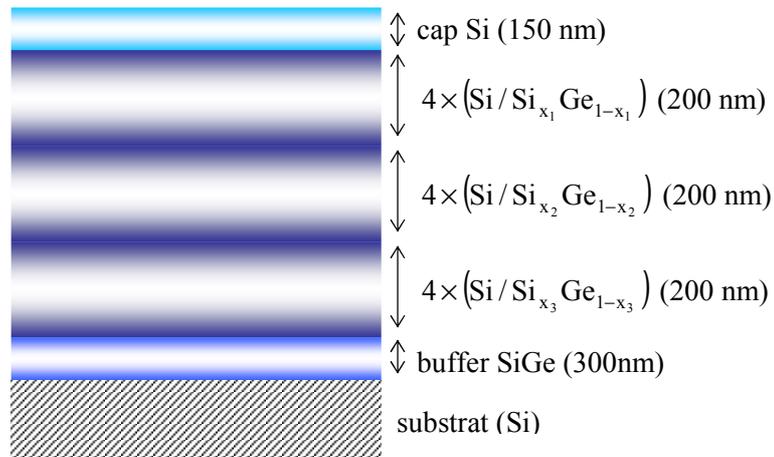


FIG 4.33 – Structure de l'échantillon test pour contrôler la teneur en Ge dans un superréseau.

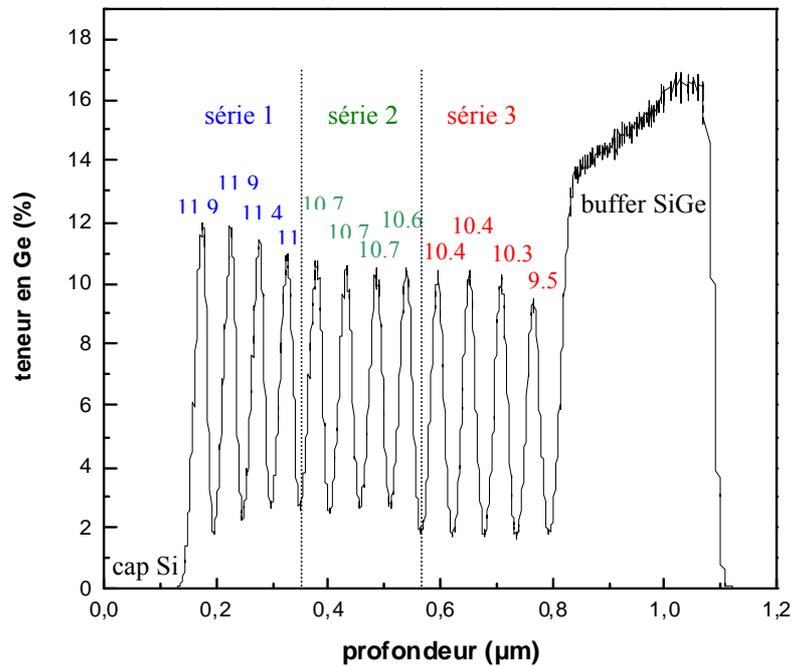


FIG 4.34 – Analyse SIMS effectuée sur un échantillon test (présenté en figure 4.33) montrant l'évolution de la teneur en Ge pour différents rapports $(\text{Ge}/\text{Si})_g$ en fonction de la profondeur.

La figure 4.34 représente l'analyse SIMS effectuée sur cet échantillon. Plusieurs remarques sont à relever :

- tout d'abord, l'évolution de la teneur en Ge dans le buffer : initialement tablée à 16 %, elle diminue jusqu'à 14 % alors que l'épaisseur augmente. Compte tenu des remarques faites au paragraphe précédent sur l'adaptation du réseau, ceci peut facilement se comprendre.

- pour la série 3, placée juste après le buffer, on remarque que la première couche de SiGe a une teneur plus faible que les trois suivantes, là aussi certainement du à l'adaptation du réseau. Les trois teneurs suivantes sont quasiment identiques à 10.4 %.

- pour la série 2, les quatre couches de SiGe ont là aussi quasiment la même teneur en germanium, soit 10.7 %.

- pour la dernière série, la teneur se stabilise à la troisième couche, à 11.9 %.

- par ailleurs, on remarque que les pentes sont assez raides ; ceci dit, les couches étant très minces (25 nm chacune), la teneur en germanium n'a pas le « temps » de redescendre à 0 % lors des couches de silicium. En effet, on remarque, qu'au contraire, pour la couche « cap » de silicium placée la plus proche de la surface, la teneur redescend bien à 0 % en Ge.

A la vue de ces remarques, on peut conclure d'une part, que la teneur en Ge se stabilise très rapidement, dès les deux premières couches et donc, que pour un superréseau constitué de plusieurs dizaines de monocouches, composées d'une teneur égale en Ge, la stabilisation est presque instantanée.

Finalement, le comportement du buffer, ainsi que le non-retour à 0 % de la teneur en Ge dans les couches de SiGe, montrent une nouvelle fois l'influence des contraintes et l'intérêt d'un buffer adapté.

III - Caractérisation thermique des superréseaux Si/SiGe

Une fois les différents procédés calibrés, que ce soit pour les couches de Si et celles de SiGe, pour la stoechiométrie du SiGe, pour les taux de dopages n et p et pour la croissance de superréseaux, la caractérisation thermique de ces couches va maintenant être étudiée.

Il y a plusieurs enjeux importants dans cette étude : tout d'abord, corrélérer les résultats théoriques, évoqués au chapitre 3, avec les mesures expérimentales. De plus, deux outils de caractérisation ont été utilisés afin de déterminer la conductivité thermique des échantillons testés, chacun ayant déjà été utilisé auparavant dans la littérature pour ce type de structures : la méthode 3ω [Huxtable 02] et la thermorélectance [Dilhair 03] (à noter que chacune de ces caractérisations nécessite la réalisation d'empilement de couches et/ou la réalisation de motifs de tests : chacune de ces techniques est présentée en annexe 7 et 8 respectivement) ; l'idée est ici d'obtenir des valeurs les plus précises possibles, en comparant, le cas échéant, les résultats donnés par les deux méthodes.

A noter, par ailleurs, qu'aucune de ces structures n'est dopée et que les épaisseurs totales varient selon la technique de caractérisation utilisée : 300 nm pour la méthode 3ω et 1 μm pour la thermorélectance.

De plus, le rapport gazeux $(\text{Ge/Si})_g$ pour les couches de SiGe du SR est commun à tous les échantillons, soit $(\text{Ge/Si})_g = 0.33$.

Ainsi, plusieurs structures de superréseaux Si / $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ ont été élaborées en faisant varier leur structure cristalline et les périodes.

Le tableau 4.4 ci-dessous présente les échantillons testés.

Echantillons	Conditions de croissance	Nature cristalline	Période du SR Si-SiGe (nm)
SR-07-M1	1270K – 10 Torr	monocristalline	40-40
SR-07-M2	1270K – 10 Torr	monocristalline	20-20
SR-07-M3	1270K – 10 Torr	monocristalline	8-8
SR-07-M4	1270K – 10 Torr	monocristalline	4-8
SR-07-P1	970K – 10 Torr	polycristalline	8-8

TAB 4.4 – Description des échantillons réalisés pour la caractérisation thermique.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.5 ci-après. Plusieurs remarques sont à noter. Tout d’abord, l’évolution suivie par la conductivité thermique correspond à celle supposée, à savoir sa diminution avec une taille décroissante des périodes des superréseaux. Si on compare les échantillons monocristallins entre eux, la conductivité thermique la plus faible est obtenue pour le superréseau composé de périodes les plus minces, c’est-à-dire celui contenant le plus d’interfaces et donc celui où les phonons rencontreront le plus de centres de diffusions (voir paragraphe IV.1.2 du chapitre 3).

De plus, il est très intéressant de comparer les échantillons SR-07-M3 et SR-07-P1 : ces deux échantillons sont constitués de la même périodicité (8 nm Si - 8 nm Si_{0.85}Ge_{0.15}) et du même rapport gazeux (Ge/Si)_g : il s’agit donc, dans ce cas, de voir directement l’influence de la nature cristalline du multicouche. Et comme le prédisait le chapitre précédent, la conductivité thermique la plus faible est obtenue pour le superréseau polycristallin avec quasiment un facteur 2 d’écart ($\lambda_{\text{SR-poly}} = 2.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\lambda_{\text{SR-mono}} = 5.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Pour cette comparaison, le nombre d’interfaces dans le superréseau est identique pour les deux échantillons : c’est ici la diffusion des phonons avec les grains constituant le multicouche polycristallin qui permet cette diminution de la conductivité thermique (voir paragraphe IV.1.1.a du chapitre 3).

Enfin, la comparaison des deux méthodes de mesure de conductivité thermique peut se faire avec les échantillons SR-07-M2 et SR-07-M3. Les valeurs mesurées sont assez proches et suivent le même sens de variation. Le faible écart obtenu peut provenir des différents paramètres intervenant dans chacune des deux méthodes : résistances thermiques d’interfaces et chaleurs spécifiques pour la thermoréfectance, largeur de bandes des motifs et mesure du TCR pour la méthode 3ω .

Il est difficile de comparer avec précision nos valeurs obtenues avec celles de la littérature : en effet, pour comparer avec exactitude deux valeurs, il est nécessaire d’utiliser des superréseaux ayant les mêmes paramètres : même composition en Ge dans les couches de SiGe, même épaisseur des monocouches de Si et SiGe, même période et même taux et nature de dopage le cas échéant. Ainsi, nous allons donner quelques valeurs de la littérature en précisant à chaque fois les différences de structures avec nos superréseaux. Le tableau 4.6 ci-après résume ces informations.

Dans l’ensemble, l’ordre de grandeur des conductivités thermiques mesurées pour ces différentes structures reste comparable. La valeur la plus faible est obtenue pour un superréseau Si/Ge. Une explication peut être qu’il y a un plus grand désaccord de maille, et donc davantage de contraintes entre le Si et le Ge par rapport au Si et SiGe [Chen 98].

L’influence des nanostructures est ici très clairement mise en valeur. En effet, prenons en exemple notre structure Si/Si_{0.85}Ge_{0.15} ($e_{\text{Si}} = 8 \text{ nm}$ / $e_{\text{SiGe}} = 8 \text{ nm}$) d’une épaisseur périodique e_{prd} de 16 nm. La littérature nous fournit les conductivités thermiques $\lambda_{\text{Si}} = 150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [Chen 98] et $\lambda_{\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}} = 6.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [Dismukes 64], soit en appliquant la relation de Fourier suivante :

$$\frac{e_{\text{prd}}}{\lambda_{\text{SR_th}}} = \frac{e_{\text{Si}}}{\lambda_{\text{Si}}} + \frac{e_{\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}}}{\lambda_{\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}}} \quad (\text{Eq.4.11})$$

Nous obtenons $\lambda_{\text{SR_th}} = 12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ nettement supérieure au $5.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ mesurée. La différence est de plus de 100 %. Ceci montre bien que la physique classique n’est plus utilisable et que l’effet quantique apparaît.

Echantillons	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) méthode 3ω	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) thermoréfectance
SR-07-M1	14	-
SR-07-M2	7	-
SR-07-M3	5.4	4
SR-07-M4	5	3
SR-07-P1	2.8	-

TAB 4.5 – Mesure des conductivités thermiques à 300K par méthode 3ω et par thermoréfectance pour les différents superréseaux présentés au tableau 4.4.

Structures	Épaisseurs Si / SiGe	Dopage	λ W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Références
Si / Si _{0.89} Ge _{0.1} C _{0.01}	10 nm / 10 nm $e_{\text{tot}} = 2 \mu\text{m}$	Sb : 2.10^{19} at.cm ⁻³	8.5	[Fan 01]
Si / Si _{0.75} Ge _{0.25}	3 nm / 12 nm $e_{\text{tot}} = 1 \mu\text{m}$	type-p : 5.10^{19} at.cm ⁻³	6.8 à 8.7	[Ezzahri 07]
Si / Si _{0.7} Ge _{0.3}	10 nm / 5 nm $e_{\text{tot}} = 3 \mu\text{m}$	type-n : 2.10^{19} at.cm ⁻³	12.5	[Huxtable 02]
Si / Si _{0.71} Ge _{0.29}	5 nm / 1 nm $e_{\text{tot}} = 900 \text{ nm}$	non dopé	13.3	[Chen 98]
Si / Ge	10 nm / 5 nm $e_{\text{tot}} = 1.2 \mu\text{m}$	As : 0.3 à 2.10^{19} at.cm ⁻³	2	[Lee 97]
Si / Si _{0.7} Ge _{0.3}	8 nm / 4 nm $e_{\text{tot}} = 1 \mu\text{m}$	type-p : 5.10^{19} at.cm ⁻³	3.4	[Ezzahri 05]
Si / Si _{0.7} Ge _{0.3}	10 nm / 5 nm $e_{\text{tot}} = 3 \mu\text{m}$	type-p : 5.10^{19} at.cm ⁻³	10.7	[Fan 02]

TAB 4.6 – Conductivités thermiques à 300K de différents superréseaux définis selon leur épaisseur et leur dopage, répertoriés dans la littérature.

Il peut être également intéressant de représenter les résultats obtenus en traçant l'évolution de la conductivité thermique en fonction du nombre d'interfaces présentes dans le superréseau par micron. Ainsi, la figure 4.35 ci-après représente l'évolution de la conductivité thermique mesurée par méthode 3ω en fonction du nombre d'interfaces par microns. L'allure de la courbe met bien en évidence le fait que la conductivité thermique décroît avec un nombre croissant d'interfaces par microns, ce qui est également constaté dans la littérature [Huxtable 02].

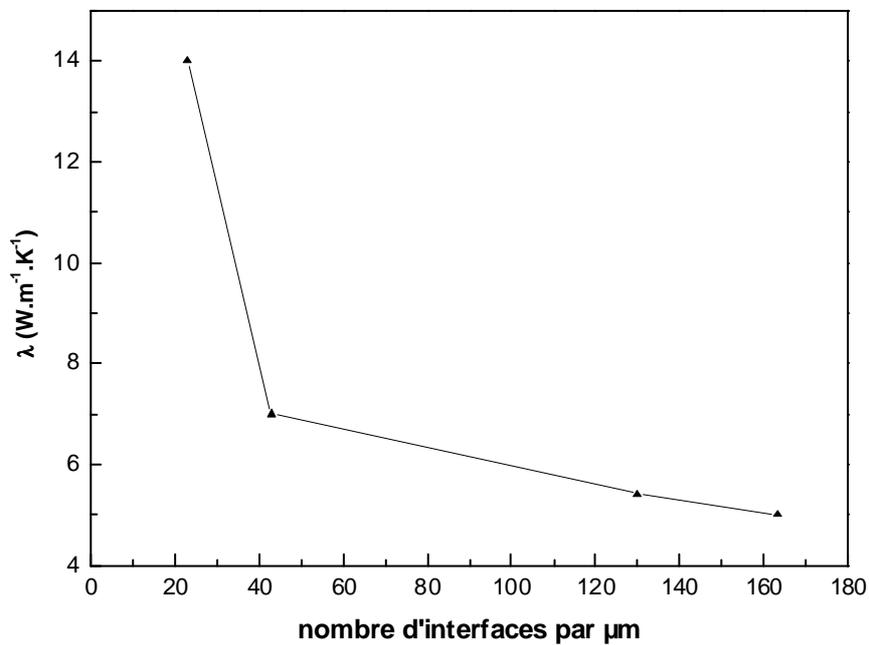


FIG 4.35 – Evolution de la conductivité thermique, mesurée par méthode 3ω , en fonction du nombre d'interfaces présentes par μm , dans différents superréseaux Si-SiGe.

IV - Elaboration et caractérisation de modules 2D à base de superréseaux

Les paragraphes précédents de ce chapitre ont permis la calibration des différents procédés permettant la réalisation des superréseaux à base de Si/SiGe et la caractérisation thermique de ces derniers. Ainsi, comme il avait été fait avec le bismuth et l'antimoine précédemment, nous allons maintenant, dans cette partie, intégrer ces superréseaux dans des modules 2D thermoélectriques [Savelli 07].

IV.1 - Description et réalisation des modules

La mise en œuvre de ces modules et la procédure technologique utilisée sont très proches de celles développées avec le bismuth et l'antimoine, à quelques différences près relevées ci-dessous :

- la croissance des couches se faisant à hautes températures, la nature du substrat utilisé n'est plus du verre, mais des plaques de silicium SOI (Silicon On Insulator : plaques de silicium dans lesquelles est implantée une fine couche de SiO₂ de 50 nm) de 100 mm de diamètre ;
- de plus, pour les mêmes raisons, il n'est plus possible de réaliser les motifs par photolithographie : ainsi, les masques et lift-off de résine sont remplacés par des masques de SiO₂ et gravure (sauf pour l'étape de métallisation qui s'effectue à la fin et qui ne nécessite donc pas de précaution particulière en température).

Sur chacune des plaques, 42 puces et 6 zones de tests ont été disposées. Chacune des puces a une superficie de 1 cm². La figure 4.36 donne une vue d'ensemble de ces puces.

Plusieurs largeurs de lignes ont également été testées : 20, 40 et 60 μm, espacées de 10 à 20 μm. La figure 4.37 présente plusieurs images MEB de ces lignes (vue de haut et vue de coupe) ainsi qu'un agrandissement de l'intérieur d'une de ces lignes révélant le superréseau qui la constitue.

La figure 4.38 représente les principales étapes technologiques pour la réalisation des modules TE à base de superréseaux Si/SiGe et l'obtention des motifs de lignes. Ce design permet d'obtenir 250 lignes (125 de SR type p et 125 de SR type n alternées), soit 125 jonctions pour les puces 20x20, 166 lignes et 83 jonctions pour les puces 40x20, et 124 lignes et 62 jonctions pour les puces 60x20.

Ces lignes sont connectées électriquement en série en utilisant des jonctions métalliques en titane et platine, d'une épaisseur totale de 500 nm.

Les matériaux thermoélectriques sont ici des superréseaux Si/Si_{0,8}Ge_{0,2} dopés au bore ($N_A = 1.10^{20}$ at.cm⁻³) pour le type p et au phosphore ($N_D = 1.10^{20}$ at.cm⁻³) pour le type n.

Ces couches ont été déposées à 970K, sous une pression totale de 10 Torr. Les épaisseurs des superréseaux de chaque type sont de 3 μm et les épaisseurs des monocouches de Si et SiGe sont respectivement de 8 nm - 8 nm.

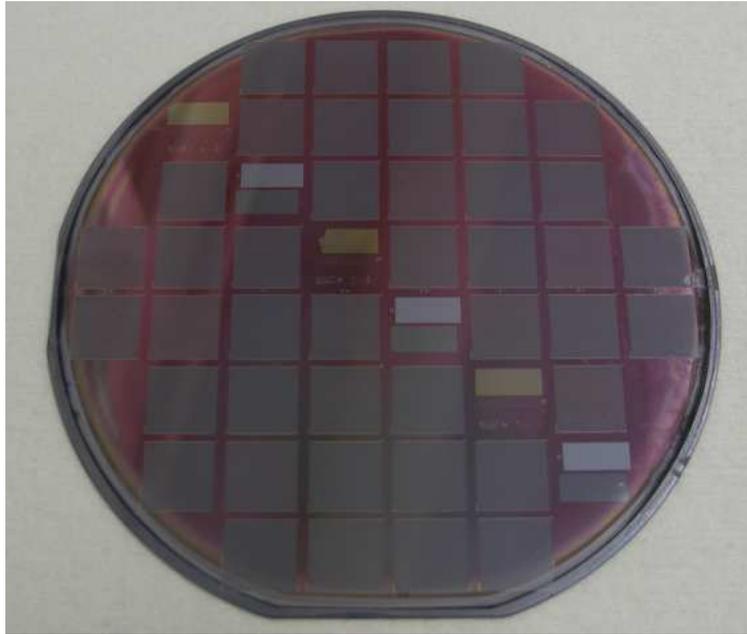


FIG 4.36 – Puces thermoélectriques à base de superréseaux Si-SiGe réalisées sur substrat SOI par des technologies de la microélectronique.

