



HAL
open science

Elaboration de super-réseaux de boîtes quantiques à base de SiGe et développement de dispositifs pour l'étude de leurs propriétés thermoélectriques

David Hauser

► **To cite this version:**

David Hauser. Elaboration de super-réseaux de boîtes quantiques à base de SiGe et développement de dispositifs pour l'étude de leurs propriétés thermoélectriques. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENT004 . tel-00579524

HAL Id: tel-00579524

<https://theses.hal.science/tel-00579524>

Submitted on 24 Mar 2011

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Micro et Nano Électronique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

David HAUSER

Thèse dirigée par **Laurent MONTÈS**
et co-encadrée par **Marc PLISSONNIER**

préparée au sein du laboratoire **DTNM / LCRE (CEA-Liten)**
et du laboratoire **IMEP-LAHC (Minatec)**
dans l'**École Doctorale Électronique, Électrotechnique,**
Automatique et Traitement du Signal (EEATS)

Élaboration de super-réseaux de boîtes quantiques à base de SiGe et développement de dispositifs pour l'étude de leurs propriétés thermoélectriques

Thèse soutenue publiquement le **21 janvier 2011**
devant le jury composé de :

M. Gérard GHIBAUDO

Directeur de Recherche au CNRS, Président

Mme Isabelle BERBEZIER

Directrice de Recherche au CNRS, Rapporteuse

M. Alain FOUCARAN

Professeur à l'Université de Montpellier II, Rapporteur

M. Ali SHAKOURI

Professeur à l'Université de Santa Cruz, Examineur

M. Laurent MONTÈS

Maître de Conférences à Grenoble INP, Directeur de thèse

M. Marc PLISSONNIER

Ingénieur de Recherche au CEA-Liten, Co-encadrant de thèse

M. Natalio MINGO

Ingénieur de Recherche au CEA-Liten, Invité



à Mamée

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire est le fruit d'une collaboration entre l'ancien laboratoire LCH¹ (CEA / DRT / Liten / DTNM) et le laboratoire IMEP-LAHC² (UMR 5130 CNRS / Université de Grenoble / Université de Savoie). Mes premiers remerciements s'adressent donc naturellement à Frédéric Gaillard, ancien chef du LCH, et à Gérard Ghibaudo, directeur de l'IMEP-LAHC, qui ont accepté de m'accueillir dans leur laboratoire respectif. Je remercie doublement M. Ghibaudo, fin connaisseur de l'effet Seebeck, pour avoir en outre accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Je tiens maintenant à exprimer toute ma gratitude envers mon directeur de thèse, Laurent Montès (IMEP-LAHC), et mon co-encadrant, Marc Plissonnier (CEA / DRT / Liten / DTNM), pour m'avoir accordé leur confiance pendant ces trois années et pour avoir su répondre présent, quand cela était nécessaire, malgré des emplois du temps respectifs bien remplis. J'exprime ici également toute ma reconnaissance envers Guillaume Savelli (CEA / DRT / Liten / DTNM) qui m'a consciencieusement suivi et apporté toute son expérience, tout au long de cette thèse. Laurent, Marc, Guillaume : merci de m'avoir redonné confiance en moi quand celle-ci a pu me faire défaut.

Par ailleurs, je souhaite remercier à nouveau Alain Foucaran, directeur de l'IES³ et Isabelle Berbezier de l'IM2NP⁴ d'avoir accepté d'être les rapporteurs du présent manuscrit. Je remercie également une nouvelle fois Ali Shakouri, de l'Université de Santa Cruz (Californie), de s'être déplacé jusqu'à Grenoble pour participer à mon jury de thèse.

J'exprime également mes remerciements à Emmanuelle Rouvière, chef du LCRE⁵, issu du LCH, et Julia Simon, responsable de la filière « Thermoélectricité » du LCRE, pour le suivi et les conseils qu'elles m'ont apportés. Je veux notamment remercier Emmanuelle pour les efforts financiers consentis afin de mener à bien mes travaux et Julia pour ses corrections avisées relatives aux articles que j'ai rédigés.

Un très grand merci à Natalio Mingo pour l'expertise théorique qu'il m'a apportée, notamment au niveau de la thermique, et pour avoir accepté l'invitation qui lui a été

1. Laboratoire des Composants Hybrides.

2. L'IMEP-LAHC est issu du regroupement, en 2007, entre l'Institut de Microélectronique, Électromagnétisme et Photonique et le Laboratoire d'Hyperfréquences et de Caractérisation.

3. Institut d'Électronique du Sud.

4. Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence.

5. Laboratoire des Composants pour la Récupération d'Énergie.

fait de participer à mon jury de thèse. Et merci aussi Natalio pour l'opportunité que tu m'a offerte d'aller visiter l'Université de Santa Cruz. Je tiens également à remercier toutes les personnes du DTNM et de l'IMEP-LAHC qui m'ont apporté leur aide technique : Adeline, Anne-Laure, Bogdan, Caro, Cécile, Christine, Francis, Hanako, Jacqueline, Michel, Nicolas, Pascal, Séverine, Vincent, Xavier, Xin. Merci en particulier à Christine et Pascal pour leur aide indispensable sur Mme Centura, la capricieuse, ainsi qu'à Bogdan, Xavier et Xin pour leur aide sur M. AFM, le délicat. Un grand merci aussi à Vincent pour m'avoir fait faire mes premiers pas en salle blanche... et pour son style inimitable! Je n'oublie pas Pierre-David (contrairement à d'autres;-)) qui m'a passé de très nombreux échantillons au MEB : merci PiDi. Je n'oublie pas non plus, Hanako, la spécialiste mondiale du MET, qui a réalisé de très beaux clichés sur mes films polycristallins. Je souhaite également remercier l'infatigable Jean-Christophe Michel, stagiaire au LCRE, pour les efforts qu'il a fournis sur les aspects techno et qui ont contribué à la réussite de cette thèse (au point d'être qualifié par Étienne de sauveur de ma thèse... mais c'est quelque peu exagéré tout de même!). Je me dois également de remercier Jean-Paul Barnes (CEA / DRT / Leti / D2MT), pour les nombreuses analyses SIMS de mes échantillons qu'il a réalisées ainsi que Cyril Cayron (CEA / DRT / Liten / DEHT) pour ses analyses MET et Denis Venet (CEA / DRT / Liten / DEHT) qui a préparé les lames.

Je n'oublie pas naturellement toutes les personnes qui ont contribué, par leur bonne humeur, à rendre cette thèse agréable. Commençons par ceux qui ont partagé mon bureau sur une période plus ou moins longue : outre Guillaume S le râleur (« On n'a pas la vie facile ! »), il y a Mathieu, le voleur de stylos multi-récidiviste, Chandan, toujours prompt à sortir un bon mot (« I can give my life for science. »), Étienne et Hélène M. Spéciale dédicace à Étienne pour toutes nos discussions, parfois vives, mais pour autant constructives! Honneur ensuite aux anciens, encore au CEA... ou pas : Céline, Christelle, Hakim, Joël, Lionel, Manu D, Philippe C, Phong, Sophie, Stéphane, Tristan, Pascale et Pierre-David. Puis, les petits jeunes : Arthur, Audrey, David (« Salut David, c'est David! Oh David, ça va David? Oui et toi David? ») et Hélène P. Merci beaucoup aussi à Zhao qui m'a fourni la trame \LaTeX de ce mémoire de thèse avec toutes les explications nécessaires et surtout pour son sens de l'humour! Je tiens également à citer ici quelques autres personnes sympathiques rencontrées à l'IMEP-LAHC : Anne-Laure, Arnaud, Guillaume C, Loan, Louis, Rémi, Tuan et William. Et les secrétaires, tellement indispensables : merci en particulier à Chahla, Marie-Laurence et Pascale.

Je remercie également mes amis d'AITAP⁶, l'association des jeunes chercheurs du CEA-Grenoble dont j'ai eu l'honneur d'assumer la présidence en 2009 (au grand

6. Accueil et Information des Thésards pour leur Avenir et leur Présent.

dam de Marc!;-)) : Ririne, Rara, Séb G, Agnieska, Diane, Franz, Gabriel, Jan, Julia, Julien, Kavita, Khaled, Lise, Malek, Martin, Nicolas, Pierre B, Radek, Samir, Sissy, Yulia. Je salue aussi les membres de la mafia italo-mexicaine qui a pris le contrôle d'AITAP : Gio, Matteo, Paolo, Antonio, Santiago. Participer à AITAP a été une expérience formidable. Longue vie à AITAP !

Merci également à Benoît, Delphine, Élo, Florence, Florent, Ludi, Manu, Matthieu, Momo, Phiphou, Pierre, Rom1, Sandra, Séb L, Tché, Vincent et Zitoun. Vincent, j'ai passé des moments formidables avec toi. Puisses-tu redevenir un jour celui que tu étais.

Enfin, je remercie toute ma famille pour leur amour, amour qu'ils m'ont témoigné de la meilleure des façons en venant assister à ma soutenance de thèse.

David Hauser
À Grenoble, le 18 février 2011

Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières	vii
Table des abréviations	xi
Table des symboles	xiii
Introduction	1
1 Contexte général de l'étude	5
1.1 Introduction	6
1.2 Aspects historiques	6
1.3 Les effets thermoélectriques	8
1.3.1 L'effet Seebeck	8
1.3.2 L'effet Peltier	9
1.3.3 L'effet Thomson	10
1.3.4 Les relations thermodynamiques de Kelvin	10
1.4 Applications existantes	11
1.5 Les dispositifs thermoélectriques	13
1.5.1 Deux modes de fonctionnement	13
1.5.2 Étude théorique en mode réfrigérateur	14
1.5.3 Étude théorique en mode générateur électrique	17
1.5.4 Optimisation des performances	19
1.6 Les matériaux thermoélectriques	22
1.6.1 Les matériaux conventionnels	22
1.6.2 Les matériaux complexes	24

1.6.3	L'intérêt des semi-conducteurs dopés	26
1.6.4	Les matériaux nanostructurés	30
1.7	Le choix des super-réseaux de boîtes quantiques à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	35
1.7.1	Intérêt particulier des couches minces	35
1.7.2	Le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: un matériau de choix	36
1.7.3	Conséquences de la structure en super-réseau de boîtes quantiques	38
1.8	Conclusion	41
2	Élaboration de nanostructures thermoélectriques à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	43
2.1	Introduction	44
2.2	Aspects fondamentaux de la croissance	44
2.2.1	Généralités sur la nucléation et la croissance	44
2.2.2	Exemples relatifs au $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	46
2.3	Mise en œuvre de la croissance de nanostructures à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	50
2.3.1	Le choix d'un système de croissance CVD	50
2.3.2	Dépôt chimique en phase vapeur : principe et techniques	51
2.3.3	Les nanostructures à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	54
2.3.4	Description du réacteur CVD utilisé	57
2.4	Élaboration et caractérisation de SRBQ monocristallins	59
2.4.1	Conditions préalables à la mise en œuvre de l'épitaxie	59
2.4.2	Exposé de la démarche adoptée	60
2.4.3	Mise au point de la croissance d'îlots de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / Si (001)	62
2.4.4	Étude de l'empilement et réalisation de SRBQ de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / Si (001)	64
2.4.5	Mise au point de la croissance d'îlots de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	66
2.4.6	Étude de l'effet du dopage au bore de la couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur la croissance des îlots	67
2.4.7	Étude de l'empilement et réalisation de SRBQ de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	69
2.4.8	Réalisation de SRBQ de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$	75
2.5	Propriétés des SRBQ monocristallins obtenus	78
2.5.1	Analyse chimique des échantillons à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	78
2.5.2	Analyse chimique des échantillons à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$	81
2.5.3	Caractérisation thermique des échantillons monocristallins	83
2.6	Élaboration de SRBQ polycristallins	87
2.7	Conclusion	91

3 Développement de dispositifs de test de films minces thermoélectriques	93
3.1 Introduction	94
3.2 Mesure indirecte du facteur de mérite	94
3.2.1 Les techniques conventionnelles	95
3.2.2 Les techniques avancées	102
3.2.3 Récapitulatif des différentes techniques	105
3.2.4 Inconvénients	105
3.3 Mesure directe du facteur de mérite	106
3.3.1 La méthode Harman	106
3.3.2 Inconvénients	108
3.4 Le choix d'une approche différente	109
3.4.1 De l'intérêt de tout mesurer sur un seul échantillon	109
3.4.2 De l'intérêt du <i>mesa</i>	111
3.4.3 Évaluation des risques liés à la présence de la microsonde	117
3.5 Mise en œuvre de cette approche	121
3.5.1 Conception des dispositifs de test	122
3.5.2 Réalisation des étapes technologiques	124
3.5.3 Essais préliminaires de caractérisation du dispositif de test	128
3.6 Conclusion	129
Conclusion	131
A Calcul de l'efficacité maximale de réfrigération thermoélectrique	135
B Calcul du rendement maximum de génération thermoélectrique	139
C Récapitulatif des échantillons présentés	143
D Calcul de l'incertitude relative de mesure associée à la méthode 3ω différentielle	147
E Présentation des différents niveaux de masque	149
Bibliographie	153

Table des abréviations

Abréviation	Signification
AFM :	<i>Atomic Force Microscopy</i> Microscope à force atomique
BQ :	Boîte Quantique
CL :	Conditions aux Limites
CVD :	<i>Chemical Vapor Deposition</i> Dépôt chimique en phase vapeur
GTR :	Générateur Thermoélectrique à Radioisotope
EDS :	<i>Energy Dispersion Spectrometry</i> Spectroscopie en dispersion d'énergie
EJM :	Epitaxie par Jets Moléculaires
LP-CVD :	<i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i> Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression
MC :	MonoCouche
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
MET :	Microscopie Electronique à Transmission
PVD :	<i>Physical Vapor Deposition</i> Dépôt physique en phase vapeur
PECVD :	<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
RP-CVD :	<i>Reduced-Pressure Chemical Vapor Deposition</i> Dépôt chimique en phase vapeur à pression réduite
SIMS :	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i> Spectrométrie de masse des ions secondaires
SRBQ :	Super-Réseau de Boîtes Quantiques
TCR :	<i>Temperature Coefficient of Resistance</i> Coefficient de variation en température de la résistance
TLM :	<i>Transmission Line Method</i> Méthode de ligne de transmission
UHV-CVD :	<i>Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition</i> Dépôt chimique en phase vapeur en ultra-vide

Table des symboles

La liste ci-dessous rappelle la définition des symboles physiques les plus fréquemment utilisés ainsi que leur unité dans le Système International (S.I.), le cas échéant.

Symbole	Définition	Unité S.I.
ϵ	efficacité	-
ϵ_C	efficacité de Carnot	-
η	rendement	-
η_C	rendement de Carnot	-
λ	conductivité thermique	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}$
μ	mobilité	$\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Π	coefficient Peltier	V
ρ	masse volumique (cf. contexte)	kg.m^{-3}
ρ	résistivité électrique (cf. contexte)	$\Omega.\text{m}$
σ	conductivité électrique	S.m^{-1}
τ	temps de relaxation	s
ω	pulsation	rad.s^{-1}
c_P	capacité thermique massique	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
e	charge de l'électron	C
E_C	énergie du bas de la bande de conduction	J
E_F	énergie de Fermi	J
E_V	énergie du haut de la bande de valence	J
EQM	écart quadratique moyen	m
\hbar	constante de Plank réduite	J.s
k_B	constante de Boltzmann	J.K^{-1}
K	conductance thermique	W.K^{-1}
I	intensité du courant électrique	A
L_0	coefficient de Lorentz	$\text{V}^2.\text{K}^{-2}$
p	concentration de trous	m^{-3}
p_{GeH_4}	pression partielle de germane	Pa

p_{SiH_4}	pression partielle de silane	Pa
P_l	puissance linéique	$W.m^{-1}$
n	concentration d'électrons	m^{-3}
q	puissance thermique reçue	J
Q	énergie thermique reçue	J
R	résistance électrique	Ω
S	coefficient Seebeck (pouvoir thermoélectrique)	$V.K^{-1}$
t_{BQ}	durée de la phase de dépôt des boîtes quantiques	s
T	température	K
V	potentiel électrique	V
w	travail reçu	J
x	pourcentage atomique de Ge (dans les couches)	-
y	pourcentage atomique de Ge (dans les boîtes)	-
Z	facteur de mérite	K^{-1}
ZT	facteur de mérite adimensionnel	-

Introduction

Depuis l'Intel 4004, premier microprocesseur commercialisé en 1971, le nombre de transistors par circuit intégré n'a jamais cessé de croître, et cela de façon exponentielle. Ceci a permis d'augmenter considérablement la vitesse de fonctionnement des microprocesseurs au cours du temps. Ainsi, la fréquence des meilleurs microprocesseurs « grand public » actuels est de l'ordre de 3 GHz, ce qui équivaut à 30 000 fois celle de l'Intel 4004. Cette augmentation spectaculaire, en terme de performance, a été rendue possible grâce une réduction drastique de la taille des transistors intégrés dans ces microprocesseurs. Néanmoins, cette réduction en taille s'est accompagnée d'une production de chaleur toujours plus importante, pouvant conduire à une dégradation des composants électroniques. La gestion de la dissipation thermique est de ce fait devenue une problématique majeure de la microélectronique. Plusieurs solutions ont été proposées pour résoudre ce problème parmi lesquelles l'utilisation de modules de refroidissement Peltier. Ces modules, à base de matériaux dits thermoélectriques, permettent de convertir directement une énergie électrique en énergie thermique. Ils possèdent un certain nombre de vertus et notamment une fiabilité nettement supérieure aux technologies concurrentes (ventilateur, radiateur, microcanaux, micropompe) en raison de l'absence de pièces mobiles. Ils souffrent néanmoins d'une efficacité réduite limitant leur utilisation.

De façon plus générale, les dispositifs thermoélectriques, qui peuvent également fonctionner en tant que générateurs électriques, n'ont jusqu'à présent pas démontré de performances suffisantes, dans un cas comme dans l'autre, pour être intégrés dans des applications de masse. Une exception notable concerne la mesure de température par des thermocouples, celle-ci ne requérant pas un rendement important. Pour le reste, seules quelques applications spécifiques, pour lesquelles le coût représente une contrainte secondaire par rapport à la fiabilité, ont ainsi vu le jour. L'enjeu est donc

d'améliorer les performances des dispositifs afin d'étendre le champ des applications. Or, cette amélioration passe d'abord par une optimisation des matériaux thermoélectriques, au sein de ces dispositifs. Beaucoup d'efforts ont été consentis dans ce domaine à partir des années 1930 mais le mouvement s'est essouffé à la fin des années 1960 en raison de progrès insuffisants. La dernière décennie du siècle dernier a néanmoins vu une reprise de ce mouvement liée notamment à l'avènement des nanotechnologies. De nombreux travaux théoriques ont ainsi mis en avant l'apport particulièrement bénéfique offert par cette nouvelle « nano-ingénierie ». Ces prédictions théoriques ont été confortées au début des années 2000, avec l'apparition de matériaux thermoélectriques nanostructurés aux performances inégalées jusqu'alors. De nombreux efforts restent toutefois à accomplir concernant l'élaboration de ces nouveaux matériaux et plus encore peut-être dans l'évaluation de leurs propriétés électriques, thermiques et thermoélectriques, indispensable à l'exercice d'optimisation.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons participé à cet effort de recherche, en nous intéressant plus particulièrement à des matériaux en couches minces à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. La réalisation de dispositifs à base de ce type de matériau, étant basée sur une technologie silicium, est tout à fait adaptée, pour des applications de refroidissement de composants microélectroniques, en terme d'intégrabilité, rendant possible une fabrication à grande échelle. Mais le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, en tant que tel, ne présente pas un rendement de conversion thermoélectrique suffisant pour être utilisé. Les potentialités envisagées grâce à la nanostructuration offrent désormais de nouvelles perspectives.

Dans ce contexte, l'objectif du premier chapitre sera de présenter au lecteur le cadre principal dans lequel s'inscrit notre étude, à savoir la thermoélectricité. L'histoire de la thermoélectricité y sera d'abord rappelé et les différents effets thermoélectriques définis. Nous décrirons ensuite comment ces effets sont exploités à travers des dispositifs thermoélectriques ainsi que les applications qui en découlent. Nous expliquerons également la stratégie à adopter afin d'en optimiser les performances. Enfin, après avoir donné des exemples de matériaux thermoélectriques conventionnels, nous démontrerons l'apport de la nanostructuration en terme de performance puis exposerons les motivations qui nous ont conduits à nous intéresser plus particulièrement aux super-réseaux de boîtes quantiques à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

L'objectif du second chapitre sera d'expliquer les raisons qui nous ont amenés à réaliser nos super-réseaux de boîtes quantiques à partir d'un équipement de dépôt chimique en phase vapeur, de type industriel, et comment nous y sommes parvenus. Dans une première partie, nous rappellerons les aspects fondamentaux de la croissance de films minces et l'appliquerons au système Si-Ge qui nous intéresse ici. La seconde partie décrira brièvement les techniques qui permettent d'élaborer des nanostructures, donnera quelques exemples de ces nanostructures pour des applications

thermoélectriques et justifiera le choix d'un bâti de CVD industriel pour la réalisation de super-réseaux de boîtes quantiques de diverses natures. Enfin, la dernière partie traitera de la mise au point des procédés qui ont permis d'aboutir à la réalisation de ces super-réseaux et discutera les propriétés des matériaux obtenus en terme de morphologie, de structure, de composition chimique mais également au niveau du transport thermique.

L'objectif du dernier chapitre sera de proposer et de mettre au point une stratégie de détermination des propriétés électriques, thermiques, du coefficient Seebeck ainsi que du facteur de mérite de films minces thermoélectriques. Une première partie exposera différentes techniques permettant de déterminer une ou plusieurs de ces propriétés. Dans une seconde partie, une stratégie visant à caractériser autant de paramètres que possible sur un minimum d'échantillons sera proposée, justifiée et mise en œuvre grâce à la conception d'un masque à plusieurs niveaux incluant certaines des techniques présentées. Celui-ci sera décrit et la faisabilité du procédé de fabrication associé démontrée, en mettant l'accent sur quelques étapes clés.

Contexte général de l'étude

[...] Ainsi, le circuit thermo-électrique donnera une quantité d'électricité incomparablement plus grande que celle qu'on pouvait tirer d'aucun autre appareil qu'on ait inventé jusqu'à notre temps.

J. Fourier et H. Ørsted [1]

Nous abordons dans ce premier chapitre la thermoélectricité dans son ensemble. Après avoir rappelé les aspects historiques, défini les différents effets thermo-électriques et donné quelques exemples d'applications existantes et en devenir, nous expliquons le fonctionnement d'un dispositif thermoélectrique, que ce soit en mode de réfrigération ou de génération électrique. À partir des expressions de l'efficacité de réfrigération et du rendement de génération, nous ferons apparaître un paramètre-clef, appelé « facteur de mérite », qui dépend exclusivement de propriétés intrinsèques des matériaux thermoélectriques mis en jeu. Le facteur de mérite permet d'avoir une approche purement « matériau », très pratique mais comportant un certain nombre de risques que nous signalerons. Nous donnons ensuite un aperçu des différentes classes de matériaux thermoélectriques existantes, en insistant sur celle des matériaux nanostructurés qui nous intéresse ici. Après avoir discuté de l'intérêt de la nanostructuration, en général, et donné quelques exemples concrets, nous expliquerons pourquoi notre choix s'est porté vers le cas particulier des films minces en super-réseaux de boîtes quantiques de Ge dans une matrice de $Si_{1-x}Ge_x$.

1.1 Introduction

Chaleur et électricité sont intimement liées au sein des matériaux conducteurs. Ces liens s'expriment par différents phénomènes dont le plus connu est le dégagement de chaleur qui se produit lors du passage de courant dans un conducteur. Il s'agit de l'effet Joule. Néanmoins, d'autres effets physiques, dont certains découverts quelques années avant l'effet Joule (1841), témoignent également de ce lien : il s'agit de l'effet Seebeck (1821), de l'effet Peltier (1834) et de l'effet Thomson (1851). Ces trois effets font partie de la famille des effets dits thermoélectriques. Ils permettent une conversion directe de l'énergie électrique en énergie thermique, et réciproquement, alors que l'effet Joule n'admet pas de réciproque. Il apparaît donc clairement que les effets thermoélectriques offrent beaucoup plus de flexibilité que l'effet Joule et donc plus d'applications potentielles. Malheureusement, ces effets thermoélectriques possèdent un inconvénient majeur : ils ne se produisent qu'au sein de matériaux bien particuliers, dits thermoélectriques. Or, comme nous le verrons, pour obtenir un bon matériau thermoélectrique, il est nécessaire de remplir plusieurs conditions antagonistes, l'origine de cet antagonisme résidant dans le lien très fort qui existe entre le transport électronique et le transport thermique. L'enjeu des thermoélectroniciens consiste à décorréler ces deux phénomènes.

1.2 Aspects historiques

Le 10 février 1794, Alessandro Volta réalisa l'expérience suivante [2] : il immergea les deux extrémités d'un arc en fer, dont l'une avait été préalablement trempée dans de l'eau bouillante pendant une trentaine de secondes, dans deux verres d'eau froide, dans lesquelles trempaient également les deux extrémités d'une grenouille affaiblie (cf. figure 1.1). Ceci produisit des convulsions chez la grenouille qui cessèrent immédiatement après retrait de l'arc. Volta répéta l'expérience plusieurs fois et constata que les convulsions reprenaient à chaque immersion jusqu'à refroidissement de l'extrémité chaude. En réalité, les convulsions de la grenouille étaient dues au passage d'un courant électrique d'origine thermique. Cette expérience marque donc la naissance de la thermoélectricité. L'Académie Internationale de Thermoélectricité, présidée par Lukyan Anatychuk, a reconnu officiellement cette découverte le 14 juillet 2005 à l'occasion d'un atelier intitulé « Thermoelectricity : from Alessandro Volta to nanotechnologies ». Une plaque commémorative est installée au Temple de Volta, à Côme (lieu de naissance de Volta).

Vingt-sept années plus tard, le physicien allemand Thomas Seebeck décrivit à son tour un effet thermoélectrique dans un article des « Traités de l'Académie royale

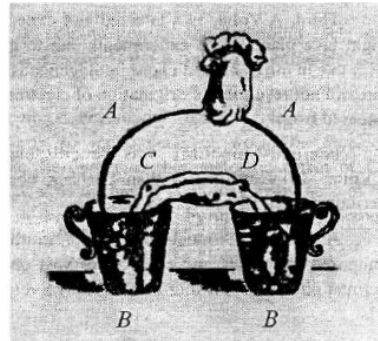


Figure 1.1 – Schéma de l'expérience de Volta. A : arcs en fer; B : verres d'eau; C et D : parties de la grenouille placées dans les verres [2].

des Sciences de Prusse des années 1822–1823 » intitulé « Polarisation magnétique des métaux et minerais soumis à une différence de température » [3]. Il y fit part de son observation selon laquelle une aiguille de boussole était déviée lorsque celle-ci était placée dans un circuit fermé composé de deux métaux différents et dont les jonctions étaient soumises à des températures différentes. Seebeck, qui a longtemps été considéré comme le découvreur de la thermoélectricité, en donna une interprétation inexacte. En effet, la déviation de l'aiguille n'était pas due à un phénomène « thermomagnétique » comme le laisse suggérer le titre du traité de Seebeck mais était due en réalité à un phénomène dit thermoélectrique : l'écart de température entre les deux jonctions donne naissance à un courant électrique comme dans l'expérience de Volta. Quant au champ magnétique mis en évidence par la déviation de l'aiguille, il n'était que le résultat de la loi d'Ampère, établie en 1820, selon laquelle un courant électrique parcourant un circuit fermé donne naissance à un champ magnétique. Le physicien danois Hans Ørsted, à l'origine de la découverte de la relation entre l'électricité et le magnétisme, était persuadé dès 1823 de l'origine électrique de l'effet observé par Seebeck. Il fut le premier à introduire le concept de thermoélectricité [1] et créa avec Joseph Fourier le premier générateur thermoélectrique [4]. Seebeck n'admit jamais la nature électrique de l'effet qu'il avait découvert.

Quelques années plus tard, en 1834, le physicien français Jean-Charles Peltier observa des anomalies de température aux jonctions de conducteurs de nature différente. Il publia ses observations dans les « Annales de physique et chimie » mais en donna une explication erronée [5]. Quatre ans plus tard, Heinrich Lenz démontra expérimentalement que le passage du courant à travers une jonction donnait lieu à une absorption ou à un dégagement de chaleur en fonction du sens du courant.

En 1851, le physicien anglais, William Thomson, également connu sous le nom

de Lord Kelvin, fit la synthèse des effets thermoélectriques [6]. Il montra que l'effet Peltier et l'effet Seebeck n'avaient pas d'existence séparée mais résultaient de deux phénomènes de transport (thermique et électrique) se produisant simultanément. Il introduisit du même coup l'existence d'un troisième effet thermoélectrique, dit effet Thomson, applicable non plus à une jonction mais à un matériau donné.

Il faut alors attendre plus d'un demi-siècle pour qu'une théorie plus générale soit développée. Cette théorie, développée par le physicien allemand Edmund Altenkirch en 1909–1911, mit en relief d'un côté la génération électrique par effet Seebeck et de l'autre le refroidissement par effet Peltier, et mit également en avant qu'un bon matériau thermoélectrique devait posséder un pouvoir thermoélectrique élevé mais également une conductivité électrique élevée et une conductivité thermique faible. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 1.5.4.

Dans les années 1947–1960, Maria Telkes [7] puis Abram Ioffe développèrent une théorie du transport thermoélectrique dans les semi-conducteurs démontrant notamment l'intérêt majeur de ces derniers pour la thermoélectricité.

Le fort attrait pour les dispositifs thermoélectriques s'est éteint à la fin des années 60 en raison de l'insuffisance des rendements que ce soit en terme de génération d'électricité ou de réfrigération. Cet intérêt s'est néanmoins ravivé au début des années 90, en particulier avec l'avènement des nanomatériaux grâce auxquels une augmentation significative du rendement était prédite [8, 9]. Cette prédiction a été vérifiée expérimentalement au début des années 2000 pour des super-réseaux Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 [10], pour des super-réseaux de boîtes quantiques à base de PbSeTe [11] et plus récemment pour des nanofils de silicium [12, 13].

1.3 Les effets thermoélectriques

1.3.1 L'effet Seebeck

Considérons un circuit formé de deux conducteurs différents, A et B, reliés électriquement en série (cf. fig. 1.2)

Lorsque les deux jonctions AB et BA sont portées à des températures différentes, une différence de potentiel dV se crée entre les deux extrémités de la chaîne, qui est proportionnelle, à une température absolue T , à l'écart de température dT entre les deux jonctions. Le coefficient de proportionnalité est appelé coefficient Seebeck, S_{AB} , ou encore pouvoir thermoélectrique. Ce coefficient, caractéristique de la jonction AB, est tel que :

$$S_{AB}(T) = S_A(T) - S_B(T) = \frac{dV}{dT} \quad (1.1)$$

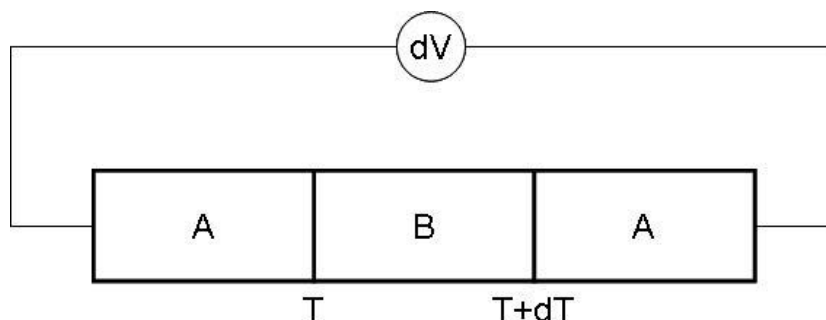


Figure 1.2 – Schéma de principe de l'effet Seebeck.

où S_A et S_B sont respectivement les pouvoirs thermoélectriques absolus des conducteurs A et B.

1.3.2 L'effet Peltier

Considérons la même chaîne de conducteurs que précédemment mais dans laquelle un courant électrique circule (cf. figure 1.3).

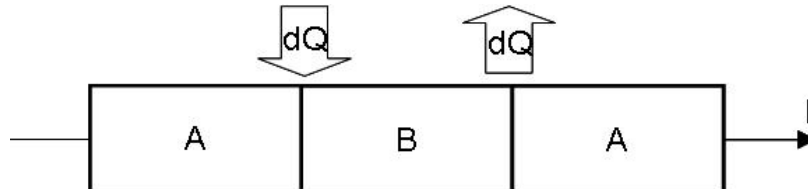


Figure 1.3 – Schéma de principe de l'effet Peltier.

Il se produit alors simultanément une absorption de chaleur (dQ) à l'une des jonctions et un dégagement de chaleur ($-dQ$) à l'autre jonction, qui sont proportionnels à l'intensité du courant I . Le coefficient de proportionnalité, appelé coefficient Peltier, Π , est tel que :

$$\Pi_{AB}(T) = \Pi_A(T) - \Pi_B(T) = \frac{dQ}{I} \quad (1.2)$$

où $\Pi_A(T)$ et $\Pi_B(T)$ sont respectivement les coefficients Peltier absolus, à la température T , des conducteurs A et B.

Le coefficient Peltier dépend de la nature des conducteurs et de la température de la jonction. Par convention, le signe de Π_{AB} est positif si un courant électrique circulant de A vers B entraîne une absorption de chaleur au niveau de la jonction AB

et négatif dans le cas contraire. En supposant que $\Pi_A > \Pi_B$ dans le cas la figure 1.3, il se produira donc un échauffement au niveau de la jonction AB et un refroidissement au niveau de la jonction BA.

1.3.3 L'effet Thomson

Considérons cette fois-ci un unique conducteur traversé par un courant I et soumis à un écart de température dT entre ces deux extrémités (cf. figure 1.4).

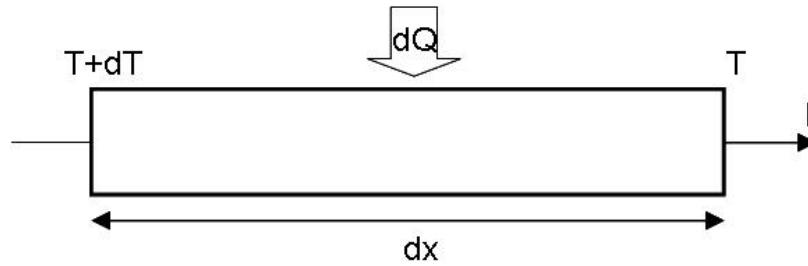


Figure 1.4 – Schéma de principe de l'effet Thomson.

Ce conducteur échange de la chaleur avec le milieu extérieur autrement que par effet Joule. La quantité de chaleur linéique $\frac{dQ}{dx}$ absorbée ou émise par une portion de conducteur de longueur dx est proportionnelle au produit du gradient thermique $\frac{\partial T}{\partial x}$ et de l'intensité du courant. Le coefficient de proportionnalité, appelé coefficient Thomson, est tel que :

$$dQ = \tau I \frac{\partial T}{\partial x} dx \quad (1.3)$$

Par convention, le signe du coefficient Thomson est positif si le conducteur absorbe de la chaleur lorsque le courant circule de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide.

1.3.4 Les relations thermodynamiques de Kelvin

Les trois coefficients thermoélectriques sont en fait reliés par les relations de Kelvin [14]. La première relation de Kelvin relie le coefficient Seebeck et le coefficient Peltier :

$$\Pi_{AB} = S_{AB}T \quad (1.4)$$

La deuxième relation de Kelvin relie quant à elle le coefficient Seebeck d'un couple AB aux coefficients Thomson de ses deux composantes A et B :

$$\frac{dS_{AB}}{dT} = \frac{\tau_A - \tau_B}{T} \quad (1.5)$$

Cette relation peut aussi s'écrire sous la forme suivante :

$$S_{AB}(T) = \int_0^T \frac{\tau_A}{T} dT - \int_0^T \frac{\tau_B}{T} dT \quad (1.6)$$

Le coefficient Seebeck apparaît donc comme la différence de deux quantités ne dépendant chacune que de la nature d'un seul conducteur. Il est donc justifié de parler du coefficient Seebeck absolu d'un conducteur donné et non seulement d'une jonction, comme nous l'avons fait implicitement jusqu'ici. Le coefficient Seebeck absolu est donc défini par :

$$S(T) = \int_0^T \frac{\tau}{T} dT \quad (1.7)$$

De la même façon, le coefficient Peltier absolu d'un conducteur donné peut être défini *via* la première relation de Kelvin (cf. équation 1.4).

Précisons que pour établir ces relations, Thomson avait fait l'hypothèse de phénomènes réversibles au sens thermodynamique du terme, autrement dit, il n'avait pas tenu compte ni de l'effet Joule, ni de la conduction thermique ce qui est contraire à la réalité. Néanmoins, le traitement théorique effectué par Lars Onsager en 1931 qui prend en compte ces processus irréversibles permet de retrouver les lois de Thomson.

1.4 Applications existantes

Trois grands types d'application mettent en jeu des dispositifs thermoélectriques : la mesure de température, la thermogénération d'électricité et la réfrigération thermoélectrique.

La mesure de température au moyen de thermocouples a très longtemps été l'unique application de la thermoélectricité. Cette mesure exploite la tension obtenue par effet Seebeck aux bornes d'une chaîne ouverte de conducteurs A-B-A dont l'une des jonctions est à une température connue et l'autre à la température que l'on souhaite mesurer. L'avantage principal de cette technique est qu'elle peut être utilisée dans une très large gamme de températures.

La génération thermoélectrique est potentiellement intéressante vis-à-vis de tout ce qui produit de la chaleur. Ainsi, des industriels de l'automobile (notamment BMW) manifestent depuis plusieurs années leur intérêt pour l'intégration de thermogénérateurs dans les voitures. En effet, une voiture comporte un grand nombre de sources de chaleur, qu'il est possible d'exploiter (cf. figure 1.5).

La thermoélectricité trouve également des applications dans le domaine de la basse puissance : réseaux sans fils, équipements mobiles, capteurs, stimulateurs cardiaques...

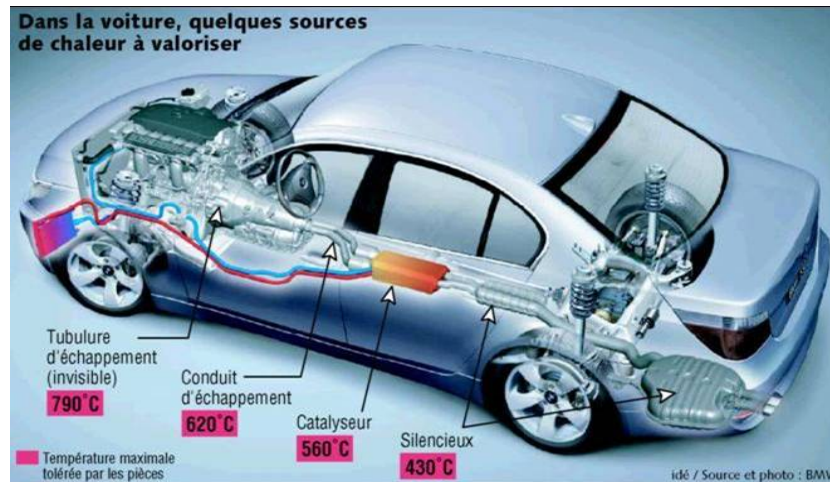


Figure 1.5 – Identification des sources de chaleur dans un prototype de BMW 530i [15].

Des applications originales existent également comme la montre de Seiko commercialisée en 1998 [16]. Cette montre était alimentée en partie par la chaleur du poignet (cf. figure 1.6).

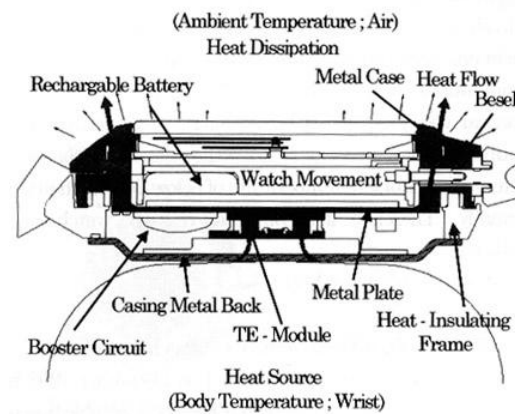


Figure 1.6 – Schéma de la montre commercialisée par Seiko [16].

L'application la plus célèbre reste néanmoins celle du générateur thermoélectrique à radioisotope (GTR) qui exploite le flux de chaleur radiatif issu d'une source radioactive, telle que le plutonium 238. Ce type de générateur a été et est encore utilisé dans de nombreuses sondes spatiales depuis Pioneer 10 (lancée en 1972), jusqu'à New Horizons (lancée en 2006). Cette source d'énergie est en effet très utile dans

le domaine spatial car elle permet de prendre le relai des panneaux photovoltaïques pour des missions éloignées du soleil. De plus, bien que les GTR possèdent un rendement de conversion faible (5 à 10 %), ils ont l'avantage de posséder une autonomie de plusieurs décennies (correspondant *grosso modo* à la période de demi-vie de la source radioactive) associée à une très grande fiabilité, puisque ne comportant aucune pièce mobile. Ces deux critères, autonomie et fiabilité, sont cruciaux pour des sondes spatiales et justifient leur utilisation malgré le coût élevé et le risque que cela représente. Notons que des GTR ont également été employés pour d'autres applications, notamment dans des stimulateurs cardiaques afin de rendre ceux-ci plus autonomes [17]. Cette utilisation a toutefois été rapidement abandonnée en raison de l'avènement des batteries lithium-ion.

Il existe aussi des applications qui tirent profit du refroidissement par effet Peltier qui, en dépit de son faible rendement actuel, possède certains avantages par rapport à d'autres systèmes de réfrigération utilisant des cycles de compression-détente de gaz comme le fréon. En effet, les modules Peltier, permettant d'effectuer de la réfrigération locale et de la régulation fine, sont utilisés par exemple pour refroidir les cellules de détection fonctionnant dans l'infra-rouge ou encore des composants électroniques. Il existe également des mini-réfrigérateurs d'appoint qui ont l'avantage, au-delà de leur portabilité, d'être silencieux et écologiques (absence de gaz chlorofluorocarbonés).

Des informations plus détaillées relatives aux applications de la thermoélectricité sont disponibles dans la référence 18.

1.5 Les dispositifs thermoélectriques

1.5.1 Deux modes de fonctionnement

Un dispositif thermoélectrique est un système thermodynamique permettant de transformer directement une énergie thermique en énergie électrique, et réciproquement. Il est généralement constitué de couples de semiconducteurs p et n, reliés thermiquement en parallèle et électriquement en série, afin d'assurer une circulation du courant dans un seul sens (cf. figure 1.7).

Trois modes d'utilisation sont possibles : le mode générateur électrique dans lequel un travail électrique est récupéré à partir de chaleur fournie, le mode réfrigérateur dans lequel de la chaleur est extraite de la source froide en échange de la fourniture d'un travail électrique et enfin le mode chauffage dans lequel de la chaleur est fournie à la source chaude en échange d'un travail électrique. Ce dernier mode ne donnant lieu à aucune application pratique (puisque le chauffage par effet Joule lui est toujours privilégié), nous n'aborderons ici que les deux premiers modes.

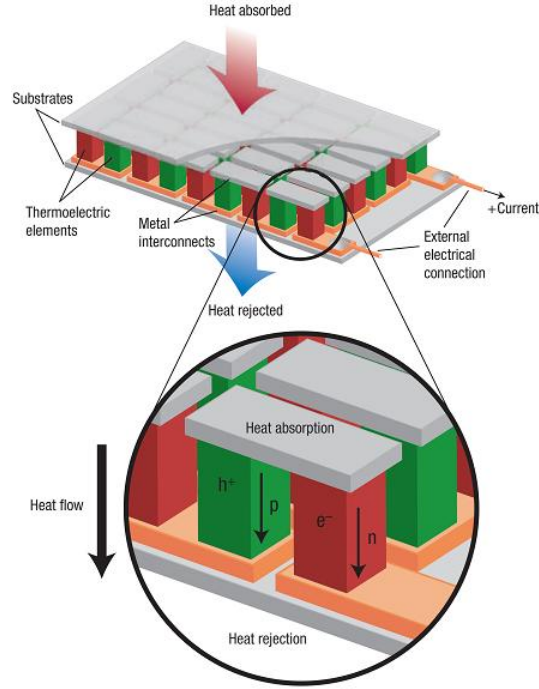


Figure 1.7 – Schéma d'un dispositif thermoélectrique [19].

1.5.2 Étude théorique en mode réfrigérateur

Considérons un dispositif constitué d'un couple unique de barreaux thermoélectriques A-B (cf. figure 1.8).

Une température fixe T_C est imposée à la jonction chaude. Quant à la jonction froide, elle est à une température T_F qui va dépendre des échanges thermiques (eux-mêmes dépendant du courant électrique imposé) qui vont se produire. On suppose pour la simplicité de l'étude que ces échanges thermiques ont lieu au niveau du pont thermique froid. Il est admis par ailleurs que $T_C - T_F$ est suffisamment faible de telle sorte que les conductivités électriques, thermiques et les coefficients Peltier des barreaux A et B sont constants. Enfin, les résistances de contact électriques et thermiques au niveau des jonctions sont négligées.

Par d'uniques considérations d'ordre thermodynamique, on peut montrer que l'efficacité ou coefficient de performance d'un tel dispositif est au maximum égal à l'efficacité de Carnot, ϵ_C , définie ainsi :

$$\epsilon_C = \frac{T_F}{T_C - T_F} \quad (1.8)$$

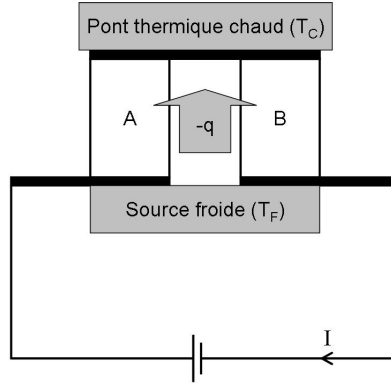


Figure 1.8 – Schéma de principe d'un couple thermoélectrique A-B fonctionnant en réfrigération. I est le courant fourni par un générateur extérieur, $-q$ la puissance thermique extraite de la source froide. T_F et T_C sont respectivement les températures de la source froide et du pont thermique chaud.

Cette équation exprime le fait qu'il sera d'autant plus difficile d'extraire de la chaleur de la jonction froide que l'écart de température avec la jonction chaude sera élevé.

Soit q_F la puissance calorifique totale reçue par la source froide et w la puissance électrique totale consommée. Nous souhaitons connaître l'efficacité de réfrigération, ϵ . Celle-ci est définie par le rapport de la puissance thermique extraite, à la source froide, $-q_F$, sur la puissance électrique consommée, w :

$$\epsilon = \frac{-q_F}{w} \quad (1.9)$$

Il s'agit donc de déterminer ces deux grandeurs en fonction des paramètres du système.

Un bilan thermique rapide permet d'établir l'expression de q_F :

$$q_F = \underbrace{-\pi_{AB}I}_{q_{Peltier}} + \underbrace{\frac{1}{2}(R_A + R_B)I^2}_{q_{Joule}} + \underbrace{(K_A + K_B)(T_C - T_F)}_{q_{cond}} \quad (1.10)$$

où $q_{Peltier}$, q_{Joule} et q_{cond} sont respectivement les puissances reçues par effet Peltier, par effet Joule et par conduction thermique du côté chaud vers le côté froid. R_A et R_B sont respectivement les résistances électriques des éléments A et B, K_A et K_B respectivement les conductivités thermiques des éléments A et B.

L'équation 1.4 permet de réécrire l'équation 1.10 ainsi :

$$q_F = \underbrace{-S_{AB}T_F I}_{q_{\text{Peltier}}} + \underbrace{\frac{1}{2}(R_A + R_B)I^2}_{q_{\text{Joule}}} + \underbrace{(K_A + K_B)(T_C - T_F)}_{q_{\text{cond}}} \quad (1.11)$$

w est donné par :

$$w = \underbrace{(R_A + R_B)I^2}_{w_{\text{cond}}} + \underbrace{S_{AB}(T_C - T_F)I}_{w_{\text{Seebeck}}} \quad (1.12)$$

où w_{cond} est la puissance due à la conduction électrique et w_{Seebeck} la puissance électrique due à l'effet Seebeck.

À partir des équations 1.9, 1.11 et 1.12, on obtient finalement :

$$\epsilon = \frac{S_{AB}T_F I - \frac{1}{2}(R_A + R_B)I^2 - (K_A + K_B)(T_C - T_F)I}{(R_A + R_B)I^2 + S_{AB}(T_C - T_F)I} \quad (1.13)$$

Soient $R = R_A + R_B$ et $K = K_A + K_B$. Dans le cas d'un système isolé, on peut montrer que l'efficacité de réfrigération maximale, ϵ_{max} , est donnée par :

$$\epsilon_{\text{max}} = \frac{\sqrt{1 + \frac{S_{AB}^2}{RK} \frac{T_F + T_C}{2}} - \frac{T_C}{T_F}}{\sqrt{1 + \frac{S_{AB}^2}{RK} \frac{T_F + T_C}{2}} + 1} \epsilon_C \quad (1.14)$$

Cette efficacité maximale est obtenue pour une intensité de courant optimale, I_{opt} , définie par :

$$I_{\text{opt}} = \frac{K(T_C - T_F)}{S_{AB} \frac{T_F + T_C}{2}} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{S_{AB}^2}{RK} \frac{T_F + T_C}{2}} \right) \quad (1.15)$$

La démonstration de ces relations est donnée en annexe A.

Le premier terme de l'expression de ϵ_{max} est une fonction croissante tendant vers 1 du facteur $\frac{S_{AB}^2}{RK}$. Plus ce terme est élevé, meilleure sera l'efficacité de réfrigération. Ainsi, pour obtenir un refroidissement efficace, il conviendra d'utiliser des matériaux à fort coefficient Seebeck, à faible conductance thermique et à faible résistance électrique. Ce résultat n'est pas trivial mais s'explique assez bien physiquement en considérant simplement à nouveau l'équation 1.13 :

- un fort coefficient Seebeck signifie implicitement un fort coefficient Peltier (cf. équation 1.4), donc un fort potentiel de conversion électro-thermique ;
- une faible conductance thermique est également indispensable afin de limiter l'apport de chaleur vers le côté que l'on cherche à refroidir ;

- enfin, une faible résistance électrique est nécessaire pour deux raisons : d'une part, cela permet de limiter l'échauffement du dispositif par effet Joule et d'autre part, cela permet de réduire le travail électrique fourni.

1.5.3 Étude théorique en mode générateur électrique

Considérons à présent le système représenté sur la figure 1.9.

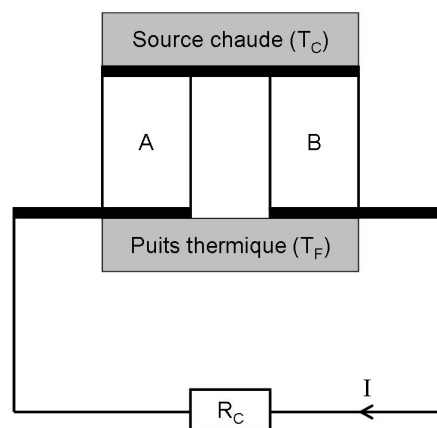


Figure 1.9 – Schéma de principe d'un couple thermoélectrique fonctionnant en génération d'électricité. R_C est la résistance de la charge utile alimentée par le générateur, I le courant engendré dans le circuit, T_C la température de la source chaude et T_F la température du puits thermique froid.

Par d' uniques considérations d'ordre thermodynamique, on peut montrer que le rendement d'un tel dispositif est au maximum égal au rendement Carnot, η_C , défini ainsi :

$$\eta_C = \frac{T_C - T_F}{T_C} \quad (1.16)$$

où T_F et T_C sont respectivement les températures de la source froide et de la source chaude.

Cette équation exprime le fait que d'autant plus de travail pourra être obtenu que l'écart de température entre la source chaude et la source froide sera élevé.

