



HAL
open science

Etude de nanofils électrodéposés de $\text{Bi}_{2-x}\text{SbxTe}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_3-x\text{Sex}$ et de leur intégration dans des modules thermoélectriques

Meriam Ben Khedim

► **To cite this version:**

Meriam Ben Khedim. Etude de nanofils électrodéposés de $\text{Bi}_{2-x}\text{SbxTe}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_3-x\text{Sex}$ et de leur intégration dans des modules thermoélectriques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT: . tel-01556570v1

HAL Id: tel-01556570

<https://theses.hal.science/tel-01556570v1>

Submitted on 5 Jul 2017 (v1), last revised 26 Jan 2018 (v2)

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 LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Meriam BEN KHEDIM

Thèse dirigée par **Daniel BOURGAULT** et
codirigée par **Laurent CAGNON** et **Valérie SERRADEIL**

préparée au sein de l'**Institut NEEL – CNRS Grenoble**
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**
financée par l'**ANRT** et **STMicroelectronics** CIFRE N° 2013/0419

Etude de nanofils électrodéposés de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ et de leur intégration dans des modules thermoélectriques

Thèse soutenue publiquement le **9 Décembre 2016**,
devant le jury composé de :

Mme. Ana LACOSTE

Professeur à l'Université Grenoble Alpes, IN2P3, Grenoble, Président du jury

Mme. Marie-Christine RECORD

Professeur à l'Université d'Aix Marseille, IM2NP, Marseille, Rapporteur

Mr. Bertrand LENOIR

Professeur à l'Université de Lorraine, l'Institut Jean-Lamour Nancy, Rapporteur

Mr. Nicolas STEIN

Maitre de conférence à l'Institut Jean-Lamour, Nancy, Examineur

Mr. Laurent CAGNON

Chargé de recherche à l'Institut NEEL, CNRS, Grenoble, Co-encadrant

Mme. Valerie SERRADEIL

Ingénieur de recherche, STMicroelectronics, Rousset, Membre invité



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Meriam BEN KHEDIM

Thèse dirigée par **Daniel BOURGAULT** et
codirigée par **Laurent CAGNON** et **Valérie SERRADEIL**

préparée au sein de l'**Institut NEEL – CNRS Grenoble**
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**
financée par l'**ANRT** et **STMicroelectronics** CIFRE N° 2013/0419

Etude de nanofils électrodéposés de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ et de leur intégration dans des modules thermoélectriques

Thèse soutenue publiquement le **9 Décembre 2016**,
devant le jury composé de :

Mme. Ana LACOSTE

Professeur à l'Université Grenoble Alpes, IN2P3, Grenoble, Président du jury

Mme. Marie-Christine RECORD

Professeur à l'Université d'Aix Marseille, IM2NP, Marseille, Rapporteur

Mr. Bertrand LENOIR

Professeur à l'Université de Lorraine, l'Institut Jean-Lamour Nancy, Rapporteur

Mr. Nicolas STEIN

Maitre de conférence à l'Institut Jean-Lamour, Nancy, Examineur

Mr. Laurent CAGNON

Chargé de recherche à l'Institut NEEL, CNRS, Grenoble, Co-encadrant

Mme. Valerie SERRADEIL

Ingénieur de recherche, STMicroelectronics, Rousset, Membre invité



Remerciements

Ce travail de recherche de trois ans est rendu possible grâce à la collaboration entre l'Institut Néel de Grenoble et l'entreprise STMicroelectronics de Rousset dans le cadre d'une convention CIFRE. Cette expérience fut très positive et riche scientifiquement et humainement. Je tiens donc à remercier toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de ce projet.

Merci à l'entreprise STMicroelectronics de m'avoir accueillie au sein de son équipe de R&D TCAD⁽¹⁾ et plus particulièrement Jean-Michel MIRABEL et Gérard STEHELIN. J'adresse également mes remerciements à Alain SCHUHL, ancien directeur de l'Institut NÉEL, ainsi qu'à Pierre-Etienne WOLF, ancien directeur du département MCBT⁽²⁾ pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

J'exprime tout d'abord toute ma reconnaissance et ma grande estime à mon directeur de thèse, Daniel BOURGAULT, directeur de recherche à l'institut Néel, pour son entière disponibilité durant ces trois années, sa totale confiance, ses grandes qualités scientifiques ainsi qu'humaines, les solutions originales et les conseils qu'il m'a généreusement prodigués. Ces travaux n'auraient pas été de cette qualité sans sa contribution ainsi que ses nombreuses relectures et corrections en fin de thèse. MERCI Daniel !

Toute ma gratitude s'adresse à Valérie SERRADEIL, ingénieur à STMicroelectronics, qui a été ma tutrice industrielle et plus particulièrement mon « coach » pour une première expérience dans ce milieu de travail. Je la remercie pour son soutien psychologique durant les moments difficiles et le critère amical qu'elle a su donner à notre relation.

Toute ma reconnaissance s'adresse bien évidemment à mon co-encadrant Laurent CAGNON, chercheur à l'institut Néel, pour sa présence au quotidien, son encadrement dans les différentes manipulations, ses encouragements et les différents échanges amicaux et conviviaux tout au long de ces années.

Ces trois années en leur compagnie ont été extraordinaires, merci pour leur présence, leur confiance et leur soutien au quotidien.

Je tiens à remercier plus particulièrement Dimitri TAINOFF et Olivier BOURGEOIS de l'équipe TPS⁽³⁾ pour leur présence en fin de thèse, pour leurs multiples relectures et corrections et leur soutien dans les moments difficiles d'avant soutenance.

Mes remerciements s'adressent également aux membres des équipes avec qui j'ai travaillé. Je remercie Christian RIVERO et Malika BELLA de la TCAD, Jacques RICHARD, Emmanuel ANDRÉ, Yanqing LIU, Pierre LACHKAR et Dhruv SINGHAL de TPS, Thierry FOURNIER, Jean François MOTTE, Bruno FERNANDEZ, Thierry CROZES et Sébastien DUFRESNES du NANOFAB. Je tiens aussi à remercier tous ceux qui ont contribué -à différentes échelles- à l'amélioration de ce travail, notamment Christophe GARAGNON, Stéphanie KODJIKIAN, Fabrice DONATINI et Sébastien PAIRIS et Jérôme DEBRAY.

Je remercie aussi des membres du ex-CRETA pour leurs conseils et leur sympathie, notamment Hervé MUGUERRA pour son aide précieuse sur plusieurs problèmes techniques rencontrés, Jean-Pierre FREDERIC et Paul CHOMETON pour leur amitié et leur disponibilité.

Mes remerciements vont également aux membres du jury de soutenance. Je remercie Marie-Christine RECORD, Bertrand LENOIR, Ana LACOSTE et Nicolas STEIN pour le temps consacré à rapporter et examiner mon travail de thèse.

Mon entière gratitude va à toutes les personnes qui m'ont assisté de près ou de loin et qui ont rendu ce travail de recherche agréable. J'aurais aimé citer tout le monde mais cela prendrait encore de longues pages.

Toute ma reconnaissance s'adresse à mes chers parents et ma famille en Tunisie qui m'ont soutenue et encouragée durant tout ce parcours, ainsi qu'aux membres de ma famille ici en France qui m'ont généreusement accueillie chez eux. Un MERCI spécial à mon cher mari pour son soutien, sa patience sans faille et sa bonne humeur dans les moments les plus difficiles.

Je n'oublie pas tous les amis que j'ai gagnés durant ces années. Merci Pauline, Sydney, Céline, Khalil, Mohsin, Aurélie, Elodie... pour avoir rendu cette expérience mémorable.

(1) Conception Technologique Assistée par Ordinateur

(2) Matière Condensée et Basses Températures

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
Chapitre I. Présentation du sujet de thèse	
I. Evaluation d'un matériau thermoélectrique	6
I.1 Effets thermoélectriques.....	6
I.1.1 Effet Seebeck.....	6
I.1.2 L'effet Peltier.....	7
I.1.3 L'effet Thomson.....	8
I.1.4 Les relations de Kelvin	8
I.2 Coefficient de performance et facteur de mérite	9
I.3 Electrons, phonons et pouvoir thermoélectrique.....	11
I.3.1 Conductivité thermique	11
I.3.2 Conductivité électrique	14
I.3.3 Pouvoir thermoélectrique.....	15
I.3.4 Facteur de mérite.....	15
II. Evolution des matériaux thermoélectriques et de leurs facteurs de mérite.....	17
III. La nanostructuration.....	19
IV. Les nanofils de chalcogénures de bismuth.....	22
IV.1 Cristallochimie du tellure de bismuth.....	22
IV.2 Choix des compositions $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	24
IV.3 Elaboration par voie électrochimique	26
IV.4 Les membranes nanoporeuses:	27
IV.4.1 Membrane polycarbonate :	27
IV.4.2 Membrane d'alumine :.....	28
IV.5 État de l'art des nanofils à base de tellure de bismuth	28
V. La génération de l'électricité par thermoélectricité.....	31
V.1 La collaboration avec STMicroelectronics	31
V.2 Présentation et domaines d'application des thermogénérateurs	32
V.3 Les microgénérateurs thermoélectriques : état de l'art	34
V.3.1 Les microgénérateurs thermoélectriques à base de massif, massif nanostructuré, et de couches minces	35
V.3.2 Les microgénérateurs thermoélectriques à base de nanofils.....	38
VI. Conclusion.....	40
VII. Bibliographie.....	41

Chapitre II. Techniques et méthodes expérimentales

I.	Techniques d'élaboration : l'électrodéposition comme voie de synthèse des nanofils	48
I.1	Structure de l'interface solide / liquide	48
I.1.1	Double couche électrochimique	48
I.1.2	Potentiel de Nernst	50
I.2	Mécanismes d'électrodéposition :	51
I.2.1	Le transfert de masse	52
I.2.2	Le transfert de charges	52
I.2.3	Electrocristallisation ou réaction de surface :	53
I.3	Dispositif d'électrodéposition :	53
I.4	Méthodes électrochimiques :	55
I.4.1	Voltammétrie cyclique	56
I.4.2	Chronoampérométrie :	56
I.5	Membranes d'alumine nanoporeuses	58
I.5.1	Historique et principe de la formation des pores dans l'alumine	58
I.5.2	Procédé d'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses	61
II.	Techniques de caractérisations : Imagerie, analyse chimique et structure	63
II.1	Le Microscope Electronique à Balayage à effet de champ (MEB-FEG)	63
II.1.1	Principe :	63
II.1.2	Utilisation	63
II.2	Le Microscope Electronique en Transmission (MET)	65
II.2.1	Principe :	65
II.2.2	Utilisation :	66
II.3	Diffraction des rayons X (DRX)	67
III.	Techniques de caractérisation thermoélectrique	68
III.1	Mesure du coefficient Seebeck	68
III.2	Dispositifs de caractérisation du transport électrique dans les nanofils:	69
III.2.1	La microscopie à force atomique (AFM)	69
III.2.2	Nanoprobng sur fil unique:	70
III.2.3	PPMS (Physical Property Measurement System): comportement en température	70
III.3	Mesure de la conductivité thermique :	71
III.3.1	Principe :	72
III.3.2	Dispositif de mesure :	74
IV.	Conclusion	76
V.	Bibliographie	77

Chapitre III. Elaboration et caractérisations structurales des nanofils

I.	Electrochimie des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$	80
I.1	Préparation des bains électrolytiques	80
I.2	Optimisation des électrolytes	81
I.2.1	Le système $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$:	81
I.2.2	Le système $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$	83
I.3	Caractérisations électrochimiques des électrolytes mis en jeu	84
I.3.1	Le système $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$	85
I.3.2	Le système $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$	86
I.4	Caractérisations des matrices d'électrodéposition	87
II.	Elaboration des nanofils: étude de l'influence des différents paramètres	88
II.1	Influence des rapports de concentration	88
II.2	Influence du mode d'électrodéposition (continu / pulsé)	88
II.3	Influence du potentiel d'électrodéposition	90
II.4	Bilan	94
III.	Caractérisations structurales des nanofils	94
III.1	Etude de la morphologie et de la composition chimique	95
III.1.1	Nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$	95
III.1.2	Nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$	102
III.2	Etude structurale à l'aide de la DRX et le MET	106
III.2.1	Nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$	106
III.2.2	Nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$	110
III.3	Recuit in-situ au MET de nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ électrodéposés à -0.3 V :	113
III.4	Bilan	115
IV.	Conclusion	117
V.	Bibliographie	118

Chapitre IV. Propriétés thermoélectriques et corrélation avec les propriétés physico-chimiques

I.	Mesure du coefficient Seebeck	121
I.1	Principe et dispositif de mesure	121
I.2	Résultats	121
I.3	Bilan	124
II.	Caractérisation du transport électrique dans les nanofils	124
II.1	Etat de l'art : Techniques de mesure courantes sur fil unique	124
II.2	Essai de caractérisation du transport électrique d'un fil unique par AFM	126
II.2.1	Principe de la méthode	126

II.2.2	Essais sur échantillons après polissage du débordement.....	127
II.2.3	Essais sur échantillons avec débordement en hémisphères.....	127
II.3	Mesure par courant de transport sur nanofil unique libéré de sa matrice	129
II.3.1	Préparation de l'échantillon pour une mesure en 4-pointes et problèmes rencontrés.....	129
II.3.2	Principe de mesure et résultats : cas des fils lisses de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$	131
II.4	Mesure par courant de transport sur nanofil unique dans sa matrice.....	133
II.4.1	Etude du débordement d'un fil unique	133
II.4.2	Mode opératoire des mesures	136
II.4.3	Mesures à l'ambiante et corrélation aux propriétés structurales.....	138
II.4.4	Mesures de la conductivité électrique des échantillons après recuit à 250 °C	142
II.4.5	Etude de la résistance de contact pointe / hémisphère	144
II.5	Etude du transport électrique des nanofils en fonction de la température	146
II.5.1	Mesures réalisées sur un groupe de nanofils au PPMS	146
II.5.2	Mesures réalisées sur nanofil unique au nanoprobng	149
II.6	Bilan	150
III.	Mesure de la conductivité thermique	150
III.1	Préparation de l'échantillon et mesures	150
III.2	Traitement des données.....	152
III.2.1	Modèles classiques de traitement des données	153
III.2.2	Caractérisation de l'ensemble matrice d'alumine + nanofils thermoélectriques	155
III.3	Analyse et Discussion	157
IV.	Conclusions	160
V.	Bibliographie.....	162

Chapitre V. Assemblage et caractérisation de microgénérateurs thermoélectriques à base de nanofils

I.	Etude de la résistance de contact thermoélectrique / métal	166
I.1	Préparation de la surface de l'échantillon.....	166
I.1.1	Polissage mécanique et état de surface	166
I.1.2	Influence de la durée de gravure ionique :	168
I.1.3	Influence du type de métal sur la résistance de contact :	170
I.1.4	Etude de l'interface métal / thermoélectrique :	171
I.2	Bilan	174
II.	Réalisation des jonctions n-p.....	176
II.1	Les différentes configurations d'assemblage.....	176
II.1.1	Assemblage sur substrat rigide:	177
II.1.2	Assemblage sur un substrat flexible	180
II.2	Bilan	184

II.3 Perspectives.....	186
III. Conclusion :.....	188
IV. Bibliographie.....	190
Conclusions et perspectives	191

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre STMicroelectronics de Rousset et l'Institut Néel de Grenoble ayant pour objectif l'élaboration, par voie électrochimique, de matériaux thermoélectriques en vue d'applications liées à leur propriété de conversion de la chaleur en électricité à une température proche de l'ambiante.

Ce sujet découle du contexte énergétique actuel, où il est crucial de diminuer la consommation et les pertes d'énergie issue des sources actuellement exploitées. Ceci est possible en diversifiant et en développant des sources d'énergie multiples et renouvelables. Nous nous situons dans une époque où l'humain est conscient de l'impact de sa consommation énergétique sur la planète, notamment via le réchauffement climatique, ce qui l'incite à mettre en priorité la manière de gérer les énergies et leurs utilisations dans des perspectives de développement durable. Ainsi, les émissions des gaz à effet de serre (GES) ont reculé de 23 % entre 1990 et 2014 en UE. Récemment, un nouvel objectif de la Commission Européenne allant en faveur d'un renforcement de cette politique énergie-climat a été publié en 2014, et validé en 2015. Il s'agit d'atteindre une réduction des GES (Gaz à Effet de Serre) de 40 % et un taux de 27% d'énergies renouvelables à l'horizon 2030. Ces engagements de lutte contre le réchauffement climatique ont été affirmés lors de la COP 21 le 12 décembre 2015 où 195 pays et l'UE ont adopté par consensus l'Accord de Paris [1].

Parmi les différentes sources d'énergie alternatives, la thermoélectricité est actuellement considérée comme une source d'énergie prometteuse à moyen terme (2 – 10 ans). Les matériaux thermoélectriques ont en effet la particularité de convertir directement un flux de chaleur en énergie électrique (effet Seebeck) ou un courant électrique en flux thermique (effet Peltier). Outre la possibilité de générer de l'électricité en recyclant l'énergie perdue sous forme de chaleur (dans l'industrie, le transport, l'habitat,...), les générateurs thermoélectriques présentent de multiples avantages : absence de système mécanique (solidité, silence, miniaturisation aisée) et de désagréments sonores, pas d'émission de gaz nocifs, pas de maintenance (autonomie), grande fiabilité et une longue durée de vie.

Cependant les faibles rendements de la conversion directe chaleur-électricité des modules thermoélectriques ont pénalisé leurs utilisations à grande échelle. Les principales applications se

sont essentiellement cantonnées à la thermométrie, la réfrigération de petits volumes ou encore l'alimentation électrique de produits sur un marché de niche (stations météorologiques, bouées, sondes spatiales, ...). De nombreuses recherches ont été engagées à partir des années 1990 pour développer de nouveaux matériaux plus performants, en vue d'exploiter ce principe connu depuis 1821 et les travaux de Seebeck, Peltier et Lord Kelvin. Les années 1990-2000 ont vu l'essor de la thermoélectricité à l'échelle nanométrique et de nombreux travaux ont été menés pour améliorer les performances thermoélectriques dans des systèmes nanostructurés. Hicks et Dresselhaus [2, 3], ont ainsi montré que la dimensionnalité offrait de nouvelles opportunités dans la modulation des propriétés physiques d'un matériau. Des travaux ont montré qu'une amélioration des performances thermoélectriques est attendue dans des semi-conducteurs de faible dimension 2D ou 1D [4, 5] suite à la diminution de la conductivité thermique.

Bien qu'il y ait eu de nets progrès en manipulant de nouvelles formulations et en nano-structurant les composés existants, peu de travaux ont été entrepris sur la fabrication de dispositifs permettant la micro-génération ou le micro-refroidissement thermoélectrique. Ce domaine d'application représente pourtant un intérêt crucial pour le monde des microsystèmes électroniques autonomes qui requière des sources locales d'énergie renouvelable. Les réseaux personnels (objets nomades connectés), constitués de microcontrôleurs, capteurs et puces de communication sans fil, sont des applications typiques pour lesquelles les récupérateurs d'énergie thermoélectriques pourraient être utilisés. Ces applications servent des marchés en forte croissance : santé, bien-être, communication, divertissement et sports. Ceci vient d'être confirmée récemment par IDTechEx [6] qui prévoit une croissance de 40 millions de dollars (m\$) en 2014 à 950 m\$ en 2024.

STMicroelectronics (ST) couvre déjà ces marchés en offrant des microcontrôleurs et des puces de communication sans fil et de gestion d'énergie, des ASIC (application-specific integrated circuit) et des MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) embarqués dans des objets nomades et développe aussi depuis quelques années des batteries fines pour alimenter ces systèmes. ST souhaite également intégrer des sources d'énergie et évalue différentes solutions de récupération d'énergie, notamment des récupérateurs d'énergie thermoélectrique fonctionnant à température ambiante, afin de fournir des solutions autonomes complètes.

C'est en fonction des besoins de ST que nous avons alors choisi le tellure de bismuth qui est le matériau thermoélectrique le plus performant à température ambiante. Sa nanostructuration

pourrait permettre une amélioration des performances thermoélectriques du matériau en bénéficiant de l'abaissement de la dimensionnalité.

Nous nous sommes alors orientés pour la synthèse des nanofils vers les compositions de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ pour le type n et de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ pour le type p étant les compositions les plus performantes pour les alliages à base de Bi_2Te_3 sous forme de massif. Le procédé d'élaboration utilisé est l'électrodéposition dans des membranes d'alumine nanoporeuses, technique simple, peu chère et permettant de déposer des épaisseurs importantes (plusieurs microns/h) contrairement aux techniques de dépôt physique : PVD (physical vapor deposition) ou MBE (Molecular beam epitaxy) par exemple (≈ 1 micron/h). De plus, cette technique ainsi que la fabrication des membranes d'alumine sont maîtrisées à l'Institut Néel. Toutefois, peu de travaux présentent des résultats pertinents et complets sur ce type de nanofils et encore moins sur des microgénérateurs thermoélectriques à base de ce type de nanofils. C'est pourquoi, les travaux de recherche développés dans cette thèse ont couvert en premier lieu l'étude et la compréhension des mécanismes de la croissance par voie électrochimique de réseaux auto-ordonnés de nanofils thermoélectriques de type n et de type p. Le développement et l'optimisation des procédés d'assemblage des deux types de réseaux de nanofils de type n et p ont été ensuite conduits, en vue de tester des premiers prototypes de module thermoélectrique à base de nanofils fonctionnant à une température proche de l'ambiante.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, le contexte général et les objectifs visés sont présentés. Sont également décrits l'état de l'art des thermogénérateurs existants ainsi que les pistes explorées pour améliorer leurs performances. Le deuxième chapitre est consacré à la description des différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail pour la fabrication et la caractérisation des nanofils. Un aperçu de l'état de l'art concernant les membranes d'alumine nanoporeuses sera également présenté ainsi qu'une description de leur fabrication à l'Institut Néel. Nous présenterons dans un troisième chapitre l'optimisation des électrolytes et des conditions de synthèse des nanofils ainsi que les différents résultats des caractérisations microstructurales, morphologiques et physico-chimiques obtenus à l'aide de différentes techniques de microscopies électroniques et de diffraction. Le quatrième chapitre présentera la caractérisation des propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck, conductivité électrique et conductivité thermique) ainsi que la corrélation microstructure-propriétés physiques. Ainsi, les différentes méthodes employées

pour étudier le transport électrique dans des réseaux de nanofils et dans des nanofils uniques seront décrites ainsi que les différents verrous rencontrés. La conductivité thermique a été étudiée avec la méthode dite 3ω . Les mesures ont été réalisées sur l'ensemble des nanofils et leur matrice de croissance. Une interprétation des différents résultats et une estimation du ZT sont par la suite présentées. Le dernier chapitre traitera de l'étude de l'interface entre les nanofils thermoélectriques et le métal de contact et l'assemblage et la caractérisation électrique et thermique des premières jonctions n-p. Nous nous sommes intéressés en particulier à tester deux architectures d'assemblage sur substrat rigide et souple, ainsi qu'à l'étude des problèmes de résistance de contact.

Bibliographie :

[1] Nations Unies. Convention-cadre sur les changements climatiques. Adoption de l'Accord de Paris. FCCC/CP. (2015) L.9.

[2] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B 47 (1993) 12727.

[3] L.D. Hicks, T.C. Harman, M.S. Dresselhaus. Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 3230.

[4] Y.M. Lin, X. Sun, M.S. Dresselhaus. Phys.Rev. B 62 (2000) 4610.

[5] M. S. Dresselhaus, J. P. Heremans. In Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, D. M. Rowe, CRC Press. Boca Raton, FL, (2006) 39.

[6] H. Zervos, Thermoelectric energy harvesting 2014-2024 devices, applications, opportunities, *IDTechEx* (2014).

CHAPITRE I

Présentation du sujet de thèse

Cette étude bibliographique permet de positionner l'orientation de ce travail de thèse et fournit les bases nécessaires à la compréhension de la thermoélectricité. Après une présentation générale des effets thermoélectriques et des grandeurs physiques qui les régissent, l'état de l'art des matériaux thermoélectrique sera présenté. Nous nous intéresserons en particulier au tellure de bismuth et ses alliages ainsi qu'à leur nanostructuration. Les dernières avancées concernant les nanofils ternaires à base de Bi_2Te_3 seront alors présentées. Finalement un aperçu de l'état de l'art des générateurs thermoélectriques sera proposé et en particulier les microgénérateurs thermoélectriques fonctionnant à température ambiante.

I. Evaluation d'un matériau thermoélectrique

Découverte au début du XIXème siècle, la thermoélectricité définit un phénomène réversible permettant la conversion directe de l'énergie thermique en énergie électrique (en 1821 par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck) ou inversement (en 1834 par le scientifique français Jean-Charles Peltier) ; en liant un flux de charges électriques à un transfert de chaleur au sein d'un même matériau maintenu à un gradient de température à ses bornes ou bien au niveau d'une jonction de deux matériaux différents maintenus à des températures différentes.

Ces deux phénomènes furent au début faussement interprétés, et c'est en 1851 que William Thomson donna une vue d'ensemble des trois effets thermoélectriques (effet Peltier, effet Seebeck et effet Thomson) avec une formulation définitive. Ensuite en 1909, le scientifique allemand Edmund Altenkirch établit correctement le calcul de ces propriétés thermoélectriques. Dans les années 1950, Abraham Ioffe découvre que les semi-conducteurs (SC) dopés sont plus performants ce qui permet ensuite une nette progression dans ce milieu de recherche. Ces travaux confirment que cette conversion et son rendement dépendent du matériau thermoélectrique considéré et plus précisément de ses propriétés thermiques et électroniques, et donc de sa cristallographie.

I.1 Effets thermoélectriques

Les trois effets thermoélectriques régissant la conversion d'énergie thermique en énergie électrique (ou vice versa) dans les dispositifs thermoélectriques sont l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson [1] [2]

I.1.1 Effet Seebeck

Nous considérons un circuit formé de deux matériaux conducteurs différents A et B connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle (Figure 1). En maintenant un gradient de température entre les jonctions aux extrémités 1 et 2 avec $T_1 > T_2$, les électrons acquièrent plus d'énergie cinétique et diffusent plus facilement de la zone chaude vers la zone froide. Les trous, eux, diffusent dans le sens inverse. L'accumulation de charges au niveau des deux jonctions génère une différence de potentiel et un courant électrique entre les deux points 3 et 4 exprimée par l'équation 1.

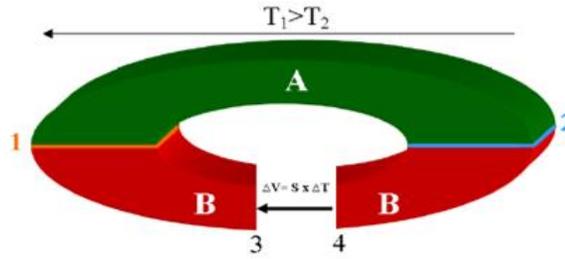


Figure 1. Illustration de l'effet Seebeck

Le signe du coefficient Seebeck est positif si le courant électrique et le flux de chaleur imposé sont de sens opposé et inversement, il est défini par :

$$S_{AB} = S_A - S_B = \frac{\Delta V}{T_1 - T_2} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (Eq. 1)$$

Avec S la désignation du coefficient Seebeck [$\mu\text{V}/\text{K}$], ΔT le gradient de température imposé [K] et ΔV la différence de potentiel établie [V].

1.1.2 L'effet Peltier

Inversement, quand un courant électrique circule dans le circuit formé des deux conducteurs différents A et B (Figure 2), un dégagement et une absorption de chaleur dQ se produisent au niveau des jonctions de ce circuit. L'énergie thermique émise ou absorbée par unité de surface et de temps est donnée par la relation :

$$dQ = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot \vec{j} \cdot \vec{u}_{AB} \quad (Eq. 2)$$

Π_A et Π_B sont les coefficients Peltier [V] respectifs des matériaux A et B, \vec{j} [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$] la densité et \vec{u}_{AB} le vecteur unitaire adimensionnel dirigé du matériau A vers le matériau B au niveau de la jonction considérée. L'application d'un courant électrique provoque le refroidissement de la jonction où le courant circule, du matériau au coefficient Peltier le plus faible vers le matériau au coefficient le plus élevé, en provoquant ainsi l'échauffement de la seconde jonction.

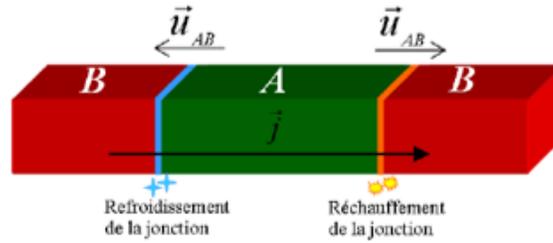


Figure 2. Illustration de l'effet Peltier

1.1.3 L'effet Thomson

Cet effet associe les deux effets décrits précédemment pour un matériau homogène sans jonction. Lorsqu'un courant électrique traverse un conducteur homogène soumis à un gradient de température, une certaine quantité de chaleur est absorbée ou libérée. Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur. Le coefficient Thomson est alors défini par :

$$Q = \beta \cdot I \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec β le coefficient Thomson [$\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$], Q la quantité de chaleur (comptée en positif si libérée, et en négatif si absorbée), I le courant circulant et ΔT le gradient de température.

1.1.4 Les relations de Kelvin

Les trois effets décrits précédemment sont aussi valables en considérant deux matériaux conducteurs différents A et B connectés électriquement en série, mais thermiquement en parallèle avec un gradient de température au niveau des jonctions. Les relations dites de Kelvin découlent de l'application de la thermodynamique des processus irréversibles et décrivent ces trois effets thermoélectriques.

$$S_{AB} = \Pi_{AB}/T \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\partial S_{AB}/\partial T = \beta_A/T - \beta_B/T \quad (\text{Eq. 5})$$

Ces trois effets existent pour tous les types de conducteurs mais ils sont beaucoup plus prononcés pour les SC ce qui explique la focalisation des applications thermoélectriques sur ces matériaux.

I.2 Coefficient de performance et facteur de mérite

Les dispositifs thermoélectriques sont constitués d'assemblages de jonctions n-p de SC. Si la génération thermoélectrique (Figure 3.a) est caractérisée par un rendement Φ , la réfrigération (Figure 3.b) est quant à elle caractérisée par un coefficient de performance C.O.P [3].

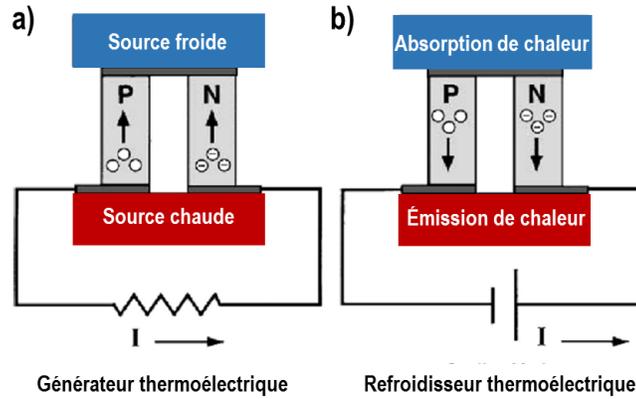


Figure 3. (a) Générateur et (b) Refroidisseur thermoélectrique.

Le rendement de conversion caractérise le rendement d'un convertisseur thermoélectrique opérant comme un générateur idéal dans lequel il n'y a pas de perte de chaleur. Il est défini par le rapport de l'énergie fournie au dispositif sur l'énergie absorbée à la jonction chaude, soit :

$$\Phi = \frac{P_e}{Q_c} \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec Q_c la puissance thermique absorbée du côté chaud et P_e la puissance électrique délivrée à la charge qui s'écrit sous la forme :

$$P_e = R_c \times I^2 = (S_p - S_n) \times I \times \Delta T - RI^2 \quad (\text{Eq. 7})$$

Le courant débité I est alors relié à la résistance de charge R_c par la relation :

$$I = \frac{S_p - S_n}{R + R_c} \times \Delta T \quad (\text{Eq. 8})$$

Ainsi le rendement du générateur peut être optimisé en jouant sur R_c .

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

$$Q_c = (S_p - S_n) \times I \times T_c - K \times \Delta T - \frac{1}{2} R I^2 \quad (Eq. 9)$$

En injectant les équations 7 et 9 dans l'équation 6, l'expression finale du rendement maximum d'un générateur thermoélectrique s'écrit sous la forme:

$$\Phi = \frac{T_c - T_f}{T_c} \times \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (Eq. 10)$$

Avec T_c et T_f respectivement les températures chaudes et froides.

Le rendement maximal est donc le produit du rendement de Carnot η_c et du rendement propre au système thermoélectrique η_{th} qui prend en compte les propriétés physiques des thermo éléments [4] :

$$\Phi = \eta_c \times \eta_{th} \quad (Eq. 11)$$

$$\eta_c = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (Eq. 12)$$

$$\eta_{th} = \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (Eq. 13)$$

Z et T_m sont définis respectivement comme étant le facteur de mérite du couple n - p et la température moyenne, soit :

$$T_m = \frac{T_c + T_f}{2} \quad (Eq. 14)$$

$$Z = \frac{S_{pn}^2}{\rho \times k} \quad (Eq. 15)$$

Si les géométries des matériaux n et p sont choisies de manière à minimiser l'absorption de chaleur, le facteur de mérite s'écrit sous la forme :

$$Z = \frac{S_{np}^2}{\left[\left(\frac{k_n}{\sigma_n} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{k_p}{\sigma_p} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \quad (Eq. 16)$$

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

Dans le cas d'un convertisseur thermoélectrique fonctionnant en réfrigérateur, un raisonnement similaire permet de définir son efficacité par le calcul du coefficient de performance (C.O.P.) :

$$C.O.P = \frac{T_f}{T_c - T_f} \times \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + ZT_m} + 1} = \frac{Q_f}{P} \quad (Eq. 17)$$

Généralement, les matériaux SC dopés n et p sont identiques. Les deux jambes de la jonction ont alors des propriétés thermoélectriques similaires. Le facteur de mérite d'un matériau seul peut alors s'exprimer comme étant une grandeur adimensionnelle :

$$ZT = \frac{\sigma \cdot S^2}{k} \cdot T = \frac{S^2}{\rho \cdot k} \cdot T \quad (Eq. 18)$$

Cette grandeur dépend donc des grandeurs macroscopiques sensibles aux propriétés de transports électroniques et thermiques du semi-conducteur (SC) considéré.

I.3 Electrons, phonons et pouvoir thermoélectrique

Il y a incompatibilité entre une faible résistivité ρ , due à un grand nombre de porteurs de charges, et un coefficient Seebeck S élevé correspondant à peu de porteurs dans un matériau. Le matériau doit, en outre, être faiblement conducteur thermique, ce qui est rarement le cas d'un bon conducteur électrique. Or selon l'équation 17, l'optimisation d'un matériau pour des applications thermoélectriques revient à avoir un facteur de mérite ZT le plus élevé possible. Donc il est indispensable de comprendre les mécanismes du transport électronique et de la propagation de l'énergie thermique dans les matériaux thermoélectriques [5].

I.3.1 Conductivité thermique

La propagation d'énergie thermique est assurée par trois mécanismes: le rayonnement, (en absence de matière), la convection (dans les milieux liquides et gazeux) et enfin la conduction (dans les

solides cristallins). Dans notre cas, c'est la conduction thermique qui nous intéresse et elle exprime la chaleur transférée par les porteurs de charge et les vibrations du réseau (phonons) au sein d'un solide cristallin. Elle est donc la somme de ces deux contributions et s'effectue par trois mécanismes distincts. Le premier mécanisme est lié aux vibrations thermiques du réseau cristallin : lorsqu'un mode de vibration du réseau perd ou gagne de l'énergie, cela s'effectue généralement par l'émission ou l'absorption d'un phonon, quasi-particule représentant un paquet d'énergie $h\nu$. La conductivité thermique de réseau k_r est définie à partir de cet effet et est proportionnelle, d'après la loi de Debye, à la vitesse moyenne des phonons $\langle v \rangle$, à la chaleur spécifique C_v due aux modes acoustiques et au libre parcours moyen des phonons l dans le milieu étudié :

$$k_r = \frac{1}{3} C_v \times \langle v \rangle \times l \quad (\text{Eq. 19})$$

Le deuxième mécanisme de conduction est conditionné par le mouvement des porteurs de charge. La conductivité thermique électronique k_e correspond donc à la contribution des électrons. D'après la loi de Wiedmann-Franz, elle peut se mettre sous la forme :

$$k_e = L_o \times \sigma \times T = \frac{L_o \times T}{\rho} \quad (\text{Eq. 20})$$

Avec σ la conductivité électrique et ρ la résistivité électrique ($\sigma = 1/\rho$), T la température et L_o la constante de Lorenz. Dans le cas des métaux, ce nombre est égal à $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2$ à 300 K. Dans le cas des SC, L_o est sensible à la dégénérescence du matériau et au mode de diffusion des porteurs, ce qui complique l'évaluation de sa contribution. L_o dépend alors de l'énergie des porteurs ϵ et de la conductivité électrique $\sigma(\epsilon)$ et sa valeur peut varier [1] [6].

L'équation 20 n'est valable que si les électrons sont uniquement diffusés par des impuretés et donc ne changent pas d'énergie après une collision; si par contre les électrons interagissent entre eux, ou interagissent avec des phonons, ou plus généralement s'il y a des collisions inélastiques, la loi de Wiedemann Franz ne s'applique plus [7]. A suffisamment basse température, les collisions avec les impuretés deviennent dominantes dans le transport, et la loi de Wiedemann-Franz est vérifiée (cas des métaux et des SC fortement dopés).

La somme de ces deux contributions donne alors la conductivité thermique totale k d'un matériau exprimée en W/K:

$$k = k_r + k_e \quad (\text{Eq. 21})$$

D'après l'équation 18, augmenter ZT revient entre autre à baisser k_r car la diminution de la conductivité thermique totale est essentiellement guidée par la diminution de la conductivité thermique de réseau k_r qui constitue la contribution principale dans les SC covalents d'après Drabble et Golsmid [8].

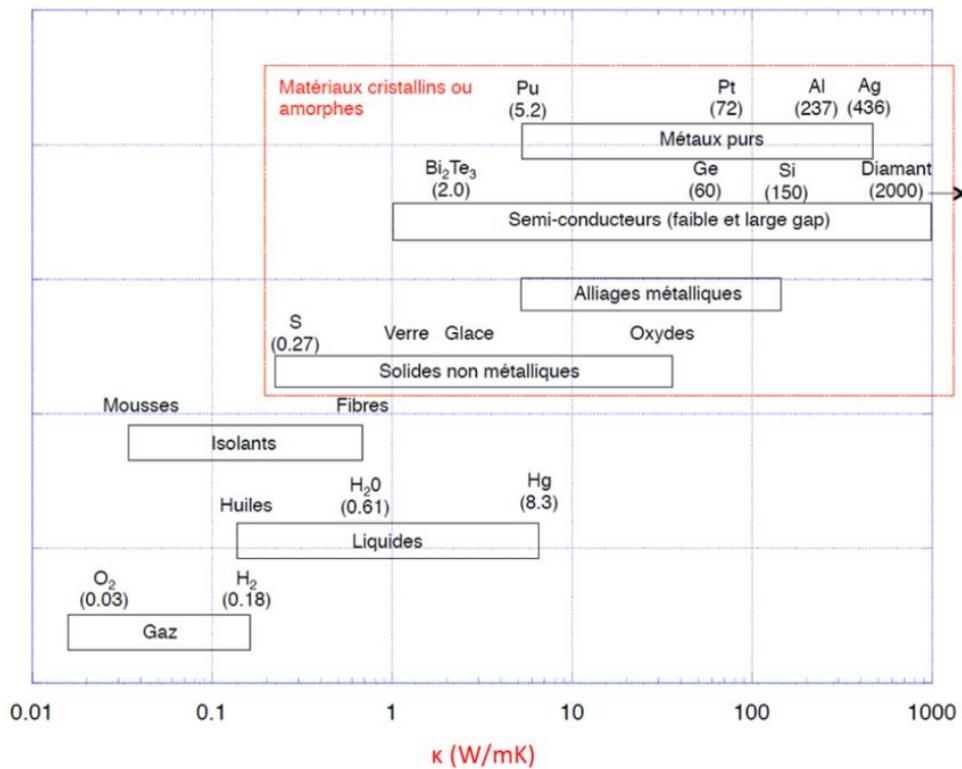


Figure 4. Ordre de grandeur de la conductivité thermique pour les différentes classes de matériaux [12].

Dans une étude statistique sur un grand nombre de matériaux différents, Spitzer [9] conclut que k_r est directement relié à la coordination des atomes dans la maille. Ainsi, Slack [10] a constaté que le nombre d'atomes dans la maille gouverne le mode de diffusion par les phonons, et que k_r peut être minimisé si ce nombre devient très important grâce à la limitation du libre parcours moyen. Le choix doit donc se porter sur des matériaux à faible température de Debye, à forte masse atomique et à

bas point de fusion pour obtenir une conductivité thermique de réseau faible. Ioffe et al [11] ont montré que les solutions solides entre composés binaires amorphes présentent des caractéristiques thermoélectriques supérieures notamment grâce à un k_r plus faible. En effet, l'introduction d'atomes d'impuretés dans le réseau perturbe l'ordre à courte distance abaissant ainsi k_r sans affecter la mobilité des porteurs de charge. La Figure 4 illustre une classification des matériaux selon leur conductivité thermique à 300 K.

1.3.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique σ résulte du mouvement des porteurs de charges. Ces derniers peuvent être des électrons, des ions ou des trous (absence d'électrons dans la bande de valence). Lorsqu'une différence de potentiel est présente le long d'un conducteur, les porteurs de charges mobiles génèrent un courant électrique. Pour chaque matériau, la conductivité électrique représente sa capacité à conduire l'électricité et découle de la structure électronique du matériau en question dont la position du niveau de Fermi. Elle est donnée par la relation suivante et exprimée en S/cm:

$$\sigma = \eta \times \mu \times e = 1/\rho \quad (\text{Eq. 22})$$

Cette conductivité est proportionnelle à η la densité des porteurs de charge (cm^{-3}), μ la mobilité de ces porteurs ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et leur charge e (C). Elle est l'inverse de la résistivité électrique ρ exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}$.