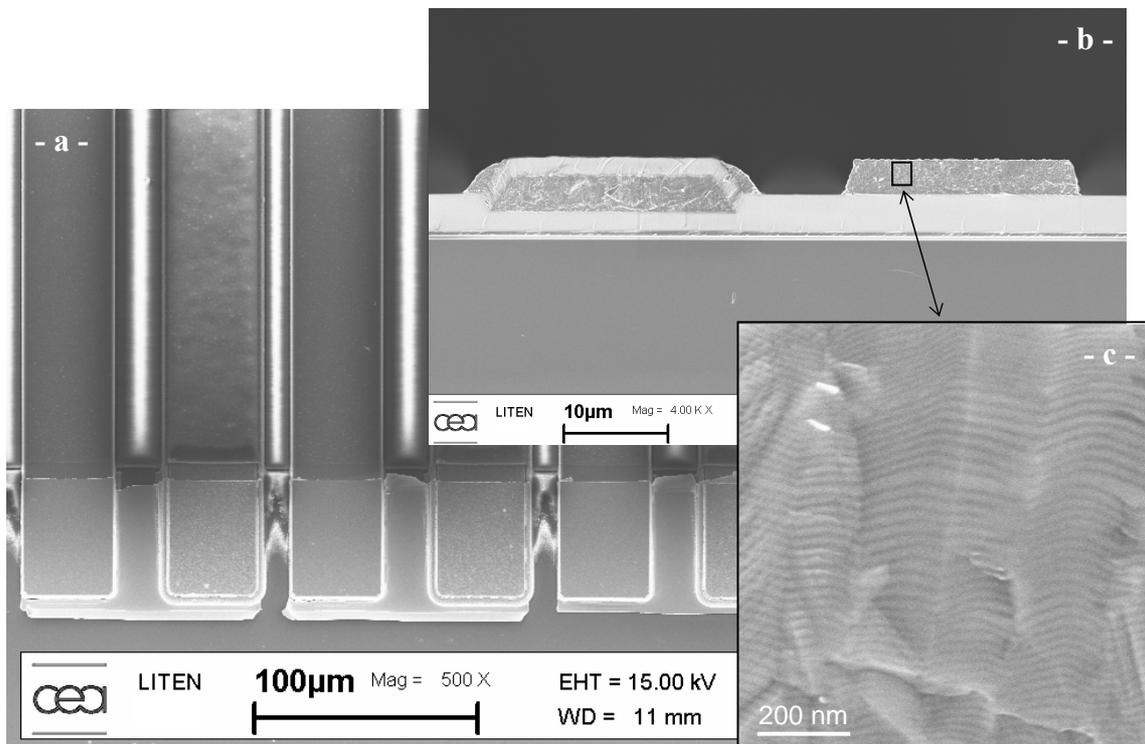


FIG 4.37 – Images MEB représentant - a : les lignes reliées électriquement - b : une vue de coupe des deux types n et p de lignes - c : un agrandissement montrant le superréseau présent à l'intérieur des lignes.

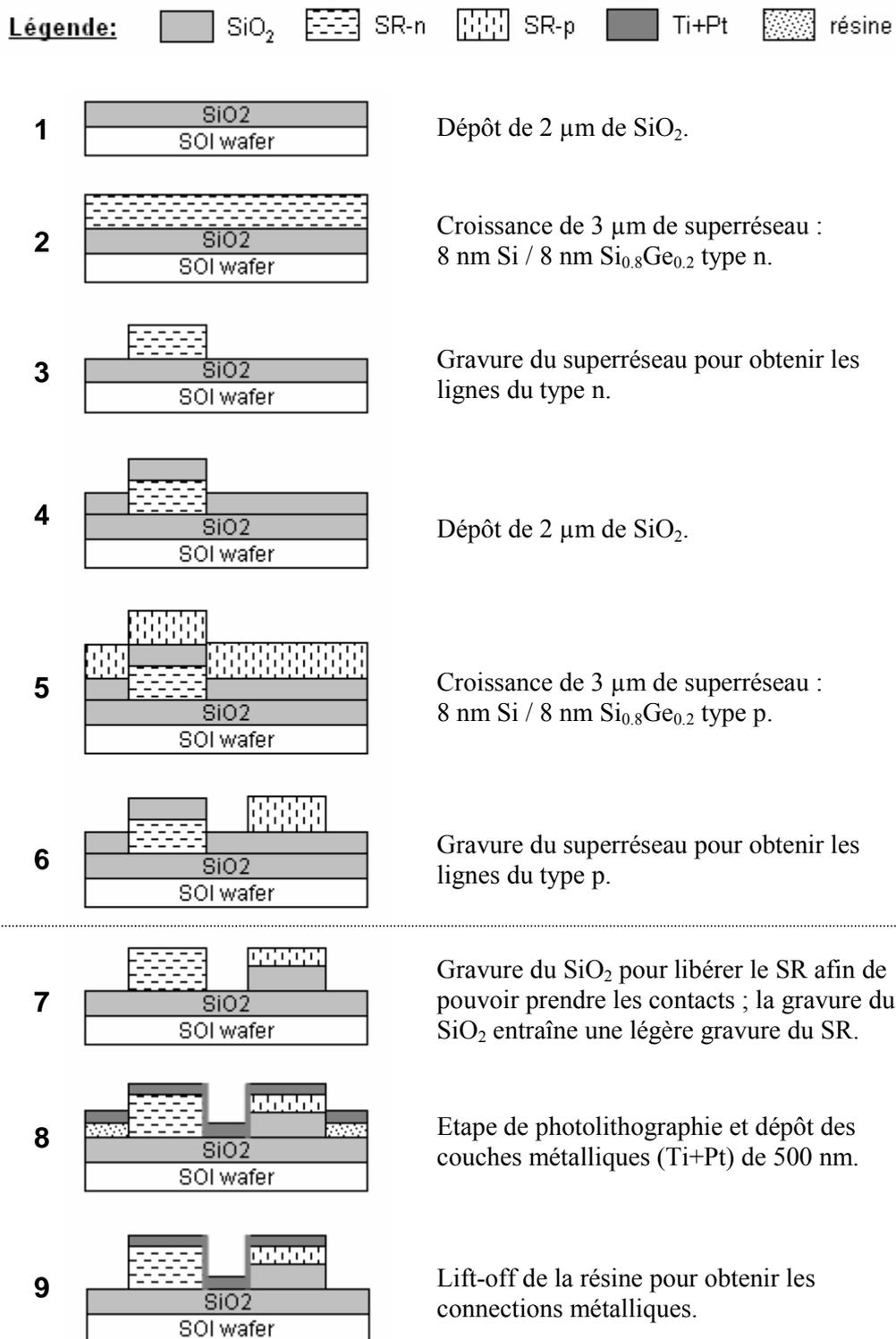


FIG 4.38 – Principales étapes de dépôt et gravure pour la réalisation des dispositifs ; les étapes 7 à 9 sont des étapes uniquement valables pour les jonctions métalliques, le reste du module étant protégé.

De plus, au même titre que les modules en Bi-Sb avaient subi une étape finale de recuit (voir paragraphe III.1.1 du chapitre 2) afin d'améliorer les contacts, nous avons également étudié l'amélioration des contacts entre les matériaux TE semiconducteurs Si et SiGe et le métal d'interconnexions Ti+Pt entre les jonctions n et p.

Pour cela, nous avons mesuré les résistances spécifiques de contact par méthode TLM (méthode décrite en annexe 1) avant et après différents recuits RTA (Rapid Thermal Annealing) réalisés à plusieurs températures.

La figure 4.39 ci-après représente, à titre d'exemple, l'évolution des résistances spécifiques de contact du Si et du SiGe dopés type p ($N_A = 1.10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$). Les valeurs nominales avant recuit sont de $1,9.10^{-4} \Omega.\text{cm}^2$ et $5,6.10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$ pour le Si-p et le SiGe-p respectivement.

Tout d'abord, l'allure générale des courbes obtenues est parfaitement cohérente avec la littérature [Ratajova 00] [Fan 00] [Hu 05].

En outre, on constate, en premier lieu, l'effet du recuit avec une diminution de la résistance spécifique de contact pour toutes les températures de recuit testées.

De plus, un optimum de température apparaît à la fois pour le Si-p et pour le SiGe-p, permettant d'obtenir des valeurs de $2,92.10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$ à 820K et $3,73.10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$ à 870K respectivement pour le Si-p et le SiGe-p, soit une diminution de 74 % pour le Si-p et de 33 % pour le SiGe-p.

Ces résultats nous permettent de constater, une nouvelle fois, l'importance de l'étude des contacts électriques dans un dispositif et l'impact considérable d'une étape de recuit pour l'amélioration des performances électriques de ce dernier. Ainsi, il sera appliqué à tous nos modules un recuit final RTA à 820K (valeurs optimales observées en fonction de toutes les couches Si et SiGe, de type n et p) à la fin de toutes les étapes présentées à la figure 4.38.

IV.2 - Caractérisations électriques des modules

Le banc de caractérisation utilisé pour le test des modules est présenté en annexe 2.

La figure 4.40 ci-après représente l'évolution de la tension Seebeck en fonction de la différence de température appliquée pour les trois géométries du module.

Par exemple, le maximum de tension récupérée est de 320 mV pour une différence de température de 90K, obtenue pour le dispositif 40x20, soit un pouvoir thermoélectrique d'environ $21,5 \mu\text{V.K}^{-1}$ pour une ligne ($43 \mu\text{V.K}^{-1}$ pour une jonction). Par ailleurs, la tension Seebeck étant directement proportionnelle au nombre de jonctions (voir équation 2.26 du chapitre 2), le module 20x20 (en noir sur la figure) aurait du délivrer une tension supérieure par rapport aux autres modules car il contient davantage de jonctions, ce qui n'est pas le cas. Ceci peut notamment s'expliquer par des courts-circuits entre les lignes, comme il a par ailleurs pu l'être observé sur certains dispositifs.

De plus, les valeurs obtenues sont relativement faibles par rapport à celles qu'il est possible de trouver dans la littérature (par exemple, $S = 200 \mu\text{V.K}^{-1}$ pour un superréseau Si (3 nm) / $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ (12 nm) de 3 μm type p dopé à $5.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ [Ezzahri 07]).

La raison majeure pouvant expliquer ces faibles performances est le support utilisé : en effet, les dispositifs ont été réalisés, pour des raisons technologiques évidentes (température de croissance des superréseaux à 970K), sur des plaques de silicium dont la conductivité thermique est très élevée ($\lambda_{\text{Si}} \approx 150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Or, le transport de chaleur s'effectuant dans le plan, les pertes thermiques générées par le substrat sont considérables, et il est plus que probable que la

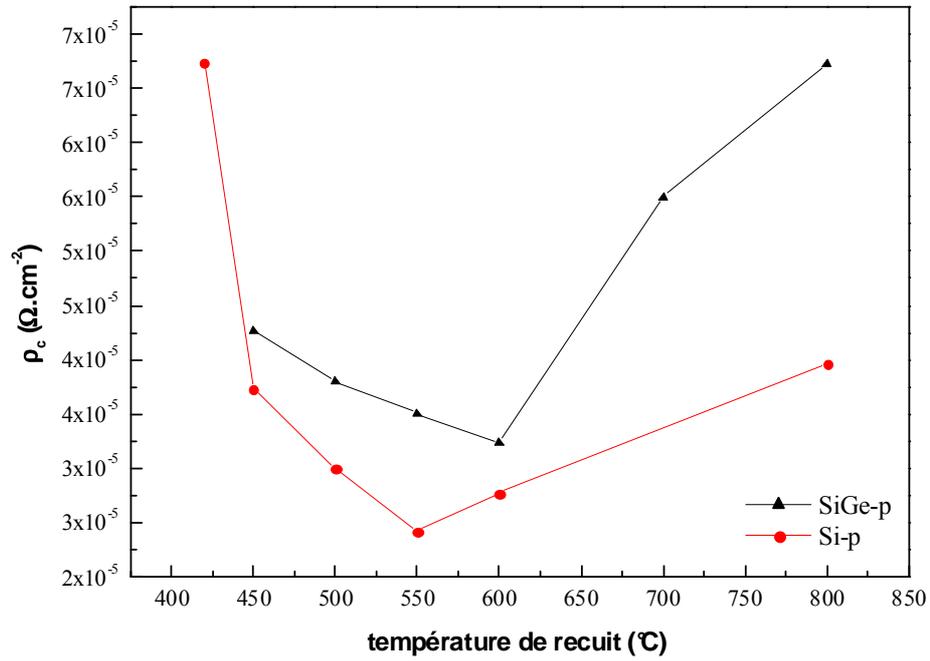


FIG 4.39 – Evolution des résistances spécifiques de contact du Si-p et du SiGe-p en fonction de la température de recuit.

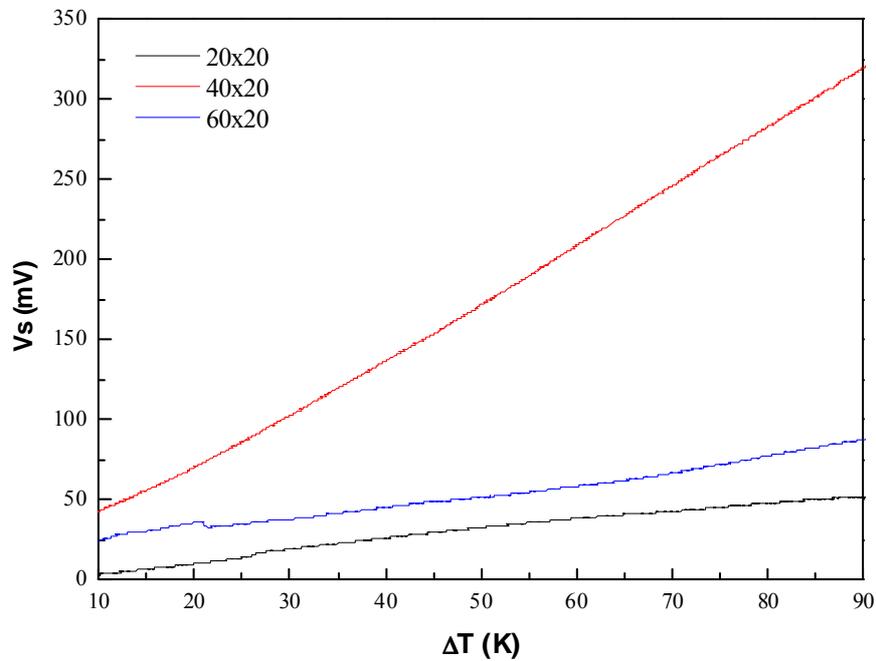


FIG 4.40 – Evolution de la tension Seebeck des modules en fonction de la différence de température appliquée pour les différentes géométries.

différence de température mesurée aux bornes du dispositif soit nettement inférieure à celle réellement appliquée, car les thermocouples mesurant les températures sont placées au niveau des blocs chauffants et refroidissants, et non aux extrémités du dispositif.

C'est d'ailleurs les raisons pour lesquelles les modules en Bi et Sb ont été développés sur des substrats en verre, n'ayant dans ce cas aucune contrainte de température pour le dépôt des couches.

Ainsi, l'amélioration prévue de ces modules est un transfert de support, une fois toutes les étapes technologiques réalisées. Ceci consiste à transférer l'ensemble de la plaque contenant les puces (sur substrat silicium) sur un substrat en verre. Cette technique a déjà été utilisée auparavant [Hamaguchi 85] [Teh 05], et paraît tout à fait approprié dans notre cas.

Enfin, il est à noter que, manquant encore à ce moment de la rédaction, de certains paramètres de caractérisation des superréseaux, le modèle 2D développé au chapitre 2 ne peut être appliqué pour ces modules.

V - Conclusion du chapitre 4

Ce chapitre a tout d'abord présenté le dispositif expérimental et justifié le choix de la méthode de croissance choisie, à savoir la CVD.

La calibration des procédés de couches minces de silicium et de silicium-germanium a ensuite été présentée. Ainsi, la nature cristallographique et les taux de croissance des couches de Si et de SiGe ont été explicités, de même que l'étude de la stoechiométrie x des films de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, et du contrôle des taux de dopage, au bore pour le type p et au phosphore pour le type n.

La réalisation de superréseaux Si-SiGe a ensuite été étudiée, en présentant des structures de nature cristallographique différente (polycristallines ou monocristallines) et de périodes des couches variées.

Ce chapitre s'inscrivant dans la continuité du chapitre précédent, le comportement thermique des superréseaux, via leur conductivité thermique, a ensuite été étudié. Les mesures réalisées par deux méthodes différentes (la méthode 3ω et la thermorélectance) sur diverses multicouches ont permis de valider les propos énoncés au chapitre précédent, à savoir l'intérêt des superréseaux pour diminuer la conductivité thermique, paramètre clé en vue de l'utilisation de telles structures pour des applications thermoélectriques.

Finalement, ces superréseaux Si/SiGe ont été intégrés dans des modules thermoélectriques : les étapes technologiques menant à leur réalisation ainsi que leur caractérisation électrique ont été présentées. Les performances mesurées restent assez faibles, mais néanmoins très encourageantes compte tenu des pertes thermiques dues au substrat. Les évolutions à venir devraient permettre une amélioration certaine des résultats. A noter, finalement, que très peu de modules TE à base de superréseaux Si/SiGe ont été développés dans le monde, n'apportant que davantage de volonté et d'enthousiasme à poursuivre ces travaux.

VI - Bibliographie

- [Aharoni 78] **H. Aharoni**
Measurement of the lattice constant of Si-Ge heteroepitaxial layers grown on a silicon substrate
Vacuum, Vol.28, No.12, pp.571, (1978).
- [Adachi 87] **S. Adachi**
Model dielectric constants of GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb
Phys. Rev. B, Vol.35, No.14, pp.7454, (1987).
- [Baribeau 98] **J.-M. Baribeau, H. Lafontaine**
X-ray scattering investigation of the interfaces in Si/Si_{1-x}Ge_x superlattices on Si(001) grown by MBE and UHV-CVD
Thin Solid Films, Vol.321, pp.141, (1998).
- [Bodnar 96] **S. Bodnar**
Hétérostructures Si/Si_{1-x}Ge_x : étude et intégration dans des technologies BiCMOS et CMOS avancées
Thèse, INSA de Toulouse, Toulouse (1996).
- [Bodnar 97] **S. Bodnar, E. De Berranger, P. Bouillon, M. Mouis, T. Skotnicki, J. L. Regolini**
Selective Si and SiGe epitaxial heterostructures grown using an industrial low-pressure chemical vapor deposition module
J. Vac. Sci. Technol. B, Vol.15, No.3, pp.712, (1997).
- [Bozzo 00] **S. Bozzo, J.-L. Lazzari, C. Coudreau, A. Ronda, F. Arnaud d'Avitaya, J. Derrien, S. Mesters, B. Hollaender, P.Gergaud, O. Thomas**
Chemical vapor deposition of silicon-germanium heterostructures
J. Cryst. Growth, Vol.216, pp.171, (2000).
- [Campbell 93] **S. A. Campbell, W. H. Liu, J. D. Leighton**
Effects of doping on growth in the dichlorosilane/germane system
J. Vac. Sci. Technol. B, Vol.11, No.3, pp.1129, (1993).
- [Chen 98] **G. Chen, S. Q. Zhou, D.-Y. Yao, C. J. Kim, X. Y. Zheng, Z. L. Liu, K. L. Wang**
Heat conduction in alloy-based superlattices
The 17th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Nagoya, Japan, pp.202, (1998).

- [Chern 93] **C. H. Chern, J. M. G. Tigero, K. L. Wang, S. J. Wang**
Resonant magnetotunneling of Ge_xSi_{1-x} resonant tunnelling structures grown at extremely low temperature by molecular beam epitaxy
J. Vac. Sci. Technol. B, Vol.10, No.2, pp.937, (1993).
- [Dilhaire 03] **S. Dilhaire, Y. Ezzahri, S. Grauby, W. Claeys**
Thermal and thermomechanical study of micro-generators on a chip based on semiconductor heterostructures
The 22nd International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, La Grande Motte, France, pp.519, (2003).
- [Dismukes 64] **J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman, D. S. Beers**
Thermal and electrical properties of heavily doped Ge-Si alloys up to 1300K
J. Appl. Phys., Vol.35, No.10, pp.2899, (1964).
- [Douglas 04] **J.-P. Douglas**
Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits
Semicond. Sci. Technol., Vol.19, No.10, pp.R75, (2004).
- [Dutartre 93] **D. Dutartre, P. Warren, I. Sagnes, P. A. Badoz, A. Peiro**
Epitaxy and doping of Si and $Si_{1-x}Ge_x$ at low temperature by rapid thermal chemical vapor deposition
J. Vac. Sci. Technol. B, Vol.11, No.3, pp.1134, (1993).
- [Eaglesham 90] **D. J. Eaglesham, M. Cerullo**
Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)
Phys. Rev. Lett., Vol.64, pp.1943, (1990).
- [Ezzahri 05] **Y. Ezzahri**
Etude du transport des phonons dans les micro-réfrigérateurs à base de super-réseaux Si/SiGe
Thèse, Université de Bordeaux 1, Talence, (2005).
- [Ezzahri 07] **Y. Ezzahri, G. Zeng, K. Fukutani, Z. Bian, A. Shakouri**
A comparison of thin film microgenerators based on Si/SiGe superlattice and bulk SiGe
Microelec. J., in press, (2007).
- [Fan 00] **X. Fan, G. Zeng, E. Croke, G. Robinson, C. LaBounty, A. Shakouri, J. E. Bowers**
SiGe/Si superlattice coolers
Phys. Low-Dim. Struct., Vol.5/6, pp.1, (2000).