Déterminons le rendement réel. Celui-ci est défini par le rapport de la puissance électrique utile fournie par le thermogénérateur, $-w$, sur la puissance calorifique ex-

traite de la jonction chaude, $-q_C$:

$$\eta = \frac{-w}{-q_C} \quad (1.17)$$

Soit R_C , la résistance de la charge alimentée par le thermogénérateur. La puissance électrique utile correspond à celle fournie à la charge :

$$-w = R_C I^2 \quad (1.18)$$

Pour obtenir l'expression du courant I en fonction des paramètres du système, il suffit d'effectuer un bilan électrique :

$$S_{AB}(T_C - T_F) = (R_A + R_B + R_C)I \quad (1.19)$$

D'où :

$$I = \frac{S_{AB}(T_C - T_F)}{R_A + R_B + R_C} \quad (1.20)$$

Il en découle :

$$-w = R_C \left[\frac{S_{AB}(T_C - T_F)}{R_A + R_B + R_C} \right]^2 \quad (1.21)$$

L'expression de $-q_C$ est elle donnée par :

$$-q_C = \underbrace{S_{AB}T_C I}_{-q_{Peltier}} - \underbrace{\frac{1}{2}(R_A + R_B)I^2}_{-q_{Joule}} + \underbrace{(K_A + K_B)(T_C - T_F)}_{-q_{cond}} \quad (1.22)$$

où $-q_{Peltier}$, $-q_{Joule}$ et $-q_{cond}$ sont respectivement les puissances dégagées par effet Peltier, par effet Joule et par conduction thermique au niveau de la jonction chaude.

Les équations 1.17, 1.21 et 1.22 permettent alors d'exprimer le rendement du thermogénérateur de façon explicite :

$$\eta = \frac{R_C \left[\frac{S_{AB}(T_C - T_F)}{R_A + R_B + R_C} \right]^2}{S_{AB}T_C I - \frac{1}{2}(R_A + R_B)I^2 + (K_A + K_B)(T_C - T_F)} \quad (1.23)$$

Soient $R = R_A + R_B$ et $K = K_A + K_B$. Dans le cas d'un système isolé, on peut montrer que l'expression du rendement maximum est donnée par (cf. démonstration en annexe B) :

$$\eta_{max} = \frac{\sqrt{1 + \frac{S_{AB}^2}{RK} \frac{T_F + T_C}{2}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{S_{AB}^2}{RK} \frac{T_F + T_C}{2}} + \frac{T_F}{T_C}} \eta_C \quad (1.24)$$

Ce rendement maximum est obtenu pour une résistance de charge optimale, R_{Copt} :

$$R_{Copt} = (R_A + R_B) \sqrt{1 + \frac{S_{AB}^2}{RK} \frac{T_F + T_C}{2}} \quad (1.25)$$

Les équations 1.24 et 1.25 font à nouveau apparaître le facteur $\frac{S_{AB}^2}{RK}$. Là encore, plus ce terme est élevé, meilleur sera le rendement de conversion.

Tout ceci démontre que les matériaux idéaux pour faire de la thermogénération électrique sont les mêmes que ceux que nous avons privilégiés pour le refroidissement. Ce résultat semble à nouveau assez logique. En effet, il convient tout d'abord d'avoir le maximum de chaleur disponible pour la conversion ce qui implique une minimisation des pertes thermiques et donc une conductance thermique la plus faible possible. Toute cette énergie thermique disponible sera utile si le dispositif est capable de la transformer efficacement ce qui passe naturellement par un pouvoir thermoélectrique le plus élevé possible. Enfin, pour rendre cette transformation effective, le dispositif devra posséder la résistance électrique la plus faible possible afin de permettre au courant de passer et ce avec la plus grande intensité possible.

1.5.4 Optimisation des performances

1.5.4.1 L'approche matériau

Que ce soit pour faire de la génération électrique ou bien du refroidissement, nous avons vu qu'il fallait travailler sur l'augmentation du facteur $\frac{S_{AB}^2}{RK}$ du dispositif. Ce facteur revêt donc une importance particulière pour déterminer la qualité « thermo-électrique » du couple et est pour cette raison appelé facteur de mérite du couple AB (Z_{AB}) :

$$Z_{AB} = \frac{S_{AB}^2}{RK} \quad (1.26)$$

Pour un matériau donné, ceci revient à écrire qu'il faut réduire le facteur RK ce qui est rendu possible en optimisant les paramètres géométriques. Ainsi, dans la configuration optimale, on a :

$$Z_{AB} = \frac{(S_A - S_B)^2}{(\sqrt{\rho_A \lambda_A} + \sqrt{\rho_B \lambda_B})^2} \quad (1.27)$$

Une condition suffisante pour accroître Z_{AB} est d'accroître indépendamment les facteurs $\frac{S_A^2}{\rho_A \lambda_A}$ et $\frac{S_B^2}{\rho_B \lambda_B}$. Autrement dit, pour optimiser un dispositif thermoélectrique, il suffira d'optimiser indépendamment les matériaux des branches A et B. Ceci nous

permet de définir le facteur de mérite Z , exprimé en K^{-1} , qui est caractéristique d'un matériau donné et qui ne dépend que de paramètres intrinsèques :

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\lambda} \quad (1.28)$$

Précisons toutefois que l'on préfère généralement utiliser le facteur de mérite adimensionnel, ZT , défini ainsi :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\lambda} T \quad (1.29)$$

où T désigne la température absolue du système.

Cette approche « matériau », symbolisée par le facteur de mérite, est très intéressante car elle permet d'aborder le problème simplement et sans se préoccuper de l'application visée (génération électrique ou réfrigération). L'objectif est en effet réduit à trouver des matériaux possédant simultanément un coefficient Seebeck élevé, une conductivité thermique faible et une conductivité électrique forte.

1.5.4.2 L'approche globale

L'approche classique que nous venons de présenter est très pratique car elle permet de se focaliser dans un premier temps sur l'optimisation d'un matériau donné sans se préoccuper des caractéristiques du dispositif final. Pour ce faire, nous avons émis plusieurs hypothèses fortes, notamment celle que le système était isolé. Néanmoins, un module thermoélectrique est en réalité un système en interaction avec l'environnement extérieur, qui peut être différent selon les applications envisagées. En vue de la réalisation du dispositif final, nous allons montrer qu'il est essentiel de tenir compte de ce couplage entre le module et son environnement.

Prenons le cas de la génération électrique. Nous avons supposé que l'écart de température entre le côté chaud et le côté froid était constant. La réalité est tout autre : le côté froid récupère de la chaleur issue du côté chaud et monte en température. Considérons le système schématisé sur la figure 1.10.

Dans ce système, un échangeur thermique est placé entre le module thermoélectrique et la source froide afin de capter une partie de l'énergie thermique fournie au côté froid. Ainsi, à l'équilibre thermique, le côté froid va se trouver à une température T'_F supérieure à T_F . Pour connaître, par exemple, la puissance électrique engendrée par le module, q_{gen} , il faut donc notamment prendre en compte T'_F et non plus T_F :

$$q_{gen} = \frac{N^2 S^2 (T_C - T'_F)^2 R_C}{R^2 A_{ech}} \quad (1.30)$$

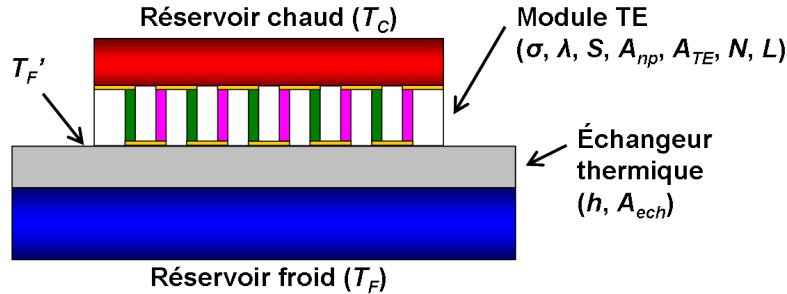


Figure 1.10 – Représentation schématique du système. σ et λ sont respectivement les conductivités électrique et thermique des thermoéléments (supposés tous identiques), $S = S_p - S_n$ où S_p est le coefficient Seebeck commun à tous les éléments p et S_n le coefficient Seebeck commun à tous les éléments n . N est le nombre de jonctions, L , la longueur des plots, A_{np} la surface des plots (n et p), A_{TE} la surface totale occupée par le module thermoélectrique, A_{ech} la surface de l'échangeur et h le coefficient de transfert de chaleur.

où $R = R_{int} + R_C$ (R_{int} est la résistance interne du module).

Cette équation montre que, pour engendrer un maximum de puissance, il est impératif de maintenir un écart de température $T_C - T'_F$ le plus élevé possible, soit une température T'_F la plus proche possible de sa valeur maximale, T_F . Or, T'_F dépend naturellement du coefficient de transfert thermique de l'échangeur (h) mais aussi des propriétés intrinsèques des matériaux thermoélectrique de la jonction (σ , λ , S) et des paramètres géométriques (A_{ech} , A_{np} , A_{TE} , N et L). Une étude détaillée de l'influence de ces différents paramètres a été effectuée par Savelli [20]. Nous présentons ici les principaux résultats de cette étude.

L'échangeur thermique a un rôle crucial. De sa capacité à prélever de la chaleur au niveau de la jonction froide va dépendre la capacité à maintenir T'_F le plus proche de T_F possible. La conductivité thermique du système a également un rôle important, du moins dans le cas où l'échangeur thermique n'assure pas suffisamment son rôle. Plus elle est faible, plus T'_F sera proche de T_F . Enfin, la géométrie joue également un rôle important. Par exemple, pour augmenter q_{gen} (cf. équation 1.30), la démarche classique consiste à intégrer un maximum de jonctions sur une surface donnée, c'est-à-dire augmenter N . Ceci contribue en effet à accroître q_{gen} mais comporte deux inconvénients notables. D'une part, comme les thermoéléments sont connectés électriquement en série, une augmentation du nombre de jonctions conduit parallèlement à une augmentation de la résistance électrique interne du module, R_{int} donc de R , ce qui contribue cette fois-ci à réduire q_{gen} . D'autre part, comme les thermoéléments sont connectés thermiquement en parallèle, une augmentation du nombre de jonc-

tions conduit à une réduction de la résistance thermique globale du module, ce qui contribue indirectement à réduire q_{gen} par une augmentation de T'_F . Un compromis est donc à trouver pour obtenir le maximum de puissance. De façon plus générale, un dimensionnement géométrique du module (densité de jonctions, section et longueur des plots thermoélectriques), tenant compte notamment des propriétés intrinsèques du matériau et de l'environnement, doit être réalisé afin d'optimiser les performances du dispositif final.

En conclusion, pour optimiser un module thermoélectrique, il faut prendre en compte à la fois la nature de l'échange thermique avec l'environnement extérieur ainsi que les caractéristiques propres du matériau thermoélectrique choisi. Notons par ailleurs que les matériaux doivent également être choisis en fonction de l'environnement dans lequel ils seront utilisés, notamment concernant les températures optimales de fonctionnement (cf. figure 1.11). Nous traitons ce dernier point au paragraphe suivant.

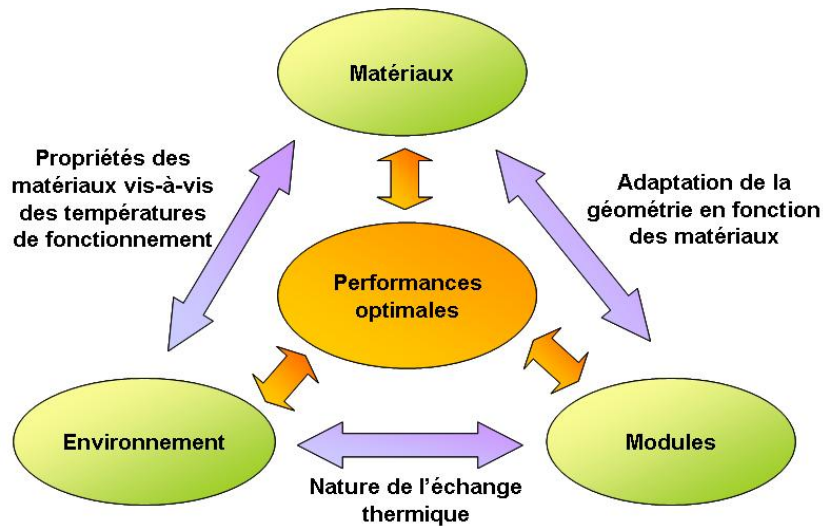


Figure 1.11 – Illustration de l'approche globale : matériau, module, environnement.

1.6 Les matériaux thermoélectriques

1.6.1 Les matériaux conventionnels

Les matériaux thermoélectriques conventionnels sont traditionnellement classés en trois grands ensembles qui correspondent aux gammes de température dans lesquels

leur facteur de mérite est optimal. Le premier ensemble est celui des matériaux à base de tellure de bismuth, le second celui des matériaux dérivés du tellure de plomb et le troisième correspond aux matériaux de type silicium-germanium. Ces ensembles ont été définis en fonction de leur gamme de température optimale comme l'illustre la figure 1.12.

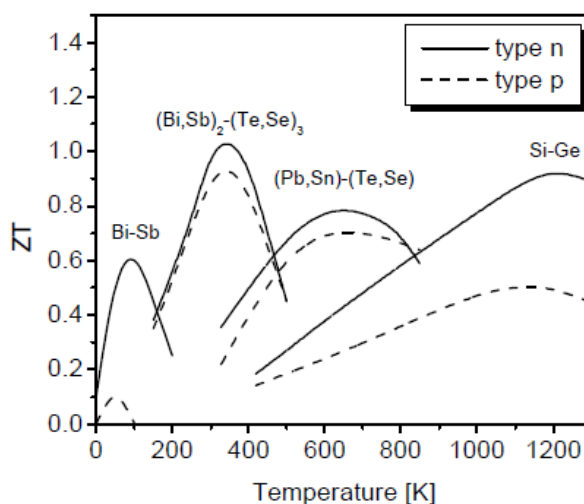


Figure 1.12 – Évolution du facteur de mérite de différents matériaux conventionnels en fonction de la température [21].

À basse température (50–200 K), les matériaux présentant les meilleures caractéristiques thermoélectriques, du moins en type n, sont faits à bases de bismuth-antimoine (Bi-Sb). Les composés à base de tellure de bismuth, $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$, sont les matériaux thermoélectriques de référence à température ambiante et jusqu'à environ 400 K. L'ajout d'antimoine permet d'obtenir les éléments dopés p tandis que l'ajout de sélénium permet d'obtenir les éléments de type n. Les alliages à base de Bi_2Te_3 sont les plus couramment utilisés en particulier pour des applications de réfrigération. Des facteurs de mérite importants, de l'ordre de l'unité à température ambiante, sont obtenus que ce soit pour le type p ou pour le type n. Les composés à base de tellure de plomb $(\text{Pb,Sn})(\text{Te,Se})$ constituent des matériaux de choix pour des températures moyennes comprises globalement entre 500 et 800 K. À haute température (à partir de 900 K environ), les meilleurs matériaux sont les solutions solides $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. C'est d'ailleurs ce type de matériau qui est habituellement utilisé dans les générateurs thermoélectriques à radioisotope (cf. paragraphe 1.4).

Ces matériaux possèdent donc des facteurs de mérite appréciables mais malheureusement insuffisants pour enclencher des applications à grande échelle. Il est généra-

lement admis que, pour obtenir une rentabilité économique suffisante, il faut trouver des matériaux ayant un ZT au moins supérieur à 3 [22]. Il s'agit donc de trouver de nouveaux matériaux.

1.6.2 Les matériaux complexes

La raison d'être des matériaux complexes réside dans leur capacité à diffuser efficacement les phonons, du fait justement de la complexité de la structure, sans pour autant affecter significativement le transport électronique car, aussi complexe soit elle, cette structure n'en reste pas moins cristalline. La complexité de ce type de matériau est liée à plusieurs aspects :

- une maille élémentaire complexe comportant un grand nombre d'atomes (skuttérudites) ;
- la présence d'espaces vides conséquents dans la structure (skuttérudites, clathrates) ;
- des défauts de stœchiométries dans la structure (skuttérudites, oxydes, Zn_4Sb_3) ;
- des substitutions atomiques élaborées (semi-Heusler).

Présentons plus en détails quelques cas afin de mieux comprendre l'intérêt de ces matériaux.

1.6.2.1 Les skuttérudites

Le terme « skuttérudite » provient du nom d'une ville norvégienne, Skotterud, dont les gisements de cobalt comportaient des impuretés de $CoAs_3$. Les skuttérudites sont en effet des composés binaires de type MX_3 où M est généralement un métal de transition de la colonne 9 du tableau périodique, tel que le cobalt, le rhodium, l'iridium ou encore le nickel et X un élément pnictogène (colonne 15 du tableau périodique) comme le phosphore, l'arsenic ou encore l'antimoine. Leur structure complexe a été établie par Oftedal en 1928. Une représentation de cette structure est donnée sur la figure 1.13.

Non dopés, les skuttérudites binaires sont des semi-conducteurs de type p présentant des mobilités élevées et un pouvoir thermoélectrique acceptable malgré de fortes concentrations en trous. Le cas le plus frappant est celui de $RhSb_3$ qui possède une mobilité de $10\,000\text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ (soit une résistivité de $0,3 - 0,4\text{ m}\Omega.cm^{-1}$) et un pouvoir thermoélectrique de $90\text{ }\mu V.K^{-1}$ pour une concentration de trous de $3\text{ à }5.10^{19}\text{ cm}^{-3}$. Leur conductivité thermique est relativement faible pour des alliages en raison de la présence d'un grand nombre d'atomes lourds (32 atomes par maille). Pour autant, elle reste élevée (de l'ordre de $11\text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ pour $RhSb_3$) contribuant ainsi à dégrader les propriétés thermoélectriques de ce type de matériau. Notons qu'il

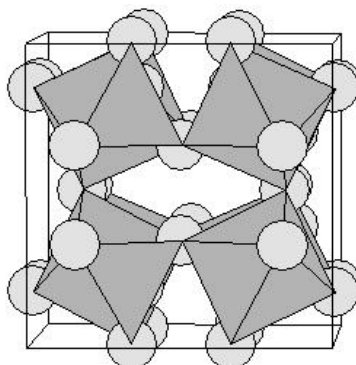


Figure 1.13 – Une représentation possible de la structure skuttéridite. La maille élémentaire comporte 32 atomes au total. Les atomes pnictogènes, X (en gris clair) forment des octaèdres au centre desquels se trouvent les atomes métalliques, M [23].

est possible d'obtenir des skuttéridites binaires de type n en substituant au choix le métal de transition par un élément de la colonne 10 (Ni, Pd, Pt) ou bien le pnictogène par un élément de la colonne 16 (Se ou Te). Il est également possible d'optimiser la concentration de trous des skuttéridites de type p par un procédé analogue. Toutefois, les meilleurs candidats atteignent difficilement des facteurs de mérite de 0,3 dans la gamme 500–800 K ce qui est insuffisant en comparaison des matériaux conventionnels tels que le PbTe (cf. figure 1.12).

Plusieurs voies ont été explorées pour réduire davantage la conductivité thermique de ces structures et ainsi augmenter le ZT . La plus prometteuse semble être le remplissage des skuttéridites binaires par des ions électropositifs, de type terre rare. Ce remplissage est rendu possible par l'espace important disponible entre les octaèdres comme l'ont montré pour la première fois Jeitschko et Braun en 1977 avec le composé $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$. En effet, les ions électropositifs insérées dans la structure sont à l'origine d'un phénomène de *rattling* (vibration incohérente de l'ion dans son espace) qui permet de diffuser davantage les phonons mais au détriment du pouvoir thermoélectrique (en raison d'une perte du caractère semi-conducteur). Néanmoins, il a été montré qu'une réduction plus importante encore de la conductivité thermique de réseau pouvait être obtenue (sans dégradation du pouvoir thermoélectrique) en effectuant un remplissage partiel [24], le caractère semi-conducteur étant conservé par des substitutions adéquates des éléments métalliques. Des facteurs de mérite supérieurs à l'unité ont ainsi été obtenus pour des skuttéridites partiellement remplies comme le $\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_{3,95}\text{Ni}_{0,05}\text{Sb}_{12}$ ($ZT = 1,25$).

Des informations plus détaillées sur les skuttéridites thermoélectriques sont dis-

ponibles dans les références 24 et 23.

1.6.2.2 Les clathrates

Le terme « clathrate » vient du latin *clatratus*, signifiant « cage ». Les clathrates comportent en effet de nombreux polyèdres complexes de 20 ou 24 atomes, à base de Si ou Ge, qui forment tout autant de cages dans lesquelles peuvent être insérés des atomes lourds tels que des alcalino-terreux (Sr, Ba) ou des terres rares (notamment Eu). Si les cages sont exclusivement constituées d'atomes de Si ou de Ge, le clathrate a un caractère métallique. L'état semi-conducteur est obtenu par substitution d'une partie des atomes de la cage par des éléments accepteurs comme le Ga. Le remplissage des cages permet, comme pour les skuttérudites, d'abaisser très fortement la conductivité thermique ce qui a permis à certains de ces matériaux, comme $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x}$ ou $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, d'atteindre des ZT supérieurs à l'unité.

1.6.2.3 Les oxydes

Les oxydes n'apparaissent pas *a priori* comme des matériaux thermoélectriques d'intérêt puisqu'ils possèdent par nature une très faible conductivité électrique. Pourtant, la découverte du Na_xCoO_2 en 1997, par des chercheurs japonais, a relancé l'attrait des thermoélectroniciens pour la famille des oxydes [25]. Le Na_xCoO_2 est un matériau p possédant en effet une conductivité électrique très élevée pour un oxyde (0,2 m Ω .cm). Ce matériau et ses dérivés présentent des performances thermoélectriques élevées, particulièrement à haute température. Ainsi, le $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, un autre matériau p, possède un facteur de mérite supérieur à l'unité vers 900 K [26]. En revanche, les matériaux équivalents de type n n'affichent pas encore de telles performances.

1.6.3 L'intérêt des semi-conducteurs dopés

Dans la recherche de matériaux thermoélectriques performants, les isolants électriques ont rapidement été écartés (du moins jusqu'en 1997 : cf. paragraphe 1.6.2.3) en raison de leur résistivité électrique rédhitoire tandis que les métaux l'ont été en raison de leur forte conductivité thermique, doublée d'un coefficient Seebeck médiocre. L'effort s'est donc naturellement porté sur les matériaux semi-conducteurs pour lesquels il est possible de trouver un compromis. Nous allons montrer qu'il existe une concentration de porteurs de charge optimale pour laquelle le facteur de mérite est maximal.

De façon générale, tous les paramètres composant le facteur de mérite (σ , λ et S) sont corrélés. Ainsi, augmenter la concentration de porteurs permet d'accroître la conductivité électrique, ce qui est souhaitable, mais contribue dans le même temps à dégrader à la fois la conductivité thermique et le coefficient Seebeck.

Considérons d'abord le cas de la conductivité thermique. La chaleur est portée par deux vecteurs principaux : les phonons, correspondant aux vibrations du réseau cristallin, et les électrons. La conductivité thermique peut ainsi être décomposée de la façon suivante :

$$\lambda = \lambda_r + \lambda_e \quad (1.31)$$

où λ_r et λ_e sont respectivement la conductivité thermique de réseau et la conductivité thermique électronique.

Or, la conductivité thermique électronique est directement reliée à la conductivité électrique, les électrons étant à la fois des vecteurs du courant électrique et de la chaleur. Ce lien s'exprime d'ailleurs à travers la loi de Wiedemann-Franz pour des solides à suffisamment basse température, c'est-à-dire pour lesquels les collisions inélastiques des électrons sur les phonons sont négligeables :

$$\lambda_e = L_0 \sigma T \quad (1.32)$$

où L_0 est le nombre de Lorentz.

Les expressions de L_0 et σ peuvent être relativement complexes [27]. Néanmoins, dans l'approximation où les électrons ne subissent pas de collisions inélastiques, L_0 est constant :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \quad (1.33)$$

où q est la charge du porteur.

Ainsi, une augmentation de σ (obtenue par exemple par une augmentation de la concentration de porteurs de charge) entraîne nécessairement une augmentation simultanée de λ_e et donc de λ .

Intéressons-nous à présent au coefficient Seebeck. Considérons le cas simple d'un semi-conducteur de type n, non dégénéré, à bande de conduction parabolique et dont la mobilité électronique, μ , varie en fonction de la puissance p de l'énergie, E :

$$\mu(E) = \mu_0 E^p \quad (1.34)$$

Il est possible d'établir la relation suivante [28, 29] :

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} + p + \frac{E_C - E_F}{k_B T} \right) \quad (1.35)$$

où E_F est l'énergie de Fermi, E_C l'énergie du bas de la bande conduction, k_B la constante de Boltzmann et e la charge élémentaire de l'électron.

Nous savons également que :

$$E_C - E_F = -k_B T \ln \frac{n}{N_C} \quad (1.36)$$

où n est le nombre d'électrons dans la bande de conduction et N_C la densité d'états effective de la bande de conduction.

Par conséquent, plus le taux de dopage s'élève, plus le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction (cf. équation 1.36) et plus le coefficient Seebeck décroît en valeur absolue (cf. équation 1.35). En résumé :

$$|S| \propto \ln \left(\frac{1}{n} \right) \quad (1.37)$$

Ce comportement se poursuit d'ailleurs au-delà du niveau de dégénérescence du semi-conducteur. En effet, dans un tel cas, le coefficient Seebeck est donné approximativement par la relation de Mott :

$$S = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E_F} \quad (1.38)$$

En conservant les hypothèses précédentes sur la parabolicité de la bande de conduction et la dépendance monomiale en énergie de la mobilité (cf. équation 1.34), l'équation précédente se réduit à [28] :

$$S = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \frac{k_B T}{E_F} \left(p + \frac{3}{2} \right) \quad (1.39)$$

Or, dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré, l'énergie de Fermi est déterminée, comme pour les métaux, par le modèle de Sommerfeld relatif à un gaz d'électrons libres et indépendants de masse m [30] :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (1.40)$$

On a donc bien une poursuite de la décroissance du coefficient Seebeck (en valeur absolue) lorsque la densité d'électrons augmente, bien que celle-ci se produise selon

une loi différente du cas non dégénéré :

$$|S| \propto n^{-2/3} \quad (1.41)$$

Notons que des relations similaires peuvent également être établies pour les semi-conducteurs de type p permettant d'aboutir à la même conclusion. Ainsi, augmenter la concentration de porteurs de charge d'un semi-conducteur donné, dégénéré ou non, contribue à dégrader son coefficient Seebeck.

En conclusion, dans un semi-conducteur, σ , λ et S sont tous corrélés *via* la concentration de porteurs de charge. Il s'agit donc de définir le niveau de dopage optimal permettant de maximiser le facteur de mérite. Pour donner un ordre d'idée, ce niveau se situe généralement entre 10^{18} et 10^{21} cm^{-3} ce qui correspond au domaine des semi-conducteurs fortement dopés voire dégénérés, ainsi qu'aux semi-métaux. La figure 1.14 résume la problématique d'optimisation du facteur de mérite en fonction de la concentration de porteurs.

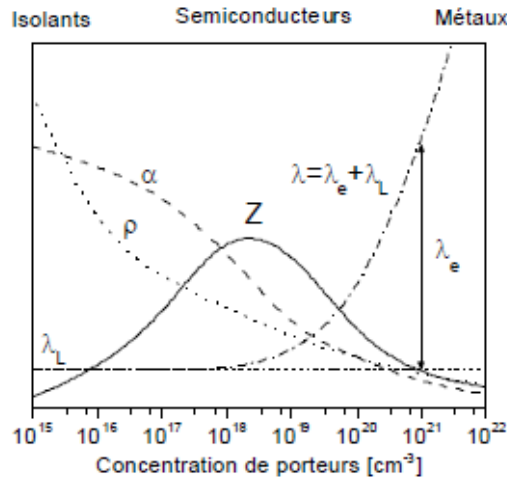


Figure 1.14 – Variation schématique, à température ambiante, de la résistivité électrique (ρ), du coefficient Seebeck (α), de la conductivité thermique de réseau (λ_L), de la conductivité thermique électronique (λ_e), de la conductivité thermique globale (λ) et du facteur de mérite (Z) en fonction de la concentration de porteurs de charge (n) [21].

1.6.4 Les matériaux nanostructurés

1.6.4.1 L'intérêt de la nanostructuration

Après avoir connu une période de stagnation depuis les années 60, la recherche en thermoélectricité a connu un nouvel essor au début des années 90, en particulier grâce aux prédictions théoriques de Hicks et Dresselhaus relatives à une très forte augmentation du facteur de puissance σS^2 grâce à des effets quantiques dans les structures de basse dimensionnalité telles que les puits quantiques [8] et les nanofils [9]. Divers travaux, principalement théoriques, sont venus appuyer ces prédictions. En outre, de nombreuses études, théoriques et expérimentales, ont permis de démontrer que la nanostructuration permettait de réduire significativement la conductivité thermique [27, 31].

L'augmentation du facteur de puissance

La nanostructuration permet en théorie une augmentation significative du facteur de puissance liée à des effets de taille quantiques. Prenons le cas des semi-conducteurs dégénérés. Nous avons indiqué que le coefficient Seebeck pouvait être approché par la relation de Mott (cf. équation 1.38).

Or, nous savons que σ s'exprime en fonction de la mobilité des porteurs μ et de leur concentration n :

$$\sigma(E) = \mu(E)n(E)e \quad (1.42)$$

Il vient alors :

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \left[\frac{1}{\mu(E_F)} \left(\frac{\partial \mu(E)}{\partial E} \right)_{E_F} + \frac{1}{n(E_F)} \left(\frac{\partial n(E)}{\partial E} \right)_{E_F} \right] \quad (1.43)$$

Cette dernière équation fait apparaître deux nouvelles stratégies pour augmenter le pouvoir thermoélectrique. La première consiste à augmenter le facteur $\left(\frac{\partial \mu}{\partial E} \right)_{E_F}$, la seconde à augmenter le facteur $\left(\frac{\partial n}{\partial E} \right)_{E_F}$.

Augmenter le facteur $\left(\frac{\partial n}{\partial E} \right)_{E_F}$ revient en fait à augmenter la dérivée en énergie de la densité d'états au niveau de Fermi, à concentration de porteurs identique. Un moyen d'y parvenir est en fait de réduire la dimensionnalité du système pour confiner les porteurs. De cette façon, il est possible de produire de brusques variations de la densité d'état à certains niveaux d'énergie discrets, variations qui seront d'autant plus fortes que la dimensionnalité du système sera faible.

Il conviendra toutefois d'adapter la structure de sorte que l'énergie de Fermi se situe, à $k_B T$ près, au niveau d'un des états discrets et non entre, sans quoi l'effet

serait l'inverse de celui attendu.

Augmenter le facteur $\left(\frac{\partial\mu}{\partial E}\right)_{E_F}$ requiert d'augmenter la dépendance en énergie de la mobilité autour de l'énergie de Fermi sans pour autant affecter la mobilité elle-même. Il s'agit donc de diffuser préférentiellement certains porteurs de charge en fonction de leur énergie, autrement dit d'opérer une filtration énergétique des porteurs. Prenons le cas simple d'un semi-conducteur dégénéré à bande parabolique et dépendance monomiale de la mobilité (cf. équation 1.34). On peut alors réécrire simplement le premier terme de l'équation 1.43 :

$$\frac{1}{\mu(E_F)} \left(\frac{\partial\mu}{\partial E}\right)_{E_F} = \frac{p}{E_F} \quad (1.44)$$

Le facteur de puissance, p , est donc directement relié au type de diffusion et est pour cette raison appelé « exposant de diffusion ». Il s'agit donc de privilégier des mécanismes de diffusion ayant un facteur p élevé. Il a été par exemple montré expérimentalement dans le cas de PbTe que ce facteur pouvait être fortement accru en présence de nanoprécipités métalliques avec pour conséquence une augmentation du coefficient Seebeck [31].

Néanmoins, certains des travaux expérimentaux montrant une augmentation du coefficient Seebeck par des effets quantiques ont été remis en cause en raison de mesures qui se sont révélées erronées, *a posteriori*. Ainsi, les prédictions initiales de Hicks et Dresselhaus ne sont pas encore à ce jour clairement vérifiées [32]. Paradoxalement, de nombreux travaux expérimentaux ont en revanche permis de démontrer l'utilité de la nanostructuration sur l'amélioration du facteur de mérite par l'intermédiaire d'une forte réduction de la conductivité thermique par rapport à celle du massif. Essayons de comprendre son origine.

La réduction de la conductivité thermique

La théorie cinétique des gaz, appliquée aux phonons, permet de définir simplement la conductivité thermique d'un matériau donné à une température donnée :

$$\lambda(T) = \frac{1}{3} C_V(T) v_g(T) \tau(T) \quad (1.45)$$

où C_V est la capacité calorifique volumique du matériau considéré, v_g la vitesse de groupe moyenne et τ le temps de relaxation moyen des phonons.

La relation 1.45 n'est en fait valable qu'à basse température où la relation de dispersion des phonons est négligeable. Néanmoins, un modèle proposé par Stoner et Marris prenant en compte cette relation de dispersion permet d'aboutir à une relation similaire à haute température [33].

En outre, à une température suffisamment élevée (typiquement supérieur à la température de Debye), C_V est constant. On peut donc considérer dans une approximation, dite du temps de relaxation, que la conductivité thermique est essentiellement gouvernée par le facteur τ [34, 35]. Ce facteur dépend des mécanismes collisionnels impliquant les phonons qui, dans les semi-conducteurs, sont les vecteurs principaux de la chaleur. On distingue classiquement plusieurs types de mécanismes de diffusion :

- un premier mécanisme est celui des collisions avec les interfaces de la structure. Ceci se produit dès lors que le libre parcours moyen des phonons est nettement supérieur aux dimensions caractéristiques de la structure, ce qui est le cas à très basse température pour des structures macroscopiques ou bien à température ambiante pour des structures nanométriques ;
- un second mécanisme est celui des collisions avec les défauts structuraux divers que l'on peut rencontrer dans un réseau cristallin ou encore les impuretés ionisées liées au dopage. Ce mécanisme dépend bien sûr de la quantité de défauts mais est généralement dominant à des températures intermédiaires pour lesquelles le libre parcours moyen est négligeable devant les dimensions de la structure mais néanmoins supérieur à l'espacement moyen entre les défauts ;
- un dernier mécanisme correspond à celui des collisions des phonons entre eux. Ce mécanisme est généralement dominant à température ambiante car le libre parcours moyen des phonons devient alors négligeable devant l'espacement moyen entre les défauts de la structure.

À chacun de ces mécanismes est associé un temps de relaxation collisionnel. En considérant ces différents mécanismes indépendants, on peut définir, selon la loi dite de Matthiessen, un temps de relaxation global comme la moyenne harmonique des temps de relaxation associés à chaque mécanisme individuel :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{bords}} + \frac{1}{\tau_{defauts}} + \frac{1}{\tau_{ph}} \quad (1.46)$$

Dans ce cadre-là, la nanostructuration crée des éléments diffusifs supplémentaires pour les phonons en faisant apparaître de multiples interfaces avec la matrice. Ce nouveau mécanisme de diffusion a pour effet de réduire davantage le temps de relaxation globale en introduisant un nouveau terme dans l'équation 1.46.

Pour opérer une nanostructuration efficace, une compréhension de la physique des interfaces est nécessaire. Un modèle simple, appelé « modèle de désaccord acoustique », va nous y aider. Ce modèle considère les réflexions spéculaires qui se produisent au niveau des interfaces entre deux milieux d'impédance acoustique différente.

L'impédance acoustique d'un matériau, Z , est définie par :

$$Z = \rho c \quad (1.47)$$

où ρ est la masse volumique du matériau et c la vitesse du son dans ce matériau.

Plus le désaccord acoustique entre le nano-objet et la matrice sera grand, plus le coefficient de réflexion des phonons sera important. Précisons que ce modèle ne suffit absolument pas à décrire tous les phénomènes qui peuvent se produire aux interfaces mais nous pouvons néanmoins retenir que le nano-objet devrait avoir une différence de masse volumique la plus grande possible avec la matrice afin de réfléchir les phonons le mieux possible. Par ailleurs, l'espacement entre les nano-objets devrait être choisi du même ordre de grandeur, voire inférieur au libre parcours moyen des phonons dans la matrice (sans quoi ils n'auraient que peu d'effet sur le transport thermique) mais dans le même temps, très supérieur au libre parcours moyen des électrons dans la matrice (afin de ne pas altérer le transport électrique). Enfin, ces nano-objets devraient être parfaitement intégrés dans le réseau cristallin pour ne pas créer de défauts susceptibles de perturber le transport électronique. Un exemple concret illustrant l'effet de la nanostructuration dans le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sera donné au paragraphe 1.7.3.

1.6.4.2 Quelques cas concrets...

Les super-réseaux

Les super-réseaux détiennent actuellement le record du monde en terme de performance à température ambiante avec un facteur de mérite mesuré à 2,4 pour des super-réseaux Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 de type p [10]. Cette valeur est deux fois et demie supérieure à celle du Bi_2Te_3 massif ce qui est considérable. Cette augmentation est principalement due à une réduction drastique de la conductivité thermique, celle-ci atteignant une valeur minimale de $0,22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour une période de 5 nm, ce qui est 2,2 fois inférieur à la conductivité thermique du massif.

Les super-réseaux de boîtes quantiques

Les super-réseaux de boîtes quantiques semblent également promis à un bel avenir. Des valeurs de ZT comprises entre 1,3 et 1,6 ont en effet été rapportées pour des super-réseaux de type n de boîtes quantiques de $\text{Pb}_{0,98}\text{Se}_{0,02}$ dans une matrice PbTe [11]. Ces valeurs considérables (en comparaison de l'alliage PbTe) sont attribuées par les auteurs à différents facteurs, notamment à une forte réduction de la conductivité thermique due à la densité d'éléments diffusifs que représentent d'un côté les boîtes quantiques de PbSe et d'un autre côté les multiples interfaces entre la matrice et les couches de mouillage des boîtes. Par ailleurs, une très nette augmentation (75

%) du coefficient Seebeck au regard de l'alliage a été obtenue. Les auteurs l'avaient attribuée d'une part à une sur-stœchiométrie en Te dans la matrice et d'autre part à un effet de confinement des électrons dans les boîtes [36]. Il semble néanmoins que celle-ci soit en réalité due à une erreur de mesure sur la concentration de porteurs [32].

Les nanofils

Un article récent paru dans *Nature* en 2008 [12] a fait état d'une réduction spectaculaire de la conductivité thermique dans des nanofils de silicium dopés couplée à un pic de coefficient Seebeck à cette température. Ce double effet a permis d'obtenir un facteur de mérite de 1 à 200 K ce qui est cent fois supérieur à celui du massif. Ce pic de coefficient Seebeck ne peut être expliqué si l'on considère simplement la relation de Mott (cf. équation 1.38). En réalité, ce pic semble lié à un effet d'entraînement de phonons. En effet, à basse température (typiquement inférieure à la température de Debye), les collisions phonons-électrons sont prédominantes. Ainsi, les phonons ont tendance à « entraîner » les électrons avec eux du côté chaud vers le côté froid ce qui a pour effet d'amplifier le coefficient Seebeck. En ce qui concerne la réduction drastique de la conductivité thermique, celle-ci est expliquée, non pas par une diffusion des phonons sur les flancs du nanofil mais principalement par une réduction de la vitesse de groupe des phonons acoustiques transverses de grandes longueurs d'onde par confinement quantique. L'existence même de l'effet d'entraînement de phonons que nous avons évoqué à l'instant démontre, d'après les auteurs, qu'il n'y a pas de diffusion des phonons aux frontières car celle-ci supposerait une limitation du libre parcours moyen des phonons rendant impossible cet effet d'entraînement.

Un autre article paru au même moment [13] a également mentionné une division par cent de la conductivité thermique pour des nanofils de silicium rugueux de 50 nm de diamètre synthétisés électrochimiquement. De façon plus générale, les auteurs ont observé une diminution de la conductivité thermique associée à une réduction du diamètre des nanofils laissant penser que cette diminution est due à une diffusion des phonons sur les bords du nanofils dont le diamètre est inférieur à leur libre parcours moyen. Un comportement similaire avait d'ailleurs déjà été observé dans le passé pour des nanofils lisses et une justification identique avait été donnée [37]. Néanmoins, dans le cas des nanofils lisses, on n'observe pas de réduction aussi importante de la conductivité thermique. L'explication avancée par Hochbaum *et al.* suggère un effet diffusif accru en raison de la rugosité des nanofils mais ceci n'explique pas une telle réduction comme le reconnaissent les auteurs eux-mêmes.

1.7 Le choix des super-réseaux de boîtes quantiques à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Nous avons montré qu'il existait une grande variété de matériaux thermoélectriques et en avons donné un aperçu. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement aux super-réseaux de boîtes quantiques à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Nous allons tâcher, dans la suite, de justifier ce choix.

1.7.1 Intérêt particulier des couches minces

Les super-réseaux de boîtes quantiques font partie de la famille des films minces. Ces derniers correspondent à des épaisseurs très faibles de matériaux, comprises entre quelques monocouches atomiques et quelques micromètres, déposées sur des substrats généralement de nature différente et d'épaisseur beaucoup plus importante (quelques centaines de micromètres). En raison de cette architecture particulière, les couches minces sont destinées à des applications spécifiques, très différentes de celles auxquelles se destinent les matériaux thermoélectriques massifs. Prenons l'exemple d'un dispositif thermoélectrique à base d'une couche mince dans une géométrie verticale (cf. figure 3.1). La faible épaisseur des éléments du dispositif ainsi créé ne permet pas, dans le cas général, de maintenir des écarts de température élevés et donc, d'engendrer beaucoup de puissance, quand bien même le matériau thermoélectrique à la base du dispositif serait d'excellente qualité [20]. Par ailleurs, la solution consistant à augmenter la densité surfacique de thermoéléments n'en est pas réellement une, comme nous avons déjà eu l'occasion de le souligner au paragraphe 1.5.4.2. Pour des applications « haute puissance », les matériaux massifs sont donc à privilégier. En revanche, les modules thermoélectriques en couches minces sont particulièrement adaptés dans le domaine de la micro-génération de puissance pour de faibles écarts de température (de l'ordre de quelques K) dans des espaces de dimensions réduites. La densité de puissance fournie dépend de la qualité du matériau thermoélectrique, des contacts électriques, de l'échangeur thermique et du dimensionnement du système dans son ensemble mais est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ [38]. Ces générateurs miniaturisés peuvent servir par exemple à alimenter des réseaux de capteurs sans fils, éventuellement en complémentarité avec des micro-batteries si la puissance fournie est insuffisante. Il est également possible d'envisager des applications de réfrigération thermoélectrique localisée dans des composants micro-électroniques. La gestion de la chaleur est en effet de plus en plus problématique dans les circuits intégrés en raison de la réduction des dimensions [39, 40]. Des points chauds ($> 100\text{ }^\circ\text{C}$) peuvent apparaître à certains endroits de la puce, accélérant les processus d'électro-

migration et provoquant des défaillances plus rapides du système. Shakouri a montré que des dispositifs thermoélectriques, basés sur un matériau de ZT égal à 0,5, pouvaient par exemple fournir un refroidissement maximal de 20 à 30 °C sur des points chauds (1000 W.cm^{-2}) de quelques dizaines de micromètres de diamètre [41]. Plus récemment, Chowdhury *et al.* ont pu démontrer expérimentalement un refroidissement ciblé de 15 °C sur une région dégageant un flux de chaleur de 1300 W.cm^{-2} à partir d'un dispositif thermoélectrique à base de Bi_2Te_3 en super-réseau [42]. À défaut de pouvoir refroidir les points chauds, il peut être intéressant de connaître localement la température afin de mieux dimensionner le système dans son ensemble. Dans cette optique, des dispositifs thermoélectriques à base de couches minces peuvent servir de capteurs de flux thermique. L'avantage principal de ce type de capteurs est qu'il s'agit par nature de composants passifs, ne consommant pas de ressources supplémentaires. De plus, l'intégration d'une densité de jonctions élevée, rendue possible par les technologies de la micro-électronique, permet d'obtenir une bonne sensibilité en tension pour de faibles variations de température, quoique inférieure à celle obtenue pour des composants actifs [43]. Enfin, les couches minces présentent l'avantage bien particulier de pouvoir se comporter comme des systèmes modèles. Les techniques d'épitaxie permettent en effet d'élaborer des matériaux sans défauts, pouvant servir à valider expérimentalement des concepts théoriques plus facilement qu'il n'est possible de le faire avec des matériaux massifs, par nature imparfaits.

1.7.2 Le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: un matériau de choix

Le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ suscite beaucoup d'intérêt en microélectronique depuis 1954 où certains travaux relatifs à sa structure de bande ont été publiés [44, 45, 46]. En effet, la possibilité de moduler aisément la structure de bande du silicium en fonction de la teneur en germanium confère au $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ des propriétés électriques et optiques bien supérieures au silicium. Ces propriétés intéressantes ont été exploitées, notamment dans des transistors bipolaires à hétérojonction (HBT) et des transistors CMOS à Si contraint, en dépit du coût élevé que représente le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ par rapport au silicium [47].

Mais le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ a également suscité beaucoup d'intérêt en thermoélectricité dès 1954 avec la démonstration par Abram Ioffe d'une réduction significative de la conductivité thermique du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ par rapport à ses composantes élémentaires, Si et Ge, faisant de ce matériau un candidat potentiel intégrable dans un générateur thermoélectrique. La figure 1.15 montre une mesure de la résistivité thermique en fonction de la composition en Si dans $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ et du dopage.

La nette augmentation de la résistivité thermique de la solution solide Si-Ge est

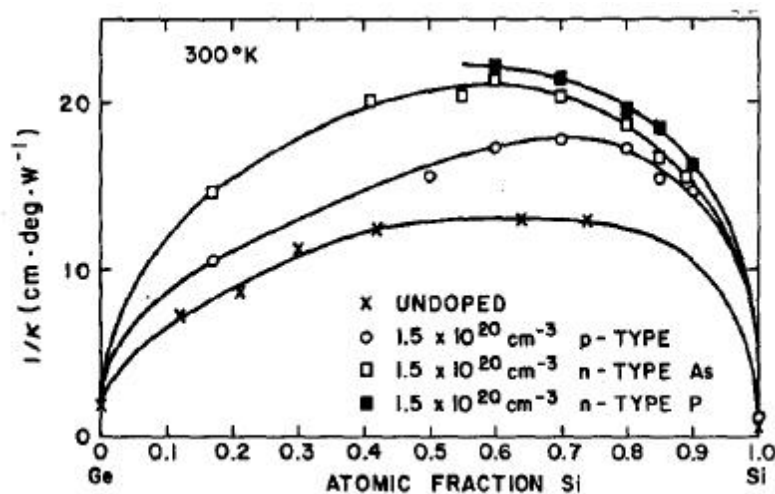


Figure 1.15 – Evolution de la résistivité thermique en fonction de la stœchiométrie pour différents types de dopage [48].

bien décrite par l'approche d'Abeles [49] qui considère les atomes de Ge comme des impuretés faisant partie d'un milieu effectif moyen $Si_{1-x}Ge_x$. Il aboutit à l'expression suivante pour le temps de relaxation des phonons :

$$\tau_d^{-1} = x(1-x)A\omega^4 \quad (1.48)$$

avec :

$$A = \left(\frac{M_{Ge} - M_{Si}}{(1-x)M_{Si} + xM_{Ge}} \right)^2 \frac{\delta^3}{4\pi c_{SiGe}^3} \quad (1.49)$$

où M_{Si} et M_{Ge} sont respectivement les masses atomiques de Si et Ge, δ^3 le volume par atome dans le réseau et enfin c_{SiGe} est la vitesse du son dans $Si_{1-x}Ge_x$.

Les « impuretés » de Ge opèrent donc une diffusion de type Rayleigh qui affectent essentiellement les phonons de faible longueur d'onde. C'est cette diffusion supplémentaire qui explique la réduction de la conductivité thermique de la solution solide par rapport à ses composants élémentaires (cf. figure 1.16).

Notons par ailleurs qu'à une stœchiométrie donnée, on observe une augmentation de la résistivité thermique pour les échantillons dopés par rapport aux échantillons non dopés. Celle-ci est due à une diffusion supplémentaire des phonons par les impuretés ionisées et les porteurs de charge.

Slack et Hussain ont effectué une étude théorique complète des propriétés électriques, thermiques et thermoélectriques de $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ en fonction de la température et du taux de dopage [51]. Cette étude qui s'appuie sur les travaux expérimentaux

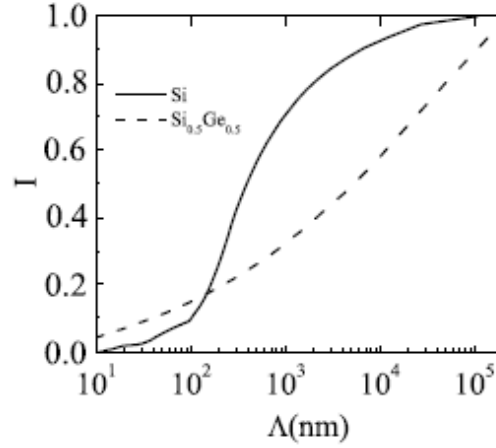


Figure 1.16 – Contribution relative I des phonons à la conductivité thermique en fonction de leur libre parcours moyen pour Si et $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$, à température ambiante [50].

de divers auteurs tels que Dismukes *et al.* établit qu'un rendement maximum, de l'ordre de 23 % peut être obtenu à 1200 K et pour un très fort dopage de 10^{21} cm^{-3} [48]. Le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est donc particulièrement adapté pour des applications à très haute température comme nous l'avons déjà mentionné, comme dans le cas des GTR (cf. paragraphe 1.4).

Néanmoins, il présente également un intérêt à température ambiante en dépit d'un facteur de mérite dix fois inférieur au Bi_2Te_3 ($ZT_{\text{SiGe}} \approx 0,1$ à 300 K). En effet, le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ possède certains avantages tels que sa non toxicité ainsi que sa compatibilité avec les techniques issues de la micro-électronique. Le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est donc potentiellement intéressant pour des applications de réfrigération thermoélectrique. Cela étant, pour être rentable économiquement, il reste absolument indispensable d'augmenter son facteur de mérite. Pour ce faire, une voie privilégiée consiste, comme nous l'avons déjà évoquée, à utiliser la nanostructuration.

1.7.3 Conséquences de la structure en super-réseau de boîtes quantiques

Nous avons montré précédemment que le désordre atomique obtenu dans la solution solide $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ permettait de diffuser efficacement les phonons de faibles longueurs d'onde. De ce fait, la contribution au transport thermique des phonons de grandes longueurs d'onde qui était négligeable dans le cas de Si devient très significative dans le cas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Dans ce contexte, la nanostructuration du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

par des boîtes quantiques de Ge devient intéressante car elle va nous permettre de diffuser davantage ces phonons comme nous allons le montrer. En première approximation, nous considérerons les boîtes quantiques comme des sphères de volume V . À basse fréquence, la section efficace de diffusion d'une sphère dans un milieu de masse volumique différente est proportionnelle au carré de sa masse supplémentaire (cf. paragraphe 6.2 de la référence 52). Pour une boîte quantique comprenant N atomes de Ge de volume v , il vient donc :

$$\sigma_1 \propto (\rho_{Ge} - \rho_{Si})^2 (Nv)^2 \quad (1.50)$$

En revanche, pris séparément, ces N atomes de Ge ont une section efficace N fois supérieure à la section efficace d'un atome de Ge :

$$\sigma_2 \propto N(\rho_{Ge} - \rho_{Si})^2 v^2 \quad (1.51)$$

En égalant les équations 1.50 et 1.51, il vient immédiatement :

$$\sigma_1 = N\sigma_2 \quad (1.52)$$

Cette dernière équation illustre bien le fait qu'agréger les atomes de Ge dans des boîtes a beaucoup plus d'effet sur les phonons de grandes longueurs d'onde que d'augmenter la teneur en Ge dans la solution solide. En revanche, on peut montrer avec un raisonnement analogue à haute fréquence, que les « impuretés » de Ge diffusent les phonons de faible longueur d'onde plus efficacement que ne le feraient des boîtes quantiques de Ge. Pour obtenir la plus basse conductivité thermique possible, il conviendra donc d'avoir des boîtes quantiques de Ge dans une matrice de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ et non dans une matrice de Si. La figure 1.17 présente des résultats quantitatifs obtenus à partir de calculs plus approfondis, prenant en compte divers mécanismes de diffusion et réalisés dans une approximation de temps de relaxation dépendant en fréquence [53].