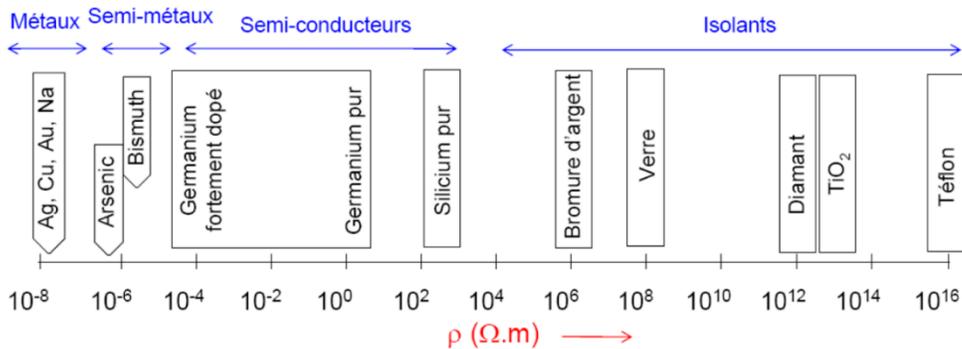


Figure 5. Classification des matériaux selon leur résistivité électrique à 300 K [12]

La résistivité électrique permet de classer les matériaux en différentes catégories (Figure 5). La classification des matériaux selon leur capacité à conduire l'électricité est déduite de leurs structures électroniques et la position de leur niveau de Fermi entre la bande de conduction et la bande de valence. Les matériaux thermoélectriques se situent entre les SC et les semi-métaux. De plus, la température a un impact sur la conductivité électrique. Une augmentation de celle-ci dans le cas des métaux conduit à une augmentation des collisions électroniques et des vibrations du réseau (phonon) réduisant ainsi la mobilité des porteurs. Dans le cas des SC, une hausse de la température pourra conduire à une augmentation de la densité de porteurs de charge. Le nombre de porteurs dans les SC intrinsèques varie exponentiellement avec le gap de la bande d'énergie E_g et la température T : $\exp\left(-\frac{E_g}{2K_B T}\right)$ avec K_B la constante de Boltzmann.

1.3.3 Pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique désigne le coefficient Seebeck d'un matériau (voir I.1.a). Sous forme macroscopique ce dernier s'écrit sous la forme : $dV = -S \cdot dT$

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

La tension devient alors : $dV = (S - S_{fils}) dT$

Le coefficient Seebeck est relié aussi à la densité des porteurs par [13]:

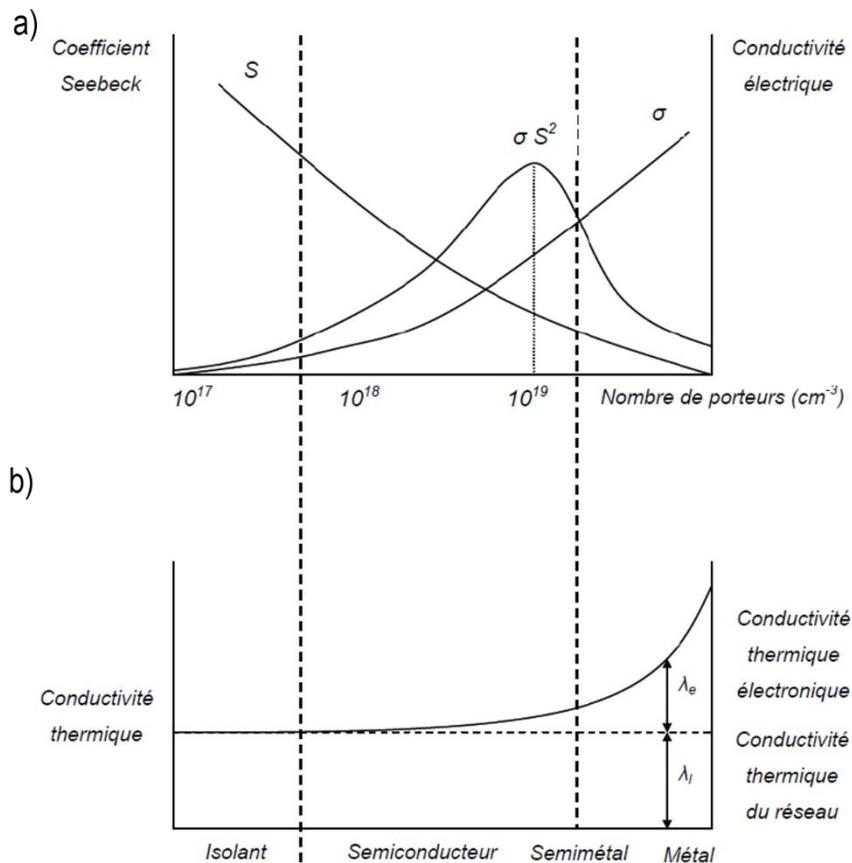
$$S \approx \gamma - \ln \eta \quad (Eq. 23)$$

Avec γ le coefficient de dispersion et η la densité des porteurs. Cette relation montre que l'augmentation de la densité des porteurs entraîne une diminution du coefficient Seebeck.

1.3.4 Facteur de mérite

L'expression du facteur de mérite donnée par l'équation 18 montre que pour obtenir un ZT le plus élevé possible, il faut réussir à avoir le meilleur compromis entre les trois grandeurs physiques S , σ et k intrinsèques au matériau qu'elles caractérisent. En effet, en introduisant le facteur de puissance

d'un matériau défini par $S^2\sigma$ et possédant les dimensions d'une puissance électrique [W/m/K²], on trouve, comme le montre la Figure 6.a, qu'il faut avoir un coefficient Seebeck élevé, permettant d'obtenir des tensions exploitables, une forte conductivité électrique, minimisant les pertes par effet Joule et une faible conductivité thermique, permettant le maintien du gradient thermique.



Cette figure exprime toute la difficulté résidant dans l'optimisation des propriétés thermoélectriques d'un matériau sachant que les trois grandeurs représentées sont antagonistes et interdépendantes et de plus, dépendent de la température. Ainsi, le facteur de mérite adimensionnel sera toujours exprimé à une température donnée pour le type de matériau étudié.

En outre, ces grandeurs sont fonction de la concentration des porteurs de charges. En effet, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique évoluent de manière opposée avec la concentration

en porteurs de charge. Les meilleurs pouvoirs thermoélectriques sont obtenus pour des matériaux à faible concentration en porteurs, alors que les meilleures conductivités électriques le sont pour des matériaux à forte concentration en porteurs. La contribution électronique de la conductivité thermique augmente avec la conductivité électrique, comme défini par l'équation 20, alors que la contribution du réseau reste constante (Figure 6.b). Les matériaux développant les meilleures propriétés thermoélectriques possèdent un nombre de porteurs de charge se situant entre 10^{18} et $10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$, il s'agit donc des SC fortement dopés.

II. Evolution des matériaux thermoélectriques et de leurs facteurs de mérite

Nous venons de voir que les matériaux utilisés dans les dispositifs thermoélectriques doivent posséder une combinaison de propriétés physiques telles qu'un fort pouvoir thermoélectrique, une faible résistivité électrique et une faible conductivité thermique.

Deux catégories satisfaisant ces conditions se démarquent : les semi-métaux et les SC fortement dopés. Parmi les SC, il existe différentes catégories qui ont fait l'objet d'études et de caractérisations thermoélectriques depuis de nombreuses années. La création de nouveaux matériaux ces dernières années a permis d'obtenir des valeurs de ZT de plus en plus élevées et ce dans différents domaines de températures comme le montre la Figure 7.

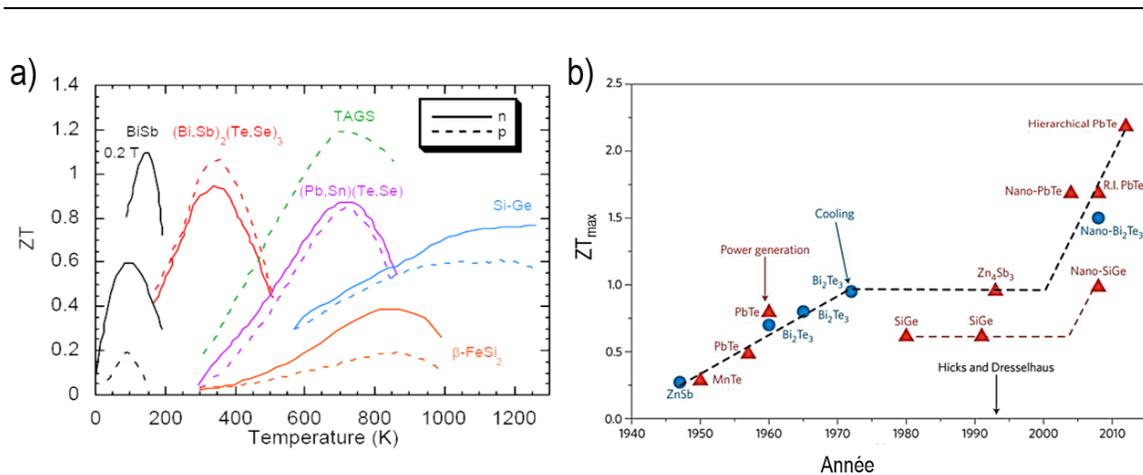


Figure 7. Evolution du facteur de mérite ZT de différents matériaux thermoélectriques de type n et p (a) en fonction de la température [15] et (b) historiquement [16].

La Figure 7.a montre que les matériaux de type BiSb possèdent les ZT les plus élevés à basse température (150 K à 200 K). À 300 K, les meilleurs matériaux thermoélectriques sont les alliages de Bi_2Te_3 dopés au sélénium $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ (type n) ou à l'antimoine $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ (type p). Pour des températures plus élevées (500-800 K), les alliages nommés TAGS comme le $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$ présentent le ZT le plus important ($\sim 1,2$) mais le tellure de plomb et ses alliages $(\text{PbSn})(\text{Te},\text{Se})$ représentent également un bon compromis. Enfin, pour les hautes températures (>800 K), les matériaux binaires silicium-germanium sont les matériaux les plus utilisés.

La Figure 7.b montre que de 1960 à 2000, il y a eu très peu d'évolution du ZT. Ainsi les matériaux conventionnels intégrés dans des dispositifs thermoélectriques commerciaux possèdent principalement un $\text{ZT} \sim 1$. Par la suite, des avancées spectaculaires, traduites par des $\text{ZT} \geq 2$, ont vu le jour grâce à deux principales voies d'évolution : la nanostructuration qui a permis d'abaisser la conductivité thermique des matériaux sans grande variation des propriétés électriques, et l'élaboration des matériaux de structures complexes (grand nombre d'atomes par maille) permettant un effet similaire (abaissement de la conductivité thermique du réseau).

Les premières études menées sur les propriétés thermoélectriques montrent que les matériaux les plus prometteurs sont des composés SC résultant de la combinaison d'éléments des groupes $\text{V}_A\text{-VI}_A$ du tableau périodique. La maîtrise des phénomènes physiques à l'échelle microscopique a ensuite permis l'amélioration des propriétés thermoélectriques des matériaux et d'étendre ainsi la gamme des matériaux disponibles. En effet, actuellement la famille des matériaux thermoélectriques est assez développée, elle renferme différents systèmes allant des semi-métaux et SC aux céramiques, polymères etc... Ces composés se présentent sous différentes formes cristallines (monocristaux, polycristaux...) et différentes dimensions (3D, 2D ...).

Les derniers classements des matériaux thermoélectriques sont [17] :

- Les alliages de Heusler ABX (métallique ferromagnétique en cfc) stables à très hautes températures, donnant de très bonnes performances thermoélectriques après dopage, par exemple : le $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ semble atteindre des ZT de 1.5 à 700 K [18].
- Les skutterudites MX_3 avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ et $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ayant une structure cubique contenant deux lacunes par maille et donc facilitant la modification des propriétés

thermoélectriques, et présentant aussi une faible conductivité thermique [19]. Nous citons le ZT de $\text{In}_{0.25}\text{Co}_{3.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{12}$ qui atteint 0.9 à 700 K [20].

- Les clathrates, des composés intermétalliques, dont les plus étudiés sont constitués d'un réseau de Si, GaGe ou GaSn, formant de grandes cages dans lesquelles peuvent être insérés des atomes lourds. Nous citons $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ qui atteint un ZT de 0.93 à 850 K et un ZT de 1.3 à 1000 K [21]. Des valeurs de ZT égales à 0,5 à 300K ont été calculées pour des clathrates de type I $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ et $\text{Ba}_8\text{In}_{16}\text{Sn}_{30}$, évoluant à un ZT de 1,7 à 800K pour des compositions optimisées [22].
- Les oxydes présentant des structures complexes et/ou de fortes anisotropies structurales semblent prometteurs pour les applications de la thermoélectricité haute température >700K (non-toxicité, stabilité thermique, forte résistance à l'oxydation). Les composés à base d'oxyde de cobalt et leurs dérivés (Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) ont été développés comme matériaux de type p ayant de hautes performances et une valeur de ZT maximale pouvant s'approcher de l'unité pour des températures de l'ordre 870 K [23].
- Les chalcogénures, basés principalement sur des solutions solides de tellure de bismuth Bi_2Te_3 dopé ou non, et aussi des alliages contenant des éléments de la IV, V et VI colonnes (Te-Ag-Ge-Sb; Na-Pb-Te-Se ; etc...). Ces composés étant notre choix de matériau dans cette étude, ils seront plus détaillés par la suite.

III. La nanostructuration

L'étude des nanomatériaux a commencé historiquement en 1959 lorsque R. Feynman évoqua les potentialités des toutes petites particules de matière condensée : "je suis certain que si nous maîtrisons la structure de la matière à petite échelle, nous accèderons à un beaucoup plus grand nombre de propriétés de la matière". En effet, lorsque la taille des grains élémentaires des matériaux devient inférieure à la longueur critique associée à une propriété donnée, cette dernière devient ajustable.

Les premières recherches sur la nanostructuration des matériaux thermoélectriques en vue d'améliorer leurs rendements ont été initiées par les calculs théoriques de Hicks et Dresselhaus [24] [25] qui ont prédit qu'une augmentation considérable du ZT est attendue dans des nanofils

quantiques de tellure de bismuth (de dimension caractéristique de 5 Å) comme le montre la Figure 8.a.

La Figure 8.b montre que la nanostructuration peut s'effectuer à dimensionnalité élevée (nanostructuration des massifs 3D) ou à faible dimensionnalité (des super-réseaux 2D, des fils nanométriques 1D ou encore des plots quantiques et nanopoudres 0D). La baisse de la dimensionnalité semble ainsi offrir de nouvelles possibilités de modulation des propriétés électroniques d'un matériau.

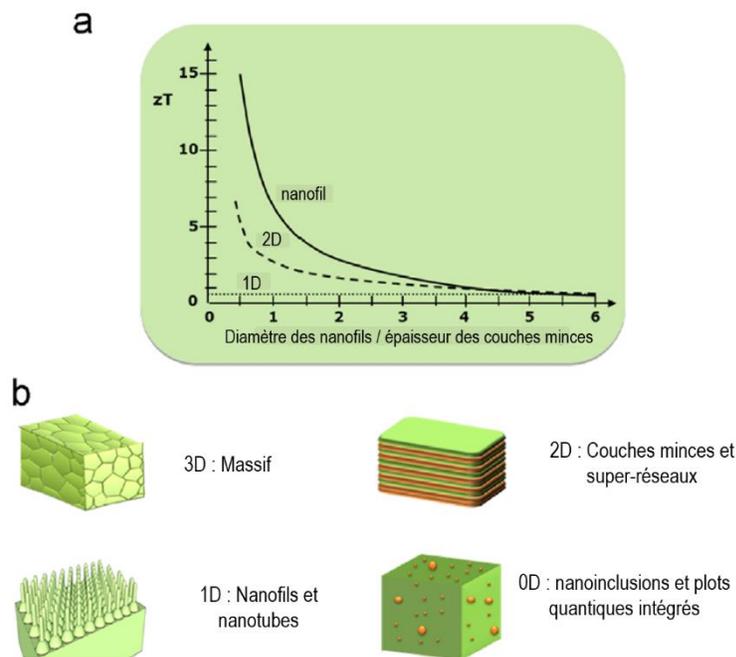


Figure 8. (a) Evolution théorique du zT avec la dimensionnalité et la taille de la nanostructure dans le cas du tellure de bismuth [24] (b) illustration des différentes nanostructurations avec différentes dimensionnalités [31].

En effet en passant des systèmes massifs aux systèmes unidimensionnels, le confinement quantique des électrons entraîne une modification des états électroniques et donc une modification des densités d'états des électrons au niveau de Fermi [26] [27] comme le montre la Figure 9. Cette modification de densité d'états induit, selon la structure du matériau, de nouveaux phénomènes physiques et donc la possibilité de contrôler séparément les paramètres agissant sur la performance thermoélectrique en décorrélant la conductivité électrique de la conductivité thermique,

particulièrement celle du réseau [28]. Ainsi une amélioration du facteur de puissance S^2/ρ et du facteur de mérite ($ZT > 2-3$) est attendue chez les SC de faible dimensionnalité comme le montre les travaux de Dresselhaus et ses collaborateurs [27] [26] [29] [30].

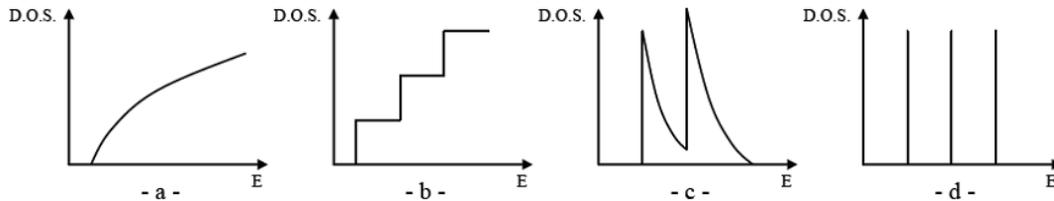


Figure 9. Densité d'états électroniques: a/ SC massif 3D ; b/ SR 2D ; c/ NF 1D ; d/ NP 0D.
Avec SC : semi-conducteur / SR : super-réseau / NF : nanofil / NP : nanopoudre.

De plus, quand la taille devient plus faible que le libre parcours moyen des phonons, la baisse de la dimensionnalité entraîne la diffusion de ces derniers aux nombreuses interfaces. Cette diffusion des phonons entraîne alors une baisse importante de la conductivité thermique de réseau [32] [33]. Par exemple, Balandin et Wang [34] ont prédit une augmentation importante du facteur de mérite, jusqu'à le doubler, uniquement par une diminution de la conductivité thermique de réseau. Des simulations de ZT par Singh et Bhandari [35], en considérant le confinement spatial des phonons et l'impact des interfaces sur le transport électronique, ont donné des valeurs de 1.75 et 1.2 pour des nanofils polycristallins de tellure de bismuth, respectivement pour des diamètres de 10 et 20 nm.

Ceci a été prouvé expérimentalement sur des couches minces de $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ en 1978 par Boikov et al. [36], ensuite sur des super-réseaux comme le AlAs/GaAs avec Yao en 1987 [37]. Des études similaires se sont multipliées et ont confirmé cette théorie de confinement [38] [39] et notamment les travaux de Venkatasubramanian et al. [40] sur des super-réseaux de Bi_2Te_3 et de Sb_2Te_3 (de 1 à 8 nm d'épaisseur). Une valeur impressionnante de $ZT = 2$ à 300 K a été rapportée, qui après quelques années, atteint les 2.4 à 300 K [41]. Cette valeur de ZT est la valeur maximale obtenue à ce jour pour ce type de système 2D.

Plus tard, les premiers résultats expérimentaux ont été principalement obtenus sur silicium et ont permis de vérifier ces prédictions théoriques avec des structures unidimensionnelles comme Li et al. en 2003 [42] sur des nanofils Si/SiGe. En effet, un nanofil de 115 nm de diamètre présente une

conductivité thermique de 45 W/m.K à température ambiante (273K), alors qu'un nanofil de 22 nm présente une conductivité thermique neuf fois plus faible, de 5 W/m.K, inférieure à la conductivité thermique d'un super réseau 2D Si/SiGe.

En 2008, Hochbaum et al. [43] ont constaté une chute importante de la conductivité thermique (facteur 100), approchant celle du silicium amorphe, pour des nanofils de silicium de 50 nm de diamètre ce qui résulte en un facteur de mérite de 0,6 bien supérieur au matériau massif. La même année, Boukai et al. [44] ont rapporté des réductions de la conductivité thermique équivalentes pour des nanofils de silicium de 20 nm et des réductions d'un facteur 200 pour des nanofils de 10 nm avec un coefficient Seebeck de +400 $\mu\text{V/K}$ à 200 K sur ces derniers (une valeur deux fois plus élevée que le matériau massif). Un dispositif suspendu sous vide a permis ces mesures et ainsi déduire un ZT d'un maximum de 1 à 200 K pour un nanofil de 20 nm de diamètre.

Toutefois, la baisse de dimensionnalité n'est pas la seule voie permettant une amélioration des performances de ces solutions solides. Les solutions solides quaternaires semblent être aussi efficaces depuis les travaux pionniers de Yim et Rosi [45]. Des ZT de 1 ont été mesurés sur des lingots de composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,09}$ et $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ [45].

IV. Les nanofils de chalcogénures de bismuth

Les matériaux visés dans notre étude sont des SC de la famille du tellure de bismuth car ils représentent les matériaux les plus performants à température ambiante (Figure 7.a). Leur facteur de mérite est plus élevé, car ils ont une faible conductivité thermique, sans que cela n'affecte leurs propriétés électriques. Durant ces travaux, nous nous sommes principalement intéressés aux deux composés ternaires dopés à l'antimoine $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (type p) et au sélénium et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (type n).

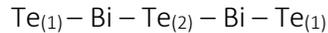
IV.1 Cristallochimie du tellure de bismuth

Le tellure de bismuth Bi_2Te_3 possède une structure cristalline de type rhomboédrique simple appartenant au groupe d'espace D_{3d}^5 (classe $R\bar{3}m$) et possède un motif par maille. Les éléments de symétrie suivants peuvent être recensés :

- Un axe de rotation d'ordre 3.
- Trois plans de réflexion comprenant l'axe d'ordre 3 et disposés à 120° les uns des autres.

- Trois axes de rotation d'ordre 2 perpendiculaires à l'axe d'ordre 3 et situés à mi-chemin entre les plans de réflexion.
- Un centre d'inversion.

La structure rhomboédrique peut être intégrée dans une maille hexagonale qui permet de mettre en évidence l'empilement de couches atomiques suivant, correspondant au quintet de base de la structure :



L'environnement atomique des deux types de tellure est différent. En effet, les atomes $\text{Te}_{(1)}$ sont disposés dans des sites octaédriques composés de 3 $\text{Te}_{(2)}$ et de 3 Bi, les atomes $\text{Te}_{(2)}$ sont, quant à eux, dans des sites octaédriques composés de 6 Bi et les atomes Bi sont dans des sites octaédriques composés de 3 $\text{Te}_{(2)}$ et de 3 $\text{Te}_{(1)}$. Il en résulte que la liaison $\text{Bi} - \text{Te}_{(2)}$ est plus faible que la liaison $\text{Bi} - \text{Te}_{(1)}$ et permet ainsi la substitution d'atomes dans le cas de dopages à l'antimoine ou au sélénium. Les liaisons $\text{Te}_{(1)} - \text{Te}_{(1)}$ sont de type Van der Waals [46] [47] tandis que les liaisons $\text{Te}_{(1)} - \text{Bi}$ et $\text{Bi} - \text{Te}_{(2)}$ sont de type covalent avec une faible ionicité car les électronégativités du bismuth (2,02) et du tellure (2,10) sont proches, d'après l'échelle de Pauling.

Les différentes couches atomiques de la séquence sont disposées perpendiculairement à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique, qui est également l'axe c de la maille hexagonale comme le montre la figure 9. Cette maille hexagonale comporte trois quintets composés chacun de cinq plans alternés. Les valeurs des paramètres de la maille hexagonale sont $a_h = 0.43852$ nm et $c_h = 3.0483$ nm [48].

Le Bi_2Te_3 existe sous forme de solution solide dans une gamme de composition étroite avec un écart à la stœchiométrie. Cette variation est due à l'apparition des défauts ponctuels, qui peuvent être une insertion dans les sites interstitiels ou bien la formation de lacunes sur les sites du réseau ou encore une liaison par défaut d'anti-structure sur les sites du réseau [49]. Dans le cas du type p, c'est la substitution de l'antimoine au bismuth qui permet l'obtention de la composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Trois types de défauts d'anti-structures sont susceptibles de coexister dans ces solutions solides $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$: l'occupation du site Te^1 par les atomes de Bi ou Sb noté $(\text{Bi}(\text{Sb})_{\text{Te}1})$, l'occupation du site Te^2 par les atomes de Bi ou Sb noté $(\text{Bi}(\text{Sb})_{\text{Te}2})$ et l'occupation des sites Bi et Sb par les atomes de Te noté $\text{Te}_{\text{Bi}(\text{Sb})}$. Les énergies de formation de ces trois défauts possibles sont

respectivement 0.47 ; 0.76 et 0.94 eV [50]. La substitution du sélénium au tellure permet quant à elle l'obtention de la composition de type n $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$. Là encore deux défauts sont possibles, l'occupation du site Te par les atomes de Bi noté Bi_{Te} et l'occupation du site Se par les atomes de Bi noté Bi_{Se} .

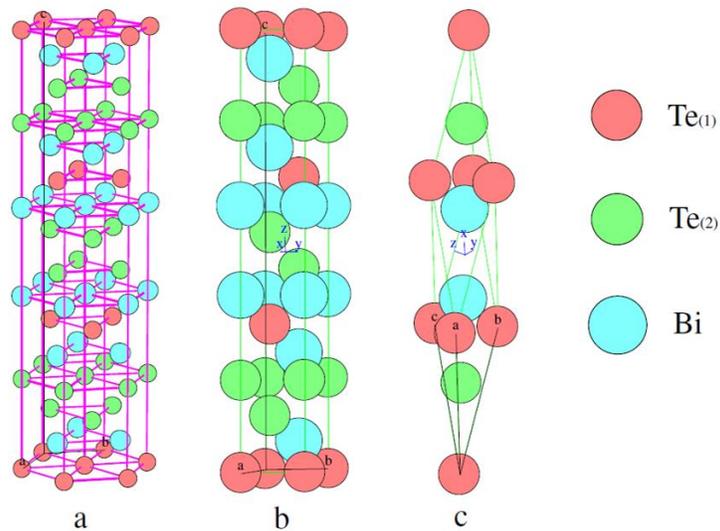


Figure 10. Maille hexagonale (a, b) et rhomboédrique (c) du tellure de bismuth Bi_2Te_3 [51].

IV.2 Choix des compositions $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$

Le Bi_2Te_3 avait été mis en évidence par Goldsmid et Douglas en 1954 [52] en le considérant comme le matériau le plus performant à température ambiante. La première étude concernant l'électrodéposition de ce type de composés a été publiée en 1964 par Panson [53] sur des poudres de Bi_2Te_3 . Plusieurs travaux ont été entrepris avant que la stœchiométrie ne soit optimisée en 2001 avec les résultats de Miyazaki et Kajitani [54] obtenus sur des couches minces. Nous citons les travaux de Takahashi et al. [55] [56] en 1993 et 1994, de Magri et al. [57] [58] de 1994 à 1996, de Fleurial et al. [59] [60] [61] en 1999. En 2001, Miyazaki et Kajitani [54] ont montré qu'il était possible, en contrôlant le potentiel de dépôt, d'obtenir à partir d'une seule solution soit un composé de type p, soit un composé de type n de Bi_2Te_3 . Finalement un mode opératoire reproductible par voie électrochimique a été établi en 2005 avec S. Michel et al. [62].

Plus tard, Ioffé et al. [11] [63] [64] élaborent des composés ternaires $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ sous la forme de solutions solides grâce au remplacement des atomes de bismuth ou de tellure par de l'antimoine (type p) ou du sélénium (type n). Ces nouveaux composés ternaires semblent abaisser la conductivité thermique [65], par des fluctuations de masse du réseau, sans dégrader les propriétés électriques. En effet leur conductivité thermique est plus faible que celle du tellure de bismuth pur [66] du fait de la modification de la structure de bande. De plus, ils permettent, par l'effet du dopage, d'ajuster l'énergie du niveau de Fermi afin d'optimiser le coefficient Seebeck. La Figure 10.a montre l'évolution de la conductivité thermique de réseau dans la solution solide $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$ d'après les travaux de Rosi et al. [67]. Le minimum de conductivité thermique correspond à une concentration voisine de 65% en Sb_2Te_3 .

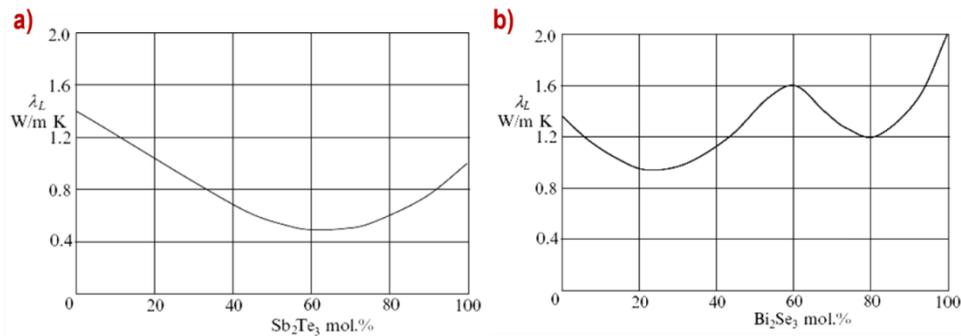


Figure 11. Évolution de la conductivité thermique de réseau à 300K en fonction de la concentration en : (a) Sb_2Te_3 dans la solution $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$, (b) Bi_2Se_3 dans la solution $\text{Bi}_2(\text{Te-Se})_3$ [67].

Un autre critère très important dans la détermination d'un bon matériau thermoélectrique est la mobilité des porteurs de charges μ . Dans le système $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$, l'augmentation de la concentration en Sb_2Te_3 entraîne une augmentation de μ ainsi qu'une légère augmentation de la conductivité électrique pour un coefficient Seebeck constant. Ainsi en considérant à la fois la diminution de la conductivité thermique de réseau, l'augmentation de la mobilité et de la conductivité électrique tout en conservant un coefficient Seebeck élevé, nous avons la preuve que la solution solide $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$ est le meilleur matériau thermoélectrique de type p à température ambiante et que la composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ est la composition optimale pour le matériau de type p avec un ZT proche de 1 [68].

Concernant le type n, les travaux de Airapetyans [65] ont montré que les solutions solides comprises entre Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 comptent parmi les meilleurs matériaux de type n. La figure 10.b montre un maximum de la conductivité thermique de réseau pour 60% de Bi_2Se_3 dans la solution solide $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ d'après les travaux de Rosi et al. [67] et Champness et al. [69]. Ainsi le meilleur matériau de type n doit avoir une concentration faible en Bi_2Se_3 sachant que la mobilité des électrons diminue avec l'ajout de Bi_2Se_3 . Toutefois, la composition optimale de type n n'a pas été déterminée aussi facilement que le type p. En effet, en-dessous de 20% de Bi_2Se_3 , la diminution de la mobilité est compensée par la diminution intéressante de la conductivité thermique de réseau. Au-delà de 20%, la diminution de la conductivité thermique de réseau ne compense plus la perte de la mobilité et l'intérêt d'ajouter Bi_2Se_3 dans l'alliage $\text{Bi}_2(\text{Te-Se})_3$ devient moindre. Ainsi, la composition $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ a été définie comme étant la composition optimale de type n avec un ZT proche de 1 [68].

IV.3 Elaboration par voie électrochimique

Plusieurs techniques existent pour élaborer les composés de la famille du tellure de bismuth. Même si le composé binaire et ses ternaires à base d'antimoine et de sélénium présentent des structures cristallines et des propriétés physiques et chimiques relativement proches, les méthodes utilisées pour leur synthèse sont identiques. Différentes catégories de méthodes d'élaboration peuvent être identifiées, suivant la forme finale du composé visée. Une distinction peut ainsi être réalisée entre les méthodes permettant d'obtenir des poudres, des monocristaux, des couches minces ou encore des nanofils comme dans notre cas.

Les nanofils étaient élaborés en premier temps par des méthodes physiques et essentiellement ces deux approches : bottom-up et top-down, ou encore par la technique VLS (Vapor-Liquid-Solid) [70] ou la lithographie par faisceau d'électrons associée à une attaque chimique ou à une gravure ionique...

Le point commun de ces techniques est leur coût élevé. C'est là que l'élaboration électrochimique de nanofils possède des avantages : grande souplesse, moins coûteuse, non destructive, elle présente aussi l'avantage de pouvoir contrôler plusieurs paramètres (la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt, la composition du bain,...) et de travailler à température ambiante [71].

Ce concept fut introduit pour la première fois en 1970 par Possin [72] en considérant les membranes nanoporeuses comme matrice d'électrodéposition des matériaux. En 1984, Williams et al. [73], l'optimisèrent pour réaliser des nanofils d'argent d'une dizaine de nanomètres de diamètre. Plus tard, cette technique est devenue un outil majeur pour la réalisation de nanofils.

IV.4 Les membranes nanoporeuses:

En employant des membranes nanoporeuses pour la croissance des nanofils, la géométrie des dépôts est imposée par celle des pores, la section du nanofil correspondant à la surface du pore et sa longueur à l'épaisseur de la membrane. On distingue principalement deux types de membranes nanoporeuses : les membranes en polymère (notamment en polycarbonate) et les membranes d'alumine. Dans nos travaux, nous avons privilégié les membranes d'alumine. Ces dernières sont largement utilisées car elles possèdent des caractéristiques très intéressantes.

IV.4.1 Membrane polycarbonate :

Le principe de fabrication de ce type de membrane consiste à irradier à l'aide d'un faisceau d'ions lourds de haute énergie accélérés par un cyclotron, un film polymère d'épaisseur micrométrique. Le film est ensuite immergé dans un bain de soude pour révéler la trajectoire des ions dans la membrane. Le nombre d'impacts (flux d'ions incidents), le temps d'immersion et l'épaisseur du film de polycarbonate sont les paramètres permettant de modifier les densités et les diamètres des pores.

Ces membranes sont souples et ont une très bonne résistance mécanique. Elles peuvent être dissoutes par les acides ou bases concentrées, par les hydrocarbures aromatiques ou halogénés, les halogènes, les cétones, ou encore par la diméthylformamide. Elles sont également sensibles aux rayonnements ultraviolets. Elles sont aussi moins stables thermiquement, avec une température de transition vitreuse de 150°C, contre plus de 200°C pour les polyimides par exemple. Nous notons aussi qu'en milieu aqueux, une forte hydrolyse du polycarbonate intervient pour des températures supérieures à 60°C.

Toutefois, leur principal avantage pour les applications thermoélectriques réside dans leur conductivité thermique qui est inférieure à celle des polyimides (environ 0,2 W.m⁻¹.K⁻¹ pour les polycarbonates contre environ 0,5 W.m⁻¹.K⁻¹ pour les polyimides) et nettement inférieure à celle en

alumine (estimée à $1 - 1.5 \text{ W/m.K}$). Ces membranes ont été adoptées par plusieurs auteurs pour l'élaboration des nanofils thermoélectriques de tellure de bismuth.

IV.4.2 Membrane d'alumine :

Nous avons vu que les membranes polycarbonate offrent l'avantage d'une faible conductivité thermique, une propriété très adaptée aux dispositifs thermoélectriques. Mais notre intérêt s'est tout de même porté sur les membranes d'alumine pour d'autres critères aussi intéressants.

En effet, ces membranes sont obtenues par anodisation d'un film d'aluminium dans un électrolyte acide. Une couche d'oxyde est alors obtenue et l'action simultanée de la formation d'un oxyde de surface et de la dissolution de celui-ci par le milieu conduit à la formation des pores. Ce type de procédé de fabrication fait qu'il est possible d'obtenir un réseau de pores avec des diamètres contrôlés, présentant une disposition ordonnée et périodique avec des densités de pores très élevées ($>10^9 \text{ cm}^{-2}$). Une large gamme de diamètre et de longueur de pores peut être obtenue allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres pour le diamètre et de quelques microns à plusieurs centaines de microns pour la longueur.

La particularité de ces membranes minérales réside alors dans leur densité de pores très élevée par rapport à leurs concurrentes mais aussi dans leur forte stabilité thermique (nécessité d'élaboration des nanofils à haute température ou traitement thermique après électrodéposition) [74] [75].

En contrepartie, l'emploi des électrolytes trop acides ou trop alcalins n'est pas possible avec ce type de membranes et leur rigidité mécanique implique une attention particulière pendant leur manipulation. Un autre verrou majeur est leur insertion dans les modules thermoélectriques [76] du fait de sa forte conductivité thermique ($0,98 \text{ W/m.K}$).

Les membranes d'alumine utilisées tout au long de ces travaux ont été fabriquées à l'Institut Néel. La description et la caractérisation des membranes d'alumine nanoporeuses seront détaillées dans le chapitre suivant.

IV.5 État de l'art des nanofils à base de tellure de bismuth

Les premiers nanofils de Bi_2Te_3 élaborés dans des matrices d'alumine nanoporeuse à avoir été étudiés sont issus des travaux Sapp et al. en 1998 [77]. Les premières mesures Seebeck ont été

rapportées par les équipes de Fleurial en 1999 [59] et Wang en 2004 [78] sur des plots et des nanofils de Bi_2Te_3 . Ensuite des résultats très intéressants ont été obtenus indiquant des coefficients Seebeck de $+270 \mu\text{V/K}$ à 306 K pour des nanofils de Bi_2Te_3 [78], de $-318 \mu\text{V/K}$ à 300 K pour des nanofils de $\text{Bi}_{2,25}\text{Te}_{2,75}$ [79]. En 2010, les travaux de Frantz et al. [80] sur des nanofils de Bi_2Te_3 réalisés dans des membranes de polycarbonate montrent la dépendance des propriétés thermoélectriques en fonction de la résistance interne des nanofils.

A ce jour, le nombre de publications traitant de l'élaboration et surtout de la caractérisation thermoélectrique des nanofils de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ reste très limité. Avant de présenter l'état de l'art des nanofils de composition ternaire, nous citons quelques avancées clés, réalisées principalement sur des couches minces de Bi-Sb-Te, qui ont permis le développement des composés ternaires à base de tellure de bismuth. Des problèmes de solubilité de l'antimoine ont été rencontrés par plusieurs équipes et ont été par la suite résolus par Del Frari en 2005 [81] qui a montré que l'antimoine pouvait être solubilisé à forte concentration dans un milieu complexant. Ce même auteur a montré qu'un traitement thermique permet une amélioration des propriétés thermoélectriques. Pour un film électrodéposé, le coefficient Seebeck est passé d'une valeur de $-55 \mu\text{V/K}$ (type n) à une valeur de $155 \mu\text{V/K}$ (type p) après un recuit à 473 K pendant une heure. La résistivité, quant à elle, est passée de $6378 \mu\Omega\cdot\text{m}$ avant recuit à $1128 \mu\Omega\cdot\text{m}$ après recuit. Le contrôle de la morphologie des entités électrodéposées par le biais du potentiel de dépôt appliqué a été mis en évidence par Huang et al. en 2006 [82]. En synthétisant des composés de type $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, un aspect dendritique a été noté pour de plus forts potentiels de dépôt. En 2007, les travaux de Tittes et Plieth [83] ont mis en évidence la nécessité de travailler sous conditions potentiostatiques pour l'obtention de composés ternaires à partir d'une solution alcaline. En 2009 et 2010, Li et Wang [84] [85] [86] montrent qu'il est possible d'électrodéposer des couches avec différents acides (HCl , HNO_3) et Richoux et al. [87] présentent l'intérêt de l'électrodéposition pulsée sur la morphologie, la structure et les propriétés de films. L'ensemble de ces constatations sont applicables aussi sur les composés ternaires de Bi-Te-Se.

Concernant les résultats obtenus sur des nanofils de composition ternaire, nous présentons dans ce qui va suivre un aperçu des résultats les plus remarquables.

En 2003, Martin-Gonzalez et al. [88] ont étudié la composition et la structure des composés ternaires de type p. Des nanofils de 200 nm et 40 nm de diamètre présentent respectivement une

composition de $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_{2,9}$ et $\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_{2,8}$. Yoo et al. et Xiao et al. en 2007 [89] [90] ont développé une technique de fabrication permettant la réalisation de nanofils avec des potentiels de dépôt compris entre -20 et -100 mV dans des membranes commerciales en polycarbonate et obtiennent des compositions de $\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_3$ avec une forte orientation selon le plan (015) et après eux, Sima et al. [91] obtiennent des tubes de composition de $\text{Bi}_{0,3}\text{Sb}_{1,1}\text{Te}_{3,6}$. Des résultats similaires ont été obtenus par Li et al. en 2009 [92] dans des membranes poreuses de kapton avec une orientation suivant les plans (110). Mannam et Davis [93] ont obtenu des nanofils de $\text{Bi}_2\text{Sb}_{0,6}\text{Te}_3$ riches en bismuth avec un coefficient Seebeck négatif élevé de $-630 \mu\text{V/K}$ à 300 K.

Le nombre de publications présentant l'élaboration de nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ est encore plus limité en comparaison avec les travaux sur les nanofils de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Les travaux de Martin-Gonzalez et al. en 2003 présentent l'électrodéposition de nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ à 0V. Les nanofils sont polycristallins et texturés selon les plans (110), parallèlement au substrat [94]. En 2010, les travaux de Li et al. présentent la réalisation de nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ d'un diamètre de 14 nm et de 20 μm de longueur élaborés dans une membrane d'alumine [95]. Récemment, en 2013 Bäßler et al. [96] ont élaboré des nanofils ayant des facteurs de puissances supérieurs à ceux des couches minces élaborés par la même équipe auparavant. Ils rapportent que pour des nanofils de type n de stœchiométrie $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$, $S^2\sigma = 1500 \mu\text{W.K}^{-2}.\text{m}^{-1}$ à 300K et pour des nanofils de type p de stœchiométrie $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$, $S^2\sigma = 1550 \mu\text{W.K}^{-2}.\text{m}^{-1}$. En 2014, Tan et al. [97] obtiennent un ZT de 1.01 à 300K sur un réseau de nanofils $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$.

La complexité de caractérisation expérimentale des nanofils thermoélectriques (manipulation délicate des nanofils, résistances de contact métal / nanofil...) contribue énormément au nombre limité de travaux rapportant des valeurs de ZT. En effet, deux types de caractérisations sont employés : soit sur des ensembles de nanofils emprisonnés dans la matrice de croissance, soit sur des nanofils isolés après libération de la matrice. Mais ces dernières années des avancées importantes ont contribué à réduire ces contraintes en développant des techniques et des dispositifs de mesure adaptés à ce type de nanostructure. Nous pouvons citer le travail de Munoz Rojo et al. [98] qui constitue une bonne référence pour l'ensemble de ces avancées.

V. La génération de l'électricité par thermoélectricité

Les générateurs thermoélectriques (noté TEG par la suite) ont été principalement employés dans des applications de refroidissement et de chauffage. Ainsi la génération d'électricité par récupération thermoélectrique a connu une part de marché très limitée. C'est seulement depuis quelques années que ce type de source d'énergie a vu un regain d'intérêt poussé par des motivations environnementales ou d'efficacité énergétique. En fait comme les dispositifs électroniques consomment moins, l'efficacité de la conversion n'est plus le facteur 1. Ces nouvelles applications sont très variées et les marchés des dispositifs thermoélectriques vont des applications industrielles de réseaux de capteurs, aux applications dans le secteur spatial, automobile ou encore l'électronique portable.