- [Fan 01] **X. Fan, G. Zeng, C. LaBounty, J. E. Bowers**
SiGeC/Si superlattice microcoolers
Appl. Phys. Lett., Vol.78, No.11, pp.1580, (2001).
- [Fan 02] **X. Fan**
Silicon microcoolers
Thèse, Université de Californie, Santa Barbara, (2002).
- [Ferland 96] **B. Ferland, C. D. Akyüz, A. Zaslavsky, T. O. Sedgwick**
Resonant-tunneling spectroscopy of coupled hole subbands in strained Si/SiGe triple-barrier structures
Phys. Rev. B, Vol.53, pp.994, (1996).
- [Greve 91] **D. W. Greve, M. Racanelli**
Growth rate of doped and undoped silicon by ultra-high vacuum chemical vapor deposition
J. Electrochem. Soc., Vol.138, No.6, pp.1744, (1991).
- [Gruhle 97] **A. Gruhle, A. Schüppen**
Recent advances with SiGe heterojunction bipolar transistors
Thin Solid Films, Vol.294, pp.246, (1997).
- [Hackbarth 99] **T. Hackbarth, G. Hoeck, H.-J. Herzog, M. Zeuner**
Strain relieved SiGe buffers for Si-based heterostructure field-effect transistors
J. Crystal Growth, Vol.201/202, pp.734, (1999).
- [Hallstedt 05] **J. Hallstedt, A. Parent, M. Ostling, H. H. Radamson**
Incorporation of boron in SiGe(C) epitaxial layers grown by reduced pressure chemical vapor deposition
Mat. Sci. Semicond. Process., Vol.8, pp.97, (2005).
- [Hamaguchi 85] **T. Hamaguchi, N. Endo, M. Kimura, M. Nakamae**
Novel LSI/SOI wafer fabrication using layer transfer technique
International Electron Devices Meeting: IEDM Proceedings, Washington, DC, pp.688, (1985).
- [Hartmann 02] **J.-M. Hartmann, V. Loup, G. Rolland, P. Holliger, F. Laugier, C. Vannuffel, M. N. Séméria**
SiGe growth kinetics and doping in reduced pressure-chemical vapor deposition
J. Cryst. Growth, Vol.236, pp.10, (2002).
- [Hartmann 05] **J.-M. Hartmann, P. Holliger, F. Laugier, G. Rolland, A. Suhm, T. Ernst, T. Billon, N. Vulliet**
Growth of SiGe/Si superlattices on silicon-on-insulator substrates for multi-bridge channel field effect transistors
J. Cryst. Growth, Vol.283, pp.57, (2005).

- [Hirayama 90] **H. Hirayama, T. Tatsumi**
Phosphorus gas doping in gas source silicon-MBE
Thin Solid Films, Vol.184, pp.125, (1990).
- [Hu 05] **C. Y. Hu, Z. X. Qin, Z. Z. Chen, H. Yang, K. Wu, Q. Wang, Z. J. Yang, T. J. Yu, X. D. Hu, G. Y. Zhang**
Microstructure evolution of oxidized Ni/Au ohmic contacts to p-GaN studied by X-ray diffraction
Mat. Sci. Semicond. Process., Vol.8, pp.515, (2005).
- [Humlicek 89] **J. Humlicek, M. Garriga, M. I. Alonso, M. Cardona**
Optical spectra of Si_xGe_{1-x} alloys
J. Appl. Phys., Vol.65, No.7, pp.2827, (1989).
- [Huxtable 02] **S. T. Huxtable, A. R. Abramson, C.-L. Tien, A. Majumdar**
Thermal conductivity of Si/SiGe and SiGe/SiGe superlattices
Appl. Phys. Lett., Vol.80, No.10, pp.1737, (2002).
- [Ismail 91] **K. Ismail, B. S. Meyerson, and P. J. Wang**
High electron mobility in modulation-doped Si/SiGe
Appl. Phys. Lett., Vol.58, No.19, pp.2117, (1991).
- [Jang 1-91] **S.-M. Jang, C. Tsai, R. Reif**
Growth of epitaxial $Si_{1-x}Ge_x$ layers at 750°C by VLPCVD
J. Electron. Mat., Vol.20, No.1, pp.91, (1991).
- [Jang 2-91] **S.-M. Jang, R. Reif**
Temperature dependence of $Si_{1-x}Ge_x$ epitaxial growth using very low pressure chemical vapor deposition
Appl. Phys. Lett., Vol.59, No.24, pp.3162, (1991).
- [Jang 93] **S.-M. Jang, K. Liao, R. Reif**
Phosphorus doping of epitaxial Si and $Si_{1-x}Ge_x$ at very low pressure
Appl. Phys. Lett., Vol.63, No.12, pp.1675, (1993).
- [Jang 95] **S.-M. Jang, K. Liao, R. Reif**
Chemical Vapor Deposition of epitaxial silicon-germanium from silane and germane
J. Electrochem. Soc., Vol.142, No.10, pp.3513, (1995).
- [Kasper 92] **E. Kasper, H. Kibbel, A. Gruhle**
50 GHz $Si_{1-x}Ge_x$ heterobipolar transistor: growth of the complete layer sequence by molecular beam epitaxy
Thin Solid Films, Vol.222, pp.137, (1992).

- [Kühne 92] **H. Kühne**
On a substituting, sticking and trapping model of CVD Si_{1-x}Ge_x layer growth
J. Cryst. Growth, Vol.125, pp.291, (1992).
- [Lee 97] **S.-M. Lee, D. G. Cahill, R. Venkatasubramanian**
Thermal conductivity of Si-Ge superlattices
Appl. Phys. Lett., Vol.70, No.22, pp.2957, (1997).
- [Matthews 76] **J. W. Matthews, A. E. Blakeslee**
Defects in epitaxial multilayers
J Cryst. Growth, Vol.32, pp.265, (1976).
- [Meyer 92] **D. J .Meyer, T. I. Kamins**
The deposition of Si-Ge strained layers from GeH₄, SiH₂Cl₂, SiH₄ and Si₂H₆
Thin Solid Films, Vol.222, pp.30, (1992).
- [Meyerson 84] **B. S. Meyerson, W. Olbricht**
Phosphorus-doped polycrystalline silicon via LPCVD
J. Electrochem. Soc., Vol.131, No.10, pp.2361, (1984).
- [Meyerson 88] **B. S. Meyerson, K. J. Uram, F. K. LeGoues**
Cooperative growth phenomena in silicon/germanium low-temperature epitaxy
Appl. Phys. Lett., Vol.53, No.25, pp.2555, (1988).
- [Paul 98] **D. J. Paul**
Silicon germanium heterostructures in electronics: the present and the future
Thin Solid Films, Vol.321, pp.172, (1998).
- [People 85] **R. People, J. C. Bean**
Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x} strained layer heterostructures
Appl. Phys. Lett., Vol.47, No.3, pp.322, (1985).
Erratum : Appl. Phys. Lett., Vol.49, No.4, pp.229, (1986).
- [People 92] **R. People, J. C. Bean, C. G. Bethea, S. K. Spitz, L. J. Peticolas**
Broadband (8–14 μm), normal incidence, pseudomorphic Ge_xSi_{1-x}/Si strained-layer infrared photodetector operating between 20 and 77 K
Appl. Phys. Lett., Vol.61, No.9, pp.1122, (1992).

- [Pidduck 92] **A. J. Pidduck, D. J. Robbins, A. G. Cullis, W. Y. Leong, A. M. Pitt**
Evolution of surface morphology and strain during SiGe epitaxy
Thin Solid Films, Vol.222, pp.78, (1992).
- [Racanelli 90] **M. Racanelli, D. W. Greve**
Temperature dependence of growth of Ge_xSi_{1-x} by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition
Appl. Phys. Lett., Vol.56, No.25, pp.2524, (1990).
- [Racanelli 91] **M. Racanelli, D. W. Greve**
In situ doping of Si and $Si_{1-x}Ge_x$ in ultrahigh vacuum chemical vapor deposition
J. Vac. Sci. Technol. B, Vol.9, No.4, pp.2017, (1991).
- [Ratajova 00] **E. Ratajova, P. Machac, V. Myslik**
The ohmic contacts on the layers for gas sensors
The 3rd International EuroConference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems: ASDAM Proceedings, Smolenice Castle, Slovakia, pp.379, (2000).
- [Regolini 89] **J. L. Regolini, D. Bensahel, J. Mercier, E. Scheid**
Silicon selective epitaxial growth at reduced pressure and temperature
J. Cryst. Growth, Vol.96, pp.505, (1989).
- [Robbins 91] **D. J. Robbins, J. L. Glasper, A. G. Cullis, W. Y. Leong**
A model for heterogeneous growth of $Si_{1-x}Ge_x$ films from hydrides
J. Appl. Phys., Vol.69, pp.3729, (1991).
- [Sasaki 00] **K. Sasaki, Y. Nabetani, H. Miyashita, T. Hata**
Heteroepitaxial growth of SiGe films and heavy B doping by ion-beam sputtering
Thin Solid Films, Vol.369, pp.171, (2000).
- [Sasaki 02] **K. Sasaki, Y. Takahashi, T. Ikeda, T. Hata**
Fabrication of Silicon/Germanium superlattice by ion-beam sputtering
Vacuum, Vol.66, pp.457, (2002).
- [Savelli 07] **G. Savelli, M. Plissonnier, V. Remondière, J. Bablet, J.-M. Fournier**
Innovating technological approach for Si-SiGe superlattices integration into thermoelectric modules
PowerMEMS Proceedings, Freiburg, Germany, (2007).

- [Schäffler 97] **F. Schäffler**
High-mobility Si and Ge structures
Semicond. Sci. Technol., Vol.12, No.12, pp.1515, (1997).
- [Schreiber 89] **H.-U. Schreiber, B. G. Bosch, E. Kasper, H. Kibbel**
Si/SiGe heterojunction bipolar transistor with base doping highly exceeding emitter doping concentration
Electron. Lett., Vol.25, No.3, pp.185, (1989).
- [Sheng 03] **S. R. Sheng, M. Dion, S. P. McAlister, N.L. Rowell**
Growth and characterization of Si/SiGe strained-layer superlattices on bulk single-crystal SiGe and Si substrates
J. Cryst. Growth, Vol.253, pp.77, (2003).
- [Sopra 99] **Sopra-SA**
Silicon Germanium ($Si_{1-x}Ge_x$)
Application note, No.8, (1999).
- [Soukup 04] **R. J. Soukup, N. J. Ianno, G. Pribil, Z. Hubicka**
Deposition of high quality amorphous silicon, germanium and silicon-germanium thin films by a hollow cathode reactive sputtering system
Surf. Coat. Technol., Vol.177-178, pp.676, (2004).
- [Suemitsu 94] **M. Suemitsu, K.-J. Kim, N. Miyamoto**
Role of Ge in SiGe epitaxial growth using silane/germane gas-source molecular beam epitaxy
J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.12, No.4, pp. 2271, (1994).
- [Tang 95] **Y. S. Tang, W.-X. Ni, C. M. Sotomayor Torres, G. V. Hansson**
Fabrication and characterisation of Si-Si_{0.7}Ge_{0.3} quantum dot light emitting diodes
Electron. Lett., Vol.31, No.16, pp.1385, (1995).
- [Teh 01] **L. K. Teh, W. K. Choi, L. K. Bera, W. K. Chim**
Structural characterisation of polycrystalline SiGe thin film
Solid-St. Elect., Vol.45, No.11, pp.1963, (2001).
- [Teh 05] **W. H. Teh, A. Trigg, C. H. Tung, R. Kumar, N. Balasubramanian, D. L. Kwong**
200 mm wafer-scale epitaxial transfer of single crystal Si on glass by anodic bonding of silicon-on-insulator wafers
Appl. Phys. Lett., Vol.87, pp.073107, (2005).

- [Thomsen 97] **E. V. Thomsen, C. Christensen, C. R. Andersen, E. V. Pedersen, P. N. Egginton, O. Hansen, J. W. Petersen**
Cold-walled UHV/CVD batch reactor for the growth of Si_{1-x}Ge_x layers
Thin Solid Films, Vol.294, pp.72, (1997).
- [Tsai 91] **C. Tsai, S.-M. Jang, J. Tsai, R. Reif**
Growth and characterization of undoped and in situ doped Si_{1-x}Ge_x patterned oxide Si substrates by very low pressure chemical vapor deposition at 700 and 625°C
J. Appl. Phys., Vol.69, No.12, pp.8158, (1991).
- [Vineis 06] **C. J. Vineis, M. Erdtmann, C. W. Leitz**
Optimized measurement of strained thickness and SiGe virtual substrate composition by spectroscopic ellipsometry
Thin Solid Films, Vol.513, pp.78, (2006).
- [Warren 94] **P. Warren**
Épitaxie et dopage in situ de films et d'hétérostructures Si/Si_{1-x}Ge_x en phase vapeur : Application aux transistors bipolaires
Thèse, INSA de Lyon, Villeurbanne, (1994).
- [Ygartua 98] **C. Ygartua, M. Liaw**
Characterization of epitaxial silicon germanium thin films by spectroscopic ellipsometry
Thin Solid Films, Vol.313-314, pp.237, (1998).
- [Yu 86] **M. L. Yu, D. J. Vitkavage, B. S. Meyerson**
Doping reaction of PH₃ and B₂H₆ with Si(100)
J. Appl. Phys., Vol. 59, No.12, pp.4032, (1986).
- [Zeng 99] **G. Zeng, A. Shakouri, C. La Bounty, G. Robinson, E. Croke, P. Abraham, X. Fan, H. Reese, J. E. Bowers**
SiGe micro-cooler
Electron. Lett., Vol.35, No.24, pp.2146, (1999).

- Conclusion et Perspectives -

Les objectifs des travaux exposés dans ce mémoire ont été l'étude et le développement de dispositifs thermoélectriques à base de couches minces. Ainsi, après avoir donné, dans un premier chapitre, une présentation générale des effets et notions de base de la thermoélectricité, passant également en revue les différents matériaux et modules thermoélectriques, ce manuscrit a par la suite présenté la réalisation de dispositifs à partir de différents matériaux.

Les matériaux utilisés dans le deuxième chapitre ont été le bismuth et l'antimoine, matériaux semimétalliques. Les propriétés électriques et thermiques particulières de ces éléments ont été étudiées. La calibration des procédés de dépôt de couches minces de Bi et Sb ainsi que les caractérisations structurales, électriques et thermiques ont été développées. L'intégration de ces matériaux dans des modules a été réalisée. Un maximum de tension de 535 mV pour une différence de température de 100K a été obtenu. Concernant la puissance, une valeur de 1.19 μ W pour cette même différence a été mesurée, pour une autre géométrie de modules. Une étude de dimensionnement a, par ailleurs, permis de valider nos résultats.

Un deuxième groupe de matériaux a ensuite été étudié : les semiconducteurs avec le silicium et l'alliage silicium-germanium, utilisés notamment sous la forme de multicouches. Le troisième chapitre a ainsi proposé une étude approfondie de l'influence des nanostructures sur les propriétés électriques et thermiques. La diminution de la conductivité thermique par l'utilisation de ces nanostructures, telles les superréseaux, les nanofils ou bien les plots quantiques, a de plus été analysée, et se produit notamment par la diffusion des phonons aux interfaces des couches des superréseaux.

Finalement, le dernier chapitre a traité de la réalisation de superréseaux Si/SiGe, en développant tout d'abord les différents procédés de calibration de dépôts de Si et SiGe, par l'étude du taux de croissance des films, des structures cristallographiques, de la stoechiométrie du SiGe et du taux de dopage. Plusieurs structures de superréseaux ont ensuite été réalisées ; les mesures de leur conductivité thermique ont, par ailleurs, permis de valider les propos énoncés au troisième chapitre. Enfin, l'intégration de ces superréseaux dans des modules thermoélectriques a été présentée. Une première série de mesures a, par ailleurs, permis de récupérer une tension de 320 mV pour une différence de température de 90K.

Ces travaux ont ainsi permis d'étudier, de concevoir, de développer et de caractériser plusieurs dispositifs thermoélectriques, à partir de différentes natures de matériaux et de différentes technologies de procédés. Comme il a été mentionné au début de ce manuscrit, très peu de modules thermoélectriques en couches minces ont été conçus à l'heure actuelle dans le monde. Ces résultats très encourageants ont, par ailleurs, été présentés à la communauté internationale de la thermoélectricité lors de différentes conférences, et ont suscité un intérêt tout particulier de par la rareté et les performances prometteuses qu'ils présentent. Il est d'ailleurs à rappeler que la

filère Thermoélectricité au sein du laboratoire LCH est une filière récente, constituée quasiment au même moment que le début de ces recherches. Il reste encore ainsi beaucoup de travail et d'amélioration à mener. La caractérisation des modules 3D à base de bismuth et d'antimoine, ainsi que la caractérisation des propriétés électriques des superréseaux restent à compléter. De plus, l'optimisation des modules à base de multipuits quantiques en Si/SiGe doit être réalisée. Mais, l'utilisation des nanostructures pour l'optimisation des propriétés thermoélectriques ne se limitent pas aux superréseaux. L'intégration de nanofils ou plots quantiques devrait également permettre des modifications des propriétés de transport au sein de ces structures, et fera partie des prochains travaux à développer.

- ANNEXES -

Sommaire

Annexe 1 - Mesure de résistance de contact par méthode TLM.....	200
1.1 - Principe de la méthode	200
1.2 - Mise en œuvre expérimentale	202
1.3 - Exemple de mesure TLM.....	203
Annexe 2 - Dispositif de caractérisation électrique des modules	205
Annexe 3 - Mesure de résistivité électrique par méthode 4 pointes	207
3.1 - Principe de la méthode	207
3.2 - Mise en œuvre expérimentale	208
Annexe 4 - Analyse de composition par technique SIMS.....	209
Annexe 5 - Analyse de composition par DRX-IR.....	211
5.1 - Principe de la méthode	211
5.2 - Exemples de mesures par DRX-IR	213
Annexe 6 - Analyse de composition par ellipsométrie spectroscopique	216
6.1 - Principe de la méthode	216
6.2 - Mise en œuvre expérimentale	218
6.3 - Développement d'un modèle ellipsométrique.....	219
6.4 - Exemple de mesure	220
Annexe 7 - Mesure de conductivité thermique par méthode 3ω	222
7.1 - Principe de la méthode	222
7.2 - Mesure de la conductivité thermique d'une couche mince	223
7.3 - Exemple de mesure	225
Annexe 8 - Mesure de conductivité thermique par thermoréfectance.....	226
8.1 - Principe de la méthode	226
8.2 - Mise en œuvre expérimentale	227
8.3 - Modélisation et détermination de la conductivité thermique	227
Bibliographie	232

Annexe 1 - Mesure de résistance de contact par méthode TLM

1.1 - Principe de la méthode

Pour les besoins technologiques des composants de puissance, il est crucial d'obtenir des valeurs de résistances de contact les plus faibles possibles afin de limiter les pertes et l'échauffement du composant.

Par définition, un contact « ohmique » est un contact métal-semiconducteur 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 $1/R_c$, où R_c est la résistance spécifique de contact en $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

La procédure expérimentale la plus couramment employée pour déterminer les résistances spécifiques de contact est la méthode des lignes de transmission (TLM : Transmission Line Matrix), proposée par Schockley [Schockley 64].

Cette méthode nécessite la réalisation de motifs d'échelle de résistances qui peuvent être fabriqués en même temps que les composants. Ces motifs sont de forme rectangulaires et linéaires.

Le modèle standard TLM décrit le contact ohmique planaire comme un réseau de résistance dans lequel les trois constituants du contact, à savoir le métal, le semiconducteur 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 semiconducteur sous le contact est notée R_i . Elle est dissociée de la contribution du semiconducteur 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 semiconducteur et le métal.

La figure A.1 ci-dessous schématise le dispositif en couches minces et le circuit électrique équivalent.

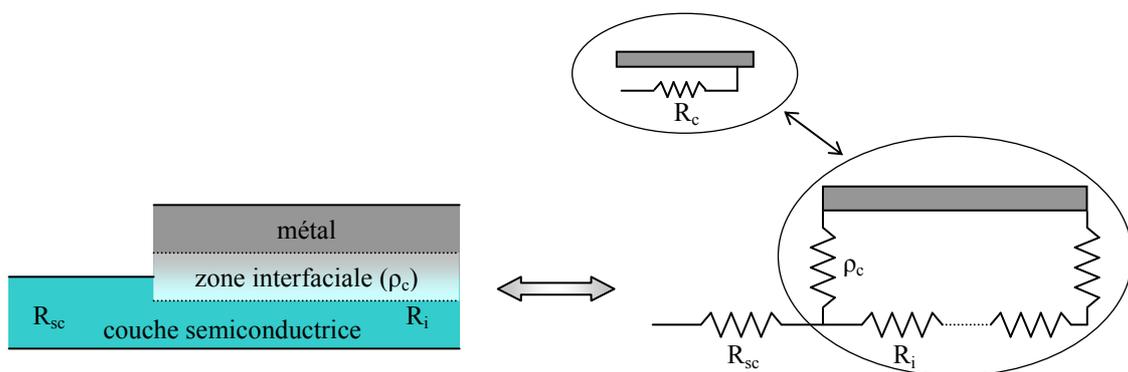


FIG A.1 – Représentations schématiques des couches minces et du circuit électrique équivalent.

La figure A.2 donne une représentation schématique de structures TLM et du design des motifs.