Nous pouvons tirer plusieurs conclusions de cette figure qui découlent de ce que nous avons indiqué, à savoir que la conductivité thermique du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est principalement régie par les phonons de grandes longueurs d'onde tandis que celle du Si est principalement régie par les phonons de faibles longueurs d'onde :

- quelque soit la taille des boîtes considérées, le matériau à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ présente toujours une plus faible conductivité thermique que le matériau à base de Si. Notons qu'une valeur minimale de $0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est atteinte dans le cas du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ce qui est huit fois inférieur à la valeur du massif ;
- dans le cas du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, il existe un effet prononcé des boîtes quantiques sur la conductivité thermique y compris pour des tailles de boîtes supérieures à 100

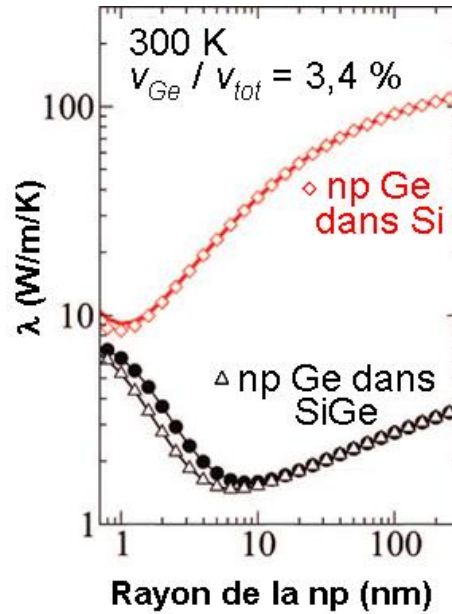


Figure 1.17 – Conductivité thermique, à 300 K, de nanocomposites dans une matrice de $Si_{1-x}Ge_x$ pour une fraction volumique de nanoparticules (np) de Ge dans $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ de 3,4 % (les ronds pleins correspondent au cas non étudié ici de nanocristaux de $NiSi_2$ dans une matrice $Si_{0,5}Ge_{0,5}$) [53, 54].

nm. Ceci offre une grande flexibilité à la réalisation pratique de ces boîtes dans la mesure où il n'est pas nécessaire d'avoir des tailles de boîtes minuscules, ni d'avoir une parfaite homogénéité en taille. En comparaison, le cas de Si n'offre aucunement cette flexibilité ;

- le dopage n'ayant pas été pris en compte, on peut s'attendre à des conductivités thermiques encore plus basses.

Précisons qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une forte concentration de boîtes quantiques dans la matrice pour affecter sensiblement la conductivité thermique. La preuve en est que les calculs présentés ont été effectués pour une fraction volumique de boîtes dans la matrice de 3,4 % ce qui correspond par exemple à un espacement moyen de 1 μm pour des boîtes de 200 nm de diamètre (en considérant un réseau cubique). Ceci est lié au fait que le libre parcours moyen des phonons varie avec la puissance quatrième de la longueur d'onde. Ainsi, la plupart des phonons de grandes longueurs d'onde ont des libres parcours moyens très supérieurs à la distance entre les boîtes quand bien même celle-ci serait de l'ordre du micromètre. Bien sûr, augmenter la concentration de boîtes dans la matrice permettrait de réduire davantage

la conductivité thermique mais ceci se ferait alors aux dépens de la mobilité électronique. En effet, le libre parcours moyen des électrons étant de quelques nanomètres, il est souhaitable d'avoir un espacement entre les boîtes au moins supérieur à la dizaine de nanomètres afin de ne pas perturber la conductivité électrique.

Notons enfin que des résultats semblables ont été obtenus pour des matériaux de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanoporeux [50].

1.8 Conclusion

Dans la quête de matériaux thermoélectriques performants, nous avons pu constater que les nanomatériaux, en raison de leur capacité à découpler les transports électronique et thermique, faisaient partie des candidats à fort potentiel. Rappelons à ce propos que le record actuel en terme de facteur de mérite (à température ambiante) est jusqu'à présent détenu par une nanostructure à base de Bi_2Te_3 . Dans ce contexte, l'ambition des super-réseaux de boîtes quantiques à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ n'est pas de dépasser ce record, ni même de l'approcher, mais d'augmenter suffisamment le facteur de mérite du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ afin d'offrir une alternative viable pour des applications spécifiques telles que le refroidissement localisé de composants micro-électroniques. Nous avons pu voir que cette ambition était réalisable en théorie. Reste à savoir ce qu'il en est expérimentalement. Dans cette optique, une première étape consiste à essayer d'élaborer ces nouveaux matériaux. C'est précisément l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 2

Élaboration de nanostructures thermoélectriques à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

L'apprentissage, c'est l'expérience. Tout le reste n'est simplement que de l'information.

Albert Einstein

Dans ce chapitre, nous évoquons d'abord les concepts généraux relatifs à la croissance de films minces avant de nous pencher sur la croissance en épitaxie dans les systèmes Si-Ge. Nous verrons que celle-ci donne lieu, selon les cas de figure, à la formation de films bidimensionnels ou d'îlots tridimensionnels, tenant lieu de boîtes quantiques. Nous donnons ensuite un aperçu rapide des techniques de dépôt de couches minces existantes et justifions le choix d'un système de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Nous décrivons ensuite les mécanismes physiques et chimiques mis en jeu dans ce type de technique et évoquons les différentes sortes de nanostructures qu'il est possible d'élaborer, notamment à partir de cette technique. Nous consacrons enfin une partie importante à la réalisation, proprement dite, de super-réseaux de boîtes quantiques à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de différentes natures. Deux voies ont été choisies : une voie monocristalline, assez classique, et une voie polycristalline qui, elle, ne l'est pas du tout. Après avoir décrit brièvement l'équipement CVD, de type industriel, que nous avons utilisé pour faire croître ces différentes structures, nous évoquerons et justifierons les conditions expérimentales choisies. Les super-réseaux de boîtes quantiques obtenus sont discutés à partir de diverses analyses topographiques (AFM), structurales (MEB et MET) et chimiques (SIMS). Leur comportement thermique, notamment vis-à-vis de la nanostructuration et de la teneur moyenne en Ge, est également commenté. Par ailleurs, concernant, les structures monocristallines, une étude de l'empilement est également présentée, ainsi que des résultats de caractérisation thermique (mesures 3ω et de thermoréfectance pompe-sonde).

2.1 Introduction

Le chapitre précédent nous a permis d'expliquer le fort intérêt que pouvait présenter une nanostructuration adéquate du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en super-réseaux de boîtes quantiques sur le plan des performances thermoélectriques. Le premier objectif est donc d'être capable d'élaborer ce type de structures. Quelques réalisations similaires existent déjà dans la littérature car ce type de matériau présente depuis longtemps un intérêt, notamment pour des applications opto-électroniques. Il s'agissait généralement de super-réseaux de boîtes quantiques de Ge dans une matrice de Si. Notre objectif diffère néanmoins quelque peu puisqu'il s'agit dans notre cas de faire croître des super-réseaux de boîtes quantiques de Ge dans une matrice de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ fortement dopée p d'une part, et dans une matrice de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ fortement dopée n d'autre part. Or, ces différences peuvent avoir une certaine influence comme nous le constaterons. Notons qu'une difficulté supplémentaire tient au fait que nous avons fait le choix d'un bâti de CVD de type industriel dont la vocation n'est pas *a priori* de réaliser ce type de structures. Nous justifierons ce choix, présenterons les résultats obtenus et proposerons des voies d'amélioration.

2.2 Aspects fondamentaux de la croissance

2.2.1 Généralités sur la nucléation et la croissance

La croissance d'un film mince commence toujours par une phase de nucléation. Nous pouvons schématiser cette phase de la façon suivante : les espèces réactives s'adsorbent à la surface du substrat et y diffusent jusqu'à rencontrer un site de nucléation, tel qu'une marche atomique, un îlot de croissance ou encore un atome d'impureté. La figure 2.1 donne d'autres exemples de processus élémentaires pouvant se produire dans les premiers stades de la croissance.

Cette nucléation, et la croissance qui s'ensuit, sont fonction de nombreux paramètres tels que la température, la pression ainsi que les énergies de surface et d'interface entre le film déposé et le substrat sous-jacent. En faisant varier ces paramètres, différents modes de croissance, donnant naissance à des films sous forme amorphe (pas d'ordre atomique, ni à grande, ni à courte échelle) ou cristalline (monocristalline ou polycristalline), sont obtenus [56, 57]. Pour prédire grossièrement si une croissance va aboutir à l'une ou l'autre de ces formes, il faut comparer la vitesse d'adsorption des espèces réactives et leur vitesse de diffusion à la surface. En effet, si la vitesse de diffusion est très faible par rapport à la vitesse d'adsorption, les espèces réactives n'ont pas le temps de trouver un site de nucléation disponible, tel qu'une marche ato-

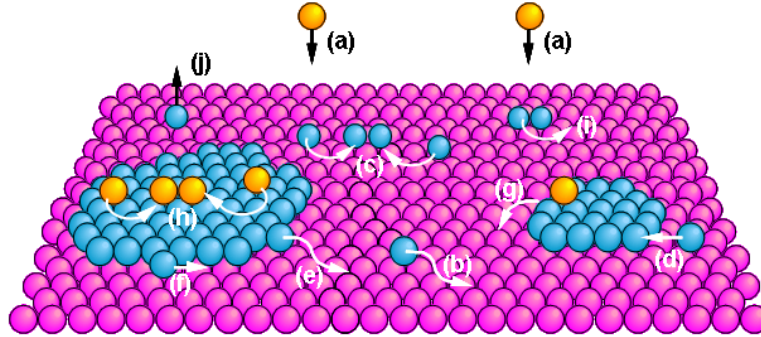


Figure 2.1 – Exemples de processus élémentaires se produisant au démarrage d’une croissance [55] : (a) adsorption ; (b) diffusion ; (c) nucléation d’un îlot ; (d) attachement d’un îlot ; (e) détachement d’un îlot ; (f) diffusion à un bord de marche ; (g) migration ; (h) nucléation d’un îlot sur un autre ; (i) diffusion d’un dimère ; (j) désorption. Un autre processus important n’est pas représenté sur ce schéma : l’interdiffusion. Elle correspond à la permutation entre deux atomes situés dans deux couches différentes (par exemple, entre un atome de la couche déposée et un atome du substrat).

mique, un îlot de croissance ou encore une autre espèce réactive. Pendant ce temps, les espèces continuent d’affluer, les couches s’empilent dans un désordre statistique et une structure amorphe est obtenue. À l’inverse, si la vitesse de diffusion de surface est très grande devant celle de l’adsorption, les espèces réactives adsorbées à la surface du substrat ont le temps de trouver des sites de nucléation disponibles ce qui donne lieu à une croissance plus ordonnée, voire parfaitement monocristalline. Notons toutefois que la formation d’un monocristal doit satisfaire à quelques exigences supplémentaires : le substrat doit être lui-même monocristallin et en accord de maille avec le matériau à déposer (bien qu’un léger désaccord de maille puisse être toléré avec le risque qu’apparaissent des défauts cristallins). Par ailleurs, il doit être parfaitement propre pour ne pas créer de sites parasites de nucléation qui viendraient perturber la mise en ordre des espèces lors de la croissance. Si toutes ces conditions sont respectées, la croissance est dite épitaxiale. Le terme « épitaxie » vient du grec ἐπί (*épi*), « sur », et τάξις (*taxis*), « arrangement ». En effet, lors d’une croissance en épitaxie, les espèces du film en cours de dépôt s’arrangent en épousant le réseau cristallographique du substrat.

Néanmoins, cet arrangement peut se produire de différentes façons qui dépendent de l’énergie d’interface entre le substrat et le film déposé, de l’énergie de surface du substrat, de celle du film déposé et éventuellement de l’énergie élastique résultant des

contraintes mécaniques induites par le substrat sur le film déposé. En fonction de l'importance de ces différents paramètres, différents modes de croissance sont obtenus. Le mode Frank-Van der Merve correspond à une croissance bidimensionnelle au cours de laquelle le dépôt se fait monocouche atomique par monocouche atomique. Autrement dit, le film déposé mouille sur le substrat. C'est typiquement ce qui se produit dans le cas de l'homoépitaxie. Le mode Volmer-Weber correspond quant à lui à une croissance dans laquelle des îlots tridimensionnels sont formés. Dans ce cas, la balance des énergies de surface et d'interface est défavorable à la formation d'une pleine couche. Autrement dit, le film déposé démoille sur le substrat. Le mode Stranski-Krastanov est un mode mixte des deux premiers. En effet, comme pour le mode Frank-Van der Merve, la compétition entre les énergies de surface et d'interface favorise une croissance monocouche par monocouche. C'est d'ailleurs ce qui se produit dans un premier temps : il se forme une couche, dite de mouillage. Pourtant, au-delà de quelques monocouches, ce mode donne lieu à la formation d'îlots qui est due cette fois-ci à une relaxation de l'énergie élastique emmagasinée. Ceci se produit typiquement lorsque le paramètre de maille du matériau déposé diffère sensiblement de celui du substrat.

2.2.2 Exemples relatifs au $Si_{1-x}Ge_x$

2.2.2.1 Le cas de Si / Si (001)

Le cas de Si sur Si(001) est le plus simple à appréhender, le matériau déposé étant de même nature que le substrat : il s'agit de l'homoépitaxie. Par conséquent, si la température et la pression sont à des niveaux convenables pour permettre l'épitaxie, un film monocristallin parfait, c'est-à-dire ne comportant pas le moindre défaut cristallin, pourra être obtenu.

2.2.2.2 Le cas de Ge / Si (001)

Comme nous l'avons mentionné, le dépôt en épitaxie de Ge sur Si(001) suit le mode Stranski-Krastanov. Le bilan des énergies de surface et d'interface est le suivant :

$$\gamma_{Ge} + \gamma_{Ge-Si} < \gamma_{Si} \quad (2.1)$$

où γ_{Si} et γ_{Ge} sont respectivement les énergies de surface du silicium et du germanium et γ_{Ge-Si} , l'énergie d'interface entre Ge et Si.

Cette inéquation rend compte du fait qu'il est *a priori* plus favorable de former une couche complète de Ge que des îlots de Ge. Néanmoins, le germanium, bien qu'ayant une structure cristallographique identique au silicium, de type « diamant » (cf. figure

2.2), possède un désaccord de maille $\frac{\Delta a}{a}$ avec le silicium d'environ 4 % ($a_{Si} = 5,431 \text{ \AA}$ et $a_{Ge} = 5,646 \text{ \AA}$) :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{Ge} - a_{Si}}{a_{Si}} \quad (2.2)$$

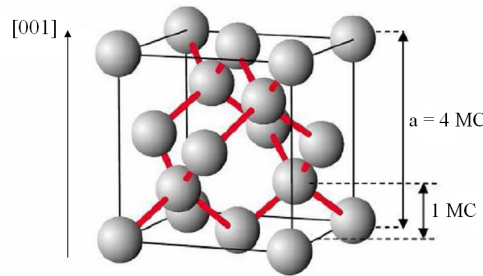


Figure 2.2 – Maille élémentaire du silicium ou du germanium. Le paramètre de maille, a , et l'épaisseur d'une monocouche (dans la direction $[001]$), MC , sont représentés sur l'image [58].

Ce désaccord de maille va en fait venir perturber le système par une augmentation de l'énergie élastique au cours de la croissance. Décrivons brièvement les premiers stades de la croissance de Ge / Si (001) [59, 60, 61]. Il se forme d'abord une couche de mouillage bidimensionnelle, allongée dans la direction de croissance, sur environ trois à cinq monocouches, selon les conditions expérimentales. Précisons qu'une monocouche de Ge (dans la direction de croissance $[001]$) correspond à une épaisseur $a_{Ge}/4 = 0,141 \text{ nm}$. Au-delà, l'énergie élastique emmagasinée est telle que le système est obligé de former des îlots afin de relaxer (élastiquement) les contraintes, et ce, en dépit de l'augmentation d'énergie de surface induite. Plusieurs types d'îlots font leur apparition au fur et à mesure de la croissance : il se forme en premier lieu des îlots non facettés correspondant à une ondulation de la couche de Ge en compression, puis des pyramides, comportant quatre facettes $\{105\}$ apparaissent. Pour des films déposés plus épais, il se forme des dômes aux facettes plus nombreuses et plus raides. Enfin, ces dômes deviennent des superdômes, de taille plus importante, et traversés par des dislocations (car à ce stade, la relaxation élastique ne suffit plus). La figure 2.3 schématise cette succession d'événements.

2.2.2.3 Le cas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ / Si (001)

Le silicium et le germanium sont totalement miscibles quelques soit leurs proportions respectives comme l'illustre le diagramme de phase représenté sur la figure

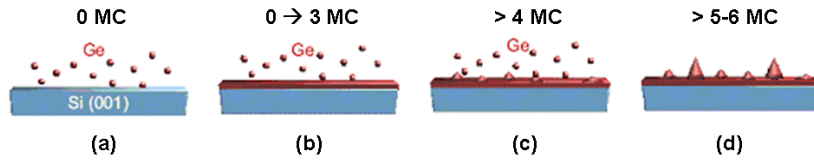


Figure 2.3 – Représentation schématique de la croissance de Ge sur Si (001) : (a) les atomes de Ge viennent s'adsorber à la surface du substrat Si (001); (b) une couche de mouillage bi-dimensionnelle est formée sur quelques monocouches; (c) des îlots pyramidaux apparaissent ensuite pour relaxer les contraintes accumulées; (d) d'autres types d'îlots, plus volumineux, tels que des dômes ou des superdômes apparaissent à leur tour. Le nombre de monocouches nécessaire à la réalisation de chacune de ces étapes peut varier en fonction des conditions expérimentales. Les valeurs indiquées sur la figure sont uniquement données à titre indicatif.

2.4. Ils forment donc une solution solide homogène à une température inférieure au *solidus*. Cette température de transition décroît avec l'augmentation de la teneur en germanium. Pour une proportion atomique de Ge de 10 %, elle se situe autour de 1350 °C ce qui est très proche de la température de fusion du silicium pur (1414 °C).

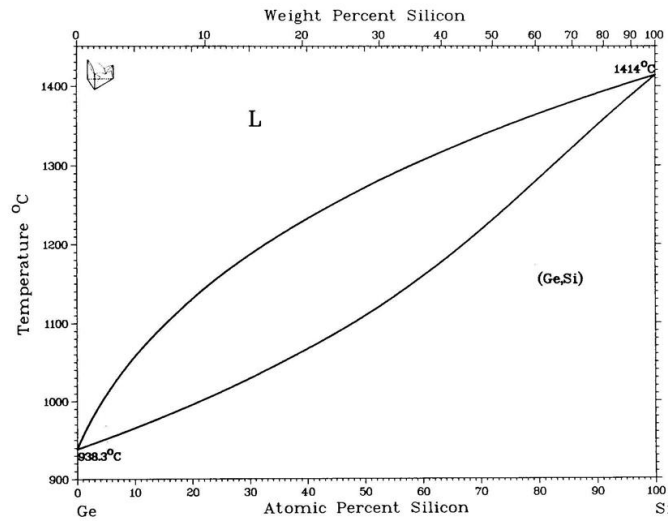


Figure 2.4 – Diagramme de phase binaire Ge-Si [62].

De la même façon que Si et Ge, la solution solide $Si_{1-x}Ge_x$ possède une structure « diamant » dont le paramètre de maille, $a_{Si_{1-x}Ge_x}$, est donné par la loi de Vegard :

$$a_{Si_{1-x}Ge_x} = a_{Si} + x(a_{Ge} - a_{Si}) \quad (2.3)$$

Le comportement de la croissance de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur Si (001) dépend de la proportion de germanium. Deux régimes sont classiquement observés. Pour de hautes teneurs en germanium, la situation est assez proche du cas de Ge sur Si (001) : une couche de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en compression se forme d'abord puis le film se relaxe élastiquement ce qui se traduit par une ondulation de la surface de la couche voire par la formation d'îlots. Enfin, le film se relaxe plastiquement à partir d'une épaisseur critique *via* la formation de dislocations. Pour de faibles teneurs en germanium, la situation est similaire à ceci près que le film ne traverse pas de période de relaxation élastique. Autrement dit, la croissance tend vers le cas de l'homoépitaxie mais s'accompagne d'une arrivée subite de dislocations au-delà d'une épaisseur critique qui sera d'autant plus grande que la teneur en germanium sera faible (cf. figure 2.5).

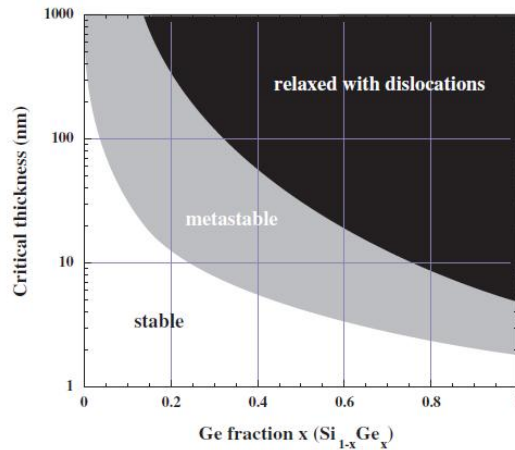


Figure 2.5 – Épaisseur critique de relaxation plastique en fonction du pourcentage de Ge [47]. La zone grisée correspond à une zone de métastabilité dans laquelle la présence ou l'absence de dislocations dépend des conditions expérimentales. Dans la pratique, l'épaisseur critique se situera d'autant plus proche de la limite supérieure de cette zone que la température de croissance sera basse.

Notons que la proportion de germanium critique délimitant les deux régimes est d'environ 30–40 % pour des températures de croissance de 500 à 700 °C [63, 64]. Cette limite peut toutefois varier en fonction des conditions expérimentales, et notamment du bâti de dépôt. Grimm *et al.* n'ont par exemple pas observé de relaxation élastique sur des films obtenus en RP-CVD à 525 °C, en dépit de proportions en Ge supérieures à 40 % [65].

2.3 Mise en œuvre de la croissance de nanostructures à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

2.3.1 Le choix d'un système de croissance CVD

Il existe de nombreuses techniques de dépôt permettant d'obtenir des films minces et par extension des nanomatériaux, qui sont généralement regroupées dans deux catégories : le dépôt en phase vapeur et le dépôt en phase liquide. Le premier groupe inclut les techniques physiques (PVD) pour lesquelles le film est formé par condensation de molécules ou d'atomes obtenus soit par évaporation, soit par pulvérisation ionique, et les techniques chimiques (CVD) pour lesquelles le film est formé par réaction chimique à la surface de précurseurs gazeux. Le second groupe réunit diverses techniques telles que le dépôt électrochimique, le dépôt en bain chimique (CBD : *Chemical Bath Deposition*), les films de Langmuir-Blodgett ou encore les monocouches auto-assemblées (SAMs : *Self-Assembled Monolayers*). Parmi toutes les techniques existantes, seules quelques-unes se montrent particulièrement adaptées à la réalisation de nanostructures à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Il s'agit d'une part des techniques CVD et d'autre part des techniques d'épitaxie par jets moléculaires (EJM). L'EJM fait partie de la famille des techniques PVD : dans une enceinte en inox soumise à un vide extrême de l'ordre de $10^{-9} - 10^{-11}$ mbar ($10^{-7} - 10^{-9}$ Pa), appelée ultra-vide, des jets d'atomes provenant de l'évaporation de sources solides chauffées à haute température viennent se déposer sur un substrat placé en face des sources. Si elle se distingue des autres techniques PVD, c'est en raison du contrôle précis qu'elle procure lors de la croissance permettant d'obtenir des couches d'excellente qualité. Ses caractéristiques principales sont les suivantes : un environnement ultra-propre, une vitesse de croissance faible, un contrôle indépendant de plusieurs sources, un suivi *in situ* en temps réel de la croissance par diverses techniques d'analyse telles que la diffraction d'électrons de haute énergie en réflexion (RHEED : *Reflection High Energy Electron Diffraction*), la spectrométrie photoélectronique par rayons X (XPS : *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ou encore la spectrométrie Auger (AES : *Auger Electron Spectroscopy*). En outre, une température de croissance relativement basse est nécessaire afin d'éviter les phénomènes d'interdiffusion, ce qui peut avoir son importance, par exemple dans le cadre de multicouches. La faible vitesse de croissance mentionnée permet de contrôler précisément l'épaisseur du film déposé à la monocouche atomique près, et même en-deçà, c'est-à-dire au niveau des étapes de nucléation. Cet avantage important pour des études fondamentales devient un inconvénient rédhibitoire dans le cadre d'un transfert industriel, en particulier de par les contraintes imposées par l'ultra-vide [66] et les tailles de cible limitées. À l'inverse, le dépôt chimique en phase

vapeur est un procédé de dépôt rapide. Par ailleurs, la CVD offre une grande flexibilité en terme de stœchiométrie, de choix dans la cristallinité et de dopage. En revanche, un contrôle précis de l'épaisseur des couches et de la formation des îlots de Ge est plus difficile du fait même de sa rapidité. Dans le cadre d'un développement industriel, il s'agit néanmoins d'une solution particulièrement adaptée. C'est celle que nous avons choisie.

2.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur : principe et techniques

Le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé permettant de faire croître un composé solide sur un substrat *ad hoc* à partir de précurseurs gazeux. Les différents processus mis en jeu sont les suivants (cf. figure 2.6) :

- les gaz réactifs pénètrent dans le réacteur par convection forcée ;
- ils diffusent vers le substrat et s'y adsorbent ;
- la réaction chimique proprement dite se produit alors à la surface ;
- les espèces solides ainsi formées diffusent à la surface vers les sites de nucléation, participant ainsi à la formation du film ;
- de leur côté, les produits gazeux de la réaction diffusent dans le sens opposé aux réactifs avant d'être extraits hors du réacteur.

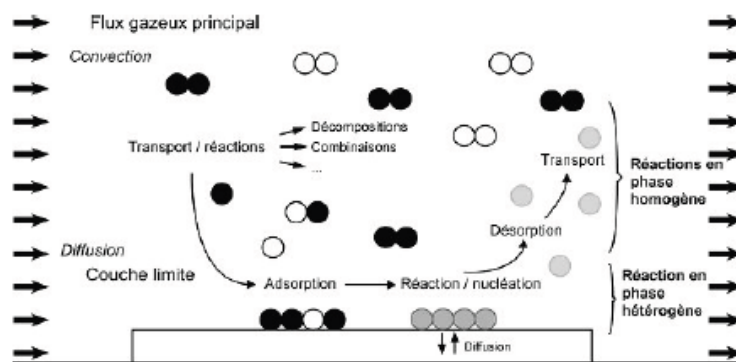
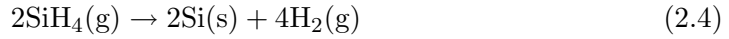


Figure 2.6 – Processus élémentaires intervenant dans une chambre CVD thermique [67].

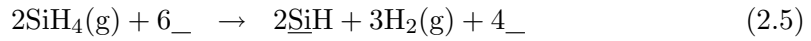
La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs tels que la pression partielle des gaz précurseurs, la température, la nature du substrat, l'état de propreté du réacteur ou encore sa géométrie. Ces facteurs ont une influence plus ou moins grande sur la vitesse d'exécution des étapes de la séquence qui vient d'être décrite. Deux étapes potentiellement limitantes sont habituellement considérées : l'étape de réaction

chimique de surface et l'étape de diffusion des gaz précurseurs vers le substrat. En fonction des conditions expérimentales, le dépôt sera gouverné principalement par l'une ou l'autre de ces étapes. Considérons à titre d'exemple le cas classique du dépôt de silicium par CVD à partir de silane SiH_4 .

Le bilan de la réaction est le suivant :



Ce bilan est le résultat de divers processus élémentaires qui peuvent être résumés ainsi [68] :



Le symbole $_$ désigne un site réactif de surface, tel qu'une liaison pendante ($_$) ou un composé adsorbé (par exemple, $\underline{Si}H$).

L'équation 2.5 est la somme des processus élémentaires d'adsorption du silane SiH_4 puis de sa décomposition successive en $\underline{Si}H_3$ puis $\underline{Si}H_2$ et enfin en $\underline{Si}H$. L'équation 2.6 correspond à la désorption de l'hydrogène de la surface de Si. Enfin, l'équation 2.7 schématise la diffusion de surface du Si déposé.

La figure 2.7 donne l'évolution de la vitesse de dépôt du Si en fonction de la température. Deux régimes de croissance sont mis en évidence. Pour des températures inférieures à environ 800 °C, on se trouve dans un régime de réaction de surface dont la cinétique est contrôlée par une loi d'Arrhenius. Il est prouvé expérimentalement que la désorption de l'hydrogène (cf. équation 2.6) est dans ce cas le processus limitant [69, 68]. En revanche, plus la température augmente, plus les atomes d'hydrogène libèrent la surface, permettant ainsi à la réaction 2.5 de se produire. Dans le même temps, l'épaisseur de la couche limite à traverser par le précurseur gazeux augmente. L'énergie d'activation de la réaction 2.5 étant faible, il est généralement admis que la réaction est limitée par le transport de masse. Au-delà d'environ 800 °C, on entre donc dans le régime diffusionnel, autrement dit la traversée de la couche limite prend plus de temps que ne met la réaction chimique pour s'effectuer.

La cinétique de croissance du $Si_{1-x}Ge_x$ diffère quelque peu de celle du Si (cf. figure 2.8). Plaçons nous dans un régime basse température. Pour de faibles teneurs en Ge, la vitesse de croissance augmente avec la teneur en Ge. Il a été proposé que la désorption des atomes H était plus facile sur les sites de Ge que sur les sites de Si [70]. En revanche, pour de fortes teneurs en Ge, la vitesse de croissance diminue. Une

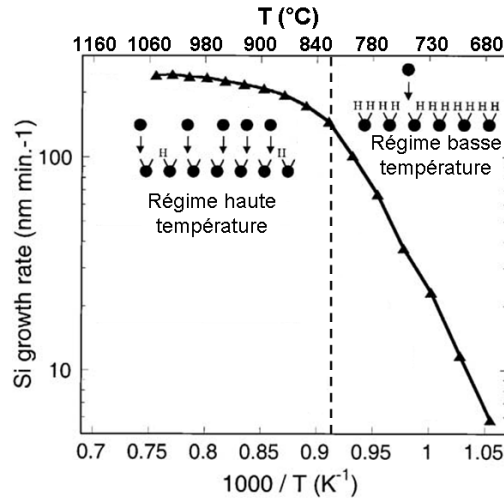


Figure 2.7 – Vitesse de croissance du silicium en fonction de $1000/T$, à partir de silane dilué à 0,25 % dans le dihydrogène [69]. Les valeurs de température en °C sont données sur l'axe des abscisses supérieur à titre indicatif. Les encarts illustrent le fait que la croissance est contrôlée par le taux de recouvrement de la surface par des atomes d'hydrogène. À basse température, la surface de Si est complètement recouverte par des atomes H : cette passivation rend la croissance du Si très difficile. L'augmentation de la température permet de libérer progressivement la surface : la croissance est limitée par la réaction de désorption des atomes H. Au-delà de 800 °C environ, la surface est totalement libre et la croissance n'est plus limitée que par le transport de masse.

hypothèse est que la réaction est dans ce cas limitée par une adhésion plus difficile des molécules de SiH_4 et de GeH_4 sur les atomes de Ge que sur ceux de Si [71].

Notons qu'il existe plusieurs types de techniques CVD, classées en fonction de leur gamme de pression caractéristique :

- l'UHV-CVD (CVD en ultra-vide) : de 10^{-4} Torr (10^{-2} Pa) à 10^{-3} Torr (10^{-1} Pa) ;
- la VLP-CVD (CVD à très basse pression) : de 10^{-3} Torr (10^{-1} Pa) à 10^{-2} Torr (1 Pa) ;
- la LP-CVD (CVD à très basse pression) : de 10^{-2} Torr (1 Pa) à 10^{-1} Torr (10 Pa) ;
- la RT-CVD (CVD thermique rapide) : de l'ordre du Torr (10^2 Pa)
- la RP-CVD (CVD à pression réduite) : de quelques Torr (quelques 10^2 Pa) à quelques dizaines de Torr (quelques 10^3 Pa) ;
- l'AP-CVD (CVD à pression atmosphérique) : 740 Torr, soit 10^5 Pa.

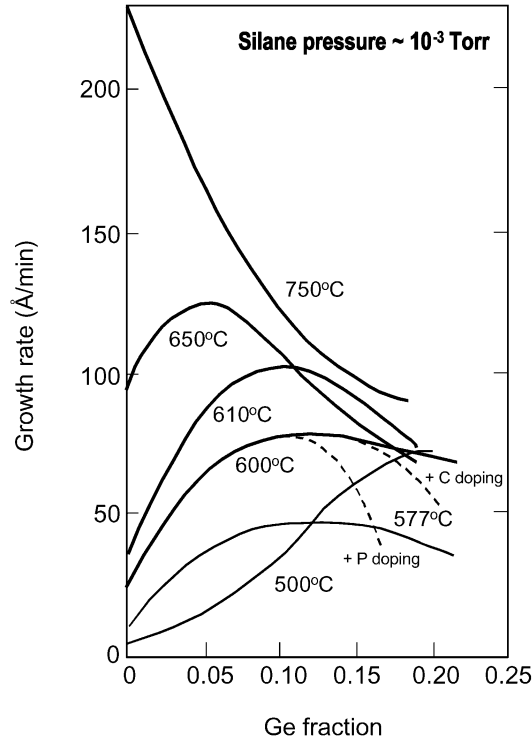


Figure 2.8 – Variation de la vitesse de croissance de $Si_{1-x}Ge_x$ en fonction du pourcentage atomique de Ge (x) pour différentes températures de dépôt [66].

Il existe également certaines techniques CVD dans laquelle la réaction chimique est assistée, la plus connue étant la PECVD où l'assistance est effectuée par un plasma. L'intérêt de ces techniques est de permettre la réalisation de dépôts à plus basse température. Mentionnons enfin la MOCVD qui a la particularité d'être dotée de précurseurs organométalliques.

Dans le cadre de cette étude, nous avons travaillé sur un réacteur de type RP-CVD. Ce type de réacteur est particulièrement adapté à un développement industriel en raison de la rapidité de croissance qu'il offre.

2.3.3 Les nanostructures à base de $Si_{1-x}Ge_x$

2.3.3.1 Les super-réseaux

Les super-réseaux $Si_{1-x}Ge_x / Si$ correspondent à des empilements périodiques de Si et de $Si_{1-x}Ge_x$. Ils sont étudiés depuis de nombreuses années notamment pour leur propriétés électriques, opto-électroniques et thermoélectriques. Comme pour les

films de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, la croissance des super-réseaux est de type bidimensionnel pseudomorphique jusqu'à une épaisseur critique au-delà de laquelle il n'est plus possible de relaxer élastiquement les contraintes accumulées. Cette épaisseur critique dépend bien sûr directement de la teneur en Ge des couches $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Comme pour les films minces de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, il est possible d'augmenter cette épaisseur critique en faisant précéder la croissance du super-réseau de celle d'une couche tampon. De telles structures sont élaborées en EJM [72] ainsi qu'en CVD [73]. Savelli a notamment réalisé ce type de structures sur le même équipement CVD que celui utilisé pour notre étude, sous forme monocristalline et polycristalline et avec des épaisseurs de couches variées, dopées ou non [74].

2.3.3.2 Les nanofils

Il existe de nombreux procédés permettant d'obtenir des nanofils à base de Si dont le plus connu d'entre eux est le procédé VLS (Vapeur Liquide Solide) qui repose sur une croissance catalytique [75] : un film d'or est déposé sur un substrat Si, puis démouillé grâce à un recuit approprié (typiquement supérieur à 500 °C). Les gouttelettes d'or ainsi formées servent de catalyseur à la croissance des fils. En effet, lorsque le silicium est introduit, un eutectique se forme entre le Si et l'Au, ce qui aboutit, à suffisamment basse température, à une croissance préférentielle au niveau des gouttelettes. Cette technique a été exploitée en CVD thermique pour la croissance de nanofils de Si [76], de Ge [77], de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [78] et même de nanofils en super-réseau $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ / Si [79]. Ce dernier type de structures a notamment été réalisé par Mouchet sur le même équipement CVD que celui utilisé dans le cadre de notre étude [80]. Un avantage notable des nanofils à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ par rapport aux super-réseaux est que la relaxation des contraintes se fait sur les flancs du nanofils ce qui permet de ne pas inclure de couche tampon dans la structure globale : la croissance s'effectue directement sur le substrat.

2.3.3.3 Les boîtes quantiques

Les boîtes quantiques de Ge / Si (001) sont obtenues par auto-assemblage suivant le mécanisme décrit au paragraphe 2.2.2.2. Leur formation correspondant aux premiers stades la croissance, il est indispensable de maîtriser la vitesse de croissance. L'EJM est donc une technique de choix qui a donné lieu à de nombreuses réalisations à des températures comprises entre 300 et 700 °C. En CVD, la plupart des travaux effectués sur la croissance de boîtes quantiques de Ge l'ont été sur des réacteurs de type UHV-CVD [81, 82] ou LP-CVD [83]. Néanmoins, certains auteurs y sont aussi parvenus à partir d'un réacteur de type RP-CVD [84, 85, 86, 87].

2.3.3.4 Les super-réseaux de boîtes quantiques

Un super-réseau de boîtes quantiques (SRBQ) de Ge / Si est similaire à un super-réseau classique $Si_{1-x}Ge_x$ / Si à ceci près que les couches de $Si_{1-x}Ge_x$ sont remplacées par des îlots Ge tenant lieu de boîtes quantiques. Un exemple de SRBQ de Ge / Si est présenté sur la figure 2.9.

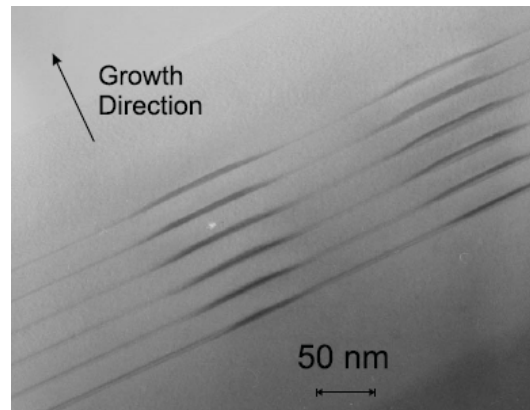


Figure 2.9 – Image MET en coupe, à champ clair, d'un échantillon comportant 6 périodes BQ Ge (8 MC) / Si (30 nm) mettant clairement en évidence une corrélation verticale entre les boîtes [88].

Si l'épaisseur des couches de Si est suffisamment faible, l'empilement Ge / Si donne lieu à un alignement vertical entre les boîtes de Ge. Un accroissement sensible de la taille des boîtes au fur et à mesure de l'empilement des couches est également observé. Ce double phénomène d'alignement vertical et d'accroissement progressif de la taille des boîtes est bien connu [89] et s'explique assez simplement. En effet, les couches de Si sont localement mises sous tension mécanique au-dessus des boîtes de Ge. Il est par conséquent énergétiquement plus favorable pour le Ge de venir se déposer dans les régions où le paramètre de maille est accru, donc là où il y a des boîtes sous-jacentes. Par ailleurs, l'épaisseur critique de formation des boîtes est réduite en raison de la présence des boîtes enterrées. Par conséquent, pour une quantité donnée de Ge introduite, une plus grande partie sera attribuée aux boîtes qu'à la couche de mouillage en comparaison du mode Stranski-Krastanov classique. Ce phénomène tend naturellement à s'amplifier au fur et à mesure de l'empilement puisque les boîtes sont de plus en plus volumineuses et de ce fait créent un champ de contraintes de plus en plus fort [90]. En revanche, au-delà d'une épaisseur critique de Si, supérieure à la portée du champ de contraintes induit par les boîtes de Ge enterrées, les phénomènes de corrélation verticale que nous venons de décrire disparaissent. Typiquement, cette

épaisseur est de l'ordre de la largeur de la boîte. Pour des petits îlots de Ge de 20 nm de large sur 2 nm de haut, l'épaisseur critique a été mesurée à 12 nm. Pour de gros îlots de 80 nm de large, elle est de 70 nm [88]. Là encore, ce type de matériau est généralement obtenu en EJM [91, 92, 93, 94, 95] car le contrôle de la structure (taille et densité surfacique des boîtes, épaisseur de la couche de Si) y est plus facile. Quelques réalisations existent également en UHV-CVD [90], en LP-CVD [83] et même en RP-CVD [96].

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes également intéressés à la réalisation de ce type de structures par RP-CVD. Cependant, comme nous l'avons évoqué au paragraphe 1.7.3, nous avons choisi de travailler à l'élaboration de super-réseaux de boîtes quantiques dans une matrice de type $Si_{1-x}Ge_x$ et non de Si. Nous avons en outre cherché à doper ces structures dans l'optique d'applications thermoélectriques. Après avoir présenté plus en détail l'équipement que nous avons utilisé ainsi que les conditions expérimentales choisies, nous décrirons les différentes structures obtenues.

2.3.4 Description du réacteur CVD utilisé

Le réacteur que nous avons utilisé au cours de ces travaux est un équipement industriel de CVD à pression réduite commercialisé par Applied Materials. L'équipement a été conçu pour traiter séquentiellement jusqu'à 25 dépôts sur des substrats de 200 mm de diamètre. Il est composé de deux sas de chargement, de deux chambres de dépôts (dont l'une a été dédiée exclusivement à notre étude), d'une chambre de refroidissement de la plaque après dépôt et d'une chambre de transfert assurant la transmission de la plaque entre toutes les autres chambres (cf. figure 2.10).

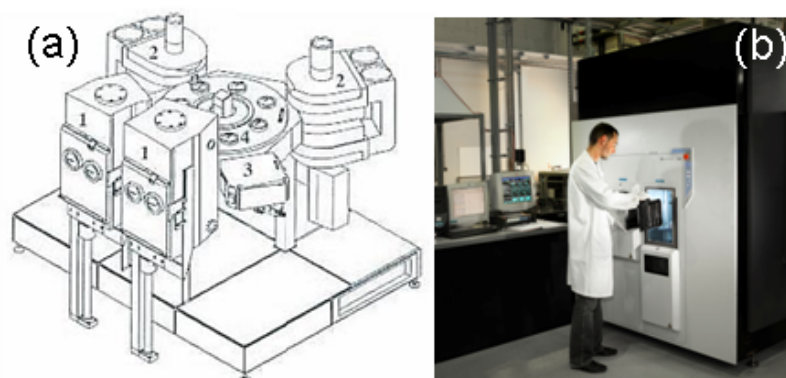


Figure 2.10 – Croquis (a) et photographie (b) du réacteur CVD utilisé pour la croissance des super-réseaux de boîtes quantiques : (1) Sas de chargement ; (2) chambres de dépôt ; (3) chambre de centrage et de refroidissement ; (4) chambre de transfert.

Donnons maintenant quelques détails supplémentaires sur la chambre de croissance en configuration de dépôt (cf. figure 2.11). Le substrat repose sur un suscepteur de graphite, recouvert de SiC, en rotation lente ($20 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$), ceci afin d'assurer une meilleure uniformité du film déposé. Les gaz précurseurs sont portés par le dihydrogène depuis l'injection jusqu'à l'extraction, en passant par le substrat. L'ensemble est enveloppé par deux dômes en quartz. La chambre est chauffée par un système de 40 lampes halogènes dont la moitié est située au dessus du dôme supérieur et l'autre moitié en dessous. Notons que la puissance des lampes peut être réglée en fonction de la température désirée qui est contrôlée grâce à deux pyromètres optiques correspondant aux zones supérieure et inférieure de la chambre. Un double système de refroidissement par circulation d'eau et soufflage d'air permet de refroidir l'extérieur de la chambre dont la température interne peut atteindre près de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

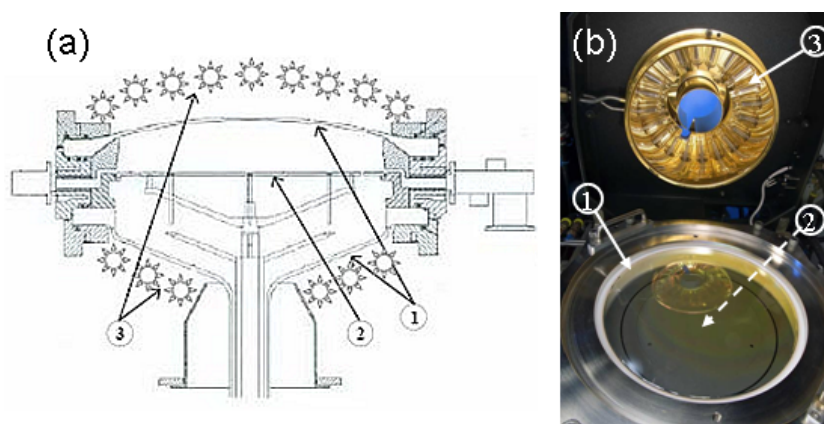


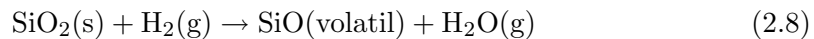
Figure 2.11 – Croquis (a) et photographie (b) de l'intérieur d'une chambre de dépôt vue en coupe : (1) dômes ; (2) suscepteur ; (3) lampes.

Signalons enfin l'ensemble des gaz précurseurs à notre disposition et qui nous ont servis : le silane (SiH_4), le germane (GeH_4), le diborane (B_2H_6) et la phosphine (PH_3). Le silane et le germane servent respectivement aux dépôts de silicium et de germanium mais permettent également de déposer du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ lorsqu'ils sont associés. Le diborane sert quand à lui à doper nos couches au bore (type p) tandis que la phosphine permet de les doper au phosphore (type n).

2.4 **Élaboration et caractérisation de SRBQ monocristallins**

2.4.1 **Conditions préalables à la mise en œuvre de l'épitaxie**

La possibilité ou non de réaliser une croissance en épitaxie dépend fortement de la température. En effet, plus la température est basse, plus la vitesse de diffusion de surface est faible. Or, si la vitesse de diffusion est trop faible par rapport à la vitesse d'arrivée des espèces réactives, la couche monoatomique n'a pas le temps de se former et un film amorphe, ou au mieux polycristallin, est obtenu. Il en résulte qu'en-deçà d'une température critique, il devient impossible de réaliser une croissance épitaxiale. Cette température critique est donc avant tout fonction des flux entrants des gaz réactifs : plus ils sont faibles, plus une croissance de type épitaxiale est favorisée (mais il ne faut pas non plus qu'ils soient trop faibles, sans quoi la formation du film devient trop lente). Un autre facteur intervient cependant, à savoir la présence ou non de contaminants à la surface du substrat tels que le carbone ou l'oxygène. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, les contaminants perturbent la diffusion des adatoms à la surface. Par conséquent, pour réaliser une croissance en épitaxie à basse température, il convient de s'assurer de la propreté absolue du substrat et de l'environnement. Pour obtenir un état de surface parfaitement propre, il est nécessaire dans un premier temps d'éliminer les contaminants carbonés (provenant par exemple de résidus résineux) grâce à une solution chimique dédiée telle que le RCA ¹. Dans un second temps, il faut supprimer totalement la couche d'oxyde qui s'est formée pendant le nettoyage RCA. Cette désoxydation peut se faire *in situ* ou *ex situ*. Pour réaliser une désoxydation *in situ*, il suffit d'effectuer un recuit à haute température (supérieur à 800 °C sous dihydrogène) pendant quelques minutes. Le dihydrogène réagit en effet avec le dioxyde de silicium, non volatil, pour former un monoxyde de silicium qui lui est volatil :



Pour réaliser une désoxydation *ex situ*, on utilise classiquement de l'acide fluorhydrique (HF). La réaction de HF avec SiO_2 aboutit, en dehors de la suppression de l'oxyde, à une passivation de la surface par des liaisons Si-H. Il s'ensuit un recuit à température modérée (600 °C) ce qui est suffisant pour désorber l'hydrogène. Une désoxydation *in situ* est donc simple à mettre en œuvre mais nécessite une température élevée ce qui n'est pas toujours souhaitable. Au contraire, une désoxydation

1. *Radio Corporation of America* : nom de la société dans laquelle le procédé a été inventé.

ex situ demande un effort supplémentaire de préparation mais autorise un recuit à température plus modérée. Au démarrage de l'étude, ne disposant pas des paillasses nécessaires pour réaliser les nettoyages chimiques préalables, nous avons opté pour une solution différente consistant en une désoxydation *in situ* à une température de 800 °C, pendant 10 min, sous H_2 , suivie de la croissance à 1000 °C d'une pré-couche de Si monocristalline de 300 nm d'épaisseur. Par ailleurs, nous avons mentionné qu'un environnement ultra-propre était également nécessaire. En effet, les efforts produits pour obtenir une surface propre auront été vains si cette surface se retrouve polluée à l'intérieur même du bâti de dépôt. Pour obtenir un environnement satisfaisant, il faut respecter plusieurs conditions : employer uniquement des gaz ultra-purs, effectuer régulièrement des cycles de purge sous azote du sas de chargement et de la chambre de dépôt et travailler à une pression totale la plus faible possible. Cette dernière condition est cruciale : plus la pression totale est faible, plus la température critique sera faible. Il a par exemple été montré qu'une pression inférieure à $4,0 \cdot 10^3$ Pa (30 Torr) était nécessaire pour obtenir une croissance en épitaxie du silicium en-dessous de 900 °C [97]. Si l'optique est de réaliser une épitaxie de silicium à la température la plus basse possible, l'idéal sera donc d'utiliser un réacteur de type UHV-CVD pour lequel cela est rendu possible dès 550 °C. En RP-CVD, la pression de travail est au minimum de $1,3 \cdot 10^3$ Pa (10 Torr), soit 10 000 fois plus élevée qu'en UHV-CVD. Ce cas n'est pas favorable dans l'optique d'une température critique faible mais nous avons cependant été en mesure de réaliser des épitaxies de Si et de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ à partir de 750 °C.

2.4.2 Exposé de la démarche adoptée

L'élaboration en RP-CVD de super-réseaux de boîtes quantiques de Ge dans une matrice $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dopée pose une première question essentielle quant au choix d'une température de dépôt unique. Il n'est en effet pas raisonnable de développer le procédé de fabrication des boîtes à une température donnée et celle des couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ à une autre température car la succession de montées et surtout de descentes en température que cela induirait dans le cas d'un super-réseau rendrait le procédé trop long. Quelle température de dépôt faut-il donc choisir afin de permettre à la fois un contrôle suffisant de la formation des îlots de Ge et des fines couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, ainsi qu'une croissance en épitaxie ? La question n'est pas anodine car le contrôle de la formation des boîtes est favorisée par des températures plutôt faibles tandis que l'épitaxie est favorisée par des températures élevées. Nous avons été en mesure de satisfaire correctement ces deux conditions à la température minimale nous permettant de mettre en œuvre l'épitaxie, soit 750 °C. C'est donc cette température qui a été choisie. Néanmoins, à une telle température, des phénomènes d'interdiffusion Si-Ge

entre les boîtes et la matrice sont à prévoir [98]. Dans ces circonstances, il convient davantage de parler de BQ de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$, où y est le pourcentage atomique moyen de Ge dans les boîtes. C'est ainsi que nous y ferons référence par la suite.

Voyons maintenant l'enchaînement des étapes que nous avons dû franchir pour réaliser nos SRBQ. Nous pouvons résumer la démarche ainsi (cf. figure 2.12) :

1. contrôle de la croissance d'îlots de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ sur Si (001) ;
2. étude de l'empilement et essai de réalisation de SRBQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y / \text{Si}$;
3. étude du remplacement des couches Si par des couches $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur la croissance d'îlots de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$;
4. étude de l'effet du dopage *in situ*, au bore, de la couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur la croissance des îlots ;
5. étude de l'empilement et réalisation de SRBQ de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y / \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$;
6. essais de réalisation de SRBQ de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y / \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$.