Toutefois, le niveau de maturité de cette technologie est encore assez limité dans l'ensemble de ces secteurs et notamment dans le domaine de l'électronique portable. Les développeurs de ce type de dispositifs commencent tout juste à mettre en service leurs prototypes. À ce jour, la majorité des dispositifs thermoélectriques développés est toujours à base d'alliages de tellure de bismuth que l'on retrouve surtout sous forme massive. Dans notre étude sur les TEG autonomes sur corps humain, nous nous sommes orientés vers les microgénérateurs thermoélectriques (noté μ TEG par la suite) flexibles à base de nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$.

Dans un premier temps, nous allons présenter une brève vue d'ensemble des différents TEG et leurs secteurs d'application. Par la suite, nous nous intéresserons aux μ TEG opérant à température ambiante, les dernières avancées et les voies de recherche.

V.1 La collaboration avec STMicroelectronics

STMicroelectronics a initié depuis plusieurs années des axes de recherche et développement pour des applications utilisant des sources d'énergie intégrées. Cette approche est déployée sur différents types de produits et technologies, et partagée entre les différents sites de recherche et développement de ST en Europe. Le but est de fournir des systèmes autonomes complets comprenant des éléments de récupération et gestion d'énergie, une batterie fine, un microcontrôleur, des capteurs et une communication RF sans fil.

En effet, dans les différents sites de ST basés en France, on retrouve les technologies CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) pour les microcontrôleurs ultra-basse consommation, les puces de gestion d'énergie et les batteries en films minces ainsi que le développement des générateurs thermoélectriques par des collaborations externes. ST Castelletto et ST Catania basés en Italie

conçoivent les puces de gestion d'énergie collectée par différentes sources (solaire, RF ou thermique). Ainsi l'utilisation de TEG dans des systèmes autonomes est déjà en cours d'étude à ST, notamment en partenariat avec des sociétés développant des thermogénérateurs. Récemment, les travaux se sont focalisés sur les μ TEG sur supports souples pour les applications de réseaux personnels comme il a présenté dans l'introduction générale de ce mémoire.

Ainsi ce travail se situe dans la feuille de route de STMicroelectronics pour le développement de TEG opérant à température ambiante. Il représente toute l'approche d'étude et conception d'un premier démonstrateur intégré sur support souple pour systèmes autonomes de basse consommation (une centaine de microwatts). Il permet ainsi de valider le concept sur une application personnelle de type capteur biologique ou physique embarquée sur un bracelet de montre par exemple (voir Figure 12).

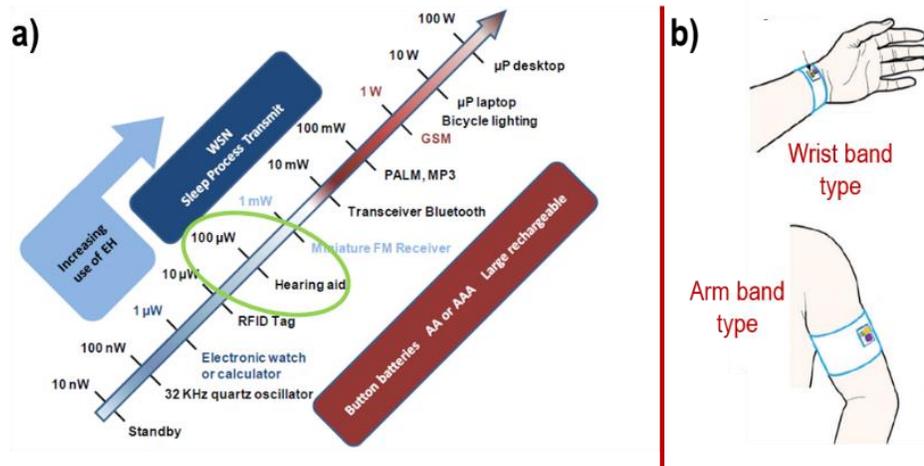


Figure 12. (a) Classification de l'électronique portable en fonction de sa consommation en watts [99] (b) Exemples de zones d'application du récupérateur thermique au niveau du corps humain d'application [100].

V.2 Présentation et domaines d'application des thermogénérateurs

Un convertisseur thermoélectrique est un générateur d'électricité compétitif grâce à son exploitation des pertes thermiques des autres convertisseurs. En effet, tout système de conversion d'énergie possède un rendement inférieur à 100% et donc admet des pertes généralement thermiques. Ainsi les domaines où les TEG sont exploitables sont ceux où il existe des pertes thermiques importantes ou pas selon le besoin en puissance.

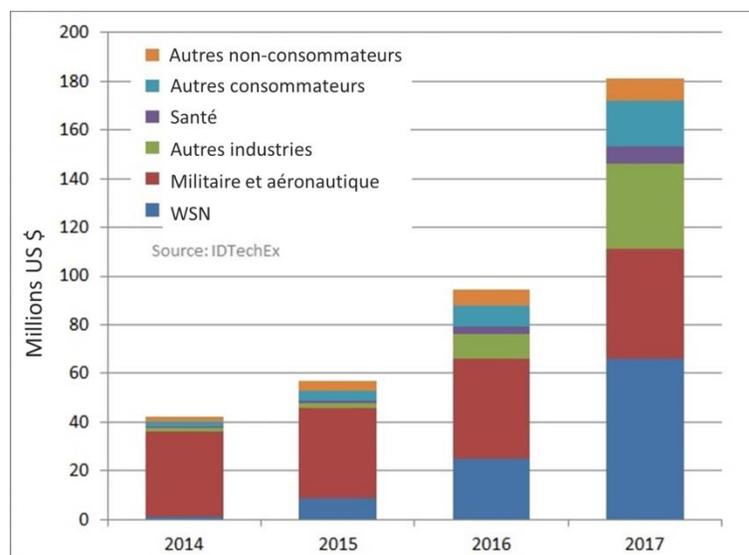


Figure 13. Prévisions (2014 – 2017) du marché des générateurs thermoélectriques dans différents secteurs [101].

La Figure 13 montre les prévisions du marché des générateurs thermoélectriques à récupération de chaleur dans différents secteurs établies par IDTechEx en 2014. Nous remarquons que c'est un marché en pleine expansion. La part la plus importante actuellement concerne l'aéronautique et l'armée. En deuxième position on trouve le secteur des réseaux de capteurs sans fils WSN (wireless sensors network). Comme acteurs dans ce secteur des capteurs thermoélectriques, nous citerons entre autre Micropelt® (TE-Power NODE et TE-CORE), Perpetua, EverGen PowerStrap, WiTemp, Nextreme.

Le secteur automobile connaît aussi une importante expansion, où la compétition vers des voitures toujours plus propres est très dynamique et très encouragée par les gouvernements. En accord avec ce que nous avons présenté dans l'introduction générale, depuis 2009, l'Union Européenne a instauré des normes contraignantes pour les voitures neuves avec des émissions à hauteur de 130 g de CO₂ (5,2 l/100km) par km à partir de 2015 et 95 g de CO₂/km (3,7l/100km) dès 2020 (régulation No 443/ 2009). Au-delà de ces seuils, les fabricants de voiture doivent payer des amendes. Ceci prouve l'intérêt de développer ce type de récupérateurs d'énergie thermique au niveau de la ligne d'échappement. Des prototypes existent depuis plusieurs années sur des véhicules de séries (BMW, Ford, Volkswagen en coll. avec la NASA) et permettent de compléter la production de l'alternateur. Les résultats sont prometteurs et permettent d'envisager une production à plus grande échelle dans un futur proche.

D'autres secteurs sont en voie de développement ces dernières années : l'habitat, la santé, la microélectronique et les objets nomades (Seiko Thermic, Powerpot, Biolite, Orange Power Wellies, etc...). Ce sont ces deux derniers secteurs qui nous intéressent. Comme nous l'avons évoqué plus haut, notre projet vise à développer un prototype de μ TEG sur substrat souple dont l'apport de chaleur sera assuré par le corps humain et qui servira de source d'énergie pour des systèmes électroniques autonomes et intégrés. La Figure 14 illustre quelques systèmes intégrant un générateur thermoélectrique pour des applications diverses.

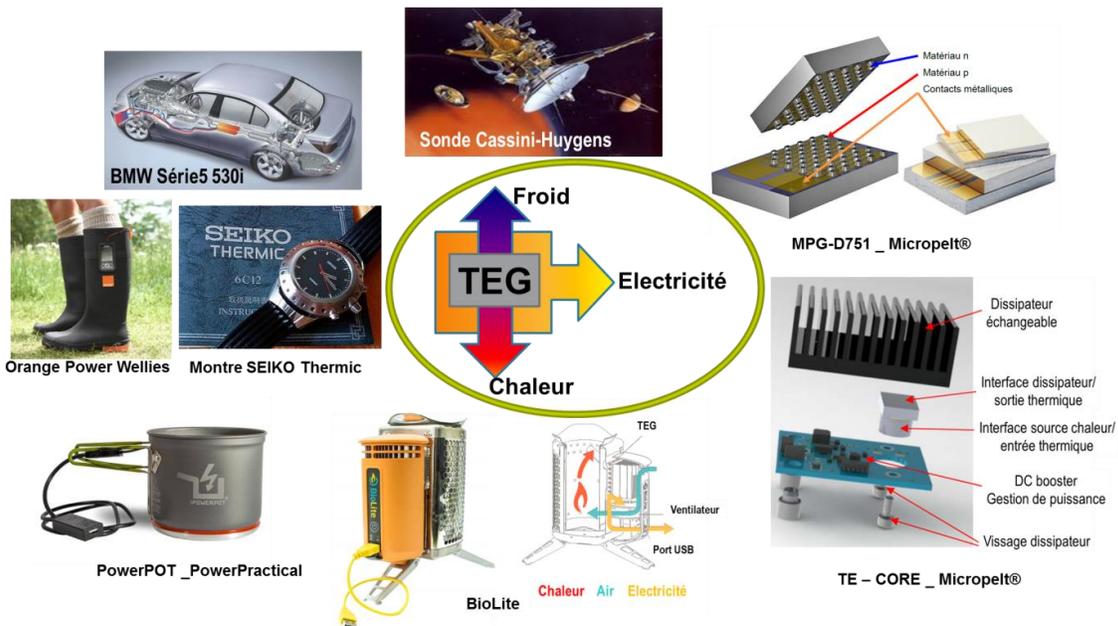


Figure 14. Un aperçu de quelques systèmes, dans divers secteurs, intégrant des générateurs thermoélectriques.

V.3 Les microgénérateurs thermoélectriques : état de l'art

L'intérêt des microgénérateurs thermoélectriques réside dans la réduction de taille qui permet leur intégration dans des petits systèmes. En effet, quand on parle de μ TEG, les puissances délivrées sont de l'ordre d'une centaine de μ W. Ainsi le gradient thermique nécessaire peut ne pas dépasser une dizaine de degrés ce qui permet d'élargir le marché des TEG en visant des applications à faible consommation comme les systèmes microélectroniques autonomes de basse consommation.

Bien qu'il y ait eu de nets progrès en manipulant de nouvelles formulations et en nano-structurant les composés existants, peu de travaux ont été entrepris sur la fabrication de dispositifs permettant la

micro-génération ou le micro-refroidissement thermoélectrique. Initialement intégrés dans les montres (Thermatron de Bulova en 1980, Seiko Thermic en 1998), les μ TEG sont de plus en plus sollicités pour d'autres types d'applications.

Les μ TEG peuvent être classés en fonction de leur géométrie (perpendiculaire ou planaire) par rapport au flux de chaleur, par le matériau thermoélectrique utilisé (nature et forme) ou par la température de fonctionnement). Nous avons opté pour un classement en fonction de la forme sous laquelle est décliné le matériau thermoélectrique, à savoir le tellure de bismuth et ses alliages.

V.3.1 Les microgénérateurs thermoélectriques à base de massif, massif nanostructuré, et de couches minces

La miniaturisation de la thermoélectricité est symbolisée par les dispositifs Micropelt®. Le tellure de bismuth est le matériau le plus intégré dans des dispositifs thermoélectriques miniaturisés grâce à ses performances à température ambiante.

L'idée de Micropelt® est d'élaborer par pulvérisation cathodique les matériaux à base de Bi_2Te_3 de type n et de type p d'une épaisseur chacun de $25\mu\text{m}$, séparément sur deux substrats de silicium. Les puces des deux types sont ensuite découpées et collées pour avoir les jonctions n-p (cas du MPG-D751 dans la Figure 14). Ainsi une tension d'environ 1.5 V et une puissance de 1 mW sont obtenues pour un gradient thermique de 15 K avec 450 jonctions [102]. Tenant compte des épaisseurs des puces de type n et p (plusieurs micromètres), ce dispositif est classé dans le domaine des massifs avec une géométrie perpendiculaire.

Toujours dans le domaine des massifs en géométrie perpendiculaire, on retrouve le JPL (Jet Propulsion Laboratory) en Californie qui a développé un TEG à base de 63 jonctions $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$. Les motifs ont une épaisseur de $20\mu\text{m}$ et les dimensions du dispositif sont autour de 3mm^2 et il peut fournir une puissance de $1\mu\text{W}$ pour un gradient thermique de 1,25K [103].

En 2012, Delaizir et al. [104] présentent une nouvelle technique d'élaboration de prototypes de μ TEG sur substrat souple à base de nanopoudres de Bi_2Te_3 de type n et p. Le film de kapton d'une épaisseur de 1 mm comporte au préalable des pores de $500\mu\text{m}$ de diamètres. Ces pores sont ensuite remplis par les deux matériaux thermoélectriques par frittage flash (SPS) sous vide (Figure 15.a). Ce μ TEG avec 17 jonctions n-p, permet de délivrer une puissance de l'ordre de 48 nW pour un gradient thermique de 14.3 K.

Plus récemment, en 2013, Lee et ses collaborateurs [105] ont développé un TEG hybride flexible pour la récupération de l'énergie thermique et mécanique simultanément (Figure 15.b). Concernant le compartiment thermoélectrique, les matériaux n et p ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ et $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ en massif nanostructuré) sont sous la forme de parallélépipèdes rectangles de dimensions 2mm (longueur) \times 2mm (Largeur) \times 1mm (hauteur) chacun. Les six jonctions n-p sont connectées électriquement en série et thermiquement en parallèle entre deux substrats d'Al de 100 μm d'épaisseur. Avec ce TEG, indépendamment du compartiment mécanique le courant généré est de l'ordre de 5 μA pour une tension de l'ordre de 0.4 mV avec un gradient thermique de 3 K.

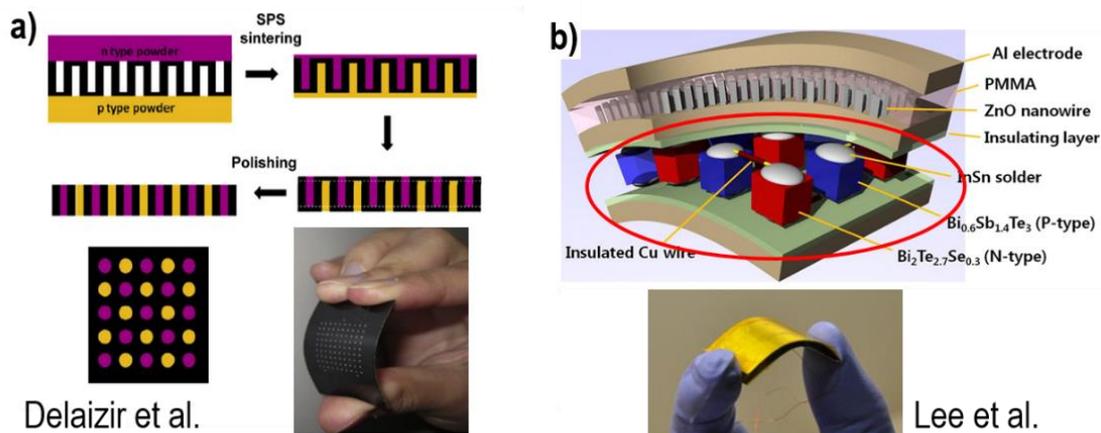


Figure 15. Démonstrateurs de μTEG souple à base de massif : (a) de Delaizir et al. avec un aperçu des étapes de fabrication [104]. (b) de Lee et al.

Dans le souci de réduire encore la taille des dispositifs thermoélectriques, des μTEG à base de couches minces sont aussi en développement. En 2000, I.H. Kim [106] présente un μTEG planaire réalisé avec des couches de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (Figure 16.a). Quinze jonctions n-p sont déposées sur un substrat de verre. La mise en série ou parallèle de vingt substrats permet d'obtenir des générations de courant allant de 1 $\mu\text{A}/\text{K}$ et 0,1mA/K pour une tension allant de 100mV/K et 5mV/K.

Cette architecture, avec les mêmes matériaux mais en couches minces, fut adoptée en 2007 par Takashiri et al. [107] mais avec sept jonctions n-p. Une tension de sortie maximale de 83,3 mV, pour une différence de température de 30 K, générant 0,21 μW a été mesurée pour un module recuit à 523K. Plus tard en 2012, Wang et al. [108] présentent un dispositif similaire constitué des mêmes matériaux n et p (Figure 16.b). Les dimensions d'une jambe sont 3.6 mm \times 0.4 mm \times 50 μm (l x L x h). En assemblant 160

jonctions, les dimensions du μ TEG sont 4 mmx 25 mmx 1 mm (l x L x h) et la puissance délivrée est de l'ordre 77 μ W pour un gradient thermique de 20 K. de plus, avec un volume totale de 0.1 cm³, ce μ TEG est facilement intégrable dans les systèmes.

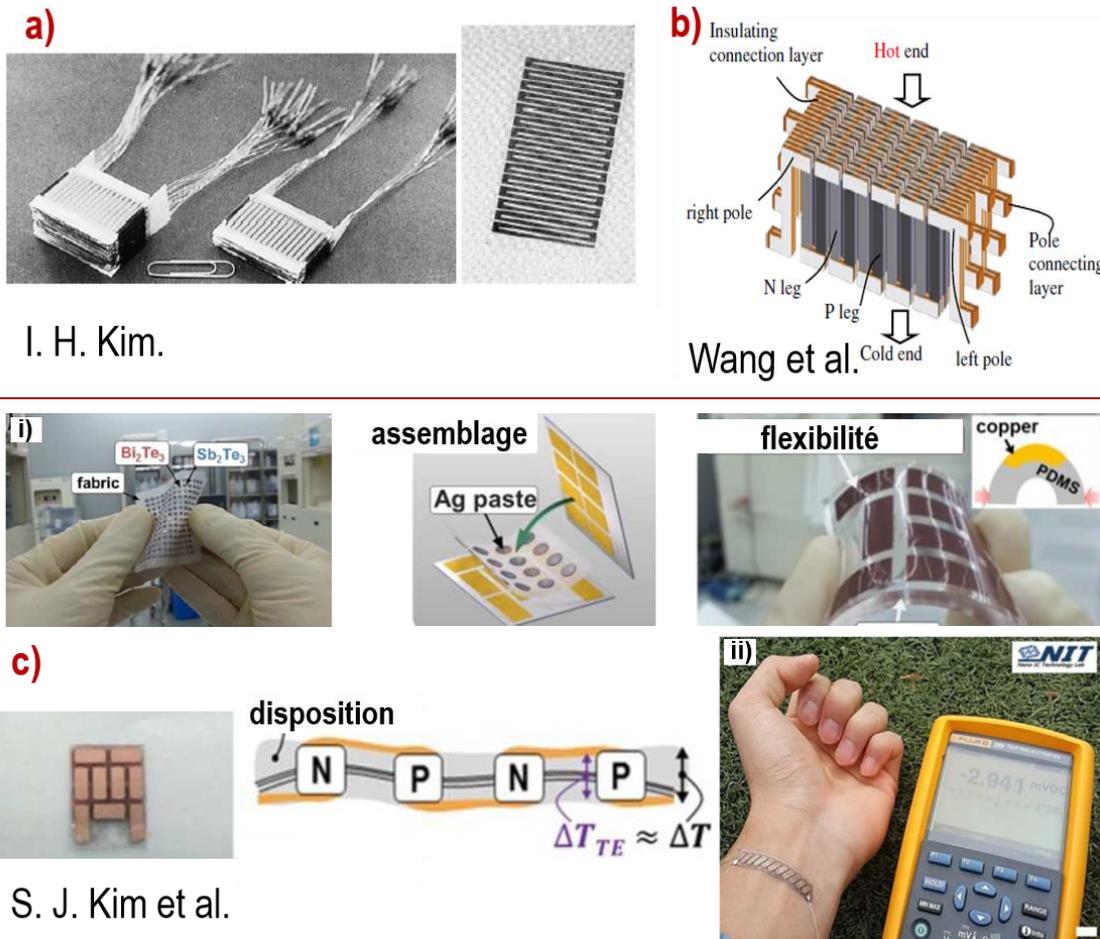


Figure 16. Démonstrateur de μ TEG à base de couches minces (a) μ TEG de Kim [106]. (b) μ TEG de Wang [108]. (c) μ TEG flexible de Kim et al. [109].

Récemment, en 2014, S. J. Kim et al. [109] proposent une idée innovante pour l'élaboration et l'assemblage d'un prototype de μ TEG flexible et de faible dimensions. Les matériaux thermoélectriques sont des couches minces de Bi_2Te_3 pour le type n et de Sb_2Te_3 pour le type p. Ces derniers sont intégrés, sous forme de plots de 1.5 mm de diamètre, dans une fibre de verre par sérigraphie à partir des précurseurs de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 . L'ensemble, d'une épaisseur totale de 500 μ m, est recuit à 530 °C. Après assemblage avec les contacts en Cu et Ni et un enrobage au PDMS, les dimensions du μ TEG sont 15 mm

× 20 mm × 0.5 mm (l × L × h) comme le montre la Figure 16.c.i. Ce μ TEG avec seulement 8 jonctions n-p et un gradient thermique de 50 K délivre une puissance estimée à 11 mW pour une tension de 90 mV.

Cette même équipe a étudié la faisabilité de ce module flexible pour des applications médicales sur corps humain. Ils ont assemblé les mêmes matériaux mais en configuration de mini-bandage avec 11 jonctions n-p comme le montre la Figure 16.c.ii. Tenant compte de la température du corps humain de 37 °C, et une température de l'air de 15 °C, ce dispositif permet de fournir une puissance de 3 μ W pour une tension de 2.9 mV.

V.3.2 Les microgénérateurs thermoélectriques à base de nanofils

Toujours dans la perspective de réduire les dimensions des TEG sans altérer leurs performances de conversion, les premiers prototypes de μ TEG à base de nanofils sont récemment apparus. Leur développement est lié au développement des matériaux thermoélectriques unidimensionnels. En effet, parmi les premiers travaux rapportés sont ceux de Wang et al. [76] (Figure 17.a) et Lim et al. [110] (Figure 17.b) en 2005. Ils présentent des architectures perpendiculaires de nanofils de type n et p électrodéposés dans la même matrice de croissance (membrane d'alumine nanoporeuse) et connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Wang et al. présentent des nanofils à base de Bi_2Te_3 pour le type n et p avec des diamètres de 50 nm. Ils proposent un modèle de réalisation des jonctions et de l'assemblage final à l'aide des techniques de lithographie (Figure 17.a).

L'équipe de Lim présente des nanofils de Bi_2Te_3 pour le type n et de BiSbTe pour le type p avec des diamètres de 43 et 200 nm. Son équipe propose un modèle différent pour la réalisation des jonctions, en connectant les têtes et pieds des fils avec un dépôt de nickel qui devrait maintenir les nanofils après la dissolution de la matrice d'alumine (Figure 17.b).

C'est dans cette optique que nos travaux sur un prototype de μ TEG ont été menés. Si les nanofils occupent les pores sur toute leur longueur, alors ceux-ci peuvent être électriquement contactés à leurs extrémités par un matériau conducteur dans la configuration souhaitée. En connectant des zones de type p et de type n, il est possible de réaliser un module dont les multiples jambes sont déjà isolées de l'environnement extérieur par la matrice d'alumine. Au vu de l'épaisseur des membranes nanoporeuses (50 à 100 μm), cette approche est tout à fait envisageable pour la conception de systèmes miniaturisés.

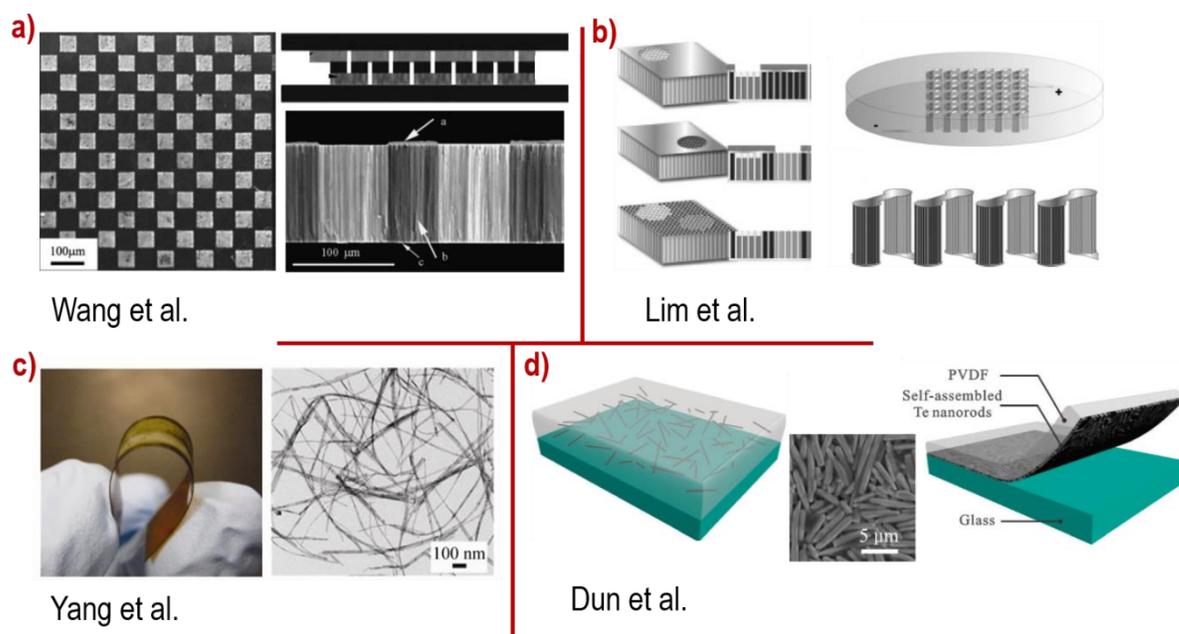


Figure 17. Configurations d'assemblage de μ TEG à base de nanofils de Bi_2Te_3 et BiSbTe (a) Wang et al. [76]. (b) Lim et al. [110] (c) Démonstrateur à base de nanofils de tellure, de Yang et al. [111] (d) Démonstrateur à base de nanotiges de tellure, de Dun et al. [112]

Les travaux de Yang et al. en 2012 [111] (Figure 17.c) et de Dun et al. (Figure 17.d) en 2014 [112] rapportent des essais d'assemblages sur substrat flexible d'un film comportant des nanofils ou des nanotiges de tellure. L'équipe de Yang présente un μ TEG composé de nanofils de Te de 12 nm de diamètre et d'un polymère conducteur, le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) avec un ratio massique de 3 :1, l'ensemble est étalé sur du kapton et enrobé au PDMS. Avec cette configuration, ce μ TEG composé d'une jonction p-p et avec un gradient thermique de 55 K, permet d'obtenir des générations de courant de 320 nA pour des tensions de 38 mV.

Dans le même esprit, l'équipe de Dun a élaboré un prototype à base de nanotiges de tellure de 600-800 nm de diamètre et du polyvinylidène fluorure (PVDF) pour l'enrobage et la flexibilité avec un ratio massique de 2 :1. Les applications étant l'électronique portable, des essais ont été réalisés avec l'énergie thermique fournie par un doigt, la tension mesurée au contact est de 1 mV pour un gradient thermique estimé de 4 K. Ils estiment par la suite une puissance délivrée de l'ordre du mW.

Les autres avancées sur le développement de μ TEG, qui sont considérées assez concluantes, ont été réalisées principalement sur des nanofils de silicium [113] [114] [115] [116] [117] [118].

VI. Conclusion

Ce chapitre a présenté la thermoélectricité sous plusieurs angles. Tout d'abord, nous avons présenté les différentes notions telles que les effets thermoélectriques et les grandeurs physiques principales. Ensuite les matériaux thermoélectriques ont été classés selon leur nature et leur performance thermoélectrique et les principales voies de recherche telle que la nanostructuration ont été rapportées. Nous nous sommes focalisés sur le tellure de bismuth car c'est le matériau de choix pour les applications visées à des températures proches de l'ambiante. Sa cristallographie et l'état de l'art de ce matériau sous ces formes (3D, 2D, 1D) ont été présentés. Le choix des nanofils a été justifié par la littérature qui laisse présager qu'une augmentation du facteur de mérite permettant un accroissement important des performances thermoélectriques est attendue dans les systèmes unidimensionnels. Finalement l'état de l'art des dispositifs thermoélectriques et notamment les microgénérateurs thermoélectriques a été présenté avec un aperçu de la place de cette technologie dans le marché et son niveau de compétitivité. Nous avons remarqué que les travaux sur les microgénérateurs thermoélectriques à base de nanofils sont peu nombreux. Les prototypes retrouvés dans la littérature sont principalement à base de massif ou de couches minces.

Les chapitres qui vont suivre concernent en premier lieu nos travaux sur l'élaboration, l'optimisation et les caractérisations physico-chimiques et thermoélectriques des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la réduction de la résistance de contact métal / thermoélectrique et à la réalisation des premières jonctions n-p à base des nanofils thermoélectriques et leurs caractérisations électriques et thermiques.

VII. Bibliographie

- [1] Kireev, La Physique des Semiconducteurs, Moscou, 1975.
- [2] W. Thomson., *Mathematical and Physical Papers*, vol. 1, p. 232, 1882.
- [3] D. M. Rowe and C. M. Bhandari, *Modern Thermoelectrics*, London: Holt, 1983.
- [4] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.
- [5] H. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Materials Science. Springer, 2009.
- [6] L. W. Whithlow and T. Hirano, *J. Appl. Phys.*, vol. 78(9), p. 5460, 1995.
- [7] K. Lee, A. S. Alexandrov and W. Y. Liang, *Eur. Phys. J. B.*, vol. 39(4), p. 459, 2004.
- [8] J. R. Drabble et H. J. Goldsmid, *Thermal Conduction in Semiconductors*, N. Y: Pergamon Press, 1961.
- [9] D. P. Spitzer, *J. Phys. Chem. Solids.*, vol. 31, p. 19, 1970.
- [10] A. Slack, "SM 87 Phys. Adv.," *Research and applications*, N. Y., Academic Press, 1979.
- [11] A. Ioffe, S. Airepetyants, A. Ioffe, N. Kolomoets, L. Stil'bans et D. A. Nauk, *Dokl.Akad.Nauk. SSSR*, vol. 106, p. 981, 1956.
- [12] B. Lenoir, *Introduction à la thermoélectricité*, Carcan-Maubuisson.: Ecole thématique de thermoélectricité, 2008.
- [13] E. Koukharenko, N. Frety, V. G. Shepelevich et J. C. Tedenac, *J. Alloys Compd.*, vol. 299, p. 254, 2000.
- [14] A. Ioffe, *Semiconductors Thermoelements and Thermoelectrics Colling*, London: Info Search, 1957.
- [15] B. Lenoir, J. P. Michenaud et A. Dauscher, «Introduction à la conversion d'énergie par effets thermoélectriques», *Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : théorie, matériaux et applications*, B. L. e. C. S. S. Hébert, Éd., 2009, p. 3.
- [16] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell et D. T. Morelli, *Nature Nanotechnology*, vol. 8(7), p. 471, 2013.
- [17] W. Liu, X. Yan, G. Chen et Z. Ren, *Nano Energy*, vol. 1, p. 42, 2012.
- [18] H. Muta, T. Kanemitsu, K. Kuroasaki et S. Yamanaka, *Material Transactions*, vol. 47 (6), p. 1453, 2006.
- [19] C. Uher, «Skutterudites: promising power conversion thermoelectrics.», *The 22nd International Conference on Thermoelectrics ICT Symposium Proceedings*, La Grande Motte, France, 2003.
- [20] J. J. Yong et al, *Journal of Korean Physical Society*, vol. 57 (4), p. 773, 2010.
- [21] X. Hou, Y. Zhou, L. Wang, W. Zhang, W. Zhang et L. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 482, p. 544, 2009.
- [22] N. P. Blake, S. Latturmer, J. D. Bryan, G. D. Stucky et H. Metiu, *J. Chem. Phys.*, vol. 115, p. 8060, 2001.

- [23] R. Funahashi et al, *J. Appl. Phys.*, vol. 39, p. 1127, 2000.
- [24] L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 12727, 1993.
- [25] L. Hicks et M. Dresselhaus, *Physical Review B*, vol. 47, p. 16631, 1993.
- [26] M. Dresselhaus, Y.-M. Lin, T. Koga, S. B. Cronin, O. Rabin, M. R. Black et G. Dresselhaus, « Low dimensional thermoelectricity », *Tritt T. Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric. Materials Research.*, vol. 71, San Diego, Academic Press, 2001, p. 121.
- [27] M. S. Dresselhaus et J. P. Heremans, «Recent developments in low-dimensional thermoelectric materials,» *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, Boca Raton, FL, D. M. Rowe, CRC Press, 2006, p. 39.
- [28] S. Farhangfar, *Journal of applied physics*, vol. 44, p. 125403, 2011.
- [29] M. Dresselhaus, Y. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. S. Filho, M. Pimenta, R. Saito, G. Samsonidze et G. Dresselhaus, *Materials Science and Engineering*, vol. C 23, p. 129, 2003.
- [30] Y. Lin, X. Sun et M. Dresselhaus, *Phys.Rev. B.*, vol. 62, p. 4610, 2000.
- [31] M. Martín-González, O. Caballero-Calero et P. Díaz-Chao, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 24, p. 288, 2013.
- [32] G. Chen, «Phonon heat conduction in superlattices and nanostructures,» *Tritt T. Semimetals and semiconductors: Recent trends in thermoelectric materials research III*, vol. 71, San Diego, Academic Press, 2001, p. 203.
- [33] B. Yang et G. Chen, *Phys. Rev. B.*, vol. 67, p. 195311, 2003.
- [34] A. Balandin et K. L. Wang, *Journal of Applied Physics*, vol. 84, p. 6149, 1998.
- [35] M. P. Singh et C. M. Bhandari, *Solid State Communications*, vol. 127, p. 649, 2003.
- [36] Y. A. Boikov, B. M. Goltsman et V. A. Kutasov, *Soviet Physics Solid State*, vol. 20, p. 3002, 1978.
- [37] T. Yao, *Appl. Phys. Lett*, vol. 51, p. 1798, 1987.
- [38] J. Nurnus, H. Böttner, H. Beyer et A. Lambrecht, «Epitaxial bismuth telluride layers grown on (111) barium fluoride substrates suitable for MQW-growth,» *The 18th International Conference on Thermoelectrics.*, Baltimore, ND, 1999.
- [39] T. Borca-Tasciuc et al, *Microscale Thermophys. Eng.*, vol. 5, p. 225, 2001.
- [40] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik et N. El-Masry, *Journal of Crystal Growth*, vol. 170, pp. 817, 1997.
- [41] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts et B. O'Quinn, Thin film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, London, Royaume-Uni: Nature Publishing Group, 2001.
- [42] D. Y. Li, Y. Wu, R. Fan, P. D. Yang et A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 3186, 2003.

- [43] A. Hochbaum, R. Chen, R. Delgado, W. Liang, E. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar et P. Yang, *Nature*, vol. 451, p. 163, 2008.
- [44] A. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. Yu, W. Goddard et J. Heath, *Nature*, vol. 451, p. 168, 2008.
- [45] W. Yim et F. Rosi, *Solid State Electron*, vol. 15, p. 1121, 1972.
- [46] J. Drabble et C. Goodmann, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 5, p. 142, 1958.
- [47] J. Jenkins, J. Rayne et R. Ure, *Phys. Rew.*, vol. B5, p. 3171, 1972.
- [48] «X-Ray Powder Data», *International Centre for Diffraction Data*, p. 15, 1995.
- [49] F. A. Kröger, *J. Phys. Chem. Solids.*, vol. 29, p. 889, 1968.
- [50] T. Thonhauser, G. Jeon et G. Mahan, *Phys. Rev.*, vol. B68, p. 205, 2003.
- [51] W. Pearson, *A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, New York: Pergamon Press, 1958.
- [52] H. J. Goldsmid et R. W. Douglas, *British Journal of applied physics*, vol. 5, p. 386, 1954.
- [53] A. Panson, «Electrolytic Preparation of Tellurides», *Inorg. Chem.*, vol. 3, p. 940, 1964.
- [54] Y. Miyazaki et T. Kajitani, *J. Crystal Growth*, vol. 229, p. 542, 2001.
- [55] M. Takahashi, Y. Oda, T. Ogino et S. Furuta, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, p. 2550, 1993.
- [56] M. Takahashi, Y. Katou, K. Nagata et S. Furuta, *Thin Solid Films*, vol. 240, p. 70, 1994.
- [57] P. Magri, C. Boulanger et J. Lecuire, *J. Mater. Chem.*, vol. 6, p. 773, 1996.
- [58] P. Magri, C. Boulanger et J. Lecuire, «Electrodeposition of Bi₂Te₃ Films», *The 13th International Conference on Thermoelectrics. ICT Symposium Proceedings.*, Kansas City, 1994.
- [59] J. Fleurial et al, *Mater. Res. Soc.*, vol. 545, p. 493, 1999.
- [60] J. Fleurial, «Miniaturized Radioisotope Solid State Power Sources», *Space Technology and Applications International Forum Proceedings*, Albuquerque, New Mexico, 2000.
- [61] J. Fleurial, G. Snyder, J. Herman, M. Smart, P. Shakkottai, P. Giauque et M. Nicolet, «Miniaturized Thermoelectric Power Sources», *34th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Vancouver, 1999.
- [62] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Stein et J. Lecuire, *J. Crystal Growth*, vol. 277, p. 274, 2005.
- [63] A. V. Ioffe, *Doklady Akademie nauk SSSR*, vol. 106, p. 981, 1956.
- [64] A. V. Ioffe et A. Ioffe, *Soviet Physics-Solid State*, vol. 2(5), p. 719, 1960.
- [65] S. Airapetyants, B. Efimova, T. Stavitskaya, L. Stil'bans et L. Sysoeva, *Zh. Tekh. Fiz.*, vol. 27, p. 2167, 1957.

- [66] H. Goldsmid, *J. Appl. Phys.*, vol. 32, p. 2198, 1961.
- [67] F. Rosi, B. Abeles et R. Jensen, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 10, p. 191, 1959.
- [68] G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid, "Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments," *Materials Science*, vol. 45, Berlin, Springer-Verlag, 2001, p. 122.
- [69] C. Champness, W. Muir et P. Chiang, *Can. J. Phys.*, vol. 45, p. 3611, 1967.
- [70] A. Wolfsteller, N. Geyer, T.-K. Nguyen-Duc, P. D. Kanungo, N. Zakharov, M. Reiche, W. Erfurth, H. Blumtritt, S. Kalem, P. Werner et U. Gisele, *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 2555, 2010.
- [71] H. Wendt et G. Kreysa, *Génie électrochimie. Principe et procédés.T1*, Paris: Dunod, 2001.
- [72] G. Possin, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 41, p. 772, 1970.
- [73] W. Williams et N. Giordano, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 55, p. 410, 1984.
- [74] Z. Zhang, J. Ying et M. Dresselhaus, *Journal of Materials Research*, vol. 13, p. 1745, 1998.
- [75] P. Jones, T. Huber, J. Melngailis, J. Barry, M. Ervin, T. Zheleva, A. Nikolaeva, L. Konopko et M. Graf, «Electrical contact resistance of bismuth telluride nanowires,» *IEEE*, New York, 2006.
- [76] W. Wang, F. Jia, Q. Huang et J. Zhang, *Microelectronic Engineering*, vol. 77, p. 223, 2005.
- [77] S. A. Sapp, B. B. Lakshmi et C. R. Martin, *Adv. Mater.*, vol. 11, p. 402, 1999.
- [78] W. Wang, Q. Huang, F. Jia et J. Zhu, *J. Appl. Phys.*, vol. 96, p. 615, 2004.
- [79] R. Mannam, M. Agarwal, A. Roy, V. Singh, K. Varahramyan et D. Davis, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, p. B871, 2009.
- [80] C. Frantz, N. Stein, L. Gravier, S. Granville et C. Boulanger, *J. Electr. Mat.*, vol. 39, p. 2043, 2010.
- [81] D. D. Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger et J. Lecuire, *Thin Solid Films*, vol. 483, p. 44, 2005.
- [82] Q. Huang, W. Wang, F. Jia et Z. Zhang, *J. Univ. Sci. Tech. Beijing.*, vol. 13, p. 277, 2006.
- [83] K. Tittes et W. Plieth, *J. Solid State Electrochem.*, vol. 11, p. 155, 2007.
- [84] F. Li, Q.-H. Huang et W. Wang, *Electrochimica Acta*, vol. 54, p. 3745, 2009.
- [85] F. Li et W. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, p. 4225, 2009.
- [86] F. Li et W. Wang, *Electrochimica Acta*, vol. 55, p. 5000, 2010.
- [87] V. Richoux, S. Diliberto et C. Boulanger, *J. Elec. Mat.*, vol. 39, p. 1914, 2010.
- [88] M. Martin-Gonzalez, A. Prieto, R. Gronsky, T. Sands et A. Stacy, *Adv. Mater.*, vol. 15, p. 1003, 2003.
- [89] F. Xiao, B. Yoo, K.-H. Lee et N. V. Myung, *Nanotechnology*, vol. 18(33), p. 335203, 2007.
- [90] B. Yoo, F. Xiao, K. Bozhilov, J. Herman, M. Ryan et N. Myung, *Adv. Mater.*, vol. 19, p. 296, 2007.