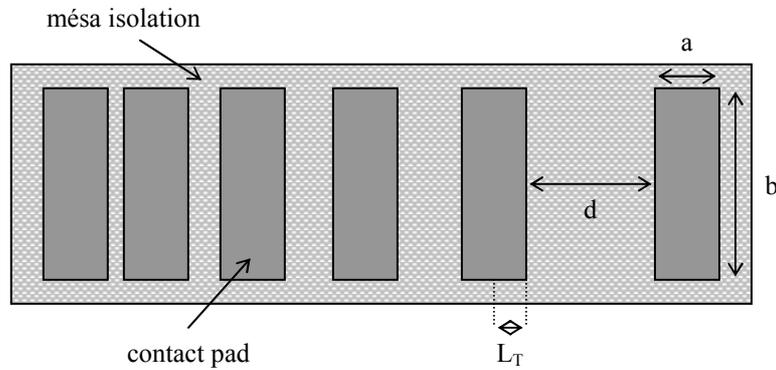


FIG A.2 – Vue de dessus d'un schéma de structures TLM linéaires.

A partir du réseau présenté à la figure A.1, l'étude des quadripôles en séries conduit aux équations suivantes, avec R_e 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 la largeur et la longueur du plot respectivement [Reeves 82] :

$$R_e = \frac{\sqrt{R_i \times \rho_c}}{b} \cdot \frac{1}{\sin(\alpha d)} \quad (\text{Eq.A.1})$$

et

$$R_c = \frac{R_i \times L_T}{b} \coth(\alpha d) \quad (\text{Eq.A.2})$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{L_T} \quad (\text{Eq.A.3})$$

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 semiconducteur. L_T est compris entre une fraction de micron et quelques microns.

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

$$\coth(\alpha d) = \coth\left(\frac{d}{L_T}\right) \cong 1 \quad (\text{Eq.A.4})$$

On en déduit alors les expressions simplifiées :

$$R_i = \frac{R_c \times b}{L_T} \quad (\text{Eq.A.5})$$

$$\rho_c = R_i \times L_T^2 \quad (\text{Eq.A.6})$$

Ainsi, il est possible de remonter à la valeur de la résistance spécifique de contact.

1.2 - Mise en œuvre expérimentale

Pour caractériser le contact, la procédure est la suivante. Plusieurs motifs de test sont utilisables sur chaque réticule pour déterminer R_c . Ils diffèrent entre eux par la largeur a (60, 80, 90, 100 ou 140 μm) et/ou la longueur b (150 ou 300 μm) de contact. Chaque motif d'échelle utilisé consiste donc en une topologie de six ou sept plots rectangulaires espacés par des distances croissantes d (5, 10, 15, 20 et 25 μm) ou (10, 20, 30, 50, 100 μm). La figure A.2 précédente donne un exemple de motifs.

Ainsi, une variation linéaire de la résistance totale R_T est obtenue, sachant que la résistance du semiconducteur obéit à une loi de type $(\rho \cdot d)/S$. 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 :

$$R_T = \frac{d}{b} \times R_{sc} + 2R_c \quad (\text{Eq.A.7})$$

avec R_{sc} la résistance de la couche active (semiconducteur) hors contact.

La détermination de R_c se fait à partir de la droite $R_T(d)$, comme le montre la figure A.3.

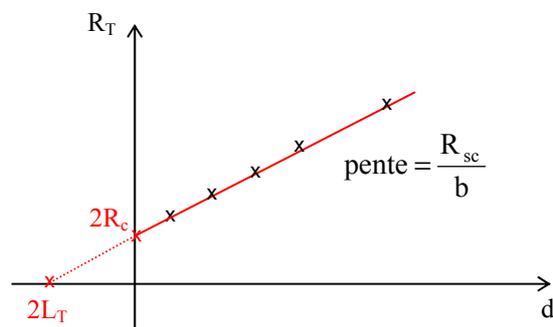


FIG A.3 – Evolution linéaire de la résistance en fonction de la distance.

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 donne $2R_c$.

Pour déterminer la résistance spécifique de contact, nous faisons l'approximation classique que $R_i = R_s$. 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/semiconducteur lors de la réalisation du contact ohmique.

On obtient finalement la résistance spécifique de contact ρ_c déduite de l'équation suivante :

$$\rho_c = R_c \times L_T \times b \quad (\text{Eq.A.8})$$

1.3 - Exemple de mesure TLM

La figure A.4 ci-après présente une mesure TLM, en précisant l'extraction des paramètres électriques, réalisée sur un échantillon de silicium type P (dopé au bore) (figure A.4-a), puis sur ce même échantillon après un recuit à 550°C pendant 5 secondes (figure A.4-b).

Ce recuit, comme cela a par ailleurs été montré au chapitre 2, sert à stabiliser le système et optimiser les contacts, comme va le montrer cet exemple.

Les échantillons ont été réalisés à 700°C, sous une pression totale de 10 Torr, avec des débits respectifs de 10 SLM pour l'hydrogène, de 100 sccm pour le SiH_4 et de 150 sccm à 70% pour le B_2H_6 .

Les épaisseurs de ces dépôts sont de 500 nm, sur lesquels sont déposés 60 nm de titane (Ti) et 300 nm de platine (Pt). Le titane sert uniquement de couche d'adhérence afin d'optimiser le contact entre le semiconducteur et le métal.

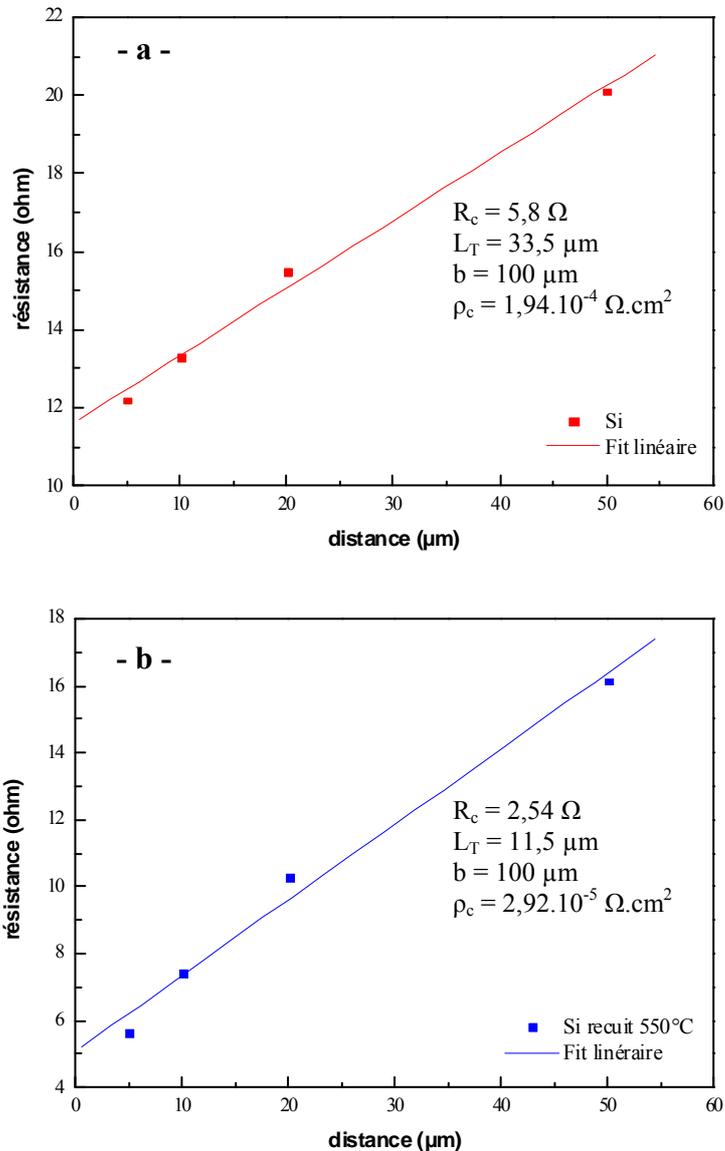


FIG A.4 – Extraction des paramètres électriques du TLM – a – d’une couche silicium non recuite
– b – d’une couche silicium recuite à 550°C.

La courbe permet d’extraire les paramètres R_c et L_T . Connaissant b , et à l’aide de l’équation A.8, il devient possible de déterminer la valeur de la résistance spécifique de contact ρ_c . De cette manière, une valeur de $1,94 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ est obtenue pour l’échantillon sans recuit. Celle-ci décroît à $2,92 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ après le recuit à 550°C, soit un gain de presque une décade.

Ainsi, la méthode TLM, par la mesure des résistances spécifiques de contact à différentes étapes du procédé, permet une amélioration et une stabilisation électrique du système.

Annexe 2 - Dispositif de caractérisation électrique des modules

La figure A.5 ci-dessous représente l'ensemble du banc de caractérisation utilisé au cours de ces travaux pour mesurer les performances thermoélectriques de nos différents dispositifs.

La zone de refroidissement est assurée par un circuit d'eau, à une température constante de l'ordre de 18°C.

La zone de chauffage est constituée d'une résistance chauffante pouvant monter jusqu'à 150°C. Des thermocouples sont placés au niveau de ces deux zones afin de connaître la valeur précise des températures aux extrémités des dispositifs.

La figure A.6 présente l'appareil utilisé dans sa configuration 3D, à savoir pour une différence de température appliquée dans le sens vertical, comme, par exemple, pour la caractérisation de nos dispositifs à base de μ -poudre de Bi_2Te_3 présentés au chapitre 1 (paragraphe IV.1.3).

Ce banc de caractérisation peut être modulé de façon à appliquer une différence de température dans le sens horizontal, comme ce fut le cas, par exemple, pour nos modules 2D à base de bismuth et d'antimoine présentés au chapitre 2 (paragraphe III.1).

La figure A.7 présente le banc utilisé dans une telle configuration.

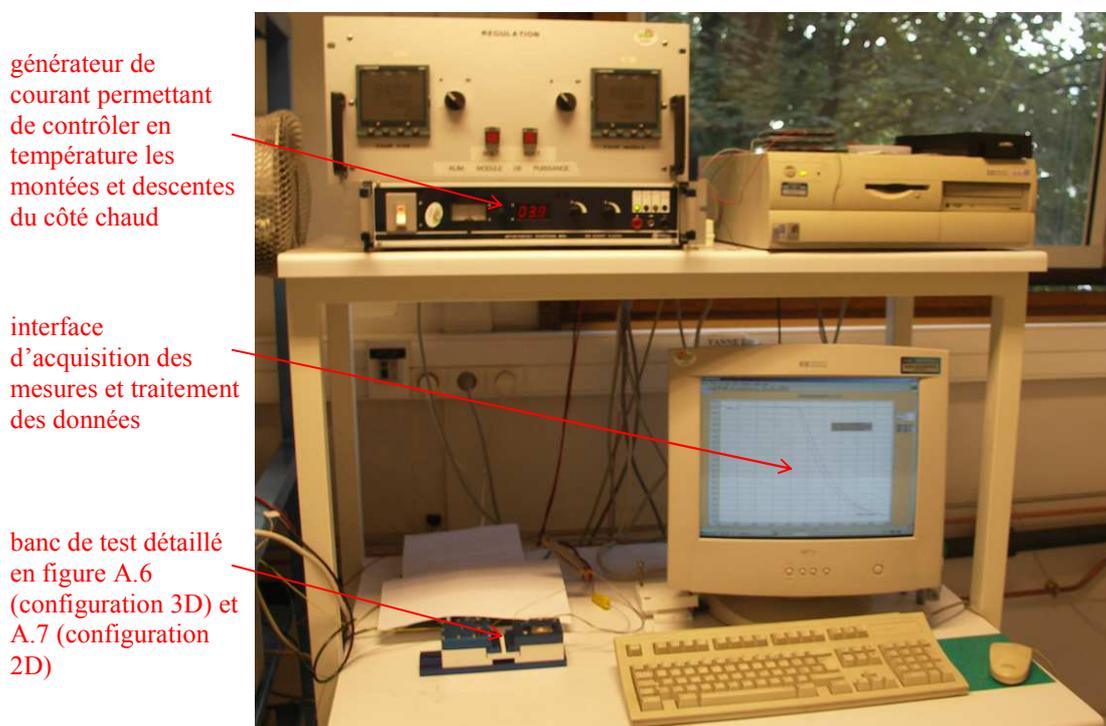


FIG A.5 – Photographie représentant l'ensemble du dispositif de caractérisation électrique des modules.

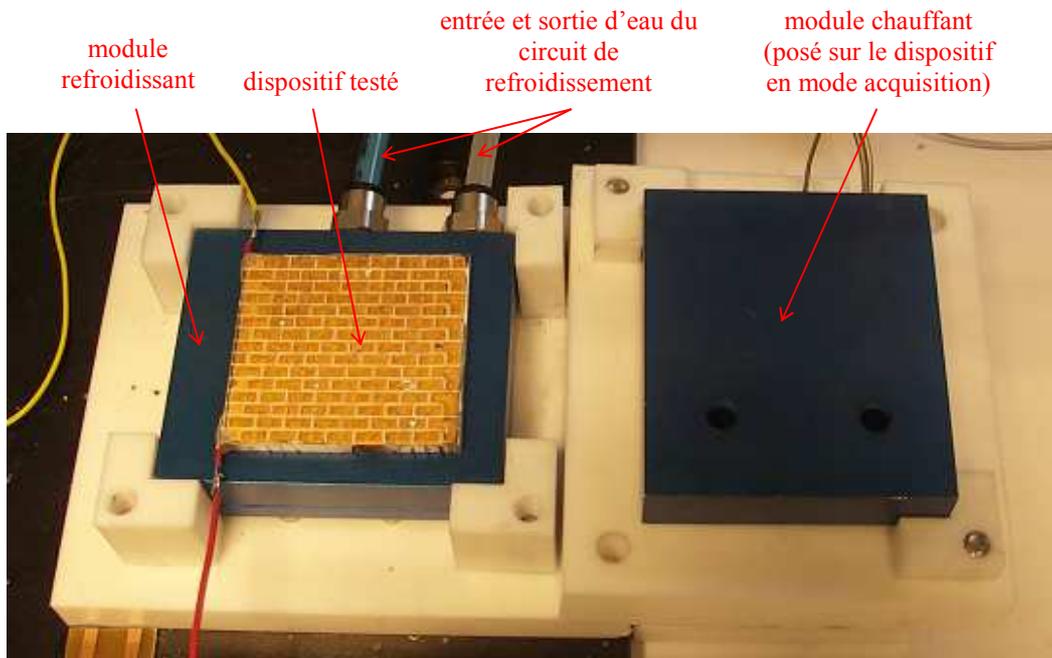


FIG A.6 – Photographie représentant le banc de caractérisation électrique utilisé, ici en configuration 3D.

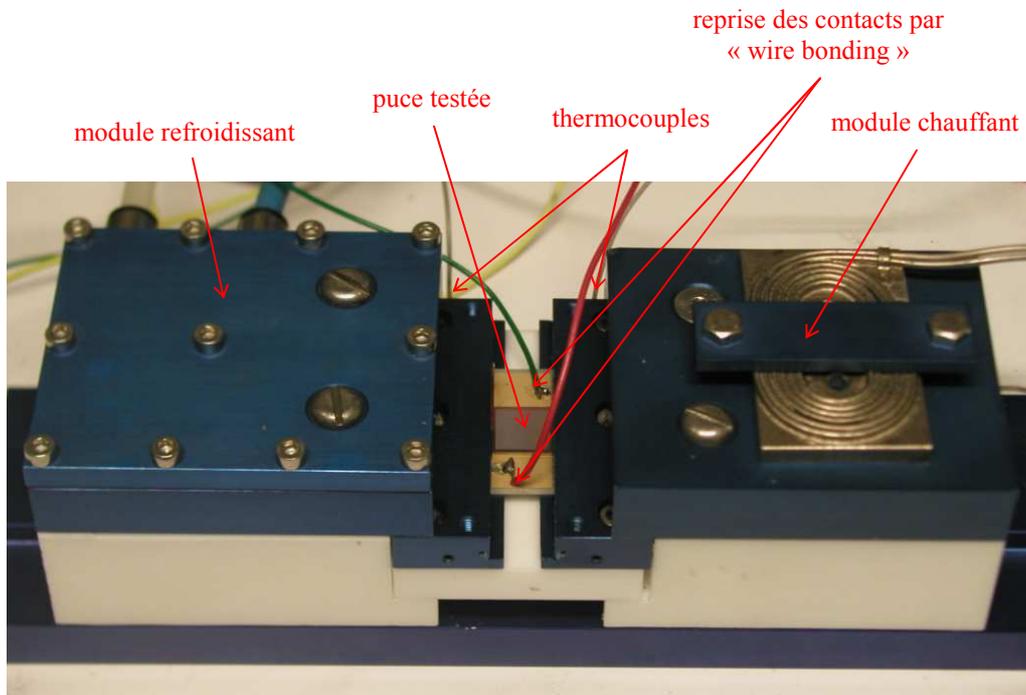


FIG A.7 – Photographie représentant le banc de caractérisation électrique utilisé, ici en configuration 2D.

Annexe 3 - Mesure de résistivité électrique par méthode 4 pointes

3.1 - Principe de la méthode

Le développement des semiconducteurs a donné une grande importance aux techniques de mesure de résistivité électrique applicables aux couches minces. Les mesures de résistivité occupent une place très importante parmi les méthodes de caractérisation dans cette technologie bien que, dans un semiconducteur, la résistivité ne soit pas un paramètre idéal puisqu'elle dépend à la fois de deux grandeurs : la concentration des porteurs et leur mobilité.

La méthode des 4 pointes permet de déterminer la résistivité électrique d'une couche mince, via la mesure de sa résistance carrée R_{\square} . La résistance carrée R_{\square} (ou résistance par carré) s'adresse à des matériaux minces, des films ou des couches de dépôts conducteurs ou semiconducteurs, déposés sur un substrat isolant.

La résistance carrée R_{\square} d'une couche est la résistance que l'on mesure entre deux électrodes larges de 1 cm et distantes de 1 cm (il s'agit d'un carré). R_{\square} s'exprime donc en ohms.

Si le matériau considéré est homogène du point de vue de la densité d'électrons de conduction ou de la concentration des porteurs ainsi que de leur mobilité, sa résistance carrée R_{\square} sera liée à sa résistivité ρ par la formule :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e} \quad (\text{Eq.A.9})$$

où e désigne l'épaisseur de la couche.

La résistivité ρ est en effet donnée pour un matériau de type n et de type p par les formules respectives :

$$\rho = (q \times n \times \mu_n)^{-1} \quad (\text{Eq.A.10})$$

$$\rho = (q \times p \times \mu_p)^{-1} \quad (\text{Eq.A.11})$$

avec n et p les densités de porteurs, q la charge d'un porteur et μ la mobilité de ces porteurs.

3.2 - Mise en œuvre expérimentale

La figure A.8 représente schématiquement les deux méthodes de mesure 4 points : alignées et équidistantes.

Quatre pointes métalliques sont alignées sur la surface de l'échantillon. La différence de potentiel V induite entre deux pointes lors du passage du courant I entre les deux autres est mesurée. Le dispositif de mesure comprend donc une cellule à quatre pointes de contact électrique, un générateur très stable, un ampèremètre et un voltmètre électronique. Le générateur alimente en courant les deux pointes (électrodes) extérieures, et le voltmètre mesure la tension générée entre les deux pointes médianes (électrodes) par le courant traversant l'échantillon [web 1].

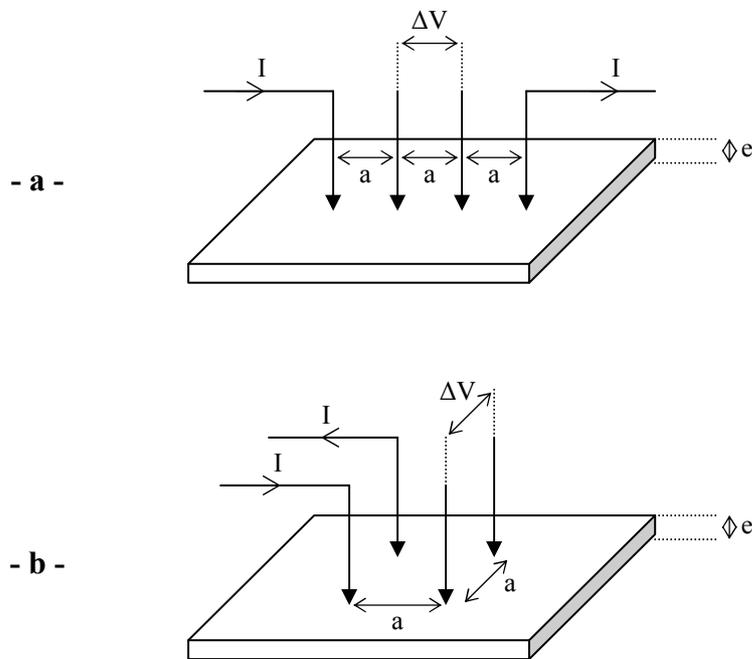


FIG A.8 – Représentation schématique des méthodes 4 pointes alignées (a) et équidistantes (b).

L'expression de la résistivité pour un système de pointes alignées est, dans les deux cas, donnée par l'expression :

$$\rho = 4.53 \times e \times \frac{V}{I} \quad (\text{Eq.A.12})$$

où le coefficient 4.53 tient compte de la caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts...).