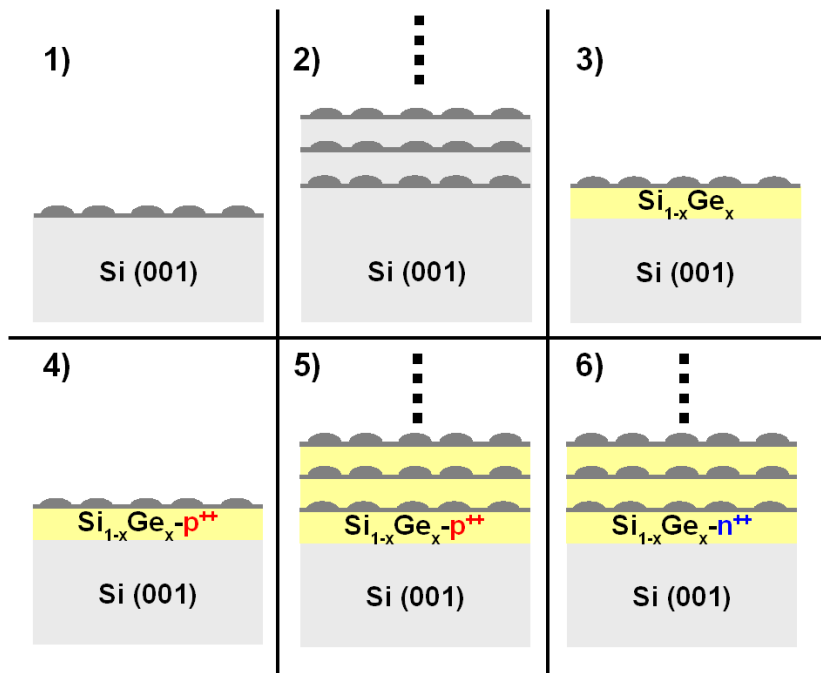


Figure 2.12 – *Illustration des différentes étapes entreprises pour la réalisation de SRBQ monocristallins.*

Nous allons à présent revenir en détail sur ces différentes étapes.

2.4.3 Mise au point de la croissance d'îlots de $Si_{1-y}Ge_y$ / Si (001)

La première étape a donc consisté à faire croître, de façon contrôlée, sur notre réacteur CVD, des îlots de $Si_{1-y}Ge_y$ à la surface d'un substrat Si (001) à une température de 750 °C. Or, cette croissance s'effectue généralement, dans la littérature, pour des températures comprises entre 550 et 700 °C [84, 85, 86, 87]. Toutefois, la vitesse de croissance des îlots étant assez peu dépendante de la température (le processus de formation des îlots est davantage limité par le transport de masse que par la réaction de surface), il paraît *a priori* possible de maîtriser la formation des îlots, en dépit d'une température élevée. Il convient néanmoins de réduire autant que possible la pression partielle de GeH_4 , p_{GeH_4} . Celle-ci est définie par :

$$p_{GeH_4} = \frac{d_{GeH_4}}{d_{H_2} + d_{GeH_4}} p_{tot} \approx \frac{d_{GeH_4}}{d_{H_2}} p_{tot} \quad (2.9)$$

où d_{GeH_4} , d_{H_2} et p_{tot} correspondent respectivement aux débits de germane, de dihydrogène et à la pression totale.

Pour réduire p_{GeH_4} , il nous faut donc injecter un débit minimum de germane ($1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), dilué dans un débit maximum de dihydrogène ($20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$), à une pression totale minimale ($1,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$). Notons toutefois que la pression totale effective est de l'ordre de $1,7 - 1,9 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ car la pompe n'est pas en mesure d'assimiler un tel débit de dihydrogène. Ceci nous donne une pression partielle de GeH_4 de $8,6 - 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$. Pour estimer le temps de dépôt nécessaire à la formation des boîtes, il nous faut connaître avant toute chose la vitesse de croissance de $Si_{1-y}Ge_y$ / Si (001) pour des épaisseurs de Ge inférieures à l'épaisseur critique de relaxation plastique. Nous ne l'avons pas mesuré précisément mais avons effectué une estimation en nous basant sur les travaux antérieurs, en particulier sur ceux de Hartmann *et al.* [87]. La figure 1(b) de cet article donne l'évolution logarithmique de la vitesse de croissance de Ge / Si (001) (à $p_{GeH_4} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$) en fonction de l'inverse de la température (pour T compris entre 550 et 700 °C). En extrapolant la droite, pour une température de 750 °C, une vitesse de $2,9 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ est obtenue. Ramené à notre pression partielle de travail, ceci nous donne une vitesse de l'ordre de $2,3 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, soit environ $17 \text{ MC} \cdot \text{min}^{-1}$ ($1 \text{ MC} \equiv 0,141 \text{ nm}$). Cette estimation, donnée à titre indicatif, nous a permis d'évaluer les temps de dépôt nécessaires à la formation d'îlots. Néanmoins, n'ayant pas mesuré expérimentalement la valeur propre à notre étude, nous nous exprimerons par la suite en terme de temps de dépôt des BQ, t_{BQ} .

Les croissances de boîtes quantiques que nous avons effectuées ont toujours été contrôlées par microscopie à force atomique (AFM), en mode de contact intermittent. La figure 2.13 montre les résultats obtenus pour différents temps de dépôt. Précisons que les largeurs données prennent en compte la convolution de l'image avec l'*apex* de

la pointe qui possède une largeur de l'ordre de 10 nm.

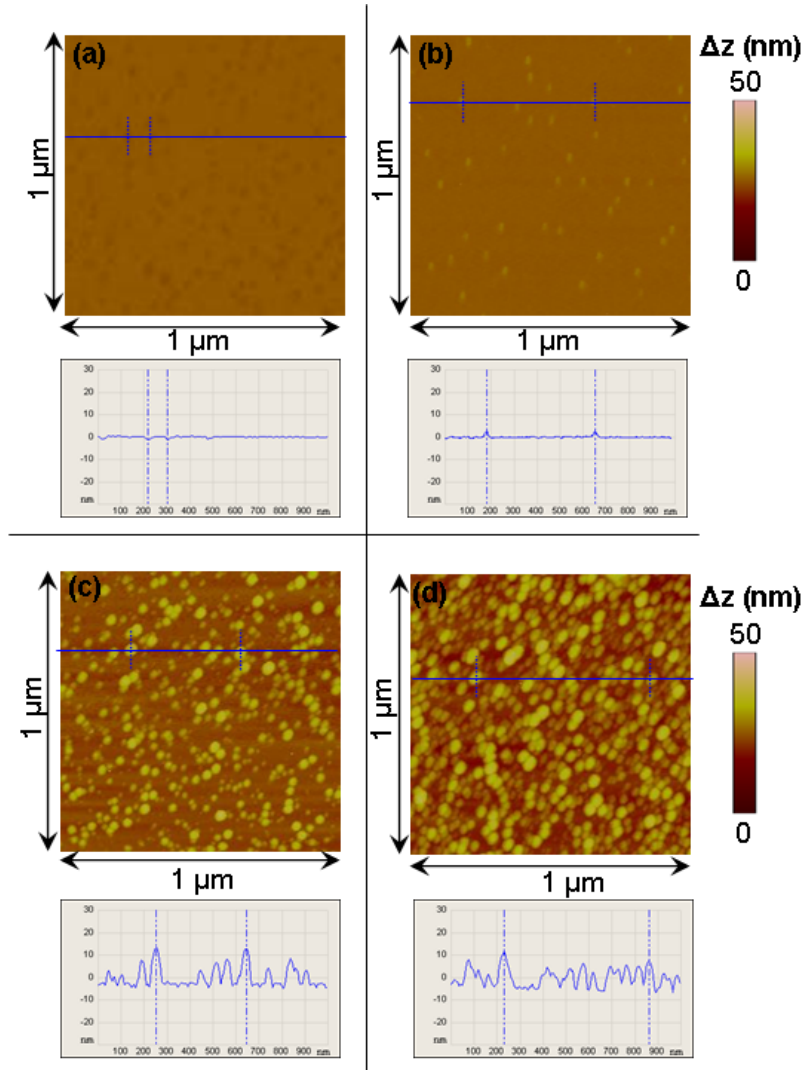


Figure 2.13 – Images AFM en mode « contact intermittent » d'îlots de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y / \text{Si} (001)$ élaborés à 750°C pour différents temps de dépôt de GeH_4 : (a) BQa : $t_{BQ} = 5$ s ; (b) BQb : $t_{BQ} = 10$ s ($d = 5.10^9 \text{ cm}^{-2}$, $l = 20$ nm, $h = 2$ nm) ; (c) BQc : $t_{BQ} = 30$ s ($d = 5.10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $l = 15 - 40$ nm, $h = 3 - 10$ nm) ; (d) BQd : $t_{BQ} = 60$ s ($d = 7.10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $l = 20 - 50$ nm, $h = 3 - 20$ nm). d , l et h désignent respectivement la densité surfacique d'îlots, la largeur moyenne à la base des îlots et leur hauteur. Des profils de hauteur sont donnés sous les images AFM, à titre indicatif.

À $t_{BQ} = 5$ s, la surface est quasiment plate (écart quadratique moyen, EQM , mesuré à 0,3 nm) ce qui signifie que nous nous situons en dessous de l'épaisseur critique de formation des îlots. Les premiers îlots de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ apparaissent à $t_{BQ} = 10$ s. Ceux-ci ont une largeur à leur base d'environ 20 nm et une hauteur d'environ 2 nm. Leur densité surfacique est estimée à 5.10^9 cm^{-2} . À $t_{BQ} = 30$ s, la densité surfacique est multipliée par dix et les îlots présentent des tailles plus importantes et disparates : des îlots de 40 nm de large (à leur base) et de 10 nm de haut font ainsi leur apparition. Cette augmentation de la densité et des tailles se poursuit à $t_{BQ} = 60$ s. Ainsi, malgré des temps de dépôt relativement courts, nous sommes en mesure de contrôler correctement la formation des îlots de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ sur Si (001).

2.4.4 Étude de l'empilement et réalisation de SRBQ de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / Si (001)

De nombreux échantillons vont être présentés dans ce paragraphe et dans les suivants. Pour aider à la compréhension, le lecteur trouvera à disposition, en annexe C, une liste de l'ensemble des structures présentées résumant leurs caractéristiques principales. Le type de structure attendu y est également schématisé.

La figure 2.14 présente trois images AFM comparant la morphologie de surface après une, deux et trois alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / Si. Une légère augmentation de la rugosité sur l'échantillon comportant deux périodes BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / Si (M-SI-2, $EQM = 1,6$ nm) par rapport à l'échantillon n'en comportant qu'une seule (M-SI-1, $EQM = 0,5$ nm) est à signaler. Ceci peut s'expliquer par la présence des boîtes sous-jacentes. Cette rugosité n'est en revanche pas amplifiée sur l'échantillon comportant trois périodes (M-SI-3a, $EQM = 1,6$ nm).

Bien que faible, la rugosité des échantillons comportant deux ou trois périodes ne permet pas de distinguer clairement la présence d'îlots en surface. Une solution a donc consisté à réduire la quantité de germane injectée pour former des boîtes plus petites afin de moins perturber la croissance des couches suivantes. La figure 2.15 compare, par AFM, les états de surface après trois alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / Si de trois échantillons dont les temps de dépôt des boîtes sont respectivement de 12, 16 et 20 s.

Les images correspondant aux cas $t_{BQ} = 16$ s et $t_{BQ} = 20$ s sont très proches l'une de l'autre. On note même une rugosité globale légèrement plus élevée dans le premier cas ($EQM = 1,8$ nm) que dans le second ($EQM = 1,6$ nm). Celle-ci peut éventuellement s'expliquer par un recouvrement plus important de la surface par des îlots de faible hauteur dans le second cas. En revanche, la rugosité est significativement réduite sur l'échantillon à $t_{BQ} = 12$ s ($EQM = 1,2$ nm) ce qui permet de faire ressortir

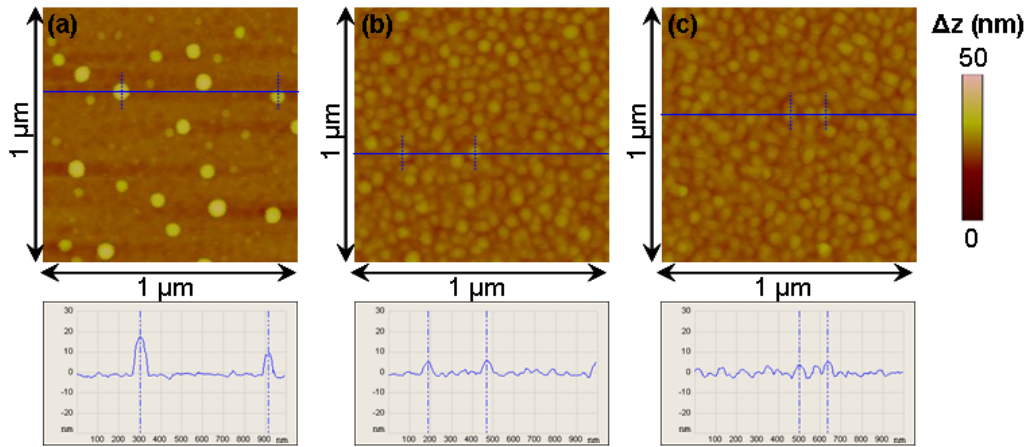


Figure 2.14 – Images AFM en mode « contact intermittent » : (a) M-SI-1 : une alternance BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 20$ s) / couche Si (35 nm) ; (b) M-SI-2 : deux alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 20$ s) / couche Si (35 nm) ; (c) M-SI-3a : trois alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 20$ s) / couche Si (35 nm). Des profils de hauteur sont donnés sous les images AFM, à titre indicatif.

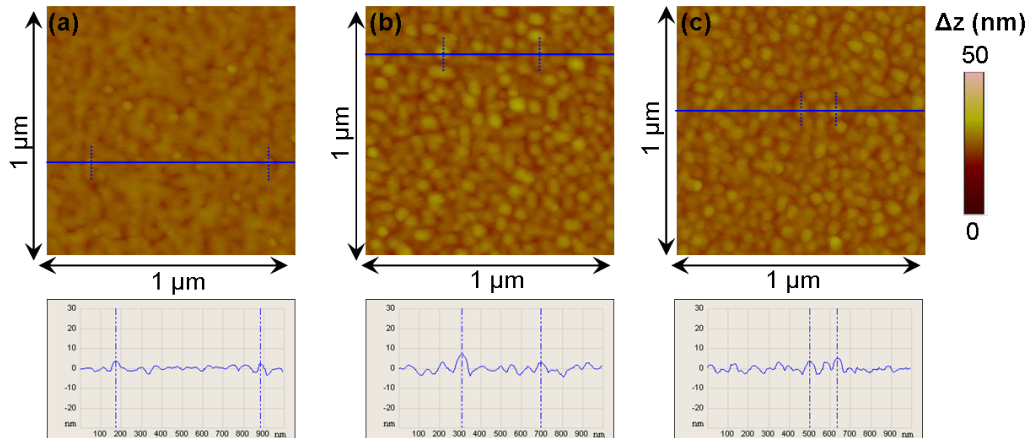


Figure 2.15 – Images AFM en mode « contact intermittent » : (a) M-SI-3a : 3 alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 20$ s) / couche Si (35 nm) ; (b) M-SI-3b : 3 alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 16$ s) / couche Si (35 nm) ; M-SI-3c : 3 alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 12$ s) / couche Si (35 nm). Des profils de hauteur sont donnés sous les images AFM, à titre indicatif.

quelques îlots sur l'image. Notons que les plus gros îlots visibles ont une largeur à leur base d'environ 50 nm et une hauteur estimée à 5 nm.

Fort de ces résultats, nous avons entrepris la croissance de SRBQ à base de Si de trois types :

- un SRBQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 12$ s) / Si (35 nm) comportant 13 périodes (M-SI-13a) ;
- un SRBQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 16$ s) / Si (35 nm) comportant 13 périodes (M-SI-13b) ;
- un SRBQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 20$ s) / Si (35 nm) comportant 11 périodes (M-SI-11).

Des images MET en coupe de ces échantillons sont présentées sur la figure 2.16. On constate tout d’abord une excellente périodicité des différentes structures. Aucun défaut cristallin n’a par ailleurs pu être constaté. Il est malheureusement difficile de visualiser les îlots, en particulier sur l’échantillon M-SI-13a, car les lames minces ont été préparées par usinage ionique, or celle-ci ne permet pas d’obtenir des lames suffisamment minces. Il est néanmoins possible d’en détecter par endroits comme en attestent les images à haute résolution. Nous pouvons donc vraisemblablement considérer nos échantillons comme étant des SRBQ de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / Si.

2.4.5 Mise au point de la croissance d’îlots de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

La figure 2.17 présente des images AFM d’îlots de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ sur une couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \approx 0,08$, obtenus pour $p_{\text{SiH}_4} = 8,0$ Pa et $p_{\text{GeH}_4} = 3,2 \cdot 10^{-1}$ Pa) dans différents cas de figure. Le pourcentage atomique de Ge, x , a été choisi volontairement faible afin de favoriser une épitaxie sans défauts du film de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Plusieurs observations peuvent être faites. Une ondulation de la surface est visible sur les quatre images, signe d’une relaxation élastique des couches telle que décrite au paragraphe 2.2.2.3. Celle-ci est plus forte pour les couches de 50 nm d’épaisseur que pour celles de 20 nm d’épaisseur. L’intervention de cette relaxation peut paraître surprenante étant donné les faibles taux de Ge et épaisseurs considérés. La température de croissance relativement élevée (750 °C) peut toutefois l’expliquer. Pidduck *et al.*[99] ont également observé des ondulations de ce type pour une couche de 40 nm d’épaisseur de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ élaborée par épitaxie en phase vapeur à 750 °C, il est vrai pour une teneur plus forte en Ge ($x = 0,21$). Par ailleurs, on distingue assez nettement la présence des îlots sur l’ensemble des images, du moins ceux qui possèdent une hauteur suffisante pour les démarquer de la rugosité. Les îlots de dimensions latérales inférieures ou égale à la dimension caractéristique de l’ondulation de surface semblent nucléer préférentiellement au sommet des ondulations et non au creux (cf. images (a) et (c)) ce qui semble logique car c’est précisément à cet endroit que le paramètre de maille de la couche de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ se rapproche le plus de celui des îlots de Ge. Ce phénomène n’est en revanche absolument pas vérifié pour des îlots de taille supérieure à la dimension caractéristique de l’ondulation (cf. image (c)).

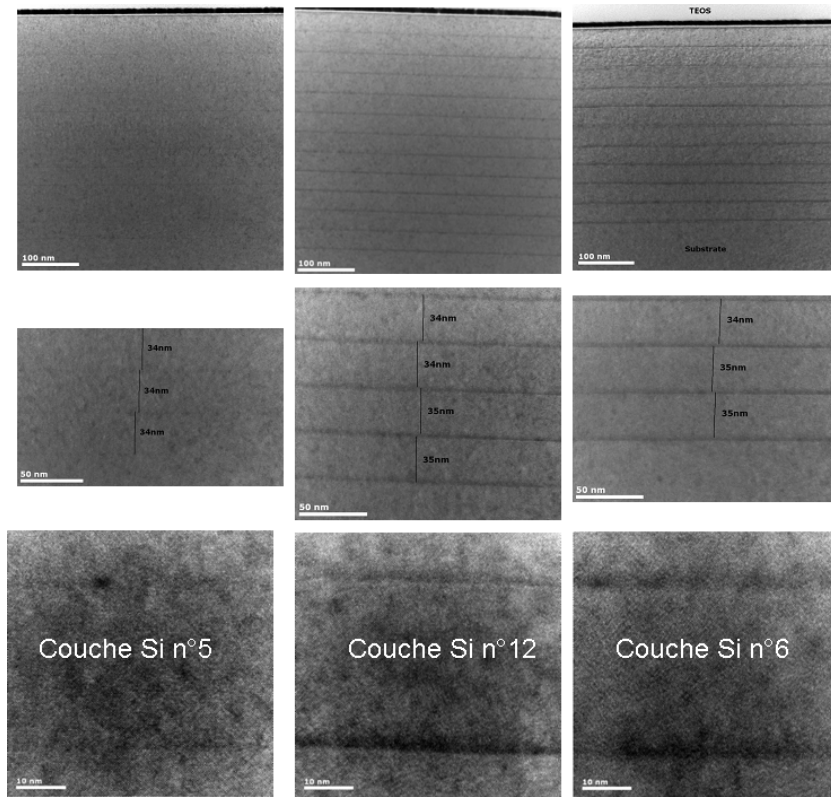


Figure 2.16 – Images MET en coupe : (a) M-SI-13a : 13 alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 12$ s) / couche Si (35 nm) ; (b) M-SI-13b : 13 alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 16$ s) / couche Si (35 nm) ; M-SI-11 : 11 alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 20$ s) / couche Si (35 nm). Les images du bas ont été réalisées en MET haute résolution.

2.4.6 Étude de l'effet du dopage au bore de la couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur la croissance des îlots

Dans la perspective de réalisation de SRBQ à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de type p, nous avons reproduit les mêmes échantillons que les précédents mais en ajoutant du diborane lors des croissances des couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Nous avons choisi d'en injecter la quantité minimale disponible sur l'équipement, soit $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Ceci correspond à une pression partielle de diborane, $p_{B_2H_6}$, de $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$. Une telle quantité nous permet d'atteindre un taux de dopage de l'ordre quelques 10^{19} cm^{-3} (estimé par des études antérieures). Par ailleurs, le diborane n'a pas été injecté pendant la croissance des boîtes afin de perturber celle-ci le moins possible.

La figure 2.18 donne une comparaison entre deux échantillons dont l'un comporte

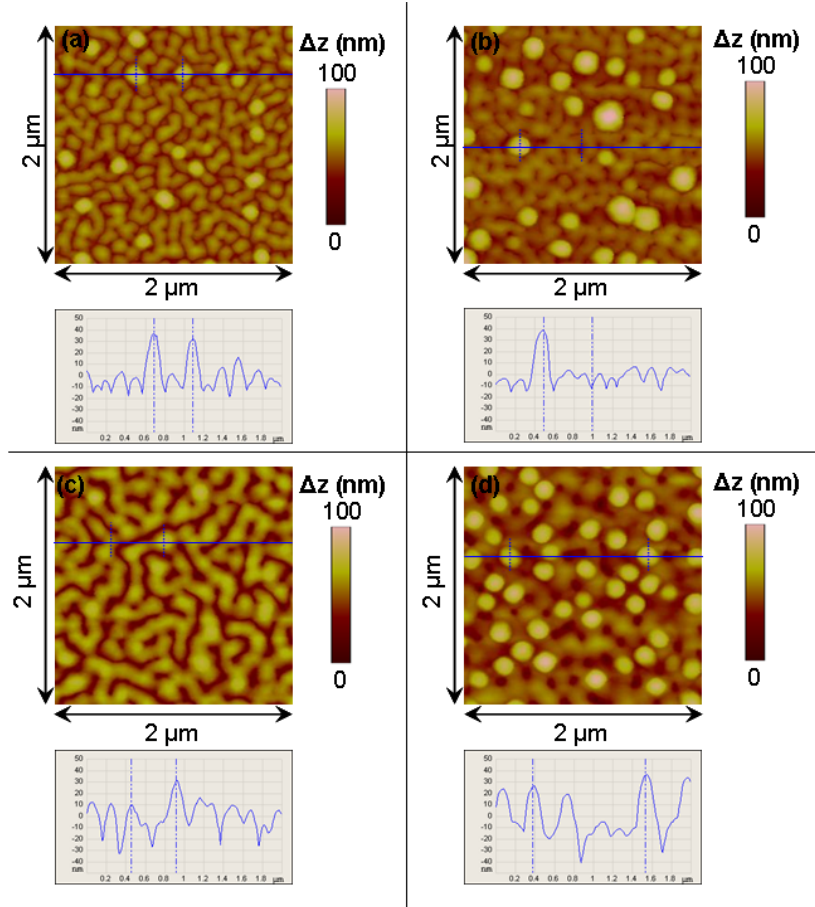


Figure 2.17 – Images AFM en mode « contact intermittent » d'îlots de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y / \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x / \text{Si} (001)$: (a) pour une épaisseur de 20 nm de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ et un temps de dépôt des îlots de 30 s, $EQM = 8,2$ nm (M-SIGE-1a) ; (b) pour une épaisseur de 20 nm de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ et un temps de dépôt des îlots de 60 s, $EQM = 10,3$ nm (M-SIGE-1b) ; (c) pour une épaisseur de 50 nm de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ et un temps de dépôt des îlots de 20 s, $EQM = 11,8$ nm (M-SIGE-1c) ; (d) pour une épaisseur de 50 nm de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ et un temps de dépôt des îlots de 60 s, $EQM = 13,3$ nm (M-SIGE-1d). Des profils de hauteur sont donnés sous les images AFM, à titre indicatif.

une couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ intrinsèque et l'autre une couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ fortement dopée au bore. Le bore semble avoir un effet positif sur la couche de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans la mesure où sa rugosité se trouve très fortement atténuée. On distingue d'ailleurs les îlots beaucoup plus facilement dans ce cas y compris ceux de très petite taille. Nous pouvons attribuer cette différence de rugosité au rôle tensio-actif exercé par le bore. En effet, comme

l'ont montré Grimm *et al.*, une déformation de la couche n'est possible que si une migration des atomes de surface est autorisée [65]. Or, il est possible que la présence d'atomes de bore à la surface ralentisse significativement cette migration.

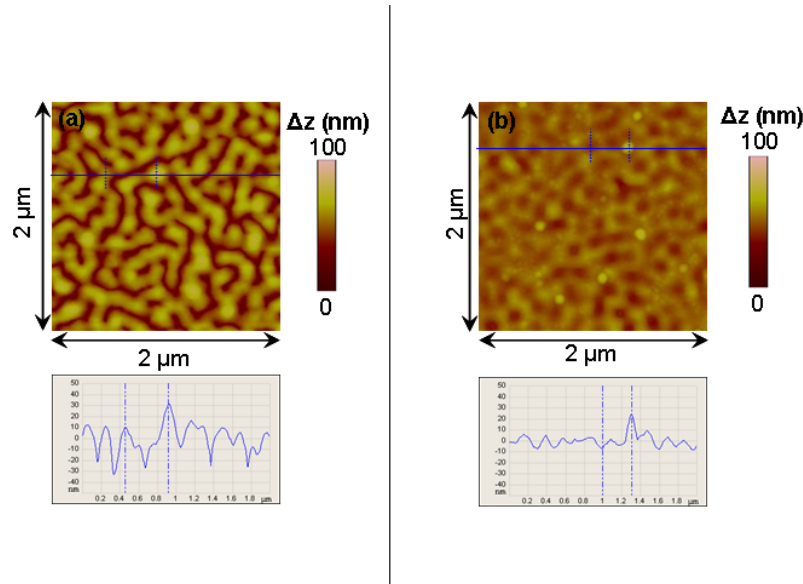


Figure 2.18 – Images AFM en mode « contact intermittent » : (a) couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (50 nm) intrinsèque, $\text{EQM} = 11,8$ nm (M-SIGE-1c); (b) couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dopée (50 nm) dopée au bore, $\text{EQM} = 4,7$ nm (M-SIGEp-1). Le temps de dépôt des îlots est le même dans les deux cas ($t_{BQ} = 20$ s). Des profils de hauteur sont donnés sous les images AFM, à titre indicatif.

2.4.7 Étude de l'empilement et réalisation de SRBQ de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y / \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$

La figure 2.19 présente des images AFM et MEB permettant de comparer la morphologie de surface après une, deux et trois alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y / \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. On peut noter une nette augmentation de la rugosité au cours de l'empilement rendant la localisation des îlots très difficile (cf. images (b)), voire impossible (cf. images (c)).

Une telle amplification de la rugosité n'étant pas souhaitable, en vue de l'élaboration de SRBQ, nous avons opté pour une réduction de la durée des mises en gaz (SiH_4 , GeH_4 , B_2H_6) précédant chacune des étapes de dépôt des couches $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$. En effet, pour l'échantillon, ces étapes de mise en gaz sont vues comme des étapes de recuit (sous H_2 , à 750 °C). Or, plus ce recuit est long, plus la couche déposée est susceptible de se déformer [65]. La figure 2.20 présente des images AFM de trois SRBQ

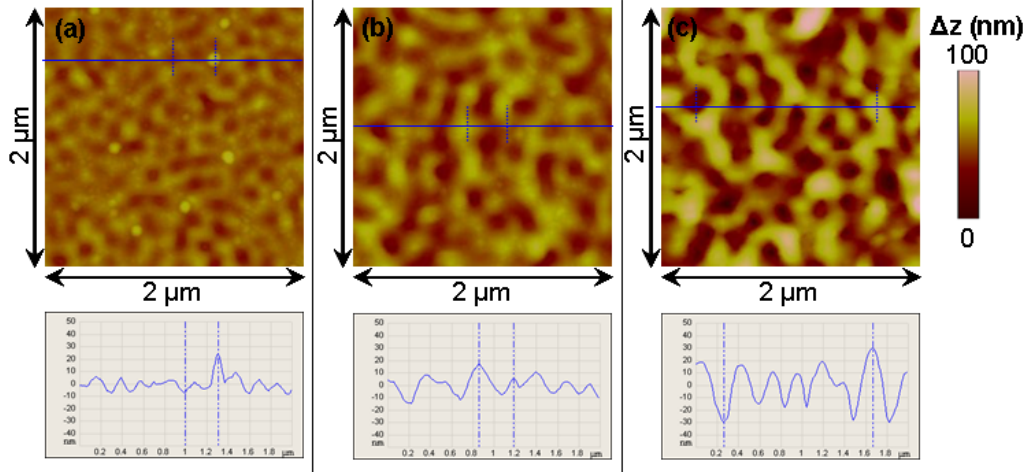


Figure 2.19 – Images AFM en mode « contact intermittent » (en haut) et profils de rugosité (en bas) : (a) M-SIGEp-1 : 1 alternance BQ $Si_{1-y}Ge_y$ ($t_{BQ} = 20$ s) / couche $Si_{1-x}Ge_x-p^{++}$ (50 nm), $EQM = 4,7$ nm ; (b) M-SIGEp-2 : 2 alternances BQ $Si_{1-y}Ge_y$ ($t_{BQ} = 20$ s) / couche $Si_{1-x}Ge_x-p^{++}$ (50 nm), $EQM = 8,3$ nm ; M-SIGEp-3 : 3 alternances BQ $Si_{1-y}Ge_y$ ($t_{BQ} = 20$ s) / couche $Si_{1-x}Ge_x-p^{++}$ (50 nm), $EQM = 16,7$ nm.

comportant chacun 5 périodes BQ $Si_{1-y}Ge_y$ / $Si_{1-x}Ge_x-p^{++}$ et pour lesquels la durée des étapes de mise en gaz (relatives aux couches de $Si_{1-x}Ge_x-p^{++}$) est passée de 20 à 10 s. Les trois échantillons présentent une surface très plane entre les îlots, ce qui semble confirmer l'effet bénéfique lié à la diminution de la durée des mises en gaz. Ainsi, nous nous sommes basés sur ce nouveau temps de mise en gaz (10 s) pour tous les SRBQ réalisés ultérieurement.

La figure 2.21 présente des images de microscopie électronique de ces mêmes échantillons. On note tout d'abord une nette corrélation verticale entre les boîtes pour les échantillons M-SIGEp-5b et M-SIGEp-5c. Ce phénomène est le résultat d'une croissance Stranski-Krastanov modifiée qui est typique des SRBQ Ge / Si (cf. paragraphe 2.4.7). En outre, les boîtes enterrées présentent une hauteur moindre que celles situées en surface (dans le cas de l'échantillon M-SIGEp-5a, il devient même difficile de détecter distinctement les boîtes enterrées). Ce phénomène d'aplatissement est le signe d'une permutation des atomes du Ge des boîtes enterrées avec des atomes de Si de la couche de $Si_{1-x}Ge_x-p^{++}$ qui est en train de la recouvrir [100, 101, 102]. Ce phénomène est particulièrement marqué ici en raison de la température de croissance relativement élevée que nous avons choisie. Notons au passage que les dimensions des boîtes visualisées en microscopie électronique sont en bon accord avec celles mesurées par AFM.

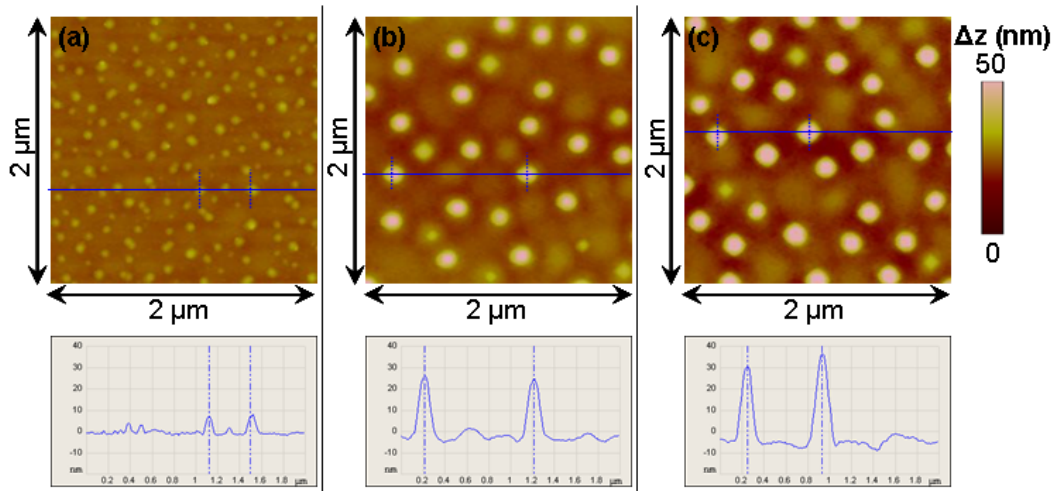


Figure 2.20 – Images AFM d'échantillons de SRBQ de 5 périodes BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ (t_{BQ}) / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ (50 nm). (a) M-SIGEp-5a ($t_{BQ} = 20$ s) : $l = 20 - 100$ nm, $h = 3 - 15$ nm, $d = 5.10^9$ cm $^{-2}$, $EQM = 1,6$ nm; (b) M-SIGEp-5b ($t_{BQ} = 30$ s) : $l = 120 - 180$ nm, $h = 10 - 30$ nm, $d = 8.10^8$ cm $^{-2}$, $EQM = 5,4$ nm; (c) M-SIGEp-5c ($t_{BQ} = 40$ s) : $l = 130 - 220$ nm, $h = 10 - 40$ nm, $d = 8.10^8$ cm $^{-2}$, $EQM = 8,1$ nm. Des profils de hauteur sont donnés sous les images AFM, à titre indicatif.

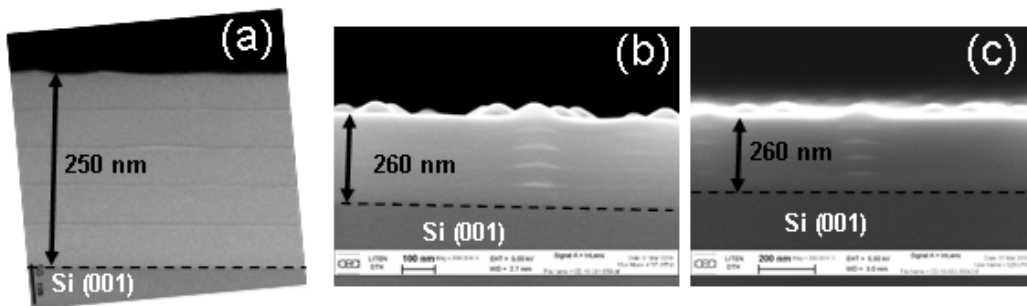


Figure 2.21 – (a) Image MET en coupe de l'échantillon M-SIGEp-5a; (b) Image MEB en coupe de l'échantillon M-SIGEp-5b; (c) Image MEB en coupe de l'échantillon M-SIGEp-5c.

Dans l'optique d'altérer efficacement le transport thermique, il peut s'avérer utile d'accroître la périodicité afin de multiplier le nombre d'interfaces diffusives. Ainsi, nous avons choisi d'élaborer de nouveaux SRBQ en fixant la période à environ 20 nm. La figure 2.22 montre des images MEB d'un SRBQ (M-SIGEp-15a) comportant 15 périodes BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ ($t_{BQ} = 40$ s).

Les boîtes enterrées ont des largeurs, à leur base, comprises entre 130 et 200

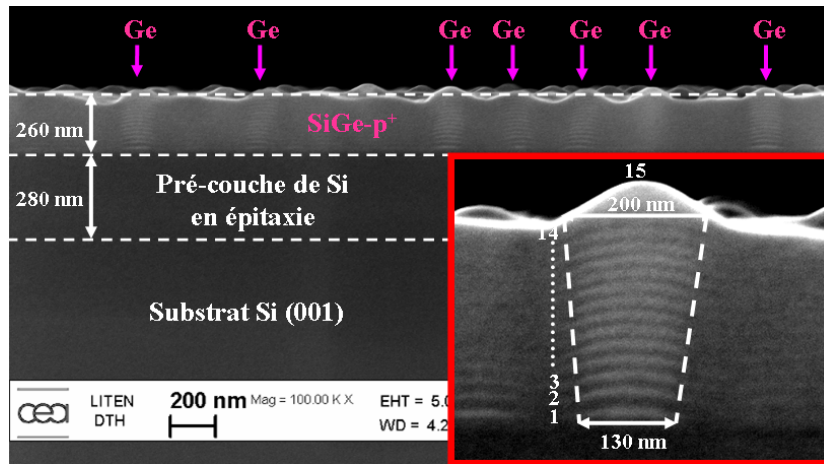


Figure 2.22 – Image MEB en coupe de l'échantillon M-SIGEp-15a. L'encart présente un grossissement centré sur une colonne de boîtes. Celles-ci ont une largeur à leur base comprise entre 130 et 200 nm et une hauteur d'environ 15 nm. Les couches $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ font environ 17 nm d'épaisseur.

nm et une hauteur maximum d'environ 15 nm. L'épaisseur moyenne des couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est d'environ 17 nm. Une forte corrélation verticale entre les boîtes ainsi qu'un élargissement progressif de la largeur des boîtes sont clairement observés. Cette corrélation verticale implique ici une certaine rugosité de surface puisque davantage de Ge est déposé au niveau des colonnes de boîtes et que l'espacement entre les boîtes est plus faible. Cependant, il semble qu'un certain aplanissement ait lieu si l'on considère, d'une part l'espacement dégressif entre les boîtes à mesure que l'on se rapproche de la surface de l'échantillon, et d'autre part le fait que la rugosité typique est de l'ordre de 60-70 nm ce qui correspond à la moitié seulement du cumul des hauteurs de boîtes. On retrouve également le phénomène d'aplanissement des boîtes enterrées déjà observées pour l'échantillon M-SIGEp-5a. En réalité, ces phénomènes sont corrélés comme l'ont montré Capellini *et al.* dans le cadre d'une étude sur le recouvrement, par du Si, d'îlots de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ élaborés en UHV-CVD à 750 °C. À partir de 7,5 nm de Si, le pourcentage atomique de Ge dans les îlots atteint un minimum ($y = 0,28$) et leur forme se stabilise. C'est seulement au-delà de cette épaisseur critique que le Si commence à recouvrir uniformément la surface [102].

La figure 2.23 montre respectivement des images MEB en coupe d'un autre échantillon (M-SIGEp-15b') fabriqué dans des conditions similaires au précédent à ceci près que le temps de dépôt des boîtes a été ici fixé à 30 s et qu'une couche d'encapsulation de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de 20 nm a été déposée.

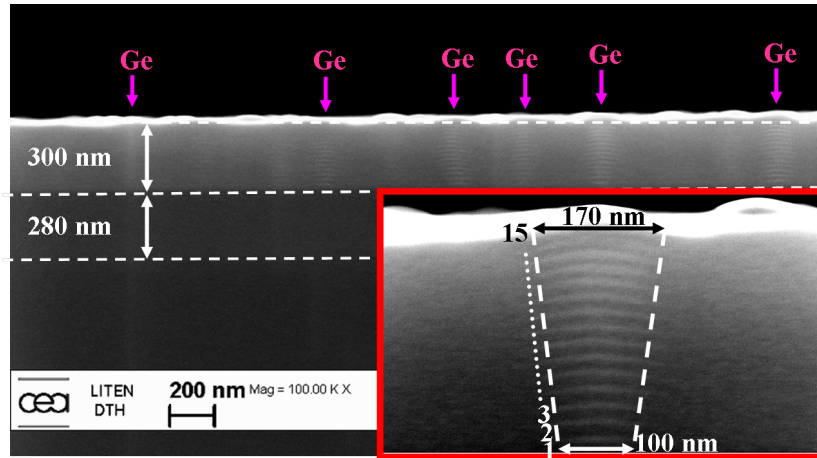


Figure 2.23 – Image MEB en coupe de l'échantillon M-SIGEp-15b'. L'encart présente un grossissement centré sur une colonne de boîtes. Celles-ci ont une largeur à leur base comprise entre 100 et 170 nm et une hauteur d'environ 12 nm. Les couches $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ font environ 20 nm d'épaisseur.

La structure obtenue est très proche mais comporte logiquement des boîtes de dimensions plus réduites, à savoir des largeurs à la base comprises entre 100 et 170 nm et des hauteurs de 12 nm. L'épaisseur des couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est quant à elle estimée à environ 20 nm. Notons qu'un alignement vertical des boîtes avec élargissement progressif et espacement dégressif lorsqu'on se rapproche de la surface est à nouveau observé. La rugosité est quant à elle bien moindre que sur l'échantillon M-SIGEp-15a ce qui peut s'expliquer d'une part par la taille réduite des boîtes mais aussi par la présence de la couche d'encapsulation de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Nous avons pu opérer de la microscopie électronique à transmission (MET) sur un SRBQ (M-SIGEp-15c) réalisé dans les mêmes conditions que M-SIGEp-15a mais dont le temps de dépôt des boîtes a cette fois-ci été fixée à 20 s (cf. figure 2.24).

Cet échantillon comporte des boîtes de tailles réduites espacées par des couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de 17 nm. On note une très bonne périodicité mais une assez forte dispersion en taille puisque les plus petites boîtes sont larges de 30 nm et hautes de 3 nm tandis que les plus grandes font 70 nm de large et 7 nm de haut. Aucune corrélation verticale franche n'est cette fois-ci observée ce qui s'explique par le fait que les hauteurs de boîtes sont faibles devant la distance qui les sépare. Précisons que la teneur en Ge dans les boîtes de surface a été estimée à hauteur de 27 % témoignant à nouveau d'une forte interdiffusion pendant la croissance. Ce pourcentage peut paraître faible mais est néanmoins en accord avec la littérature [98, 103].

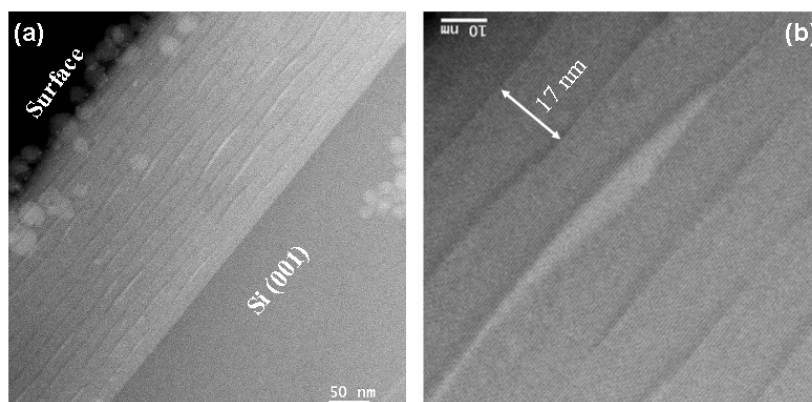


Figure 2.24 – Images MET en coupe de l'échantillon M-SIGEp-15c. Les boîtes ont des largeurs comprises entre 30 et 70 nm et des hauteurs comprises entre 3 et 7 nm. Échelles : (a) 50 nm ; (b) 10 nm.

Présentons un dernier échantillon (M-SIGEp-15c') qui possède la particularité d'être dépourvu de boîtes excepté à proximité de la surface (cf. figure 2.25).

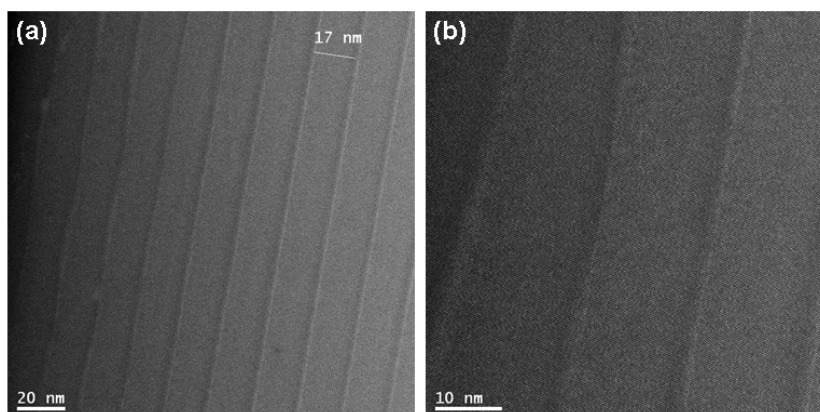


Figure 2.25 – Image MET en coupe de l'échantillon M-SIGEp-15c'. Quelques boîtes sont visibles à proximité de la surface. Échelles : (a) 50 nm ; (b) 5 nm.

Celui-ci a été en fait réalisé exactement dans les mêmes conditions que l'échantillon M-SIGEp-15c à ceci près qu'une couche d'encapsulation de $Si_{1-x}Ge_x$ vient recouvrir le SRBQ. On note par ailleurs une excellente continuité entre ces différentes couches, ainsi qu'une excellente périodicité. Les couches de $Si_{1-x}Ge_x$ ont une épaisseur de 17,5 nm ce qui est conforme à l'échantillon M-SIGEp-15c. L'absence des boîtes, pourtant attendue, peut s'expliquer de différentes façons. Nous pouvons supposer une diffusion du Ge des boîtes liée à l'étape supplémentaire correspondant au dépôt de la

couche d'encapsulation de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Bien que cette étape soit courte, elle a lieu à une température plutôt élevée (750 °C). Il peut s'agir autrement d'un problème de reproductibilité lié à des temps de dépôt très courts. Une autre explication sera donnée au paragraphe 2.5.1 à partir d'analyses chimiques.

Pour compléter notre étude morphologique, nous avons topographié par AFM les surfaces de nos SRBQ après 15 alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$. Les résultats sont présentés sur la figure 2.26.

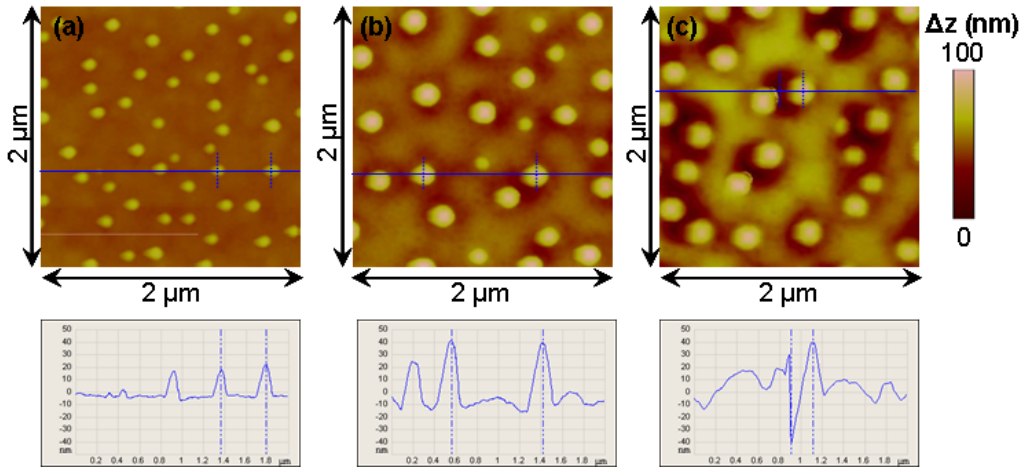


Figure 2.26 – Images AFM en mode « contact intermittent ». (a) M-SIGEp-15c : 15 alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 20$ s) / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ (20 nm), $l = 60 - 120$ nm, $h = 5 - 25$ nm, $d = 1.10^9$ cm $^{-2}$, $EQM = 4,6$ nm ; (b) M-SIGEp-15b : 15 alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 30$ s) / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ (20 nm), $l = 120 - 180$ nm, $h = 25 - 45$ nm, $d = 7.10^8$ cm $^{-2}$, $EQM = 11,0$ nm ; (c) M-SIGEp-15a : 15 alternances BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($t_{BQ} = 40$ s) / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ (20 nm), $l = 160 - 210$ nm, $h = 20 - 40$ nm, $d = 7.10^8$ cm $^{-2}$, $EQM = 15,5$ nm. Des profils de hauteur sont donnés sous les images AFM, à titre indicatif.

Notons tout d'abord que les dimensions obtenues par AFM sont à nouveau en bon accord avec celles obtenues par microscopie électronique. Par ailleurs, ces dimensions sont sensiblement les mêmes, à t_{BQ} donné, que pour les échantillons comportant 5 périodes de 50 nm. Par contre, une nette augmentation de la rugosité avec t_{BQ} , liée à un espacement plus faible entre les boîtes est ici à signaler.

2.4.8 Réalisation de SRBQ de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$

Les modules thermoélectriques étant constitués d'éléments p et n, nous avons également entrepris la réalisation de SRBQ à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$. Bien qu'une

étude similaire à celle qui vient d'être présentée pour le type p eut été intéressante, nous avons choisi de procéder directement à la réalisation de ces SRBQ. Nous avons opté pour un procédé tout à fait analogue dans lequel le diborane a simplement été remplacé par la phosphine (toujours à une pression partielle minimale de $2,9 \cdot 10^{-5}$ Pa) et une étape préliminaire de saturation de la chambre en phosphine ajoutée. Celle-ci est en effet nécessaire pour obtenir une incorporation homogène du phosphore dans le film [74]. Nous avons par ailleurs fait l'hypothèse que le phosphore n'aurait pas d'effets néfastes sur la croissance des boîtes. La figure 2.27 montre des images MEB de la structure d'un échantillon (M-SIGEn-15a') pour lequel le temps de dépôt des boîtes a été fixé à 40 s.

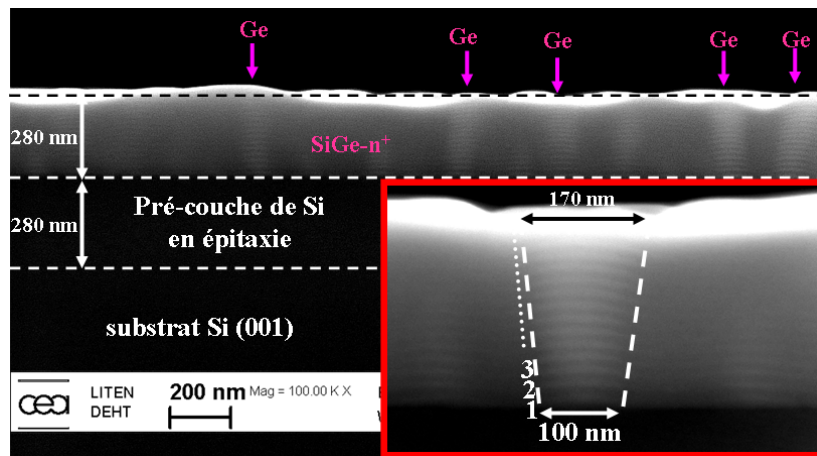


Figure 2.27 – Image MEB en coupe de l'échantillon M-SIGEn-15a'. L'encart présente un grossissement centré sur une colonne de boîtes. Celles-ci ont une largeur à leur base comprise entre 100 et 170 nm et une hauteur d'environ 12 nm. Les couches $Si_{1-x}Ge_x$ font environ 20 nm d'épaisseur.

Cette structure est très proche de celle de l'échantillon M-SIGEp-15a ce qui semble valider l'hypothèse précédente. Le phénomène d'alignement vertical des boîtes accompagné d'un élargissement progressif et d'un espacement dégressif est à nouveau observé. On note que les tailles de boîtes ainsi que l'espacement sont identiques à ceux mesurés pour l'échantillon M-SIGEp-15a. Or, nous aurions pu nous attendre à un espacement plus faible dans la mesure où le phosphore tend habituellement, à fort dopage, à ralentir la formation des couches [69, 104, 105] en raison du fort coefficient de collage des atomes de P adsorbés. Le phosphore désorbant à partir de 600 °C [106], nous émettons toutefois l'hypothèse que les phases de dépôt des boîtes, durant lesquelles aucune phosphine n'est introduite, donnent le temps au phosphore de

désorber. De surcroît, il a été montré que l'ajout de Ge permettait de décontaminer la surface en facilitant la désorption des atomes de P [107] ce qui nous place dans un contexte très favorable.

La figure 2.28 présente des images MET en coupe d'un échantillon à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$ (M-SIGEn-15b') dont le temps de dépôt à cette fois-ci été fixé à 20 s.