- [91] M. Sima et E. Vasile, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 13, p. 1597, 2011.
- [92] X. Li, E. Koukharenko, I. Nandhakumar, J. Tudor, S. Beeby et N. White, *Phys.Chem.Chem.Phys*, vol. 11, p. 3584, 2009.
- [93] R. Mannam et D. Davis, *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 13(11), p. 15, 2010.
- [94] M. Martin-Gonzalez, G. J. Snyder, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands et A. M. Stacy, *Nano Letters*, vol. 3, p. 973, 2003.
- [95] X. Li, K. Cai, H. Li, D. Yu, X. Wang et H. Wang, *Superlattices and Microstructures*, vol. 47, p. 710, 2010.
- [96] S. Bäßler, T. Böhnert, J. Gooth, C. Schumacher, E. Pippel et K. Nielsch, *Nanotechnology*, vol. 24, p. 495402, 2013.
- [97] M. Tan, Y. Deng et Y. Wang, *Nano Energy*, vol. 3, p. 144, 2014.
- [98] M. M. Rojo, O. C. Calero, A. F. Lopeandia, J. Rodriguez-Viejob et M. Martin-Gonzalez, *Nanoscale*, vol. 5, p. 11526, 2013.
- [99] P. Harrop et R. Das, *Energy Harvesting and Storage for Electronic Devices 2010-2020*, IDTechEx, 2010.
- [100] J. H. Bahk, H. Fang, K. Yazawa et A. Shakouri, *J. Mater. Chem. C.*, vol. 3, p. 10362, 2015.
- [101] H. Zervos, *Thermoelectric energy harvesting 2014-2024 devices, applications, opportunities*, IDTechEx, 2014.
- [102] H. Böttner, «Thermoelectric micro devices: current state, recent development and future aspects for technological progress and applications,» *The 21st International Conference on Thermoelectrics. ICT Symposium Proceedings.*, USA, 2002.
- [103] R. Lim, G. Snyder, C.-K. Huang, J. Herman, M. Ryan et J.-P. Fleurial, «Thermoelectric Microdevice Fabrication Process and Evaluation at the Jet Propulsion Laboratory (JPL),» *The 21st International Conference on Thermoelectrics. ICT Symposium Proceedings*, USA, 2002.
- [104] G. Delaizir, J. Monnier, M. Soulier, R. Grodzki, B. Villeroy, J. Testard, J. Simon, C. Navone et C. Godart, *Sensors and Actuators A*, vol. 174, p. 115, 2012.
- [105] S. Lee et al, *Nano Energy*, vol. 2, p. 817, 2013.
- [106] I. Kim, *Materials Letters*, vol. 43, p. 221, 2000.
- [107] M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki et H. Tsukamoto, *Sensors and Actuators, A*, vol. 138, p. 329, 2007.
- [108] W. Wang, Y. Ji, H. Xu, H. Li, T. Visan et F. Golgovici, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 231, p. 583, 2013.
- [109] S. J. Kim, J. H. Wea et B. J. Cho, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, p. 1959, 2014.
- [110] J. R. Lim, J. F. Whitacre, J.-P. Fleurial, C.-K. Huang, M. A. Ryan et N. V. Myung, *Adv. Mater.*, vol. 17, p. 1488, 2005.

- [111] Y. Yang, Z.-H. Lin, T. Hou, F. Zhang et Z. L. Wang, *Nano Res.*, vol. 5(12), p. 888, 2012.
- [112] C. Dun, C. A. Hewitt, H. Huang, D. S. Montgomery, J. Xu et a. D. L. Carroll, *Phys.Chem.Chem.Phys*, vol. 17, p. 8591, 2015.
- [113] Y. Li, K. Buddharaju, N. Singh, G. Q. Lo et S. J. Lee, *IEEE Electron Device Letters*, vol. 32(5), pp. 674, 2011.
- [114] D.-L. Kwong, X. Li, Y. Sun et al., *Journal of Nanotechnology*, vol. 2012, n° 1492121, p. 1, 2012.
- [115] G. Pennelli, *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, p. 1268, 2014.
- [116] K. Y. Lee, D. Brown et S. Kumar, *IEEE Transactions On Components, Packaging And Manufacturing Technology*, vol. 5(8), p. 1100, 2015.
- [117] Y. Li, K. Buddharaju, N. Singh et S. J. Lee, «Evaluation of a silicon nanowire based thermoelectric cooler performance through contact processes considerations,» *International Conference on Solid-State and Integrated Circuit (ICSIC 2012)*, Singapore, 2012.
- [118] L. Fonseca, J.-D. Santos et A. Roncaglia, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, p. 084001, 2016.

CHAPITRE II

Techniques et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, les différentes techniques expérimentales utilisées pour réaliser ce travail sont présentées. A savoir, la technique d'élaboration des nanofils ainsi que celles de caractérisation morphologique, structurales et chimiques, dans le but d'obtenir des nanofils de bismuth dopés de stoechiométrie la plus proche de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ pour le type p et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ pour le type n.

En premier lieu, nous décrivons le protocole d'élaboration par voie électrochimique en présentant l'aspect théorique et le dispositif expérimental ainsi que les matrices d'alumine nanoporeuse utilisées. Ensuite, nous introduisons les techniques de caractérisation électrochimiques notamment, la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. En deuxième lieu, seront présentées les microscopes électroniques et les systèmes de diffraction utilisés comme techniques d'imagerie, d'analyse chimique et/ou de caractérisations structurales. La dernière partie est consacrée aux techniques de caractérisation des propriétés thermoélectriques, à savoir le coefficient Seebeck, les conductivités électrique et thermique.

I. Techniques d'élaboration : l'électrodéposition comme voie de synthèse des nanofils

Cette première partie a pour but d'introduire les notions de base d'électrochimie nécessaires à la compréhension de ce travail de recherche ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation et les dépôts électrochimiques. Une seconde partie est consacrée à l'élaboration et la caractérisation des membranes d'alumine à l'Institut NEEL avec des modèles expliquant la formation des pores lors de la croissance de la couche d'oxyde.

I.1 Structure de l'interface solide / liquide

I.1.1 Double couche électrochimique

Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association des deux types de conducteurs : électronique (métal, semi-conducteur) et ionique (électrolyte : solution aqueuse ou organique contenant des sels dissous, sel fondu). En général, il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire. La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée double couche électrochimique.

Helmoltz fut le premier à s'être interrogé sur la structure de l'interface solide / liquide en réalisant qu'une électrode métallique en solution aqueuse se comportait comme un condensateur [1]. Il proposa alors un modèle dans lequel toutes les charges en excès à la surface du métal étaient compensées par des charges en solution de signe opposé, disposées sur une couche rigide parallèle et très proche de la surface de l'électrode. C'est le modèle du condensateur plan de la double couche électrochimique. Gouy et Chapman [2-3] ont proposé indépendamment un modèle qui représente une amélioration du modèle proposé par Helmholtz dans le sens où il prend en compte la dépendance de la capacité avec le potentiel et la concentration de l'électrolyte qui est connu sous le nom du modèle de la double couche diffuse. Stern [4] a proposé un modèle qui est une combinaison des deux modèles précédents et qui prend en compte l'adsorption de certains ions sur l'électrode (adsorption spécifique) et la formation d'une double couche diffuse. Par la suite Graham [5] développa un modèle dans lequel l'interface solide / liquide est divisée en trois régions, bien qu'elle soit toujours désignée par le terme de double couche. Une représentation schématique de l'interface solide / liquide selon Graham est présentée par la Figure 1.a.

En l'absence d'adsorption spécifique, l'interface solide/liquide peut être divisée en deux parties. La première partie s'étend de la surface de l'électrode jusqu'au plan passant par le centre des ions hydratés situés à leur distance d'approche minimale. Ce plan est appelé le plan externe d'Helmoltz (OHP : Outer Helmholtz plane). Dans cette région, les molécules de solvant sont les principales espèces en contact avec la surface de l'électrode et forment une couche rigide. Une couche diffuse compense l'excès de charge à la surface par accumulation de contre-charges dans le volume de la solution. Le potentiel de cette région est ϕ_2 . Cependant il est possible que des ions arrivent à entrer en contact avec l'électrode. On parle alors d'ions spécifiquement adsorbés. On distingue alors une première région qui s'étend de l'électrode jusqu'au plan passant par le centre des ions spécifiquement adsorbés. Le plan passant par le centre des ions spécifiquement adsorbés correspond au plan interne d'Helmoltz (IHP : Inner Helmholtz plane) et son potentiel vaut ϕ_1 . La région située entre l'OHP et le volume de la solution constitue la zone de la double couche diffuse.

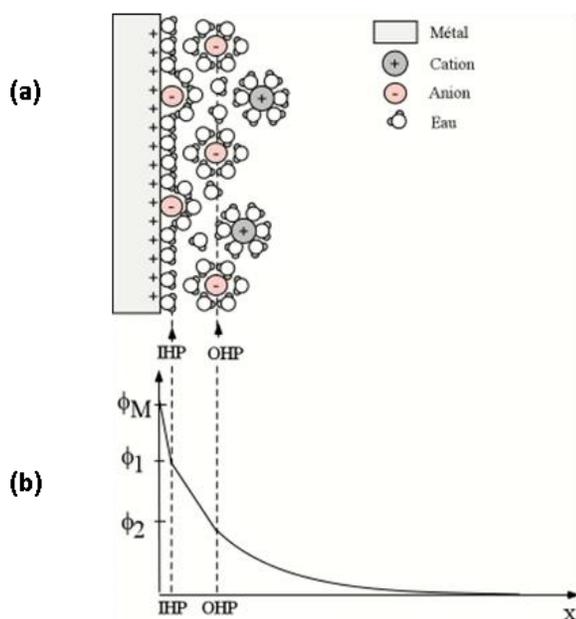


Figure 1. Modèles schématiques de la distribution des ions (a) et du potentiel (b) à travers l'interface solide/liquide dans le cas d'adsorption spécifique

La variation du potentiel à travers la double couche électrochimique est représentée par la Figure 1.b. En se déplaçant depuis l'électrode vers la solution, une décroissance linéaire est observée entre

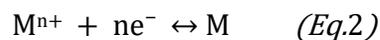
la surface et l'OHP. Au-delà de l'OHP, le potentiel décroît exponentiellement vers la valeur ϕ_x décrite dans le modèle de Gouy-Chapman par :

$$\phi_x = \phi_2 \exp[-k(x - x_2)] \quad (Eq. 1)$$

où x indique la distance par rapport à l'électrode, ϕ_2 est la valeur du potentiel au niveau de l'OHP, x_2 est la position de l'OHP et k est une constante proportionnelle à la racine carrée de la concentration de la solution. Ceci veut dire que la double couche est d'autant plus comprimée que la solution est concentrée.

1.1.2 Potentiel de Nernst

Le dépôt d'un métal sur une surface solide par électrodéposition est un processus électrochimique qui se fait selon un certain nombre d'étapes élémentaires conduisant à la réduction des cations métalliques M^{n+} , en atomes M , et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat. Le potentiel d'équilibre du couple M^{n+}/M , appelé potentiel de Nernst, est le potentiel auquel se produit l'équilibre d'oxydo-réduction :



L'ion réduit doit s'intégrer donc dans le réseau cristallin, c'est-à-dire se déposer à la surface de l'électrode. La relation de Nernst [6] permet de déterminer le potentiel d'équilibre du couple rédox de cet équilibre électrochimique et le sens vers lequel sera déplacé l'équilibre d'oxydo-réduction (équation 2) :

$$E_{\text{Nernst}} = E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (Eq. 3)$$

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

n : nombre d'électrons

F : constante de Faraday (96485 C/mol)

R : constante des gaz parfaits (8.31 J/mol.K)

T : température (K)

L'équation 3 montre qu'à une température ambiante, une variation de la concentration de l'ion M^{n+} d'un facteur de 10 entraîne une variation du potentiel d'équilibre du couple M^{n+}/M d'environ 60 mV.

De nombreuses réactions électrochimiques ne se produisent pas nécessairement lorsqu'elles sont thermodynamiquement possibles, mais exigent une énergie supplémentaire apportée au système pour compenser la lenteur de transfert de charge afin d'obtenir une valeur donnée du courant, cette énergie est appelée, surtension. C'est le cas quand une électrode est polarisée par une source externe, l'équilibre électrochimique est alors rompu par une réaction de réduction ou d'oxydation ce qui donne lieu à plusieurs types de phénomènes. La surtension η caractérise ainsi l'écart à l'équilibre :

$$\eta = E - E_{eq} = E_{appliqué} - E_{Nernst} \quad (Eq.4)$$

Pour $\eta \leq 0$, l'équilibre (équation 2) se transforme en la réaction de réduction conduisant à la formation du dépôt métallique de M, c'est un dépôt en régime de surtension :



Dans le cas d'un dépôt en régime de surtension, si l'énergie de liaison métal-substrat est inférieure à l'énergie de liaison métal-métal, on observe une croissance tridimensionnelle d'un dépôt massif de métal M sur le substrat S.

Pour $\eta \geq 0$, deux cas se présentent. S'il y a eu dépôt de M, l'équilibre (équation 2) se transforme en la réaction d'oxydation conduisant à la dissolution du dépôt de M :



S'il n'y a pas eu formation d'un dépôt, un potentiel plus positif que le potentiel de Nernst empêche la formation de M.

1.2 Mécanismes d'électrodéposition :

Pour de faibles surtensions, la cinétique d'électrodéposition est contrôlée par les réactions de transfert de charge ou de cristallisation et est décrite par la loi d'Arrhénius. Pour de fortes surtensions, la cinétique est contrôlée par le transport de matière décrit par les lois de Fick. La Figure

2 illustre les étapes successives impliquées en électrodéposition, avec l'étape 1 qui caractérise le transport de matière, l'étape 2 le transfert de charge et l'étape 3 la cristallisation.

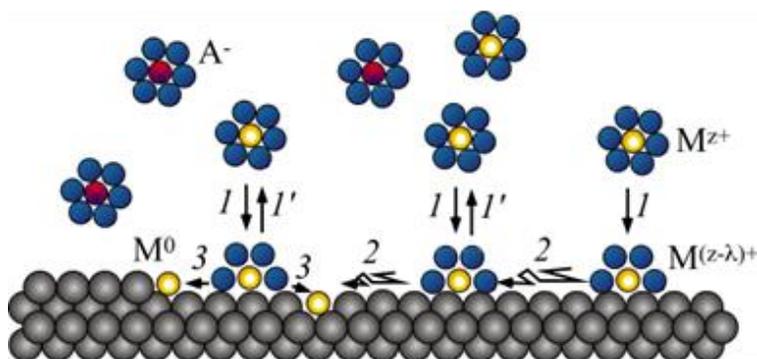


Figure 2. Les différentes étapes en électrodéposition

1.2.1 Le transfert de masse

C'est le transfert de matière du cœur de la solution à la surface de l'électrode et vice versa. Ce mode de transport peut être classé en trois processus différents :

- Le transport par migration : concerne le déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique.
- Le transport par diffusion : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées.
- Le transport par convection : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique.

1.2.2 Le transfert de charges

L'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. La vitesse d'une réaction électrochimique dépend donc de la vitesse des étapes réactionnelles. L'étape qui limite le courant par sa lenteur et crée une polarisation de l'électrode est appelée «étape cinétiquement limitante». C'est elle qui impose la vitesse globale de la réaction [7-9].

1.2.3 Electrocrystallisation ou réaction de surface :

Les adions ainsi formés vont chercher à occuper les sites de moindre énergie correspondant, en général, aux défauts de surface de l'électrode (dislocations, lacunes, marches,...). Le transfert électronique une fois effectué conduit à la formation de germes de croissance, c'est la phase de nucléation. Suivant les affinités énergétiques entre le substrat et les cations, la croissance peut s'effectuer suivant différents modes : bidimensionnel (couche par couche) ou tridimensionnel et pour des vitesses de croissance de germes homogènes (instantané) ou non (progressif). La reproductibilité et la qualité d'un dépôt électrolytique est sensiblement dominée par plusieurs paramètres (nature de l'électrode, contaminations, gamme de température, conductivité et stabilité du bain, agitation, surtension, densité de courant ...). Par ailleurs, l'ajout d'additifs dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et/ou de mode de croissance des dépôts. Ces additifs (métalliques ou organiques) permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres...) [10].

1.3 Dispositif d'électrodéposition :

Un montage classique à trois électrodes a été utilisé pour réaliser les différents dépôts électrochimiques. Les électrodes en question sont connectées à un potentiostat (modèle 273A de la marque EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH), elles sont constituées par une électrode de référence, une contre électrode et une électrode de travail et se caractérisent comme suit :

L'électrode de référence (RE) constituée d'une électrode au calomel saturé KCl (ECS), modèle XR 140 de la marque Radiometer. C'est une électrode impolarisable permettant la mesure des potentiels appliqués au substrat constitué par l'électrode de travail. La tension de l'électrode au calomel relative à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est égale à 0.245V/ENH à 25 °C. Dans ce travail, tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé et seules leurs valeurs seront mentionnées.

La Contre électrode (CE) est une fine grille de platine d'une surface supérieure à celle de l'électrode de travail afin de permettre une bonne répartition des lignes de courant. C'est entre cette contre électrode et l'électrode de travail que va circuler le courant issu des réactions électrochimiques

induites par le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Elle est placée à 1.5 cm de l'électrode de travail en s'assurant que les surfaces des deux électrodes soient bien parallèles.

L'électrode de travail ou « working electrode » (WE) est l'électrode sur laquelle les réactions électrochimiques vont se dérouler. Dans notre cas, nous avons utilisé deux types d'électrode de travail. Le premier type consistait en un quartz doré utilisé dans une microbalance qui a permis de réaliser les caractérisations électrochimiques préliminaires par cyclovoltammétrie. Le deuxième type était constitué des membranes nanoporeuse d'alumine, servant de gabarit pour la croissance des nanofils. Une face des membranes a été dorée et collée à la laque d'argent sur une lame de cuivre (Figure 3.a).

L'électrode de travail de la microbalance à quartz MBQ est constituée d'une pastille de quartz, recouverte d'une fine couche d'or et fonctionne sur le principe de la piézo-électricité. La partie fonctionnelle d'une MBCQ est constituée d'un cristal de quartz connecté à un oscillateur.

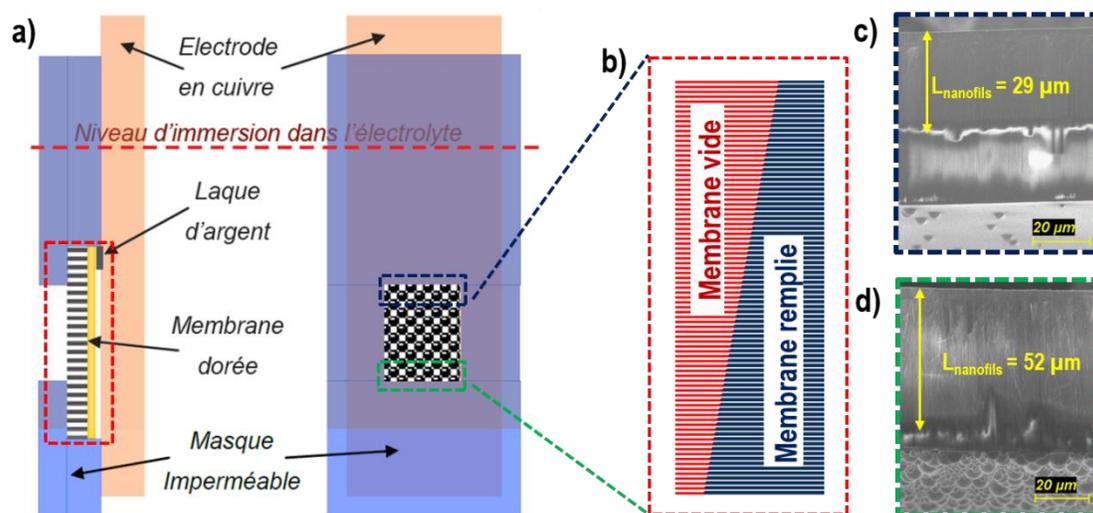


Figure 3. (a) Montage de la membrane d'alumine nanoporeuse sur la lame de Cu avant l'électrodéposition. (b) Profil de la membrane après dépôt. (c-d) Images MEB de la membrane sur la tranche après dépôt et les longueurs correspondantes des nanofils.

Deux dispositions des électrodes ont été employées. La première consistait à disposer WE et CE en parallèle verticalement (Figure 3.a). Cependant il a été observé que dans cette configuration et de manière surprenante, le dépôt commençait toujours à déborder de la membrane dans sa partie inférieure. Ceci entraîne un gradient de remplissage de la membrane et donc des longueurs de fils

différentes entre le haut et le bas de la membrane (Figure 3.b.c.d). Suite à cette observation et pour comparaison, nous avons choisi de disposer les électrodes horizontalement comme le montre la Figure 4. Cette fois, il a été observé que le débordement démarrait systématiquement au niveau des quatre bords de la membrane. Cette configuration semble avoir permis une meilleure distribution des lignes du courant et donc un meilleur remplissage de la membrane avec des nanofils de longueur similaire.

L'étude préliminaire des conditions de dépôt et la synthèse électrochimique des nanofils avec ce type de dispositif (Figure 4) peuvent s'effectuer en mode intensostatique ou potentiostatique, en configuration continue ou pulsée.

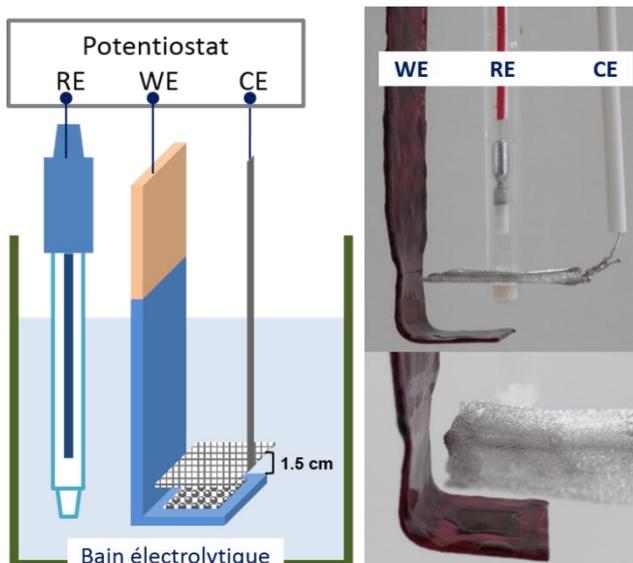


Figure 4. Dispositif d'électrodéposition avec la disposition horizontale de WE et CE.

1.4 Méthodes électrochimiques :

Pour connaître les caractéristiques de la réaction qui se déroule à l'interface électrode/électrolyte, il est nécessaire de mesurer la variation du courant traversant l'interface en fonction du potentiel appliqué à notre WE. Pour ce faire on a eu recours à la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

1.4.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des espèces actives présentes en solution sous l'effet d'un balayage cyclique du potentiel appliqué à WE. C'est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltammétrique (voltamogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'intérêt de la voltampérométrie réside dans le fait que le contrôle du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence permet de définir la nature de la réaction électrochimique qui se produit à la surface. La réponse en courant caractérise quant à elle la cinétique de la réaction électrochimique.

L'allure générale de tels voltamogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la Figure 5.a [8]. En résumé, un balayage de potentiel, avec une vitesse constante V_b est appliqué à WE, d'une valeur initiale E_i jusqu'à une borne E_1 , repart vers une borne E_2 avant de revenir à E_i . E_1 et E_2 sont appelées bornes (cathodique ou anodique) du cycle. La valeur de E_i est souvent prise égale au potentiel libre de l'électrode, encore appelé potentiel de circuit ouvert. C'est le potentiel pour lequel aucun courant ne traverse l'électrode. Par convention, les courants cathodiques et anodiques sont respectivement définis comme négatifs et positifs.

La tension $E(t)$, appliquée à l'électrode de travail s'écrit :

$$E(t) = E_i \pm V_b \times t \quad (Eq.7)$$

On distingue deux types de voltamogrammes : les voltamogrammes dits simples qui présentent un seul pic anodique et un seul pic cathodique, et les voltamogrammes dits complexes avec plusieurs pics ou épaulements. Ceci dépend de la nature de l'électrode de travail, la composition de la solution électrolytique et le domaine de potentiel exploré. La forme des voltamogrammes donne une vue d'ensemble des processus électrochimiques au niveau de l'électrode. Elle informe aussi sur la réversibilité et la rapidité des réactions électrochimiques mises en jeu, ainsi que sur les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires [11].

1.4.2 Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie et la chronopotentiométrie sont deux méthodes qui consistent, respectivement, à suivre l'évolution du courant lorsqu'on impose une tension à l'électrode de travail

et inversement. Ces deux modes sont appelés respectivement potentiostatique et galvanostatique. Le recours à ces méthodes transitoires apparentées à la voltampérométrie est nécessaire pour analyser la réponse $I = f(t)$. En effet, en régime non stationnaire de convection naturelle, la variation continue du potentiel de l'électrode rend difficile cette analyse.

Dans cette étude, les dépôts étaient réalisés en mode potentiostatique qui consiste à imposer une perturbation en potentiel pendant un temps t et à enregistrer le courant résultant en fonction du temps afin de bien contrôler la composition des alliages par le potentiel appliqué. En effet, le mode galvanostatique présente des inconvénients, notamment dus aux perturbations liées à la variation de charge de la double couche. Le graphe ainsi obtenu est appelé transitoire courant/temps (Figure 5.b). La chronoampérométrie permet ainsi de mettre en évidence les phénomènes (transitoires) de nucléation puis de croissance cristalline.

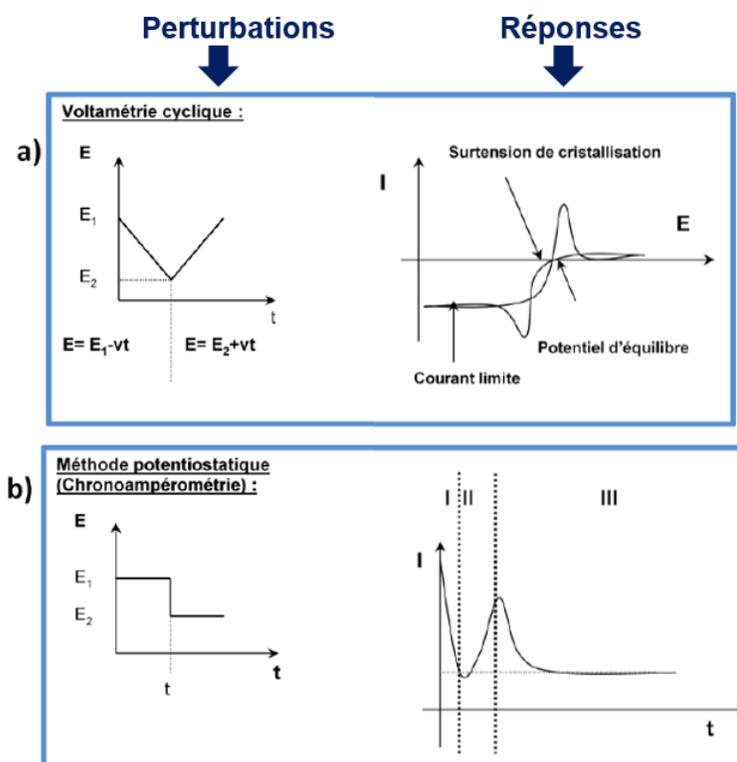


Figure 5. Principe des méthodes électrochimiques utilisées : (a) la voltammétrie cyclique (b) la chronoampérométrie [12].

I.5 Membranes d'alumine nanoporeuses

I.5.1 Historique et principe de la formation des pores dans l'alumine

Le support utilisé pour l'électrodéposition des nanofils est une membrane nanoporeuse d'alumine amorphe obtenue par anodisation d'aluminium ultra pur. L'intérêt de ces membranes réside principalement dans la large gamme de dimension des pores et leur forte densité. En effet, il est possible d'obtenir des réseaux de pores de diamètre calibré et présentant une disposition 2D hexagonale compacte (nid d'abeille) qui implique des densités de pores particulièrement élevées ($> 10^9 \text{ cm}^{-2}$). Le diamètre des pores peut varier de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres, avec quelques microns à plusieurs centaines de microns d'épaisseur totale. Il faut noter encore que leur stabilité thermique présente également un avantage considérable pour l'élaboration de nanostructures, permettant la réalisation de traitements thermiques ou pouvant être mise en œuvre pour des techniques d'élaboration à haute température.

Le premier modèle décrivant la croissance « auto-organisée » de pores dans l'alumine fut introduit par O'Sullivan et Wood en 1970 [13]. Il est basé sur la distribution du champ électrique dans la couche d'oxyde. Ils expliquèrent comment et pourquoi les pores se forment et pourquoi ils présentent une faible distribution de diamètres. O'Sullivan expliqua que la croissance des pores, perpendiculairement à la surface, résulte d'un équilibre entre la dissolution de l'oxyde à l'interface alumine/solution et de la croissance de l'oxyde à l'interface aluminium/alumine. Ceci a été réalisé dans des électrolytes acides contenant des anions bivalents ou trivalents. (H_2SO_4 , H_3PO_4 et $(\text{COOH})_2$) qui sont plus fortement adsorbés que les anions monovalents par la surface d'alumine chargée positivement.

Mais les premiers travaux de croissance d'oxyde poreux à partir de l'aluminium par application d'un potentiel anodique dans un milieu acide ou alcalin, ont été introduits par Parkhutik en 1992 [14]. Il montra de façon plus explicite la relation entre la géométrie des pores et le champ électrique dans la couche d'oxyde, en présentant un modèle théorique.

Par contre, Jessensky et *al.* ont montré que les modèles basés uniquement sur l'influence de la distribution du champ électrique sont insuffisants. Ils établirent que l'auto-organisation des pores en un réseau de symétrie hexagonale peut être expliquée par le développement de contraintes

mécaniques et de forces répulsives autour des pores. La nature attractive ou répulsive de ces forces dépend de la tension d'anodisation [15].

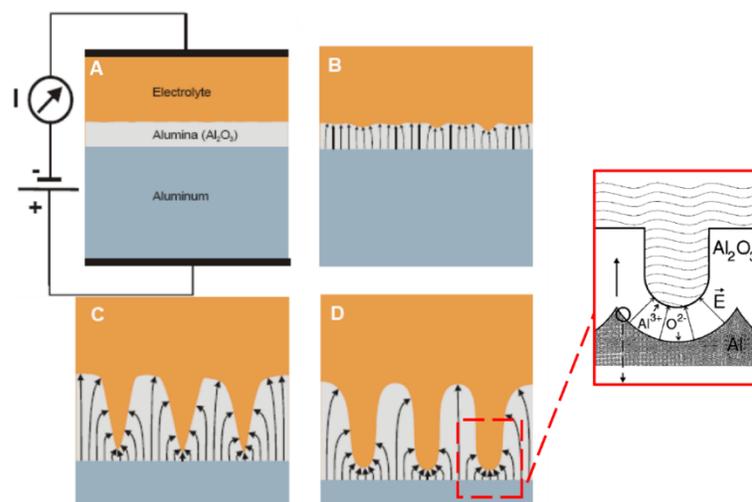


Figure 6. Expansion de l'alumine et formation des pores durant l'anodisation [15] [16].

La Figure 6 schématise de façon plus générale les étapes de la croissance de l'oxyde poreux. Durant les premiers stades de l'application de la tension anodique, une couche appelée « couche barrière d'oxyde » se forme (étape A). Des petites irrégularités de surface de cette couche induisent des inhomogénéités dans le champ électrique appliqué et donc une distribution locale (cf. flèches) (étape B). Pour qu'il y ait formation de l'oxyde à cette interface, il est nécessaire que les ions Al^{3+} puissent passer en solution. L'auto-organisation des pores résulte d'une minimisation de l'énergie du système. En effet, lors de la conversion de l'aluminium en alumine, il y a une expansion de volume qui va induire un champ de contraintes autour des pores. Ce champ de contraintes est fonction de la tension appliquée lors de l'anodisation. Ces contraintes pourront soit être répulsives soit attractives. Les tensions d'anodisation à privilégier sont donc celles pour lesquelles le champ de contraintes est répulsif. La profondeur des pores augmente alors que la dissolution de l'alumine séparant deux pores ralentit (étape C). Au cours de l'anodisation, les pores s'approfondissent de manière continue (étape D). Comme l'oxydation prend place simultanément au fond de chaque pore, la couche d'alumine ne peut que croître verticalement en consommant le substrat d'Al. La dissolution de l'oxyde se faisant au même rythme que sa croissance au niveau du fond de chaque

pore, il en résulte une formation de cellules (parois, pores) verticales. La figure d'agrandissement schématise l'échange d'ions durant l'anodisation.

Les membranes ainsi fabriquées par une simple anodisation ne présentent pas une configuration d'arrangement de pores bien définie car il existe une zone de transition entre la surface du réseau qui est désordonnée et le fond qui est ordonné. Masuda fut le premier à trouver les conditions d'anodisation spécifiques à une configuration d'arrangement hexagonal des cellules grâce à une technique de double anodisation [17]. En effet, l'élaboration d'alumine à réseau de pores auto-organisés avec une distribution de taille très faible n'est possible que dans une gamme de tensions spécifique à chaque acide utilisé [18-19]. Dans un premier temps, l'arrangement le plus ordonné dans une solution d'acide oxalique est obtenu pour une tension de 40 V. Les cellules ainsi obtenues ont des diamètres de 100 nm. A des potentiels d'anodisation plus faibles ou plus élevés, l'auto-organisation n'est pas observée [17]. Par la suite, d'autres travaux de Masuda [20] ont établi d'autres valeurs de tensions d'anodisation ; dans l'acide sulfurique, oxalique et phosphorique ; conduisant à des réseaux de pores ordonnés ayant des pas de réseau différents. Le groupe de Masuda a également été le premier à introduire la technique de nano-indentation pour fabriquer des membranes d'alumine nanoporeuse. Cette technique consiste à créer, avant anodisation, un réseau de défauts à la surface de l'aluminium qui va servir de site de nucléation aux pores lors de l'anodisation. Le but est l'obtention de membranes monodomaines sur des surfaces de taille millimétrique, tout en s'affranchissant d'une double anodisation [21-22].

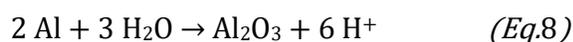
Les premiers travaux sur ces matrices d'alumine ont été menés par Klein et son équipe en 1993 avec la synthèse de nanofils de CdSe [23]. Puis, en 1999, Sapp et Martin ont fabriqué des nanofils de Bi_2Te_3 [24]. Ces travaux se sont ensuite diversifiés et des nanofils de ternaire BiTeSe et BiSbTe ont également été déposés par Martin-Gonzalez et al. en 2003 [25-26].

Très récemment, Martin-Gonzalez et al. rapportèrent en 2014 [27] la possibilité d'avoir des membranes d'alumine comportant un réseau bien défini, ordonné, homogène, nanotubulaire et tridimensionnel ; avec des diamètres de pores inférieurs à 100nm. Le but de ces gabarits 3D est l'élaboration des nanostructures 3D combinant les propriétés des matériaux nanométriques aux avantages de l'échelle macro. En effet, des réseaux de Bi_2Te_3 et de polystyrène y ont été électrodéposés.

1.5.2 Procédé d'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses

La fabrication des membranes d'alumine est longue et nécessite plusieurs étapes que nous allons décrire. La première étape consiste à polir mécaniquement le substrat d'Al jusqu'à un aspect miroir. Ensuite le substrat poli est soumis à un électropolissage. Ce dernier se fait dans un mélange éthanol/HClO₄ (4 :1) sous une tension de 30V durant 2 à 3 minutes et permet de diminuer d'avantage la rugosité de surface. Ce mélange étant très instable, il est nécessaire de le maintenir à 0°C.

La Figure 7 présente les différentes étapes de double anodisation à réaliser. Au début de l'anodisation, une couche d'alumine (couche barrière) est formée sur le substrat suivant le mécanisme :



Malgré le polissage et l'électropolissage, des irrégularités de surface subsistent. Ces irrégularités étant distribuées aléatoirement sur la surface vont servir de site de nucléation des pores qui formeront un réseau désordonné sur cette face. Les pores s'auto-organisent au cours de la croissance de la couche (Figure 6). Plus cette première anodisation est longue (15 à 17h) et plus les domaines présentant les réseaux ordonnés de pores sont étendus (étape 2).

Une fois cette première anodisation terminée, la couche d'oxyde obtenue est supprimée à l'aide d'un mélange d'acides chromique et phosphorique à 60°C. La couche barrière fermant les pores laisse une trace sur le substrat d'aluminium sous forme d'un réseau de cuvettes ordonnées permettant la nucléation ordonnée des pores lors de la deuxième anodisation (étape 3). La durée de cette seconde anodisation est plus courte que la première et permet de jouer sur l'épaisseur de la membrane finale. Dans l'acide oxalique à 0.5 M, à 15 °C, la vitesse de croissance de l'oxyde est d'environ 8 µm/h. Ainsi, une seconde anodisation de 7 à 8 heures permet d'obtenir des membranes de 50 – 60 µm d'épaisseur (étape 4).

L'aluminium restant est ensuite éliminé par dissolution dans une solution de chlorure de cuivre (étape 5), puis l'ouverture des pores est effectuée à l'aide d'une attaque chimique à l'acide phosphorique H₃PO₄ à 0.2 M (étape 6). La membrane ainsi obtenue présente des domaines assez larges avec des pores bien organisés de 60nm de diamètre (Figure 8.b.d). Ensuite il est nécessaire de rendre conducteur le fond des pores pour servir de cathode permettant la croissance des

nanofils. Une couche métallique, d'épaisseur suffisante pour fermer complètement les pores, a été déposée par évaporation assistée par canon à électrons (10nm Ti + 200nm Au) (Figure 8.c).

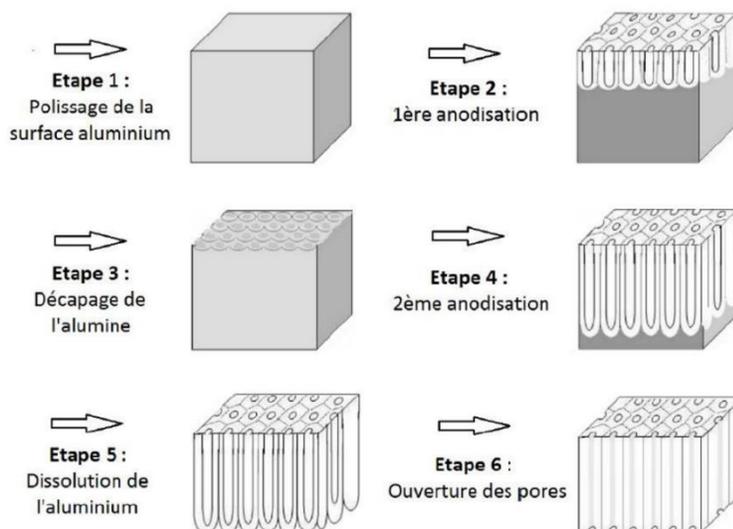


Figure 7. Les différentes étapes de double anodisation permettant l'obtention d'une membrane d'alumine nanoporeuse à partir d'un substrat d'aluminium.

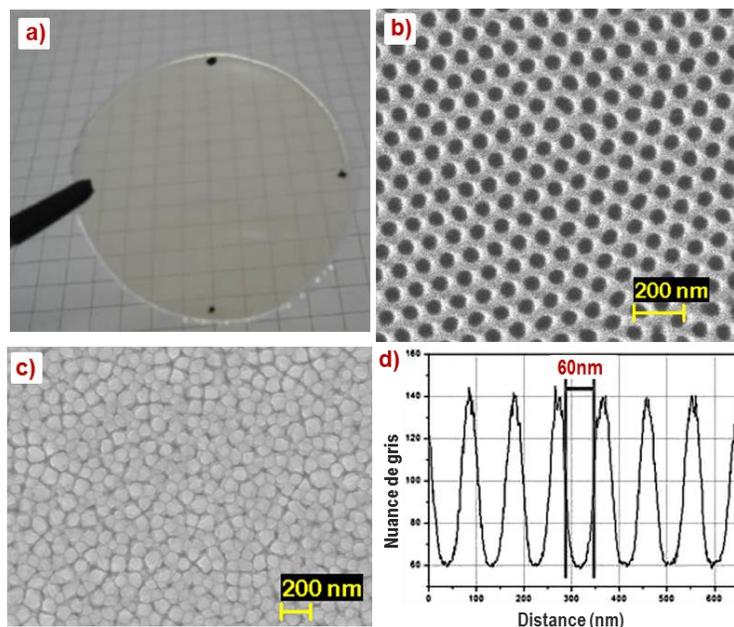


Figure 8. (a) Membrane avant métallisation (disque 100 mm), (b) Distribution de pores de diamètre de 60nm (membrane côté solution) ; (c) Membrane après dépôt d'or ; (d) Profil correspondant au diamètre des pores.

II. Techniques de caractérisations : Imagerie, analyse chimique et structure

II.1 Le Microscope Electronique à Balayage à effet de champ (MEB-FEG)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de choix pour caractériser tout type de matériaux : observation morphologique, mise en évidence de différentes phases chimiques et topographie. L'utilisation d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun) et de détecteurs placés dans la colonne permet d'atteindre une résolution de 1 nm. Elle permet également l'analyse chimique qualitative et quantitative si un détecteur de rayons X équipe le microscope.

II.1.1 Principe :

C'est une technique fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface. En effet le principe consiste à explorer la surface de l'échantillon point par point et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident. En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons accélérés diffuse peu et constitue un volume d'interaction (dit, « poire de diffusion ») dont la forme dépend principalement du numéro atomique moyen de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images (électrons secondaires et rétrodiffusés) ou pour effectuer des analyses chimiques (RX). De plus, ce microscope à effet de champ, met en œuvre un canon à émission de champ appelé également cathode chaude (par effet Schottky), un vide secondaire et une technologie digitale sophistiquée qui conduit à des images de microstructures de très haute résolution et de grande qualité (de l'ordre du nanomètre). Ce type de canon permet d'obtenir une excellente cohérence du faisceau électronique primaire et une de la brillance accrue (grâce à la très forte densité de courant). Ce type de canon et ces détecteurs situés dans la colonne lui permettent d'atteindre une limite de résolution plus importante que pour les microscopes classiques, ce qui constitue une avancée pour l'étude des nanomatériaux.

II.1.2 Utilisation

Le microscope utilisé dans nos travaux est un ZEISS Ultra+ 55 à canon à effet de champ utilisant une pointe en tungstène en W / (ZrO) et avec des tensions d'accélération comprises entre 100 eV et 30 keV. La résolution de ce microscope en électrons secondaires est de 1 nm à 15 keV et de 1.7 nm à 1 keV. Il est doté d'une microanalyse chimique par Spectrométrie à Dispersion d'Énergie des RX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) (BRUKER) fonctionnant avec un détecteur de type Silicon Drift (SDD) de

127eV de résolution sur la raie $K\alpha$ du manganèse et 51 eV pour le C- $K\alpha$ d'un système d'analyse de clichés d'électrons rétrodiffusés EBSD (OXFORD) pour les études de textures.

Ce microscope a permis l'observation à très haute résolution des différents échantillons : surfaces et profils des membranes d'alumine vides ou remplies, microstructures des nanofils isolés ou en en fagots, et des différentes formes de débordement. Les observations des membranes d'alumine avant remplissage nécessitaient quant à elle un dépôt d'une fine couche d'or de quelques nanomètres par pulvérisation cathodique et sous vide secondaire. Ceci pour diminuer les effets de charge et donc augmenter la résolution de l'image. Les interactions électrons-matière permettent de mettre en évidence des contrastes de composition chimique ce qui a permis de mesurer le taux de remplissage des membranes équivalent à la longueur des nanofils. Les mesures de compositions chimiques effectuées par EDS ont été réalisées avec des tensions d'accélération élevées (15kV et 20 kV) pour augmenter l'épaisseur sondée et la quantité d'informations collectée. Trois types d'échantillons ont été analysés par EDS : les nanofils après leur libération de la membrane d'alumine, la couche de débordement à la sortie de la membrane et la diffusion des métaux de contact dans la membrane remplie.