Si l'épaisseur de la couche n'est pas négligeable mais encore raisonnablement petite, nous pouvons appliquer la formule A.12 en remplaçant le coefficient 4.53 par un coefficient corrigé, fonction du rapport entre l'épaisseur et les autres dimensions.

Dans le cas des 4 pointes alignées, la correction est négligeable tant que $e < 0.25 \times a$.

Enfin, un facteur correctif doit être appliqué dans le cas de la mesure de résistivité d'un échantillon ayant une surface totale trop petite ou si les pointes sont trop proches de ses bords.

Dans ce cas, la résistivité électrique définitive s'exprime selon :

$$\rho = 4.53 \times e \times \frac{V}{I} \times f \quad (\text{Eq.A.13})$$

où f désigne le facteur correctif (compris entre 0 et 1), que l'on peut trouver sur des abaques.

Enfin, il est à noter que cette technique est complémentaire de la mesure par effet Hall, permettant de mesurer la mobilité des porteurs, et de la technique SIMS, présentée ci-dessous, qui permet de connaître le taux de concentration en porteurs dans une couche. Dans cette dernière technique, tous les porteurs de charge sont mesurés, activés ou non, alors que, par mesure 4 pointes, seuls les porteurs activés interviennent dans la mesure. Ces différentes techniques nous fournissent donc des informations complémentaires.

Annexe 4 - Analyse de composition par technique SIMS

L'analyse ionique par émission secondaire (SIMS) est l'une des méthodes d'analyse des matériaux fondées sur le bombardement par des ions. Elle peut être qualifiée de méthode de microanalyse au sens où le volume analysé instantanément possède une de ses dimensions bien inférieure au micromètre.

Elle se base sur une irradiation par des ions lourds (éventuellement par des particules neutres monoatomiques) de moyenne et basse énergie (1 à 50 keV). L'interaction du faisceau incident avec le matériau se traduit par une cascade de collisions, conduisant à la fois à l'implantation des particules primaires et à la pulvérisation de la cible sous forme de particules, chargées (ions secondaires) ou non. Ce sont ces particules chargées (ionisées au cours du processus de pulvérisation, ou parfois obtenues par post-ionisation des particules neutres pulvérisées) qui sont filtrées en masse (éventuellement en énergie) pour accéder à la composition de l'échantillon [web 2].

Les performances générales propres de l'analyse ionique par émission secondaire des matériaux solides peuvent se résumer comme suit :

- une très grande sensibilité (de très faibles limites de détection) pour la quasi-totalité des éléments de la classification périodique (analyse de traces) ;
- l'accès à l'analyse isotopique élémentaire (emploi de traceurs isotopiques) ;
- la détermination, en régime dynamique, de profils de concentration à partir de la surface sur des profondeurs très réduites (analyse de couches minces ou de profils de diffusion) ;
- la possibilité, en régime statique, d'accéder à la composition, éventuellement moléculaire, des premières couches atomiques ou moléculaires ;
- la localisation spatiale avec une bonne résolution, latérale et en profondeur, des éléments, ou, dans certains cas, des espèces chimiques ;
- l'utilisation des effets chimiques « de matrice » pour identifier, éventuellement quantifier, des composés chimiques.

La complexité des spectres de masse obtenus et les difficultés de quantification font que cette méthode n'est pas adaptée à l'identification et à l'analyse quantitative des éléments d'alliage en forte concentration dans les matériaux massifs, pour lesquelles nous aurons plus volontiers recours à des méthodes moins coûteuses et plus rapides comme la microsonde électronique, la microscopie à balayage analytique, l'analyse chimique, etc.

L'analyse par émission secondaire des matériaux solides est basée sur le bombardement des échantillons par un faisceau d'ions primaires qui est focalisé en une sonde sur la surface de cet échantillon. Le faisceau primaire subit une double déflexion périodique, qui assure le balayage de la surface par la sonde suivant deux directions perpendiculaires (x-y). Le but principal de ce balayage est d'obtenir, en régime dynamique, une érosion homogène de la surface, qui « recule » donc parallèlement à elle-même au cours de la mesure. Le balayage primaire définit l'aire balayée ou aire irradiée (par exemple $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ à $500 \times 500 \mu\text{m}^2$), qui limite donc, en particulier, avec la profondeur perturbée précédemment décrite, le volume perturbé par le faisceau primaire (soit 10^2 à $5 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$).

La partie ionisée des espèces pulvérisées à partir de cette aire balayée (faisceau ionique secondaire) constitue la source d'un spectromètre de masse où se fait leur identification (leur filtrage) et la mesure de leur quantité. En régime dynamique, cette détection a lieu en fonction du temps d'érosion, qui représente une mesure de la profondeur érodée depuis la surface. La relation entre le temps d'érosion et la profondeur atteinte dans l'échantillon au même moment doit être établie.

Des exemples d'analyses SIMS sont donnés dans le chapitre 4, pour des mesures de concentration en germanium de couches SiGe (voir paragraphe II.2.3.b), ou de dopage (voir paragraphe II.3). A noter que ce moyen de caractérisation est le seul qui ait été sous-traité à une entreprise extérieure.

Le lecteur désireux d'approfondir ses connaissances concernant les principes de la méthode SIMS pourra consulter les ouvrages suivants : [Blaise 70] [Castaing 81].

Annexe 5 - Analyse de composition par DRX-IR

5.1 - Principe de la méthode

5.1.1 - Relations de base

Historiquement, après la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, ce n'est qu'en 1912 que Laue eut l'idée d'utiliser un cristal comme réseau de diffraction. La longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur que les distances entre atomes dans la matière, de l'ordre de l'angström, des figures ou taches de diffraction ont ainsi été observées, confirmant la structure périodique des milieux cristallisés.

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière.

Dans le cas d'échantillons en poudres formés de très petits cristaux orientés aléatoirement, la direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg. Cette dernière peut être vérifiée par analogie à la réflexion en considérant une famille de plans interréticulaires, comme le montre la figure A.9.

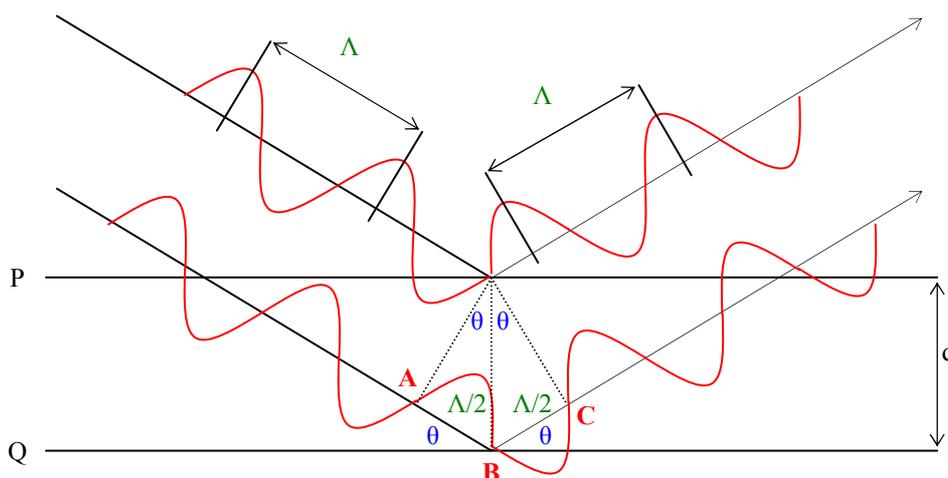


FIG A.9 – Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion.

Par simple trigonométrie, les relations suivantes sont obtenues :

$$AB + CB = 2d \times \sin \theta \quad (\text{Eq.A.14})$$

et $AB + CB = n\Lambda \quad (\text{Eq.A.15})$

avec d la distance interréticulaire séparant deux plans de même famille (plans P et Q sur la figure), Λ la longueur d'onde du rayonnement diffracté, n l'ordre de diffraction (n étant un entier).

D'où la loi de Bragg :

$$n\Lambda = 2d \times \sin \theta \quad (\text{Eq.A.16})$$

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin ; par exemple, pour un système cubique de paramètre a (tels les cas du Si et SiGe), la distance interréticulaire d est égale à :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Eq.A.17})$$

soit, par conséquent, l'équation de Bragg pour un système cubique :

$$n\Lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \times \sin \theta \quad (\text{Eq.A.18})$$

C'est en utilisant cette relation et à l'aide des spectres obtenus, que l'on peut, par exemple, remonter à la stoechiométrie du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, par déplacement des pics.

5.1.2 - L'incidence rasante

La principale difficulté rencontrée dans l'analyse des couches minces par diffraction de rayons X tient à leur faible épaisseur qui conduit à des intensités diffractées très faibles avec les appareils classiques d'analyse. D'où l'utilisation de l'incidence rasante : cette dernière permet, soit d'augmenter la longueur du trajet à travers des couches minces, soit de jouer sur la

profondeur de pénétration du faisceau dans les matériaux épais et donc d'effectuer une analyse en fonction de la distance à la surface de quelques dixièmes de nanomètre à plusieurs micromètres.

Le principe de cette technique dérive de la méthode dite de Debye-Scherrer, initialement appliquée aux poudres. Ici le principe est conservé mais l'incidence rasante permet de n'exciter, et donc de ne sonder, que les couches les plus superficielles de la surface des matériaux. Comme dans un diagramme de poudre mais, dans ce cas, autour du faisceau réfléchi spéculairement, des anneaux plus ou moins continus sont obtenus. Le diamètre des anneaux permet d'identifier la nature et les phases des constituants ; la continuité et la largeur des anneaux renseignent sur la taille des cristallites ou sur la structure amorphe ou non de chaque constituant des couches sondées.

Il est à noter que la structure cristalline des couches minces peut être différente de celles des solides massifs ou des poudres. Par exemple, les intensités relatives des raies peuvent être modifiées par l'orientation préférentielle induite par la croissance en couche. De plus, la croissance de couches alternées de deux matériaux peut introduire des contraintes et déplacer notablement la position angulaire des pics [web 3].

5.2 - Exemples de mesures par DRX-IR

5.2.1 - Détection des pics provenant du substrat utilisé

Lors de la reconnaissance des pics d'un spectre de couche mince, obtenu par DRX-IR, il est important de ne prendre en compte que les pics provenant du matériau, et non pas, en plus, ceux provenant du substrat.

Ainsi, il est nécessaire, avant d'effectuer une mesure, de caractériser d'abord le substrat seul, afin d'identifier ses pics, et de pouvoir les soustraire par la suite à ceux du dépôt.

La figure A.10 ci-après présente deux spectres : le premier d'un substrat silicium (de même nature que ceux utilisés pour tous les dépôts présentés dans ce manuscrit) et le second d'une couche de silicium polycristallin, réalisé à 850°C, sous une pression totale de 10 Torr, avec des débits de 10 SLM et 150 sccm respectivement pour l'hydrogène et le silane, pour une épaisseur de 370 nm.

Il est à noter, sur cette figure, que tous les pics provenant du substrat se retrouvent également sur le spectre de la couche mince.

Ainsi, les seuls pics provenant du dépôt à prendre en compte pour l'étude cristallographique du matériau sont les six autres pics, identifiés par ailleurs par la base de données de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data), comme il a, par ailleurs, été montré au paragraphe II.1.2 du chapitre 4.

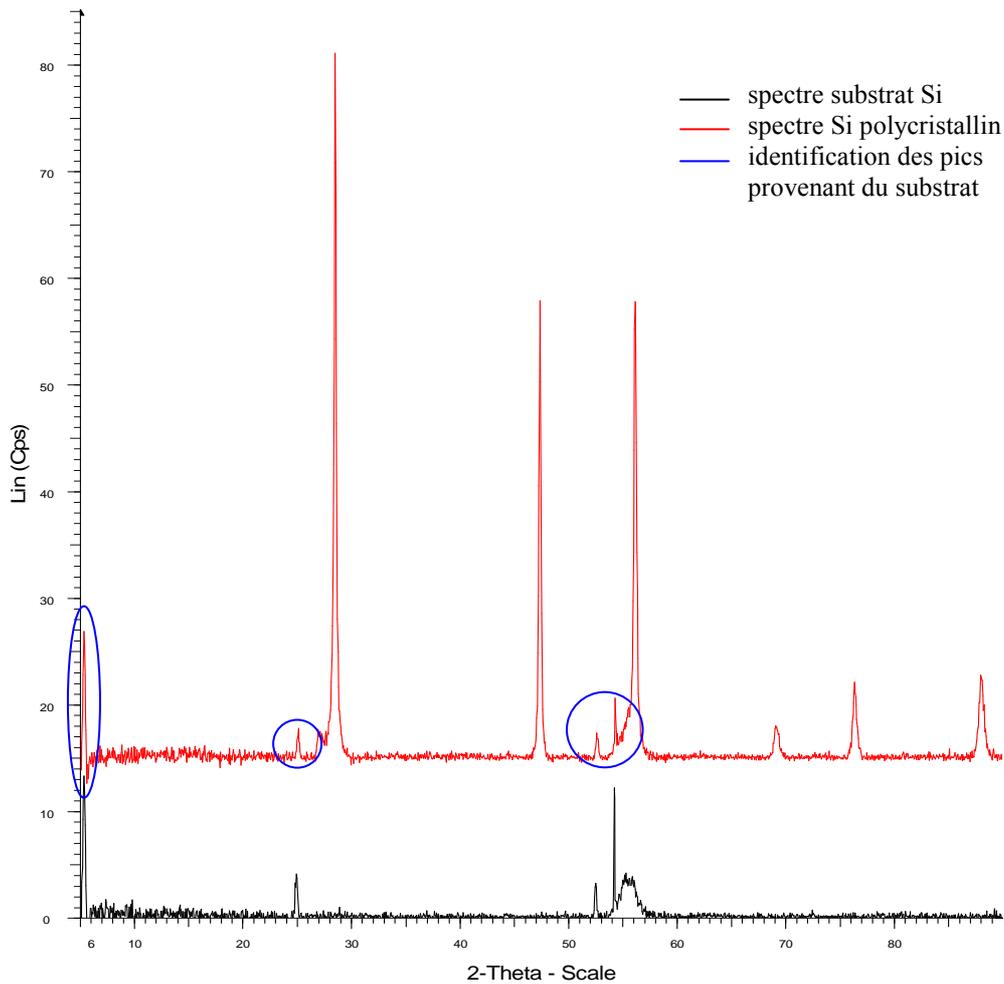


FIG A.10 – Spectres d'un substrat silicium et d'une couche mince de silicium polycristallin, obtenus par DRX-IR.

5.2.2 - Utilisation des spectres DRX-IR pour la stoechiométrie du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

L'utilisation principale de la DRX-IR pour ces travaux a consisté à remonter à la teneur en germanium des couches minces de SiGe à partir des spectres obtenus.

La figure A.11 illustre, de ce fait, la méthode utilisée : tout d'abord, un spectre de silicium polycristallin a été caractérisé (en noir), puis identifié par les données de l'ICDD (pics placés en rouges sur le spectre de silicium). Ces pics nous fournissent « l'identité cristallographique » de la couche de silicium, où nous retrouvons la structure cubique face centrée et un paramètre de maille a_{Si} de 5.4309 Å. Puis est ajouté sur ce spectre celui correspondant à la couche de SiGe ($T = 650^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 10$ Torr, $D[\text{H}_2] = 10$ SLM, $D[\text{SiH}_4] = 150$ sccm, $D[\text{GeH}_4] = 100$ sccm), d'une épaisseur de 140 nm.

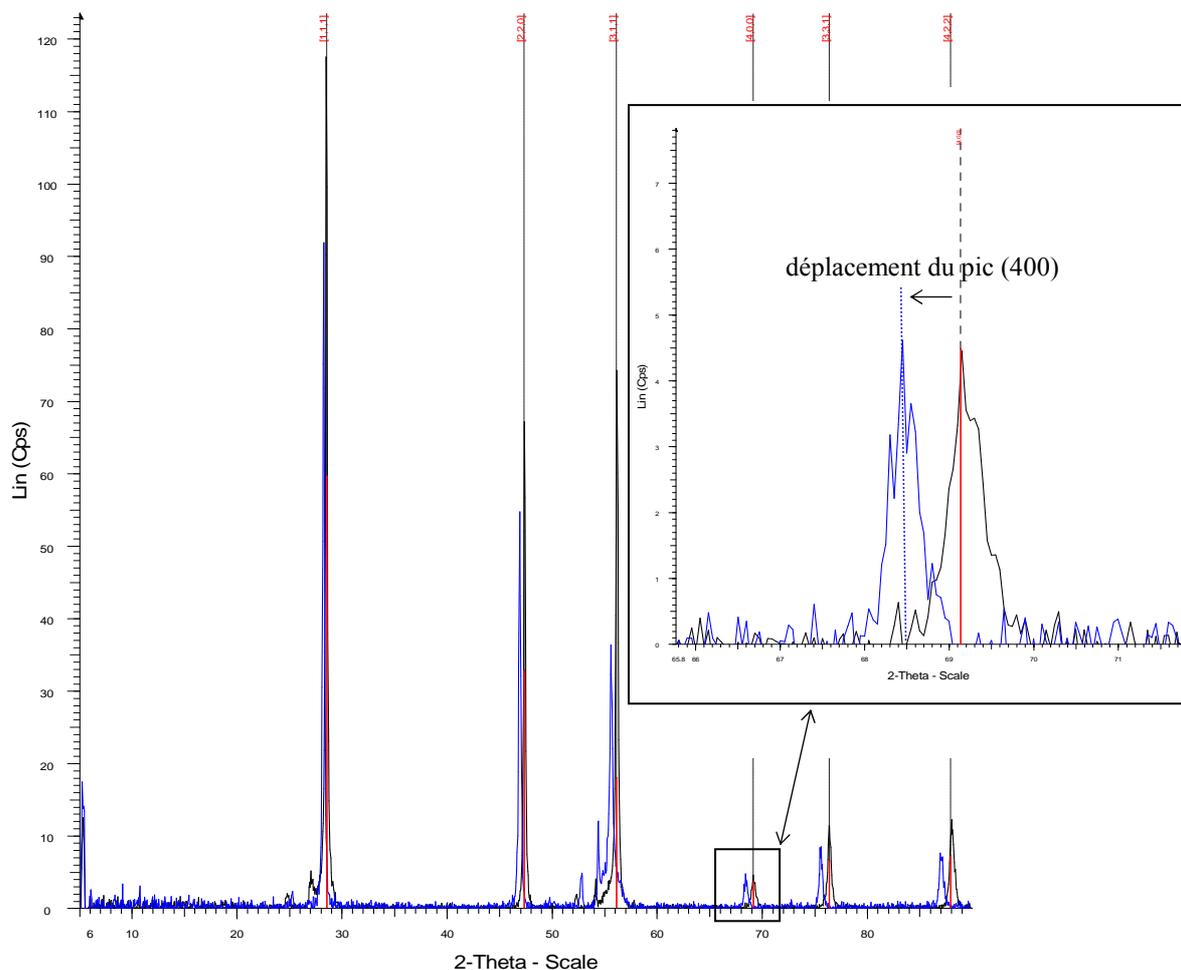


FIG A.11 – Détermination de la teneur en x d'une couche polycristalline de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ par identification et déplacement des pics par rapport à une couche polycristalline de Si.

Ainsi, par lecture sur le spectre de l'angle θ_{400} (où se situe le pic (400)), et à l'aide de l'équation A.16, il est possible de remonter à la valeur de la distance interréticulaire d_{400} . Or, par définition (équation A.17), d vaut $a_{\text{SiGe}}/4$, ce qui nous permet de connaître le paramètre de maille de la couche SiGe (dans cet exemple : $a_{\text{SiGe}} = 5.476 \text{ \AA}$). Il ne reste plus qu'à utiliser l'équation 4.2 (chapitre 4) suivante :

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = a_{\text{Si}} + x \cdot (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}}) \quad (\text{Eq.A.19})$$

Finalement, une teneur en germanium pour cette couche de 20% a été obtenue. A noter que ces mesures ont été corrélées avec des mesures SIMS.

Annexe 6 - Analyse de composition par ellipsométrie spectroscopique

6.1 - Principe de la méthode

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode optique pratique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Les mesures se font sur tout le spectre visible. Cette méthode, complémentaire de la DRX-IR, nous informe sur la stoechiométrie des couches de SiGe poly- mais surtout mono-cristallines (non mesurable par DRX-IR), mais aussi sur les épaisseurs de ces couches.

Considérons une onde plane arrivant sur une surface matérielle plane. Une partie de cette onde incidente est transmise ou absorbée lors du passage à travers la surface, une autre partie est réfléchie par cette même surface. Le champ électrique E_i de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes : l'un E_{pi} parallèle au plan d'incidence, l'autre E_{si} perpendiculaire au plan d'incidence (voir figure A.12). Nous définissons alors les coefficients de réflexion r_p et r_s respectivement pour une polarisation parallèle et perpendiculaire selon [web 4] :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \quad (\text{Eq.A.20})$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} \quad (\text{Eq.A.21})$$

où E_{pr} et E_{sr} désignent les deux composantes du champ électrique de l'onde réfléchie. Les coefficients r_p et r_s sont complexes. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients défini par :

$$\frac{r_p}{r_s} = r = \tan(\Phi) \times e^{i\Delta} \quad (\text{Eq.A.22})$$

où $\tan(\Phi)$ représente le rapport des modules et Δ la différence de phase introduite par la réflexion.