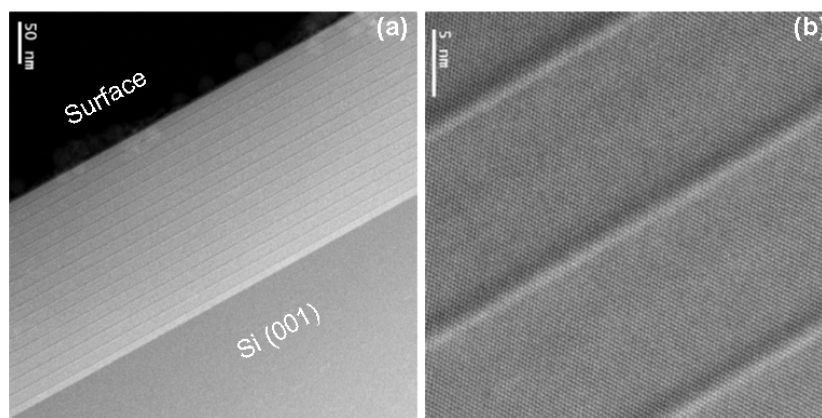


Figure 2.28 – Image MET en coupe de l'échantillon M-SIGEn-15b'. On ne distingue que les couches de mouillages. Échelles : (a) 50 nm ; (b) 5 nm.

La structure de cet échantillon est très similaire à celle de l'échantillon M-SIGEp-15c'. Des couches de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ d'environ 2 nm d'épaisseur sont espacées par des couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de 14 nm d'épaisseur. Comme sur l'échantillon M-SIGEp-15c', on note une excellente continuité entre les couches ainsi qu'une excellente périodicité. L'épaisseur plus faible de la couche initiale de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est vraisemblablement due au fait que la surface de l'échantillon est recouverte de phosphore ce qui a pour effet de ralentir la croissance comme expliqué précédemment. En revanche, contrairement à l'échantillon M-SIGEp-15c', on ne distingue aucunes boîtes. Par ailleurs, l'espacement entre les bi-couches, de 14 nm, est significativement plus faible que sur l'échantillon M-SIGEp-15c'. Il semble donc que, contrairement à l'échantillon M-SIGEn-15a' le phosphore résiduel ralentisse ici la croissance des couches. Cette différence peut être liée au fait que les périodes pendant lesquelles aucune phosphine n'est injectée, sont ici plus courtes.

2.5 Propriétés des SRBQ monocristallins obtenus

2.5.1 Analyse chimique des échantillons à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$

Des analyses par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) ont été effectuées sur nos échantillons de SRBQ à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ afin de déterminer les profils de la teneur en Ge et de la concentration en B en fonction de la profondeur. Les profils de teneur en Ge, pour trois de ces SRBQ et une couche de référence $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ (M-REFp), ont été superposés sur la figure 2.29.

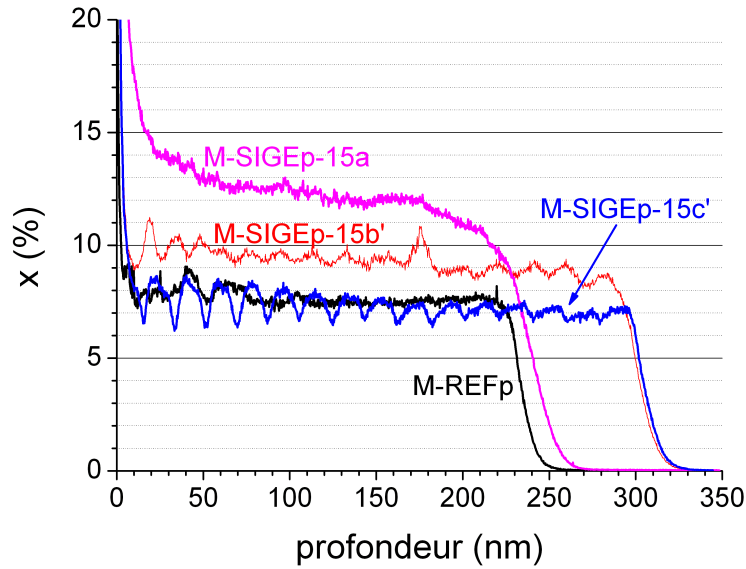


Figure 2.29 – Profils SIMS du pourcentage atomique en Ge des échantillons de SRBQ à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ (*M-SIGEp-15a*, *M-SIGEp-15b'*, *M-SIGEp-15c'*) et d'un échantillon d'une couche mince de référence $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ (*M-REFp*). Pour la clarté de la figure, le profil en Ge de l'échantillon *M-SIGEp-15c*, très proche de celui de *M-SIGEp-15c'*, n'est pas représenté ici mais visible sur la figure 2.30.

Les oscillations observées pour l'échantillon *M-SIGEp-15c'* reproduisent bien la périodicité attendue. L'écart moyen entre les sommets est en effet de 17–18 nm ce qui correspond bien à la période du super-réseau visualisée sur l'image MET correspondante (cf. figure 2.25). Notons que l'atténuation de l'amplitude d'oscillation est liée à l'accroissement de la rugosité consécutive à l'abrasion par les ions primaires Cs^+ . Ceci aboutit à une augmentation progressive de la rugosité au fur et à mesure de

l'érosion de la surface, d'où une perte de cohérence du signal. Toutefois, nous aurions pu nous attendre à des pics de Ge sur le profil plutôt que des oscillations étant donné que les couches de mouillage ont été formées par ajout de germane pur. La résolution spatiale limitée de la technique SIMS ne peut expliquer à elle seule de si faibles amplitudes. Il s'agit plutôt d'un signe supplémentaire qu'une forte interdiffusion entre les couches de Ge pur et celles de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ a eu lieu pendant la croissance, due à la température de croissance relativement élevée que nous avons choisie. Notons que des oscillations sont également observées sur l'échantillon M-SIGEp-15b' : la cohérence du signal est maintenue sur toute l'épaisseur de l'échantillon bien que celle-ci apparaisse moins nettement que sur l'échantillon M-SIGEp-15c'. En revanche, on n'observe aucune oscillation sur l'échantillon M-SIGEp-15a. Ceci est vraisemblablement lié au fait que les ions Cs^+ attaquent préférentiellement les zones riches en Ge ce qui aboutit à une forte rugosité dans le cas présent (les boîtes de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ étant à la fois les plus volumineuses et les moins espacées), d'où une perte totale de cohérence du signal.

Une intégration des graphes sur les épaisseurs de couches déposées correspondantes nous a permis d'établir un taux de Ge moyen pour chacun des échantillons. Les valeurs calculées, ainsi que celles mesurées par EDS (spectroscopie en dispersion d'énergie) sur deux de ces échantillons, sont données dans le tableau 2.1. On note tout d'abord que les valeurs mesurées en EDS pour les échantillons M-SIGEp-15c et M-SIGEp-15c' sont tout à fait cohérentes avec celles mesurées en SIMS. On observe globalement une augmentation de la teneur en Ge en fonction de la quantité totale de GeH_4 injectée, sauf entre l'échantillon de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (M-REFp) et le SR $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y / \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (M-SIGEp-15c'). Cependant, l'écart relatif entre ces deux valeurs étant très faible (environ 1 %), il ne devrait pas être pris en compte.

échantillon	teneur en Ge (%)	teneur en Ge (%)
	SIMS	EDS
M-REFp	7,7	-
M-SIGEp-15c'	7,6	7,6
M-SIGEp-15c	8,7	8,0
M-SIGEp-15b'	9,4	-
M-SIGEp-15a	11,8	-

Table 2.1 – Teneurs moyennes atomiques en Ge des échantillons M-REFp (référence $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$), M-SIGEp-15c' (SR de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y / \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$) et des échantillons de SRBQ M-SIGEp-15c ($t_{BQ} = 20$ s), M-SIGEp-15b' ($t_{BQ} = 30$ s) et M-SIGEp-15a ($t_{BQ} = 40$ s).

Intéressons-nous à présent à la quantité de dopants introduite dans nos couches. Le tableau 2.2 présente les concentrations moyennes en bore intégrées sur l'épaisseur des échantillons considérés.

échantillon	concentration de B (cm^{-3})	p (cm^{-3})
	SIMS	effet Hall
M-REFp	$4,1 \cdot 10^{19}$	-
M-SIGEp-15c'	$3,5 \cdot 10^{19}$	$4,7 \cdot 10^{19}$
M-SIGEp-15c	$8,1 \cdot 10^{19}$	-
M-SIGEp-15b'	$3,6 \cdot 10^{19}$	$5,2 \cdot 10^{19}$
M-SIGEp-15a	$4,3 \cdot 10^{19}$	-

Table 2.2 – Concentrations moyennes en bore des échantillons M-REFp (référence $Si_{1-x}Ge_x$ - p^{++}), M-SIGEp-15c' (SR de $Si_{1-y}Ge_y / Si_{1-x}Ge_x$ - p^{++}) et des échantillons de SRBQ M-SIGEp-15c ($t_{BQ} = 20$ s), M-SIGEp-15b' ($t_{BQ} = 30$ s) et M-SIGEp-15a ($t_{BQ} = 40$ s). Les concentrations de trous des échantillons M-SIGEp-15c' et M-SIGEp-15b' sont également données.

Les figures 2.30 et 2.31 présentent une superposition des profils en Ge et en B, respectivement pour les échantillons M-SIGEp-15c et M-SIGEp-15c'. De même que pour le taux de Ge, des oscillations de la concentration B sont à noter pour les deux échantillons. Ceci tient probablement au fait que nous avons injecté le diborane uniquement pendant les phases de croissance des couches de $Si_{1-x}Ge_x$. Cependant, pour les deux échantillons considérés, une correspondance assez nette entre les positions des maxima du profil en B et de celui en Ge est observée. Il en est de même pour les minima. Or, la situation inverse était attendue. Nous pouvons faire l'hypothèse qu'une ségrégation des atomes de B a pu se produire, pendant le dépôt, en direction des couches riches en Ge, en raison de la température relativement élevée. Ce type de comportement a déjà été observé dans des hétérostructures Si / $Si_{1-x}Ge_x$ à une température de 850 °C [62]. Nous pouvons également noter un fort accroissement du taux de B au fur et à mesure du dépôt pour l'échantillon M-SIGEp-15c' (cf. figure 2.31). Un tel accroissement a par ailleurs également été observé pour les échantillons M-SIGEp-15a et M-SIGEp-15b'. En revanche, comme le montre la figure 2.30, une homogénéité moyenne (hors oscillations) de la concentration de B est bien obtenue pour l'échantillon M-SIGEp-15c. Cette concentration se situe à un niveau élevé (proche de 10^{20} cm^{-3}), atteint seulement en fin de dépôt par les autres échantillons de SRBQ (ceci explique la valeur très élevée de la concentration moyenne en B obtenue pour

l'échantillon M-SIGEp-15c en comparaison des autres SRBQ). L'origine de cette différence d'homogénéité en dopage n'est pas clairement établie. Quoiqu'il en soit, ceci nous donne un nouvel éclairage concernant l'échantillon M-SIGEp-15c'. Nous avons en effet noté une présence d'îlots uniquement dans les couches supérieures, c'est-à-dire précisément dans la zone de l'échantillon où le dopage est le plus fort, ce qui suggère un effet tensio-actif du bore sur la croissance. Nous pouvons en effet faire l'hypothèse que de petits îlots s'étaient formés dans les couches inférieures, au moment de la croissance, mais ont disparu ensuite lors du recouvrement par la couche de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ en absence d'une quantité suffisante d'atomes de bore en surface.

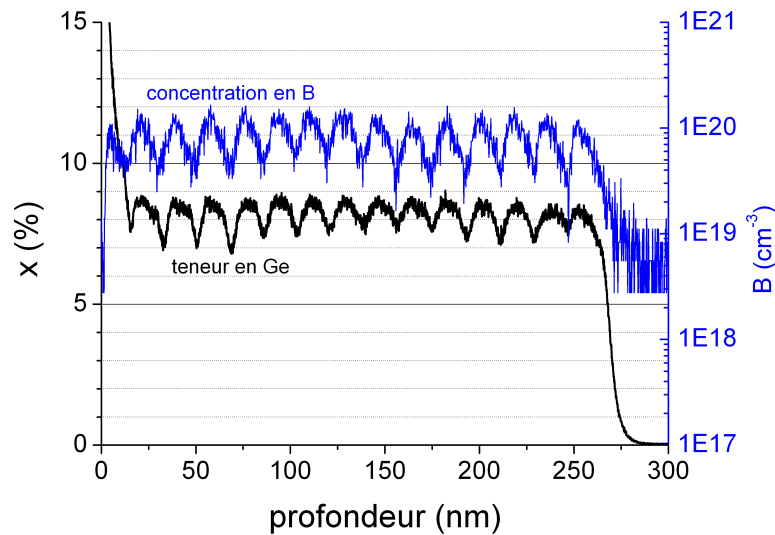


Figure 2.30 – Superposition des profils de teneur en Ge et de concentration en B de l'échantillon M-SIGEp-15c.

2.5.2 Analyse chimique des échantillons à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$

Nous avons également effectué une analyse SIMS des échantillons à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$ élaborés. Les profils obtenus pour la teneur en germanium sont présentés sur la figure 2.32.

Des oscillations de la teneur en Ge pour l'échantillon M-SIGEn-15b' sont clairement identifiées, comme pour l'échantillon p qui lui est similaire (M-SIGEp-15c). La périodicité du super-réseau correspond également bien à celle qui était attendue. Une atténuation du signal est également visible, toujours en raison vraisemblablement d'une amplification de la rugosité au cours de l'abrasion de la surface par les ions

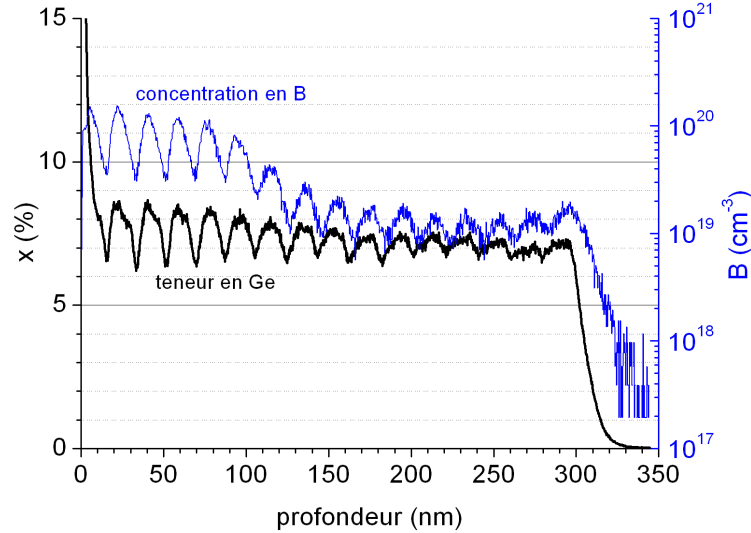


Figure 2.31 – Superposition des profils de teneur en Ge et de concentration en B de l'échantillon M-SIGEp-15c'.

d'analyse Cs^+ . On distingue également les toutes premières oscillations pour l'échantillon M-SIGEn-15a'. Une attaque préférentielle par les ions Cs^+ des colonnes d'îlots, riches en Ge, peut expliquer la disparition prématurée de ces oscillations.

Comme pour les échantillons à base de $Si_{1-x}Ge_x-p^{++}$, nous avons calculé le taux moyen de Ge ainsi que la concentration moyenne en phosphore à partir des profils SIMS. Par ailleurs, les concentrations de trous ont été mesurées par effet Hall pour l'échantillon de référence (M-REFn) ainsi que pour l'échantillon de SR (M-SIGEn-15b'). L'ensemble de ces résultats est récapitulé dans le tableau 2.3.

Les taux de Ge moyen obtenus sont assez proches de ceux obtenus pour les échantillons à base de $Si_{1-x}Ge_x-p^{++}$. On note en revanche une teneur en Ge légèrement plus faible pour l'échantillon M-SIGEn-15b' que pour l'échantillon de référence, M-REFn, en dépit de l'introduction d'une quantité plus grande de GeH_4 dans le premier cas. Son origine n'est pas clairement établie mais peut s'expliquer par la sensibilité du procédé de fabrication. Par ailleurs, les valeurs de concentration de trous obtenus par effet Hall sont en bon accord avec les valeurs de concentration de P obtenues en SIMS. La valeur plus faible obtenue pour l'échantillon M-SIGE-15a' semble confirmer le fait qu'une partie du P a été désorbée en raison de la durée plus longue des phases de dépôt des îlots (cf. paragraphe 2.4.8).

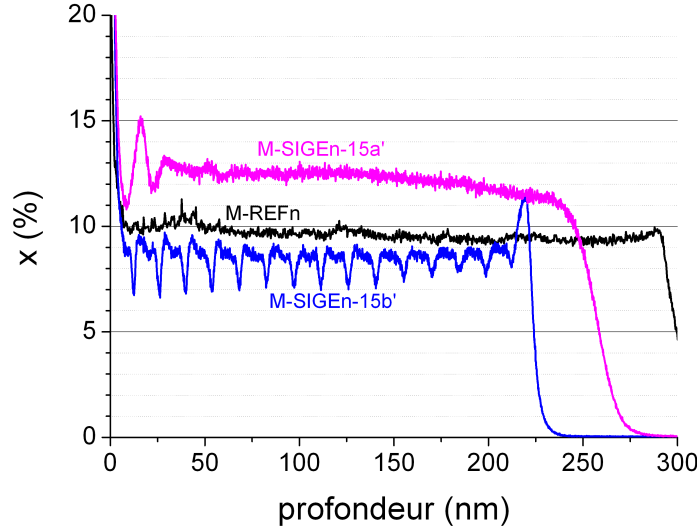


Figure 2.32 – Profils SIMS du pourcentage atomique en Ge de l'échantillon de SRBQ (*M-SIGEn-15a'*), de l'échantillon de SR (*M-SIGEn-15b'*) et d'un échantillon d'une couche mince de référence $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$ (*M-REFn*).

échantillon	teneur en Ge (%)	concentration en P (cm^{-3})	n (cm^{-3})
	SIMS	SIMS	effet Hall
M-REFn	9,6	$4,9 \cdot 10^{19}$	$5,0 \cdot 10^{19}$
M-SIGEn-15b'	8,9	$4,4 \cdot 10^{19}$	$5,6 \cdot 10^{19}$
M-SIGEn-15a'	12,4	$1,6 \cdot 10^{19}$	-

Table 2.3 – Teneurs moyennes atomiques en Ge et concentration en P des échantillons *M-REFn* (référence $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$), *M-SIGEn-15b'* (SR de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y / \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$) et *M-SIGEn-15a'* (SRBQ de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y / \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$). Les concentrations d'électrons des échantillons *M-REFn* et *M-SIGEn-15b'* sont également données.

2.5.3 Caractérisation thermique des échantillons monocristallins

L'ensemble des SRBQ monocristallins, p et n, ont également pu être caractérisés par méthode 3ω , au CEA-Grenoble, et / ou par thermoréfectance pompe-sonde, au CPMOH, afin d'accéder à leur conductivité thermique. Des explications sur ces deux techniques sont données au chapitre 3 (paragraphe 3.2.1.4 et 3.2.1.5).

Le tableau 2.4 présente les résultats obtenus. Précisons que les mesures thermiques

par thermoréfectance ont été effectuées par nos partenaires du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH, Bordeaux). Ces derniers ont estimé les incertitudes relatives à hauteur de 20 % des valeurs obtenues. Pour ce qui est de la méthode 3ω , les barres d'incertitudes ont été obtenues à partir de l'équation 3.50 établie au chapitre 3. Celles-ci sont élevées, en particulier dans le cas de l'échantillon M-REFp. Ceci est principalement dû au fait que la part de l'échauffement due au film est trop faible par rapport à celle due au substrat de référence. Pour obtenir des incertitudes de mesure bien moindres, il serait nécessaire, à l'avenir, de déposer des films beaucoup plus épais ($> 1 \mu\text{m}$). Nous y reviendrons en détail au paragraphe 3.4.2.1.

échantillon	teneur en Ge (%)	t_{BQ} (s)	$\lambda_{3\omega}$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	λ_{TR} ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
M-REFp	7,7	-	$10,5 \pm 6,8$	$6,2 \pm 1,2$
M-SIGEp-15c'	7,6	20	$6,1 \pm 2,2$	$6,5 \pm 1,3$
M-SIGEp-15b'	9,4	30	$6,0 \pm 2,0$	$4,8 \pm 1,0$
M-SIGEp-15a	11,8	40	-	$4,3 \pm 0,9$
M-REFn	9,6	-	$7,8 \pm 3,2$	$5,2 \pm 1,0$
M-SIGEn-15b'	8,9	20	$6,1 \pm 2,6$	$6,1 \pm 1,2$
M-SIGEn-15a'	12,4	40	-	$4,2 \pm 0,8$

Table 2.4 – Valeurs de conductivité thermique des échantillons à base de $Si_{1-x}Ge_x-n^{++}$ (M-REFp, M-SIGEp-15c', M-SIGEp-15c, M-SIGEp-15b', M-SIGEp-15a) et de ceux à base de $Si_{1-x}Ge_x-n^{++}$ (M-REFn, M-SIGEn-15b', M-SIGEn-15a') obtenues par méthode 3ω ($\lambda_{3\omega}$) et par thermoréfectance (λ_{TR}). Les teneurs moyennes atomiques en Ge ainsi que les durées des phases de dépôt des boîtes sont également rappelées.

Pour l'analyse des résultats, nous nous baserons donc sur les valeurs mesurées par thermoréfectance qui sont assorties dans le cas présent d'une incertitude moins grande que celles mesurées par méthode 3ω . Un grand nombre de facteurs peuvent altérer la conductivité thermique : la teneur moyenne en Ge [49, 48], le taux de dopage [48], la périodicité des couches de $Si_{1-x}Ge_x$ [108], la qualité des interfaces [93], la densité volumique de boîtes [93, 108], la taille des boîtes [93] ainsi que la présence ou non d'une corrélation verticale entre les boîtes [109]. Voyons pour chacun de ces facteurs s'ils peuvent expliquer les différences de conductivité thermique observées d'un échantillon à l'autre.

Considérons d'abord la teneur en Ge. Que ce soit pour la série des échantillons

dopés p ou celles des échantillons dopés n, on constate une évolution inverse de la conductivité thermique avec celle de la teneur moyenne en Ge. Il semble donc qu'une corrélation existe entre la décroissance de la conductivité thermique et l'augmentation de la teneur moyenne en Ge. Bien que la variation de cette dernière soit plutôt faible, nous nous situons en effet dans une gamme où la conductivité thermique varie très fortement, ce qui rend cette hypothèse crédible. Néanmoins, il faut tenir compte du fait que les structures d'échantillon diffèrent les unes des autres. Nous y reviendrons un peu plus loin.

En ce qui concerne le taux de dopage, il varie assez peu d'un échantillon à l'autre (cf. tableaux 2.2 et 2.3) et ne peut donc pas expliquer les variations de conductivité thermique observées. De la même façon, la périodicité des couches est sensiblement la même pour tous les échantillons de SRBQ et ne devrait donc pas être invoquée pour expliquer ces variations. La qualité des interfaces peut également être supposée similaire pour l'ensemble des échantillons, étant donné que les échantillons de SRBQ ont été réalisés dans les mêmes conditions. Elle ne peut donc *a priori* pas non plus expliquer les variations observées. Par ailleurs, les valeurs identiques de conductivité thermique entre le film de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ (M-REFp) et un SRBQ de type p de même teneur moyenne en Ge (M-SIGEp-15c') semble trahir la présence d'interfaces très peu diffusives. De façon similaire, l'échantillon de SR M-SIGEn-15b' possède une conductivité thermique plus élevée que l'échantillon de référence n (M-REFn) en dépit de la présence d'interfaces, même s'il est vrai que l'échantillon M-SIGEn-15c' présente une teneur en Ge un peu plus faible que l'échantillon M-REFn. Ces constatations sont à mettre en perspective avec les analyses morphologiques et SIMS effectuées, lesquelles ont permis de mettre en avant des interfaces mal définies, du fait d'une température de croissance trop élevée.

Le rôle des boîtes est plus difficile à interpréter : la valeur de conductivité thermique plus faible pour l'échantillon M-SIGEp-15b' (densité élevé de boîtes) que pour l'échantillon M-SIGEp-15c' (peu de boîtes, présentes uniquement dans les couches supérieures) peut laisser penser qu'elles ont un effet sur le transport thermique. Néanmoins, n'étant pas à taux de Ge constant, il est difficile de conclure. La présence suspectée d'interfaces très peu diffusives que nous venons d'évoquer peut laisser penser que la réduction de conductivité thermique est principalement lié à l'augmentation de la teneur en Ge.

Pour compléter notre analyse, comparons nos résultats avec certaines données disponibles dans la littérature. Yonenaga *et al.* ont mesuré, sur des monocristaux massifs de $\text{Si}_{0,93}\text{Ge}_{0,07}$ et de $\text{Si}_{0,90}\text{Ge}_{0,10}$ fortement dopés au bore ($p = 8.10^{19} \text{ cm}^{-3}$), des conductivités thermiques respectives de 23,8 et 9,4 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [110]. Notons qu'une valeur très proche (9,6 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), a été mesurée par méthode 3ω sur un film épais

(3,5 μm) de $Si_{0,90}Ge_{0,10}$ également fortement dopé au bore ($p = 5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [111]. Ces valeurs sont nettement plus élevées que celle que nous avons mesurée sur notre couche de référence (M-REFp) de $Si_{0,92}Ge_{0,08}$ ($p = 4.10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Cette différence importante peut paraître surprenante puisque notre couche a des caractéristiques très voisines des matériaux pris à titre de comparaison. Cependant, une différence notable tient à la finesse de notre couche (220 nm). Or, il n'est pas exclu que ceci ait une influence. Lee et Cahill ont en effet démontré expérimentalement, par la méthode 3ω , que celle-ci pouvait entrer en jeu, y compris à température ambiante, dans le cas de films minces de SiO_2 et de SiN_x déposés par PECVD [112]. Ceci pourrait ainsi expliquer les faibles valeurs que nous avons obtenues.

Considérons à présent les travaux de Lee et Venkatasubramanian [108] sur la caractérisation par méthode 3ω différentielle de SRBQ $Si_{1-y}Ge_y$ / Si intrinsèques (y estimé entre 20 et 30 % à partir de travaux antérieurs [103]) élaborés par LPCVD à une température de 750 °C comme dans le cas de nos échantillons. Ils ont pu identifier un effet significatif des boîtes sur la conductivité thermique, en dépit d'une faible teneur en Ge dans les boîtes. Ces résultats sont toutefois discutables car les auteurs n'ont pas tenu compte de la teneur moyenne en Ge dans leur SRBQ. Or, celle-ci varie nécessairement avec la périodicité et la densité volumique de boîtes. Quoiqu'il en soit, des conductivités thermiques minimales de 2,0 à 2,7 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, bien inférieures à la limite inférieure observée pour le $Si_{1-x}Ge_x$ massif intrinsèque (environ 8 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [48]), ont été mesurées pour des échantillons comportant une période d'environ 4 nm (cf. figure 2.33). Ceci semble démontrer un effet bien réel des interfaces.

Le fait que nous n'ayons pas observé clairement de tels effets peut s'expliquer dans notre cas par la nature de la matrice ($Si_{1-x}Ge_x$ et non Si), le niveau élevé de dopage et la faible épaisseur totale de nos SRBQ (environ 300 nm au lieu de 1 μm). Or, tous ces facteurs, contribuant à abaisser la conductivité thermique, il est moins évident de déterminer la contribution de chacun de ces facteurs à la dégradation du transport thermique (cf. équation 1.46).

En conclusion, au vu de l'ensemble des données présentées, l'effet des boîtes sur le transport thermique n'est pas clairement établi dans le cas de nos échantillons. Plusieurs solutions sont à envisager à l'avenir. Une première solution consisterait à multiplier le nombre d'interfaces, notamment en réduisant l'épaisseur des couches de $Si_{1-x}Ge_x$. Néanmoins, cette réduction ne devrait pas être trop importante afin de ne pas altérer le transport électrique. Il serait également souhaitable de réduire la température de croissance afin d'obtenir des interfaces davantage diffusives. Cela permettrait par ailleurs de mieux contrôler notre procédé qui, dans les conditions actuelles, a démontré une certaine fragilité. Cette température devrait toutefois être maintenue suffisamment élevée ($> 650 \text{ °C}$) afin d'obtenir des vitesses de dépôts ac-

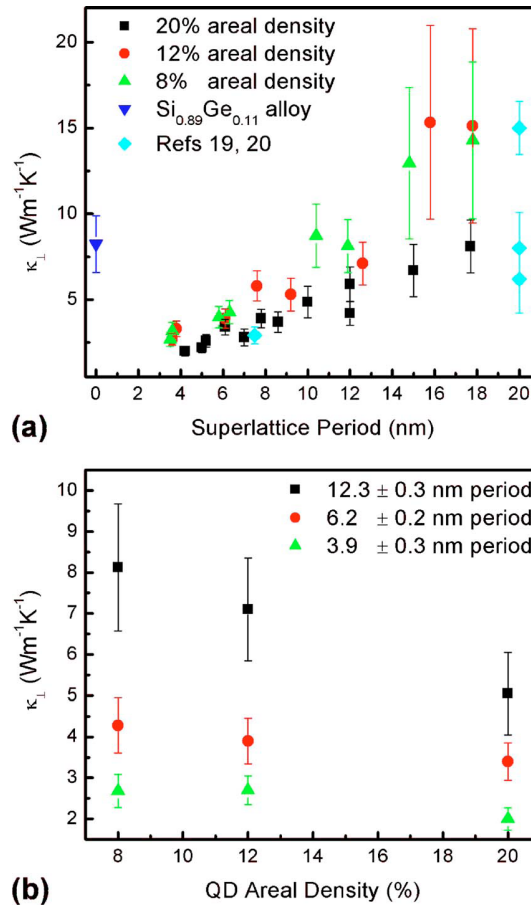


Figure 2.33 – Évolution de la conductivité thermique hors du plan (κ_{\perp}) : (a) avec la périodicité; (b) avec l'aire relative occupée par les boîtes en surface [108].

ceptables dans l'optique d'un transfert industriel. Enfin, il paraît indispensable de réaliser des dépôts de SRBQ plus épais ($> 1 \mu\text{m}$), d'une part pour réduire le risque supposé d'influence de l'épaisseur du film sur le transport thermique et d'autre part pour diminuer les incertitudes de mesures inhérentes notamment à la méthode 3ω .

2.6 Élaboration de SRBQ polycristallins

La littérature offre de nombreux exemples de SRBQ monocristallins (cf. paragraphe 2.4.7). En revanche, aucune structure comportant des îlots de Si_{1-y}Ge_y dans une matrice polycristalline n'a, à notre connaissance, jamais été réalisée. De telles structures pourraient pourtant offrir un élément de comparaison intéressant avec les

SRBQ monocristallins du point de vue de la thermoélectricité. De façon plus générale, l'élaboration de films polycristallins est beaucoup moins contraignante puisqu'elle n'impose pas l'utilisation de substrats en silicium. Or, du fait de la conductivité thermique très élevée du silicium, de tels supports peuvent être sources de fuites thermiques néfastes aux performances des dispositifs thermoélectriques. C'est la raison pour laquelle nous avons envisagé la réalisation de tels SRBQ. Pour y parvenir, nous avons volontairement choisi une préparation de surface moins exigeante que pour la réalisation d'échantillons monocristallins, consistant en une simple désoxydation préalable à 800 °C, sous H_2 , pendant 10 min. Nous présentons ci-après les résultats obtenus.

La figure 2.34 présente des images MET en coupe, à différents grossissements, d'un des premiers SRBQ polycristallins obtenus (P-SIGE-20). L'échantillon présenté a été élaboré dans les conditions suivantes : une première couche de boîtes (60 s de dépôt à $p_{\text{GeH}_4} = 8,6 - 9,3 \cdot 10^{-2}$ Pa) a été formée, suivie de 20 alternances d'une couche de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($p_{\text{SiH}_4} = 4,0$ Pa et $p_{\text{GeH}_4} = 1,6 \cdot 10^{-1}$ Pa, pendant 25 s) et d'une couche de boîtes (réalisée dans les mêmes conditions que la première).

Les images MET présentées témoignent d'une croissance originale en deux phases (cf. par exemple images (a) et (b)). Dans une première phase, correspondant à la partie inférieure aux tirets (sur 7-8 alternances), on observe une croissance concentrique dans certaines zones éparses (correspondant vraisemblablement aux zones de nucléation des premières boîtes de Ge). Dans une seconde phase, correspondant à la partie supérieure aux tirets, ces zones fusionnent, laissant place à une croissance verticale plus classique.

La première remarque que nous pouvons faire est que l'on repère bien la présence d'îlots de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ en corrélation verticale, comme sur les échantillons monocristallins, et ce en dépit des joints de grains qui les traversent (visibles plus distinctement sur les images à champ clair non présentées ici). Ces îlots ont une largeur à leur base comprise entre 150 et 200 nm et une hauteur comprise entre 20 et 80 nm. La présence simultanée, par endroits, d'îlots de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, également en corrélation verticale, est en revanche plus surprenante. Celle-ci peut s'expliquer en partie par une introduction insuffisante de SiH_4 et de GeH_4 ne permettant pas une formation de couches bien définies de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Il semble que le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ disponible se soit déposé préférentiellement entre les boîtes de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ donnant lieu parfois à une formation de boîtes de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de tailles déterminées par l'espacement entre les boîtes de Ge. Cette insuffisance de l'effet aplanissant des couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ associée à la première phase de la croissance, non planaire, expliquent sans doute en grande partie l'extrême rugosité observée, et ce indépendamment de la nature polycristalline de la couche déposée.

Notons qu'une autre structure très similaire (quoique de rugosité un peu moindre), pour laquelle le temps de dépôt a été fixé à 40 s, a pu être obtenu. En dépit de

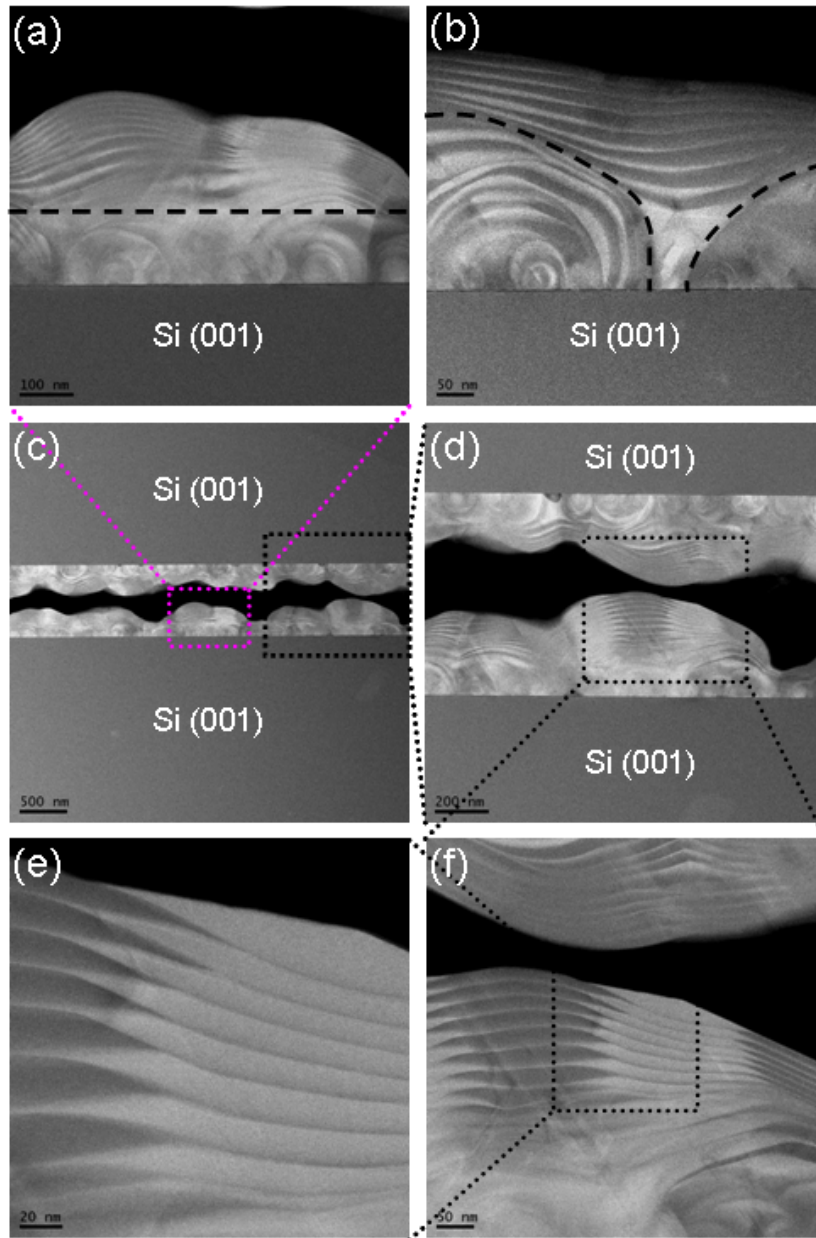


Figure 2.34 – Images MET en coupe, à champ sombre, de l'échantillon P-SIGE-20. Échelles : (a) 100 nm ; (b) 50 nm ; (c) 500 nm ; (d) 200 nm ; (e) 20 nm ; (f) 50 nm.

l'intérêt que peuvent présenter ces structures, leur rugosité importante ne permet pas de mesurer leur conductivité thermique. Par ailleurs, n'étant pas dopées, elles ne sont que d'un intérêt très limité pour la thermoélectricité. C'est la raison pour

laquelle nous avons modifié notre procédé afin d'obtenir des SRBQ dopés (au bore et au phosphore) et de moindre rugosité. Voici les changements qui ont été opérés :

- la couche initiale de boîtes de $Si_{1-y}Ge_y$ a été remplacée par une couche de Si polycristalline d'environ 80 nm d'épaisseur ($p_{SiH_4} = 1,3 \cdot 10^2$ Pa pendant 30 s) ;
- l'épaisseur des couches de $Si_{1-x}Ge_x$ séparant les boîtes a été augmentée afin d'aplanir davantage la surface ($p_{SiH_4} = 8,0$ Pa et $p_{GeH_4} = 3,2 \cdot 10^{-1}$ Pa, pendant 30 s) ;
- du diborane ou de la phosphine a été introduit lors des étapes de formation des couches $Si_{1-x}Ge_x$ pour mettre au point, au choix, des SRBQ dopés p ou n.

Notons que la préparation de surface est, quant à elle, restée inchangée.

La figure 2.35 présente un exemple d'échantillon de SRBQ polycristallin de 15 périodes pour lequel le temps de dépôt des boîtes a été fixé à 60 s (P-SIGEp-15a'). Les zones plus épaisses par endroit semblent être la signature de la présence de boîtes en forte corrélation verticale. Celle-ci introduit une certaine rugosité qui est toutefois visuellement beaucoup moins marquée que sur l'échantillon P-SIGE-20. L'augmentation de l'épaisseur des couches de $Si_{1-x}Ge_x$ semble donc avoir porté ses fruits.

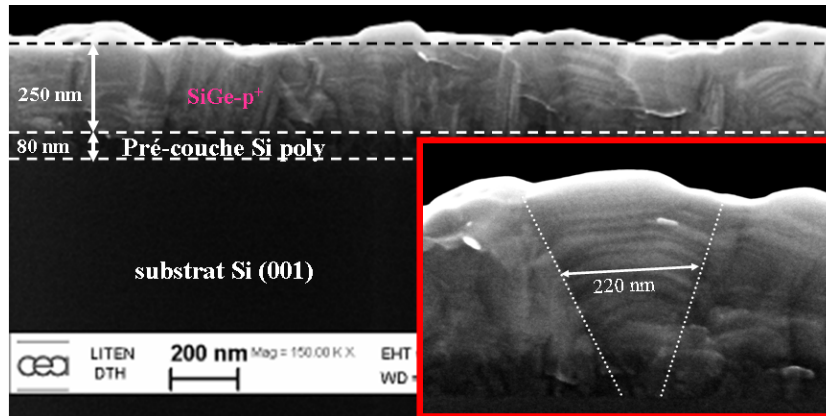


Figure 2.35 – Image MEB en coupe de l'échantillon P-SIGEp-15a'. L'encart présente un grossissement centré sur un grain comportant un empilement de boîtes. Celles-ci ont une largeur à leur base comprise grossièrement entre 100 et 200 nm et une hauteur variable de 10 à 25 nm. L'espacement entre les boîtes est compris entre environ 5 et 15 nm.

Précisons qu'un résultat similaire a pu être obtenu pour un échantillon analogue où t_{BQ} avait été fixé à 40 s (P-SIGEp-15b'). Une différence notable, toutefois, est qu'il est beaucoup plus difficile de distinguer les boîtes à partir des images MEB en coupe. Une analyse MET en coupe nous a tout de même permis de distinguer quelques rares grains comportant des boîtes (un exemple est donnée sur la figure 2.36). Plusieurs

explications peuvent être avancées pour expliquer cette rareté : des tailles de boîtes trop faibles par rapport à l'épaisseur de la lame, une mauvaise orientation des grains, une mauvaise qualité structurale liée à la nature polycristalline de la couche, une rareté réelle de boîtes.

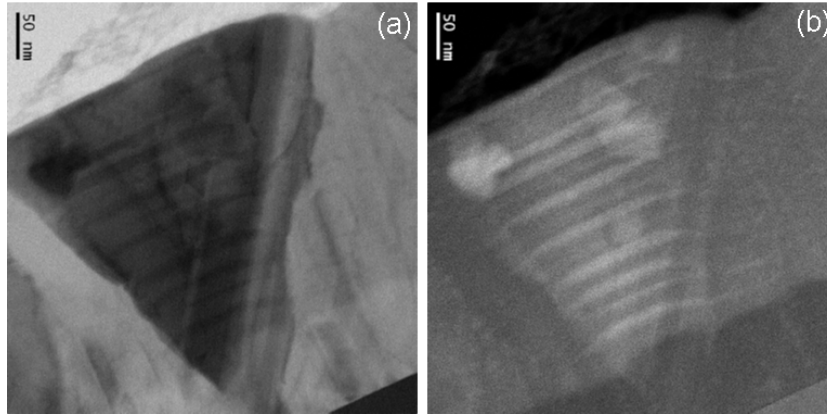


Figure 2.36 – Images MET en coupe de l'échantillon P-SiGeP-15b' centré sur un grain comportant des boîtes de Ge. Celles-ci ont une largeur à leur base comprise grossièrement entre 150 et 200 nm et une hauteur variable de 5 à 15 nm. L'espacement entre les boîtes est également compris entre environ 5 et 15 nm. (a) en champ clair (contraste structural) (b) en champ sombre (contraste chimique).

Nous avons également tenté d'élaborer des SRBQ polycristallins à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$. Nous avons opté pour un procédé tout à fait analogue dans lequel le diborane a simplement été remplacé par la phosphine (toujours à une pression partielle minimale de $2,9 \cdot 10^{-5}$ Pa) et une étape préliminaire de saturation de la chambre en phosphine ajoutée. Nous avons obtenu des structures du même type mais pour lesquelles la présence de boîtes n'est pas aussi évidente. Des études complémentaires sont nécessaires.

2.7 Conclusion

Nous avons été en mesure, au cours de cette étude, d'élaborer avec succès des SRBQ à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de différentes natures, à partir d'un équipement CVD de type industriel. Nous avons démontré, du moins dans le cas des couches monocristallines, qu'il était possible de doper fortement ces structures, indifféremment au bore ou au phosphore. Nous avons également montré que des structures SRBQ originales, de nature polycristalline, étaient réalisables, offrant ainsi une alternative possible aux

structures monocristallines. Néanmoins, de forts phénomènes d'interdiffusion, inhérents à la température de croissance choisie, ont été mis en évidence. Or, la présence d'interfaces aussi peu diffusives n'est pas favorable à une réduction significative de la conductivité thermique. Ces phénomènes étaient prévisibles mais il ne nous était malheureusement pas possible de choisir une température plus basse dans les conditions où se sont déroulées l'étude. À l'avenir, il paraît indispensable d'apporter un soin supplémentaire à la préparation de surface afin de permettre le développement d'un procédé à plus basse température. Cette température devrait être choisie suffisamment basse pour limiter les phénomènes d'interdiffusion entre le Si et le Ge (et réduire le budget thermique par la même occasion) mais à un niveau raisonnable pour permettre une croissance suffisamment rapide, paramètre indispensable dans l'optique d'un transfert industriel. Une température plus basse permettrait par ailleurs de mieux contrôler le procédé dans son ensemble et notamment de réaliser des SRBQ comportant des périodes plus faibles, afin de mettre davantage en évidence l'effet des interfaces sur le transport thermique. Notons que le choix d'une température plus faible peut être combiné à l'utilisation de dopants pendant ou préalablement à la croissance des boîtes. D'abord, les dopants, tels que la phosphine [113] ou le diborane [114] peuvent jouer le rôle de tensio-actifs ralentissant la croissance des boîtes à une température donnée permettant ainsi de mieux la contrôler. D'autre part, certains dopants tels que le bismuth et l'antimoine ont démontré leur capacité à supprimer le mécanisme d'interdiffusion entre le Si et le Ge, du moins à une température de 540 °C [115]. La phosphine semble toutefois moins efficace dans ce domaine. Une dernière solution peut consister à remplacer dans notre structure les boîtes de $Si_{1-y}Ge_y$ par des nanoparticules de siliciures métalliques telles que WSi_2 ou encore $MoSi_2$. Au-delà de l'amélioration supposée en terme de facteur de mérite pour ce type de matériaux [53], ils possèdent l'avantage d'être beaucoup plus stable thermiquement que le Ge, offrant ainsi la possibilité de développer des procédés à relativement haute température et donc rapides. Enfin, il serait souhaitable de réaliser une étude approfondie des propriétés thermiques mais aussi électriques et thermoélectriques du $Si_{1-x}Ge_x$ en couches minces (monocristallines et polycristallines, dopées ou non) afin de disposer de références fiables. Très peu de données existent en effet à l'heure actuelle et une extrapolation de celles disponibles pour le $Si_{1-x}Ge_x$ massif semble pour le moins risquée.

Chapitre 3

Développement de dispositifs de test de films minces thermoélectriques

On devrait être encouragé par des résultats de $ZT > 1$ mais en restant prudent quant aux incertitudes impliquées pour éviter tout optimisme pathologique.

G. Jeffrey Snyder et Eric S. Toberer [19]

Ce troisième et dernier chapitre soulève des questions concernant l'évaluation précise des propriétés électriques, thermiques et thermoélectriques de films minces et essaie d'y apporter quelques réponses. Les deux approches classiques sont d'abord présentées. La première concerne la mesure indirecte du facteur de mérite à partir des mesures indépendantes des paramètres le composant, à savoir, la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck. Diverses techniques de caractérisation dédiées aux couches minces, conventionnelles ou non, sont décrites. Une attention particulière est portée à la méthode de caractérisation thermique, dite 3ω , celle-ci ayant fait l'objet d'une étude plus poussée que les autres dans le cadre de cette thèse. La seconde approche concerne la mesure directe du facteur de mérite à partir de la méthode Harman. Nous avons fait le choix d'une autre approche, qui sera justifiée, dont l'objet est de combiner, sur un même échantillon, les dispositifs de test correspondant à certaines des techniques présentées. Par ailleurs, dans le cadre de cette approche, nous mettons en avant l'intérêt de réaliser des géométries de type « mesa » pour la détermination des propriétés hors du plan de la couche, y compris pour des dispositifs de test 3ω , bien que ceux-ci en soient dispensés dans la littérature. Enfin, nous détaillons comment cette approche a été concrètement mise en œuvre, d'une part, par la conception de plusieurs masques et d'autre part, par la réalisation technologique des dispositifs de test, à partir de ces masques.

3.1 Introduction

Mesurer avec précision le facteur de mérite de films minces nanostructurés est une tâche particulièrement difficile. La difficulté provient essentiellement de la nécessité de mesurer précisément six paramètres différents (en supposant une isotropie dans le plan du film) : trois dans une direction parallèle au plan de la couche (dans le plan) et trois dans la direction qui lui est perpendiculaire (hors du plan). Or, chacune de ces mesures requiert des configurations d'échantillon spécifiques qui ne sont pas nécessairement compatibles les unes avec les autres. Il existe bien une méthode, dite méthode Harman [116], permettant d'évaluer directement le facteur de mérite. Son principe repose en quelques mots sur la création d'un écart de température (par effet Peltier) donnant lui-même naissance à une tension électrique (par effet Seebeck), qui est maintenue après coupure du courant le temps du retour à l'équilibre thermique. Cette méthode n'est pas évidente à appliquer à des couches minces en raison principalement de la difficulté d'y maintenir un écart de température sur une période suffisamment longue. Tout ceci explique sans doute pourquoi la plupart des publications ne donnent des valeurs expérimentales que d'une ou deux composantes du facteur de mérite. Cette connaissance partielle est malheureusement insuffisante pour conclure quant aux performances intrinsèques d'un matériau thermoélectrique donné. Il est donc essentiel de réfléchir à la meilleure stratégie à adopter pour caractériser des couches minces thermoélectriques de la façon la plus complète et la plus précise possible.

3.2 Mesure indirecte du facteur de mérite

L'approche la plus naturelle pour mesurer le facteur de mérite (Z) d'un matériau consiste à mesurer séparément les différents paramètres qui le composent, à savoir la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique (λ) et le coefficient Seebeck (S). Pour mémoire, Z est défini par :

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\lambda} \quad (3.1)$$

Dans le cas des couches minces, il faut distinguer les composantes dans le plan de celles qui sont hors du plan de la couche car le transport électronique et le transport thermique ne sont pas nécessairement les mêmes selon que l'on considère la direction perpendiculaire au plan de la couche ou bien une direction parallèle, quand bien même le matériau massif équivalent serait parfaitement isotrope [117]. Ceci est d'autant plus vrai pour des couches minces thermoélectriques qui présentent très souvent des structures à forte anisotropie [10, 118, 119]. Dans l'idéal, il y a donc un total de six

paramètres à évaluer qui permettent d'estimer, d'une part le facteur de mérite dans le plan et d'autre part, le facteur de mérite hors du plan. Dans la pratique, tout dépend de la géométrie qui est envisagée pour le module thermoélectrique. Il existe en effet deux architectures typiques qui sont représentées sur la figure 3.1. Si l'on considère une géométrie horizontale, on cherchera à connaître le facteur de mérite dans le plan, tandis que dans le cas d'une géométrie verticale, c'est le facteur de mérite hors du plan qui sera pertinent.

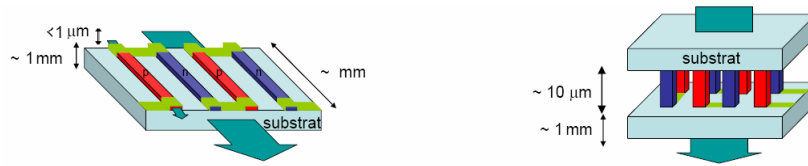


Figure 3.1 – Les deux géométries possibles pour un module. À gauche, la géométrie horizontale et à droite, la géométrie verticale. Les valeurs numériques des épaisseurs sont données à titre indicatif [120].

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation de couches minces, plus ou moins récentes, permettant de mesurer, avec plus ou moins de précision, ces différents paramètres. Nous allons tâcher de décrire ici celles qui ont particulièrement retenu notre attention en insistant sur celles qui ont été mises en œuvre dans le cadre de cette thèse. Notons qu'il s'agit principalement des techniques répertoriées par Chen *et al.* [121].

3.2.1 Les techniques conventionnelles

3.2.1.1 La méthode Van der Pauw

La méthode Van der Pauw est vraisemblablement la méthode la plus courante pour déterminer la conductivité électrique de couches minces. Celle-ci peut en principe être appliquée à un échantillon homogène d'épaisseur fixe mais de forme quelconque. Quatre contacts ohmiques sont disposés à la périphérie de l'échantillon : deux servent à l'injection du courant, deux autres à mesurer la tension ainsi créée. L'intérêt de cette configuration est de pouvoir faire abstraction des résistances de contact ainsi que de la chaîne de mesure. Prenons le cas d'une couche mince homogène et isotrope de résistivité électrique ρ et d'épaisseur e . Van der Pauw a établi la relation générale suivante [122] :

$$e^{-\pi \frac{e}{\rho} R_{12,34}} + e^{-\pi \frac{e}{\rho} R_{23,41}} = 1 \quad (3.2)$$

où :

$$R_{ab,cd} = \frac{V_{cd}}{I_{ab}} \quad (3.3)$$

Précisons que l'équation 3.2 est valable si les distances entre les contacts sont très supérieures à la taille des contacts ainsi qu'à l'épaisseur de l'échantillon.