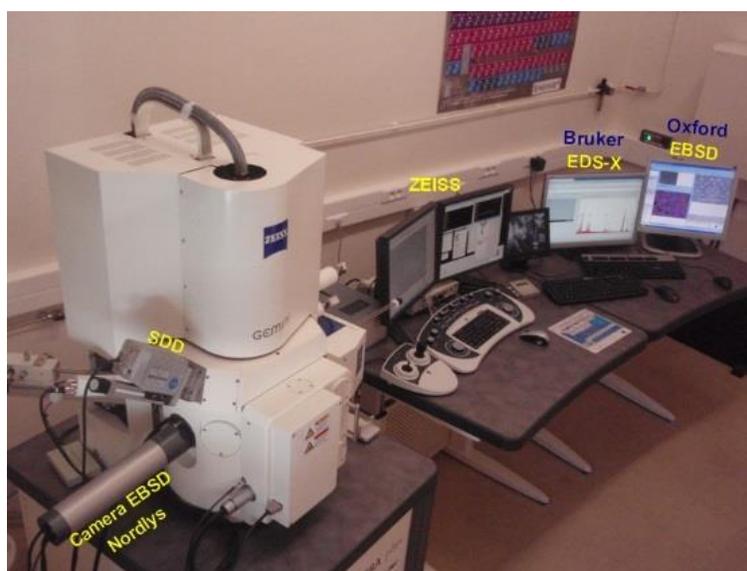


Figure 9. MEB-FEG (ZEISS Ultra+) et ses équipements EDS-X (Bruker) + EBSD (Oxford) à l'Institut NEEL

II.2 Le Microscope Electronique en Transmission (MET)

Une autre technique de microscopie a été utilisée, à la fois pour l'imagerie des nanofils, la caractérisation structurale et la composition chimique sur fil unique. C'est la microscopie électronique en transmission.

II.2.1 Principe :

Pour comprendre le principe de base d'un MET, on peut citer l'analogie existant entre le microscope électronique en transmission et le microscope optique à lumière directe. Le microscope optique utilise une source de photons (lumière), un système de lentilles optiques permet de focaliser un faisceau lumineux qui traverse l'échantillon et de former ainsi une image sur la rétine de l'observateur. Le MET utilise une source d'électrons, des lentilles magnétiques permettent alors de focaliser le faisceau incident d'électrons sur l'échantillon dont l'épaisseur doit être très faible (< 100 nm) afin de permettre la transmission du faisceau incident. L'image obtenue peut être vue sur un écran fluorescent et enregistrée sur un film photographique ou détectée par un capteur (caméra). Deux modes de fonctionnement sont principalement utilisés au MET selon qu'on cherche à avoir une image ou un cliché de diffraction.

Lorsque le faisceau d'électrons traverse l'échantillon, les électrons sont plus ou moins diffusés (ou diffractés) selon la nature physico-chimique et la cristallinité du matériau traversé. Une image se forme dans le plan image de la lentille objectif tandis qu'un diagramme de diffraction se forme simultanément dans le plan focal image de cette même lentille. La lentille intermédiaire permet alors de sélectionner de manière simple soit l'image de l'échantillon (mode image) soit le diagramme de diffraction (mode diffraction), il suffit pour cela de changer sa distance focale. Ensuite les lentilles projecteurs agrandissent l'image (ou le diagramme de diffraction), les clichés sont enregistrés sur un détecteur 2D, généralement une caméra.

En imagerie, l'un des points forts de la microscopie en transmission est la possibilité de faire des images en champ clair (avec le faisceau transmis) ou en champ sombre (avec un des faisceaux diffractés), grâce à l'utilisation de diaphragmes « objectif ». Ceci permet, par exemple, de visualiser les différentes phases d'un alliage, ou les différentes orientations dans un échantillon. En effet chaque phase/orientation aura ses propres faisceaux diffractés ; en ne sélectionnant qu'un seul

faisceau diffracté, on pourra isoler la région d'où provient ce faisceau car elle apparaîtra claire alors que le reste de l'image sera sombre.

Lorsque le matériau est cristallisé, les électrons sont diffractés par le réseau cristallin (analogie avec la diffraction des rayons X). Le diagramme de diffraction d'un échantillon monocristallin est un réseau de points lumineux qui correspond à l'intersection du réseau réciproque (lié au cristal) avec la sphère d'Ewald (liée au faisceau incident).. La tache centrale est la plus intense, elle correspond au faisceau transmis, c'est à dire aux électrons qui n'ont pas été déviés lors de la traversée de l'échantillon. Elle est l'origine du réseau réciproque, elle est donc toujours indexée par 000. La répartition des autres taches présentes sur le cliché (réflexions hkl) correspond à la symétrie du matériau traversé, l'intensité de ces réflexions est liée à la nature des éléments présents.

II.2.2 Utilisation :

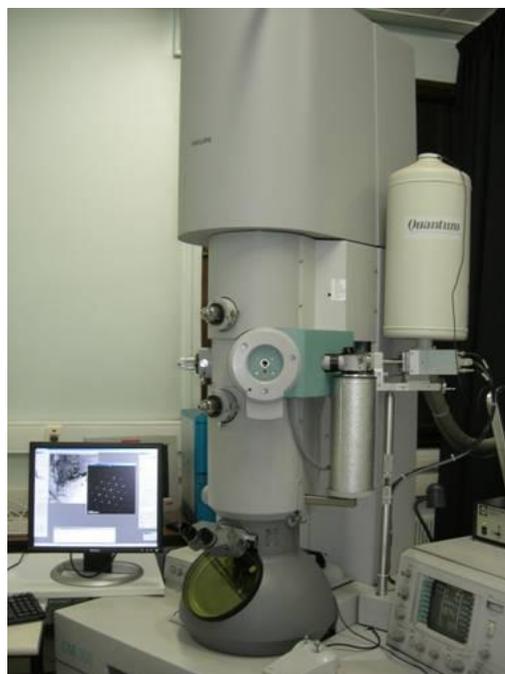


Figure 10. MET Philips CM 300 à l'Institut NEEL

Le microscope utilisé est un Philips CM 300 doté d'une microanalyse EDX Bruker d'une résolution sur Mn de 148eV et d'une caméra CMOS, 4kx4k. Sa résolution est de 1.9 Å pour des tensions d'accélération de 300 kV.

Des nanofils libérés de leurs membranes ont été analysés en imagerie, microanalyse X et en diffraction électronique.

II.3 Diffraction des rayons X (DRX)

L'étude des propriétés structurales des matériaux élaborés, requiert nécessairement l'emploi de la technique de diffraction de rayons X. Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés a pour principe la diffraction (diffusion élastique) des rayons X par le réseau cristallin des grains du matériau. Dans la configuration $\theta/2\theta$ employé dans ce cas, l'angle d'incidence parcourt un intervalle d'angle θ , tandis que le détecteur parcourt 2θ ce qui permet de sonder la surface de l'échantillon. En effet, un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ arrive sur l'échantillon en faisant un angle θ avec une famille de plans réticulaires d'indices hkl. La diffraction ait lieu lorsque la relation de Bragg ci-dessous est vérifiée :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (Eq.9)$$

Où d : la distance entre deux plans réticulaires

θ : angle d'incidence des rayons X

n : ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde de diffraction

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est un Siemens D5000 à incidence rasante $\theta/2\theta$ qui permet de sonder la surface de l'échantillon. La source utilisée est une anticathode de cobalt, utilisant la raie $K\alpha$ de longueur d'onde 0.1789nm. Le pas de mesure est de 0,02°. Les nanofils ont été analysés dans leur matrice côté pieds après enlèvement de la couche d'or. Les temps d'acquisition étaient relativement longs (12-14h) compte tenu de la faible quantité de matériau à analyser. Les phases sont identifiées à l'aide du logiciel EVA qui fait correspondre les distances interréticulaires aux angles 2θ enregistrés. Il est basée sur les fiches de la base de données *Powder diffraction file* (PDF) de l'ICDD (ex-JCPDS : *Joint committee on powder diffraction standards*).

III. Techniques de caractérisation thermoélectrique

III.1 Mesure du coefficient Seebeck

Le montage permettant la mesure du coefficient Seebeck des nanofils dans leurs matrices est présenté sur la figure ci-dessous (Figure 11). Il est composé d'un banc de mesure (développé au laboratoire de Schneider-Electric dans le cadre d'une collaboration précédente) [28] connecté à un multimètre numérique Agilent 34401A et un lecteur thermocouple. La caractérisation Seebeck consiste à appliquer une différence de température entre la tête et les pieds des nanofils et d'évaluer la ddp générée par la suite. L'alimentation des modules Peltier permet de créer, par l'intermédiaire de plots de cuivre, une différence de température entre la surface supérieure de la membrane (têtes des nanofils), et la surface inférieure (pieds des nanofils). Des thermocouples placés au contact de la partie supérieure et de la partie inférieure de la membrane pour le suivi du gradient de température appliqué. Les prises de potentiel dans les plots de cuivre permettent de mesurer la tension générée. L'ensemble est maintenu entre les mors d'un étau de petite taille. Celui-ci permet d'exercer une pression suffisante sur la membrane pour assurer un contact thermique et électrique constant entre les plots de cuivre et la membrane. Le système est étalonné par des mesures sur du nickel et du bismuth.

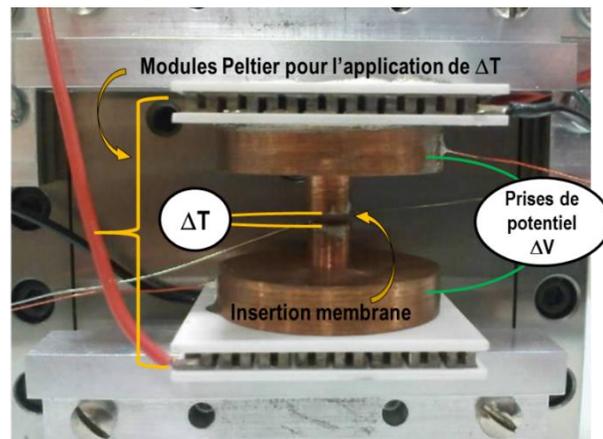


Figure 11. Dispositif de mesure du coefficient Seebeck

III.2 Dispositifs de caractérisation du transport électrique dans les nanofils:

Plusieurs techniques de mesure ont été adoptées pour estimer la résistivité électrique des nanofils, à température ambiante et en fonction de la température. Au début, nous avons employé la méthode courante : la mesure 4-points sur fil unique libéré de sa membrane. Face aux différentes contraintes rencontrées qui seront détaillées dans le chapitre 4, nous avons tenté de réaliser des mesures par AFM conductrice, après nous avons développé une autre méthode de mesure sur nanofil unique emprisonné dans sa membrane. Cette dernière permet des mesures en 2-points et 3-points. Et finalement le PPMS a permis de réaliser des mesures en fonction de la température sur un nombre fini de nanofils dans leur membrane.

III.2.1 La microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique utilisé est un NanoScope IV, modèle de chez Digital Instruments (VEECO) D3100. L'AFM fait partie des microscopes à champ proche. Son but est de mesurer les forces et les interactions agissant sur la pointe lorsque la distance-pointe-surface atteignait l'échelle nanométrique. Dans notre cas, il a été employé dans le but de caractériser le transport électrique sur des nanofils isolés dans leur matrice d'alumine. Les mesures ont été réalisées avec l'aide de Marine SCHOTT et Simon LE DENMAT.

Pour la mesure, le mode contact a été utilisé et l'échantillon est placé sur un support qui peut être mis en mouvement grâce à des cristaux piézo-électriques. En suite une pointe microscopique conductrice dans notre cas est positionnée au plus près de la surface. Cette dernière est fixée au bout d'un cantilever qui lors du balayage sur la surface de l'échantillon va se déformer (Figure 12.a). Différents types de force vont alors s'appliquer (électrostatiques, capillaires, de Van der Waals ou encore répulsives) selon la distance d'approche, ce qui induit une déflexion de la poutre. Un faisceau laser collimaté au dos de ce cantilever va être dévié suite à cette déflexion. Cette déviation est analysée sur une photodiode 4 cadrans et va permettre de remonter à la topographie de surface de l'échantillon. Quant aux mesures électriques en mode AFM conductrice (Figure 12.b), le même système permet d'appliquer une polarisation stable et bien définie entre l'échantillon et la pointe conductrice et mesurer par la suite le courant résultant. L'intensité du courant circulant entre la pointe et l'échantillon (un nanofil unique) détermine une valeur $R = V/I$ et donc permet d'étudier localement les variations de la résistance en fonction de la polarisation. Les inconvénients du mode

contact sont que les images sont relativement lentes à prendre et que l'usure assez rapide des pointes à force de contact peut se traduire par des artefacts d'imagerie.

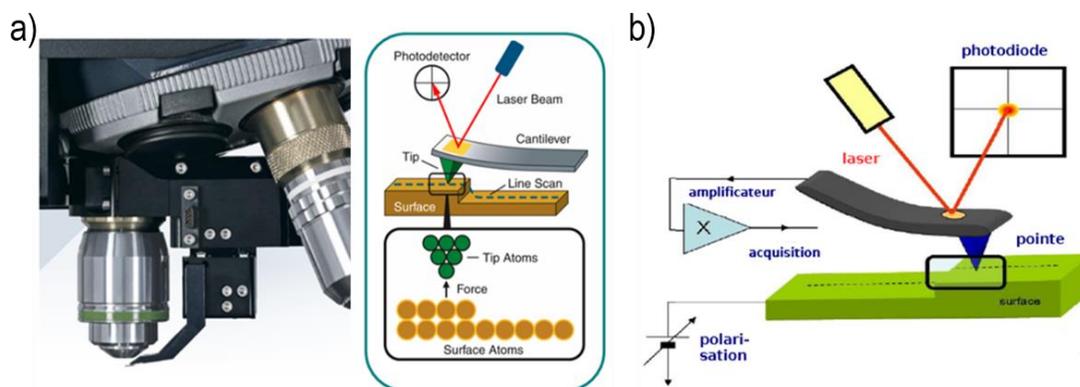


Figure 12. Principe de fonctionnement de l'AFM (a) en mode Contact (b) conductrice.

III.2.2 Nanoprobings sur fil unique:

Les mesures sur nanofil unique dans sa membrane ont été réalisées entre l'Institut Néel et STMicroelectronics.

A STMicroelectronics, nous avons employé un microscope électronique à balayage (SEM Hitachi S-4800) équipé d'un système de nanoprobings (Kleindiek Nanotechnik) et d'un analyseur de paramètres pour semi-conducteurs (AGILENT 4156C). Des pointes conductrices en tungstène de rayon de courbure de 150 nm ont été employées.

A l'Institut Néel, un dispositif similaire a été employé. A savoir un FESEM (FEI Quanta 200) équipé d'un détecteur d'électrons secondaires (Everhart-Thornley), un Keithley 2611 comme unité de source et mesure et une enceinte cryogénique (GATAN) pour l'introduction de l'hélium liquide pour les mesures à basse température.

III.2.3 PPMS (Physical Property Measurement System): comportement en température

Le PPMS consiste en un système à basse température, de 1,85K à 400K (0,35K avec l'option Hélium3) et à champ magnétique intense (0 à 9T) qui permet d'effectuer des mesures de chaleur spécifique, résistivité électrique et effet Hall. Le système (Figure 13) inclut le cryostat contenant l'aimant supraconducteur et opérant avec de l'hélium liquide. Le module de contrôle au centre permet de

stabiliser la température, changer le champ magnétique et faire les mesures requises dictées par l'ordinateur. Le PPMS utilisé est un cryostat développé par la société Quantum Design. Il a été employé pour réaliser des mesures de résistivité en température (350K - 50K - 350K), sans et sous champ magnétique de 3T. Le porte échantillon utilisé permet de réaliser des contacts électriques avec des échantillons de basse dimensionnalité comme les membranes d'alumine remplies dans notre cas.



Figure 13. PPMS et son module de contrôle à l'Institut NEEL

III.3 Mesure de la conductivité thermique :

La méthode retenue pour réaliser les mesures de conductivité thermique est la méthode dite 3ω . Cette technique a été initialement développée par O. Corbino en 1911-1912 [29-30] en réalisant des mesures de diffusivité thermique de filaments métalliques dans des ampoules à incandescence. Mais les premiers à introduire cette méthode pour des mesures de conductivité thermique sur des solides étaient Cahill et Pohl en 1987 [31-32]. Plus tard, la méthode 3ω a été développée pour réaliser des mesures sur des films minces, par exemple des films de silicium amorphe [33] et des matériaux diélectriques [34]. La sensibilité de la mesure est ainsi suffisante pour mesurer la conductivité thermique de films isolants d'épaisseurs atteignant les 20nm. Cette méthode a également permis des mesures de la conductivité thermique dans le plan et perpendiculairement au plan des films anisotropiques [35]. Et finalement avec l'essor des nanotechnologies, la 3ω a trouvé aussi sa place dans les études du transport thermique dans les matériaux nanostructurés, les nanofils suspendus, les nanotubes de carbone, les membranes

suspendues, etc... [36-37]. Et récemment, afin de mesurer les propriétés thermiques des nanoflides de BiTe dans les matrices d'alumine nanoporeuses, nous avons utilisé et adapté la méthode 3ω (3ω).

III.3.1 Principe :

La 3ω se rattache aux méthodes dites « sondes thermiques » car la source de chaleur est déposée directement sur l'échantillon étudié. Cette méthode pourrait être qualifiée de régime harmonique car la perturbation thermique à laquelle sera soumis le système est sinusoïdale. Un traitement mathématique dans l'espace de Fourier permet de s'affranchir de la dépendance temporelle de l'équation de la chaleur. Le principe de base de cette méthode est d'utiliser le même élément à la fois pour perturber thermiquement le système et pour mesurer les variations de température en un point du système. L'élément chauffant est constitué d'une couche mince métallique ayant généralement 4 prises de contact (figure 14).

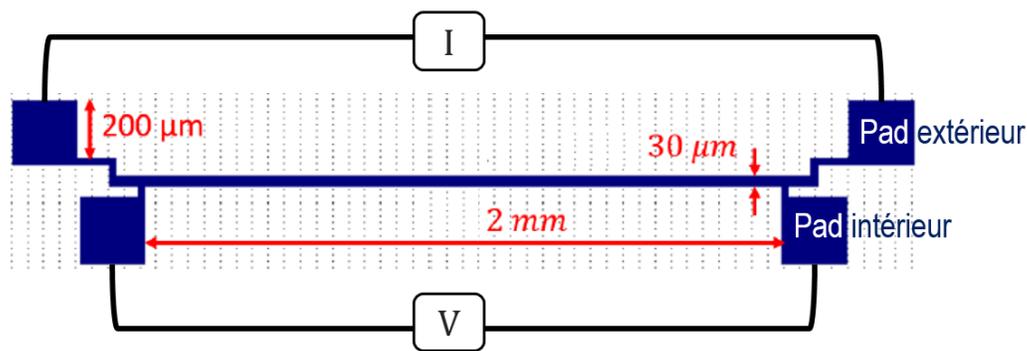


Figure 14. Configuration du transducteur et schéma du circuit électrique dans une géométrie du pont de Wheatstone pour des mesures en 3ω .

Un courant sinusoïdal est injecté dans la résistance ainsi créée provoquant par effet Joule des variations de température. L'effet thermo-résistif qui décrit les variations de la résistivité électrique en fonction de la température, est donné dans le cas des métaux, par une relation linéaire. En effet, la résistance d'un élément métallique évolue linéairement avec la température. Dans le cas de la méthode 3ω , les variations de température étant sinusoïdales, les variations de résistance de l'élément chauffant seront également sinusoïdales. Une mesure synchrone de la tension aux bornes de la résistance permet de remonter aux variations de température. Ainsi, un modèle thermique

propre à la géométrie du transducteur est obtenu et permet de remonter aux propriétés thermo-physiques : conductivité thermique et capacité calorifique du substrat sur lequel est déposé le transducteur.

Pour une mesure réalisée à une température T_0 , un courant alternatif (AC) de fréquence f est appliqué via les deux pads extérieurs de l'élément chauffant:

$$I = I_0 \cos(\omega_e t) \quad (Eq. 10)$$

Avec ω_e la fréquence angulaire du courant AC ($\omega_e = 2\pi f$) et I_0 l'amplitude du courant sinusoïdal. La chaleur est ainsi générée et dissipée via le transducteur par effet Joule, et une oscillation de température est ainsi induite à la surface de l'échantillon qui varie en fonction de ω_e .

$$\Delta T = \Delta T_0 \cos(2\omega_e t + \varphi) \quad (Eq. 11)$$

ΔT_0 et ϕ sont respectivement l'amplitude et le déphasage d'oscillation de température, ce sont les paramètres déterminants dans cette méthode car ils dépendront des propriétés thermo-physiques de l'échantillon. La résistance étant une couche mince métallique, elle subira l'effet thermo-résistif. Ce phénomène traduit la variation de la résistance en fonction de la température d'où la composante variable dans l'expression de la résistance électrique R du transducteur :

$$R = R_0 (1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad (Eq. 12)$$

Avec R_0 la résistance électrique du transducteur à la température T_0 et α le coefficient de température en résistance (C_{TR}) en K^{-1} du métal du transducteur.

En mesurant la tension aux bornes de cette résistance selon la loi d'Ohm, une composante oscillant à la fréquence angulaire 3ω apparaît. La tension mesurée au niveau des pads intérieurs du transducteur (Figure 14) s'écrit alors sous la forme :

$$\begin{aligned} V &= R \cdot I = [R_0 + R_0 \alpha \Delta T_0 \cos(2\omega_e t + \varphi)] \cdot I_0 \cos(\omega_e t) \\ &= R_0 I_0 \cos(\omega_e t) + \frac{1}{2} R_0 I_0 \alpha \Delta T_0 \cos(\omega_e t + \varphi) + \frac{1}{2} R_0 I_0 \alpha \Delta T_0 \cos(3\omega_e t + \varphi) \\ V &= V_{\omega_e} + V_{3\omega_e} \quad (Eq. 13) \end{aligned}$$

Dans ces composantes harmoniques, le premier terme V_{ω_e} ne contient pas d'information sur l'oscillation de la température, alors que le second terme $V_{3\omega_e}$ y est directement lié ($\Delta T_0, \phi$). La composante de tension à la fréquence 3ω est cependant occultée par la composante à la fréquence ω . La comparaison des ordres de grandeur de ces deux termes revient à donner un ordre de grandeur au C_{TR}, α . Pour les métaux, la gamme du C_{TR} s'étend de 1×10^{-4} à $5 \times 10^{-2} K^{-1}$. En général, la composante 3ω est considérée comme étant mille fois plus faible que la composante ω . C'est la mesure de la composante de tension $3\omega, V_{3\omega}$ qui permettra de remonter aux propriétés thermo-physiques du substrat et qui est à l'origine du nom de la méthode.

$$V_{3\omega_e} = \frac{1}{2} R_0 I_0 \alpha \Delta T_0 \cos(3\omega_e t + \phi) \quad (Eq. 14)$$

III.3.2 Dispositif de mesure :

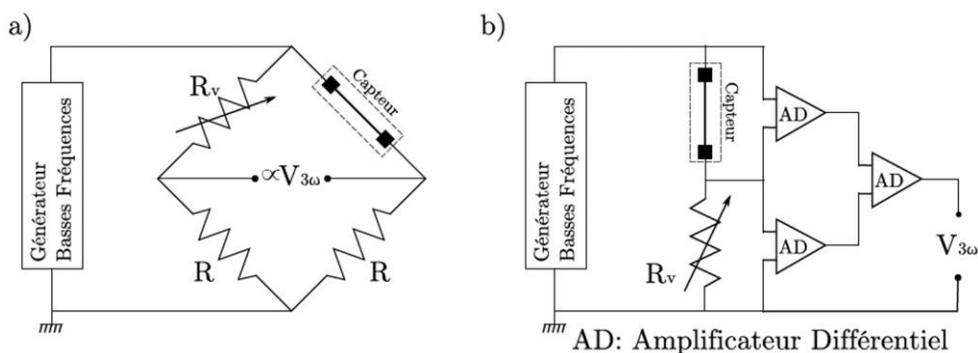


Figure 15. Montages électriques utilisés pour la suppression du mode commun. Montages dits a) en « pont de Wheatstone » ; b) « différentiel » permettant de supprimer la composante fondamentale par ajustement d'une résistance variable.

La nécessité d'utiliser un montage électrique appelé « suppression du mode commun », s'est imposée pour supprimer la tension fondamentale. Deux montages sont communément utilisés : un montage dit à pont de Wheatstone et un montage qui pourrait être qualifié de différentiel (Figure 15). La mesure de l'amplitude des variations de température d'une part, ainsi que le déphasage d'autre part permet de remonter aux propriétés thermo-physiques du substrat. Pour ce faire, on utilise une détection synchrone qui est l'appareil de mesure le plus adapté. En effet, il donne la possibilité de mesurer les composantes des différents harmoniques d'un signal par rapport à un

signal de référence, et ce de manière synchrone. Cela revient, dans le cas de la méthode 3ω , à utiliser un signal de référence de même pulsation ω et en phase avec le courant injecté dans le circuit et à mesurer les composantes sur le troisième harmonique.

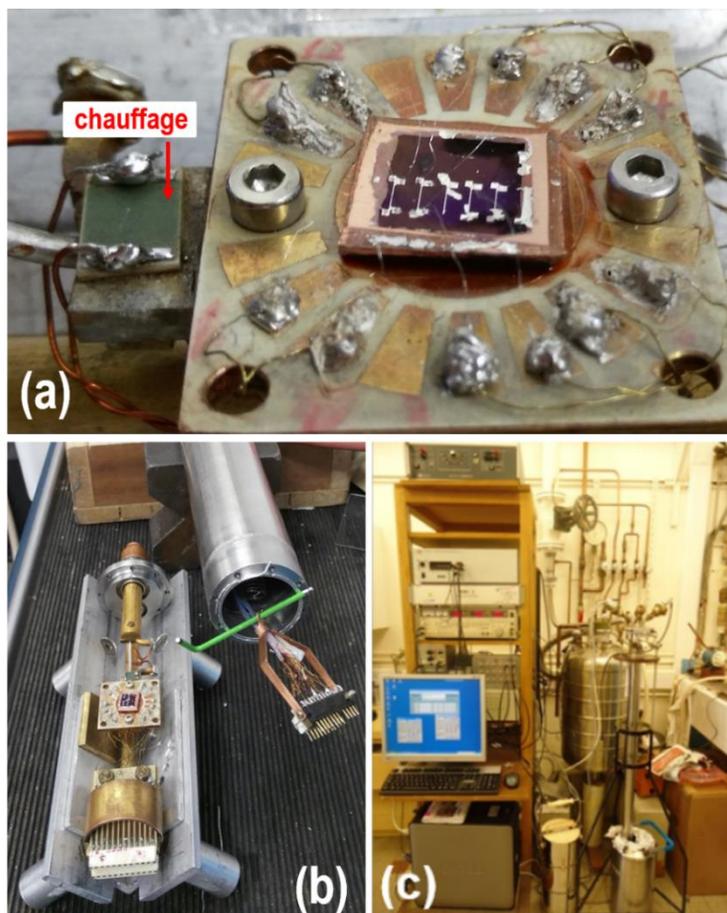


Figure 16. Dispositif expérimental pour des mesures thermiques avec la méthode 3ω . (a) L'échantillon et le porte échantillon après réalisation des contacts électriques et le dispositif de chauffage. (b) Le porte-échantillon connecté avant introduction au cryostat. (c) Vue d'ensemble du système de mesure avec l'échantillon en place pour les mesures.

Expérimentalement, le dispositif utilisé a été développé au sein de l'Institut NEEL et les mesures ont été réalisées par Dimitri TAINOFF, Yanqing LIU et Jacques RICHARD de l'équipe TPS (Thermodynamique et biophysique des petits systèmes). Un montage de pont en différentiel a été employé pour réaliser les mesures sur les nanofils dans leurs membranes.

La préparation de l'échantillon pour les mesures sera détaillée dans le chapitre 4. Une fois prêt, l'échantillon est placé au centre du porte-échantillon après isolation électrique (Figure 16.a). Les contacts sont réalisés manuellement de l'échantillon, au niveau des pads du transducteur, au porte-échantillon en employant une laque d'Ag et des fils d'Al de 25 μm de diamètre. Après séchage, le porte-échantillon est connecté au reste du système et introduit dans le cryostat avec un vide de 10^{-5} mbar (Figure 16.b-c). La température du porte échantillon est contrôlée par un dispositif de chauffage et un thermomètre en Pt commercial standard, permettant d'avoir des températures entre 30 K et 350 K. Le régulateur de températures TRMC-2 développé à l'Institut NEEL est utilisé pour contrôler la température.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit le principe d'élaboration par voie électrochimique, les dispositifs d'électrodéposition utilisés ainsi que la fabrication des membranes d'alumine nanoporeuse comme matrices hôtes pour la croissance de nos nanofils. Par la suite nous avons présenté les différentes techniques de caractérisations utilisées pour étudier les propriétés structurales et la composition des nanofils et les différentes méthodes de caractérisation de leurs propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck, conductivité électrique et thermique).

V. Bibliographie

- [1] H. L. v. Helmholtz, *Ann. Phys. Chem. N. F.*, vol. 7, p. 337, 1879.
- [2] G. Gouy, *J. Chim. Phys.*, vol. 29, p. 145, 1903.
- [3] D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, vol. 25, p. 475, 1913.
- [4] O. Stern, *Z. Electrochem.*, vol. 30, p. 508, 1924.
- [5] D. C. Graham, *Chem. Rev.*, vol. 41, p. 441, 1947.
- [6] C. H. Hamann, A. Hamnett et W. Vielstich, *Electrochemistry*, New York, Wiley VCH, 1998, p. 192.
- [7] H. L. F. Von Helmholtz, *Ann. Physik*, vol. 89, p. 211, 1853.
- [8] G. Quincke, *Pogg. Ann*, vol. 113, p. 513, 1861.
- [9] H. L. F. Von Helmholtz, *Ann. Physik*, vol. 7, p. 737, 1879.
- [10] J. W. Dini, *Electrodeposition, the materials science of coatings and substrat*, Noyes Publications, 1992, p. 195.
- [11] J. Koryta, J. Dvorák and L. Kavan, *Principles of electrochemistry*, second edition ed., J. Wiley and Sons, 1993.
- [12] B. Benfedda, Préparation de films poreux d'Al anodisé et élaboration de nanofils de Bi et de Mn-Bi par voie électrochimique, Université Mouloud Mammeri: Thèse, 2011.
- [13] J. P. O'Sullivan et G. C. Wood, chez *Proc. R. Soc*, London, 1970.
- [14] P. Parkhutik et V. I. Sheshulsky, *J. Phys. D : Appl. Phys*, vol. 25, p. 1258, 1992.
- [15] O. Jessensky, F. Müller et U. Gösele, *Appl. Phys. Lett*, vol. 72, p. 1173, 1998.
- [16] JPK, «JPK Instruments AG,» [En ligne]. Available: <http://www.jpk.com>.
- [17] H. Masuda et K. Fakuda, *Science*, vol. 268, p. 146, 1995.
- [18] H. Y. M. S. H. A. M. N. e. T. T. ., (. H. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71 (19), p. 2770, 1997.
- [19] H. Masuda, F. Hasegawa et S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144 (5), p. L127, 1997.
- [20] H. Masuda, K. Yada et A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, p. L1340, 1998.
- [21] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao et T. Tamamura, *Advanced Materials*, vol. 13, p. 189, 2001.
- [22] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura et H. Masuda, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148(4), p. B152, 2001.
- [23] J. D. Klein, R. D. Herrick, D. Palmer, M. J. Sailor, C. J. Brumlik et C. R. Martin, *Chemistry of Materials*, vol. 5, pp. 902-904, 1993.

- [24] S. A. Sapp, B. B. Lakshmi et C. R. Martin, *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 402-404, 1999.
- [25] M. Martin-Gonzalez, G. J. Snyder, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands et A. M. Stacy, *Nano Letters*, vol. 3, pp. 973-977, 2003.
- [26] M. Martin-Gonzalez, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands et A. M. Stacy, *Advanced Materials*, vol. 15 (12), pp. 1003-1006, 2003.
- [27] J. Martín, M. Martín-González, J. F. Fernández et O. Caballero-Calero, *Nature Communications*, vol. 5, p. 5130, 2014.
- [28] J. Klammer, J. Bachmann, W. Töllner, D. Bourgault, L. Cagnon, U. Gösele and K. Nielsch, *Phys. Status Solidi B*, vol. 247(6), p. 1384, 2010.
- [29] O. M. Corbino, *Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei*, vol. 20, pp. 222-228, 1911.
- [30] O. M. Corbino, *Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei*, vol. 21, pp. 181-188, 1912.
- [31] D. Cahill and R. Pohl, *Physical Review B (CondensedMatter)*, vol. 35 (8), pp. 4067 - 4073, 1987.
- [32] D. G. Cahill, *Review of scientific instrument*, vol. 61(2), pp. 802-808, 1990.
- [33] D. Cahill, M. Katiyar and J. Abelson, *Physical Review B (CondensedMatter)*, vol. 50 (9), pp. 6077 - 6081, 1994.
- [34] S. M. Lee and D. G. Cahill, *Journal of Applied Physics*, vol. 81 (6), p. 2590, 1997.
- [35] K. J. Hun, A. Feldman and D. Novotny, *Journal of Applied Physics*, vol. 86 (7), pp. 3959-3963, 1999.
- [36] O. Bourgeois, T. Fournier and J. Chaussy, *Journal of Applied Physics*, vol. 101 (1), p. 016104, 2007.
- [37] A. Sikora, H. Ftouni, J. Richard, C. Hébert, D. Eon, F.Omnès and O. Bourgeois, *Review of Scientific Instruments*, vol. 83 (5), p. 054902, 2012.

CHAPITRE III.

Elaboration et caractérisations structurales des nanofils

Ce chapitre présente en premier lieu l'étude électrochimique précédant l'élaboration des alliages $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Seront présentés les différents bains testés pendant ce travail pour déterminer les concentrations des électrolytes les mieux adaptées pour des nanofils de composition $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. L'approche expérimentale d'élaboration des nanofils ainsi que les différents paramètres mis en jeu seront abordés par la suite. A savoir, la caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique couplée à des mesures gravimétriques par microbalance à quartz qui a permis la détermination de la gamme de potentiels de réduction des espèces de chaque bain pour réaliser le dépôt des alliages. Quant à la dernière partie, elle s'intéressera à la caractérisation de la morphologie, de la composition chimique et de la structure cristalline. Deux bilans seront présentés à la fin de chaque partie pour une meilleure compréhension des différents résultats obtenus et des corrélations effectuées.

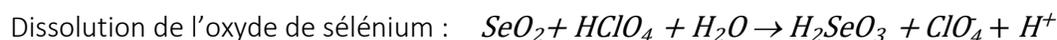
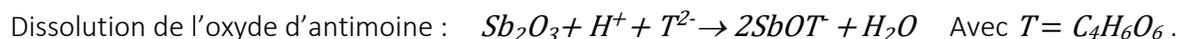
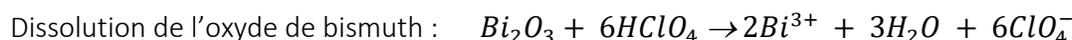
I. Electrochimie des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Les concentrations en sels des différents électrolytes ainsi que les paramètres expérimentaux sont décisifs pour contrôler l'électrodéposition et obtenir des matériaux de composition désirée.

I.1 Préparation des bains électrolytiques

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée (EDi) commerciale en milieu acide perchlorique HClO_4 ($\text{pH} \approx 1$) par dissolution des différents sels présents sous forme d'oxydes. Les oxydes de tellure et de bismuth ont été dissouts séparément dans l'acide perchlorique (1M). Pour le ternaire type p ($\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$), l'oxyde d'antimoine a été dissous dans l'acide tartrique concentré comme milieu complexant nécessaire à sa dissolution totale. Pour le ternaire type n ($\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$), l'oxyde de sélénium a été dissous dans l'acide perchlorique pur. Toutes les dissolutions ont été réalisées sous chauffage (50°C) et agitation continue. Après dissolution totale des sels, chaque solution a été légèrement diluée, toujours séparément, avec l'EDi maintenue aussi à 50°C . Après vérification que chaque solution est maintenue limpide après dilution, elles sont mélangées dans un seul récipient pour obtenir l'électrolyte de chaque type de ternaire et la dilution est poursuivie lentement jusqu'à l'obtention des concentrations souhaitées.

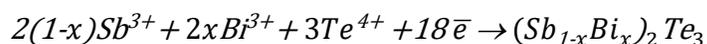
Les différentes dissolutions sont décrites par les réactions électrochimiques suivantes :



Réaction de formation du ternaire $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$:



Réaction de formation du ternaire $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$:



1.2 Optimisation des électrolytes

Les stœchiométries finales des composés électrodéposés sont régies par les concentrations initiales des différents sels mis en jeu. Dans ce qui va suivre, nous présentons un bref aperçu des problèmes rencontrés au début des travaux d'électrodéposition et les actions menées pour y palier.

1.2.1 Le système $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$:

Au début des travaux, la composition retenue pour le type p est celle énoncée par Del Frari [1], qui après son étude des différents rapports de concentration possibles entre Bi, Te et Sb, a montré que le rapport : $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$ avec $([Sb]/[Bi]) = 3$, donnait un composé dont la stœchiométrie est la plus proche de celle recherchée: $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$.

Au cours de la synthèse des nanofils avec cette combinaison de concentrations, il s'est avéré qu'elle n'est pas très stable chimiquement. Les nanofils obtenus devaient être de type p en accord avec le dopage p en antimoine, sauf qu'ils présentaient aléatoirement les deux types de conduction (électronique et par trous). Ce problème a été rencontré sur des échantillons différents mais aussi sur un même échantillon. Même avec des échantillons de bonne composition chimique, le problème de type de dopage persistait. Plusieurs paramètres ont été soupçonnés pour comprendre cette anomalie: la contamination de l'EDi et/ou la verrerie, la péremption des sels, l'absence d'agitation durant le dépôt et la variation de la température externe. Les dispositions relatives ont été prises (recours à l'EDi commerciale, changement de verrerie, renouvellement des sels, emploi de l'agitation à température contrôlée) mais sans succès.

Au final, nous avons décidé de faire varier les concentrations initiales. Des variations des ratios $([Bi]+[Sb])/[Te]$ et $[Sb]/[Bi]$ ainsi qu'une augmentation de la concentration en agent complexant de l'antimoine (acide tartrique) ont été entrepris [2-3]. En effet, en corrélant la solubilité de l'antimoine très limitée en milieu aqueux à sa teneur toujours plus faible qu'attendu dans la composition finale des nanofils, nous avons pensé qu'une augmentation de la concentration en acide tartrique pourrait améliorer son taux de réduction pendant les dépôts. Les solutions testées et les résultats correspondants sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1. Les différents électrolytes testés, le coefficient Seebeck et la composition chimique (mesurée au MEB-EDX et représentant la moyenne obtenue sur un fagot) équivalents pour des dépôts réalisés à -0.3V.

Electrolytes	Bi (mM)	Sb (mM)	Te (mM)	C ₄ H ₆ O ₆ (M)	Coefficient Seebeck (μV/K)	Stœchiométrie moyenne (Stœchiométrie visée: Bi _{0,5} Sb _{1,5} Te ₃)
S°1 à S°12	2.5	7.5	10	0.1	INSTABLE (+/-)	Instable
S°4	2.5	7.5	10	0.1	-35	Bi _{0,47} Sb _{1,6} Te _{2,93}
S°8	2.5	7.5	10	0.1	+165	Bi _{0,2} Sb _{1,35} Te _{3,45}
					-40 dépôt de vérification	
S°10	2.5	7.5	10	0.1	-95	Bi _{0,4} Sb _{1,85} Te _{2,75}
S°13	1.5	8.5	10	0.3	-120	Bi _{0,38} Sb _{1,95} Te _{2,67}
S°14	1	10	11	0.4	+230	Bi _{0,18} Sb _{1,18} Te _{3,64}
S°15	2	14	10	0.4	+95	Bi _{0,25} Sb _{2,1} Te _{2,65}
S°16	2	12	12	0.4	+108	Bi _{0,54} Sb _{1,69} Te _{2,77}
					+100 dépôt de vérification	
S°17	2	11	12	0.4	+63	Bi _{0,3} Sb _{1,1} Te _{3,6}

Pour les solutions réalisées avec la composition de Del Frari (de S°1 à S°12), on constate des variations aléatoires au niveau de la composition chimique, du type de dopage et de la valeur du Seebeck. Ces variations sont observées sur des échantillons issus de la même solution (S°8) ou de deux solutions identiques. En augmentant légèrement la concentration initiale en Sb (de 7.5 à 8.5 mM) tout en baissant celle en Bi (de 2.5mM à 1.5mM) dans le but de garder les rapports $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$ et un ratio $[Sb]/[Bi] \leq 10$; ainsi qu'en augmentant la concentration en acide tartrique à 0.3M, le type de dopage demeure négatif (S°13). A partir de ces constats, S°14 est basée sur le fait d'augmenter le rapport $[Sb]/[Bi] = 10$ et la concentration en acide tartrique à 0.4M avec toujours le rapport $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$. Le composé obtenu donne un Seebeck positif élevée (+230μV/K) avec une composition très riche en Te (72.8%). Pour vérifier la stabilité de cette composition, deux autres dépôts ont été réalisés, un autre au même potentiel (-0.3V) et un à -0.15V. Les deux ont donné des compositions similaires riche en Te et des Seebeck positifs et $\geq +100\mu\text{V/K}$.

En se basant sur ces derniers résultats, chaque solution (S°n) est basée sur la composition chimique du composé obtenu avec la solution qui la précède (S°n-1) en ajustant les concentrations initiales des différents sels. Au final, le Seebeck était maintenu positif avec une composition riche en Sb,

$10\text{mM} \leq [\text{Sb}] \leq 12\text{mM}$, un ratio $5.5 \leq [\text{Sb}]/[\text{Bi}] \leq 10$, et un ratio $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] \approx 1$; avec des compositions assez proches de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. La S°16 a été retenue pour le reste des travaux car elle présentait un bon compromis de coefficient Seebeck élevé et composition chimique satisfaisante.

Le nombre élevé des solutions testées au début est dû à un problème de non dissolution des sels au début de la thèse. Les solutions ainsi obtenues n'étaient pas limpides et un précipité assez conséquent demeurait insoluble. Donc un travail sur l'optimisation de la préparation des électrolytes a été mené en parallèle suivant le mode opératoire présenté dans la partie I.1.

1.2.2 Le système $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

En se référant aux travaux précédents [4-6] précisant que la concentration en Bi_2Se_3 ne doit pas excéder 25% de la composition totale afin d'éviter une forte augmentation de la conductivité thermique de réseau, six compositions ont été étudiées. Au début une variation au niveau de la concentration en SeO_2 dans le but de baisser la teneur en Se, et ensuite une variation de la concentration des trois oxydes en fonction de la composition chimique obtenue. Le but de cette étude est d'améliorer le coefficient Seebeck qui est faible en comparaison avec les films ou encore les massifs [7] et d'approcher au mieux la stœchiométrie désirée $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. Les électrolytes testés et les différents résultats sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2. Les différents électrolytes testés pour le type n, le coefficient Seebeck et la composition chimique (mesurée au MEB-EDX et représentant la moyenne obtenue sur un fagot) équivalents pour des dépôts réalisés à 0V.