Pour un échantillon massif et isotrope, l'angle de réfraction Φ_1 est régi par la loi de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \quad (\text{Eq.A.23})$$

avec Φ_0 et Φ_1 les angles d'incidence et de réfraction respectivement, N_0 l'indice du milieu extérieur, et N_1 l'indice du milieu étudié (couche mince) défini par :

$$N_1 = n_1 - ik_1 \quad (\text{Eq.A.24})$$

n_1 représente l'indice réel de réfraction et k_1 le coefficient d'absorption.

Les coefficients de réflexion r_p et r_s peuvent être ainsi déduits en fonction de N_1 , N_0 et Φ_0 par :

$$r_p = \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1} \quad (\text{Eq.A.25})$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1} \quad (\text{Eq.A.26})$$

Puis en inversant ces relations et en utilisant l'équation A.22, nous obtenons :

$$\frac{N_1}{N_0} = \sin \Phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1-r}{1+r} \right)^2 \tan^2 \Phi_0} \quad (\text{Eq.A.27})$$

Connaissant N_0 et Φ_0 et mesurant r , nous en déduisons l'indice complexe N_1 qui par sa partie réelle et sa partie imaginaire nous donne les indices n_1 et k_1 .

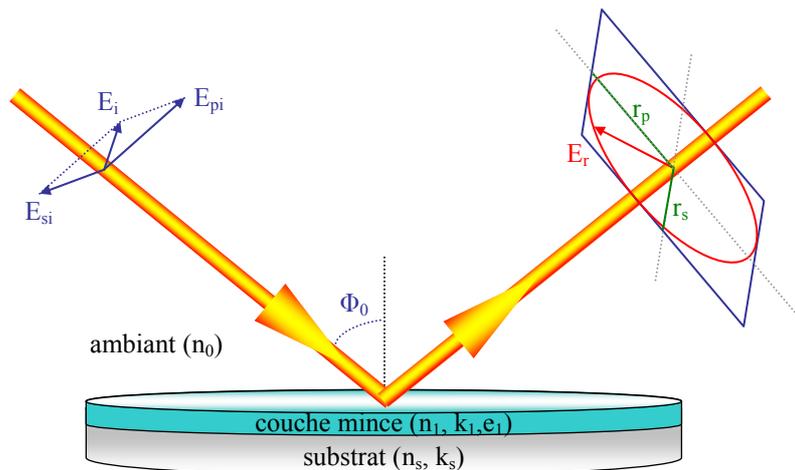


FIG A.12 – Représentation schématique de l'ellipsométrie et des paramètres intervenants.

6.2 - Mise en œuvre expérimentale

La mesure se fait à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique. Il est formé par la succession d'une lampe, d'un polariseur, de l'échantillon plan, d'un analyseur et d'un dispositif de détection ; une illustration du principe de l'appareil est donnée en figure A.13.

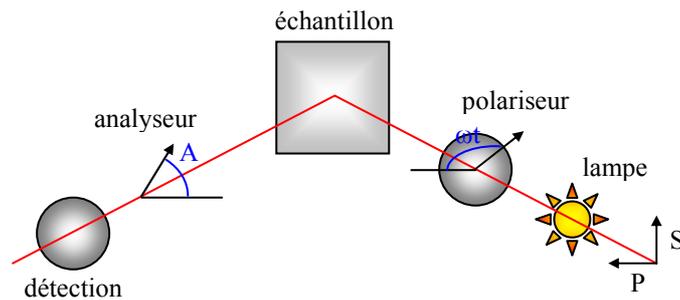


FIG A.13 – Illustration du principe d'un ellipsomètre spectroscopique.

L'amplitude du champ est décomposée suivant deux axes orthogonaux S (axe perpendiculaire au plan d'incidence) et P (axe parallèle au plan d'incidence).

L'intensité lumineuse s'exprime alors :

$$I = I_0 (\alpha \cos(2\omega t) + \beta \sin(2\omega t) + 1) \quad (\text{Eq.A.28})$$

A partir de cette équation, nous obtenons :

$$\tan \Phi = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} \tan A \quad (\text{Eq.A.29})$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \quad (\text{Eq.A.30})$$

Dans ces équations, ωt et A représentent les angles du polariseur et de l'analyseur respectivement (voir figure A.13).

Connaissant ainsi Φ et Δ , nous connaissons r (équation A.22), et donc il est possible de remonter aux paramètres optiques n_1 et k_1 de la couche (équation A.27).

La délicate mise en œuvre pratique de cette technique est principalement due à la précision de collimation du faisceau et à l'alignement des composants optiques. Il s'agit ensuite de collecter les données, $\tan(\Phi)$ et $\cos(\Delta)$, à l'aide d'un ordinateur pour les différentes longueurs d'onde. La résolution ainsi atteinte peut être inférieure au degré, angulairement, et de l'ordre du nanomètre en longueur d'onde. Par ellipsométrie spectroscopique, nous pouvons déterminer ainsi les constantes optiques d'alliages.

6.3 - Développement d'un modèle ellipsométrique

Dans le cas du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, nous avons utilisé et adapté un modèle proposé par Adachi, modèle spécifique aux matériaux semiconducteurs. D'abord développé dans le cadre des semiconducteurs de groupe III-V [Adachi 1-88], il a ensuite été présenté pour le Si et le Ge [Adachi 2-88].

Ce modèle utilise une loi de dispersion de type « Model Dielectric Function » (MDF), basée sur un modèle simplifié de transitions entre les bandes de valence et de conduction.

Comme il a été montré au paragraphe précédent, toutes les propriétés optiques peuvent être décrites par un indice de réfraction complexe de la forme [Forouhi 88] :

$$N = n - ik \quad (\text{Eq.A.31})$$

ou sous la forme d'une fonction diélectrique complexe :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (\text{Eq.A.32})$$

N et ε sont reliés de sorte que ε est le carré de N, et donc ε_1 et ε_2 sont déterminées par les deux relations suivantes :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{Eq.A.33})$$

et : $\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{Eq.A.34})$

De plus, les parties réelles et imaginaires de l'indice complexe de réfraction, n et k , sont nommées indice de réfraction et coefficient d'extinction, respectivement.

Ainsi, dans le modèle MDF, ε_1 et ε_2 sont obtenus selon :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \left| \langle c | p | v \rangle \right|^2 J_{cv}(\omega) \quad (\text{Eq.A.35})$$

où $|\langle p \rangle|$ représente la matrice du moment pour les transitions v (valence) $\rightarrow c$ (conduction) et $J_{cv}(\omega)$ représente les fonctions de densité d'états.

Connaissant ε_2 , ε_1 est ensuite déduit grâce aux relations de Kramers Kroning suivantes :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{Eq.A.36})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_1(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{Eq.A.37})$$

Les indices n et k sont ainsi déduits.

6.4 - Exemple de mesure

La figure A.14 présente les mesures de $\tan(\Phi)$ et $\cos(\Delta)$ réalisées sur un échantillon SiGe épitaxié à 950°C, sous une pression totale de 10 Torr, avec des débits respectifs d'hydrogène, de silane et de germane de 10 SLM, 150 sccm et 190 sccm, pour une épaisseur de 170 nm.

La courbe noire représente la mesure effectuée sur l'échantillon, celle en rouge la modélisation effectuée sur la courbe en appliquant le modèle développé ci-dessus.

Nous pouvons constater que la courbe noire correspond parfaitement avec le modèle.

Une fois la correspondance obtenue, il n'y a plus qu'à tracer les paramètres n et k en fonction de la longueur d'onde, comme cela a été fait, par exemple, sur la figure 4.16 du chapitre 4.

Il a ensuite été montré au paragraphe II.2.3.c de ce même chapitre comment, à partir de ces figures, était déterminée la teneur en germanium des couches de SiGe.

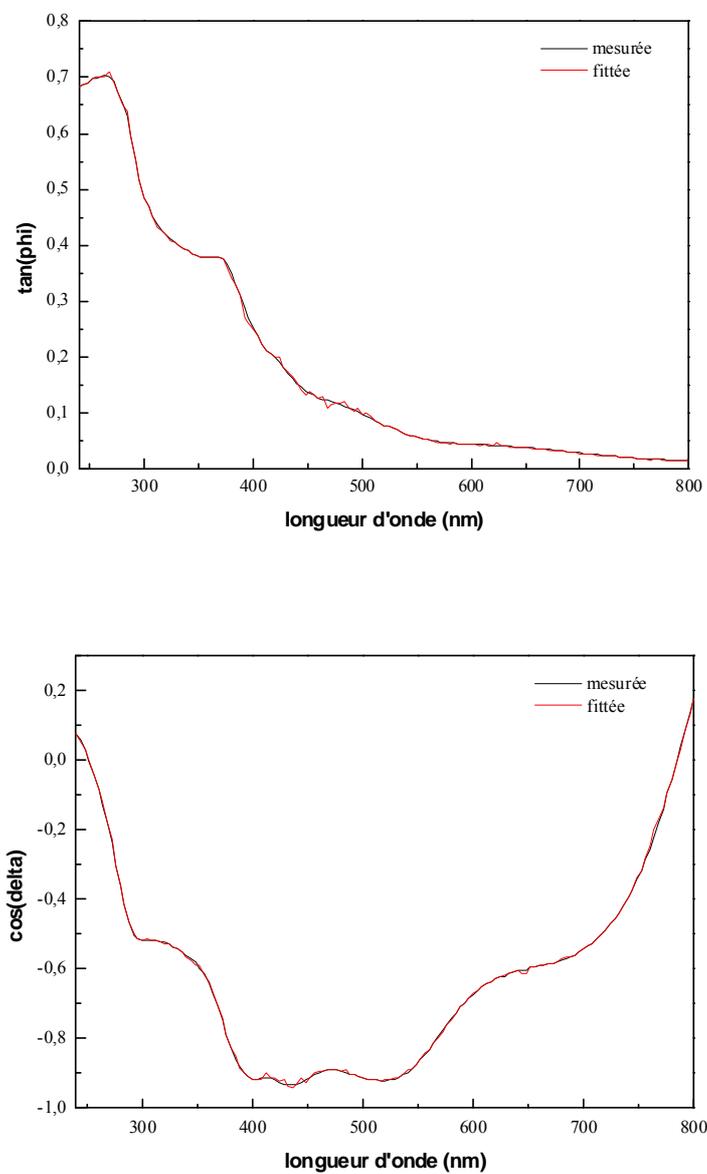


FIG A.14 – Spectres mesurés et modélisés représentant $\tan(\Phi)$ et $\cos(\Delta)$ en fonction de la longueur d'onde pour un échantillon SiGe épitaxié.

Annexe 7 - Mesure de conductivité thermique par méthode 3ω

7.1 - Principe de la méthode

Si un courant sinusoïdal $i(t)$ d'amplitude I_0 et de pulsation ω passe à travers une ligne de métal, la chaleur produite par effet Joule sera de pulsation 2ω , telle que :

$$i(t) = I_0 \times \cos(\omega t) \quad (\text{Eq.A.38})$$

$$p(t) = i^2(t) \times R \quad (\text{Eq.A.39})$$

où R est la résistance de la ligne, soit en combinant les deux équations A.38 et A.39 :

$$p(t) = \frac{I_0^2 \times R}{2} \times (1 + \cos(2\omega t)) \quad (\text{Eq.A.40})$$

Si la ligne métallique est déposée sur le matériau à tester, l'amplitude ΔT_0 et la phase φ des oscillations de température produites par effet Joule dépendent, entre autres, des propriétés thermiques du matériau (conductivité thermique et capacité calorifique). La température de l'échantillon varie comme la puissance dissipée soit :

$$\Delta T(2\omega) = \Delta T_{cte} + \Delta T_0 \times \cos(2\omega t + \varphi) \quad (\text{Eq.A.41})$$

Ainsi pour obtenir la conductivité thermique du matériau, il suffit de mesurer l'amplitude de l'onde thermique générée ΔT_0 et relier cette amplitude à la conductivité thermique de l'échantillon.

On sait que les oscillations de température vont produire des variations de la résistance de la ligne métallique selon la relation :

$$R(T) = R_0 \times (1 + \alpha_R \times \Delta T(2\omega)) \quad (\text{Eq.A.42})$$

où R_0 est la résistance de la ligne à température ambiante et α_R représente le coefficient de variation en température (TCR : Temperature Coefficient of Resistance) défini par :

$$\alpha_R = \frac{1}{R} \times \frac{dR(T)}{dT} \quad (\text{Eq.A.43})$$

Finalement, en considérant la loi d'Ohm, le courant alternatif (de pulsation ω) multiplié par la résistance (qui a une composante de pulsation 2ω) donne une chute de tension à travers la ligne qui aura une composante harmonique de pulsation 3ω telle que :

$$v(t) = A(\omega t) + B(\omega t + \varphi) + \frac{I_0 \cdot R_0 \cdot \alpha_R \cdot \Delta T_0}{2} \times \cos(3\omega t + \varphi) \quad (\text{Eq.A.44})$$

où le terme $A(\omega t)$ est typiquement mille fois plus grand que les autres termes et ne contient aucune information sur l'amplitude et la phase de l'oscillation de température et le terme $B(\omega t)$ ne peut être utilisé car sa pulsation est la même que le premier terme. Donc, seul la troisième harmonique peut nous renseigner sur ΔT_0 et φ . L'amplitude de ce signal $V_{3\omega}$ est telle que :

$$V_{3\omega} = \frac{I_0 \cdot R_0 \cdot \alpha_R \cdot \Delta T_0}{2} \quad (\text{Eq.A.45})$$

En résumé, en mesurant la composante $V_{3\omega}$ sur la ligne, nous déterminons l'amplitude et la phase de l'onde thermique générée. Ces grandeurs nous permettent de calculer la conductivité thermique du matériau, d'où le nom « méthode 3ω ».

7.2 - Mesure de la conductivité thermique d'une couche mince

Les échantillons utilisés pour la mesure 3ω sont constitués de la manière suivante :

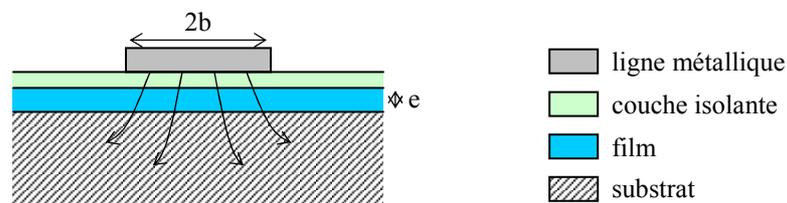


FIG A.15 – Représentation schématique en coupe d'un échantillon pour mesure 3ω .

On notera, sur la figure A.15, la présence d'une couche électriquement isolante, nécessaire pour isoler la ligne métallique du film à mesurer, dans le cas où ce dernier est conducteur électrique. Si le film a une conductivité thermique au moins dix fois plus faible que celle du substrat (soit $\lambda_{\text{film}} < \lambda_{\text{sub}}/10$) et si la largeur de la bande est beaucoup plus grande que l'épaisseur du film alors nous pouvons considérer que le flux thermique s'écoule seulement selon la direction normale au plan de la couche [Cahill 94].

En supposant également que la capacité thermique du film n'affecte pas l'amplitude de l'oscillation de température produite, alors le film se comporte comme une simple résistance thermique. Ainsi, l'augmentation de l'amplitude thermique due à la couche ΔT_{film} est indépendante de la fréquence, et sera donnée par :

$$\Delta T_{\text{film}} = R_{\text{film}} \times P_1 = \frac{1}{\lambda_{\text{film}}} \times \frac{e}{2b} \times P_1 \quad (\text{Eq.A.46})$$

où P_1 est la puissance de chauffage par unité de longueur de la bande métallique, $2b$ la largeur de cette bande métallique et e l'épaisseur du film.

Cette amplitude thermique s'ajoute à celle produite par le substrat (et la couche isolante, si présente) dans la courbe donnant l'amplitude des oscillations en fonction du logarithme de la fréquence, comme le montre la figure A.16 :

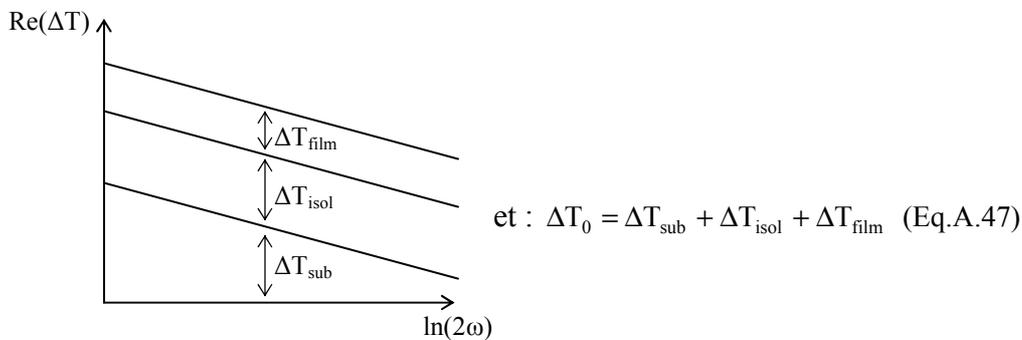


FIG A.16 – Mesure de ΔT en fonction de ses différentes composantes.

Ainsi, en mesurant la différence en ordonnée de la partie réelle de l'amplitude mesurée sur le substrat, la couche isolante et celle avec le film mince, nous pouvons remonter, via l'équation A.14, à la conductivité thermique du film. A noter finalement que cette opération est répétée plusieurs fois, sur différents motifs (largeur de bande métallique) afin d'en déduire une valeur finale moyenne. Plus d'informations sur la compréhension de cette technique sont données par Cahill *et al.* [Cahill 89].

7.3 - Exemple de mesure

La figure A.17 ci-dessous présente une mesure 3ω pour un échantillon SiGe type P polycristallin.

Les caractéristiques géométriques de cet échantillon sont les suivantes :

- épaisseur SiO_2 (couche isolante) : 200 nm
- épaisseur SiGe (e) : 300 nm
- épaisseur Al (bande métallique) : 420 nm
- largeur bande Al (2b) : 19 μm
- TCR (α_R) : $3,3 \cdot 10^{-3}$

Une première mesure a permis de déterminer la conductivité thermique de la couche de SiO_2 , mesure nécessaire au préalable pour connaître ensuite celle de la couche de l'échantillon (SiGe). La valeur obtenue est de $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, valeur cohérente avec la littérature [Cahill 87].

On notera, par ailleurs, que la conductivité thermique d'un SiO_2 thermique est de l'ordre de $1.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, alors que celle d'un SiO_2 réalisé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma), ce qui constitue notre cas, est de l'ordre de $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Finalement, nous récupérons la valeur de la conductivité thermique de la couche de SiGe polycristallin type p, à $3.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

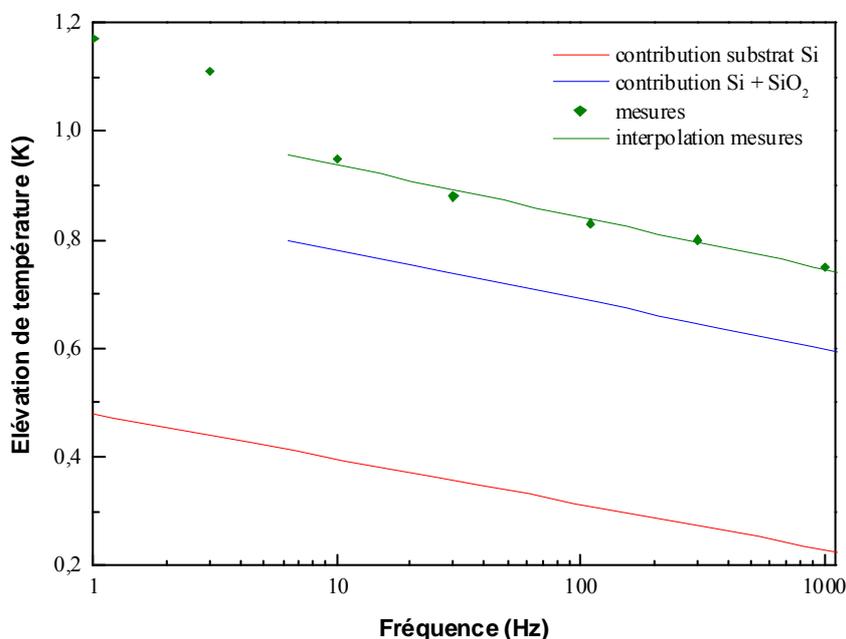


FIG A.17 – Courbes d'interpolation pour la mesure 3ω d'un échantillon SiGe polycristallin type p montrant la contribution de toutes les composantes.