Communément, les quatre contacts sont disposés en carré. Dans cette configuration, $R_{12,34} = R_{23,41} = R$ et l'équation 3.2 se réduit alors à :

$$\rho = \frac{\pi e}{\ln 2} R \quad (3.4)$$

Connaissant l'épaisseur du film et ayant mesuré la résistance moyenne R entre deux contact consécutifs, on accède donc directement à la résistivité électrique de l'échantillon. Notons que dans le cas d'un film anisotrope, où les résistivités électriques dans le plan ($\rho_{//}$) et hors du plan (ρ_{\perp}) de la couche diffèrent, la valeur obtenue est celle de $\rho_{//}$.

3.2.1.2 Technique de mesure d'effet Hall

Cette technique se base sur l'effet Hall, découvert par Edwin Hall en 1879 [123] et dont nous rappelons brièvement le principe ici : un échantillon homogène, d'épaisseur e , soumis simultanément à un champ électrique \vec{E} et à un champ magnétique \vec{B} perpendiculaire à \vec{E} , voit apparaître une différence de potentiel, dans la direction $\vec{E} \wedge \vec{B}$. Dans le cas d'une couche mince de semi-conducteur à un seul type de porteurs de charges (ou du moins très majoritairement présents par rapport au type opposé), cette différence de potentiel, dite tension de Hall (V_H), est définie par :

$$V_H = \frac{IB}{nqe} \quad (3.5)$$

où I est l'intensité du courant appliqué, n la concentration de porteurs de charge et q la charge des porteurs. Notons que la validité de l'équation 3.5 est soumise aux mêmes conditions sur les contacts que pour la méthode Van der Pauw.

À partir de la mesure de V_H , il est donc possible d'évaluer la concentration de porteurs de charges. Dans le cas d'un semi-conducteur, il est par ailleurs possible de déterminer le type de porteurs majoritaire à partir du signe du coefficient de Hall, R_H :

$$R_H = \frac{e}{IB} V_H = \frac{1}{nq} \quad (3.6)$$

Si $R_H > 0$, le semi-conducteur est de type p (majorité de trous) tandis que si $R_H < 0$, il est de type n (majorité d'électrons). En outre, si la résistivité électrique du film est connue par ailleurs, il est alors possible de remonter également à la mobilité des porteurs (dans la direction $\vec{E} \wedge \vec{B}$, s'il s'agit d'un matériau anisotrope), *via* la relation suivante :

$$\rho = \mu n |q| \quad (3.7)$$

Le champ magnétique \vec{B} est généralement imposé perpendiculairement au film. Dans le cas d'un film anisotrope, la mobilité électrique mesurée est donc celle qui est dans le plan de la couche ($\mu_{//}$).

3.2.1.3 La méthode TLM

Une autre méthode, appelée TLM (*Transmission Line Method*), permet également d'accéder à la résistivité planaire d'échantillons de couches minces. Cette méthode a été proposée pour la première fois par Shockley *et al.* en 1964 [124] et son modèle affiné par Berger quelques années plus tard [125, 126]. Une structure TLM classique est composée de plots métalliques rectangulaires, espacés de distances croissantes, déposés sur l'échantillon à mesurer (cf. figure 3.2).

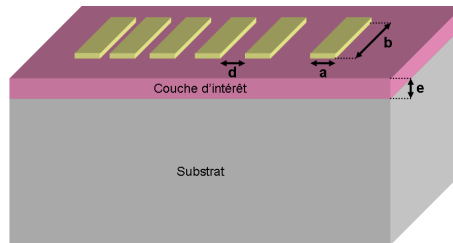


Figure 3.2 – Schéma d'une structure TLM typique.

On définit la longueur de transfert du courant, L_T , par :

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_C}{\rho}} e \quad (3.8)$$

où ρ_C est la résistivité de contact entre les plots et l'échantillon et e l'épaisseur de l'échantillon.

Concrètement, L_T correspond à la distance caractéristique sur laquelle le courant électrique est transféré entre le plot métallique et l'échantillon.

Dans l'hypothèse où la distance entre deux plots consécutifs, d_{ij} , est très supérieure à e et à L_T , la résistance électrique totale entre ces deux plots, R_{ij} , sera donnée par :

$$R_{ij} = \rho \frac{d_{ij}}{eb} + 2R_C \quad (3.9)$$

où R_C correspond à la résistance de contact.

Ainsi, en traçant les valeurs de résistance totale obtenues en fonction des distances correspondantes, il est possible de déterminer à la fois la résistivité de la couche et la résistance de contact.

Plus d'explications sur le modèle sont données dans la référence 127 (chapitre 3).

3.2.1.4 La méthode 3ω

La méthode 3ω a été décrite par Cahill pour des matériaux massifs en 1987 [128] et adaptée aux films minces en 1989 [129, 130]. Cette méthode est devenue un standard pour la mesure de conductivité thermique de films minces en raison de sa relative simplicité de mise en œuvre. Dans cette méthode, un courant sinusoïdal de pulsation ω est appliqué à une piste métallique de largeur $2b$ et de longueur l , déposée sur l'échantillon. Ce courant engendre un échauffement par effet Joule conduisant à une variation de température dans la ligne de pulsation 2ω (cf. figure 3.3). En mesurant préalablement le coefficient de variation en température de la résistance de la piste (TCR), il devient possible, par une simple mesure de résistance, de remonter à l'amplitude de l'onde thermique engendrée, de laquelle est déduite la conductivité thermique de l'échantillon, sous réserve que certaines hypothèses, exposées ci-après, soient respectées. Précisons que le nom de la méthode provient du fait que l'écart de température est obtenu à partir de la composante 3ω de la tension de la piste métallique, cette dernière étant le produit de la résistance de pulsation 2ω par le courant de pulsation ω .

Mesure de la conductivité thermique d'un substrat massif Considérons dans un premier temps le cas d'un substrat massif (typiquement un substrat de silicium) vierge de tout dépôt. La profondeur de pénétration de l'onde thermique dans le substrat, $1/q_S$, est définie par :

$$\frac{1}{q_S} = \sqrt{\frac{\lambda_S}{2\omega\rho_S c_{pS}}} \quad (3.10)$$

où λ_S , ρ_S et c_{pS} sont respectivement la conductivité thermique, la masse volumique et la capacité thermique massique du substrat.

En dehors du fait que le substrat est supposé homogène et isotrope, nous émettons deux hypothèses importantes. La première est que le substrat est semi-infini dans la profondeur, autrement dit :

$$\frac{1}{q_S} \ll d_S \quad (3.11)$$

où d_S correspond à l'épaisseur du substrat.

La seconde est que la source est linéique, c'est-à-dire que la ligne de chauffe possède une largeur négligeable devant la profondeur de pénétration thermique :

$$b \ll \frac{1}{q_S} \quad (3.12)$$

Dans ces conditions, Cahill a montré que l'augmentation de température complexe dans la ligne, \underline{T}_S , pouvait être approchée par la relation suivante :

$$\underline{T}_S = \frac{P_l}{\pi \lambda_S} \left[-\frac{1}{2} \ln(2\omega) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\lambda_S}{\rho c_p S b^2} \right) + \ln(2) - j \frac{\pi}{4} \right] \quad (3.13)$$

où P_l représente la puissance linéique de chauffage :

$$P_l = \frac{v_{1\omega} i_{1\omega}}{l} \quad (3.14)$$

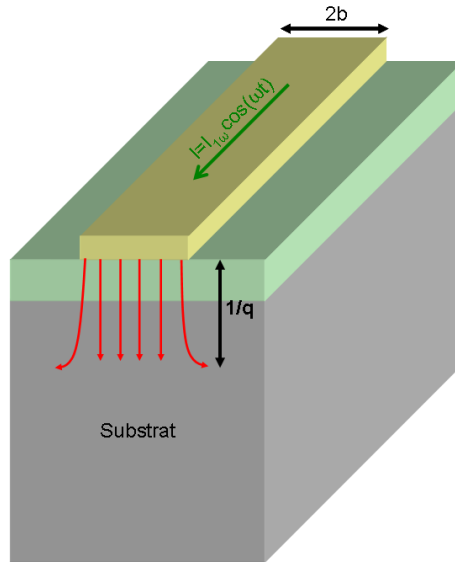


Figure 3.3 – Schéma en perspective d'une structure de type 3ω . Les flèches rouges représentent grossièrement le flux thermique engendré par le passage du courant dans la piste métallique.

$v_{1\omega}$ est l'amplitude d'excitation et $i_{1\omega}$ celle du courant d'excitation.

Ainsi, en traçant par exemple la partie réelle de \underline{T}_S (notée T_S dans la suite) en fonction de $\ln(2\omega)$, on accède directement à λ_S :

$$T_S = \frac{P_l}{\pi\lambda_S} \left[-\frac{1}{2}\ln(2\omega) + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{\lambda_S}{\rho c_p b^2}\right) + \ln(2) \right] \quad (3.15)$$

Mesure de la conductivité thermique d'un film mince Considérons maintenant le cas d'un film mince, déposé sur ce substrat, dont on veut connaître la conductivité thermique.

La profondeur de pénétration de l'onde thermique dans le film, $1/q_F$, est donnée par :

$$\frac{1}{q_F} = \sqrt{\frac{\lambda_F}{2\omega\rho_F c_{pF}}} \quad (3.16)$$

Trois hypothèses supplémentaires sont requises :

$$\frac{1}{q_F} \gg d_F \quad (3.17)$$

$$d_F \ll 2b \quad (3.18)$$

$$\lambda_F \ll \lambda_S \quad (3.19)$$

Dans ces conditions, on peut considérer que le flux thermique s'écoule de façon unidimensionnelle et que l'élévation de température du film, T_F , est indépendante de la fréquence :

$$T_F = \frac{1}{\lambda_F} \frac{d_F}{2b} P_l \quad (3.20)$$

En réalité, la mesure donne accès à $T_S + T_F$. Il est donc indispensable de connaître T_S pour remonter à λ_F . Deux alternatives sont possibles. La première requiert de connaître précisément les propriétés du substrat afin d'évaluer T_S (à partir de l'équation 3.15) : il s'agit de la méthode 3ω directe. La seconde nécessite de mesurer T_S sur un échantillon de référence ne comportant pas le film d'intérêt mais aucune connaissance des propriétés du substrat n'est dans ce cas nécessaire : il s'agit de la méthode 3ω différentielle.

Notons que la méthode 3ω permet également de mesurer la conductivité thermique hors du plan d'un film anisotrope à condition que la contribution dans le plan de la

conductivité thermique ne prédomine pas sur la contribution hors du plan, ceci afin de respecter l'hypothèse d'écoulement unidimensionnel de la chaleur :

$$\lambda_{F_y} \gg \lambda_{F_x} \quad (3.21)$$

Signalons enfin que dans le cas d'un film conducteur électrique, tel qu'un film thermoélectrique, un film électriquement isolant (typiquement, SiO_2 ou SiN_x), d'épaisseur connue, est intercalé, afin d'empêcher que la ligne chauffante soit en court-circuit électrique avec le film.

3.2.1.5 La technique de thermoréfectance pompe-sonde

Le principe de la technique est le suivant : une impulsion laser ultra-brève (typiquement quelques centaines de femtosecondes) est envoyée sur le film d'intérêt (préalement métallisé) créant une perturbation thermique, qui donne elle-même naissance à une contrainte élastique. Ces perturbations thermique et mécanique induisent une variation de la réflectivité de la couche. Une seconde impulsion non perturbatrice, dite sonde, vient se réfléchir sur la couche. En créant un retard entre l'impulsion excitatrice et l'impulsion sonde, il est alors possible de suivre la variation de réflectivité du matériau au cours du temps, et ce avec une très bonne résolution temporelle. À partir d'une modélisation adéquate de la décroissance de la réflectivité au cours du temps (liée au retour à l'équilibre thermique), il devient possible de remonter à la résistance thermique hors du plan de la couche. En effet, les diamètres des faisceaux laser, de l'ordre de 20 μm , étant bien supérieurs à l'épaisseur des couches analysées (typiquement, quelques centaines de nanomètre), le transfert thermique dans le plan de la couche peut être négligé. Un avantage notable de cette technique provient du fait qu'elle permet en principe de décorrélérer la conductivité thermique des résistances thermiques d'interface (R_{Cth}). L'inconvénient principal est lié au fait que la validité des valeurs obtenues dépend de la justesse du modèle. Or, celui-ci peut s'avérer délicat dans le cas de structures complexes telles que les super-réseaux ou les super-réseaux de boîtes quantiques. Précisons par ailleurs que le champ d'applications offert par cette technique va bien au-delà de la mesure des propriétés thermiques. Citons par exemple les études réalisées sur la vitesse du son dans les films minces [131], sur les propriétés vibrationnelles des multi-couches [132] ou encore sur l'évaluation de la qualité structurale de films de diamant [133].

Des informations détaillées sur la technique de thermoréfectance pompe-sonde sont données dans les références 33 et 134.

3.2.2 Les techniques avancées

3.2.2.1 La méthode TLM modifiée

La mesure de la conductivité électrique hors du plan (σ_{\perp}) est ardue car la résistance électrique transverse d'un film thermoélectrique de quelques centaines de nanomètres est infime. Une méthode dérivée du TLM, permettant de mesurer σ_{\perp} , a cependant été développée par Venkatasubramanian [135]. L'idée consiste à graver de façon graduelle le film d'intérêt entre les plots métalliques, formant ainsi des *mesas* d'épaisseur variable. Une comparaison entre la structure TLM classique et la structure TLM modifiée est donnée sur la figure 3.4. En traçant la résistance totale en fonction de la hauteur des *mesas*, on est en mesure de remonter à la résistivité électrique hors du plan (ρ_{\perp}). Ceci n'est néanmoins possible qu'à condition que les résistances spécifiques de contact soient très faibles (de l'ordre de $10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$) sans quoi la contribution de la résistance du *mesa* à la résistance totale sera indétectable. À noter que cette méthode a pu être validée sur plusieurs films de Bi_2Te_3 de type n ainsi que sur des films de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$. Elle a également servi à déterminer la conductivité électrique transverse de super-réseaux de $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Sb}_2\text{Te}_3$ de type p [10].

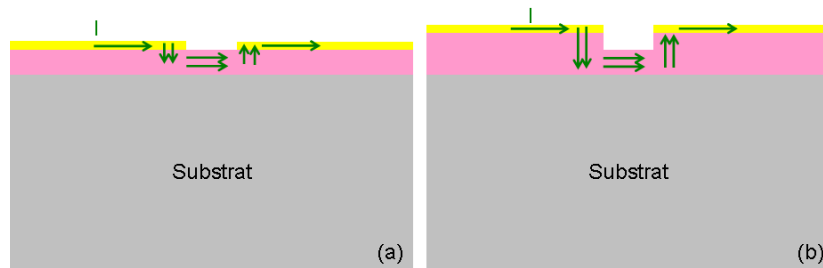


Figure 3.4 – (a) Schéma en coupe d'une structure TLM classique (seul deux plots consécutifs sont représentés). Elle est sensible à la composante dans le plan de la conductivité électrique ; (b) Schéma en coupe d'une structure TLM modifiée (uniquement deux plots consécutifs sont représentés). Cette structure est également sensible à la composante hors du plan de la conductivité électrique. Les flèches représentent grossièrement la circulation du courant électrique lors d'une mesure.

3.2.2.2 La technique « membrane microfabriquée »

Il existe principalement deux méthodes permettant de mesurer la conductivité thermique planaire d'une couche mince thermoélectrique. La première nécessite la réalisation d'une membrane. Le principe consiste à mesurer la température à diffé-

rentes positions de part et d'autre du centre de la membrane qui est soumise à un échauffement alternatif. À partir de la décroissance en température, il est possible de remonter à la conductivité thermique dans le plan de la membrane [136]. En effet, pour créer un écoulement latéral de chaleur, il est nécessaire de bloquer le flux transverse en intercalant un isolant thermique, tel qu'un oxyde ou un nitrure de silicium, entre la couche mince et le substrat. Or, les couches minces thermoélectriques ayant par nature des conductivités thermiques basses, approchant parfois celles des matériaux qui viennent d'être cités, leur usage ne permet pas de dévier latéralement le flux de façon acceptable. Une solution consiste à remplacer l'oxyde ou le nitrure par de l'air, ce dernier étant un excellent isolant thermique. Cette solution, qui passe par la réalisation d'une membrane de quelques micromètres d'épaisseur, est néanmoins techniquement plus difficile à mettre en œuvre. Elle possède en revanche un avantage intéressant qui est celui de permettre de mesurer, dans le même temps, le coefficient Seebeck dans le plan et la conductivité électrique dans le plan. Pour obtenir le coefficient Seebeck, il suffit de mesurer la différence de potentiel créée entre deux points du film étant donné que la température en ces points peut être facilement obtenue par interpolation. Pour obtenir la conductivité électrique, on effectue une simple mesure à quatre pointes en utilisant les mêmes sondes que celles utilisées pour la mesure du coefficient Seebeck. Une vue en coupe de cette structure est donnée sur la figure 3.5.

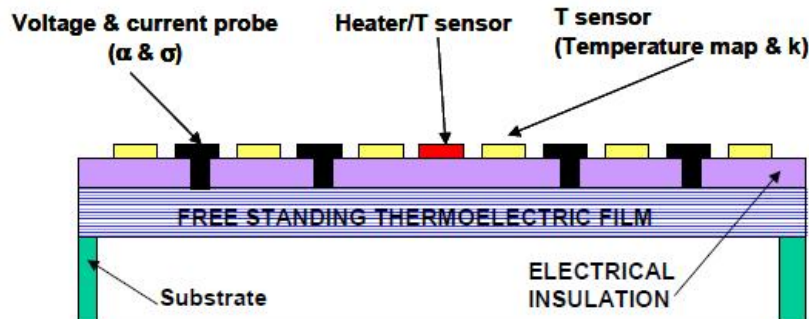


Figure 3.5 – Schéma d'une structure à membrane microfabriquée [136].

3.2.2.3 La technique 3ω à deux pistes

La seconde méthode se dispense de la fabrication d'une membrane mais utilise deux pistes chauffantes au lieu d'une seule. La première piste de largeur typique d'une structure 3ω classique (environ $20\ \mu\text{m}$) est principalement sensible à la composante transverse de la conductivité thermique tandis que la seconde piste, de largeur

beaucoup plus étroite que la première (de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$), est davantage sensible à sa composante planaire. Pour chacune des deux pistes, il existe une infinité de combinaisons de conductivités thermique transverse et planaire permettant de retrouver l'élévation de température correspondante. Il existe néanmoins une seule combinaison permettant de retrouver simultanément les élévations de température de chacune des deux pistes. Avec un modèle approprié, comme celui proposé par Olson *et al.* [137], il sera donc possible d'avoir accès à la composante planaire de la conductivité thermique en plus de sa composante transverse.

3.2.2.4 La technique 3ω avec microsonde Seebeck

La mesure du coefficient Seebeck transverse n'est pas chose aisée car il faut être capable de mesurer dans le même temps une différence de température et de potentiel à travers une couche très mince. Une méthode originale permettant de mesurer ce coefficient a été mise au point par Yang *et al* [138, 139]. Cette méthode se base sur la méthode 3ω , l'idée étant de venir mesurer la tension Seebeck, de pulsation 2ω induite par l'écart de température (lui-même de pulsation 2ω) qui se produit à travers la couche lorsque la piste métallique est chauffée. À cette fin, une bandelette métallique, tenant lieu de microsonde Seebeck, est introduite dans la structure 3ω , entre le dessus de la couche et la bande chauffante. Notons que les deux bandes doivent bien sûr être convenablement isolées électriquement l'une de l'autre. La figure 3.6 donne une vue en coupe de ce type de structure.

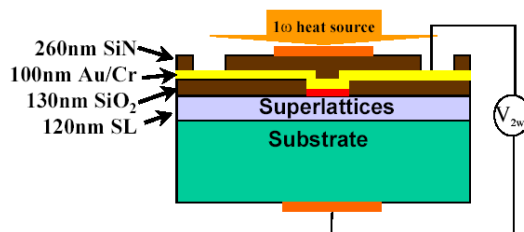


Figure 3.6 – Schéma de principe d'une structure 3ω -microsonde appliquée à un super-réseau. Les valeurs numériques sont données à titre indicatif [138].

3.2.2.5 La microscopie à balayage thermique

La microscopie à balayage thermique, communément appelée SThM (*Scanning Thermal Microscopy*), est une technique dérivée de la microscopie à force atomique, dans laquelle la pointe de l'AFM est remplacée par une sonde thermique, de type thermocouple ou thermo-résistive. Il ne s'agit pas exactement d'une technique de

mesure mais plutôt d'un instrument d'analyse locale. Deux modes de fonctionnement sont utilisés. Le premier, dit passif ou « pointe froide », permet de cartographier le contraste en température d'une surface soumise localement à un échauffement externe : la sonde joue simplement le rôle d'un thermomètre. Le second, dit actif ou « pointe chaude », permet de cartographier le contraste en conductance thermique de la surface en étudiant les échanges de chaleur entre la pointe et l'échantillon : la sonde joue ici le double rôle de source de chaleur et de thermomètre comme dans la méthode 3ω . Il existe d'ailleurs un mode de fonctionnement 3ω , dans lequel une sonde thermo-résistive est alimentée par un courant alternatif [140]. L'avantage principal du microscope à balayage thermique est qu'il permet d'obtenir une excellente résolution spatiale (de l'ordre de 100 nm) ce qui en fait une technique de choix pour l'étude de nano-objets tels que des nanofils ou des nanotubes de carbone. Un inconvénient majeur provient en revanche de la difficulté à extraire des données quantitatives absolues. Une étape de modélisation de la sonde (géométrie, propriétés physiques), de l'échantillon et de l'environnement est requise.

Des informations détaillées sur la microscopie à balayage thermique sont données dans la référence 141.

3.2.3 Récapitulatif des différentes techniques

De nombreuses techniques ont été présentées permettant chacune de mesurer une ou plusieurs composantes facteur de mérite, dans le plan ou hors du plan. Le tableau 3.1 récapitule l'ensemble des paramètres qu'il est possible de mesurer pour chacune de ces techniques. Précisons que la technique de microscopie à balayage thermique a été omise de ce tableau car elle ne permet généralement pas de mesurer des valeurs de conductivité thermique (dans le plan ou hors du plan) de façon absolue (cf. paragraphe 3.2.2.5).

3.2.4 Inconvénients

Le problème majeur posé par la mesure indirecte du facteur de mérite concerne la précision du résultat. En effet, les différentes techniques de mesure que nous avons décrites sont toutes assorties d'une incertitude de mesure plus ou moins importante, qui se combinent. En supposant que les paramètres composant le facteur de mérite sont indépendants, l'incertitude globale sur Z , calculée à partir de l'équation 3.1, est

Technique	$\sigma_{//}$	$\lambda_{//}$	$S_{//}$	σ_{\perp}	λ_{\perp}	S_{\perp}	Autres
Van der Pauw / Hall	X						$\mu_{//}$ et n (ou p)
TLM	X						ρ_C
3ω					X		
Thermoréfectance					X		R_{Cth}
TLM modifié				X			ρ_C
Membrane micro-fabriquée	X	X	X				
3ω à 2 pistes		X			X		
3ω avec microsonde					X	X	

Table 3.1 – Récapitulatif de l'ensemble des techniques présentées. Les croix (X) indiquent les paramètres qu'il est possible de mesurer pour chacune des techniques.

donnée par¹ :

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)^2} \quad (3.22)$$

Par exemple, en faisant l'hypothèse d'une incertitude relative acceptable de l'ordre de 10 % pour chacun des paramètres, on aboutit à une incertitude relative totale significative de 25 % pour le facteur de mérite. Une telle incertitude est loin d'être négligeable.

3.3 Mesure directe du facteur de mérite

3.3.1 La méthode Harman

Une méthode originale développée en 1958 par Harman [116] permet d'accéder directement au facteur de mérite. Le principe de la méthode est le suivant. Un courant I constant est injecté dans un barreau thermoélectrique homogène de longueur L et de section A , en contact avec deux fils métalliques aux extrémités du barreau. De l'énergie thermique est absorbée par effet Peltier à l'une des jonctions et relâchée à l'autre jonction. Un écart de température ΔT s'établit alors, résultat de l'équilibre thermique entre le flux thermique issu de l'effet Peltier ($|q_{Peltier}| = STI$) et celui issu

1. Ce calcul tient compte de l'aspect probabiliste de la propagation d'incertitudes, conformément aux recommandations du guide pour l'expression de l'incertitude de mesure JCGM 100 [142].

de la conduction thermique ($|q_{cond}| = \lambda \frac{\Delta T}{L} A$) :

$$STI = \lambda \frac{\Delta T}{L} A \quad (3.23)$$

D'où :

$$\Delta T = STI \frac{1}{\lambda} \frac{L}{A} \quad (3.24)$$

Par ailleurs, la tension mesurée U aux bornes du barreau est la somme d'une tension ohmique classique (U_R) et d'une tension Seebeck (U_S) induite par le ΔT :

$$U = \underbrace{RI}_{U_R} + \underbrace{S\Delta T}_{U_S} \quad (3.25)$$

En coupant le courant, U_R s'annule instantanément au contraire de U_S qui décroît sur une période transitoire, le temps que le système se mette dans son nouvel équilibre thermique, avant de s'annuler. On peut ainsi aisément distinguer U_R de U_S .

Exprimons maintenant U_S en fonction de l'intensité du courant appliqué, I . Pour ce faire, il suffit d'injecter l'expression de ΔT (cf. équation 3.24) dans l'expression de U_S :

$$U_S = \frac{S^2 L}{\lambda A} TI \quad (3.26)$$

En exprimant I en fonction de U_R , l'expression du facteur de mérite apparaît alors :

$$U_S = \frac{S^2 L}{\lambda A} \frac{1}{R} TU_R = ZTU_R \quad (3.27)$$

Soit :

$$Z = \frac{1}{T} \frac{U_S}{U_R} \quad (3.28)$$

Notons qu'il est absolument nécessaire de limiter les pertes thermiques (convectives, radiatives ou autres) avec l'environnement extérieur, afin de réduire le risque d'erreurs sur la mesure [143].

Cette méthode, prévue au départ pour des matériaux massifs, a pu être adaptée à des couches minces [144] malgré certaines difficultés inhérentes à ce type de structures. Une représentation schématique d'un dispositif Harman en couches minces est donnée sur la figure 3.7. Dans les couches minces, il existe d'une part des résistances parasites liées au substrat sous-jacent et aux contacts entre les différentes couches et d'autre part, l'écart de température mesuré, à l'origine de l'effet Peltier, est perturbé

par la présence d'un effet Joule non uniforme se produisant dans le dispositif. Ces problèmes trouvent néanmoins leur solution. L'effet Joule étant par nature indépendant du sens du courant, au contraire de l'effet Peltier, il suffit de retrancher la mesure à courant positif de la mesure à courant négatif et de diviser par deux pour connaître la contribution réelle de l'effet Peltier dans le système. Par ailleurs, pour éliminer les tensions parasites telles que la tension Seebeck due au substrat ainsi que les tensions électriques liées aux résistances de contact et au substrat, il suffit en principe d'effectuer une série de mesures sur des films d'épaisseur variable. Néanmoins, cette technique requiert une instrumentation de grande qualité étant donné qu'il faut être capable de mesurer de faibles tensions dans un temps extrêmement court, de l'ordre de quelques microsecondes, correspondant au temps de retour à l'équilibre thermique pour des couches de quelques microns d'épaisseur. Cette méthode a néanmoins pu être appliquée avec succès sur des films d'InGaAlAs de 20 μm d'épaisseur comprenant des nanoparticules d'ErAs [145].

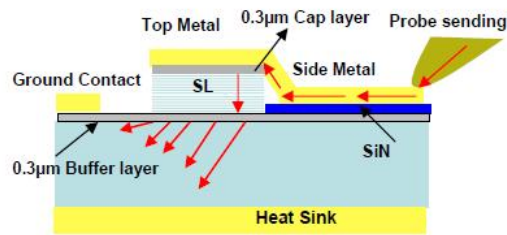


Figure 3.7 – Vue en coupe d'une structure de type Harman [144]. Les flèches rouges représentent la circulation du courant électrique.

3.3.2 Inconvénients

La méthode Harman que nous venons de décrire est séduisante dans la mesure où elle donne directement accès au facteur de mérite, et cela avec une excellente précision, puisque le facteur de mérite est obtenu par une simple mesure de tensions. Ni les dimensions géométriques de l'échantillon, ni ses propriétés intrinsèques n'entrent ici en compte. Néanmoins, nous avons vu qu'elle était difficile à appliquer à des films minces. En outre, elle ne permet pas, en tant que telle, de connaître les paramètres qui composent le facteur de mérite. Or, la connaissance de ces paramètres est indispensable dans l'optique d'une optimisation des propriétés d'un matériau donné.

3.4 Le choix d'une approche différente

Comme nous venons de le souligner, la seule détermination du facteur de mérite d'un matériau donné est insuffisante dans le cadre d'une optimisation de ses propriétés intrinsèques. C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour une évaluation de ses propriétés électriques, thermiques et thermoélectriques mais en faisant en sorte d'avoir une incertitude globale sur le facteur de mérite aussi faible que possible. À cette fin, nous avons adopté une stratégie visant à déterminer autant de paramètres que possible sur un minimum d'échantillons (idéalement, un échantillon comportant le film thermoélectrique et un échantillon de référence) en associant plusieurs des techniques décrites précédemment. Nous avons en outre privilégié des structures comportant des *mesas* pour la détermination des propriétés hors du plan.

3.4.1 De l'intérêt de tout mesurer sur un seul échantillon

De façon générale, il est toujours préférable, si cela est possible, d'effectuer l'ensemble des mesures nécessaires sur un seul échantillon homogène du matériau d'intérêt, ceci en raison des écarts de reproductibilité possibles d'un échantillon à l'autre. Par ailleurs, des techniques de mesure différentes peuvent avoir recours à des paramètres du film identiques. Nous allons montrer, à partir d'un exemple simple, que nous pouvons ainsi atténuer l'incertitude sur l'évaluation du facteur de mérite. Supposons que l'on veuille mesurer le facteur de mérite hors du plan d'un film mince (Z_{\perp}) à partir de ses composantes σ_{\perp} , λ_{\perp} et S_{\perp} . La hauteur du *mesa*, h , intervient à la fois dans les calculs de σ_{\perp} et dans celui de λ_{\perp} . De même, l'élévation de température, ΔT , est prise en compte dans le calcul de λ_{\perp} mais également dans celui de S_{\perp} . En première approximation, nous pouvons écrire :

$$\sigma_{\perp} \propto h \quad (3.29)$$

$$\lambda_{\perp} \propto \frac{h}{\Delta T} \quad (3.30)$$

$$S_{\perp} \propto \frac{1}{\Delta T} \quad (3.31)$$

Il en résulte :

$$Z_{\perp} \propto \frac{1}{\Delta T} \quad (3.32)$$

Par conséquent, l'incertitude relative sur le facteur de mérite est donnée par :

$$\frac{\Delta Z_{\perp}}{Z_{\perp}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}\right)^2 + \delta^2} \quad (3.33)$$

où δ correspond à l'incertitude relative due aux autres paramètres.

On remarque dans cette dernière expression que l'incertitude relative sur h a disparu ce qui signifie clairement qu'une incertitude, même élevée, sur la valeur de la hauteur du *mesa* n'aura aucune incidence sur l'incertitude relative du facteur de mérite.

Or, si les mesures avaient été effectuées séparément sur des échantillons différents, nous aurions eu :

$$\sigma_{\perp} \propto h_{\sigma} \quad (3.34)$$

$$\lambda_{\perp} \propto \frac{h_{\lambda}}{(\Delta T)_{\lambda}} \quad (3.35)$$

$$S_{\perp} \propto \frac{1}{(\Delta T)_S} \quad (3.36)$$

où h_{σ} et h_{λ} représentent respectivement les hauteurs de *mesa* prises en compte dans la mesure de σ_{\perp} et dans celle de λ_{\perp} tandis que $(\Delta T)_{\lambda}$ et $(\Delta T)_S$ sont respectivement les écarts de températures pris en compte dans la mesure de λ_{\perp} et dans celle de S .

D'où :

$$\frac{\Delta Z_{\perp}}{Z_{\perp}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta h_{\sigma}}{h_{\sigma}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta h_{\lambda}}{h_{\lambda}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta T)_{\lambda}}{(\Delta T)_{\lambda}}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta(\Delta T)_S}{(\Delta T)_S}\right)^2 + \delta^2} \quad (3.37)$$

La comparaison des équations 3.33 et 3.37 indique clairement que l'incertitude de mesure est très affaiblie dans le cas de mesures multiples sur un même échantillon. Prenons un cas simple où toutes les incertitudes relatives obtenues sur les hauteurs de *mesa* et les écarts de température sont égales à 5 %. Nous admettons également une incertitude δ de 5 %. Il en découle une incertitude relative de 14 % dans le cas de mesures indépendantes sur plusieurs échantillons contre seulement 7 % dans le cas de mesures opérées sur un même échantillon supposé homogène. Il est donc préférable de se placer dans ce dernier cas.

3.4.2 De l'intérêt du *mesa*

Si la réalisation de *mesas* est indispensable pour mesurer la conductivité électrique hors du plan (TLM modifié : cf. 3.2.2.1), nous allons montrer qu'elle est également fortement conseillée pour évaluer les composantes hors du plan de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck.

3.4.2.1 Limitations inhérentes à la géométrie planaire pour la méthode

3ω

Toutes les hypothèses que nous avons énoncées au paragraphe 3.2.1.4 contraignent fortement la gamme des matériaux en couches minces qu'il est possible de mesurer avec cette méthode. Nous pouvons anticiper sur le fait que les films présentant, soit une conductivité thermique forte, soit une forte anisotropie (telle que la conductivité thermique dans le plan est supérieure à celle hors du plan), soit une épaisseur importante, soit une combinaison des trois vont poser problème. Borca-Tasciuc *et al.* [146] ont montré que, dans le cas d'un film mince anisotrope sur substrat isotrope semi-infini et dans l'hypothèse où $1/q_F \gg d_F$, la variation de température due au film s'exprime plus généralement par :

$$T_F = \frac{1}{\lambda_F} \frac{d_F}{2b} P_1 C S \quad (3.38)$$

où C est le facteur de contraste de conductivité thermique entre le film et le substrat et S exprime l'effet de dispersion latérale de chaleur :

$$C = 1 - \frac{\lambda_{F_x} \lambda_{F_y}}{\lambda_S^2} \quad (3.39)$$

$$S = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\lambda)}{\lambda^3} \frac{th(\lambda\beta_F)}{\left[1 + \frac{\sqrt{\lambda_{F_x} \lambda_{F_y}}}{\lambda_S} th(\lambda\beta_F)\right] \beta_F} d\lambda \quad (3.40)$$

où β_F est défini par :

$$\beta_F = \sqrt{\frac{\lambda_{F_x}}{\lambda_{F_y}} \frac{d_F}{b}} \quad (3.41)$$

L'expression de T_F indique que le modèle de transfert unidimensionnel de chaleur n'est valable que lorsque C et S tendent tous deux vers un, ce qui est conforme à ce que nous avons postulé précédemment. En effet, l'hypothèse $C \rightarrow 1$ est simplement la généralisation de l'hypothèse 3.19 pour un film anisotrope et l'hypothèse $S \rightarrow 1$

entraîne les hypothèses 3.18 et 3.21 étant donné que S est une fonction décroissante de β_F .

La température du film mesurée par la méthode 3ω classique est donc surestimée d'un facteur $(1-CS)/CS$. On notera que pour un film donné (C est donc fixé), il est a priori possible de réduire cette erreur en choisissant une ligne chauffante suffisamment large ou en déposant une couche suffisamment fine. En effet, en augmentant b ou en réduisant d_F , on réduit β_F , et de fait, on augmente S . Nous allons montrer que la réalité est plus complexe en raison des contraintes liées au respect des hypothèses de substrat semi-infini et de source linéique.

Borca-Tasciuc *et al.* [146] ont montré que les approximations de substrat semi-infini et de source linéique peuvent être utilisées avec moins de 1 % d'erreur sur les résultats de mesure si et seulement si :

$$5b < \frac{1}{q_S} < \frac{d_S}{5} \quad (3.42)$$

Un moyen de respecter cette double inégalité à b donné est de jouer sur la fréquence d'excitation (qui intervient dans $1/q_S$). Ceci est possible tant que $5b < d_S/5 \Leftrightarrow b < d_S/25$, sans quoi il n'existe plus aucune fréquence qui permette de respecter cette inégalité.

Or, ceci peut poser indirectement problème à la caractérisation de films minces. En effet, nous avons vu qu'un moyen de réduire l'erreur sur la mesure de T_F était d'augmenter b , or, d'après ce qui vient d'être écrit, b ne peut en aucun cas excéder $d_S/25$ (soit environ 20 μm pour un substrat standard de silicium de 100 mm de diamètre) et de façon générale, plus b est large, plus la gamme de fréquence autorisée sera réduite (par exemple, si b vaut 15 μm , on est limité entre 600 et 1000 Hz environ, alors que si b vaut 1 μm , on peut aller jusqu'à 10 000 Hz).

Une autre limitation importante est liée au fait que T_F est inversement proportionnel à b . Augmenter b contribue en effet à diminuer T_F , ce qui peut conduire à un signal difficilement mesurable pour des films bons conducteurs thermiques. Pour toutes ces raisons, il est donc délicat d'augmenter le paramètre b .

La situation est encore plus complexe pour le paramètre d_F . Nous pourrions en effet être tentés de le fixer à une faible valeur de façon à réduire l'erreur de mesure inhérente au modèle 1D. Or, nous allons démontrer qu'il est au contraire essentiel de privilégier des épaisseurs élevées.

Voici l'expression explicite de λ_F , dans un modèle 1D, en fonction des paramètres expérimentaux liés à la mesure 3ω différentielle [146] :

$$\lambda_F = \frac{d_F}{2} \frac{1}{\langle A - B \rangle} \quad (3.43)$$

La moyenne est effectuée sur l'ensemble des fréquences choisies et des puces caractérisées. A et B sont donnés par les expressions suivantes :

$$A = \left(\frac{2bv_{3\omega}}{P_l \alpha_R v_{1\omega}} \right)_{R+F} = \left(\frac{b}{P_l} \right)_{R+F} T_{R+F} \quad (3.44)$$

$$B = \left(\frac{2bv_{3\omega}}{P_l \alpha_R v_{1\omega}} \right)_R = \left(\frac{b}{P_l} \right)_R T_R \quad (3.45)$$

où α_R désigne le TCR. Les indices $R + F$ et R correspondent respectivement à la mesure sur la structure incluant le film et sur celle de référence, ne l'incluant pas.

J'ai effectué un calcul complet de l'incertitude relative sur la mesure de λ_F , celui-ci n'étant, à ma connaissance, pas disponible dans la littérature. Le détail de ce calcul est donné à l'annexe D. J'ai ainsi pu obtenir l'expression suivante :

$$\frac{\Delta\lambda_F}{\lambda_F} = \sqrt{\left(\frac{\Delta d_F}{d_F} \right)^2 + \gamma^2 \sum \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \right)_{R+F}^2 + (\gamma - 1)^2 \sum \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \right)_R^2} \quad (3.46)$$

Avec :

$$\gamma = \frac{\langle A \rangle}{\langle A - B \rangle} \quad (3.47)$$

et :

$$\sum \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = 2 \frac{\Delta v_{1\omega}}{v_{1\omega}} + \frac{\Delta v_{3\omega}}{v_{3\omega}} + \frac{\Delta i_{1\omega}}{i_{1\omega}} + \frac{\Delta \alpha_R}{\alpha_R} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta l}{l} \quad (3.48)$$

Nous pouvons supposer que les incertitudes inhérentes à la mesure sur l'échantillon de référence (R) sont identiques à celles liées à la mesure sur l'échantillon d'intérêt ($R + F$) :

$$\sum \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \right)_{R+F} = \sum \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \right)_R = \sum \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \quad (3.49)$$

Ainsi, l'équation 3.46 se réduit à :

$$\frac{\Delta\lambda_F}{\lambda_F} = \sqrt{\left(\frac{\Delta d_F}{d_F} \right)^2 + [\gamma^2 + (\gamma - 1)^2] \sum \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \right)^2} \quad (3.50)$$

Précisons que cette équation a été établie en supposant tous les paramètres indépendants. En réalité, il existe une corrélation entre les paramètres associés au système « référence - film » et ceux associés à la référence puisqu'ils ont été mesurés avec les

mêmes équipements, par le même opérateur et dans les mêmes conditions. Or, comme il s'agit d'une mesure différentielle, il est probable que l'incertitude réelle soit moindre (cf. équation D.14). Néanmoins, comme il n'est pas possible d'établir clairement ce degré de corrélation, nous nous baserons sur l'équation 3.50. Le facteur multiplicatif γ qui y apparaît joue un rôle déterminant. Pour s'en rendre compte, prenons le cas simple, où b et P_l sont identiques. Dès lors :

$$\gamma = \frac{T_{R+F}}{T_{R+F} - T_R} = \frac{T_R + T_F}{T_F} \quad (3.51)$$

Cette équation montre que, dans le cadre d'une mesure différentielle, il est absolument essentiel que le film d'intérêt induise un échauffement le plus élevé possible en comparaison de celui induit par la couche de référence. Plaçons-nous à titre d'exemple dans le cas optimiste où $T_F = T_R$. Dans ce cas, $\gamma = 2$, ce qui revient à dire que la somme des incertitudes sur l'ensemble des paramètres d'entrée (excepté l'épaisseur du film) est multipliée par $\sqrt{5}$. La priorité est donc d'augmenter suffisamment la contribution du film à l'échauffement par rapport à celle de la couche de référence afin de ne pas démultiplier l'incertitude de mesure, fût elle faible à l'origine. Une première solution proposée est de privilégier les hautes fréquences afin de minimiser la contribution du substrat et donc d'abaisser le terme T_R . Cette première solution est toutefois limitée car, outre la contrainte imposée par l'hypothèse 3.17, nous risquons d'aboutir à un signal total difficilement mesurable dans certains cas. Une autre solution consiste à augmenter la résistance thermique du film indépendamment de celle de l'échantillon de référence, ce qui revient à augmenter son épaisseur. Ce faisant, nous risquons néanmoins de nous écarter du modèle 1D.

Afin de clarifier notre propos, prenons un exemple concret. Huxtable *et al.* ont mesuré, par méthode 3ω , une conductivité thermique hors du plan de $9,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur une couche de $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ de $3,5 \text{ }\mu\text{m}$, lourdement dopée [111]. Nous supposons cette valeur exacte. Le tableau 3.2 récapitule l'ensemble des paramètres d'entrée pour le substrat, le film de $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ et celui de SiO_2 .

L'objectif est d'évaluer l'erreur liée au modèle 1D ainsi que l'incertitude de mesure dans différents cas de figure, en faisant varier d'une part l'épaisseur de la couche $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ (d_F), à b fixé (à $10 \text{ }\mu\text{m}$), et d'autre part, en faisant varier b à d_F fixé (à $3,5 \text{ }\mu\text{m}$). On notera que les valeurs de b sélectionnées correspondent à celles réellement utilisées par Huxtable *et al.* Le tableau 3.3 donne les résultats obtenus pour ces différents cas de figure. On s'intéressera particulièrement aux variables CS et γ . La première donne une indication sur l'écart entre la réalité et le modèle 1D ; la seconde permet de prédire l'impact de l'aspect différentiel de la mesure sur l'incertitude de celle-ci.

	Paramètre	Variable	Valeur	Unité
Substrat	Masse volumique	ρ_S	2320 [134]	kg.m^{-3}
	Capacité thermique massique	c_{pS}	700 [134]	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	Conductivité thermique	λ_S	130 [134]	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$	Conductivité thermique dans le plan	λ_{Fx}	9,6	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	Conductivité thermique hors du plan	λ_{Fy}	9,6 [111]	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
SiO_2	Conductivité thermique	λ_{SiO_2}	0,9 [112]	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	Épaisseur	d_{SiO_2}	0,1	μm
Divers	Puissance linéique	P_l	30	W.m^{-1}
	Fréquence d'excitation	f	1000	Hz

Table 3.2 – Définition des paramètres de l'étude et valeurs considérées. Nous avons supposé le film de $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ isotrope ($\lambda_{Fx} = \lambda_{Fy}$). Précisons par ailleurs que la fréquence choisie permet de respecter l'inégalité 3.42 pour les différents b considérés par la suite : 8, 10 et 12,5 μm (à 1000 Hz, $1/q_S = 80 \mu\text{m}$).

b (μm)	d_F (μm)	CS (%)	T_F ($^\circ\text{C}$)	T_R ($^\circ\text{C}$)	T_{R+F} ($^\circ\text{C}$)	γ	$(\lambda_{Fy})_{exp}$ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
10	1	95,9	0,15	0,32	0,47	3,1	10,0
10	2	92,7	0,29	0,32	0,61	2,1	10,4
10	3,5	88,1	0,48	0,32	0,80	1,7	10,9
12,5	3,5	90,2	0,40	0,27	0,66	1,7	10,6
8	3,5	85,5	0,58	0,38	0,96	1,6	11,2

Table 3.3 – Variables de sortie d'intérêt calculées en fonction de différentes valeurs de b et de d_F . Les autres paramètres utilisées pour le calcul sont données dans le tableau 3.2. CS est calculé à partir des équations 3.39, 3.40 et 3.41, T_F à partir de l'équation 3.38 et γ à partir de l'équation 3.47. En outre, $T_R = T_S + T_{SiO_2}$ où T_S est calculé à partir de l'équation 3.15 et $T_{SiO_2} = \frac{1}{\lambda_{SiO_2}} \frac{d_{SiO_2}}{2b} P_l$. Enfin, $(\lambda_{Fy})_{exp}$ est la valeur expérimentale de conductivité thermique hors du plan obtenue à partir de l'équation 3.20.

Considérons le premier cas de figure ($b = 10 \mu\text{m}$ et $d_F = 1 \mu\text{m}$). L'écart au modèle 1D est faible (λ_F est surestimé de $(1 - CS)/CS = 4,3 \%$) mais la valeur de γ n'est pas négligeable (l'incertitude de mesure globale, celle sur d_F non comprise, est en

effet multipliée par un facteur $\sqrt{\gamma^2 + (\gamma - 1)^2} = 3,8$). L'augmentation de d_F permet de réduire significativement la valeur de γ mais provoque en échange une déviation du modèle 1D (dans le cas où $d_F = 3,5 \mu\text{m}$, λ_F est surestimé de 13,5 %). Notons que cette déviation n'avait pas été prise en compte par Huxtable *et al.* Ces derniers, ayant constaté une faible différence entre les valeurs mesurées à partir de pistes de 16, 20 et 25 μm de large, ont conclu à la validité du modèle 1D. Or, si les valeurs de conductivité thermique mesurées varient en effet très peu d'une piste à l'autre (3 % d'écart entre les deux cas extrêmes), il ne reste pas moins vrai que toutes ces valeurs sont significativement surestimées de près de 15 % en moyenne.

Dans certains cas, comme celui que nous venons de présenter, il paraît donc extrêmement difficile d'obtenir une valeur fiable de λ_{Fy} par méthode 3ω . Dans le cadre de cette étude, nous avons proposé une adaptation de la géométrie du dispositif de mesure, afin de résoudre ce problème.

3.4.2.2 Extension de la méthode : vers plus de précision et de justesse

Afin de mesurer la composante hors du plan de la conductivité avec davantage de précision, nous avons proposé une solution technique simple consistant à graver entièrement le film mince d'intérêt de part et d'autre de la ligne chauffante (cf. figure 3.8) [147].

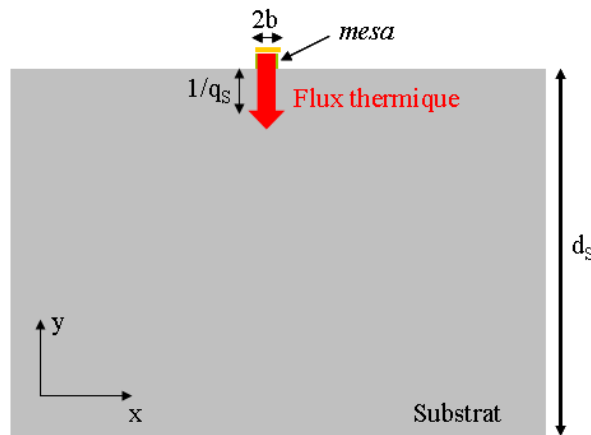


Figure 3.8 – Schéma en coupe d'un dispositif de test 3ω modifié. La mesa permet de bloquer latéralement l'écoulement de la chaleur.

Cette configuration permet en effet de bloquer la dispersion latérale de chaleur dans le film nous ramenant ainsi à un problème unidimensionnel. Dit autrement, $CS = 1$ sera toujours valable quelques soient la largeur de la piste, la conductivité thermique

du film, son anisotropie et pour toute épaisseur négligeable devant la profondeur de pénétration thermique dans le film (cf. équation 3.17) :

$$T_F = \frac{1}{\lambda_{F_y}} \frac{d_F}{2b} P_l \quad (3.52)$$

Ainsi, il n'est plus nécessaire de privilégier des pistes métalliques larges, censées limiter les fuites thermiques latérales. Au contraire, on privilégiera des pistes plutôt étroites afin d'obtenir des écarts de température plus facilement mesurable, en particulier s'il s'agit de couches à forte conductance thermique hors du plan.

En résumé la présence d'un *mesa* dans la structure 3ω devrait permettre d'optimiser le facteur γ , donc de réduire l'incertitude de mesure, tout en supprimant l'erreur de mesure, liée à l'écart au modèle 1D. Précisons toutefois que l'utilisation de *mesas* trop étroits pourrait conduire, dans certains cas, à une altération du transport thermique en raison de la proximité des flancs. Ce risque est à évaluer en fonction des cas de figure.

3.4.3 Évaluation des risques liés à la présence de la microsonde

L'introduction d'une microsonde Seebeck dans la structure 3ω (cf. paragraphe 3.2.2.4) invite naturellement à s'interroger sur la perturbation qu'elle pourrait engendrer dans le modèle thermique. En effet, cette microsonde traversant la ligne chauffante, elle est de fait une source de fuites thermiques. Avant d'aller plus loin, nous nous devons de rappeler un point important : la mesure de conductivité thermique est une mesure moyennée sur une longueur importante de la piste chauffante tandis que la mesure du coefficient Seebeck est une mesure localisée à un endroit précis, à savoir au niveau de la zone de contact entre la microsonde et le *mesa* thermoélectrique. Il nous faut donc distinguer l'élévation de température moyenne, ΔT_{moy} , qui est mesurée, de l'élévation de température locale, ΔT_{loc} , qui n'est pas mesurée mais dont la tension Seebeck induite est connue. La première question est donc de savoir si la présence de la microsonde réduit ou non la valeur de ΔT_{moy} , normalement observé sans microsonde, conduisant à une surestimation de la conductivité thermique. La seconde question est de savoir si les deux entités que nous venons de définir sont bien identiques. Si tel n'était pas le cas, la mesure du coefficient Seebeck s'en trouverait faussée. Il est raisonnable de penser qu'une microsonde de largeur négligeable devant la longueur de la ligne (1000 μm) n'aura pas d'incidence notable sur ΔT_{moy} . Il est en revanche plus délicat de prédire si ce ΔT_{moy} correspondra bien au ΔT_{loc} localisé au niveau de la zone de contact microsonde-*mesa*.

Pour nous aider à répondre à cette question, nous avons mis au point un modèle thermique simple résolu par la méthode des éléments finis. Dans ce modèle, nous avons

considéré un film thermoélectrique homogène et isotrope de conductivité thermique $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ déposé sur un substrat Si, sous forme d'un *mesa* de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de $20 \mu\text{m}$ de large. Une microsonde métallique, de $5 \mu\text{m}$ de large, est intercalée entre deux films de SiO_2 de 100 nm d'épaisseur. La piste chauffante, de même largeur que le *mesa* et d'épaisseur « nulle » est parcourue par un courant sinusoïdal de 100 Hz et de puissance linéique de 30 W.m^{-1} . Ceci revient à imposer le flux thermique directement sur la surface du SiO_2 , au-dessus du *mesa*. Précisons que nous n'avons pris en compte ni les phénomènes de convection, ni les phénomènes de radiation (ces derniers sont en principe négligeables [128]). En d'autres termes, nous avons cherché à résoudre l'équation suivante :

$$\rho c_P \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T \quad (3.53)$$

Le tableau 3.4 récapitule les paramètres d'entrée principaux choisis pour le calcul.