Electrolytes	Bi (mM)	Te (mM)	Se (mM)	Coefficient Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Stœchiométrie moyenne (Stœchiométrie visée: $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$)
S°1	10	10.3	1.4	-41	$\text{Bi}_{1.68}\text{Te}_{2.68}\text{Se}_{0.63}$
S°2	10	10.3	1.2	-46	$\text{Bi}_{1.5}\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.54}$
S°3	10	10.3	1.1	-36	$\text{Bi}_{1.55}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.55}$
S°4	10	10.3	1	-44	$\text{Bi}_{1.47}\text{Te}_{3.12}\text{Se}_{0.41}$
S°5	11	10.5	1	-53	$\text{Bi}_{1.54}\text{Te}_{2.87}\text{Se}_{0.58}$
S°6	12	12	1	-50	$\text{Bi}_{1.82}\text{Te}_{2.65}\text{Se}_{0.53}$

L'optimisation de la composition des nanofils de type n à partir des concentrations initiales des différents oxydes a été plus compliquée que le cas du type p. La corrélation entre les concentrations

initiales et les compositions finales est moins évidente. Néanmoins, nous n'avons pas rencontré de problème avec le type de dopage négatif. Pour les quatre premières solutions (S°1 à S°4), la diminution de la concentration du Se a entraîné une diminution de la teneur en Se dans la composition des nanofils avec une augmentation de la teneur en Te et une diminution de la teneur en Bi. Pour ces quatre solutions, le coefficient Seebeck n'a pas beaucoup varié et demeurait très faible en comparaison avec les films et les massifs. Dans le cas de S°5 et S°6, compte tenu de la très faible quantité du sel de Se pesé pour la préparation des électrolytes, il n'était plus possible de réduire davantage cette masse afin d'éviter les erreurs de pesée. La solution était d'augmenter celles du Bi et Te toujours en fonction des compositions chimiques obtenues précédemment. Les résultats obtenus sont assez satisfaisants avec une légère augmentation du coefficient Seebeck même s'il est toujours incomparable aux films et massifs. Les stœchiométries obtenues sont comparables à celles obtenues avec les autres solutions où la teneur en Se est toujours plus élevée qu'attendu, mais avec une augmentation de la teneur en Bi qui approche les 40% comme dans la stœchiométrie recherchée.

D'autres essais restent à réaliser pour le type n afin d'améliorer sa composition chimique et son coefficient Seebeck en œuvrant sur les concentrations initiales des différents oxydes.

1.3 Caractérisations électrochimiques des électrolytes mis en jeu

Pour un couple rédox, la réduction des entités n'est possible qu'à des potentiels inférieurs à son potentiel d'équilibre. Plus la surtension η est importante, plus la vitesse de dépôt est élevée. C'est pourquoi, avant de passer à l'électrodéposition, il est nécessaire de faire des mesures de voltammétrie cyclique. Ceci permet de suivre l'évolution du courant issu de l'électrode de travail en fonction du potentiel appliqué. Le dispositif étant couplé à une microbalance à quartz, celle-ci permet de suivre l'évolution de la masse déposée et donc du potentiel à partir duquel commence le dépôt massif du matériau. Comme pour les dépôts plans, différents modes de synthèses électrochimiques sont envisageables pour remplir les membranes nanoporeuses : modes potentiostatique et potentiostatique en configuration continue ou pulsée. De manière courante, le mode potentiostatique est le plus employé pour la synthèse de nanofils. En effet, il permet un contrôle relativement aisé des différentes étapes de l'élaboration et de s'assurer de la nature de la réaction prenant place à l'électrode de travail. Le suivi chronoampérométrique de cette méthode potentiostatique donne accès rapidement au temps nécessaire pour achever le remplissage d'une membrane (Figure 1).

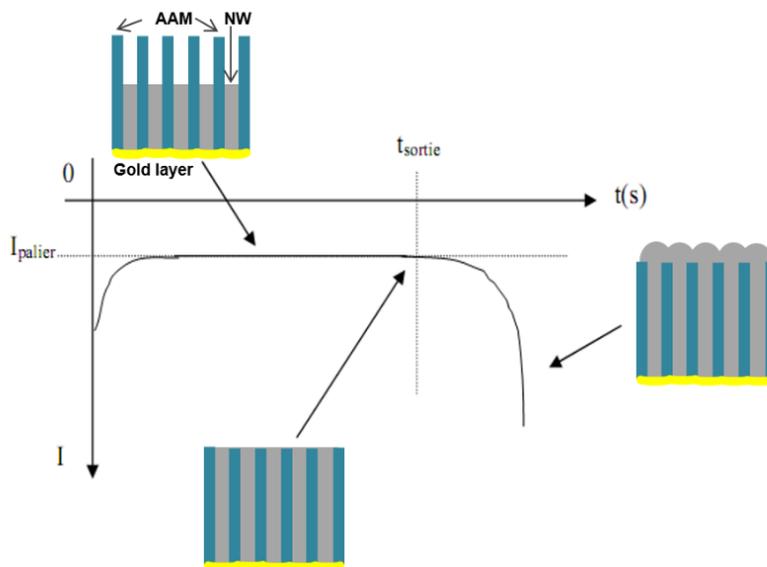


Figure 1. Evolution du courant pendant l'électrodéposition en fonction de l'évolution du dépôt du fond des pores jusqu'à l'émergence de la membrane

Dans un 1er temps, le courant cathodique I diminue jusqu'à atteindre une valeur constante synonyme d'un régime pseudo-stationnaire : c'est la formation du dépôt à l'intérieur des pores. A t_{sortie} , le dépôt émerge des pores et le courant augmente avec l'augmentation de la surface cathodique, ceci nous permet d'accéder au temps nécessaire d'imposition du potentiel pour remplir totalement les pores de la membrane. Cette réaction de réduction au niveau des pores est gouvernée aussi par le transfert de masse c'est à dire la diffusion des espèces en solution, ce qui influe sur la valeur du courant et sur le temps de dépôt total.

1.3.1 Le système $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$

Les concentrations retenues pour le type p sont 12 mM de HTeO_2^+ , 2 mM de Bi^{3+} , 12 mM de SbO^+ dans 0,4M d'acide tartrique. La voltammétrie cyclique réalisée à une vitesse de balayage de 20mV/s, a montré que pour un balayage de potentiel (0 V à -700 mV, de -700 mV à +1 V et de +1 V à 0 V), la plage de potentiel de réduction des entités s'étend de 0 V à -600 mV et est exprimée par la présence des pics cathodiques. Le dispositif étant couplé à une microbalance à quartz, l'évolution de la masse déposée est suivie (Figure 2). Il est ainsi possible de déterminer le potentiel à partir duquel commence le dépôt massif du matériau qui est accompagné par une augmentation de la pente du gravitogramme (zone x). Deux autres zones peuvent être identifiées. Une zone entre +400 mV et

+750 mV (zone y) marquée par la présence d'un pic anodique de courant. Ce dernier traduit l'oxydation du dépôt formé lors du balayage de potentiel aller (scan cathodique) et donc sa dissolution. Une troisième zone à partir de -600mV vers des potentiels plus négatifs (zone z) où l'on observe une forte augmentation du courant cathodique et un dégagement gazeux qui témoigne de l'hydrolyse de l'eau avec dégagement d'hydrogène.

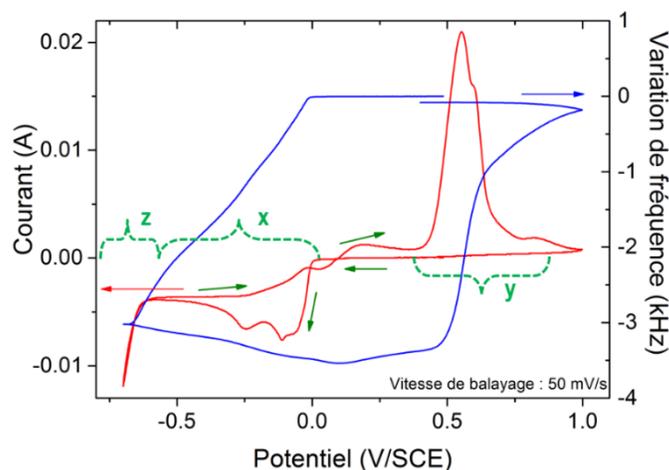


Figure 2. Cyclovoltamogramme et gravitogramme obtenus avec S°8 du $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$

1.3.2 Le système $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Les concentrations retenues pour le type n sont 10.3 mM de HTeO_2^+ , 10 mM de Bi^{3+} , 11 mM de Se^{4+} . Comme pour le cas du type p, un balayage de potentiel à 20 mV/s (0 V à -700 mV, de -700 mV à +1 V et de +1 V à 0 V) en suivant la variation du courant a permis l'identification des trois zones (Figure 3), à savoir une zone de réduction des espèces entre +50 mV et -550 mV (zone x), une zone d'oxydation des espèces déposées entre +300 mV et +700 mV et une zone d'hydrolyse à partir de -550mV.

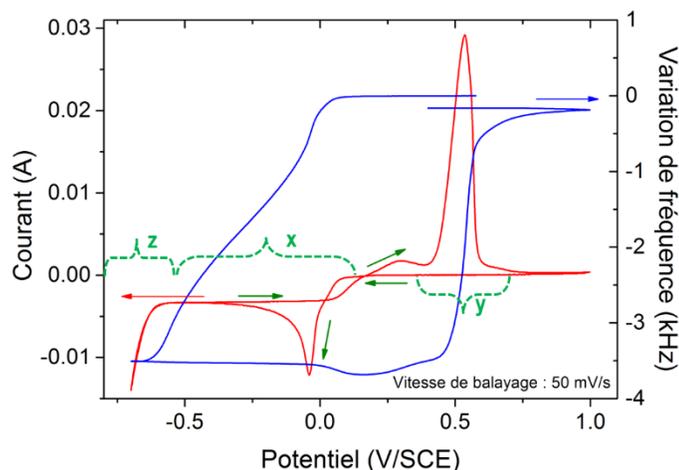


Figure 3. Cyclovoltamogramme et gravitogramme obtenus avec S⁵ du Bi₂Te_{3-x}Se_x

I.4 Caractérisations des matrices d'électrodéposition

Trois types de matrices avec des diamètres de pores différents ont été utilisés. Les membranes avec des pores de 60 nm de diamètre sont les matrices de croissance principales dans ce travail. Les deux autres types de membrane (les membranes avec respectivement des pores de 35 nm et 180 nm de diamètre) ont été employées pour une étude de l'évolution des propriétés thermoélectriques en fonction du diamètre des nanofils. La Figure 4 présente la caractérisation morphologique en surface de ces membranes ainsi que les conditions d'élaboration. Nous précisons que les membranes avec des pores de 180 nm de diamètre sont des membranes commerciales alors que les deux autres types de membranes ont été fabriqués à l'Institut Néel par Laurent CAGNON.

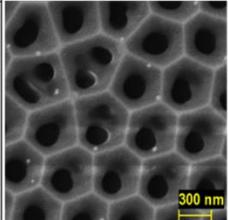
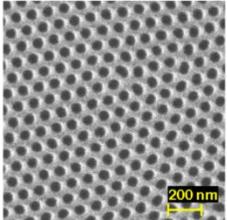
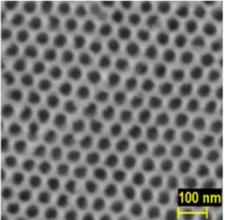
Diamètre des pores	180 nm	60 nm	35 nm
Image MEB de la surface de la membrane			
Conditions d'élaboration	Membrane commerciale SMART	Acide oxalique 40 V	Acide sulfurique 25 V

Figure 4. Caractéristiques et observations au MEB-FEG des différentes matrices employées

II. Elaboration des nanofils: étude de l'influence des différents paramètres

II.1 Influence des rapports de concentration

Comme présenté dans la partie I.2, un travail sur les électrolytes était indispensable pour pallier à divers problèmes. Ceci confirme la grande sensibilité de la composition chimique finale des nanofils à la concentration initiale des différents sels, ainsi que la corrélation directe entre la composition chimique et les différentes propriétés structurales et thermoélectriques.

Dans la littérature [8-11], il apparaît qu'un large excès d'antimoine dans l'électrolyte est nécessaire pour obtenir des compositions proches de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ avec la garantie d'un dopage p. C'est pourquoi notre priorité a été d'augmenter la teneur en Sb par l'augmentation de sa complexation (de 0.1 M à 0.4 M en acide tartrique). Inversement, un déficit en Sb à partir d'un certain seuil induit un dopage négatif, comme dans le cas des premiers dépôts réalisés avec les électrolytes avant optimisation. Ceci a été également observé par Mannam et Davis [12] qui ont obtenu des nanofils de $\text{Bi}_2\text{Sb}_{0,6}\text{Te}_3$ riches en bismuth et présentant un Seebeck négatif de $-630\mu\text{V}/\text{K}$.

En effet, la teneur en Bi_2Te_3 influence directement la concentration des porteurs de charge, ce qui implique qu'une légère déviation de la stœchiométrie recherchée induit des variations au niveau des propriétés thermoélectriques comme l'illustre la figure 6 dans le premier chapitre. Notons que ces variations de densité des porteurs sont induites par la création de défauts ponctuels en anti-site qui sont facilement obtenus avec un composé non stœchiométrique $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ou $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Quant à la cristallinité qui régit la mobilité de porteurs de charges μ dans les nanostructures, elle est affectée par les défauts de structure et la morphologie des nanofils (l'effet de surface joue un rôle important sur la mobilité de porteurs de charges).

II.2 Influence du mode d'électrodéposition (continu / pulsé)

Le deuxième paramètre étudié est la configuration du mode potentiostatique de dépôt. Les premiers dépôts ont été réalisés en mode continu mais il s'est avéré qu'avec ce mode, une forte inhomogénéité de composition chimique est observée sur la longueur des nanofils. Le mode pulsé se présentait alors comme une alternative car il permet en principe la régénération de l'électrolyte au voisinage de l'électrode de travail pendant le temps de relaxation. L'emploi du mode pulsé a été rapporté par plusieurs équipes dont le but principal était d'améliorer la cristallinité et la composition des films et des nanofils de Bi_2Te_3 [3,13-18].

En effet, pour comparer les deux régimes, nous avons étudié le cas du composé de type $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ pour un potentiel de dépôt de -0.15V . Les paramètres du régime pulsé sont $t_{\text{ON}} = t_{\text{OFF}} = 10\text{s}$, avec t_{ON} la durée d'application du potentiel d'électrodéposition et t_{OFF} la durée de relaxation au potentiel de circuit ouvert (OCP). La Figure 5 compare des cartographies de compositions chimiques obtenues sur des fagots de nanofils élaborés en mode continu (Figure 5.a) et pulsé (Figure 5.b). Dans le cas du dépôt continu, un gradient de couleur est observé de la gauche vers la droite du fagot des nanofils. Il indique un gradient de composition le long des nanofils. Les résultats de mesure de la composition chimique au niveau des têtes (la boîte #3, à gauche) et pieds des nanofils (la boîte #5, à droite), indiquent une importante variation (20 at.% minimum) en teneur de Te et Sb. Par contre, dans le cas du régime pulsé, une homogénéité de couleur est observée indiquant une meilleure distribution des éléments sur le long du fagot des nanofils. De même, en comparant les pieds et les têtes des nanofils (respectivement la boîte #4 à gauche et la boîte #3 à droite), la variation en teneur de Te et Sb est beaucoup plus faible (4-5 at%). Ces résultats confirment que le régime pulsé permet l'élaboration de structures beaucoup plus homogènes en composition en comparaison avec le régime continu. Plus de résultats seront présentés dans la partie qui va suivre.

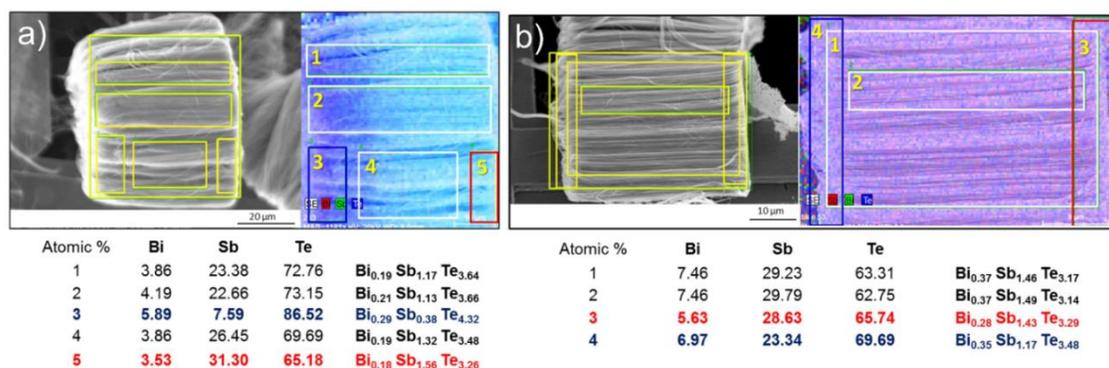


Figure 5. Distribution des éléments par analyse EDX dans des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ déposés à -0.15V (a) en mode continu, (b) en mode pulsé

Il faut aussi noter l'influence du régime pulsé sur le taux de remplissage des membranes puisqu'une amélioration par rapport au régime continu est observée. Ceci a impacté également le front de croissance des nanofils qui demeurait uniforme sur une plus grande épaisseur (Figure 6.a) que dans le cas du régime continu où il devenait irrégulier après une vingtaine de microns (Figure 6.b) comme observé auparavant [19].

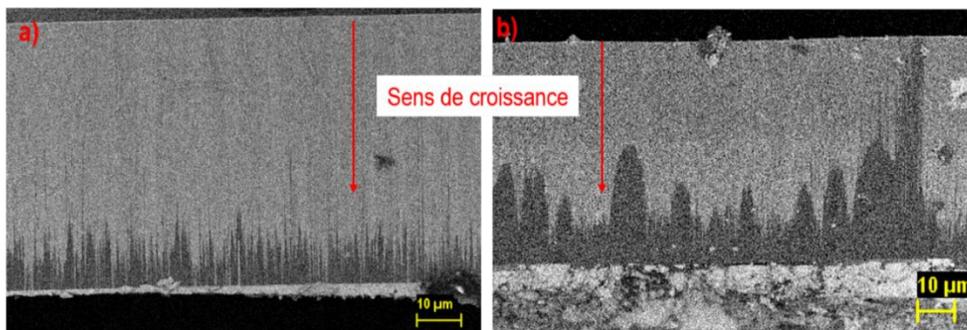


Figure 6. Images en coupe transversal des membranes d'alumine après électrodéposition et débordement total des nanofils. (a) dépôt en mode pulsé, (b) dépôt en mode continu.

II.3 Influence du potentiel d'électrodéposition

Le dernier paramètre étudié a été le potentiel de dépôt. Son influence sur les propriétés des nanofils a été mise en évidence grâce à une observation des taux de remplissage des membranes pour quatre échantillons élaborés à des potentiels différents (-0.15 V ; -0.3 V pour le type p et 0 V ; -0.2 V pour le type n).

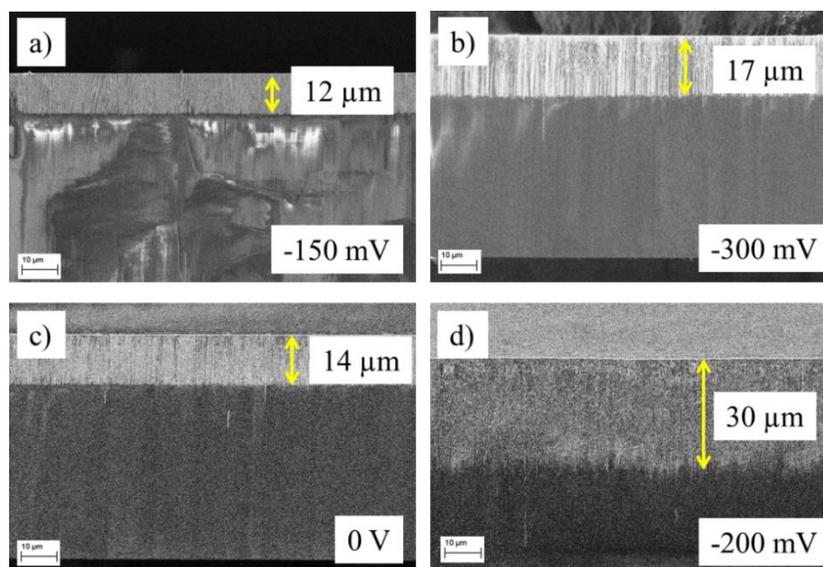


Figure 7. Observation sur la tranche en mode EBSD montrant la longueur des nanofils au bout de 2h de dépôt à différents potentiels (a – b) $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et (c – d) $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Pour ce faire, les dépôts ont été arrêtés au bout de deux heures. Une observation au MEB-FEG des différentes membranes sur la tranche a permis de confirmer que plus le potentiel est négatif, plus le remplissage est rapide conformément à la vitesse de dépôt plus élevée comme le montre la Figure 7.

La Figure 8 illustre les transitoires de courant cathodique couplés aux variations de masse issues de la microbalance à quartz et enregistrés pendant les premières 60 secondes du dépôt. Les valeurs du courant stabilisé (à partir de 15 s de dépôt) dans les quatre cas sont similaires. Par contre, la variation de masse (Δm) est toujours plus importante pour les potentiels de dépôt les plus négatifs. Le tableau 3 rassemble les longueurs des nanofils après 2h de dépôt obtenues à partir des observations au MEB (Figure 7), les valeurs de Δm après 10 s de dépôt (Figure 8) et les ratios équivalents pour chaque potentiel de dépôt (tableau 3). Nous remarquons que dans le cas du $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, les ratios des longueurs et ceux de Δm expriment une bonne corrélation. Par contre, dans le cas de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ l'écart des ratios est plus important. Toutefois, nous avons la confirmation que le taux de remplissage est directement lié à la valeur du potentiel de dépôt et augmente pour des potentiels plus négatifs. Qualitativement, pour $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, le taux de remplissage est 40 % plus rapide à -0.3 V qu'à -0.15 V . et il est entre 60 % et 99 % plus rapide à -0.2 V qu'à 0 V pour $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$.

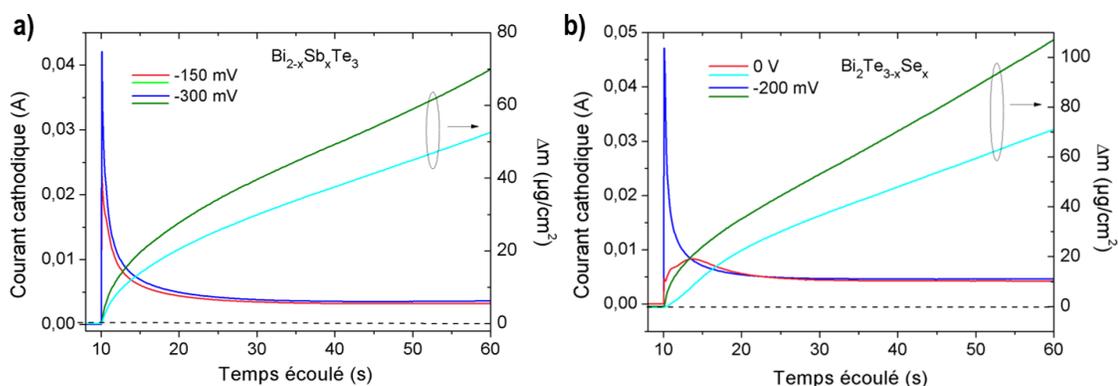


Figure 8. Evolution du courant I-t et de la masse déposée Δm -t pendant les premières 60s du dépôt pour (a) $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et (b) $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Tableau 3. Longueurs des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ après 2h de dépôt avec les ratios correspondants à partir des images MEB, en comparaison avec les variations de masse Δm mesurées après 10s de dépôt et les ratios correspondants.

⁽¹⁾ l_2/l_1 avec $l_1 < l_2$. ⁽²⁾ $\Delta m_2/\Delta m_1$ avec $\Delta m_1 < \Delta m_2$

	$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$		$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$	
Potentiel de dépôt (V/SCE)	-0.15	-0.3	0	-0.2
Longueur mesurée (μm)	12	17	14	30
Ratio des longueurs ⁽¹⁾	1.41		2.14	
Δm ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	20.4	27.7	22.3	35.2
Ratio Δm ⁽²⁾	1.36		1.58	

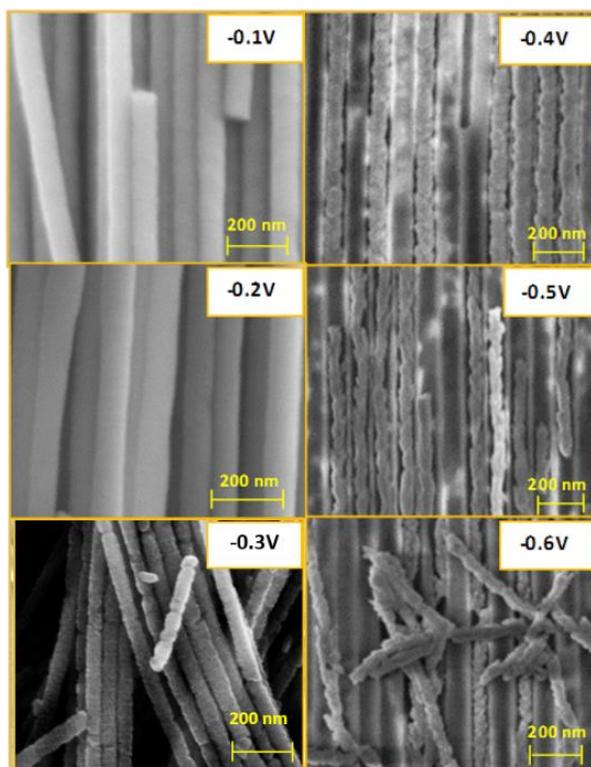


Figure 9. Observations au MEB-FEG montrant l'influence du potentiel de dépôt sur la morphologie des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ pour une plage de potentiels de -0.1 V à -0.6 V.

En outre, l'étude de ce paramètre sur les nanofils de type p a montré une forte corrélation entre la valeur du potentiel et la morphologie des nanofils qui pourrait être expliqué par la variation des cinétiques de croissance que nous venons de confirmer. La Figure 9 et la Figure 10 montrent l'évolution de la morphologie et de la composition chimique des différents nanofils de type p élaborés à différents potentiels de dépôts.

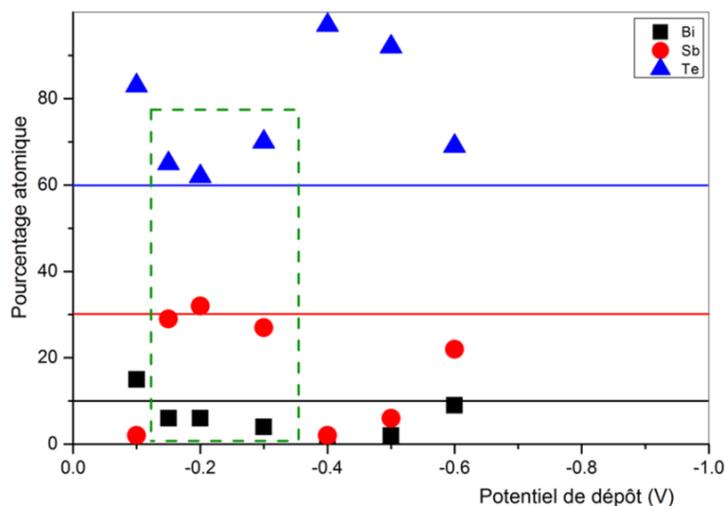


Figure 10. Evolution de la composition chimique en % atomique des différents éléments, avec le potentiel de dépôt pour $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$

Les observations au MEB-FEG et les analyses au MEB-EDX ont été réalisées sur les nanofils après leur libération de la matrice de croissance. Les nanofils perdent leur aspect compact et lisse (pour -0.1 V et -0.2 V) et sont de plus en plus dendritiques en allant vers les potentiels les plus négatifs (de -0.3 V à -0.6 V). De plus, seuls les potentiels entre -0.15 V et -0.3 V permettent d'avoir des nanofils avec une composition chimique proche de la stœchiométrie recherchée avec 10 % en Bi, 30 % en Sb et 60 % en Te. Les autres potentiels de la gamme étudiée présentent principalement un excès en Te accompagné d'un déficit en Sb (Figure 10). A partir de ces résultats, deux potentiels ont été choisis pour la suite des travaux : -0.15 V étant un potentiel faiblement négatif permettant l'obtention de nanofils lisses et compacts et -0.3 V étant un potentiel plus négatif permettant l'obtention de nanofils dendritiques et/ou rugueux.

II.4 Bilan

Cette partie a été consacrée à la détermination des conditions générales de synthèse permettant l'obtention des deux types n et p de nanofils avec la composition chimique la plus proche de celle désirée. L'influence des différentes conditions électrochimiques de synthèse a été étudiée en premier. Parmi plusieurs électrolytes testés, un de chaque type a été gardé pour la suite des travaux. Le régime pulsé en mode potentiostatique a été sélectionné car il offre une meilleure distribution des éléments sur la longueur des nanofils. Il offre aussi un meilleur taux de remplissage des membranes et des fronts de croissance plus uniformes, critères très importants pour la conception de modules thermoélectriques comme on va le voir par la suite. L'influence du potentiel de dépôt est visible au niveau des temps de remplissage de la membrane avec des vitesses de croissance qui augmentent lorsque les potentiels sont les plus négatifs. Ces vitesses de croissance impactent directement la morphologie des nanofils. Ainsi, des nanofils lisses et compacts sont obtenus pour des potentiels faiblement négatifs, et les nanofils deviennent de plus en plus dendritiques pour des potentiels plus négatifs. Dans la partie qui va suivre, nous présentons une étude plus approfondie de la morphologie des nanofils, leur composition chimique et leur structure cristalline.

III. Caractérisations structurales des nanofils

En tenant compte des enjeux liés à un des objectifs de la thèse qui est la fabrication de micro-modules thermoélectriques à partir de ces échantillons (nanofils dans leurs membranes), l'approche fut axée sur la qualité du dépôt autant que sur la qualité du matériau déposé. L'efficacité de ces dispositifs dépend en effet fortement de la quantité de nanofils électriquement connectés. C'est pourquoi le taux de remplissage et son homogénéité sont décisifs pour la suite des travaux. Suivant cette optique et afin d'obtenir des nanofils les plus longs possible, les dépôts sont poursuivis jusqu'à débordement total hors de la membrane. À l'œil nu, ceci se traduit par une couche continue formée à la surface de la membrane ayant généralement une couleur allant du gris clair au gris foncé.

Après remplissage des membranes, elles sont démontées de leur substrat de cuivre après immersion dans l'acétone. La première caractérisation est la mesure du coefficient Seebeck car la méthode est non destructive. Par la suite, la membrane est clivée en quatre. Une partie est montée sur du scotch carbone sur la tranche afin d'observer le taux de remplissage et la qualité du front de croissance. Une deuxième partie est dissoute dans la soude NaOH 2M pour libérer les nanofils et les

dispenser sur des grilles en cuivre du MET, afin de les caractériser sur leur longueur hors leur matrice. Ces caractérisations concernent l'étude au MEB-FEG de la morphologie et celle de la composition chimique des fagots par EDX. Ensuite, nous présentons les résultats de la diffraction des rayons X sur les nanofils dans leur membrane. L'acquisition des clichés de diffraction électronique et la composition chimique d'un fil unique par le MET est également effectuée. Et pour finir, nous présenterons un suivi de l'évolution de la structure cristalline d'un nanofil par MET au cours de son recuit in-situ moyennant des puces et un porte échantillon chauffants (voir chapitre 2).

III.1 Etude de la morphologie et de la composition chimique

III.1.1 Nanofils de $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$

Comme il a été indiqué dans la partie II.3, une large gamme de potentiels de dépôt a été investiguée montrant la dépendance de la morphologie des nanofils au potentiel de dépôt par une directe corrélation à la vitesse de dépôt qui lui est proportionnelle. Parmi les sept potentiels de dépôts testés, seulement deux ont été retenus pour la suite des travaux : -0.15 V et -0.3 V. Avec ces derniers, il était possible d'obtenir des nanofils avec une stœchiométrie proche de celle recherchée $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$.

La Figure 11 présente le taux de remplissage atteint pour les nanofils électrodéposés à -0.15 V et -0.3 V. Le contraste chimique très prononcé sur les trois clichés MEB permet de différencier les pores remplis des pores vides et de constater ainsi l'importance du taux de remplissage. La vue d'ensemble (Figure 11.a) montre un front de croissance régulier sur approximativement 1mm de largeur de membrane, les quelques irrégularités peuvent être causés par une interconnexion des pores à un certain niveau de la membrane qui bloquerait la croissance des nanofils. En rappelant que les membranes utilisées ont une épaisseur 60 μm et que les dépôts sont poursuivis jusqu'à débordement total des nanofils hors de la membrane, la longueur des nanofils est de l'ordre de 51 μm pour les dépôts réalisés à -0.15 V et de 46 μm pour les dépôts réalisés à -0.3 V.

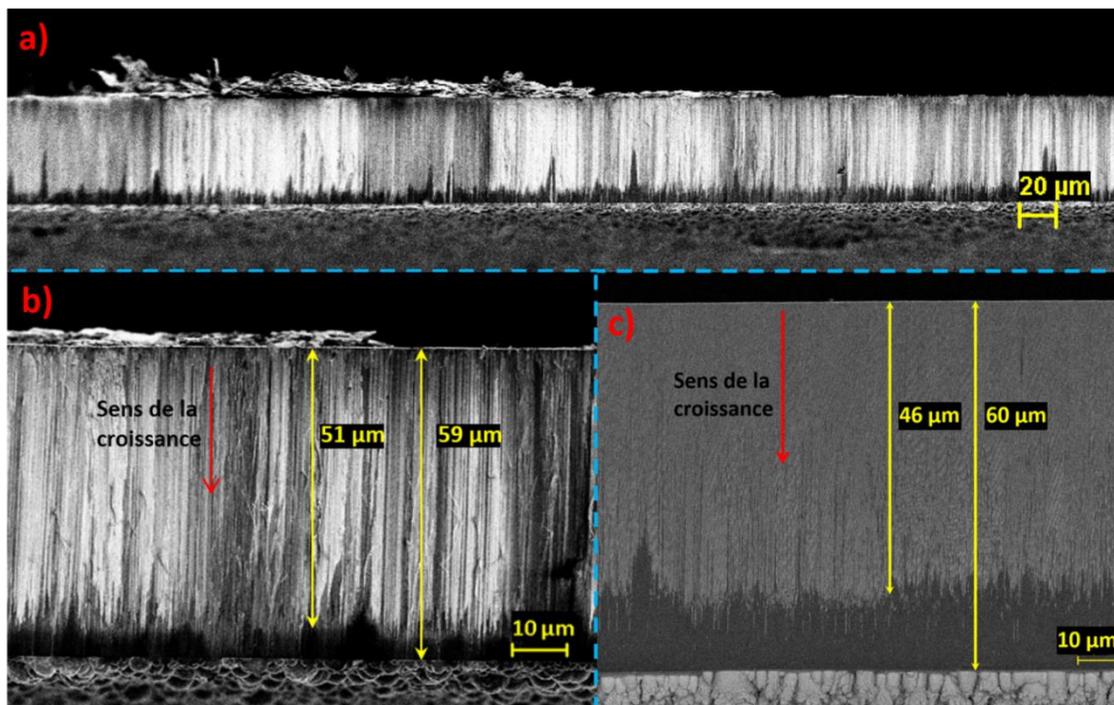


Figure 11. Images MEB-FEG en coupe transversale des membranes d'alumine après électrodéposition de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ jusqu'à débordement total. (a et b) dépôt réalisé à -0.15 V avec agrandissement (c) dépôt réalisé à -0.3 V (image en électrons rétrodiffusés).

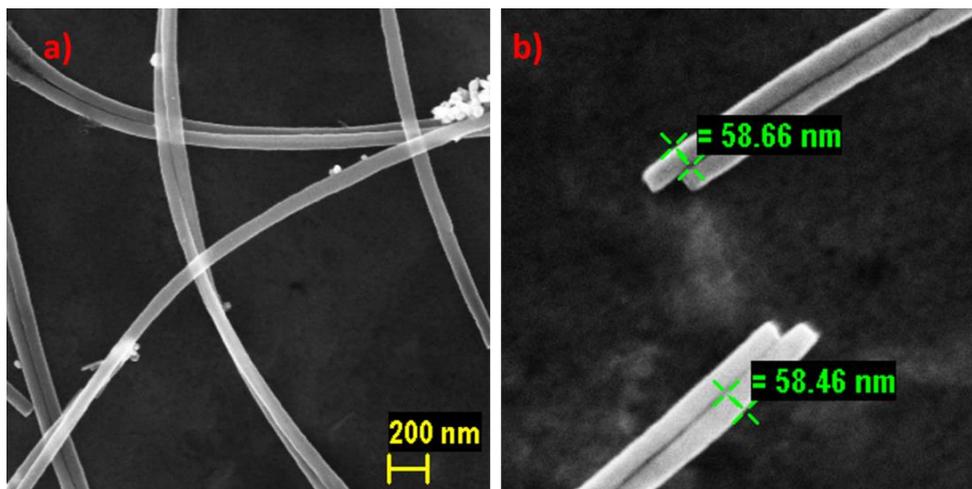


Figure 12. Images MEB-FEG des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ électrodéposés à -0.15 V après leur libération de la membrane

La morphologie des nanofils fut étudiée en premier lieu à l'aide du MEB-FEG. La Figure 12 présente la morphologie des nanofils électrodéposés à un potentiel faiblement négatif de -0.15 V et donc une vitesse de croissance modérée. Les fils sont parfaitement lisses, compacts et homogènes en diamètre sur toute leur longueur. L'étude de la composition chimique par MEB-EDX a été réalisée sur des fagots entiers (Figure 13.a). Cette analyse permet d'avoir une moyenne de la composition sur un fagot. Pour cet échantillon, la stœchiométrie est $\text{Bi}_{0.37}\text{Sb}_{1.46}\text{Te}_{3.14}$ et la figure (Figure 13.b) montre l'homogénéité de composition sur la longueur des fils. La même analyse sur le même échantillon mais réalisée au MET-EDX sur un fagot différent (Figure 13.c) donne une stœchiométrie $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.1}$ comparable à celle obtenue avec le MEB-EDX. Ces compositions sont assez proches de celle désirée $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. La Figure 13.d présente un nanofil composé de segments de même longueur et semblent déconnectés les uns des autres. Ce type de nanostructures très minoritaires est parfois observé au sein de nos échantillons et semble venir du mode pulsé. L'analyse de composition révèle une stœchiométrie de $\text{Bi}_{0.8}\text{Te}_{4.2}$ sans antimoine.

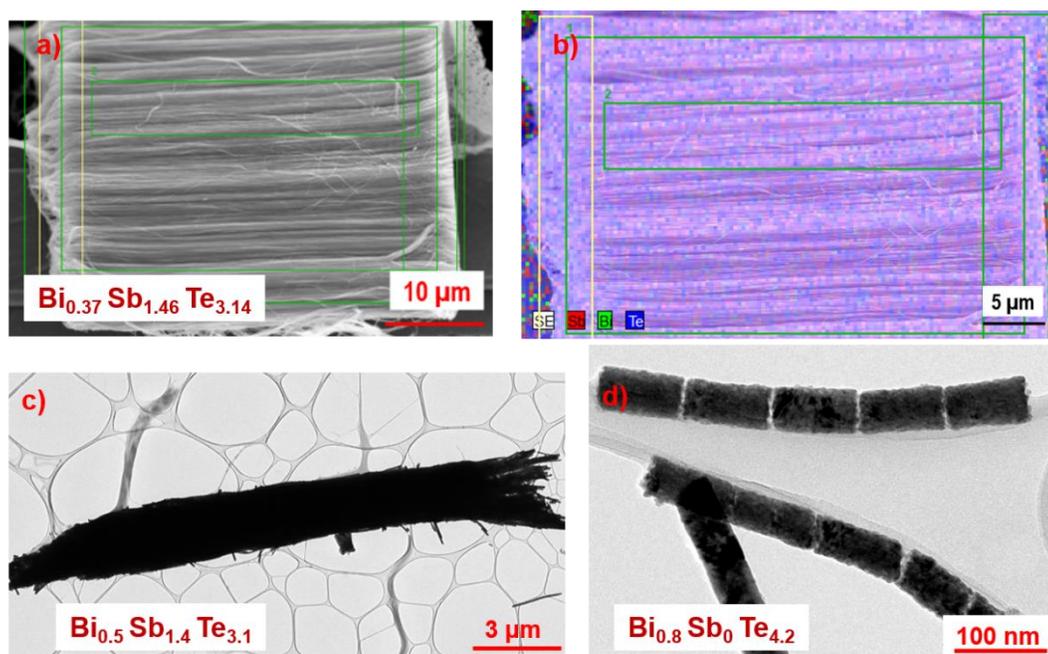


Figure 13. Nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ électrodéposés à -0.15 V (a) Image MEB-FEG d'un fagot et sa composition chimique moyenne, (b) Cartographie de distribution des éléments par MEB-EDX, (c) Image en champ clair (MET) d'un fagot, (d) Image en champ clair (MET) de nanofils segmentés.

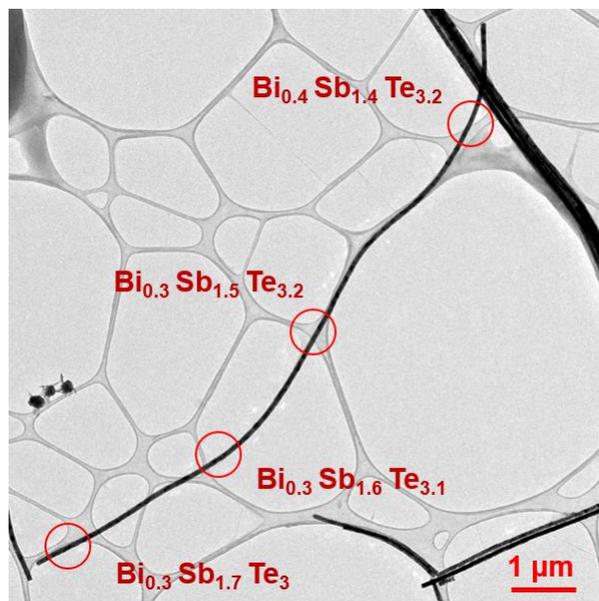


Figure 14. Image en champ clair (MET) d'un nanofil unique électrodéposé à -0.15 V en mode pulsé, avec les stœchiométries équivalentes aux zones d'analyse.

Le MET a permis aussi la réalisation de multiples points de mesures le long d'un fil unique afin de confirmer l'homogénéité de composition sur toute sa longueur comme le montre la Figure 14. Les quatre zones analysées sur la longueur du nanofil montrent une composition chimique homogène en Bi mais légèrement variable en Te et Sb. En effet, une perte en Te est observée sur le long du nanofil qui est compensée par un enrichissement en Sb: de $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_{3.2}$ (pied du fil) à $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ (tête du fil). La différenciation entre les têtes et les pieds des fils a été établie en fonction de la concentration en Au dans la composition des nanofils. A savoir, les pieds sont plus riches en Au qui est issu de la couche déposée au préalable pour servir de cathode (chapitre.2).