Annexe 8 - Mesure de conductivité thermique par thermorélectance

8.1 - Principe de la méthode

Dans le cadre de l'étude du transfert de chaleur dans les couches minces, où les épaisseurs peuvent atteindre quelques dizaines de nanomètres, il est nécessaire de travailler sur de faibles échelles de temps allant de quelques pico à nanosecondes. Depuis son apparition [Paddock 86], la technique pompe-sonde en thermorélectance utilisant des impulsions laser de durée allant de quelques dizaines de femtosecondes à quelques dizaines de nanosecondes, s'est imposée comme un moyen indispensable de caractérisation de propriétés thermiques. A la différence de la technique 3ω présentée précédemment, cette méthode est plus rapide à effectuer et ne nécessite pas de réaliser au préalable des motifs de tests. Cette technique a de plus l'avantage d'être non destructrice (échantillon toujours utilisable après mesure) et sans contact (pas de pointe pour prendre des contacts électriques ou thermocouples). En revanche, elle nécessite, après mesure, un traitement des données expérimentales pour remonter à la conductivité thermique du matériau testé.

Lorsque une impulsion laser est appliquée sur un film mince, il se crée sur ce dernier une contrainte thermique donnant ensuite naissance à une contrainte élastique. Il se crée alors une onde qui va se propager à travers l'échantillon, en même temps que la diffusion de chaleur. Dans le cas de films épais (semi-infini), cette onde acoustique ne subit aucune réflexion dans la profondeur de l'échantillon. En revanche, dans le cas de films minces, l'onde atteindra l'interface couche-substrat et subira une réflexion à ce niveau. Une partie de l'onde continuera ainsi sa propagation dans le substrat, tandis que la partie réfléchie remontera vers la surface pour donner naissance à un écho, qui sera alors détecté par l'impulsion sonde [Ezzahri 05].

Lorsque la configuration en thermorélectance est utilisée, la méthode est appelée Technique Pompe-Sonde en Thermorélectance (TPST). Dans cette configuration, la structure étudiée est couverte d'un film métallique de faible épaisseur (voir figure A.19).

Lorsque l'impulsion laser est générée sur le film, il va se créer une variation de température ΔT à sa surface, qui va ensuite induire une variation de réflectivité ΔR de la surface de la couche. La mesure de cette variation ΔR en même temps que le film se refroidit se fait via un train d'impulsions sonde retardé par rapport au train d'impulsions pompe. Il s'agit ensuite de comparer la courbe expérimentale avec la courbe théorique : pour cela, un logiciel a été développé afin d'extraire la composante perpendiculaire de la conductivité thermique du film testé, en optimisant les paramètres intervenants dans la modélisation : résistance thermique de l'interface film-structure, densité des matériaux, chaleur spécifique... (voir paragraphe 8.3 et figure A.21). Ainsi, la composante radiale peut être négligée grâce à la grande taille des spots laser pompe et sonde ($\sim 20 \mu\text{m}$ de diamètre) par rapport à la profondeur de propagation dans la structure (quelques dizaines de μm).

Le lecteur désireux d'approfondir ses connaissances sur les aspects tant fondamentaux qu'expérimentaux de la technique de thermorélectance pourra se référer au manuscrit suivant : [Ezzahri 1-05] (chapitre 3).

8.2 - Mise en œuvre expérimentale

La figure A.18 donne une représentation schématique du dispositif expérimental, utilisé au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) de Bordeaux où ont été réalisées ces mesures.

Un faisceau laser pulsé ($\lambda = 780$ nm, $f_{\text{répétition}} = 80$ MHz, $P_{\text{moyenne}} = 500$ mW, $t_{\text{impulsion}} = 70$ fs) est divisé en deux parties au niveau d'un cube séparateur de polarisation (PBS : polarization beam splitter). Un faisceau intense, la « pompe », va chauffer la surface de l'échantillon, et un faisceau moins intense, la « sonde », va relever la variation de réflectivité ΔR de cette surface.

Le principe est basé sur la très courte durée de l'impulsion laser. L'impulsion laser sonde, focalisée sur la surface de l'échantillon, est donc réfléchi et perturbée par l'état de la matière du volume sondé. L'information apportée par la sonde concerne l'état du volume sondé sur une certaine durée. Il devient alors nécessaire de connaître à quel instant cette impulsion prend l'information. Pour cela, le chemin parcouru par le faisceau sonde va être augmenté en le faisant se réfléchir sur un cube. Ainsi l'impulsion sonde va être retardée par rapport à l'impulsion laser, nous permettant de connaître précisément le moment de la prise d'information.

Par ailleurs, il est nécessaire d'améliorer le rapport signal/bruit, les variations relatives de l'intensité du faisceau sonde réfléchi étant très faibles (entre 10^{-6} et 10^{-3}). Pour cela, une détection synchrone est utilisée : le faisceau pompe est modulé à une fréquence f_m à l'aide d'un Modulateur Acousto-Optique (MAO), permettant d'avoir des fréquences de modulations allant jusqu'à plusieurs MHz.

8.3 - Modélisation et détermination de la conductivité thermique

Une fois la mesure acquise, les données doivent être traitées afin d'obtenir les caractéristiques de la couche.

Pour cela, une modélisation a été développée, basée sur la méthode des quadripôles thermiques. Cette méthode a déjà été utilisée, au préalable, pour la mesure des propriétés thermiques de modules TE en Bi_2Te_3 [Patino-Lopez 05] et de superréseaux Si-SiGe [Ezzahri 2-05]. Elle est basée sur un modèle analytique qui prévoit les réponses électriques et thermiques à la première et seconde harmonique, permettant ainsi de distinguer l'effet Peltier de l'effet Joule.

Les épaisseurs des différentes couches intervenant dans la modélisation (voir figure A.19) étant plus importantes de plusieurs ordres de grandeur que le libre parcours moyen des électrons et phonons, il est admis que le régime est diffusif et que l'équation de la chaleur classique de diffusion de Fourier peut être appliquée pour décrire le transport de la chaleur.

La résolution de cette équation dans un milieu isotrope, linéaire et passif, pour un transfert de chaleur uni-dimensionnel, par l'utilisation de la transformée de Fourier, donne une relation linéaire entre la température θ et le flux ϕ , qui peut s'écrire sous la forme matricielle définie par l'équation A.48 :

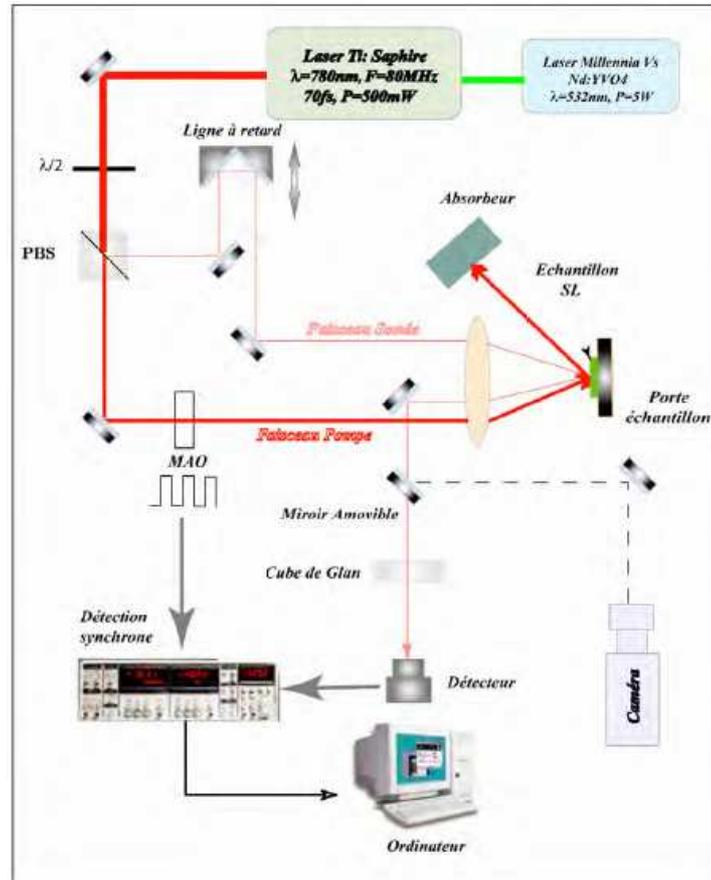


FIG A.18 – Schéma de principe de la technique pompe-sonde optique en thermorélectance [Ezzahri 1-05].

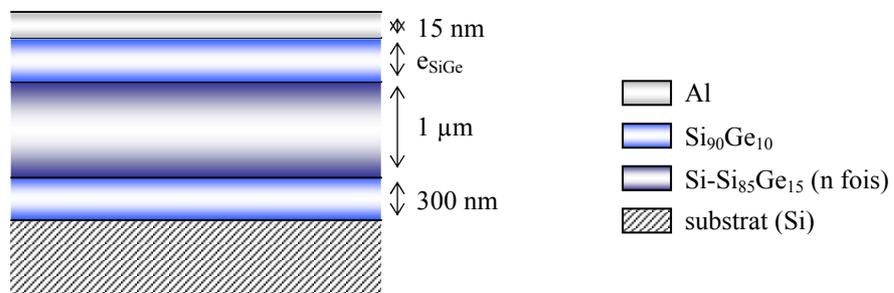


FIG A.19 – Structure utilisée pour la caractérisation des multicouches par thermorélectance.

$$\begin{pmatrix} \theta_{in} \\ \phi_{in} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \theta_{out} \\ \phi_{out} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{ch}(qe) & \frac{1}{K} \text{sh}(qe) \\ K \text{sh}(qe) & \text{ch}(qe) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \theta_{out} \\ \phi_{out} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \theta_{out} \\ \phi_{out} \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.A.48})$$

où $q = \sqrt{\frac{p}{\alpha}}$, p est le coefficient de Laplace, $K = \lambda S q$, $\alpha = \frac{\lambda}{c_v}$ représente la diffusivité thermique du milieu, et λ , c_v , e et S représentent respectivement la conductivité thermique, la chaleur spécifique par unité de volume, l'épaisseur et la section de l'aire.

Les caractéristiques de cette matrice M , à savoir $A = D$ et $\text{Det}(M) = 1$, sont typiques d'une matrice de transfert d'un système symétrique.

Il s'agit donc d'appliquer l'équation A.48 en l'adaptant à notre structure schématisée en figure A.19.

La couche d'aluminium (Al) sert à convertir l'énergie lumineuse en chaleur créant ainsi une onde acoustique se propageant en profondeur dans la structure active.

La première couche de SiGe (après le substrat) sert à diminuer les contraintes mécaniques dans le superréseau.

Différentes structures ont été étudiées : tout d'abord, en faisant varier les périodes et épaisseurs internes aux couches de Si et SiGe du superréseau ; puis en observant l'influence de la dernière couche de SiGe (pour $e_{\text{SiGe}} = 0, 50$ ou 300 nm) ; et finalement, en observant l'influence de la présence ou non de la couche d'aluminium.

L'équation A.48 devient alors :

$$\begin{pmatrix} \theta_{Al} \\ \phi_{Al} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & Z_k^{Al/SiGe} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{SiGe} & B_{SiGe} \\ C_{SiGe} & D_{SiGe} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & Z_k^{SiGe/SL} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{SL} & B_{SL} \\ C_{SL} & D_{SL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & Z_k^{SL/SiGe} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{SiGe} & B_{SiGe} \\ C_{SiGe} & D_{SiGe} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & Z_k^{SiGe/Si} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \theta_{sub} \\ \phi_{sub} \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.A.49})$$

où $Z_k^{x/y} = \frac{R_k^{x/y}}{S}$ et $R_k^{x/y}$ représente la résistance thermique d'interface entre les matériaux x et y , pour une superficie S de contact. Dans cette équation, l'hypothèse que la couche d'aluminium est une capacité thermique est posée, soit que toute l'énergie du faisceau laser incident est absorbée par l'aluminium et se thermalise rapidement vers une température uniforme. En effet, la pénétration optique, pour une longueur d'onde de 780 nm (longueur d'onde du faisceau-laser), de l'énergie absorbée dans l'aluminium est d'environ 7 nm, inférieure aux 15 nm présents, l'aluminium peut donc être considéré comme opaque.

La figure A.20 ci-après représente la variation relative de réflectivité $\Delta R/R$ en fonction du retard pompe-sonde pour un de nos échantillons dont la structure a été donnée en figure A.19. Pour cet

échantillon, l'épaisseur e_{SiGe} est de 300 nm, sous les 15 nm d'Al, et la structure du superréseau est constitué de 200 alternances de 4 nm de Si et 8 nm de SiGe (soit un total de 400 couches).

Pour cette étude, la puissance de la pompe est de 50 mW, celle de la sonde est de 10 mW. La résolution temporelle est de 250 fs, pour un temps observé total de 6.2 ns (la courbe présente seulement les 200 premières picosecondes, afin d'obtenir une meilleure observation de cette zone).

L'allure générale de la courbe obtenue est parfaitement cohérente avec celles trouvées dans la littérature [Ezzahri 07].

Néanmoins, nous remarquons un aspect très bruité de la courbe, empêchant d'avoir une résolution nette des zones désignant les contributions acoustiques au signal pompe-sonde. En effet, selon la littérature, des échos (pics), situés à différentes échelles de temps, permettent de remonter à la structure de l'échantillon, et de déterminer les différentes épaisseurs de couches minces, ainsi que la vitesse de propagation du son dans ces couches. Malheureusement, cet aspect trop bruité de nos courbes, peut être dû à une mauvaise interface Al-SiGe, nous empêche toutes corrélations.

Cette mesure nous fournit l'évolution de $\Delta R/R$ en fonction du temps. Pour obtenir la variation en température ΔT , la relation suivante est utilisée :

$$\Delta R(t) = \int_0^{df} \Delta T_f(z, t) \times f(z) dz \quad (\text{Eq.A.50})$$

où df est l'épaisseur du film d'aluminium et $f(z)$ la fonction de sensibilité optique déterminant comment les variations en température à des profondeurs différentes contribuent au changement de réflectivité. Cette fonction suit une loi exponentielle décroissante donnée par :

$$f(z) = f_0 \times \exp\left(-\frac{z}{\xi}\right) \quad (\text{Eq.A.51})$$

où ξ représente la profondeur de pénétration optique (environ 7 nm pour l'aluminium). Pour de telles profondeurs de pénétration optique, l'équation A.50 peut être simplifiée, rendant les changements de température et de réflectivité proportionnels, tels que [Paddock 86] :

$$\Delta R(t) = \kappa \times \Delta T(t) \quad (\text{Eq.A.52})$$

où κ est appelé coefficient de thermoreflectance.

Ainsi, une fois la mesure réalisée, il ne reste qu'à étudier la courbe en utilisant le logiciel développé par l'entrée des paramètres nécessaires à la résolution des précédentes équations. La figure A.21 ci-après représente l'interface du logiciel avec ses différentes fenêtres. Une fois la courbe correctement modélisée, il est donc possible de déterminer la valeur de la conductivité thermique de la couche testée.

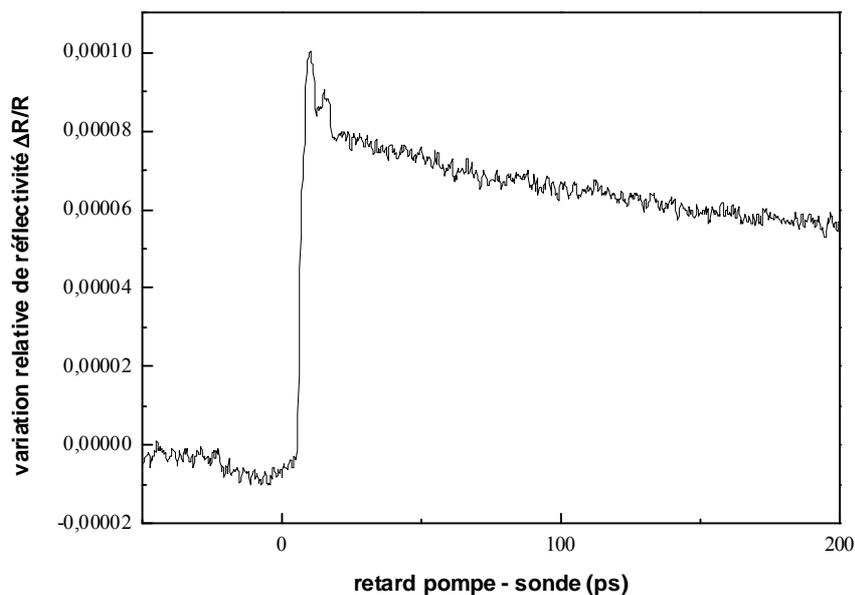


FIG A.20 – Variation relative de réflectivité en fonction du retard pompe-sonde pour un superréseau Si-Si₈₅Ge₁₅.

paramètres physiques des différents couches de la structure intervenant dans la modélisation courbe expérimentale issue de la mesure par thermoréflexance courbe à fitter en modifiant les paramètres, pour la faire coïncider avec la courbe expérimentale

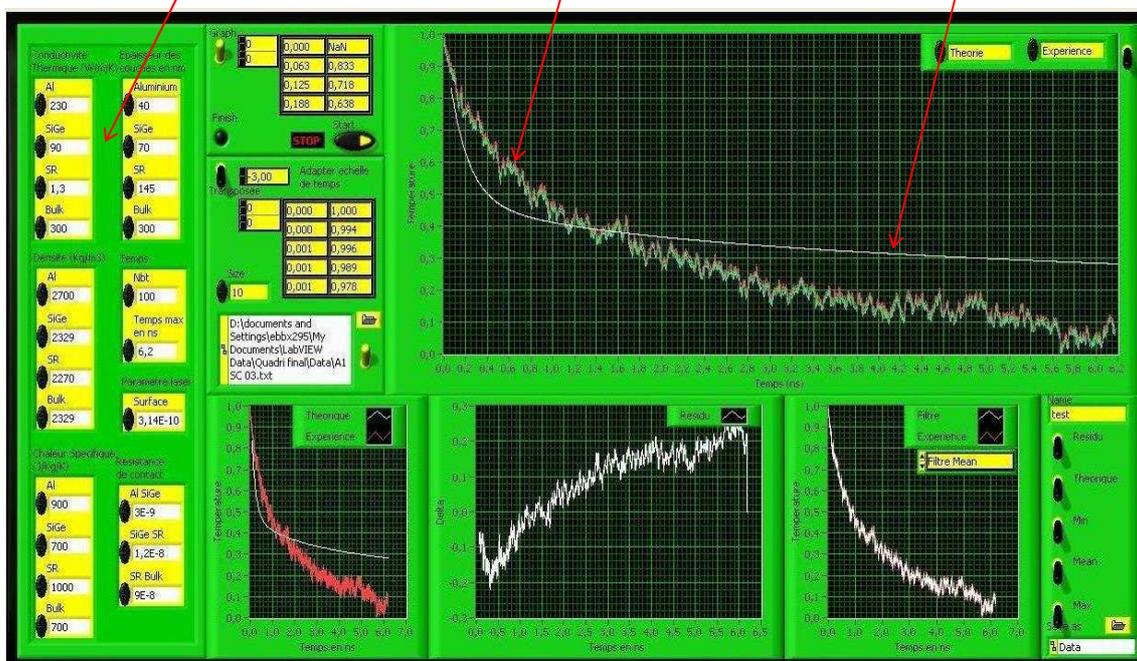


FIG A.21 – Interface de contrôle du logiciel permettant l’exploitation et le traitement des données obtenues par thermoréflexance.

Bibliographie

- [Adachi 1-88] **S. Adachi**
Optical properties of $Al_xGa_{1-x}As$ alloys
Phys. Rev. B, Vol.38, No.17, pp.12345, (1988).
- [Adachi 2-88] **S. Adachi**
Model dielectric constants of Si and Ge
Phys. Rev. B, Vol.38, No.18, pp.12966, (1988).
- [Blaise 70] **G. Blaise, G. Slodzian**
Processus de formation d'ions à partir d'atomes éjectés dans des états électroniques surexcités lors du bombardement ionique des métaux de transition
J. Phys. (Paris), Vol.31, pp.93, (1970).
- [Cahill 87] **D. G. Cahill, R. O. Pohl**
Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau
Phys. Rev. B, Vol.35, No.8, pp.4067, (1987).
- [Cahill 89] **D. G. Cahill, H. E. Fischer, T. Klitsner, E. T. Swartz, R. O. Pohl**
Thermal conductivity of thin films: measurements and understanding
J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.7, No.3, pp.1259, (1989).
- [Cahill 94] **D. G. Cahill, M. Katiyar, J. R. Abelson**
Thermal conductivity of a-SiH thin films
Phys. Rev. B, Vol.50, No.9, pp.6077, (1994).
- [Castaing 81] **R. Castaing, G. Slodzian**
Analytical microscopy by secondary ion imaging techniques
J. Phys. E. Sci. Instrum., Vol.14, No.10, pp.1119, (1981).
- [Ezzahri 1-05] **Y. Ezzahri**
Etude du transport des phonons dans les micro-réfrigérateurs à base de super-réseaux Si/SiGe
Thèse, Université de Bordeaux 1, Talence, (2005).
- [Ezzahri 2-05] **Y. Ezzahri, S. Dilhaire, S. Grauby, L. D. Patino-Lopez, W. Claeys**
Simulation of Si/SiGe micro-cooler by thermal quadrupoles method
The 24th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Clemson, SC, pp.241, (2005).