	Paramètre	Variable	Valeur	Unité
Substrat Si	Masse volumique	ρ_{Si}	2330	kg.m^{-3}
	Capacité thermique massique	c_{pSi}	711 [21]	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	Conductivité thermique	λ_{Si}	148	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
<i>Mesa</i> TE	Conductivité thermique	λ_{TE}	5	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Microsonde (Au)	Conductivité thermique	λ_{Au}	320	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Films SiO_2	Conductivité thermique	λ_{SiO_2}	1,1	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Divers	Puissance linéique	P_l	30	W.m^{-1}
	Fréquence d'excitation	f	100	Hz

Table 3.4 – Définition des paramètres de l'étude et valeurs considérées.

La géométrie du modèle dans la zone d'intérêt est représentée sur la figure 3.9.

La figure 3.10 donne quant à elle une vue de dessus de la structure complète et indique les conditions aux limites choisies. La signification et les équations correspondant à ces différentes conditions aux limites sont rappelées dans le tableau 3.5.

Pour illustrer les résultats obtenus, une représentation de la température de surface autour de la zone d'intérêt, en régime permanent (soit à un temps $t \gg 1/f$), est donnée sur la figure 3.11.

Une intégration de la température effectuée de part et d'autre du *mesa*, au niveau de la zone de contact, permet d'obtenir $\Delta T_{loc} = 0,33 \text{ }^\circ\text{C}$, tandis qu'une intégration

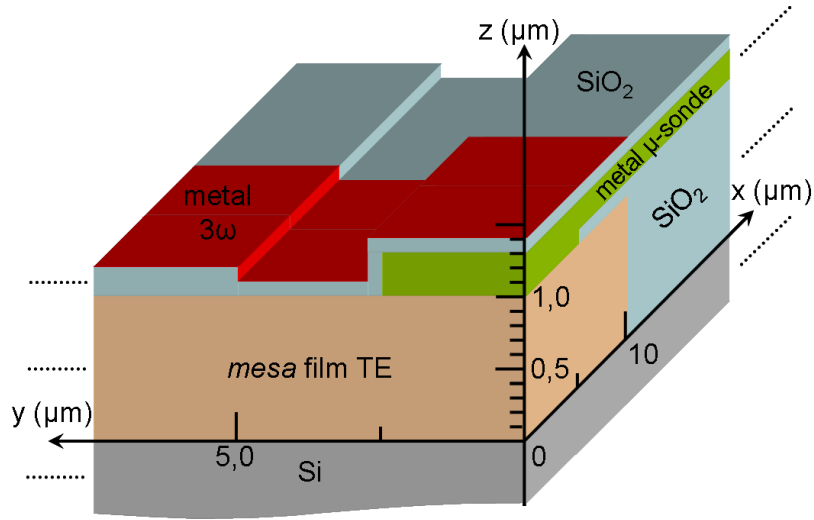


Figure 3.9 – Représentation schématique de la géométrie du modèle. Les plans (xOz) et (yOz) ont été pris comme plans de symétrie afin de réduire le temps de calcul. Les dimensions caractéristiques sont données sur le schéma. L'épaisseur du substrat de silicium a été fixée à $200 \mu\text{m}$.

CL	Signification	Équation
I	Isolation thermique	$\vec{n} \cdot (\lambda \nabla T) = 0$
T	Température	$T = T_0$
F	Flux thermique	$\vec{n} \cdot (\lambda \nabla T) = q_0$

Table 3.5 – Équations associées aux différentes conditions aux limites introduites. T_0 a été fixé à 300 K (température ambiante) et q_0 est défini par : $q_0(t) = \frac{P_l}{2b} \cos^2(2\pi ft)$. \vec{n} est le vecteur normal à la surface considérée.

effectuée sur toute la ligne, aboutit à $\Delta T_{\text{moy}} = 0,30 \text{ }^\circ\text{C}^2$. Nous avons donc obtenu $\Delta T_{\text{loc}} > \Delta T_{\text{moy}}$ ce qui est contraire à l'effet attendu d'une fuite thermique. L'explication d'un tel comportement est en fait fournie par la présence d'une source thermique latérale liée à des effets de bord (cf. figure 3.11). Le flux de chaleur supplémentaire ainsi créé est directement transmis au sommet du *mesa* par l'intermédiaire de la microsonde métallique, provoquant un échauffement non négligeable de la zone de contact.

Pour compléter notre analyse, nous avons tracé plusieurs profils en température

2. Cette dernière valeur correspond bien à celle obtenue avec un modèle 1D : cf. équation 3.20

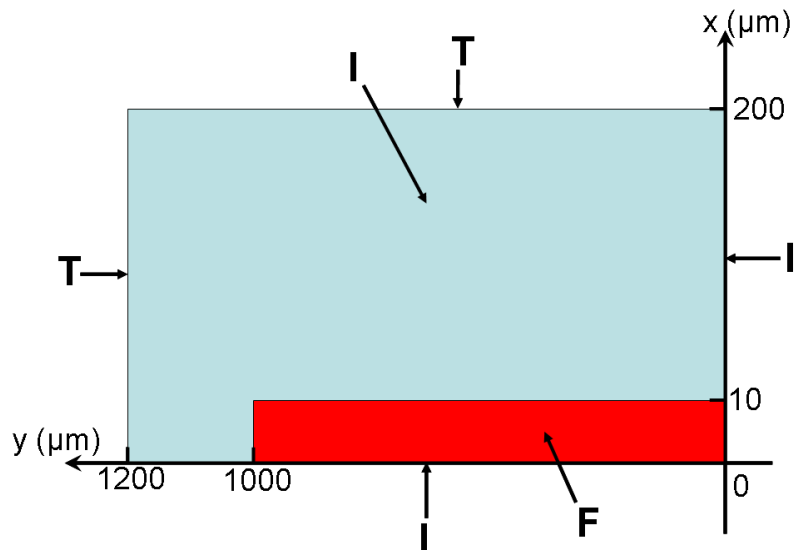


Figure 3.10 – Schéma de la structure en vue de dessus (le dessin n'est pas à l'échelle, ni dans la direction x , ni dans la direction y). Les conditions aux limites (CL) sont repérées par les lettres I (isolation thermique), T (température imposée) et F (flux thermique imposé). La face arrière de la structure, non visible sur le dessin est soumise à une condition de température, T .

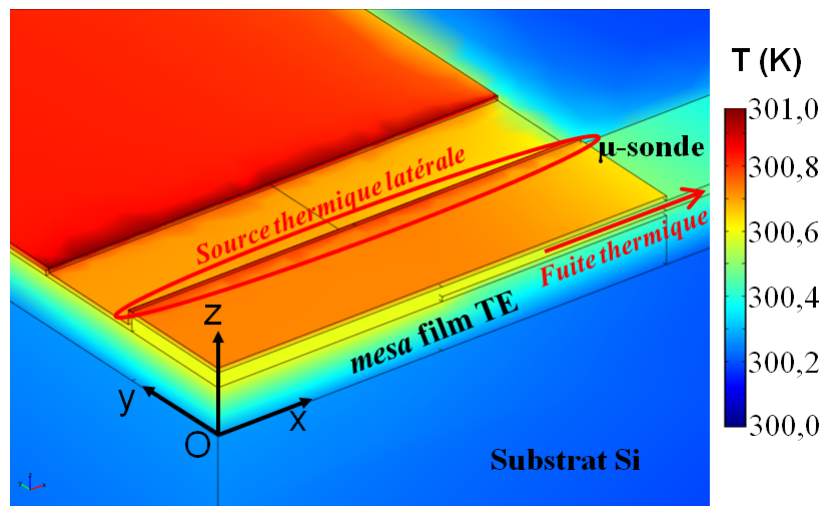


Figure 3.11 – Représentation de la température de surface obtenue à $t = 5$ s ($1/f = 0,1$ s).

(dans la direction x), au sein du *mesa*, partant du centre de la zone vers le bord du *mesa* (cf. figure 3.12). On observe bien un refroidissement mais celui-ci n'apparaît

que dans la zone où la microsonde est intercalée entre les deux couches de SiO_2 qui constituent ici des barrières thermiques. C'est en effet dans cette zone que la microsonde joue le plus efficacement son rôle de court-circuit thermique.

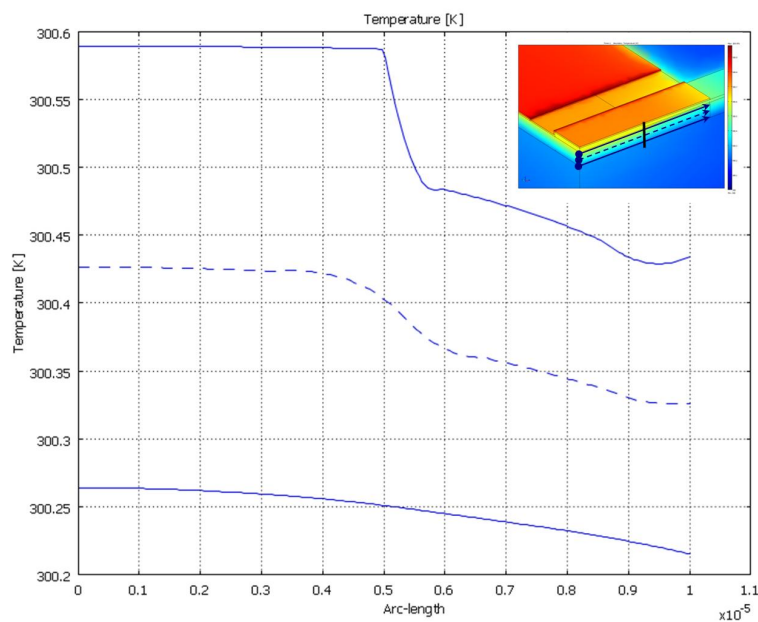


Figure 3.12 – Profils en température, au niveau de la microsonde, depuis le centre du *mesa* vers son bord sur trois cotes différentes : au pied, au milieu et à la tête du *mesa*.

Nous avons pris ici un cas bien particulier dans lequel l'écart relatif obtenu entre ΔT_{moy} et ΔT_{loc} est de 10 %. Il est possible que cet écart soit plus important ou plus faible selon les cas de figure, en fonction de la compétition, au niveau de la zone de contact, entre la fuite thermique liée à la microsonde et la source thermique latérale liée aux effets de bord. Il convient donc de vérifier cet écart pour chaque matériau étudié et pour les différentes géométries envisagées.

3.5 Mise en œuvre de cette approche

La mise en œuvre des techniques que nous avons décrites précédemment requiert la réalisation de dispositifs de test de différentes natures. Néanmoins, ces dispositifs possèdent des caractéristiques communes. Par exemple, les techniques 3ω -microsonde et TLM transverse nécessitent toutes deux la réalisation d'un *mesa*. De façon plus générale, l'ensemble des techniques ont recours à au moins une métallisation. Les technologies de la micro-électronique permettent par ailleurs relativement aisément

de combiner des structures de différents types sur une même plaquette. Comme il n'était toutefois pas possible de combiner ensemble toutes les structures de test, nous avons été amenés à en sélectionner seulement certaines d'entre elles, à savoir :

- une structure 3ω -microsonde permettant de mesurer simultanément la conductivité thermique et le coefficient Seebeck transverse du film thermoélectrique ;
- une structure TLM transverse permettant de mesurer la conductivité électrique transverse du film thermoélectrique ;
- une structure TLM classique permettant de vérifier la qualité des contacts électriques et accessoirement de mesurer la conductivité électrique planaire du matériau thermoélectrique ;
- un dispositif de type Van der Pauw ainsi qu'une structure dédiée à l'effet Hall afin de connaître la conductivité électrique planaire ainsi que la mobilité dans le plan et la densité des porteurs de charge du film thermoélectrique ;

Profitant de la place disponible, quelques dispositifs annexes ont également été prévus :

- une structure TLM classique pour la microsonde Seebeck, une autre pour la ligne chauffante et une dernière pour le substrat afin de vérifier leur résistivité électrique ;
- un dispositif de type Van der Pauw pour la microsonde Seebeck, un autre pour la piste chauffante et un dernier pour le substrat, là encore pour vérifier leur résistivité électrique ;
- un dispositif de mesures capacitives du matériau thermoélectrique.

3.5.1 Conception des dispositifs de test

Pour pouvoir intégrer simultanément une telle variété de structures sur une même plaquette, nous avons conçu un masque à six niveaux correspondant aux différentes étapes de photolithographie et de gravure nécessaires à leur réalisation simultanée. Le masque est par ailleurs subdivisé en 69 puces de 8 x 8 mm. 45 d'entre elles, comportant une ou deux microsondes, balayent 9 cas de figure différents. En effet, trois largeurs distinctes de ligne chauffante (10, 20 et 30 μm) combinés avec trois largeurs distinctes de microsonde (5, 10 et 20 μm) ont été prises en compte. Les 24 puces restantes sont dédiées à des structures sans microsonde et explorent les différents cas de figure suivants :

- un cas sans microsonde et sans *mesa* sous-jacent à la ligne chauffante : c'est l'architecture utilisée pour la méthode 3ω classique appliquée aux films minces ;
- un cas sans microsonde mais avec *mesa* sous-jacent : cette architecture doit permettre de vérifier expérimentalement le bénéfice du *mesa* sur la mesure de

- conductivité thermique ;
- un cas avec microsonde et un *mesa* sous-jacent que nous définirons comme le cas standard : une microsonde passe entre le dessus du *mesa* et la ligne chauffante ;
 - un cas avec microsonde mais sans *mesa* sous-jacent : ce cas doit permettre de vérifier l'utilité du *mesa*, en particulier concernant la mesure du coefficient Seebeck ;
 - un cas avec deux microsondes et un *mesa* sous-jacent : ce cas, en association avec les deuxième et troisième cas, doit permettre de vérifier l'influence de la microsonde dans la mesure de conductivité thermique.

Une représentation des différents niveaux superposés est donnée pour une puce d'architecture standard sur la figure 3.13 afin d'avoir une vue globale de l'agencement des différentes structures.

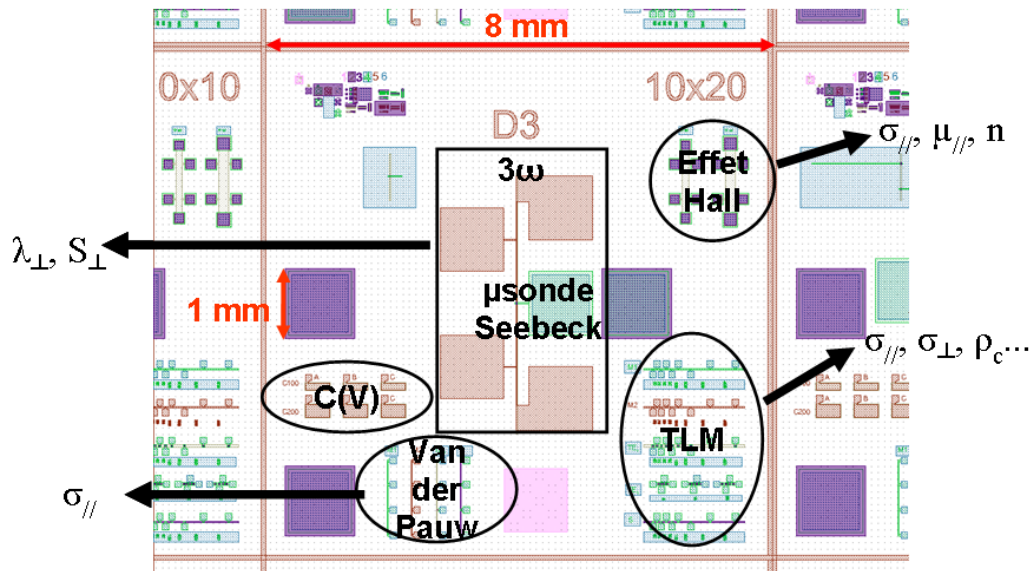


Figure 3.13 – Représentation des six niveaux de masque superposés. Chaque niveau est représentée par une couleur. Le premier niveau (GVOX 1) est représenté en rose, le second (GVLEG 2) en brun, le troisième (OVLEG 3) en violet, le quatrième (GVMET1 4) en vert, le cinquième (GVMET2 5) en rouge et le sixième (OVMET1 6) en bleu. Pour chaque famille de techniques sont indiqués le ou les différents paramètres qu'il est possible de mesurer.

Décrivons maintenant un peu plus en détail l'utilité de chacun de ces niveaux :

- le premier niveau (GVOX 1) correspond à l'étape de gravure d'une couche d'oxyde qui va servir de couche d'arrêt pour la réalisation des *mesas* thermo-électriques ;

- le second niveau (GVLEG 2) correspond à l'étape de gravure du matériau thermoélectrique donnant lieu à des *mesas* ;
- le troisième niveau (OVLEG 3) correspond à l'ouverture d'une première couche d'isolation électrique sur le dessus des *mesas* thermoélectriques ;
- le quatrième niveau (GVMET1 4) correspond à la gravure du premier métal, utilisé d'une part pour la microsonde Seebeck et d'autre part pour assurer les contacts dans l'ensemble des dispositifs de caractérisation électrique ;
- le cinquième niveau (GVMET2 5) correspond à la gravure du second métal, celui utilisé pour la ligne chauffante ;
- le sixième niveau (OVMET1 6) correspond à l'ouverture du deuxième isolant électrique sur les plots faits du premier métal afin de libérer l'accès aux sondes qui viendront prendre les contacts lors des caractérisations électriques.

Pour une meilleure compréhension, chacun de ces niveaux, superposés aux précédents, est présenté séparément en annexe [E](#).

3.5.2 Réalisation des étapes technologiques

Montrons à présent comment ces différents masques ont été concrètement mis en œuvre. Il serait déraisonnable de présenter ici en détail la réalisation de l'ensemble des structures. Nous nous focaliserons sur la structure 3ω -*mesa*-microsonde dont la réalisation requiert l'utilisation de l'ensemble des niveaux de masque. Il s'agit par ailleurs de la structure *a priori* la plus complexe et de ce fait, la plus intéressante d'un point de vue technologique. La mise au point de cette structure présente trois étapes-clefs :

- la réalisation du *mesa* : les flancs du *mesa* doivent être les plus verticaux possibles afin d'être sensible aux composantes hors du plan de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck. Par ailleurs, pour que la technique soit intéressante, il faut être en mesure de bâtir des *mesas* suffisamment hauts ($> 1 \mu\text{m}$). En effet, comme nous l'avons montré au paragraphe [3.4.2](#), une épaisseur de film insuffisante peut conduire à un échauffement trop faible du film et par conséquent à une incertitude de mesure considérable sur la mesure de la conductivité thermique, y compris pour des matériaux de relativement faible conductivité thermique tels que peuvent l'être les matériaux thermoélectriques. Notons qu'un raisonnement analogue peut être appliqué au cas de la mesure du coefficient Seebeck puisque celle-ci prend également en compte l'échauffement du film. En outre, ces contraintes technologiques de verticalité et de hauteur suffisante s'appliquent également à la mesure de la conductivité électrique pour des raisons similaires.

- l’isolation du *mesa* de la microsonde Seebeck (hors de la zone de contact) : cette étape est également cruciale car la tension Seebeck doit être mesurée précisément au dessus du *mesa*. Or, la verticalité et le haut rapport d’aspect des *mesas* imposés par l’étape précédente, associée à une exigence de faible épaisseur de la couche d’isolation électrique (car celle-ci contribue à augmenter le signal T_R , donc γ : cf. paragraphe 3.4.2.1), peuvent rendre complexe une isolation convenable des flancs.
- la réalisation de la microsonde Seebeck : cette étape pose des difficultés similaires à l’étape précédente. La microsonde, d’épaisseur restreinte (afin de limiter les fuites thermiques), doit passer l’obstacle représenté par le *mesa* de façon continue afin d’assurer une connexion électrique entre la zone de contact électrique au-dessus du *mesa* et le plot métallique déporté.

Notons également une exigence forte dans la tolérance d’alignement entre les différents niveaux de masque ($< 5 \mu\text{m}$) :

- l’ouverture de la couche d’isolation doit se faire précisément au-dessus du *mesa*, sans débordement possible ;
- la microsonde doit passer au niveau de l’ouverture ;
- la piste chauffante doit être alignée le long du *mesa* (sur $2000 \mu\text{m}$) ce qui implique ici d’apporter une grande attention à l’inclinaison dans le plan.

Nous présentons ci-après les principaux résultats de la réalisation technologique en nous concentrant sur les différentes étapes-clefs évoquées. Une étude plus détaillée est disponible dans la référence 148.

3.5.2.1 Réalisation du *mesa*

Par souci de simplicité, nous avons réalisé nos premiers essais directement sur des plaquettes de silicium standard. Nous pouvons nous attendre en effet à un comportement proche, vis-à-vis de la gravure, entre les matériaux à base de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ et le silicium. Les *mesas* ont été obtenus en gravure sèche, à partir de plasmas de CHF_3 , de SF_6 et d’argon, dans un bâti de type ICP-RIE (*Inductively Coupled Plasma - Reactive Ion Etching*). Ce type de bâti est particulièrement adapté pour réaliser des gravures anisotropes en raison de la présence d’un second générateur radiofréquence permettant de créer un champ électrique polarisant les ions réactifs perpendiculairement au substrat. Nous avons ainsi été en mesure de réaliser des *mesas* de différentes hauteurs, allant de $0,7$ à $1,6 \mu\text{m}$. Tous les *mesas* réalisés ont démontré une excellente verticalité des flancs. Par ailleurs, pour un temps de gravure donné, une excellente homogénéité en hauteur a été obtenue sur la surface de la plaquette Si. Un exemple de *mesa* de $1,6 \mu\text{m}$ de hauteur est présenté sur la figure 3.14.

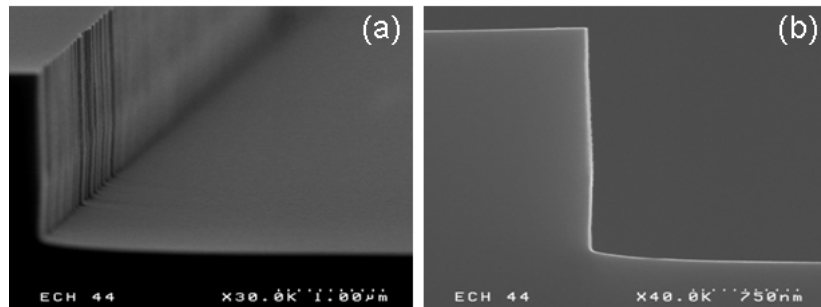


Figure 3.14 – Images MEB d’un mesa de 1,6 μm de hauteur : (a) en perspective; (b) en coupe.

Notons que le procédé de gravure a également été testé avec succès sur un dépôt de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \approx 10\%$) monocristallin d’environ 600 nm d’épaisseur.

3.5.2.2 Isolation électrique du mesa

Les tentatives d’isolation du mesa ont été effectuées par dépôt PECVD de dioxyde de silicium (SiO_2). Diverses épaisseurs de couches (100, 150 et 200 nm) ont été testées sur deux hauteurs de mesa différentes (0,5 et 1 μm). Des analyses MEB en coupe de nos échantillons ne nous ont pas permis de distinguer clairement la silice du silicium. Afin de vérifier la conformité du dépôt, nous avons donc eu l’idée d’utiliser le masque GVMET1, normalement dédié à la fabrication de la microsonde Seebeck, l’objectif étant de réaliser une « microsonde » de SiO_2 . Notons que le SiO_2 a été gravé par voie sèche dans le même bâti que celui utilisé pour la fabrication des mesas, au moyen d’un plasma de CHF_3 et d’argon. La figure 3.15 montre une image MEB en perspective d’une microsonde de 100 nm d’épaisseur passant par dessus un mesa de 500 nm de hauteur.

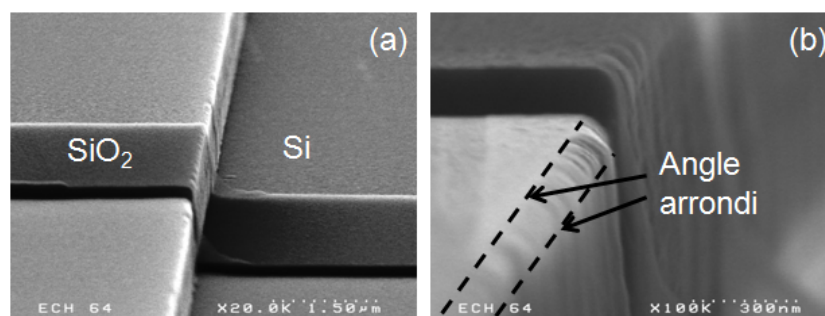


Figure 3.15 – Images MEB en perspective d’un mesa de 1 μm traversée par une bande de SiO_2 de 100 nm d’épaisseur.

L'épaisseur de SiO_2 semble très faible sur le flanc du *mesa* (notons que le même phénomène a été observé pour une microsonde de 150 nm d'épaisseur sur un *mesa* de 1 μm de hauteur). En réalité, il semble que le SiO_2 au contact du flanc n'ait pratiquement pas été gravé comme en témoigne l'aspect « arrondi » de l'angle entre le dessus et le flanc du *mesa*. Ce type d'angle, non droit, n'a en effet jamais été observé sur des *mesas* n'ayant vu aucun dépôt ultérieur. Ce dépôt latéral résiduel de SiO_2 peut s'expliquer par la nature très directionnelle de la gravure choisie. Nous avons fait le choix de ce type de gravure, notamment en raison du meilleur contrôle qu'elle procure. Pour autant, dans ce cas précis, une gravure humide à base d'acide fluorhydrique (HF) aurait sans doute été plus judicieuse, en raison de son caractère isotrope. Une telle étude n'a malheureusement pas été pu être menée mais serait intéressante, à l'avenir, afin de valider définitivement la conformité du dépôt.

3.5.2.3 Réalisation de la microsonde Seebeck

Pour la réalisation de la microsonde, nous avons opté pour des dépôts d'aluminium par pulvérisation cathodique. Une analyse de conformité a été menée à partir de dépôts de 100 et 150 nm sur des *mesas* en silicium de 0,5 et 1 μm de haut, non recouverts de SiO_2 , ce pour des raisons pratiques. La présence de la couche de SiO_2 dans le cas réel ne devrait pas altérer le degré de conformité, celle-ci ne modifiant pas singulièrement l'aspect du *mesa*, comme nous avons pu le constater. Une image MEB en perspective du cas de figure extrême d'une sonde de 100 nm d'épaisseur déposée sur un *mesa* de 1 μm d'épaisseur est présentée sur la figure 3.16. Notons que la gravure de l'aluminium a été effectuée, par voie humide, dans un bain d'*aluminium etch* (mélange d'acides orthophosphorique, nitrique et acétique).

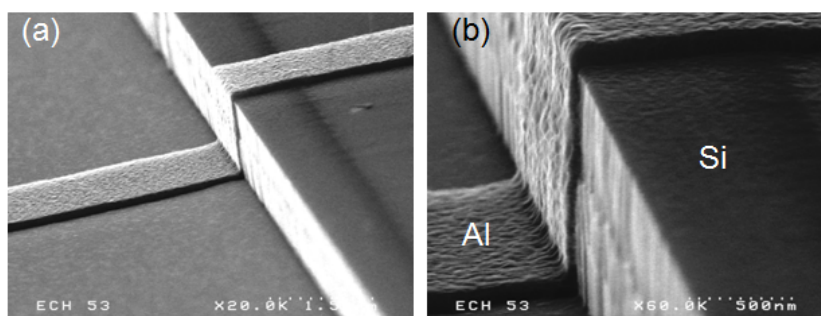


Figure 3.16 – Images MEB en perspective d'un *mesa* de 1 μm de hauteur traversée par une bande d'aluminium de 100 nm d'épaisseur.

La perspective ne permet pas d'évaluer correctement le degré de conformité. Il apparaît néanmoins clairement que l'épaisseur déposée sur le flanc est moindre que

sur le dessus du *mesa*. Quoiqu'il en soit, une continuité de la sonde est bien obtenue à la traversée de la marche.

3.5.2.4 Aperçu de la structure complète

Une structure complète a été réalisée à partir d'une couche mince de $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ de $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. La figure 3.17 montre une vue de dessus prise au microscope optique, ainsi qu'une image MEB en perspective de la zone critique. Un excellent alignement a pu être obtenu entre les différents niveaux de masques.

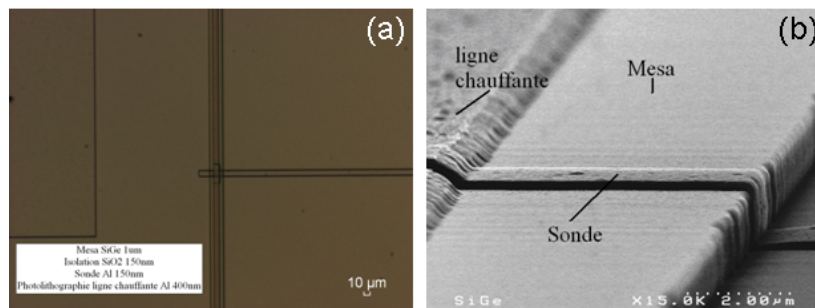


Figure 3.17 – Structure complète obtenue à partir d'une couche mince de $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$. (a) Vue de dessus en microscopie optique : la sonde traverse bien le mesa au niveau de l'ouverture faite dans le SiO_2 et la piste chauffante est correctement alignée avec le mesa ; (b) Image MEB en perspective : contrairement à ce que l'image peut laisser croire, la microsonde passe bien sous la ligne chauffante.

En conclusion, nous avons pu valider la faisabilité technique de notre dispositif complet. De nombreux efforts restent néanmoins à accomplir concernant la validation des différentes structures de test (3ω -microsonde, TLM, TLM modifié, etc.) sur le plan de la caractérisation, électrique, thermique ou thermoélectrique, selon les cas.

3.5.3 Essais préliminaires de caractérisation du dispositif de test

Quelques essais préliminaires ont pu être réalisés sur la structure complète à base de $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ ($1\ \mu\text{m}$). Deux puces ont pu être testées thermiquement par méthode 3ω différentielle : la première (H2) ne comportant ni *mesa*, ni microsonde a donné une valeur de conductivité thermique de $20,1 \pm 9,7\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, tandis que la seconde (H4), comportant à la fois un *mesa* et une microsonde, a donné une valeur de $19,4 \pm 9,1\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Notons tout d'abord que les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles existantes pour le massif (environ $20\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [149, 150]). Or, dans le

cas d'une couche isotrope de $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et de $20\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $CS = 0,93$ (cf. paragraphe 3.4.2.1), ce qui devrait donner lieu à une sur-évaluation de λ_{F_y} d'environ 8 %, dans le cas de la puce H2 par rapport à celui de la puce H4. Une surestimation est en effet obtenue mais celle-ci est seulement de l'ordre de 4 %. Néanmoins, l'incertitude élevée, due au faible signal différentiel obtenu ($\gamma \approx 10$: cf. paragraphe 3.4.2.1) ne permet pas, dans ce cas précis, de conclure quant à l'intérêt du *mesa*. De nouveaux essais sont à entreprendre, dans lesquels le facteur γ devra être optimisé grâce à des dépôts de couches plus épaisses.

3.6 Conclusion

Nous avons, au cours de cette étude, mis au point une approche ambitieuse visant à déterminer un nombre conséquent de paramètres électriques, thermiques et thermoélectriques sur un seul échantillon. Par ailleurs, nous avons insisté sur l'intérêt de fabriquer des structures de type *mesa*, pour déterminer notamment les composantes hors du plan du facteur de mérite, et tout particulièrement pour aider potentiellement à une évaluation à la fois plus juste et plus précise de la conductivité thermique hors du plan. De nombreux efforts restent à accomplir afin de vérifier le fonctionnement des différents dispositifs de test et de valider expérimentalement l'apport du *mesa* à la méthode 3ω . Néanmoins, nous avons atteint le premier objectif qui était de démontrer la faisabilité technologique associée à la mise en œuvre de cette approche.

Conclusion

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit était double. Il s'agissait d'une part de démontrer la faisabilité d'élaboration de nanostructures thermoélectriques bien particulières, les super-réseaux de boîtes quantiques de Ge / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, à partir d'un équipement de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de type industriel. D'autre part, il s'agissait de mettre au point des outils de caractérisation destinés à évaluer les propriétés électriques, thermiques et thermoélectriques de ces super-réseaux de boîtes quantiques en particulier, mais également des divers matériaux en couches minces élaborés au sein du laboratoire.

Le premier chapitre a permis de justifier le choix des super-réseaux de boîtes quantiques de Ge / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en couches minces pour des applications en thermoélectricité. Après avoir donné une présentation générale de la thermoélectricité et passé en revue les différents matériaux thermoélectriques, l'apport de la nanostructuration des matériaux thermoélectriques, en général, a été expliqué, à partir de travaux antérieurs théoriques et expérimentaux. Nous avons indiqué qu'elle pouvait ainsi permettre d'une part de réduire la conductivité thermique en créant des éléments diffusifs supplémentaires pour les phonons et d'autre part d'augmenter le facteur de puissance grâce à des effets de taille quantiques sur la dérivée en énergie de la densité d'état au niveau de Fermi ou grâce à une filtration énergétique des porteurs opérée par des nanoéléments diffusifs adéquats. Nous avons ensuite expliqué l'intérêt des couches minces pour certaines applications telles que la micro-génération de puissance, la réfrigération localisée de composants micro-électroniques ou encore pour des capteurs de flux thermique. Par ailleurs, le choix du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ comme matériau de base a été justifié notamment par sa compatibilité avec les technologies de la micro-électronique rendant une industrialisation envisageable, au contraire d'autres matériaux tels que le Bi_2Te_3 . Nous avons enfin montré que la structure en super-réseaux de boîtes quantiques de Ge

dans une matrice $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ permettait d'envisager, du moins en théorie, une augmentation très significative du facteur de mérite et cela sans imposer de fortes contraintes au niveau de la fabrication, contrairement au cas des super-réseaux de boîtes quantiques de Ge / Si.

Le deuxième chapitre a présenté les travaux visant à accomplir le premier objectif cité, à savoir l'élaboration proprement dite de ces nanostructures à base de boîtes quantiques, à partir d'un équipement CVD de type industriel. Nous avons d'abord rappelé les notions de base relatives à la croissance de films minces, en particulier de films minces nanostructurés à base de Si, de Ge et de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Puis nous avons justifié le choix de la technique CVD en utilisant des arguments liés à une facilité plus grande d'industrialisation du procédé que dans d'autres techniques telles que l'épitaxie par jets moléculaires. La technique CVD a ensuite été décrite et des exemples de nanostructures réalisées avec cette technique présentés, avec un focus sur les super-réseaux de boîtes quantiques de Ge / Si. Nous avons ensuite traité de la mise au point du procédé d'élaboration. Nous retiendrons en particulier qu'une température de croissance de 750 °C a été choisie afin de permettre à l'épitaxie de se produire dans notre système de dépôt CVD tout en permettant un contrôle acceptable du procédé. Des SRBQ monocristallins comportant des densités, tailles de boîte et périodes variables ont ainsi pu être obtenus. Nous avons par ailleurs montré qu'il était possible d'obtenir des SRBQ lourdement dopés, indifféremment au bore (dopage p) ou au phosphore (dopage n), ce qui n'a, à notre connaissance, jamais été relaté dans le passé pour de telles structures. Or, ce critère de fort dopage, p et n, est indispensable pour espérer réaliser des dispositifs thermoélectriques performants. En revanche, à partir des diverses analyses structurales (AFM, MEB, MET) et chimiques (SIMS) effectuées, nous avons pu constater que de forts mécanismes d'échange Si-Ge entre les boîtes et la matrice, que nous avons attribués à la température de croissance élevée, s'étaient produits lors des croissances. Ainsi les structures obtenues doivent plutôt être décrites comme des SRBQ de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y / \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, où y est de l'ordre de 25 %. Les mesures thermiques effectuées, notamment en thermoréfectance, ne permettent pas d'établir clairement une corrélation entre la nanostructuration et la conductivité thermique des différents échantillons. Enfin, nous avons également démontré qu'il était possible d'élaborer des SRBQ lourdement dopés, de type polycristallin, à partir du même équipement, simplement en modifiant la préparation de la surface. De telles structures polycristallines n'ont en effet jamais été étudiées dans la littérature alors qu'elles possèdent des avantages importants, par rapport aux structures monocristallines, en terme de facilité de réalisation et de performances attendues du dispositif final.

Le troisième chapitre a apporté une réflexion sur l'évaluation du facteur de mé-

rite de couches minces par différentes approches. Nous avons montré qu'une première approche, consistant à mesurer séparément la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique, par diverses techniques que nous avons présentées, ne permettait pas d'obtenir une mesure du facteur de mérite avec une précision satisfaisante, en raison de la propagation d'incertitudes inhérente à la mesure indépendante de trois paramètres différents. Par ailleurs, nous avons montré que la seconde approche, consistant à mesurer directement le facteur de mérite, était difficilement applicable à des couches minces et souffrait de toute façon d'un manque d'informations, préjudiciable à l'exercice d'optimisation d'un matériau thermoélectrique donné. Ayant fait ce constat, nous avons proposé une approche indirecte mais dans laquelle un maximum de paramètres sont mesurés sur un minimum d'échantillons, afin d'obtenir le plus d'informations possibles sur nos matériaux tout en limitant l'incertitude globale sur le facteur de mérite. Cette approche intègre par ailleurs la réalisation de structures de type *mesa* dont nous avons montré l'intérêt pour la mesure des propriétés hors du plan et tout particulièrement pour celle de la conductivité thermique par la méthode 3ω , ce qui a fait l'objet d'un brevet. C'est donc cette approche qui a été mise en œuvre afin de répondre au second objectif que nous nous étions fixé au démarrage de l'étude. La conception de plusieurs niveaux de masque nécessaires à la réalisation simultanée, sur un même échantillon, de divers dispositifs de test a été présentée. La réalisation technologique associée à ces masques a également pu être démontrée en dépit de certaines difficultés techniques identifiées comme la réalisation du *mesa*, son isolation électrique et la réalisation de la microsonde Seebeck. La prochaine étape importante concernera la validation du fonctionnement des différents dispositifs de test ainsi que la démonstration expérimentale de l'intérêt du *mesa* pour la mesure de conductivité thermique.

En résumé, cette étude aura permis d'obtenir des résultats très intéressants notamment en ce qui concerne l'élaboration de nanostructures thermoélectriques au moyen d'un outil standard utilisé par l'industrie de la micro-électronique. Néanmoins, les quelques caractérisations thermiques entreprises sur ces nanostructures ne permettent malheureusement pas d'affirmer si elles présentent un intérêt ou non pour des applications thermoélectriques. Il semblerait même que la réduction de conductivité thermique observée soit davantage due à la teneur croissante en germanium, d'un échantillon à l'autre, qu'à la présence de nano-boîtes enterrées. Ceci pourrait en effet s'expliquer notamment par un désaccord acoustique trop faible entre les nanoparticules et la matrice, en raison d'une température de croissance trop élevée. En outre, celle-ci semble rendre le procédé de croissance particulièrement sensible, en particulier au niveau de la formation des îlots. Une réduction de la température de croissance est envisageable avec le risque de ralentir le procédé de façon dramatique

si cette réduction est trop forte. Néanmoins, le développement d'un procédé à une température plus basse (par exemple, 700 °C) pourrait être envisagé. Par ailleurs, la réalisation de matériaux comportant des nanoparticules de siliciures, tels que WSi_2 ou MoSi_2 , dans une matrice $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ semble être une voie très prometteuse, en particulier parce qu'une stabilité thermique beaucoup plus importante de ces structures est attendue, offrant une plus grande flexibilité sur la température de dépôt. Enfin, la voie polycristalline devrait être poursuivie, celle-ci étant probablement la plus réaliste en vue d'un futur transfert industriel. Quoiqu'il en soit, un effort approfondi devrait être consenti à l'avenir concernant le développement d'outils de mesure précis, à la fois du facteur de mérite de films minces et de tous les paramètres le composant. Nous avons commencé à nous atteler à cette tâche mais les perspectives sont encore nombreuses. Il sera en particulier souhaitable d'appliquer ces nouveaux outils, une fois leur fonctionnement validé, à la caractérisation exhaustive de films minces de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de différentes natures afin de disposer de références fiables, ce qui n'est pas le cas à l'heure actuelle. C'est en effet uniquement de cette façon que nous pourrions évaluer les performances réelles des nanostructures réalisées et de comprendre comment il est possible de les améliorer.

Annexe A

Calcul de l'efficacité maximale de réfrigération thermoélectrique

Pour mémoire, l'efficacité de réfrigération thermoélectrique est donnée par :

$$\epsilon = \frac{S_{AB}T_F I - \frac{1}{2}RI^2 - K(T_C - T_F)}{RI^2 + S_{AB}(T_C - T_F)I} \quad (\text{A.1})$$

On pose :

$$u = S_{AB}T_F I - \frac{1}{2}RI^2 - K(T_C - T_F) \quad (\text{A.2})$$

$$v = RI^2 + S_{AB}(T_C - T_F)I \quad (\text{A.3})$$

$$(\text{A.4})$$

L'efficacité maximale, ϵ_{max} , est obtenue pour un courant optimal, I_{opt} , tel que :

$$\left(\frac{d\epsilon}{dI} \right)_{I_{opt}} = 0 \quad (\text{A.5})$$

Ceci implique de trouver les solutions de l'équation suivante :

$$u'v - uv' = 0 \quad (\text{A.6})$$

Or, on peut montrer que :

$$u'v = -R^2I^3 + (2T_F - T_C)S_{AB}RI^2 + S_{AB}^2T_F(T_C - T_F)I \quad (\text{A.7})$$

$$uv' = -R^2I^3 + \left(\frac{5}{2}T_F - \frac{1}{2}T_C \right) S_{AB}RI^2 + (S_{AB}^2T_F - 2RK)(T_C - T_F)I - S_{AB}K(T_C - T_F)^2 \quad (\text{A.8})$$

D'où :

$$-T_m S_{AB}RI^2 + 2RK(T_C - T_F)I + S_{AB}K(T_C - T_F)^2 = 0 \quad (\text{A.9})$$

où T_m est la température moyenne entre le côté chaud et le côté froid :

$$T_m = \frac{T_F + T_C}{2} \quad (\text{A.10})$$

On peut montrer que cette équation admet deux solutions :

$$I_{opt1} = \frac{K(T_C - T_F)}{S_{AB}T_m} A \quad (\text{A.11})$$

$$I_{opt2} = \frac{K(T_C - T_F)}{S_{AB}T_m} B \quad (\text{A.12})$$

où :

$$A = 1 + \sqrt{1 + Z_{AB}T_m} \quad (\text{A.13})$$

$$B = 1 - \sqrt{1 + Z_{AB}T_m} \quad (\text{A.14})$$

avec Z_{AB} , le facteur de mérite du couple thermoélectrique A-B :

$$Z_{AB} = \frac{S_{AB}^2}{RK} \quad (\text{A.15})$$

Seule la première solution (I_{opt1}) est physiquement acceptable. En effet, étant donné que $T_C > T_F$ et que $\sqrt{1 + Z_{AB}T_m} > 1$, on a nécessairement $I_{opt2} < 0$ dans tous les cas de figure. Ceci implique obligatoirement que $-q_F(I_{opt2}) < 0$ ce qui revient à écrire que de l'énergie est fournie à la source froide. Or, un refroidissement est impossible dans ces conditions.

Nous considérerons donc uniquement la première solution. $\epsilon(I_{opt1})$ est donné par :

$$\frac{\frac{K(T_C - T_F)T_F}{T_m} A - \frac{1}{2} R \frac{K^2(T_C - T_F)^2}{S_{AB}^2 T_m^2} A^2 - K(T_C - T_F)}{R \frac{K^2(T_C - T_F)^2}{S_{AB}^2 T_m^2} A^2 + \frac{K(T_C - T_F)^2}{T_m} A} \quad (\text{A.16})$$

On peut montrer après quelques étapes de calcul que :

$$\epsilon(I_{opt1}) = \frac{T_F}{(T_C - T_F)A} \frac{Z_{AB}T_m A - \frac{1}{2} \frac{T_C - T_F}{T_F} A^2 - Z_{AB}T_m \frac{T_m}{T_F}}{A + Z_{AB}T_m} \quad (\text{A.17})$$

On montre que (cf. équation A.13) :

$$A^2 = 2A + Z_{AB}T_m \quad (\text{A.18})$$

Ainsi, l'équation A.17 peut se simplifier après quelques étapes supplémentaires de calcul en :

$$\epsilon(I_{opt1}) = \frac{T_C}{T_C - T_F} \frac{\frac{T_F}{T_C}(1 + Z_{AB}T_m) - \frac{A+Z_{AB}T_m}{A}}{A + Z_{AB}T_m} \quad (\text{A.19})$$

On peut noter également que (cf. équation A.13) :

$$A + Z_{AB}T_m = A\sqrt{1 + Z_{AB}T_m} \quad (\text{A.20})$$

Après quelques dernières simplifications, on obtient :

$$\epsilon(I_{opt1}) = \frac{T_F}{T_C - T_F} \frac{\sqrt{1 + Z_{AB}T_m} - \frac{T_C}{T_F}}{\sqrt{1 + Z_{AB}T_m} + 1} \quad (\text{A.21})$$

Ceci nous donne finalement :

$$\epsilon(I_{opt1}) = \epsilon_{max} = \frac{\sqrt{1 + Z_{AB}T_m} - \frac{T_C}{T_F}}{\sqrt{1 + Z_{AB}T_m} + 1} \epsilon_C \quad (\text{A.22})$$

où ϵ_C est l'efficacité de Carnot, définie par :

$$\epsilon_C = \frac{T_F}{T_C - T_F} \quad (\text{A.23})$$

ϵ_{max} est une fonction croissante de Z_{AB} . On peut noter que :

$$\epsilon_{max}(Z_{AB} = 0) = -\frac{1}{2} < 0 \quad (\text{A.24})$$

Par ailleurs :

$$\lim_{Z_{AB} \rightarrow +\infty} \epsilon_{max} = \epsilon_C \quad (\text{A.25})$$

Ainsi, pour T_F et T_C donnés, il existe une valeur minimale de $Z_{AB}T_m$ permettant d'obtenir du refroidissement ($\epsilon_{max} > 0$). Celle-ci est définie par :

$$(Z_{AB}T_m)_{min} = \left(\frac{T_C}{T_F}\right)^2 - 1 \quad (\text{A.26})$$

Annexe B

Calcul du rendement maximum de génération thermoélectrique

Pour mémoire, le rendement de génération thermoélectrique est donné par :

$$\eta = \frac{R_C \left[\frac{S_{AB}(T_C - T_F)}{R + R_C} \right]^2}{S_{AB} T_C I - \frac{1}{2} R I^2 + K(T_C - T_F)} \quad (\text{B.1})$$

Nous allons suivre la procédure de calcul indiquée par Jacquot [21].

On pose :

$$r = \frac{R_C}{R} \quad (\text{B.2})$$

On peut montrer sans difficulté que l'équation B.1 se réduit à :

$$\eta = \eta_C \frac{r}{r + 1 + \frac{(r+1)^2}{Z_{AB} T_m} - \frac{T_C - T_F}{2T_C}} \quad (\text{B.3})$$

où :

$$Z_{AB} = \frac{S_{AB}^2}{RK} \quad (\text{B.4})$$

$$T_m = \frac{T_F + T_C}{2} \quad (\text{B.5})$$

$$\eta_C = \frac{T_C - T_F}{T_C} \quad (\text{B.6})$$

Le rendement maximum, η_{max} , est obtenu pour une résistance de charge optimale, R_{Copt} , telle que :

$$\left(\frac{d\eta}{dR_C} \right)_{R_{Copt}} = 0 \iff \left(\frac{d\eta}{dr} \right)_{r_{opt}} = 0 \quad (\text{B.7})$$

On montre que l'équation B.7 n'admet qu'une seule solution positive :

$$r_{opt} = \sqrt{1 + Z_{AB} T_m} \iff R_{Copt} = R \sqrt{1 + Z_{AB} T_m} \quad (\text{B.8})$$

Calculons le rendement maximum, η_{max} , obtenu pour r_{opt} :

$$\eta_{max} = \eta(r_{opt}) = \eta_C \frac{r_{opt}}{r_{opt} + 1 + \frac{(r_{opt}+1)^2}{Z_{AB}T_m} - \frac{T_C - T_F}{2T_C}} \quad (\text{B.9})$$

Multiplions le numérateur et le dénominateur par le facteur $\frac{r_{opt}-1}{r_{opt}}$:

$$\eta_{max} = \eta_C \frac{r_{opt} - 1}{\frac{r_{opt}^2 - 1}{r_{opt}} + \frac{(r_{opt}+1)(r_{opt}^2 - 1)}{r_{opt}Z_{AB}T_C} - \frac{T_C - T_F}{2T_C} \frac{r_{opt} - 1}{r_{opt}}} \quad (\text{B.10})$$

Or, on peut noter que :

$$r_{opt}^2 - 1 = Z_{AB}T_m \quad (\text{B.11})$$

D'où :

$$\eta_{max} = \eta_C \frac{r_{opt} - 1}{\frac{Z_{AB}T_m}{r_{opt}} + \frac{(r_{opt}+1)T_m}{r_{opt}T_C} - \frac{T_C - T_F}{2T_C} \frac{r_{opt} - 1}{r_{opt}}} \quad (\text{B.12})$$

Simplifions le dénominateur de cette dernière expression. On a :

$$\frac{(r_{opt} + 1)T_m}{r_{opt}T_C} = \frac{T_C + T_F}{2T_C} + \frac{1}{r_{opt}} \frac{T_C + T_F}{2T_C} \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{T_C - T_F}{2T_C} \frac{r_{opt} - 1}{r_{opt}} = \frac{T_C - T_F}{2T_C} - \frac{1}{r_{opt}} \frac{T_C - T_F}{2T_C} \quad (\text{B.14})$$

Ainsi, l'équation B.12 se réduit à :

$$\eta_{max} = \eta_C \frac{r_{opt} - 1}{\frac{Z_{AB}T_m}{r_{opt}} + \frac{1}{r_{opt}} + \frac{T_F}{T_C}} \quad (\text{B.15})$$

Il suffit alors de réécrire $Z_{AB}T_m$ en fonction de r_{opt} (cf. équation B.11) dans l'équation B.15, et de simplifier le dénominateur :

$$\eta_{max} = \eta_C \frac{r_{opt} - 1}{r_{opt} + \frac{T_F}{T_C}} \quad (\text{B.16})$$

En exprimant r_{opt} en fonction de $Z_{AB}T_m$, nous obtenons finalement¹ :

$$\eta_{max} = \frac{\sqrt{1 + Z_{AB}T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{AB}T_m} + \frac{T_F}{T_C}} \eta_C \quad (\text{B.17})$$

1. L'expression finale du rendement maximum donnée dans la référence 21 (cf. équation (I.25)) comporte une coquille : T_C (noté T_H dans la référence) et T_F (noté T_C dans la référence) sont inversés. La démarche utilisée pour la démonstration, que nous avons reprise ici, est en revanche parfaitement correcte.

η_{max} est une fonction croissante de Z_{AB} . On peut noter que :

$$\eta_{max}(Z_{AB} = 0) = 0 \quad (\text{B.18})$$

Par ailleurs :

$$\lim_{Z_{AB} \rightarrow +\infty} \eta_{max} = \eta_C \quad (\text{B.19})$$

Annexe C

Récapitulatif des échantillons présentés

Les nombreux échantillons considérés au cours de cette étude peuvent être classés en six familles distinctes. Par commodité, tous les empilements seront dénommés SRBQ, y compris ceux ne comportant qu'une seule période ou ne s'étant pas avérés en définitive être de véritables SRBQ.

1. la famille des SRBQ à base d'une matrice Si monocristalline (M-SI) ;
2. la famille des SRBQ à base d'une matrice $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ monocristalline (M-SIGE) ;
3. la famille des SRBQ à base d'une matrice $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ monocristalline (M-SIGE_p) ;
4. la famille des SRBQ à base d'une matrice $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$ monocristalline (M-SIGEn) ;
5. la famille des SRBQ à base d'une matrice $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ polycristalline (P-SIGE) ;
6. la famille des SRBQ à base d'une matrice $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ polycristalline (P-SIGE_p) ;

À titre d'exemple, les structures attendues pour la famille la plus représentée, M-SIGE_p, sont données sur la figure C.1.