Pour les nanofils électrodéposés à -0.3 V, plusieurs morphologies ont été observées au sein du même échantillon mais aussi entre différents échantillons comme le montre la Figure 15. La grande majorité des échantillons montrent des fils à aspect rugueux et dendritique (Figure 15.a-b). D'autres échantillons montrent qu'il y a eu croissance simultanée de fils discontinus en sections égales et de fils parfaitement compacts et lisses (Figure 15.c-d).

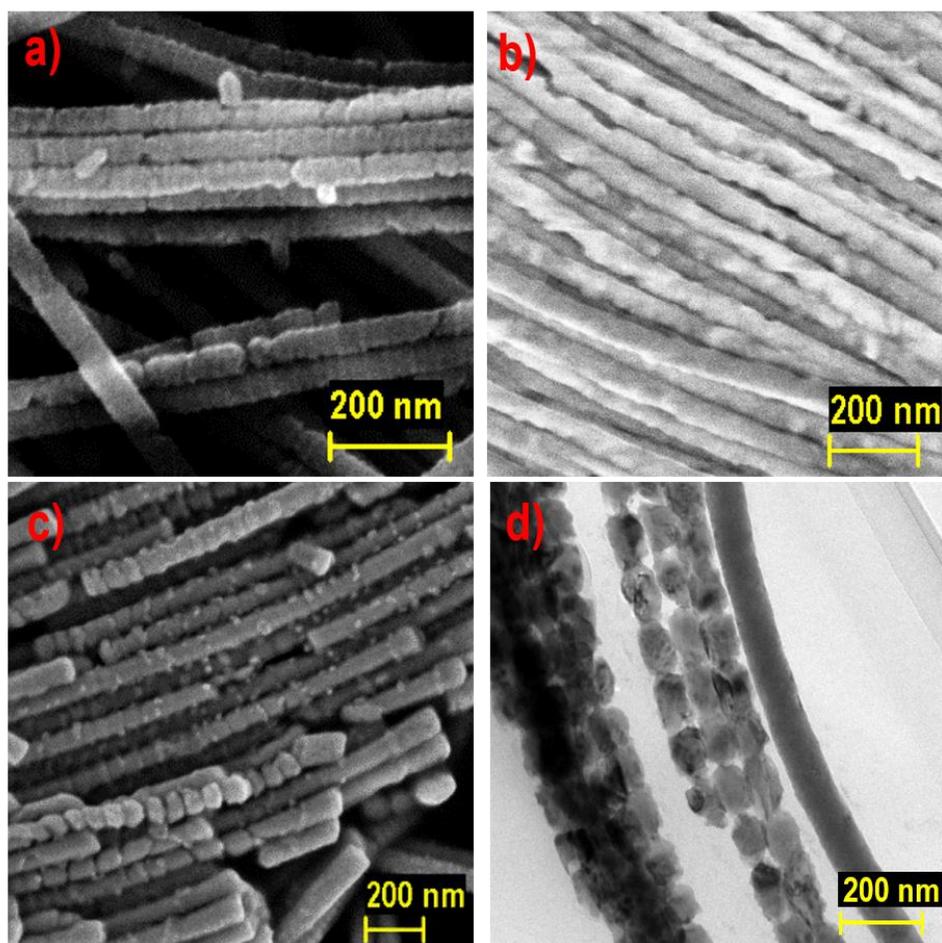


Figure 15. Les différentes morphologies obtenues pour des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ électrodéposés à -0.3 V; (a-b-c) images MEB-FEG (d) image MET en champ clair.

L'étude de la composition chimique par MEB-EDX réalisée sur des fagots de nanofils élaborés à -0.3V en mode pulsé donne une composition chimique moyenne de $\text{Bi}_{0.54}\text{Sb}_{1.69}\text{Te}_{2.77}$ et l'homogénéité de composition sur la longueur des fils est observée (Figure 16.a-b). La figure 16.c montre la composition chimique obtenue sur le même échantillon mais sur un fagot différent par MET-EDX. L'analyse a été réalisée au niveau des pieds, des têtes et du centre des fils. Les nanofils sont relativement homogènes sur leur longueur, on note que les pieds sont légèrement plus riches en Bi et les têtes plus riches en Sb.

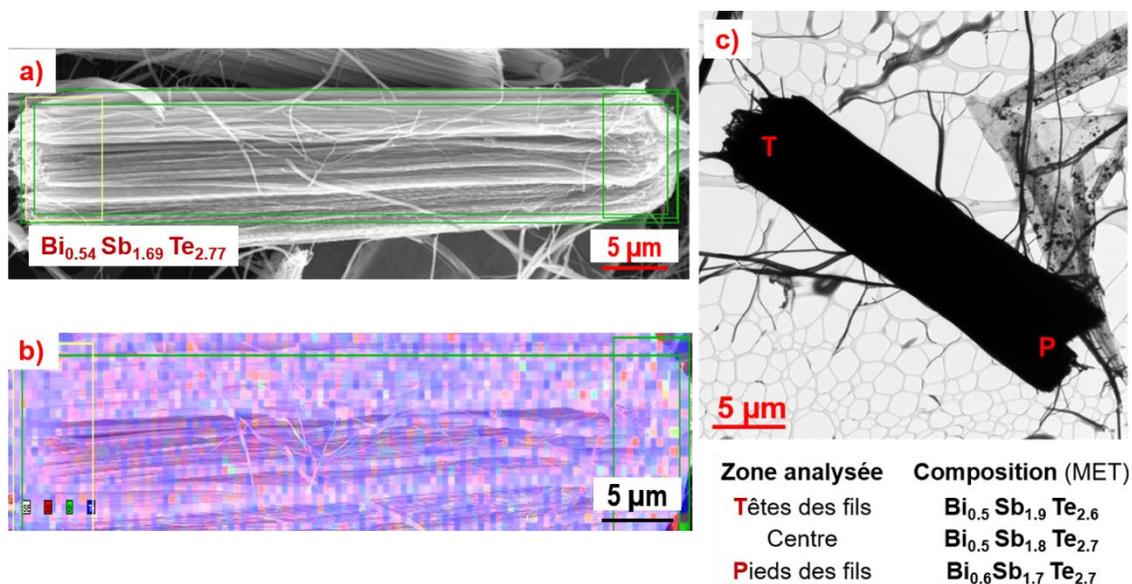


Figure 16. Nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ électrodéposés à -0.3 V (a) Image MEB-FEG d'un fagot et sa composition chimique moyenne, (b) Cartographie de distribution des éléments par MEB-EDX, (c) Image en champ clair d'un fagot (MET).

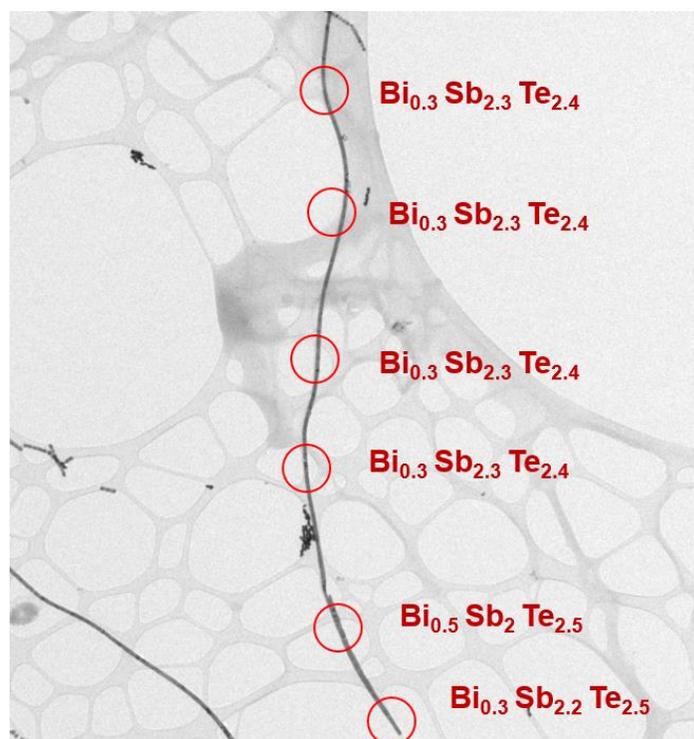


Figure 17. Image en champ clair (MET) d'un nanofil unique de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ électrodéposé à -0.3 V en mode pulsé, montrant les zones où ont été réalisées les analyses de composition chimique.

Une analyse au MET-EDX sur nanofil unique a été aussi réalisée. La Figure 17 montre que le fil est homogène en composition sur sa longueur avec essentiellement des variations en Bi et en Sb et une teneur en Te assez stable. En comparaison avec la composition du fagot, la composition du fil s'écarte encore plus de la composition recherchée avec un large excès d'antimoine et des déficits en Te et Bi.

La Figure 18 met en évidence un phénomène de croissance en deux actes qui pourrait expliquer la divergence en composition entre les fagots et les fils isolés. En effet, les pieds des nanofils, sur environ 1 μm , sont riches en Au (30 - 40%) et en Bi (40 - 50 %) et présentent un aspect très poreux et faiblement texturé. La présence de l'Au pourrait induire une nucléation différente de celle qui se produit au niveau du reste du pore. Ceci peut défavoriser la substitution de l'antimoine au bismuth d'où la teneur quasi-nulle en antimoine mais aussi créer des défauts d'anti-structures où les sites $\text{Te}_{(1)}$ et/ou $\text{Te}_{(2)}$ sont également occupés par les atomes de Bi. Le mécanisme proposé valide les résultats précédents : il explique pourquoi les fils isolés sont plus riches en Sb (45%) et plus pauvres en Bi (6%) que les fagots (35% en Sb et 11% en Bi) et pourquoi les pieds des fils sont plus riches en Bi et les têtes plus riches en Sb (Figure 14 et Figure 16.c). Cette divergence en composition entre les fagots et les fils isolés peut aussi être expliquée par l'inhomogénéité de composition entre les différents fils. La présence de fils exempts d'antimoine (à -0.15 V) (Figure 13.d) ainsi que la coexistence de nanofils de morphologie différente (à -0.3 V) (Figure 15.d) est la preuve que le dépôt ne suit pas le même processus dans tous les pores de la membrane.

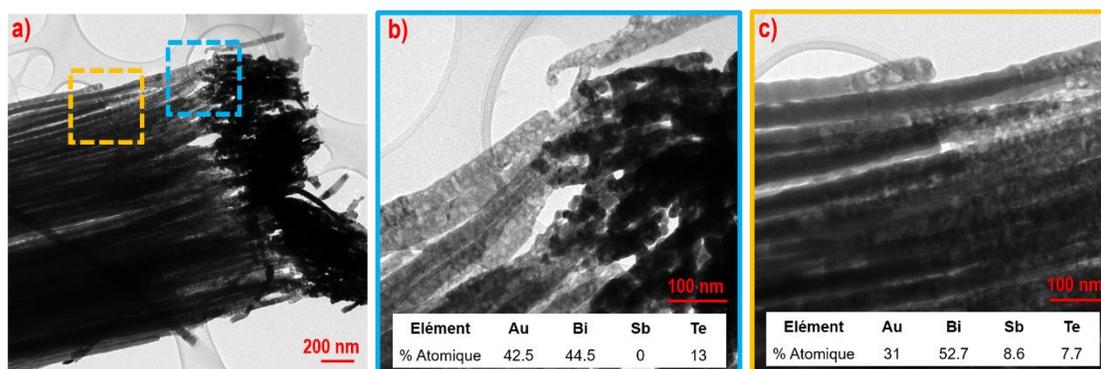


Figure 18. Image en champ clair (MET) d'un fagot de nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ électrodéposés à -0.3 V en mode pulsé avec la composition chimique des zones de grossissement. (a) vue d'ensemble du fagot, (b) grossissement des pieds du fagot, (c) grossissement de la zone au-dessus des pieds.

III.1.2 Nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Comme observé pour le type p, les nanofils électrodéposés avec une vitesse de croissance assez faible (0 V) sont parfaitement lisses, compacts et homogènes en diamètre sur toute leur longueur (Figure 19). L'étude de la composition chimique des fagots par MEB-EDX (Figure 20.a) donne une moyenne de composition de $\text{Bi}_{1.82}\text{Te}_{2.65}\text{Se}_{0.53}$ avec toujours une bonne homogénéité de composition moyenne et l'analyse au MET-EDX sur un ensemble de fils (Figure 20.c) donne une stœchiométrie proche de $\text{Bi}_{1.6}\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.6}$.

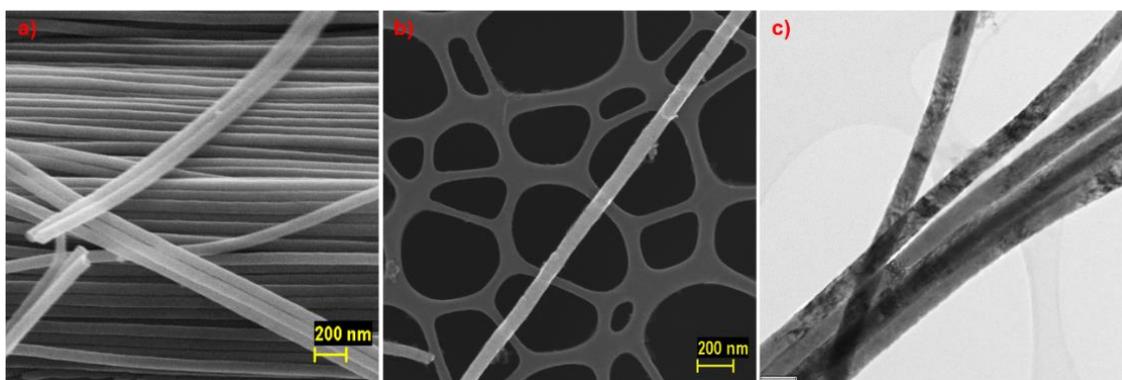


Figure 19. Morphologie des nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ électrodéposés à 0V, (a-b) Images MEB-FEG, (c) Image MET en champ clair.

Ces compositions sont assez proches de celle désirée $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. Par contre, certains fils à aspect légèrement poreux possèdent une composition très riche en Se (Figure 20.d), ceci pourrait expliquer pourquoi malgré de fortes baisses en concentration initiale de Se, les compositions moyennes finales restent très riches en Se ($\geq 10\%$ au lieu des 6% attendus). L'analyse au MET-EDX réalisée sur fil unique (Figure 21) révèle une bonne homogénéité de composition sur toute sa longueur et une stœchiométrie moyenne de $\text{Bi}_{1.6}\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.6}$ en accord avec ce qui a été obtenu sur un ensemble de nanofils (Figure 20.c).

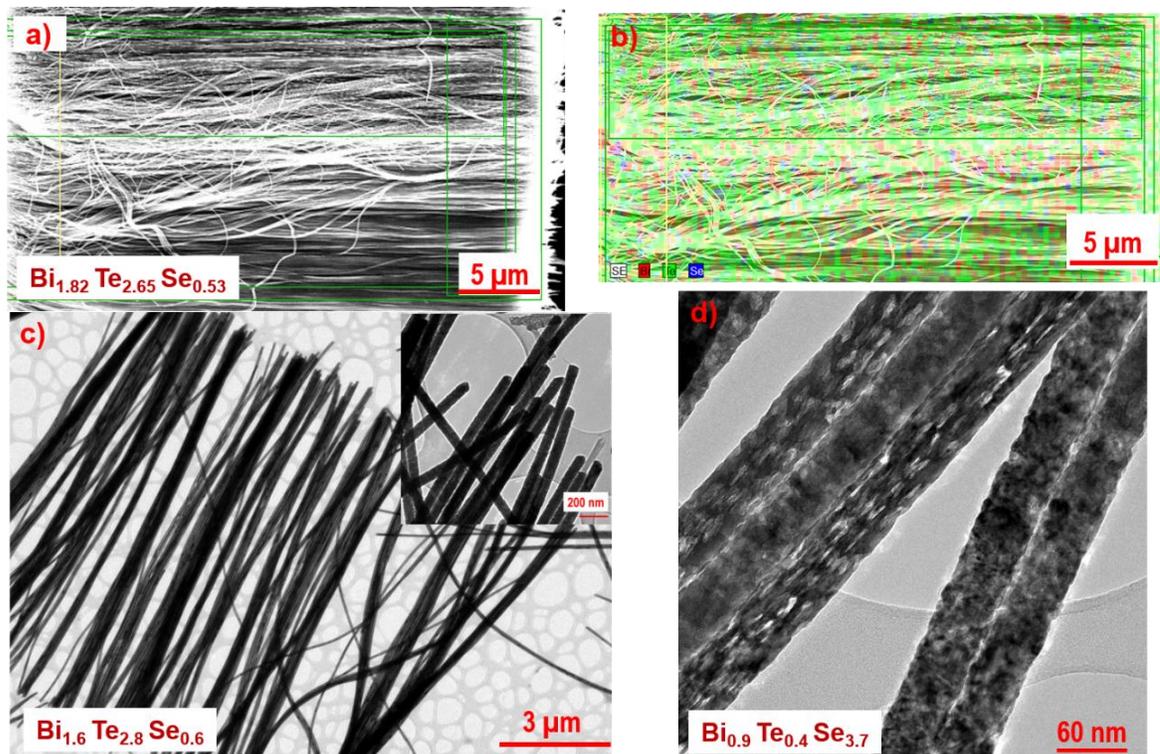


Figure 20. Nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_3-x\text{Se}_x$ électrodéposés à 0 V (a) Image MEB-FEG d'un fagot et sa composition chimique moyenne, (b) Cartographie de distribution des éléments par MEB-EDX, (c) Image en champ clair (MET) d'un ensemble de nanofils, (d) Image en champ clair (MET) de nanofils riches en Se.

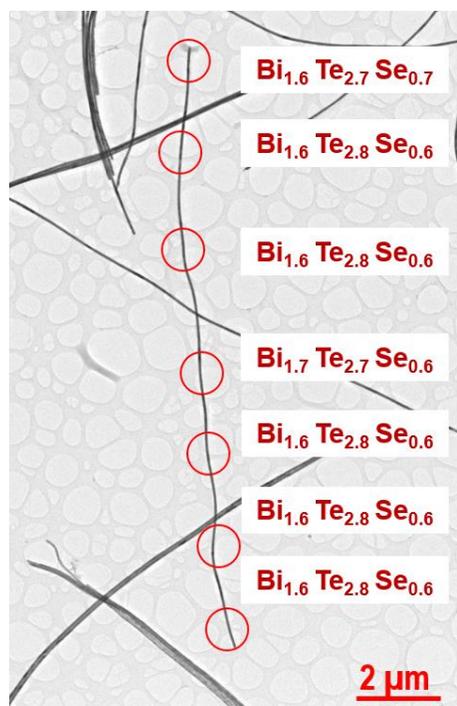


Figure 21. Image en champ clair (MET) d'un nanofil unique de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ électrodéposé à 0 V en mode pulsé, montrant les zones où ont été réalisées les analyses de composition chimique.

Les nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ électrodéposés à un potentiel plus négatif (-0.2 V) présentent différentes morphologies (Figure 22): dendritique, rugueux et poreux. Ceci résulte de l'augmentation de la vitesse de croissance comme observé auparavant. L'étude de la composition chimique des fagots par MEB-EDX (Figure 23.a) donne une moyenne de composition de $\text{Bi}_{1.29}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.74}$ riche en Se avec toujours une bonne homogénéité de composition moyenne (Figure 23.b). L'analyse au MET-EDX sur un ensemble de fils poreux (Figure 23.c) révèle une composition pauvre en Bi et riche en Te ($\text{Bi}_{0.6}\text{Te}_{3.7}\text{Se}_{0.7}$). L'analyse d'un fagot dense révèle aussi une composition pauvre en Bi et riche en Te ($\text{Bi}_1\text{Te}_{3.3}\text{Se}_{0.7}$). L'analyse sur fil unique (Figure 24) révèle une homogénéité de composition sur sa longueur avec une composition moyenne très riche en Te comparable à celle obtenue sur fagot dense (Figure 23.d) et une teneur en Bi ne dépassant pas 22% au lieu du 40% attendu.

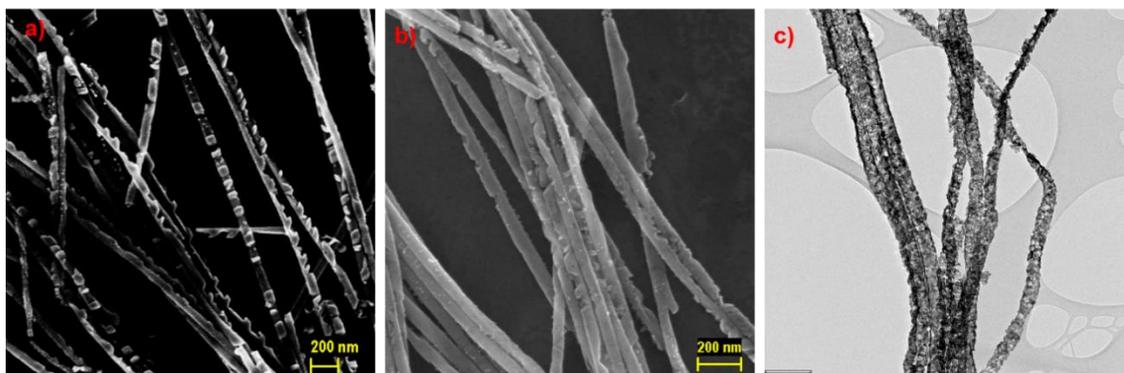


Figure 22. Morphologie des nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ électrodéposés à -0.2 V , (a-b) Images MEB-FEG, (c) Image en champ clair (MET).

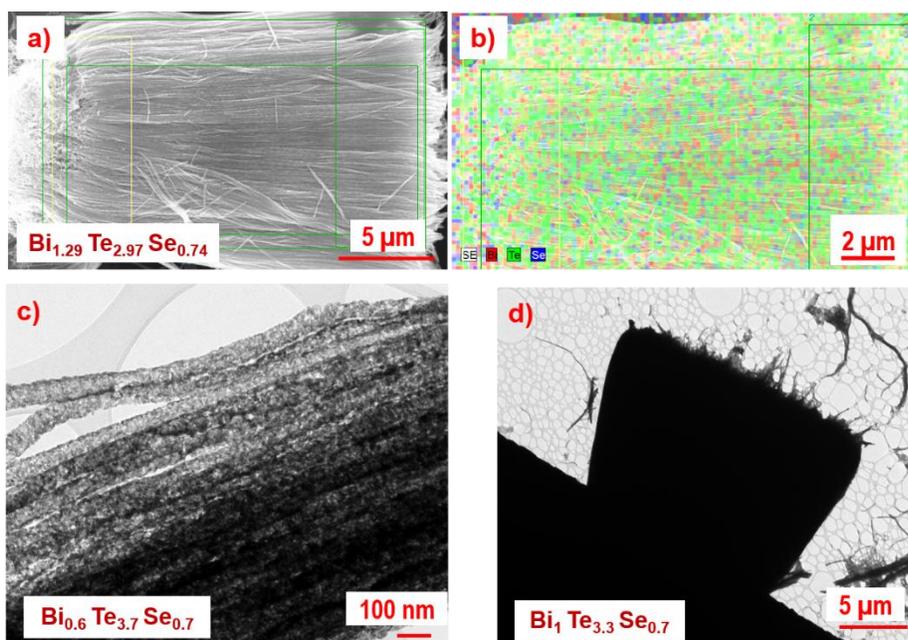


Figure 23. Nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ électrodéposés à -0.2 V (a) Image MEB-FEG d'un fagot et sa composition chimique moyenne, (b) Cartographie de distribution des éléments par MEB-EDX, (c) Image en champ clair d'un ensemble de nanofils poreux, (d) Image en champ clair d'un fagot.

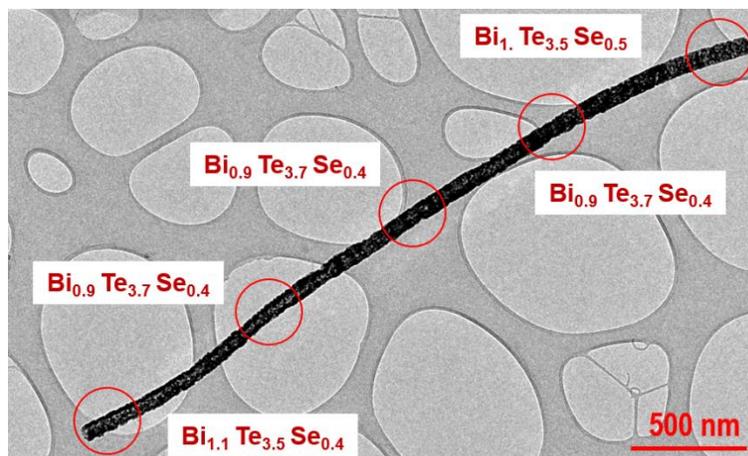


Figure 24. Image en champ clair (MET) d'un nanofil unique de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ électrodéposé à -0.2 V en mode pulsé, montrant les zones où ont été réalisées les analyses de composition chimique.

III.2 Etude structurale à l'aide de la DRX et le MET

Pour mettre en évidence la structure cristalline des nanofils électrodéposés nous avons commencé par la diffraction des rayons X sur les fils dans leur membrane d'alumine. L'analyse est réalisée au niveau des pieds des nanofils après polissage de la couche d'or qui servait de cathode. Ensuite la taille des grains est calculée à partir de la formule de Debye-Scherrer : $D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$ avec k une constante de 0.89, λ la longueur d'onde du Co pour la radiation K_α ($\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$), β la largeur à mi-hauteur du pic considéré et θ l'angle de Bragg [20]. Des observations au MET en mode image et en mode diffraction ont permis de mettre en évidence la taille, la morphologie et la nature cristalline des différents nanofils.

III.2.1 Nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$

La Figure 25.a présente les diffractogrammes obtenus sur les nanofils de type p aux deux potentiels de dépôt étudiés. On observe des raies caractéristiques de la structure rhomboédrique ($R\bar{3}m$). En se basant sur la fiche JCPDS du $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$: JCPDS 49-1713(Q), les nanofils sont polycristallins pour les deux potentiels de dépôt, se texturent préférentiellement selon les directions $[1\ 0\ 10]$ et $[1\ 1\ 0]$ avec des intensités plus significatives suivant $[1\ 0\ 10]$. Une orientation additionnelle suivant $[0\ 1\ 5]$ apparaît pour le dépôt à -0.15 V. Les intensités relatives des pics sont plus importantes dans le cas des nanofils électrodéposés à -0.15 V ce qui est directement lié à la quantité de matière plus

importante dans le cas de ces nanofils compacts et aussi au désordre plus important dans la cristallinité des nanofils électrodéposés à -0.3 V qui sont beaucoup moins compacts et ayant une cristallinité probablement moins prononcée. A partir de ces diffractogrammes, nous avons pu calculer les paramètres de maille de ces différents dépôts. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

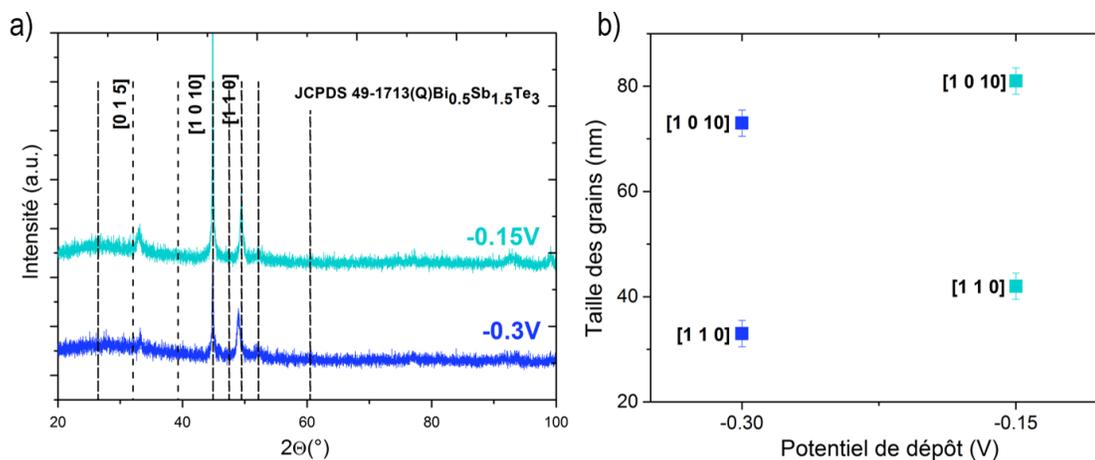


Figure 25. (a) Evolution des diffractogrammes en fonction du potentiel de dépôt pour les nanofils de type p, (b) Evolution de la taille des grains en fonction de l'orientation et du potentiel de dépôt.

Tableau 4. Paramètres de maille pour les nanofils de Bi_{2-x}Sb_xTe₃

Composition	Potentiel de dépôt (V)	a (nm)	c (nm)
Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ [21]	-	0.428	3.052
Bi _{0.37} Sb _{1.46} Te _{3.14}	-0.15	0.444	3.039
Bi _{0.54} Sb _{1.69} Te _{2.77}	-0.3	0.449	3.024

En considérant les rayons atomiques de chaque entité [22] (Bi = 0.16 nm, Te = 0.14 nm, et Sb = 0.145 nm), dans le cas des fils déposés à -0.15 V, la substitution des atomes de tellure aux atomes de bismuth a réduit le paramètre *c* de la maille en favorisant l'augmentation du paramètre *a*. Le même phénomène est observé pour les fils déposés à -0.3 V suite à la substitution des atomes de Sb aux atomes de Bi [3]. Dans les deux cas, la structure obtenue est élargie par rapport à la structure de référence.

La Figure 25.b informe sur la taille des grains pour chaque potentiel de dépôt et pour les deux raies les plus intenses. Les grains texturés suivant [1 0 10] ont une taille plus importante que ceux texturés suivant [1 1 0] qui varie entre 70 et 80 nm. En allant vers des potentiels plus négatifs, une légère diminution de la taille des grains est observée.

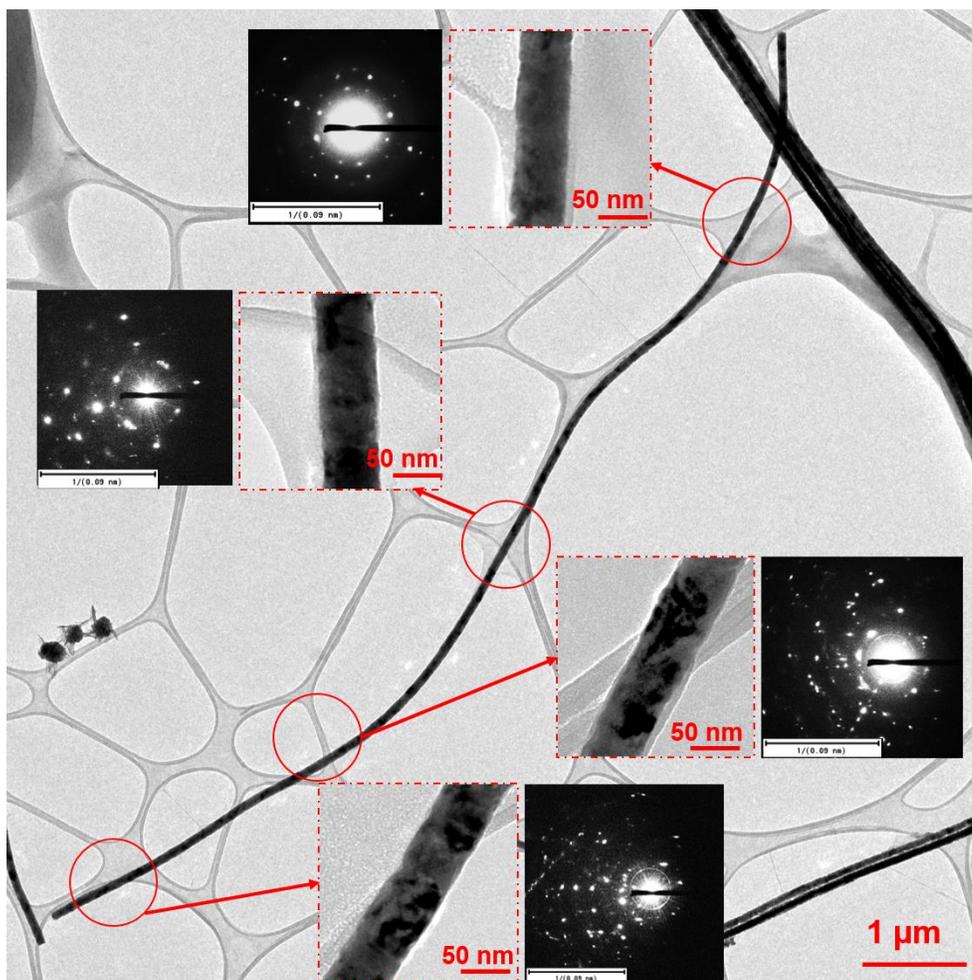


Figure 26. Image en champ clair (MET) d'un nanofil unique de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ électrodéposé à -0.15 V : Vue d'ensemble, agrandissements de quatre régions du nanofil et clichés de diffraction électronique correspondants.

Par la suite, la structure des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ a été étudiée par imagerie et diffraction électronique. La Figure 26 présente l'image en champ clair d'un nanofil unique de longueur d'environ 1 μm et de diamètre constant sur toute sa longueur, de l'ordre de 60 nm. Les agrandissements de plusieurs régions de ce nanofil révèlent des surfaces assez régulières et des

contrastes à l'intérieur du nanofil pouvant être liés à la composition, l'épaisseur ou encore l'orientation des grains. Du fait de la faible épaisseur des échantillons étudiés ici, le contraste de diffraction est prépondérant. Le contraste irrégulier observé à l'intérieur du nanofil est l'indication d'un nanofil polycristallin. La diffraction électronique réalisée avec un diaphragme de sélection d'aire sur plusieurs régions du nanofil confirme ce caractère polycristallin, par la superposition sur un même cliché des réflexions provenant d'orientations différentes. D'autre part, les taches de diffraction sont le plus souvent ponctuelles, ce qui indique la bonne cristallinité des grains. On retrouve ces résultats sur tous les nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ électrodéposés à -0.15 V

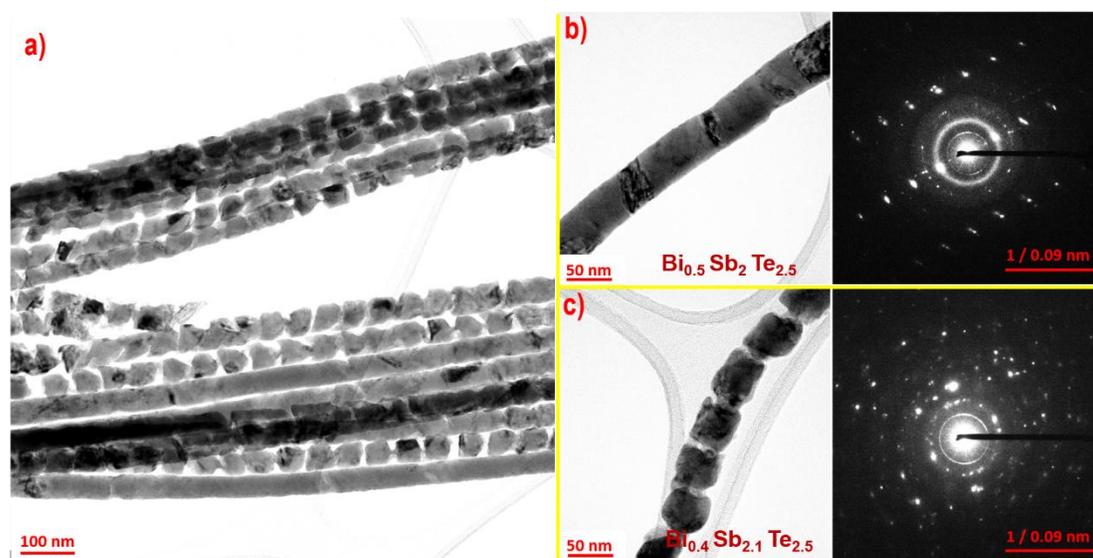


Figure 27. Nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ électrodéposé à -0.3 V. Image en champ clair (MET): (a) d'un ensemble de deux populations de fils, (b) d'un nanofil unique dense (c) d'un nanofil unique segmenté ; avec les clichés de diffraction électronique correspondants.

Dans le cas des dépôts réalisés à -0.3 V, la Figure 27.a met en évidence la coexistence de deux types de nanofils : continus ou segmentés.

Les fils continus (Figure 27.b) présentent un contraste très homogène en imagerie électronique, avec des surfaces lisses et un diamètre constant de 60 nm. Le cliché de diffraction électronique correspondant, obtenu en aire sélectionnée est typique d'un monocristal, il indique que le nanofil est monocristallin sur une large région, à quelques défauts d'orientation près, également visibles en image.

Les fils segmentés (Figure 27.c) sont constitués d'une succession de grains arrangés « en chapelet ». Ces grains présentent une grande homogénéité de taille, de l'ordre de 60 nm. La diffraction électronique indique que les grains sont cristallisés mais qu'il n'y a pas de relation d'orientation évidente entre les différents grains.

III.2.2 Nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Comme observé précédemment dans le cas des nanofils de type p, les diffractogrammes (Figure 28.a) des nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ mettent en évidence des raies caractéristiques de la structure rhomboédrique (R-3m). En se basant sur la fiche JCPDS de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$: JCPDS 50-0954(*). Les nanofils déposés à 0 V sont fortement texturés suivant la direction [1 1 0] avec un pic additionnel de faible intensité suivant la direction [1 0 1]. Les nanofils déposés à -0.2 V expriment un caractère plus polycristallin et se texturent préférentiellement selon deux principales directions [0 1 5] et [2 0 5] avec deux pics additionnels de faible intensité suivant la direction [1 0 10] et [1 1 0].

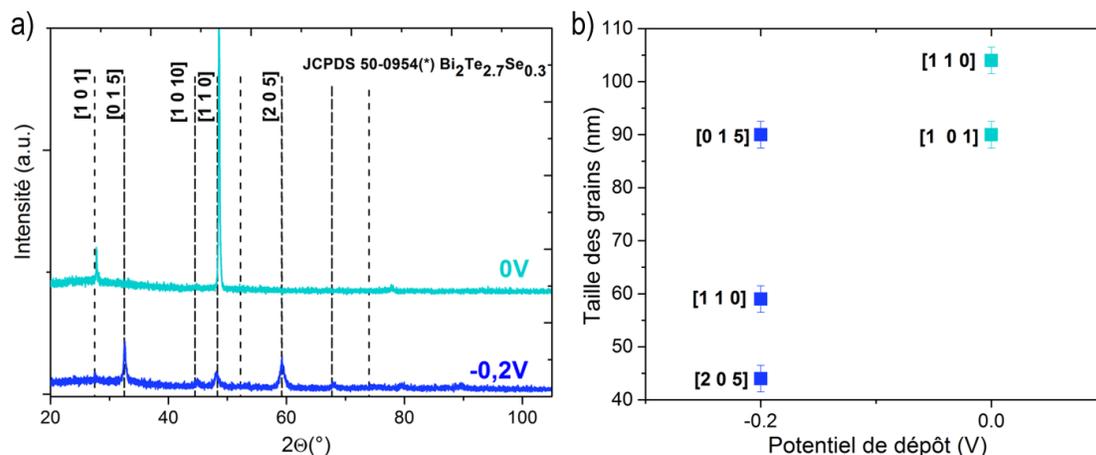


Figure 28. (a) Evolution des diffractogrammes en fonction du potentiel de dépôt pour les nanofils de type n, (b) évolution de la taille des grains en fonction de l'orientation et du potentiel de dépôt.

La morphologie compacte et dense, précédemment observée pour les nanofils électrodéposés à 0 V, traduit l'importante intensité du pic principal et la taille des grains plus grande (Figure 28.b) en comparaison avec les fils électrodéposés à -0.2 V. Ces derniers semblent être beaucoup plus nanocristallisés en tenant compte de leurs tailles des grains. Pour les fils déposés à 0 V, l'ensemble des grains possède une taille variant entre 90 et 105 nm. Quant aux fils déposés à -0.2 V, les grains

texturés suivant [0 1 5] ont une taille plus importante (90 nm) que ceux texturés suivant [1 1 0] (60 nm) ou encore [2 0 5] (45 nm).

Tableau 5. Paramètres de maille pour les nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Composition	Potentiel de dépôt (V/SCE)	a (nm)	c (nm)
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [23]	-	0.437	3.042
$\text{Bi}_{1.82}\text{Te}_{2.65}\text{Se}_{0.53}$	0	0.453	3.018
$\text{Bi}_{1.29}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.74}$	-0.2	0.444	3.026

Les paramètres de maille des différents dépôts ont été calculés à partir des diffractogrammes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5. Dans le cas des nanofils de type n, les paramètres de maille traduisent aussi un écrasement de la structure suite à une réduction du paramètre c et une hausse du paramètre a . Ces résultats sont en accord avec la richesse des composés en Se. Le Se est le composé qui a le plus petit rayon atomique égal à 115 pm [24], ce qui prédit une réduction du paramètre c .

Les nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ électrodéposés à 0 V ont été étudiés par MET. Dans un même échantillon, plusieurs types de nanofils coexistent, d'aspects et de composition légèrement différents. La Figure 29.a met en évidence un nanofil lisse avec peu de contrastes alors que la Figure 29.e montre un nanofil d'aspect plus granuleux. La Figure 29.c présente un nanofil d'aspect intermédiaire. Les clichés de diffraction électronique réalisés sur chacun des trois types de nanofils sont caractéristiques de nanofils monocristallins en accord avec les diffractogrammes précédents. Toutefois le contraste présent sur la Figure 29.e indiquerait plutôt la présence de domaines [25-26].

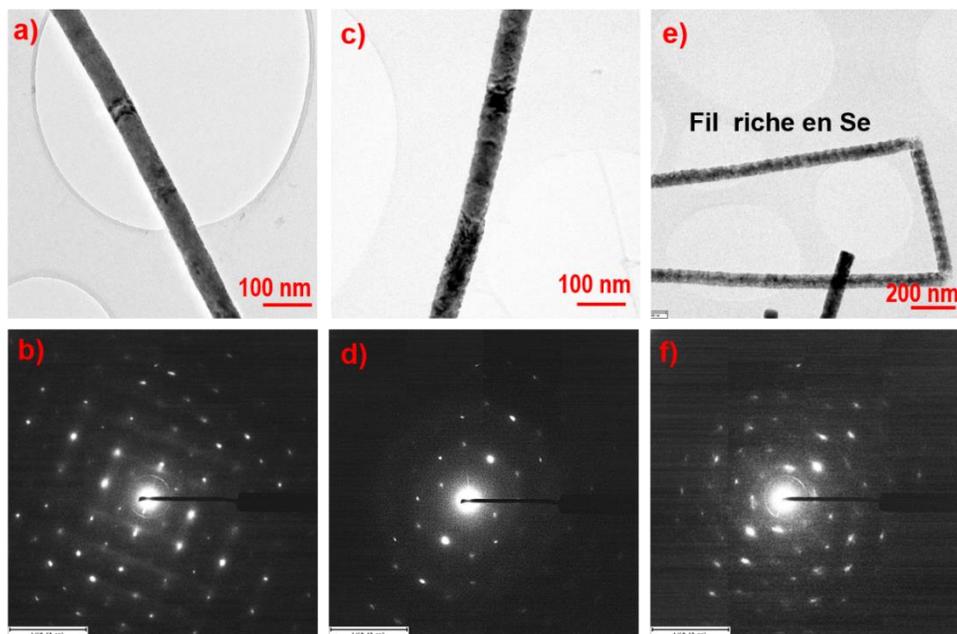


Figure 29. Nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ électrodéposés à 0 V. Image en champ clair de trois fils uniques présentant des régimes de croissance différents.