- [Ezzahri 07] **Y. Ezzahri, S. Grauby, S. Dilhaire, J.-M. Rampnoux, W. Claeys**
Cross-plan Si/SiGe superlattice acoustic and thermal properties measurement by picosecond ultrasonics
J. Appl. Phys., Vol.101, pp.013705, (2007).
- [Forouhi 88] **A. R. Forouhi, I. Bloomer**
Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics
Phys. Rev. B, Vol.38, No.3, pp.1865, (1988).
- [Paddock 86] **C. A. Paddock, G. L. Eesley**
Transient thermoreflectance from thin metal films
J. Appl. Phys., Vol.60, No.1, pp.285, (1986).
- [Patino-Lopez 05] **L. D. Patino-Lopez, S. Dilhaire, S. Grauby, M. A. Salhi, Y. Ezzahri, W. Claeys, J. C. Batsale**
Characterization of thermoelectric devices by laser induced Seebeck electromotive force (LIS-EMF) measurement
J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.38, No.10, pp.1489, (2005).
- [Reeves 82] **G. K. Reeves, H. B. Harrison**
Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements
IEEE Elec. Dev. Lett., Vol.3, No.5, (1982).
- [Schockley 64] **W. Schockley**
Research and investigation of inverse epitaxial UHF power transistors
Rapport No.AI-TOR-64-207, AFA Laboratory, (1964).
- [web 1] <http://www.techniques-ingenieur.fr/affichage/DispMain.asp?ngcmId=p1300&file=p1300/p1300-2.htm#I2.2.3>
- [web 2] http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/emission_ionique_secondaire_sims_principes_et_appareillages/P2618
- [web 3] <http://www.techniques-ingenieur.fr/affichage/DispMain.asp?sea=1&ngcmId=P1085&file=20070622212841-p1085/p1085-5.htm#I5.1.2>
- [web 4] <http://www.techniques-ingenieur.fr/affichage/DispMain.asp?sea=1&ngcmId=AF3253&file=20070715212308-af3253/af3253-3.htm#I3.2>

- Table des figures -

FIG 1.1 – Illustration de l’effet Seebeck.....	15
FIG 1.2 – Illustration de l’effet Peltier.....	16
FIG 1.3 – Illustration de l’effet Thomson.....	17
FIG 1.4 – a – générateur thermoélectrique – b – refroidisseur thermoélectrique.....	19
FIG 1.5 – Evolution du rendement de conversion en fonction du coefficient de mérite et de la différence de température.....	22
FIG 1.6 – Evolution des propriétés thermoélectriques des matériaux en fonction du coefficient Seebeck et des conductivités électriques et thermiques.....	26
FIG 1.7 – Photo d’un convertisseur thermoélectrique à base de Bi_2Te_3 bulk.....	31
FIG 1.8 – Miniaturisation du Micropelt par rapport à un Peltier bulk commercial et son agrandissement.....	33
FIG 1.9 – Dispositifs Micropelt au stade de wafer après dépôt du matériau thermoélectrique sur les électrodes déposées préalablement.....	33
FIG 1.10 – Etat de l’art des dispositifs Micropelt et évolution de la surface des faces froides ...	33
FIG 1.11 – Convertisseurs thermoélectriques réalisés à base de μ -poudre de Bi_2Te_3	35
FIG 1.12 – Principales étapes de la réalisation du convertisseur thermoélectrique à base de μ -poudre de Bi_2Te_3	35
FIG 1.13 – Image d’un dispositif obtenue par rayons X : tous les trous ont la même couleur claire, donc un pressage de poudre identique, et donc une bonne densité.....	36
FIG 1.14 – Image d’un dispositif disfonctionnant : les trous n’ont reçu le même pressage et n’ont donc pas la même densité : la résistance électrique finale sera trop élevée.....	36
FIG 1.15 – Evolution de la tension Seebeck en fonction de la différence de température.....	37
FIG 1.16 – Evolution de la puissance récupérée en fonction de la différence de température....	37
FIG 1.17 – Image MET représentant les lignes de Bi et Sb du module thermoélectrique.....	39
FIG 1.18 – Image MEB montrant le module thermoélectrique réalisé à partir de plots poly-Si.	40
FIG 2.1 – Représentation schématique de la structure cristallographique du Bi et Sb.	50
FIG 2.2 – Représentation schématique de la structure de bandes des semimétaux.....	51
FIG 2.3 – Evolution du nombre de porteurs en fonction de la nature de l’élément.....	51
FIG 2.4 – Représentation schématique d’une enceinte de pulvérisation cathodique.....	60
FIG 2.5 – Enceinte de dépôt par pulvérisation cathodique.....	61
FIG 2.6 – Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance appliquée.....	62
FIG 2.7 – Influence du recuit sur des lignes de bismuth : – a : pas de recuit – b : après recuit par four – c : après recuit par laser.....	65

FIG 2.8 – Diagramme de phase de l’alliage binaire bismuth - titane.....	66
FIG 2.9 – Diagramme de phase de l’alliage binaire antimoine - or	66
FIG 2.10 – Image MEB d’une ligne de bismuth dont une partie a subi un recuit laser	67
Fig 2.11 – Image MEB d’une coupe transverse d’une ligne de bismuth recuite par laser.	68
FIG 2.12 – Image MEB de lignes de bismuth et d’antimoine dont une partie seulement a subi un recuit laser.....	68
FIG 2.13 – Influence du recuit et de la nature de celui-ci (par four ou laser) sur la résistivité électrique.....	70
FIG 2.14 – Spectres obtenus par diffraction de rayons X pour les films de bismuth et d’antimoine	71
FIG 2.15 – Puces thermoélectriques à base de Bi et Sb réalisées sur substrat en verre par des technologies de la microélectronique.....	74
FIG 2.16 – Lignes de bismuth et d’antimoine reliées électriquement en série	74
FIG 2.17 – Principales étapes de photolithographie pour la réalisation des dispositifs.....	75
FIG 2.18 – Evolution de la puissance électrique P_u en fonction de ΔT et de R_g	78
FIG 2.19 – Evolution de V_s en fonction de ΔT pour différentes géométries	80
Fig 2.20 – Evolution de P_u en fonction de ΔT pour différentes géométries.....	80
FIG 2.21 – Représentation schématique d’une jonction n-p et définition des paramètres.....	82
FIG 2.22 – Evolution de la tension V_s en fonction de la longueur L des lignes selon le modèle appliqué à nos paramètres géométriques	88
FIG 2.23 – Evolution de la puissance électrique W_u en fonction de L et ΔT selon le modèle défini par l’équation 2.30.....	88
FIG 2.24 – Evolution de la puissance thermique Q_H en fonction de la longueur L des lignes et ΔT selon le modèle défini par l’équation 2.34.....	91
FIG 2.25 – Evolution du rendement de conversion Φ en fonction de la longueur L des lignes pour différents ΔT selon le modèle défini par l’équation 2.37	91
FIG 2.26 – Evolution de la première étape de la réalisation des dispositifs 3D	93
FIG 2.27 – Puces thermoélectriques à base de Bi et Sb réalisées sur substrat en verre par des technologies de la microélectronique.....	94
FIG 2.28 – Lignes de bismuth et d’antimoine reliées électriquement en série	94
FIG 3.1 – Densité d’états électroniques pour - a - un semiconducteur cristallin massif 3D ; - b - un multipuit quantique 2D ; - c- un nanofil ou nanotube 1D ; - d - un plot quantique 0D.....	105
FIG 3.2 – Variation de l’énergie de bande interdite des alliages SiGe en fonction de la composition en Ge. La courbe supérieure concerne les alliages massifs alors que la courbe inférieure se rapporte aux films de SiGe contraints sur Si.....	107
FIG 3.3 – Variation du décalage au niveau de la bande de valence en fonction de la teneur en Ge du substrat d’une hétérojonction $Si_{1-x}Ge_x/Si$ sur un substrat $Si_{1-x_s}Ge_{x_s}$	109

FIG 3.4 – Représentation des deux types possibles d’alignement de bandes d’une hétérojonction Si/SiGe - a - le film de SiGe est contraint sur Si et le décalage au niveau de la bande de conduction est négligeable - b - le film de Si est contraint sur SiGe et le décalage au niveau de la bande de conduction doit être pris en compte.....	110
FIG 3.5 – Représentation des diagrammes de bandes d’une hétérojonction Si-SiGe selon le type de dopage de la couche de Si	110
FIG 3.6 – Phonons dans un réseau.....	114
FIG 3.7 – Variation de L en fonction de la température T.....	116
FIG 3.8 – Variation de la conductivité thermique du réseau en fonction de la température.....	116
FIG 3.9 – Schéma d’une structure de grains colonnaire d’une couche de silicium polycristallin	120
FIG 3.10 – Image TEM d’un multicouche polycristallin Si - SiGe mettant en évidence l’aspect colonnaire des grains	120
FIG 3.11 – Evolution de λ en fonction de la nature et du taux de concentration du dopant	122
FIG 3.12 – Comparaison de λ pour différents types de dépôts de silicium	122
FIG 3.13 – Influence des QD : a – seuls les phonons de faible longueur d’onde sont diffusés par les impuretés (ou interfaces) ; b – les QD permettent en plus la diffusion des phonons acoustiques de grande longueur d’onde.....	126
FIG 3.14 – a – Comparaison de la conductivité thermique de réseau λ_l (en transport parallèle) entre le Si massif et les QD ($r = 4$ nm) ; – b – Influence de la taille et de la densité des QD de Ge sur λ_l	126
FIG 3.15 – a – Schéma d’un SLNW constitué de nanoplots A et B ; b – Profil du potentiel d’une bande de conduction dans un SLNW montrant la différence de bande ΔE_{nm} entre le potentiel minimum et la barrière de potentiel	127
FIG 3.16 – a – Conductivité thermique de SLNW de Si/Si _x Ge _{1-x} ($x \approx 0.9-0.95$; période du SR $\approx 100-150$ nm) ; b – Conductivités thermiques de nanofils de Si en fonction de leur diamètre	128
FIG 4.1 – Représentation des différents processus mis en oeuvre lors de l’épitaxie d’un film de Si sur un substrat de Si.....	138
FIG 4.2 – Représentation de l’équipement CVD utilisé pour la réalisation des couches minces de Si et SiGe dopées	139
FIG 4.3 – Représentation d’une chambre de procédés avec le dôme en quartz (1), le suscepteur (2) et les lampes (3).....	141
FIG 4.4 – Schéma de la croissance contrainte (a) et relaxée (b) d’un film de SiGe sur substrat Si.	145
FIG 4.5 – Diagramme d’Arrhénius représentant l’évolution du taux de croissance du Si en fonction de la température et pour deux débits de SiH ₄	147
FIG 4.6 – Images MEB montrant une couche de silicium monocristallin épitaxiée à 1000°C (a) et une couche de silicium polycristallin réalisée à 800°C (b)	149

FIG 4.7 – Spectre DRX-IR d'une couche de silicium polycristallin ; tous les pics sont identifiés par les fichiers de l'ICDD. L'orientation cristalline des grains est donnée au sommet de chacun des pics.....	150
FIG 4.8 – Diagramme d'Arrhénius représentant l'évolution des taux de croissance du Si et du SiGe en fonction de la température.....	151
FIG 4.9 – Evolution du taux de croissance du SiGe pour différentes pressions partielles de germane.....	152
FIG 4.10 – Evolution de la composition x de Si _{1-x} Ge _x en fonction de la température pour différents rapports (Ge/Si) _g	153
FIG 4.11 – Variation de la teneur en Ge en fonction des pressions partielles de silane et germane pour différentes températures.....	154
FIG 4.12 – Variation du taux de croissance de SiGe en fonction du rapport des pressions partielles de GeH ₄ sur SiH ₄	155
FIG 4.13 – Profil de Ge obtenu par SIMS d'une hétérostructure constituée de six périodes Si/SiGe. Le débit de germane augmente de la droite vers la gauche.....	157
FIG 4.14 – Spectres de couches minces de Si _{1-x} Ge _x obtenus par DRX-IR pour différents rapports (Ge/Si) _g	157
FIG 4.15 – Représentation schématique des échantillons de SiGe utilisée pour la modélisation par ellipsométrie spectroscopique.....	159
FIG 4.16 – Spectres de couches monocristallines de Si _{1-x} Ge _x pour différents rapports (Ge/Si) _g obtenus par ellipsométrie spectroscopique, représentant les indices optiques n et k.....	160
FIG 4.17 – Schéma du panneau de gaz et de dilution des dopants de type p et n.....	161
FIG 4.18 – Diagramme d'Arrhénius représentant le taux de croissance du Si dopé au bore et du Si intrinsèque en fonction de la température.....	163
FIG 4.19 – Variation du taux de croissance du Si dopé en fonction de (B/Si) _g pour T = 700°C et 1000°C.....	163
FIG 4.20 – Evolution de la concentration en bore des couches de Si pour différents (B/Si) _g ...	164
FIG 4.21 – Diagramme d'Arrhénius représentant le taux de croissance du SiGe dopé au bore et du SiGe intrinsèque en fonction de la température.....	165
FIG 4.22 – Evolution de la concentration en B des couches de SiGe pour deux dilutions différentes dans (Ge+Si) _g	165
FIG 4.23 – Diagramme d'Arrhénius représentant le taux de croissance du Si dopé au phosphore et du Si intrinsèque en fonction de la température.....	167
FIG 4.24 – Diagramme d'Arrhénius représentant le taux de croissance du SiGe dopé au phosphore et du SiGe intrinsèque en fonction de la température.....	167
FIG 4.25 – Spectre SIMS montrant l'évolution de l'incorporation en P dans une hétérostructure de 5 périodes Si/Si-n, où il n'est pas possible de discerner les alternances.....	169
FIG 4.26 – Spectre SIMS montrant l'évolution de l'incorporation en P dans une hétérostructure de 5 périodes Si/Si-n, avec saturation en PH ₃ et décontamination en GeH ₄	169
FIG 4.27 – Image MEB d'un superréseau Si-SiGe polycristallin avec ses caractéristiques.....	171

FIG 4.28 – Image MEB d’un superréseau Si-SiGe monocristallin avec ses caractéristiques....	171
FIG 4.29 – Image MET d’un superréseau Si-SiGe monocristallin avec ses caractéristiques....	172
FIG 4.30 – Image MET représentant un superréseau Si/SiGe contraint sur silicium entraînant l’apparition de dislocations à travers toute la structure.....	173
FIG 4.31 – Image MEB représentant un superréseau Si/SiGe où les contraintes sont atténuées par la présence d’un buffer en superréseau $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}/\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$: aucune dislocation n’apparaît et l’effet d’ondulation est à la fois plus dispersé et moins intense.....	173
FIG 4.32 – Image MET d’un superréseau Si (20 nm) / SiGe (20 nm) montrant les mesures d’épaisseur effectuées à partir des contrastes de pixels	175
FIG 4.33 – Structure de l’échantillon test pour contrôler la teneur en Ge dans un superréseau	176
FIG 4.34 – Analyse SIMS effectuée sur un échantillon test (présenté en figure 4.33) montrant l’évolution de la teneur en Ge pour différents rapports $(\text{Ge}/\text{Si})_g$ en fonction de la profondeur.....	176
FIG 4.35 – Evolution de la conductivité thermique, mesurée par méthode 3ω , en fonction du nombre d’interfaces présentes par μm , dans différents superréseaux Si-SiGe	181
FIG 4.36 – Puces thermoélectriques à base de superréseaux Si-SiGe réalisées sur substrat SOI par des technologies de la microélectronique	183
FIG 4.37 – Images MEB représentant - a : les lignes reliées électriquement - b : une vue de coupe des deux types n et p de lignes - c : un agrandissement montrant le superréseau présent à l’intérieur des lignes	183
FIG 4.38 – Principales étapes de dépôt et gravure pour la réalisation des dispositifs ; les étapes 7 à 9 sont des étapes uniquement valables pour les jonctions métalliques, le reste du module étant protégé.....	184
FIG 4.39 – Evolution des résistances spécifiques de contact du Si-p et du SiGe-p en fonction de la température de recuit.....	186
FIG 4.40 – Evolution de la tension Seebeck des modules en fonction de la différence de température appliquée pour les différentes géométries.....	186
FIG A.1 – Représentations schématiques des couches minces et du circuit électrique équivalent	200
FIG A.2 – Vue de dessus d’un schéma de structures TLM linéaires	201
FIG A.3 – Evolution linéaire de la résistance en fonction de la distance	203
FIG A.4 – Extraction des paramètres électriques du TLM – a – d’une couche silicium non recuit – b – d’une couche silicium recuite à 550°C	204
FIG A.5 – Photographie représentant l’ensemble du dispositif de caractérisation électrique des modules.....	205
FIG A.6 – Photographie représentant le banc de caractérisation électrique utilisé, ici en configuration 3D.....	206
FIG A.7 – Photographie représentant le banc de caractérisation électrique utilisé, ici en configuration 2D.....	206
FIG A.8 – Représentation schématique des méthodes 4 pointes alignées (a) et équidistantes (b)	208

FIG A.9 – Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion	211
FIG A.10 – Spectres d'un substrat silicium et d'une couche mince de silicium polycristallin, obtenus par DRX-IR	214
FIG A.11 – Détermination de la teneur en x d'une couche polycristalline de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ par identification et déplacement des pics par rapport à une couche polycristalline de Si	215
FIG A.12 – Représentation schématique de l'ellipsométrie et des paramètres intervenants	217
FIG A.13 – Illustration du principe d'un ellipsomètre spectroscopique	218
FIG A.14 – Spectres mesurés et modélisés représentant $\tan(\Phi)$ et $\cos(\Delta)$ en fonction de la longueur d'onde pour un échantillon SiGe épitaxié.....	221
FIG A.15 – Représentation schématique en coupe d'un échantillon pour mesure 3ω	223
FIG A.16 – Mesure de ΔT en fonction de ses différentes composantes	224
FIG A.17 – Courbes d'interpolation pour la mesure 3ω d'un échantillon SiGe polycristallin type p montrant la contribution de toutes les composantes	225
FIG A.18 – Schéma de principe de la technique pompe-sonde optique en thermoréfectance..	228
FIG A.19 – Structure utilisée pour la caractérisation des multicouches par thermoréfectance	228
FIG A.20 – Variation relative de réflectivité en fonction du retard pompe-sonde pour un superréseau Si-Si ₈₅ Ge ₁₅	231
FIG A.21 – Interface de contrôle du logiciel permettant l'exploitation et le traitement des données obtenues par thermoréfectance	231

- Liste des tableaux -

TAB 1.1 – Paramètres thermoélectriques des principales familles d’oxyde.....	27
TAB 1.2 – Valeurs du ZT pour deux types de skutterudites à différentes températures.....	28
TAB 1.3 – Les différents types de structure des clathrates	29
TAB 2.1 – Paramètres de maille du bismuth et de l’antimoine dans le cas d’une structure type hexagonale	50
TAB 2.2 – Comparaison du gap d’énergie E_g et de l’angle α (dans le cas d’une structure type trigonale distordue caractérisée par une diminution de l’angle α initialement égale à 60°)	50
TAB 2.3 – Composantes des niveaux de Fermi et des tenseurs des masses effectives m^* suivant les axes principaux de la surface de Fermi, exprimées en fonction de la masse au repos de l’électron $m_0 = 9,109.10^{-31}$ kg	53
TAB 2.4 – Conductivité électrique σ , pouvoir thermoélectrique S et conductivité thermique λ du bismuth et de l’antimoine à 300K.....	54
TAB 2.5 – Conductivités thermiques du bismuth et de l’antimoine à 300K	58
TAB 2.6 – Mesure des résistivités des deux semimétaux pour différentes conditions de dépôt..	64
TAB 2.7 – Comparaison des valeurs de R_g en utilisant des valeurs de résistivités prises à différentes étapes	77
Tab 2.8 – Paramètres géométriques et physiques utilisés pour la modélisation	87
TAB 2.9 – Comparaison des tensions et puissances obtenues par mesures expérimentales et par modélisation pour nos modules décrits au paragraphe précédent, avec $\Delta T = 100K$.	87
TAB 2.10 – Valeurs des paramètres thermiques λ' et Q_H obtenus par modélisation pour nos modules, pour une différence de température ΔT de 100K	89
TAB 2.11 – Tableau donnant le nombre total de jonctions en fonction de la géométrie des plots.	95
TAB 2.12 – Estimation des performances électriques des modules pour une différence de température $\Delta T = 1^\circ C$	96
TAB 3.1 – Conductivités thermiques du silicium et du germanium pour différentes températures	117
TAB 4.1 – Comparaison des principales techniques de réalisation de multicouches Si/SiGe selon différents critères	137
TAB 4.2 – Comparaison des énergies d’activation du système SiH_4/H_2 selon la méthode de croissance.....	147
TAB 4.3 – Comparaison des valeurs du coefficient m selon la méthode de croissance	154
TAB 4.4 – Description des échantillons réalisés pour la caractérisation thermique	173

TAB 4.5 – Mesure des conductivités thermiques à 300K par méthode 3ω et par thermoréfectance pour les différents superréseaux présentés au tableau 4.4.....	180
TAB 4.6 – Conductivités thermiques à 300K de différents superréseaux définis selon leur épaisseur et leur dopage, répertoriés dans la littérature	180