Les caractéristiques principales des échantillons, classés par famille, sont récapitulées dans le tableau C.1.

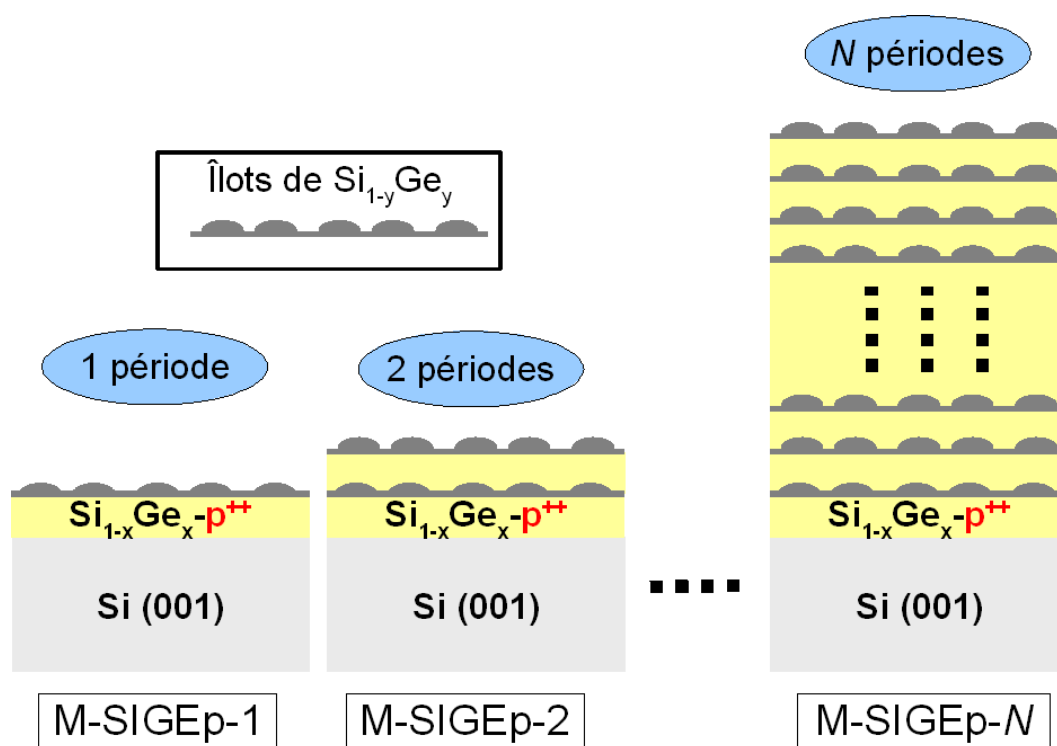


Figure C.1 – Représentation schématique des structures attendues pour la famille M-SIGEp.

échantillon	Nature cristalline	Type de couche	N	t_{BQ} (s)	Épaisseur totale (nm)
M-SI-1	monocristallin	Si	1	20	-
M-SI-2	monocristallin	Si	2	20	-
M-SI-3a	monocristallin	Si	3	20	-
M-SI-3b	monocristallin	Si	3	16	-
M-SI-3c	monocristallin	Si	3	12	-
M-SI-13a	monocristallin	Si	13	12	425
M-SI-13b	monocristallin	Si	13	16	455
M-SI-11	monocristallin	Si	11	20	385
M-SIGE-1a	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	1	30	-
M-SIGE-1b	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	1	60	-
M-SIGE-1c	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	1	20	-
M-SIGE-1d	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	1	60	-
M-SIGEp-1	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	1	20	-
M-SIGEp-2	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	2	20	-
M-SIGEp-3	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	3	20	-
M-SIGEp-5a	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	5	20	250
M-SIGEp-5b	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	5	30	260
M-SIGEp-5c	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	5	40	260
M-SIGEp-15a	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	15	40	260
M-SIGEp-15b	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	15	30	300
M-SIGEp-15b'	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	15 + 1	30	300
M-SIGEp-15c	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	15	20	250
M-SIGEp-15c'	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	15 + 1	20	280
M-SIGEn-15a'	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$	15 + 1	40	280
M-SIGEn-15b'	monocristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-n}^{++}$	15 + 1	20	225
P-SIGE-20	polycristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	1 + 20	60	-
P-SIGEp-15a'	polycristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	15 + 1	60	250
P-SIGEp-15b'	polycristallin	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$	15 + 1	40	270

Table C.1 – Liste des échantillons présentés. N correspond au nombre de périodes. La notation $15 + 1$, utilisée pour certains échantillons, indique que la structure possède 15 périodes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ (ou -n^{++}) / BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ainsi qu'une dernière couche d'encapsulation $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-p}^{++}$ (ou -n^{++}). La notation $1 + 20$ utilisée pour l'échantillon P-SIGE-20 indique que la structure possède une couche initiale d'ilots $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ puis 20 périodes BQ $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. L'épaisseur totale n'est indiquée que lorsqu'elle a été mesurée.

Annexe D

Calcul de l'incertitude relative de mesure associée à la méthode 3ω différentielle

Cette annexe présente le calcul complet que j'ai effectué pour connaître l'incertitude de mesure liée à la méthode 3ω différentielle.

L'expression de λ_F est donnée par l'équation 3.43. Rappelons ici cette équation :

$$\lambda_F = \frac{d_F}{2} \frac{1}{\langle A - B \rangle} \quad (\text{D.1})$$

Pour mémoire, A et B sont donnés par :

$$A = \left(\frac{2bv_{3\omega}}{P_l \alpha_R v_{1\omega}} \right)_{R+F} = \left(\frac{b}{P_l} \right)_{R+F} T_{R+F} \quad (\text{D.2})$$

$$B = \left(\frac{2bv_{3\omega}}{P_l \alpha_R v_{1\omega}} \right)_R = \left(\frac{b}{P_l} \right)_R T_R \quad (\text{D.3})$$

Une différenciation logarithmique de l'équation D.1 donne :

$$\frac{d\lambda_F}{\lambda_F} = \frac{dd_F}{d_F} - \frac{d\langle A - B \rangle}{\langle A - B \rangle} = \frac{dd_F}{d_F} - \frac{d\langle A \rangle - d\langle B \rangle}{\langle A \rangle - \langle B \rangle} \quad (\text{D.4})$$

Or :

$$d\langle A \rangle - d\langle B \rangle = \frac{d\langle A \rangle}{\langle A \rangle} \langle A \rangle - \frac{d\langle B \rangle}{\langle B \rangle} \langle B \rangle \quad (\text{D.5})$$

On a :

$$\frac{d\langle A \rangle}{\langle A \rangle} = \sum \left(\frac{d\epsilon}{\epsilon} \right)_{R+F} \quad (\text{D.6})$$

$$\frac{d\langle B \rangle}{\langle B \rangle} = \sum \left(\frac{d\epsilon}{\epsilon} \right)_R \quad (\text{D.7})$$

où :

$$\sum \frac{d\epsilon}{\epsilon} = \frac{dv_{3\omega}}{v_{3\omega}} + \frac{db}{b} + \frac{dl}{l} - 2\frac{dv_{1\omega}}{v_{1\omega}} - \frac{di_{1\omega}}{i_{1\omega}} - \frac{d\alpha_R}{\alpha_R} \quad (\text{D.8})$$

Il vient :

$$\frac{d\lambda_F}{\lambda_F} = \frac{dd_F}{d_F} - \frac{\langle A \rangle \sum \left(\frac{d\epsilon}{\epsilon}\right)_{R+F} - \langle B \rangle \sum \left(\frac{d\epsilon}{\epsilon}\right)_R}{\langle A \rangle - \langle B \rangle} \quad (\text{D.9})$$

Cette expression peut-être réécrite de la façon suivante :

$$\frac{d\lambda_F}{\lambda_F} = \frac{dd_F}{d_F} + \gamma \sum \left(\frac{d\epsilon}{\epsilon}\right)_{R+F} - (\gamma - 1) \sum \left(\frac{d\epsilon}{\epsilon}\right)_R \quad (\text{D.10})$$

où γ a été défini dans l'équation 3.47, rappelée ici :

$$\gamma = \frac{\langle A \rangle}{\langle A - B \rangle} \quad (\text{D.11})$$

À partir de l'équation D.10 et dans l'hypothèse où tous les paramètres d'entrée sont pris indépendants, on obtient alors l'expression 3.46 :

$$\frac{\Delta\lambda_F}{\lambda_F} = \sqrt{\left(\frac{\Delta d_F}{d_F}\right)^2 + \gamma^2 \sum \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}\right)_{R+F}^2 + (\gamma - 1)^2 \sum \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}\right)_R^2} \quad (\text{D.12})$$

Si l'on suppose en revanche que les variations relatives sur les différents paramètres d'entrée sont systématiquement identiques selon que l'on considère l'échantillon de référence (R), où l'échantillon incluant le film ($R + F$), autrement dit que $\sum \left(\frac{d\epsilon}{\epsilon}\right)_{R+F} = \left(\frac{d\epsilon}{\epsilon}\right)_R = \sum \frac{d\epsilon}{\epsilon}$, l'équation D.10 peut alors être réécrite ainsi :

$$\frac{d\lambda_F}{\lambda_F} = \frac{dd_F}{d_F} + \sum \frac{d\epsilon}{\epsilon} \quad (\text{D.13})$$

D'où :

$$\frac{\Delta\lambda_F}{\lambda_F} = \sqrt{\left(\frac{\Delta d_F}{d_F}\right)^2 + \sum \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}\right)^2} \quad (\text{D.14})$$

Dans la pratique, ces variations relatives ne peuvent être parfaitement identiques d'une mesure à l'autre. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser l'expression D.12 pour l'évaluation de γ , celle-ci ayant le mérite de ne pas sous-estimer l'incertitude de mesure.

Annexe E

Présentation des différents niveaux de masque

Les figures ci-après présentent successivement les différents niveaux de masque superposés par rapport aux niveaux précédents.

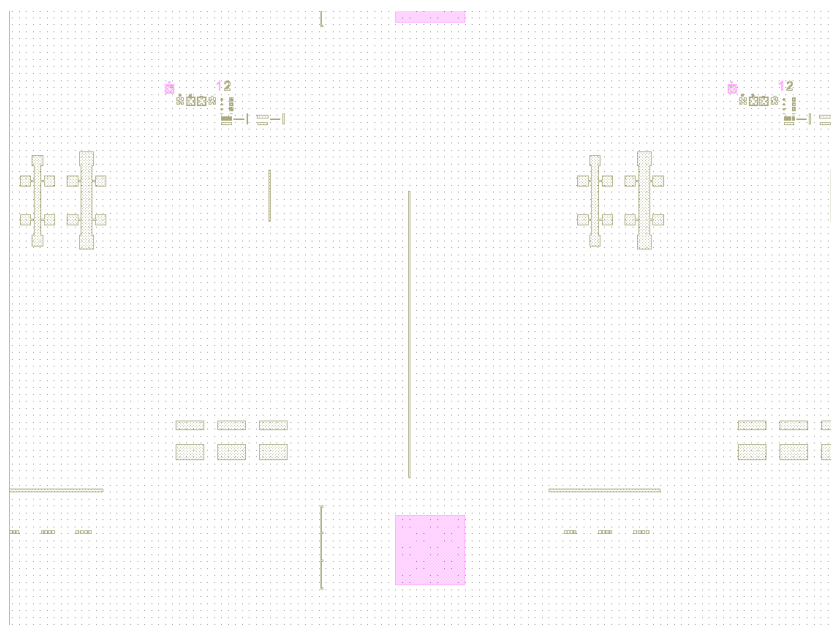


Figure E.1 – Représentation des deux premiers niveaux de masque. Le premier niveau (GVOX 1) est représenté en rose et le second (GVLEG 2) en brun.

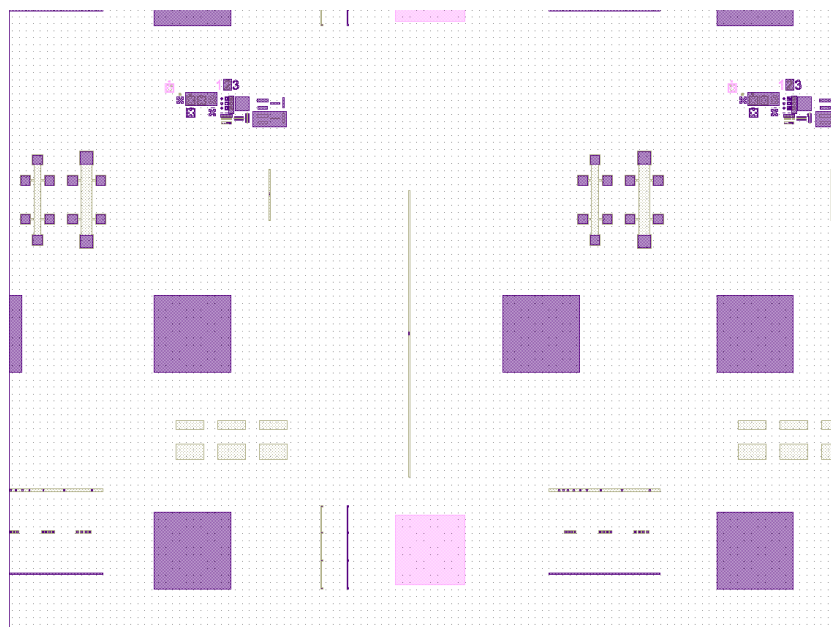


Figure E.2 – Représentation des trois premiers niveaux de masque. Le troisième niveau (OVLEG 3) est représenté en violet.

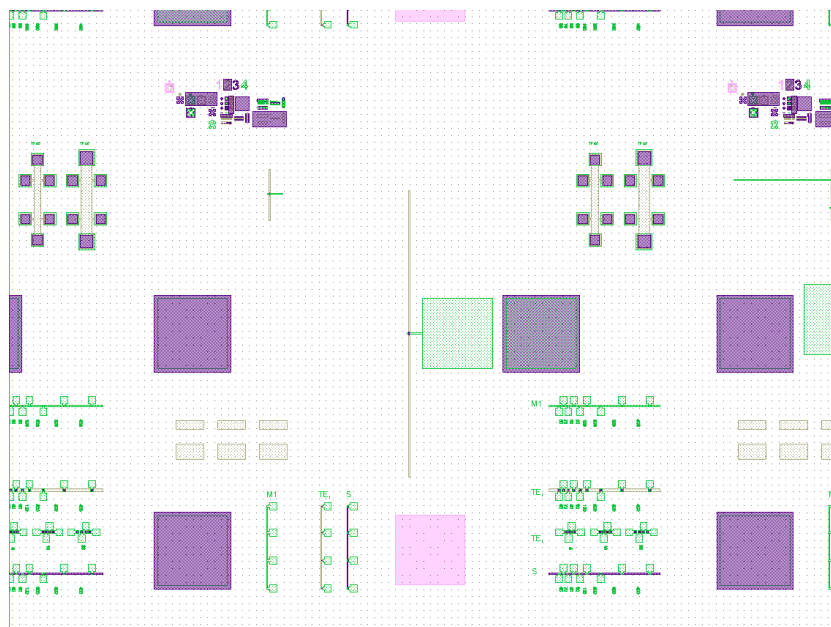


Figure E.3 – Représentation des quatre premiers niveaux de masque. Le quatrième niveau (GVMET1 4) est représenté en vert.

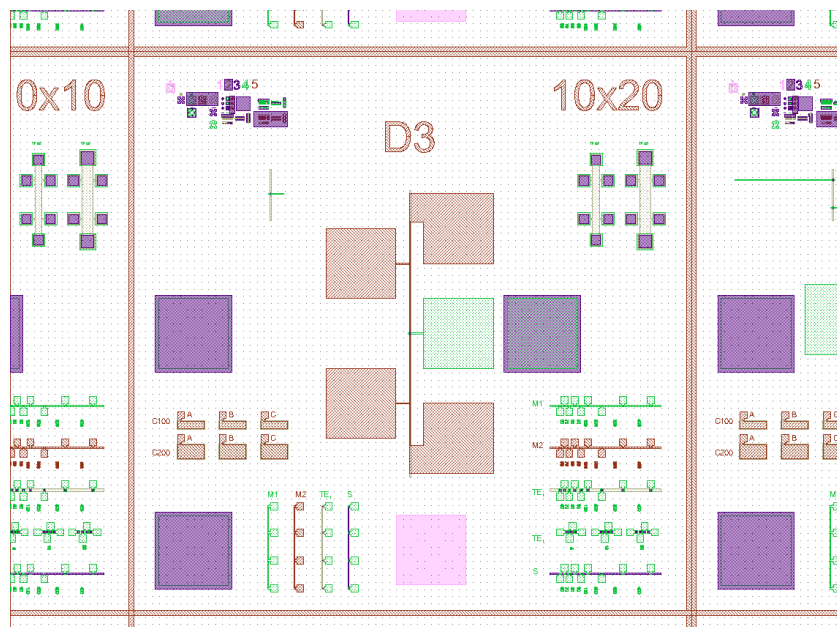


Figure E.4 – Représentation des cinq premiers niveaux de masque. Le cinquième niveau (GVMET2 5) est représenté en rouge.

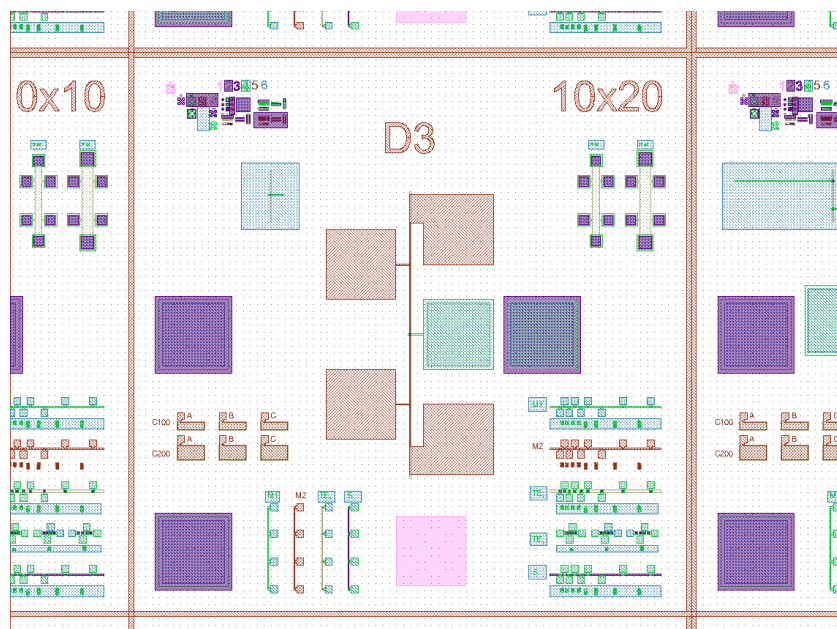


Figure E.5 – Représentation des six niveaux de masque. Le sixième niveau (OVMET1 6) est représenté en bleu.

Bibliographie

- [1] J. FOURIER et H. ØRSTED : Sur quelques nouvelles expériences thermo-électriques faites par M. le Baron Fourier et M. Ørsted (Notice lue à l'Académie des Sciences par M. Ørsted). *Annales de Chimie et de Physique*, 22:375–389, 1823.
- [2] L. ANATYCHUK, J. STOCKHOLM et G. PASTORINO : On the discovery of thermoelectricity by A. Volta. *In Proceedings of the 8th European Conference on Thermoelectrics*, pages 15–18, Côme, Italie, 2010.
- [3] T. J. SEEBECK : Magnetische Polarisaton der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. *In Abhandlungen der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus den Jahren 1822 und 1823*, pages 265–373. 1825.
- [4] H. ØRSTED : Nouvelles expériences de M. Seebeck sur les actions électro-magnétiques (Note communiquée par M. Ørsted). *Annales de Chimie et de Physique*, 22:199–201, 1823.
- [5] J.-C. PELTIER : Nouvelles expériences sur la calorité des courans électriques. *Annales de Chimie et de Physique*, LVI:371–386, 1834.
- [6] W. THOMSON : On a mechanical theory of thermoelectric currents. *In Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, pages 91–98, 1851.
- [7] M. TELKES : The efficiency of thermoelectric generators. I. *Journal of Applied Physics*, 18(12):1116, 1947.
- [8] L. D. HICKS et M. S. DRESSELHAUS : Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 47(19):12727, 1993.

-
- [9] L. D. HICKS et M. S. DRESSELHAUS : Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Physical Review B*, 47(24):16631, 1993.
- [10] R. VENKATASUBRAMANIAN, E. SIVOLA, T. COLPITTS et B. O'QUINN : Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413(6856):597–602, 2001.
- [11] T. C. HARMAN, P. J. TAYLOR, M. P. WALSH et B. E. LAFORGE : Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 297(5590):2229–2232, 2002.
- [12] A. I. BOUKAI, Y. BUNIMOVICH, J. TAHIR-KHELI, J.-K. YU, W. A. GODDARD III et J. R. HEATH : Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 451(7175):168–171, 2008.
- [13] A. I. HOCHBAUM, R. CHEN, R. D. DELGADO, W. LIANG, E. C. GARNETT, M. NAJARIAN, A. MAJUMDAR et P. YANG : Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451(7175):163–167, 2008.
- [14] W. THOMSON : On the dynamical theory of heat. *Mathematical and Physical Papers*, 1(232), 1882.
- [15] M. QUIRET : Quand la chaleur se mue en électricité. *LesEchos.fr*, (19819):14, 2006.
- [16] M. KISHI, H. NEMOTO, T. HAMAOKA, M. YAMAMOTO, S. SUDOU, M. MANDAI et S. YAMAMOTO : Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source. In *Proceedings of the 18th International Conference on Thermoelectrics*, pages 301–307, 1999.
- [17] M. ALAIS, R. BERGER, R. BOUCHER et P. LAURENS : Générateur isotopique au plutonium 238 pour stimulateur implantable électro-systolique (G.I.P.S.I.E.). *Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques, C.E.A.*, (142):31–38, 1969.
- [18] S. B. RIFFAT et X. MA : Thermoelectrics : a review of present and potential applications. *Applied Thermal Engineering*, 23(8):913–935, 2003.
- [19] G. J. SNYDER et E. S. TOBERER : Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 7(2):105–114, 2008.
- [20] G. SAVELLI et M. PLISSONNIER : New methodology of thermoelectric modules design to an increase of performance. In *Proceedings of PowerMEMS 2009*, pages 288–291, Washington DC, USA, 2009.

-
- [21] A. JACQUOT : *Ingénierie des Matériaux et des Microgénérateurs Thermoélectriques*. Thèse de doctorat, Université Martin-Luther de Halle-Wittenberg / Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003.
- [22] A. MAJUMDAR : Thermoelectricity in semiconductor nanostructures. *Science*, 303(5659):777–778, 2004.
- [23] D. BÉRARDAN : *Étude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type RM₄Sb₁₂ : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité*. Thèse de doctorat, Université Paris XII, 2004.
- [24] B. C. SALES, D. MANDRUS et R. K. WILLIAMS : Filled skutterudite antimonides : A new class of thermoelectric materials. *Science*, 272(5266):1325–1328, 1996.
- [25] I. TERASAKI, Y. SASAGO et K. UCHINOKURA : Large thermoelectric power in NaCo₂O₄ single crystals. *Physical Review B*, 56(20):R12685, 1997.
- [26] R. FUNAHASHI, I. MATSUBARA, H. IKUTA, T. TAKEUCHI, U. MIZUTANI et S. SODEOKA : An oxide single crystal with high thermoelectric performance in air. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(11B):L1127–L1129, 2000.
- [27] B. BHUSHAN : Nanometer-Scale thermoelectric materials. *In Springer handbook of nanotechnology*, pages 347–372. Springer, 2006.
- [28] G. GHIBAUO : *Études des propriétés électriques des semiconducteurs à l'aide du pouvoir thermoélectrique*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1981.
- [29] M. WAGNER : *Simulation of Thermoelectric Devices*. Thèse de doctorat, Universität Wien, 2007.
- [30] C. KITTEL : *Physique de l'état solide : Cours et problèmes*. Dunod, 7e édition édition, 2005.
- [31] J. P. HEREMANS : Low-Dimensional thermoelectricity. *Acta Physica Polonica A*, 108: 609, 2006.
- [32] C. J. VINEIS, A. SHAKOURI, A. MAJUMDAR et M. G. KANATZIDIS : Nanostructured thermoelectrics : Big efficiency gains from small features. *Advanced Materials*, 22(36): 3970–3980, 2010.

- [33] Y. EZZAHRI : *Étude du transport des phonons dans les micro-réfrigérateurs à base de super-réseaux Si / SiGe*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2005.
- [34] J. CALLAWAY : Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Physical Review*, 113(4):1046, 1959.
- [35] M. G. HOLLAND : Analysis of lattice thermal conductivity. *Physical Review*, 132(6):2461, 1963.
- [36] T. HARMAN, P. TAYLOR, D. SPEARS et M. WALSH : Thermoelectric quantum-dot superlattices with high ZT. *Journal of Electronic Materials*, 29(1):L1–L2, 2000.
- [37] D. LI, Y. WU, P. KIM, L. SHI, P. YANG et A. MAJUMDAR : Thermal conductivity of individual silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 83(14):2934, 2003.
- [38] N. S. HUDAK et G. G. AMATUCCI : Small-scale energy harvesting through thermoelectric, vibration, and radiofrequency power conversion. *Journal of Applied Physics*, 103(10):101301–24, 2008.
- [39] S. BORKAR : Design challenges of technology scaling. *Micro, IEEE*, 19(4):23–29, 1999.
- [40] B. KACZER, R. DEGRAEVE, N. PANGON et G. GROESENEKEN : The influence of elevated temperature on degradation and lifetime prediction of thin silicon-dioxide films. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 47(7):1514–1521, 2000.
- [41] A. SHAKOURI : Nanoscale thermal transport and microrefrigerators on a chip. *Proceedings of the IEEE*, 94(8):1613–1638, 2006.
- [42] I. CHOWDHURY, R. PRASHER, K. LOFGREEN, G. CHRYSLER, S. NARASIMHAN, R. MAHAJAN, D. KOESTER, R. ALLEY et R. VENKATASUBRAMANIAN : On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics. *Nature Nanotechnology*, 4(4):235–238, 2009.
- [43] E. ALDRETE-VIDRIO, D. MATEO et J. ALTET : Differential temperature sensors fully compatible with a 0.35- μm CMOS process. *Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on*, 30(4):618–626, 2007.
- [44] E. R. JOHNSON et S. M. CHRISTIAN : Some properties of Germanium-Silicon alloys. *Physical Review*, 95(2):560, 1954.
- [45] F. HERMAN : Speculations on the energy band structure of Ge—Si alloys. *Physical Review*, 95(3):847, 1954.

-
- [46] M. GLICKSMAN : Magnetoresistance of Germanium-Silicon alloys. *Physical Review*, 100(4):1146, 1955.
- [47] D. J. PAUL : Si/SiGe heterostructures : from material and physics to devices and circuits. *Semiconductor Science and Technology*, 19:R75–R108, 2004.
- [48] J. P. DISMUKES, L. EKSTROM, E. F. STEIGMEIER, I. KUDMAN et D. S. BEERS : Thermal and electrical properties of heavily doped Ge-Si alloys up to 1300 K. *Journal of Applied Physics*, 35(10):2899–2907, 1964.
- [49] B. ABELES : Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures. *Physical Review*, 131(5):1906, 1963.
- [50] C. BERA, N. MINGO et S. VOLZ : Marked effects of alloying on the thermal conductivity of nanoporous materials. *Physical Review Letters*, 104(11):115502, 2010.
- [51] G. A. SLACK et M. A. HUSSAIN : The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators. *Journal of Applied Physics*, 70(5):2694–2718, 1991.
- [52] J. M. ZIMAN : *Electrons and Phonons : The Theory of Transport Phenomena in Solids*. Oxford University Press, USA, 2001.
- [53] N. MINGO, D. HAUSER, N. P. KOBAYASHI, M. PLISSONNIER et A. SHAKOURI : “Nanoparticle-in-Alloy” approach to efficient thermoelectrics : Silicides in SiGe. *Nano Letters*, 9(2):711–715, 2009.
- [54] N. MINGO, D. HAUSER, N. P. KOBAYASHI, M. PLISSONNIER et A. SHAKOURI : “Nanoparticle in alloy” approach to efficient thermoelectrics : Silicides in SiGe. *Nano Letters*, 10(6), 2010. *Erratum*.
- [55] R. CAFLISCH : Interface dynamics in epitaxial growth, 2000. Présentation orale.
- [56] G. CAO : *Nanostructures & nanomaterials : synthesis, properties & applications*. Imperial College Press, 2004.
- [57] P. ASHBURN : *SiGe Heterojunction Bipolar Transistors*. Wiley, 1 édition, 2003.
- [58] M.-I. RICHARD : *Études in situ et ex situ par rayonnement synchrotron de la croissance d’îlots de Ge sur substrats de Si(001) nominaux et préstructurés*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble, 2007.

- [59] A. RASTELLI et H. von KÄNEL : Surface evolution of faceted islands. *Surface Science*, 515(2-3):L493–L498, 2002.
- [60] B. VOIGTLÄNDER : Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth. *Surface Science Reports*, 43(5-8):127–254, 2001.
- [61] G. MEDEIROS-RIBEIRO, A. M. BRATKOVSKI, T. I. KAMINS, D. A. A. OHLBERG et R. S. WILLIAMS : Shape transition of germanium nanocrystals on a silicon (001) surface from pyramids to domes. *Science*, 279(5349):353–355, 1998.
- [62] J. S. CHRISTENSEN : *Dopant diffusion in Si and SiGe*. Thèse de doctorat, KTH, Microelectronics and Information Technology, 2004.
- [63] K. TILLMANN, H. TRINKAUS et W. JÄGER : Self-assembled SiGe nanostructures. In *Properties of Silicon Germanium and SiGe : Carbon*, numéro 24. INSPEC, Inc., 2000.
- [64] V. Le THANH, T. T. T. NGO, H. BUI, D. BOUCHIER, T. T. T. LE et K. H. PHAN : Selective growth of SiGe quantum dots on hydrogen-passivated si(100) surfaces. *Thin Solid Films*, 428(1-2):144–149, 2003.
- [65] K. GRIMM, L. VESCAN, C. C. G. VISSER, L. K. NANVER et H. LÜTH : Annealing experiments on supercritical Si_{1-x}Ge_x layers grown by RPCVD. *Materials Science and Engineering B*, 69-70:261–265, 2000.
- [66] T GRASBY : SiGe(C) epitaxial technologies—issues and perspectives. *Thin Solid Films*, 412(1-2):44–49, 2002.
- [67] C. MOUCHET : *Croissance de nanofils de silicium et de Si/SiGe*. Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [68] S. M. GATES et S. K. KULKARNI : Kinetics of surface reactions in very low-pressure chemical vapor deposition of si from SiH₄. *Applied Physics Letters*, 58(25):2963, 1991.
- [69] J. M. HARTMANN, V. LOUP, G. ROLLAND, P. HOLLIGER, F. LAUGIER, C. VANNUFFEL et M. N. SÉMÉRIA : SiGe growth kinetics and doping in reduced pressure-chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 236(1-3):10–20, 2002.
- [70] B. S. MEYERSON, K. J. URAM et F. K. LEGOUES : Cooperative growth phenomena in silicon/germanium low-temperature epitaxy. *Applied Physics Letters*, 53(25):2555, 1988.

- [71] D. J. ROBBINS, J. L. GLASPER, A. G. CULLIS et W. Y. LEONG : A model for heterogeneous growth of Si_{1-x}Ge_x films from hydrides. *Journal of Applied Physics*, 69(6):3729, 1991.
- [72] E. KASPER : Growth and properties of Si/SiGe superlattices. *Surface Science*, 174(1-3):630–639, 1986.
- [73] S. BOZZO, J. -L. LAZZARI, C. COUDREAU, A. RONDA, F. Arnaud d'AVITAYA, J. DERRIEN, S. MESTERS, B. HOLLAENDER, P. GERGAUD et O. THOMAS : Chemical vapor deposition of silicon-germanium heterostructures. *Journal of Crystal Growth*, 216(1-4):171–184, 2000.
- [74] G. SAVELLI : *Étude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble, 2007.
- [75] R. S. WAGNER et W. C. ELLIS : Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5):89, 1964.
- [76] D. P. YU, Z. G. BAI, Y. DING, Q. L. HANG, H. Z. ZHANG, J. J. WANG, Y. H. ZOU, W. QIAN, G. C. XIONG, H. T. ZHOU et S. Q. FENG : Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation. *Applied Physics Letters*, 72(26):3458, 1998.
- [77] Y. WU et P. YANG : Melting and welding semiconductor nanowires in nanotubes. *Advanced Materials*, 13(7):520–523, 2001.
- [78] K.-K. LEW, L. PAN, E. C. DICKEY et J. M. REDWING : Vapor-Liquid-Solid growth of Silicon-Germanium nanowires. *Advanced Materials*, 15(24):2073–2076, 2003.
- [79] Y. WU, R. FAN et P. YANG : Block-by-Block growth of Single-Crystalline Si/SiGe superlattice nanowires. *Nano Letters*, 2(2):83–86, 2002.
- [80] C. MOUCHET, L. LATU-ROMAIN, C. CAYRON, E. ROUVIERE, C. CELLE et J.-P. SIMONATO : Growth of one-dimensional Si/SiGe heterostructures by thermal CVD. *Nanotechnology*, 19(33):335603, 2008.
- [81] G. CAPELLINI, L. Di GASPARE, F. EVANGELISTI et E. PALANGE : Atomic force microscopy study of self-organized ge islands grown on si(100) by low pressure chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 70(4):493–495, 1997.
- [82] V. ZELA, I. PIETZONKA, T. SASS, C. THELANDER, S. JEPPESEN et W. SEIFERT : Unimodal dome-shaped island population of Ge/Si (0 0 1) by step-wise growth in UHV-CVD. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 13(2-4):1013–1017, 2002.

- [83] E. SUTTER, P. SUTTER et L. VESCAN : Organization of self-assembled quantum dots in SiGe/Si multilayers : effect of strain and substrate curvature. *Materials Science and Engineering B*, 89(1-3):196–200, 2002.
- [84] T. I. KAMINS, E. C. CARR, R. S. WILLIAMS et S. J. ROSNER : Deposition of three-dimensional ge islands on si(001) by chemical vapor deposition at atmospheric and reduced pressures. *Journal of Applied Physics*, 81(1):211–219, 1997.
- [85] C. HERNANDEZ, Y. CAMPIDELLI, D. SIMON, D. BENSACHEL, I. SAGNES, G. PATRIARCHE, P. BOUCAUD et S. SAUVAGE : Ge/Si self-assembled quantum dots grown on si(001) in an industrial high-pressure chemical vapor deposition reactor. *Journal of Applied Physics*, 86(2):1145–1148, 1999.
- [86] R. LOO, P. MEUNIER-BEILLARD, D. VANHAEREN, H. BENDER, M. CAYMAX, W. VANDERVOORT, D. DENTEL, M. GORYLL et L. VESCAN : Structural and optical properties of ge islands grown in an industrial chemical vapor deposition reactor. *Journal of Applied Physics*, 90(5):2565–2574, 2001.
- [87] J.-M. HARTMANN, F. BERTIN, G. ROLLAND, M. N. SÉMÉRIA et G. BRÉMOND : Effects of the temperature and of the amount of ge on the morphology of ge islands grown by reduced pressure-chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 479(1-2):113–120, 2005.
- [88] K. BRUNNER : Si/Ge nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 65(1), 2002.
- [89] T. S. KUAN et S. S. IYER : Strain relaxation and ordering in SiGe layers grown on (100), (111), and (110) si surfaces by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 59(18):2242, 1991.
- [90] V. Le THANH, V. YAM, P. BOUCAUD, F. FORTUNA, C. ULYSSE, D. BOUCHIER, L. VERVOORT et J.-M. LOURTIOZ : Vertically self-organized Ge/Si(001) quantum dots in multilayer structures. *Physical Review B*, 60(8):5851, 1999.
- [91] I. BERBEZIER, M. ABDALLAH, A. RONDA et G. BREMOND : Fabrication of self-organised ge dots using self-patterned SiGe template layer. *Materials Science and Engineering B*, 69-70:367–373, 2000.
- [92] J. L. LIU, A. KHITUN, K. L. WANG, T. BORCA-TASCIUC, W. L. LIU, G. CHEN et D. P. YU : Growth of ge quantum dot superlattices for thermoelectric applications. *Journal of Crystal Growth*, 227-228:1111–1115, 2001.

- [93] J. L. LIU, A. KHITUN, K. L. WANG, W. L. LIU, G. CHEN, Q. H. XIE et S. G. THOMAS : Cross-plane thermal conductivity of self-assembled ge quantum dot superlattices. *Physical Review B*, 67(16):165333, 2003.
- [94] Y. BAO, W. L. LIU, M. SHAMSA, K. ALIM, A. A. BALANDIN et J. L. LIU : Electrical and thermal conductivity of Ge/Si quantum dot superlattices. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(6):G432–G435, 2005.
- [95] G. PERNOT, M. STOFFEL, I. SAVIC, F. PEZZOLI, P. CHEN, G. SAVELLI, A. JACQUOT, J. SCHUMANN, U. DENKER, I. MÖNCH, Ch. DENEKE, O. G. SCHMIDT, J. M. RAMPNOUX, S. WANG, M. PLISSONNIER, A. RASTELLI, S. DILHAIRE et N. MINGO : Precise control of thermal conductivity at the nanoscale through individual phonon-scattering barriers. *Nature Materials*, 9(6):491–495, 2010.
- [96] J.-F. DAMLENCOURT, B. VANDELLE, B. CLUZEL, V. CALVO, J.-M. HARTMANN, J.-M. FEDELI et T. BILLON : RP-CVD grown Ge/Si(001) islands stacking for 1.3-1.6 μm photodetection. In *2004 MRS Spring Meeting - Symposium L : New Materials for Microphotonics*, volume 817, 2004.
- [97] J. L. REGOLINI, D. BENSACHEL, E. SCHEID et J. MERCIER : Selective epitaxial silicon growth in the 650–1100 $^{\circ}\text{C}$ range in a reduced pressure chemical vapor deposition reactor using dichlorosilane. *Applied Physics Letters*, 54(7):658, 1989.
- [98] M. FLOYD, Y. ZHANG, K. P. DRIVER, J. DRUCKER, P. A. CROZIER et D. J. SMITH : Nanometer-scale composition measurements of Ge/Si(100) islands. *Applied Physics Letters*, 82(9):1473, 2003.
- [99] A. J. PIDDUCK, D. J. ROBBINS, A. G. CULLIS, W. Y. LEONG et A. M. PITT : Evolution of surface morphology and strain during SiGe epitaxy. *Thin Solid Films*, 222(1-2):78–84, 1992.
- [100] P. SUTTER et M. G. LAGALLY : Embedding of nanoscale 3D SiGe islands in a si matrix. *Physical Review Letters*, 81(16):3471, 1998.
- [101] A. RASTELLI, E. MÜLLER et H. von KÄNEL : Shape preservation of Ge/Si(001) islands during si capping. *Applied Physics Letters*, 80(8):1438, 2002.
- [102] G. CAPELLINI, M. De SETA, L. Di GASPARE, F. EVANGELISTI et F. D’ACAPITO : Evolution of Ge/Si(001) islands during si capping at high temperature. *Journal of Applied Physics*, 98(12):124901, 2005.

- [103] M. De SETA, G. CAPELLINI, F. EVANGELISTI, C. FERRARI, L. LAZZARINI, G. SALVIATI, R. W. PENG et S. S. JIANG : Effect of interlayer strain interaction on the island composition and ordering in Ge/Si(001) island superlattices. *Journal of Applied Physics*, 102(4):043518, 2007.
- [104] H. HIRAYAMA et T. TATSUMI : Phosphorus gas doping in gas source silicon-MBE. *Thin Solid Films*, 184(1-2):125–130, 1990.
- [105] M. RACANELLI et D. W. GREVE : Temperature dependence of growth of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 56(25):2524, 1990.
- [106] M. L. YU, D. J. VITKAVAGE et B. S. MEYERSON : Doping reaction of PH_3 and B_2H_6 with si(100). *Journal of Applied Physics*, 59(12):4032, 1986.
- [107] S. BODNAR : *Hétérostructures Si/Si_{1-x}Ge_x : étude et intégration dans les technologies BiCMOS et CMOS avancées*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 1996.
- [108] M. L. LEE et R. VENKATASUBRAMANIAN : Effect of nanodot areal density and period on thermal conductivity in SiGe/Si nanodot superlattices. *Applied Physics Letters*, 92(5):053112–3, 2008.
- [109] J. ALVAREZ-QUINTANA, X. ALVAREZ, J. RODRIGUEZ-VIEJO, D. JOU, P. D. LACHARMOISE, A. BERNARDI, A. R. GONI et M. I. ALONSO : Cross-plane thermal conductivity reduction of vertically uncorrelated Ge/Si quantum dot superlattices. *Applied Physics Letters*, 93(1):013112–3, 2008.
- [110] I. YONENAGA, T. AKASHI et T. GOTO : Thermal and electrical properties of czochralski grown GeSi single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(7):1313–1317, 2001.
- [111] S. T. HUXTABLE, A. R. ABRAMSON, C.-L. TIEN, A. MAJUMDAR, C. LABOUNTY, X. FAN, G. ZENG, J. E. BOWERS, A. SHAKOURI et E. T. CROKE : Thermal conductivity of Si/SiGe and SiGe/SiGe superlattices. *Applied Physics Letters*, 80(10):1737–1739, 2002.
- [112] S.-M. LEE et D. G. CAHILL : Heat transport in thin dielectric films. *Journal of Applied Physics*, 81(6):2590–2595, 1997.

-
- [113] T. I. KAMINS, G. MEDEIROS-RIBEIRO, D. A. A. OHLBERG et R. Stanley WILLIAMS : Influence of phosphine on Ge/Si(001) island growth by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 94(6):4215–4224, 2003.
- [114] P. S. CHEN, Z. PEI, Y. H. PENG, S. W. LEE et M. -J. TSAI : Boron mediation on the growth of ge quantum dots on si (100) by ultra high vacuum chemical vapor deposition system. *Materials Science and Engineering B*, 108(3):213–218, 2004.
- [115] M. KATAYAMA, T. NAKAYAMA, M. AONO et C. F. MCCONVILLE : Influence of surfactant coverage on epitaxial growth of ge on si(001). *Physical Review B*, 54(12):8600, 1996.
- [116] T. C. HARMAN : Special techniques for measurement of thermoelectric properties. *Journal of Applied Physics*, 29(9):1373, 1958.
- [117] C. J. GOMES, M. MADRID, J. V. GOICOCHEA et C. H. AMON : In-Plane and Out-Of-Plane thermal conductivity of silicon thin films predicted by molecular dynamics. *Journal of Heat Transfer*, 128(11):1114–1121, 2006.
- [118] W. L. LIU, T. BORCA-TASCIUC, G. CHEN, J. L. LIU et K. L. WANG : Anisotropic thermal conductivity of ge Quantum-Dot and symmetrically strained Si/Ge superlattices. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 1:39–42, 2001.
- [119] B. YANG, W. L. LIU, J. L. LIU, K. L. WANG et G. CHEN : Measurements of anisotropic thermoelectric properties in superlattices. *Applied Physics Letters*, 81(19):3588–3590, 2002.
- [120] C. GIROUD-GARAMPON : Matériaux nanostructurés pour la conversion d'énergie, 2008. Présentation orale.
- [121] G. CHEN, B. YANG, W. L. LIU, T. BORCA-TASCIUC, D. SONG, D. ACHIMOV, M. S. DRESSELHAUS, J. L. LIU et K. WANG : Thermoelectric property characterization of low-dimensional structures. In *Proceedings of the 20th International Conference on Thermoelectrics*, pages 30–34, 2001.
- [122] L. J. van der PAUW : A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13(1):1–9, 1958.
- [123] E. HALL : On a new action of the magnet on electric currents. *American Journal of Mathematics*, 2(3):287–292, 1879.

-
- [124] W. SHOCKLEY, A. GOETZBERGER et R. M. SCARLETT : Research and investigation of inverse epitaxial UHF power transistors. Rapport technique AFAL-TDR-64-207, Air Force Avionics Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 1964.
- [125] H. BERGER : Contact resistance on diffused resistors. *In Digest of Technical Papers of the 1969 Solid-State Circuits Conference*, volume XII, pages 160–161, 1969.
- [126] H. BERGER : Models for contacts to planar devices. *Solid-State Electronics*, 15(2):145–158, 1972.
- [127] S. BLANQUÉ : *Optimisation de l'implantation ionique et du recuit thermique pour SiC*. Thèse de doctorat, Université Montpellier 2 / Universitat autonoma de Barcelona, 2004.
- [128] D. G. CAHILL et R. O. POHL : Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau. *Physical Review B*, 35(8):4067, 1987.
- [129] D. G. CAHILL, H. E. FISCHER, T. KLITSNER, E. T. SWARTZ et R. O. POHL : Thermal conductivity of thin films : Measurements and understanding. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 7(3):1259–1266, 1989.
- [130] D. G. CAHILL : Thermal conductivity measurement from 30 to 750 k : the 3 omega method. *Review of Scientific Instruments*, 61(2):802–808, 1990.
- [131] O. B. WRIGHT : Thickness and sound velocity measurement in thin transparent films with laser picosecond acoustics. *Journal of Applied Physics*, 71(4):1617, 1992.
- [132] H. T. GRAHN, H. J. MARIS, J. TAUC et B. ABELES : Time-resolved study of vibrations of a-Ge :H/a-Si :H multilayers. *Physical Review B*, 38(9):6066, 1988.
- [133] C. ROSSIGNOL : Nondestructive evaluation of micrometric diamond films with an interferometric picosecond ultrasonics technique. *Journal of Applied Physics*, 95(8):4157, 2004.
- [134] Gilles PERNOT : *Identification de propriétés thermiques et spectroscopie térahertz de nanostructures par thermorélectance pompe-sonde asynchrone ; application à l'étude du transport des phonons dans les super-réseaux*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2010.
- [135] R. VENKATASUBRAMANIAN : Phonon blocking electron transmitting superlattice structures. *In Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, volume 71. Terry M. Tritt, 2001.

-
- [136] T. BORCA-TASCIUC, W. L. LIU, J. L. LIU, K. L. WANG et G. CHEN : In-Plane thermoelectric properties characterization of a Si/Ge super lattice using a microfabricated test structure. *In Proceedings of the 35th National Heat Transfer Conference, Anaheim, California*, 2001.
- [137] B. W. OLSON, S. GRAHAM et K. CHEN : A practical extension of the 3ω method to multilayer structures. *Review of Scientific Instruments*, 76(5):053901, 2005.
- [138] B. YANG, J. LIU, K. WANG et G. CHEN : Characterization of cross-plane thermoelectric properties of Si/Ge superlattices. *In Proceedings of the 20th International Conference on Thermoelectrics*, pages 344–347, 2001.
- [139] B. YANG, J. L. LIU, K. L. WANG et G. CHEN : Simultaneous measurements of seebeck coefficient and thermal conductivity across superlattice. *Applied Physics Letters*, 80(10):1758–1760, 2002.
- [140] É. PUYOÛ : *Caractérisation thermique de nanofils de silicium pour applications à la thermoélectricité*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2010.
- [141] P.-O. CHAPUIS : *Contribution à l'étude des transferts thermiques à l'échelle nanométrique : interaction pointe-surface*. Thèse de doctorat, École Centrale Paris, 2007.
- [142] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY : Guide to the expression of uncertainty in measurement (JCGM 100). <http://www.iso.org/sites/JCGM/GUM-JCGM100.htm>, 2008.
- [143] H. IWASAKI, M. KOYANO et H. HORI : Evaluation of the figure of merit on thermoelectric materials by harman method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41:6606–6609, 2002.
- [144] Z. BIAN, Y. ZHANG, H. SCHMIDT et A. SHAKOURI : Thin film ZT characterization using transient harman technique. *In Proceedings of the 24th International Conference on Thermoelectrics*, pages 76–78, 2005.
- [145] R. SINGH, Z. BIAN, A. SHAKOURI, G. ZENG, J.-H. BAHK, J. E. BOWERS, J. M. O. ZIDE et A. C. GOSSARD : Direct measurement of thin-film thermoelectric figure of merit. *Applied Physics Letters*, 94(21):212508, 2009.
- [146] T. BORCA-TASCIUC, A. R. KUMAR et G. CHEN : Data reduction in 3 omega method for thin-film thermal conductivity determination. *Review of Scientific Instruments*, 72(4):2139–2147, 2001.

-
- [147] D. HAUSER et M. PLISSONNIER : Procédé de caractérisation thermique d'une portion de matériau, 2010. Demande de brevet en France n° 09 57697 du 30/10/2009. Acceptée.
- [148] J.-C. MICHEL : Développement d'un procédé de fabrication pour la mesure des propriétés thermoélectriques des films minces en technologie microélectronique. Rapport de stage, Université de Grenoble, Grenoble INP, 2010.
- [149] M. C. STEELE et F. D. ROSI : Thermal conductivity and thermoelectric power of Germanium-Silicon alloys. *Journal of Applied Physics*, 29(11):1517, 1958.
- [150] P. D. MAYCOCK : Thermal conductivity of silicon, germanium, III-V compounds and III-V alloys. *Solid-State Electronics*, 10(3):161–168, 1967.

Résumé

L'utilisation de dispositifs thermoélectriques à base de films minces en SiGe est envisagée dans de nombreuses applications comme la micro-génération de puissance ou le refroidissement localisé de composants microélectroniques. Le SiGe possède en effet un net avantage en terme d'intégrabilité mais souffre cependant d'un déficit en terme de performances. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la nanostructuration de ce matériau en super-réseau de boîtes quantiques (SRBQ), celle-ci devant permettre une forte augmentation de son facteur de mérite, rendue possible par une forte altération du transport thermique à l'échelle nanométrique. La réalisation, par un outil CVD de type industriel à 750 °C, de SRBQ monocristallins lourdement dopés, est présentée à partir d'analyses morphologiques (AFM), structurales (MEB, MET) et chimiques (SIMS). Des phénomènes de forts échanges Si-Ge pendant la croissance sont notamment mis en évidence et corrélés avec des mesures de conductivité thermique qui ne démontrent pas un effet significatif des boîtes sur le transport thermique. L'élaboration de structures polycristallines originales est également présentée. Enfin, la question cruciale de la détermination du facteur de mérite est abordée, notamment concernant les problèmes d'incertitudes de mesure. Une solution consistant à mesurer plusieurs paramètres électriques, thermiques et thermoélectriques sur un même échantillon est proposée et concrètement mise en œuvre par la réalisation simultanée de dispositifs de test adaptés.

Mots-clefs : thermoélectricité, microélectronique, silicium-germanium, nanostructure, super-réseau de boîtes quantiques, croissance, dopage lourd, CVD, mesure, méthode 3ω .

Abstract

Use of SiGe thin film thermoelectric devices is planned in many applications such as power microgeneration or local cooling of microelectronic components. One main advantage of SiGe relies on its ability to be monolithically integrated in ICs. However, SiGe is affected by a low coefficient of performance. Within the framework of this thesis, we focused on the nanostructuration of this material in the form of quantum dot superlattices (QDSL), which is expected to allow a strong increase of its figure-of-merit, by altering thermal transport at the nanometer scale. The growth of heavily doped monocrystalline QDSL in an industrial CVD tool at 750 °C is presented from morphological (AFM), structural (SEM, TEM) and chemical (SIMS) analysis. Strong Si-Ge intermixing phenomena are notably brought out and correlated with thermal conductivity measurements that do not demonstrate a significant effect of dots on thermal transport. The growth of original polycrystalline structures is also presented. Eventually, the crucial question of the figure-of-merit determination is addressed in particular with regard to the measurement uncertainty problem. One solution consisting in measuring simultaneously several electrical, thermal and thermoelectric parameters on a same sample is put forward and concretely implemented by the simultaneous fabrication of adapted test devices.

Keywords : Thermoelectricity ; Microelectronics ; Silicon-Germanium ; Nanostructure ; Quantum Dot Superlattice ; Growth ; Heavy doping ; CVD ; Measurement ; 3ω method.