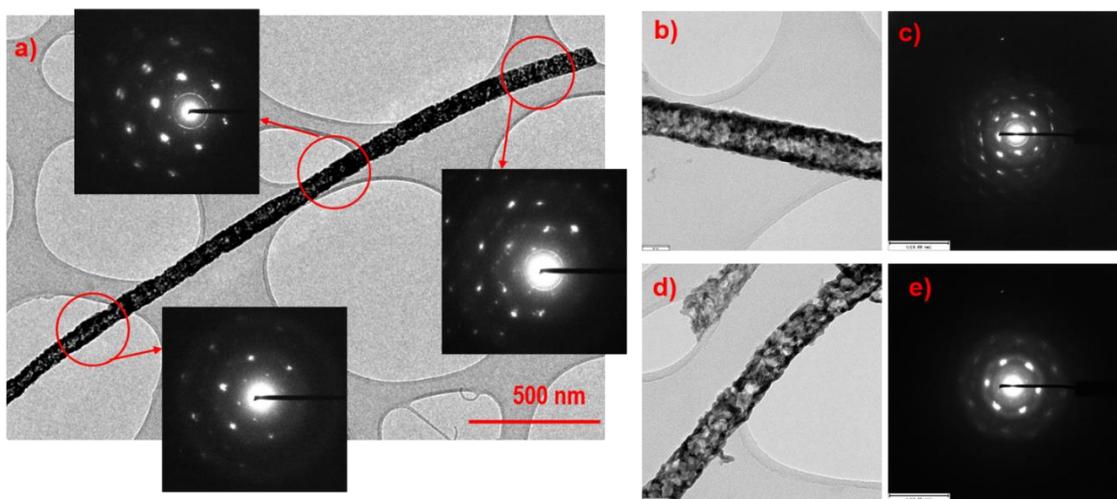


Figure 30. Images en champ clair de nanofils uniques de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ électrodéposés à -0.2 V avec les clichés de diffraction électronique équivalents.

Les nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ électrodéposés à -0.2 V ont à leur tour été étudiés par MET. La Figure 30.a présente une vue large d'un nanofil. Celui-ci présente un aspect granuleux et un diamètre variable. Les clichés de diffraction obtenus sur différentes régions de ce nanofil indiquent que le nanofil est

crystallisé. L'imagerie électronique met en évidence la présence d'un contraste fortement inhomogène dans les nanofils visibles sur les Figure 30.b et Figure 30.d. La forme « en arc de cercle » des réflexions apparaissant sur le cliché de diffraction (Figure 30.e) semble indiquer la présence de texture.

III.3 Recuit in-situ au MET de nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ électrodéposés à -0.3 V :

Pour étudier le processus de recristallisation des nanofils, une expérience in situ à l'aide d'un porte-objet chauffant a été effectuée. Un premier essai de recuit in-situ au MET a été réalisé sur un échantillon de type p électrodéposé à -0.3 V jusqu'à une température de 400°C. La Figure 31.a montre l'évolution de la cristallisation d'un nanofil isolé entre 250°C et 400°C. La variation des contrastes ainsi que le changement de morphologie des surfaces de plus en plus lisses et régulières mettent en évidence la cristallisation progressive du nanofil par la formation de grains plus gros.

Le nanofil avant recuit (Figure 31.b) présente un caractère fortement polycristallin bien visible sur le cliché de diffraction et nanocristallisé (cf. image à fort grandissement) avec des surfaces irrégulières pouvant être induites par le mode pulsé. Après un recuit à 400°C (Figure 31.c), l'observation d'une zone du nanofil à fort grandissement et le cliché de diffraction témoignent d'une zone de cristallinité améliorée, suite à la formation probable de gros grains fortement orientés autour d'une direction cristallographique préférentielle.

La Figure 32 montrent la recristallisation d'une population de nanofils après recuit. La formation de grains plus gros est visible ainsi que des ruptures à différents niveaux des nanofils ayant pu être causées par les contraintes mécaniques induites par l'augmentation de la température de recuit, ou bien par la formation de deux grains voisins de textures totalement différentes. Un autre nanofil avant recuit (Figure 32.b) plus lisse que le précédent mais possédant aussi un caractère polycristallin, voit sa cristallinité augmenter après recuit (Figure 32.c-e). On observe toujours la formation de gros grains (50 - 100 nm). Le cliché de diffraction obtenu en aire sélectionnée après recuit indique que le nanofil est devenu monocristallin sur la zone sélectionnée.

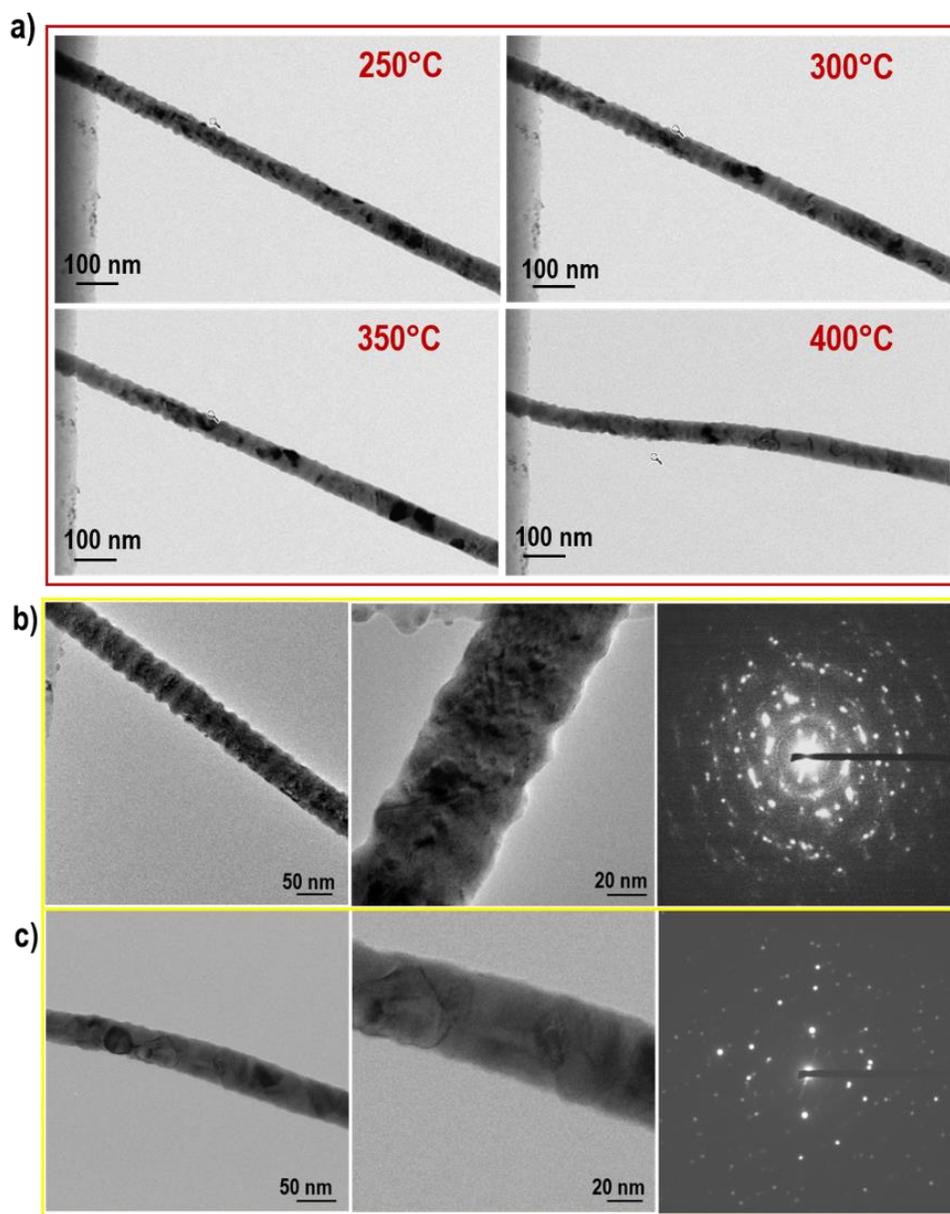


Figure 31. (a) Evolution de la cristallisation d'un nanofil unique de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ au cours d'un recuit in-situ au MET. Images en champ clair et clichés de diffraction équivalents obtenus sur un nanofil de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (b) avant recuit (c) après recuit.

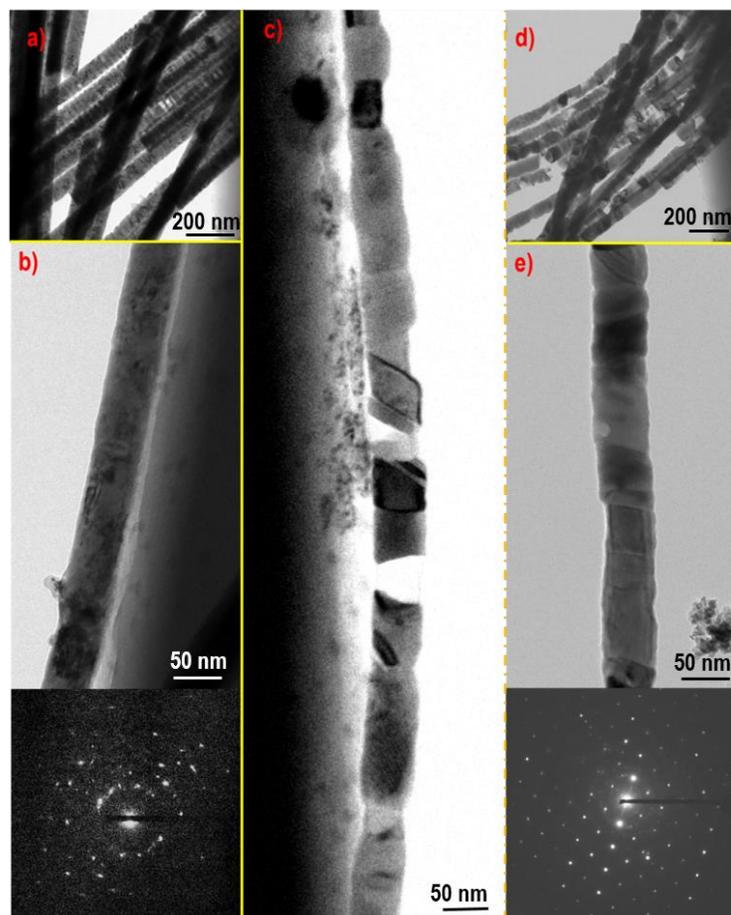


Figure 32. Nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ avant (a-b) et après recuit (c-d-e) et clichés de diffraction équivalents.

III.4 Bilan

Pour les deux types de dopage, les échantillons obtenus à plus faible vitesse de croissance (-0.15 V et 0 V) sont les plus optimisés en composition chimique avec des stœchiométries très proches de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ respectivement. Toutefois l'optimisation en homogénéité de composition sur la longueur des nanofils est maintenue pour la totalité des échantillons étudiés. Les résultats confirment aussi qu'en allant vers les potentiels les plus négatifs, les nanofils sont de moins en moins compacts et lisses et de plus en plus polycristallins.

Les analyses par DRX, mettent en évidence le caractère polycristallin des nanofils étudiés. Cependant, les nanofils électrodéposés à plus faible vitesse de croissance (-0.15 V et 0 V) semblent présenter une meilleure cristallinité avec des intensités relatives de pics plus importantes ce qui a

permis de révéler des pics supplémentaires par rapport aux autres échantillons (-0.3 V et -0.2 V) où le bruit de fond prédomine. Finalement, le calcul des paramètres de maille pour chaque échantillon révèle une déformation de la maille causée par les défauts d'anti-structures, ce qui montre qu'une corrélation est possible entre la stœchiométrie d'un composé et sa structure cristallographique.

Les analyses par diffraction électronique permettent de déterminer le degré de polycristallinité des nanofils. Dans certains cas, une monocristallinité locale avec des grains de plus grande taille ou une texturation est observée. La diversité des résultats ne permet pas d'établir une corrélation directe entre le potentiel de dépôt et le degré de cristallinité du nanofil obtenu.

Les clichés de diffraction correspondants n'ont pas pu être indexés à cause des taches de diffraction dispersées dans le cas des nanofils très polycristallins mais aussi à cause de la non correspondance entre nos compositions et celle trouvées dans les fiches d'indexation, qui ne permettait pas d'indexer de façon certaine les clichés.

Les premiers essais de recuit in-situ ont révélé qu'un processus de cristallisation des nanofils démarrait à partir de 300°C. Des dégradations de morphologie se traduisant par la rupture des nanofils à différents endroits ont été également mises en évidence. Cependant il n'est pas encore clair à quelle température précise se produisent ces dégradations. Ainsi, une étape de recuit semble plutôt à éviter, ou bien, celle-ci devra se faire à température modérée (250 – 300 °C).

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les conditions générales de synthèse pour l'élaboration des nanofils de types n et p ayant des compositions chimiques proches de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ et $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Nous avons alors étudié l'influence des différentes conditions électrochimiques de synthèse (concentrations initiales des différents électrolytes, régime d'électrodéposition, potentiels de dépôt). Les dépôts ont été réalisés en mode potentiostatique pulsé car ce mode offre une meilleure homogénéité de composition sur la longueur des nanofils, un meilleur taux de remplissage des membranes et des fronts de croissance plus uniformes. En effet, un bon remplissage de la membrane est un paramètre très important pour la suite des travaux. Comme les vitesses de croissance augmentent lorsque les potentiels sont plus négatifs, elles impactent directement la morphologie des nanofils. Ainsi, nous avons choisi deux potentiels de dépôt pour chaque type de nanofils de manière à avoir des nanofils lisses et compacts (potentiels faiblement négatifs : 0 V pour le type n et -0.15 V pour le type p) et des nanofils granuleux (potentiels plus négatifs : -0.2 V pour le type n et -0.3 V pour le type p).

Par la suite, nous avons présenté la morphologie, la composition chimique et la structure cristalline de ces quatre types de nanofils. Les échantillons obtenus à plus faible vitesse de croissance (0 V et -0.15 V) sont lisses et compacts et présentent des stœchiométries optimisées qui sont très proches de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. Ils semblent aussi présenter une meilleure cristallinité avec des intensités relatives de pics importantes. Globalement les nanofils sont polycristallins mais nous avons observé sur certains nanofils une monocristallinité locale relative à des grains de plus grande taille ou à une meilleure texturation. En allant vers des potentiels plus négatifs (-0.2 V et -0.3 V), les nanofils sont moins compacts et lisses et présentent en général un caractère granuleux et ils sont de plus en plus polycristallins. Un recuit in-situ a révélé qu'un processus de cristallisation des nanofils démarrait à partir de 300°C. Mais les dégradations de morphologie (rupture des nanofils) observées ont confirmé notre choix d'éviter les recuits en tenant compte des applications attendues pour les nanofils.

V. Bibliographie

- [1] D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger and J. M. Lecuire, *Thin Solid Films*, vol. 44, p. 483, 2005.
- [2] G. Jung and C. K. Rhee, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 436, pp. 277-280, 1997.
- [3] V. Richoux, S. Diliberto and C. Boulanger, *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, pp. 1914, 2010.
- [4] X. L. Li, K. F. Cai, H. Li, D. H. Yu, X. Wang and H. F. Wang, *Superlattices and Microstructures*, vol. 47, p. 710, 2010.
- [5] M. Martin-Gonzalez, G. J. Snyder, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands and A. M. Stacy, *Nano Letters*, vol. 3, p. 973, 2003.
- [6] L. Bu, W. Wang and H. Wang, *App. Surf. Sci.*, vol. 253, p. 3360, 2007.
- [7] G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid, "Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments," *Materials Science*, vol. 45, Berlin, Springer-Verlag, 2001, p. 122.
- [8] X. H. Li, E. Koukharenko, I. S. Nandhakumar, J. Tudor, S. P. Beeby and N. M. White, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, pp. 3584, 2009.
- [9] J. Kuleshova, E. Koukharenko, X. H. Li, N. Frety, I. S. Nandhakumar, J. Tudor, S. P. Beeby and N. M. White, "Optimization of the Electrodeposition Process of High-Performance Bismuth Antimony Telluride Compounds for Thermoelectric Applications," *Langmuir*, vol. 26, 2010.
- [10] F. Xiao, B. Y. Yoo, K. H. Lee and N. S. V. Myung, "Electro-transport studies of electrodeposited (Bi(1-x)Sbx)(2)Te-3 nanowires," *Nanotechnology*, vol. 18, 2007.
- [11] M. Sima and E. Vasile, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 13, p. 1597, 2011.
- [12] R. M. D. Davis., *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 13, p. 15, 2010.
- [13] V. Richoux, S. Diliberto, C. Boulanger and J. Lecuire, *Electrochim Acta*, vol. 52, p. 3053, 2007.
- [14] S. Diliberto, V. Richoux, N. Stein and C. Boulanger, *Phys Status Sol (A)*, vol. 205, p. 2340, 2008.
- [15] N. Peranio, E. Leister, W. Töllner, O. Eibl and K. Nielsch, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, p. 151, 2012.
- [16] L. Li, Y. Yang, X. Huang, G. Li and L. Zhang, *Nanotechnology*, vol. 17, p. 1706, 2006.
- [17] J. Lee, S. Farhangfar, J. Lee, L. Cagnon, R. Scholz, U. Gosele and K. Nielsch, *Nanotechnology*, vol. 19, p. 365701, 2008.
- [18] C. Schumacher and al, *Adv. Energy Mater*, vol. 2, p. 345, 2012.
- [19] L. Trahey, C. R. Becker and A. M. Stacy, *Nano Letters*, vol. 7, p. 2535, 2007.
- [20] B. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2nd edition, MA: Addison-Wesley Reading, 1978.
- [21] "X-Ray Powder Data," vol. 49, International Centre for Diffraction Data, 1995, p. 1713.
- [22] J. Slater, "Atomic Radii in Crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 41, p. 3199, 1964.

[23] in *X-Ray Powder Data*, vol. 50, International Centre for Diffraction Data, 1995, p. 0954.

[24] S. Michel, S. Diliberto, N. Stein, B. Bolle and C. Boulanger, *J solid state electrochem*, vol. 12, p. 95, 2008.

[25] M. S. Sander and al, *Chemistry of Materials*, vol. 15 (1), p. 335, 2003.

[26] X. Li, K. Cai, D. Yu and Y. Wang, *Superlattices and Microstructures*, vol. 50, p. 557, 2011.

CHAPITRE IV.

Propriétés thermoélectriques et corrélation avec les propriétés physico-chimiques

Dans ce chapitre, l'objectif est de caractériser quatre types de nanofils. Les échantillons choisis sont déposés aux potentiels de 0 V et -0.2 V pour le type n et de -0.15 V et -0.3 V pour le type p, de manière à étudier des nanofils lisses et rugueux pour chaque type de dopage. Ainsi, les propriétés thermoélectriques des nanofils, à savoir, le coefficient Seebeck S , la conductivité électrique σ et la conductivité thermique λ ont été étudiés en corrélation avec les résultats du chapitre précédent. Nous présenterons les différentes méthodes utilisées pour étudier les propriétés de transport électrique à 300 K et en fonction de la température. Une étude de la conductivité thermique des nanofils dans leur membrane de croissance par la méthode dite 3ω sera également présentée. Et finalement une estimation du facteur de mérite ZT pour chaque type de nanofils étudié est donnée.

I. Mesure du coefficient Seebeck

I.1 Principe et dispositif de mesure

Comme présenté dans le chapitre 2, la détermination du coefficient Seebeck s'effectue directement sur les nanofils dans leur matrice de croissance sans préparation préalable. Ceci assure une meilleure conservation des nanofils tout en gagnant du temps de manipulation. La seule contrainte est la présence obligatoire d'un débordement à la surface de la membrane indiquant l'émergence des nanofils de la membrane afin d'assurer le contact électrique entre les têtes et les pieds des fils (couche d'Au) où seront connectées les prises de potentiel. La mesure consiste à déterminer la tension produite en circuit ouvert, en appliquant un gradient thermique connu (Figure 1).

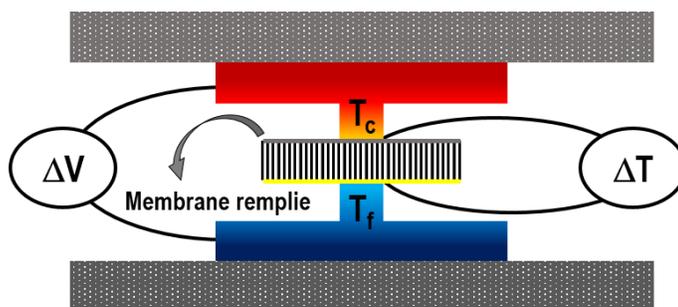


Figure 1. Illustration du dispositif de mesure du coefficient Seebeck des nanofils dans leur membrane.

I.2 Résultats

Au début des travaux, comme mentionné dans le chapitre précédent, la mesure systématique du coefficient Seebeck directement après la synthèse électrochimique a permis la révélation du problème du dopage avec les nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$. En effet, le dopage obtenu était de type n et non pas de type p. Après résolution de ce problème, l'optimisation du matériau de type p s'est réalisée sur deux volets : la composition chimique et le coefficient Seebeck. La figure 2 présente la corrélation de ces deux paramètres.

Les coefficients Seebeck élevés observés aux potentiels de -0.4 V et -0.5V sont attribués à une composition riche en Te qui possède un coefficient Seebeck de l'ordre de $+500 \mu\text{V/K}$ [1]. Le potentiel de -0.6 V n'a pas été retenu car les compositions sont également non stœchiométriques avec des microstructures fortement granulaires. Le choix s'est donc tourné vers des potentiels moins négatifs

(-0.15 V et -0.3 V), où nous avons obtenu le meilleur compromis entre la composition et la valeur du coefficient Seebeck.

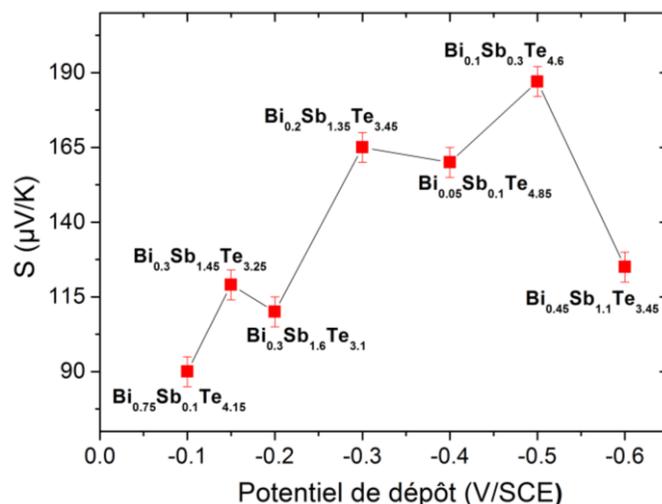


Figure 2. Évolution du coefficient Seebeck et de la composition des nanofils de BiSbTe en fonction du potentiel de dépôt.

Concernant les fils de Bi₂Te_{3-x}Se_x, aucune tendance entre la valeur des potentiels de dépôt et celle du coefficient Seebeck n'a été notée. Tous les échantillons élaborés ont présenté le bon type de dopage négatif avec cependant un coefficient Seebeck ne dépassant pas les -55 μV/K quel que soit le potentiel de dépôt.

Des essais de recuit, sous atmosphère Ar/H₂ pendant 4h, ont alors été réalisés pour suivre l'évolution du coefficient Seebeck avec la température du recuit comme le montre la Figure 3. Pour le type p, il y a peu d'évolution à 523 K pour les deux types de fils, lisses (-0.15 V) et rugueux (-0.3 V) ayant des coefficients Seebeck initiaux de 105 et 108 μV/K respectivement (Figure 3.a). Les résultats des recuits à des températures plus élevées n'ont pas été représentés car les coefficients Seebeck mesurés étaient instables variant entre le positif et le négatif. Ce phénomène peut être lié au problème d'instabilité du type de dopage discuté au chapitre 3.

En ce qui concerne le type n, une augmentation du coefficient Seebeck est observée dès le premier recuit à 523 K mais avec un effet plus important chez les nanofils granuleux et polycristallins (-0.2 V) que chez les nanofils compacts et fortement texturés (0 V) (Figure 3.b). En effet, les coefficients Seebeck avant recuit sont comparables (-46 μV/K pour 0 V et -39 μV/K pour -0.2 V). Après le premier

recuit, les fils granuleux voient leur coefficient Seebeck doubler pour atteindre $-93 \mu\text{V/K}$, alors que pour les fils compacts l'évolution est plus modérée et ce n'est qu'au 3^{ème} recuit (623 K) que leur coefficient Seebeck atteint une valeur de $-67 \mu\text{V/K}$. Les recuits à $T > 523 \text{ K}$ pour les nanofils granuleux n'ont pas été possibles car les échantillons sont fragilisés après le premier recuit et la membrane se fracture en plusieurs morceaux pendant la mesure Seebeck.

En comparaison avec la littérature, Bäßler et al. [2] indiquent qu'un recuit dans une atmosphère Te à 525 K durant 60 h améliore le Seebeck des nanofils lisses de $\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_{2.8}$ de 80 nm de diamètre (de $127 \pm 4 \mu\text{V/K}$ à $156 \pm 5 \mu\text{V/K}$) et par contre il a peu d'influence sur des nanofils dendritiques de $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{0.35}$ de 200 nm ($-105 \pm 4 \mu\text{V/K}$ à $-115 \pm 3 \mu\text{V/K}$). Ces résultats sont en accord avec nos résultats car les améliorations du Seebeck sont moins prononcées dans le cas des nanofils lisses et compacts.

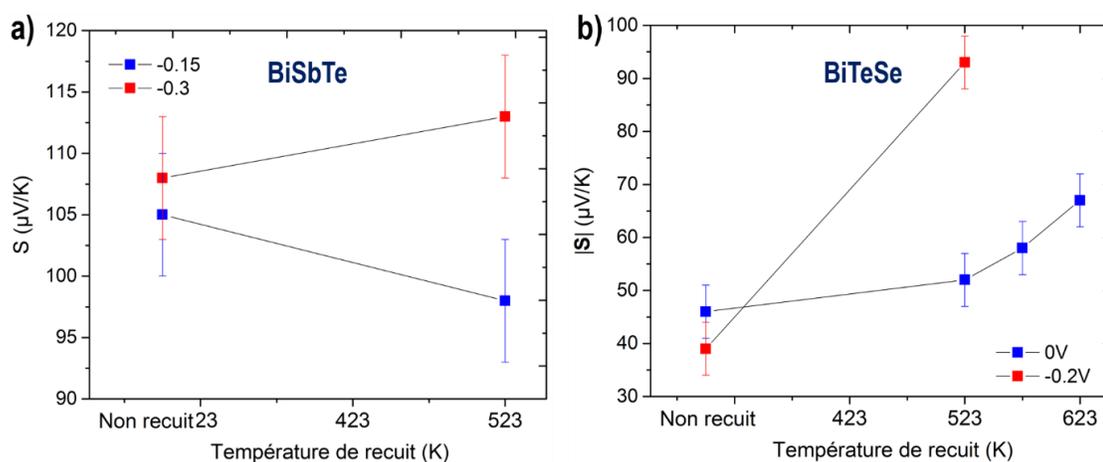


Figure 3. Évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température du recuit (a) des nanofils de BiSbTe lisses (-0.15 V) et granuleux (-0.3 V), (b) des nanofils de BiTeSe lisses (0 V) et granuleux (-0.2 V).

L'augmentation du coefficient Seebeck avec la température du recuit peut être due à une diminution de la concentration de porteurs. Ceci est envisageable suite à une réduction des défauts d'anti-site Te_{Bi} et Te_{Sb} pour le type p [2-4] et par une réduction des défauts d'anti-site Se_{Bi} par l'évaporation du Se pour le type n [5-6]. Nous assistons à des comportements différents pour les deux types de morphologies pouvant être associés à la différence de qualité des fils. L'effet du recuit est plus prononcé sur les fils granuleux car il améliore leur cristallinité et réduit les défauts de

structure. Pour les nanofils compacts de type p, la diminution du Seebeck peut être causée par une augmentation de la densité de porteurs suite à la création de nouveaux défauts d'anti-site.

I.3 Bilan

Les valeurs du coefficient Seebeck pour les deux types de nanofils sont faibles en comparaison avec les matériaux massifs et les couches minces [7]. Mais en comparaison avec des travaux similaires sur les nanofils dopés de Bi_2Te_3 , le type p est assez comparable. En effet, Bäßler et al. [2] rapportent un coefficient Seebeck de $+127 \mu\text{V/K}$ pour des nanofils de $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ et un coefficient Seebeck de $-105 \mu\text{V/K}$ pour des nanofils de $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$. Ces valeurs faibles sont dûes à une forte densité de porteurs induite par le nombre important de défauts d'anti-site Te_{Bi} donateurs d'électrons [8], favorisés par le déficit en Bi pour le type p et à un excès en Se pour le type n. Les coefficients Seebeck des nanofils granuleux et polycristallins augmentent après recuit, probablement suite à une cristallisation des nanofils entraînant une réduction des défauts de structure et une évaporation du Te réduisant les défauts d'anti-site.

II. Caractérisation du transport électrique dans les nanofils

La caractérisation électrique a été menée par deux approches : dans un premier temps, nous avons adopté la méthode classique décrite dans le paragraphe qui va suivre en connectant des nanofils isolés après leur libération de la membrane. Ensuite, face aux différentes contraintes rencontrées, nous avons développé une technique de mesure sur des nanofils dans leur matrice en contrôlant et exploitant leur débordement.

II.1 Etat de l'art : Techniques de mesure courantes sur fil unique

Dans la littérature, on trouve plusieurs techniques de mesure sur fil unique développées par différentes équipes travaillant sur divers types de nanofils (Si, Bi_2Te_3 , Cu, ZnO, Ni ...). On distingue trois approches principales :

- Les techniques les plus courantes où les fils sont contactés par des électrodes fabriqués avec les techniques de lithographie/lift-off pour assurer les contacts électriques du dispositif de mesure au nanofil [9-19] . On distingue deux méthodes de travail pour cette catégorie : les fils sont dispersés sur un substrat, ensuite repérés au MEB-FEG avant de réaliser des électrodes (Figure

4.a-b), ou inversement les électrodes sont fabriquées avant dispersion ou positionnement par micromanipulation (Figure 4.c).

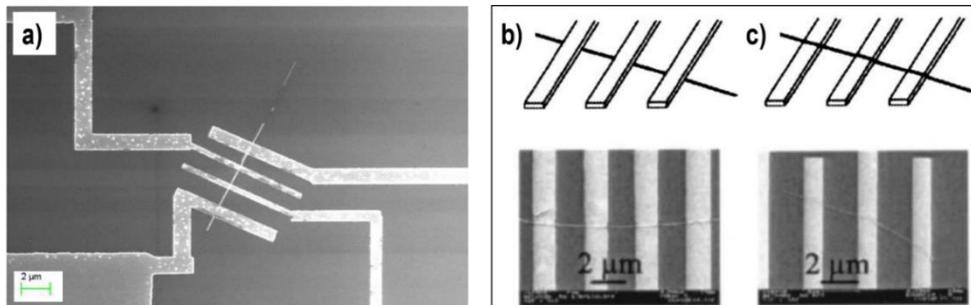


Figure 4. a) Nanofil unique de BiSbTe avec fabrication des électrodes après dispersion sur substrat de Si/SiO₂ [20], Réalisation des électrodes sur nanofil de Cu dans les deux cas de figure (b) après dispersion (c) avant dispersion [9].

- Des techniques plus fastidieuses où des microdispositifs à structures très sophistiquées ont été développés. Dans ce cas, la caractérisation des trois grandeurs (S , σ et λ) est possible après avoir déposé le nanofil par micromanipulation [21-23]. Pour la mesure de la conductivité thermique, les fils sont en suspension pour assurer l'isolation thermique (Figure 5).

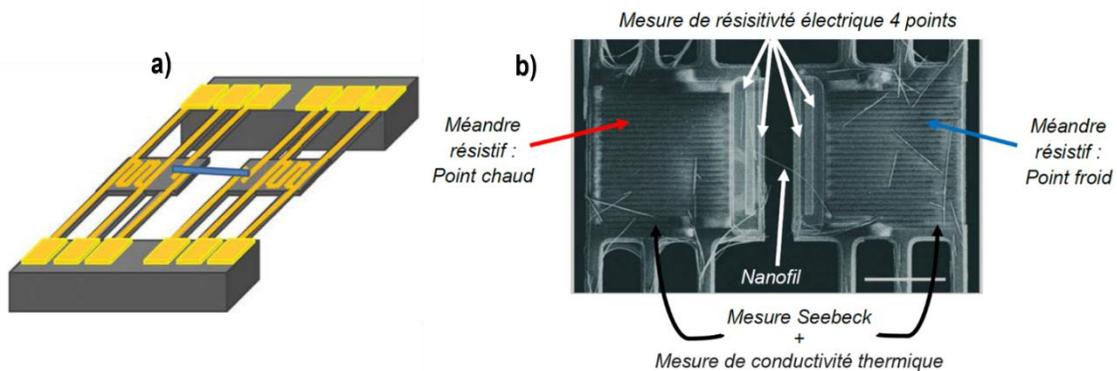


Figure 5. (a) Principe général de la structure d'un microdispositif « Lab on Chip » doté d'un système de chauffage [24], (b) Caractérisation du transport électrique et thermique et du coefficient Seebeck des nanofils unique de Bi₂Te₃ avec un microdispositif développé par Mavrokefalos et al. [23]

- La Microscopie à Force Atomique est également une méthode adaptée pour caractériser électriquement des nanofils uniques après dispersion [25-26] (Figure 6.a) ou dans leur matrice

de croissance [27-28] (Figure 6.b), en employant une pointe AFM conductrice polarisée. Dans le cas des fils dans la matrice, une des contraintes est d'avoir un fil qui émerge de son pore avec une surface propre et de parfaite planéité pour pouvoir le contacter sans abimer la pointe et pour s'assurer de la fiabilité des mesures.

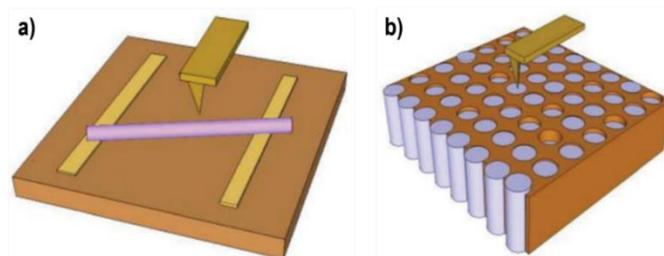


Figure 6. Illustration de la méthode de caractérisation électrique par AFM (a) sur un fil isolé, (b) sur un fil unique dans sa matrice de fabrication.

D'autres techniques existent, Munoz Rojo et al. ont regroupé la majeure partie de ces différentes caractérisations du transport électrique dans les nanofils dans un article en 2013 [24]. Les moyens et les dispositifs mis en œuvre sont généralement liés à la micromanipulation et la micro-fabrication. Ils entraînent d'importants délais de mise en œuvre mais aussi d'importantes dégradations des fils suite aux multiples étapes d'élaboration et leur exposition à l'air entraînant une forte oxydation.

II.2 Essai de caractérisation du transport électrique d'un fil unique par AFM

II.2.1 Principe de la méthode

Au début de nos travaux, nous avons réalisé des essais de caractérisation du transport électrique par AFM conductrice. L'analyse a été réalisée en mode contact sur des échantillons dont la surface a été polie mécaniquement et sur des échantillons sans polissage mécanique (avec le débordement à la surface de la membrane). Différentes constantes de raideurs de pointes ont été utilisées pour diminuer les dérives observées pendant les premières mesures. Les images en conductance doivent permettre de vérifier si l'échantillon est bien conducteur et le gain en amplitude doit permettre de remonter au courant circulant et donc à la résistance de l'échantillon.

II.2.2 Essais sur échantillons après polissage du débordement

Les premiers essais ont concerné des échantillons de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ élaborés à -0.3 V polis mécaniquement jusqu'à affleurement des nanofils. Des pointes de contact conductrices de rayon de courbure de quelques dizaines de nm, de raideur de 42 N/m ainsi qu'une consigne en déflexion entre 0.05 V et 0.2 V ont été employées. Des tensions de polarisation de $+200$ mV et -200 mV ont été appliquées. Le courant moyen résultant a été de 70 pA ; soit $R = 6.10^9 \Omega$. Les mesures ont été difficiles à cause de l'état de la surface après polissage. L'imagerie en topographie (Figure 7.a) confirme ces difficultés et justifie la difficulté d'interprétation des images électriques. En effet, les marques de polissage sont profondes et remarquables (Figure 7.b) ce qui abîme la pointe et résulte en une qualité d'images en conductance assez mauvaise (Figure 7.c) et explique les résistances très élevées.

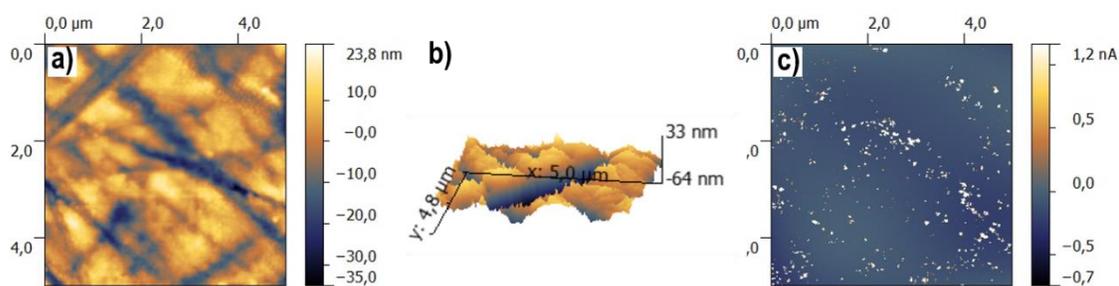


Figure 7. Images AFM obtenues sur une membrane remplie après polissage mécanique (a) topographie de la surface après polissage (b) image en 3D illustrant le profil et la profondeur des traces du polissage (c) image en conductance équivalente avec une tension appliquée de 200 mV.

II.2.3 Essais sur échantillons avec débordement en hémisphères

Suite à l'incertitude de mesure et les valeurs très élevées des résistances obtenues sur les échantillons polis mécaniquement, nous avons mesuré des échantillons en exploitant le débordement des nanofils. Des pointes avec des constantes de raideur entre 0.02 et 0.77 N/m ainsi qu'une consigne en déflexion de 1 V ont été employées afin de minimiser la détérioration des pointes et de l'échantillon comme le montre la Figure 8 où les contrastes sont de plus en plus faibles après chaque passage de la pointe.

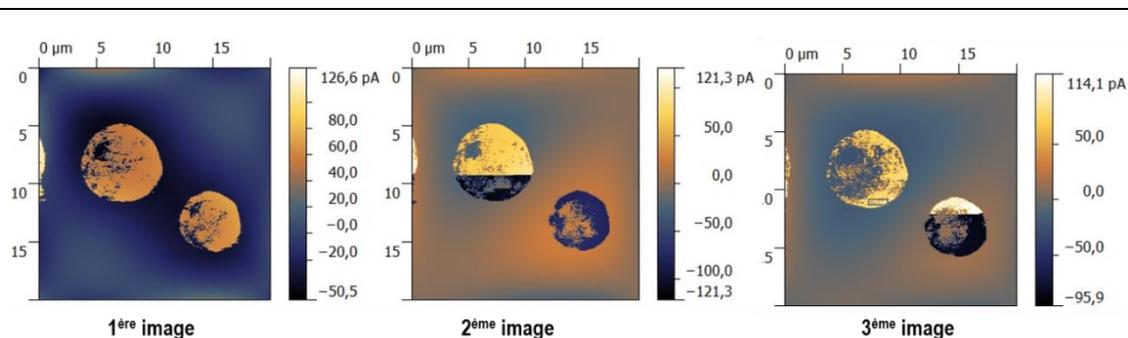


Figure 8. Détérioration de l'échantillon au fur et à mesure du passage de la pointe exprimée par la perte de contraste après chaque passage.

Les résultats sont un peu plus concluants que les résultats précédents car nous avons la confirmation que l'échantillon est bien conducteur par l'inversion de polarisation et donc de contraste en passant d'une tension de -1 V à +1 V (Figure 9), mais l'ordre de grandeur des résistances demeure le même $R \approx 10^{10} \Omega$.

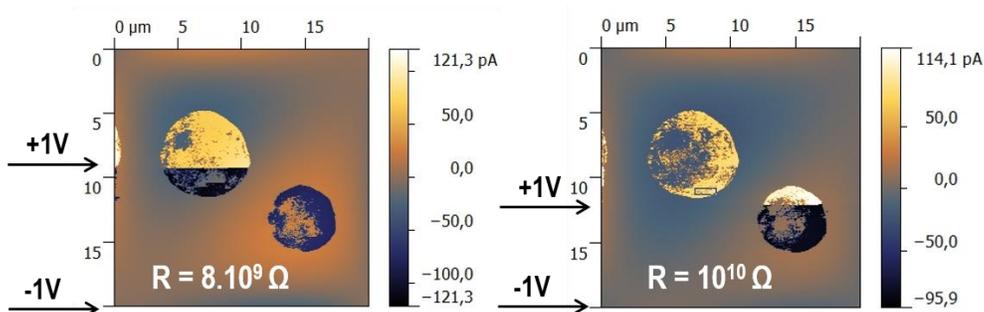


Figure 9. Inversion de polarisation observée pour application d'une tension de -1 à +1V.

Nous avons réalisé des mesures sur d'autres nanofils avec différentes tensions appliquées et les résistances obtenues ont toutes le même ordre de grandeur de $10^{10} \Omega$. Ces valeurs élevées sont attribuées à l'état de surface et à la détérioration des pointes, mais il faut noter aussi la contribution de la résistance de contact qui est comprise dans la résistance totale mesurée. En effet, la surface de l'échantillon est oxydée et la pointe ne peut pas s'affranchir de la couche d'oxyde pendant la mesure en mode contact.

II.3 Mesure par courant de transport sur nanofil unique libéré de sa matrice

Le travail suivant a été réalisé en collaboration avec le pôle Nanofab à l'Institut Néel.

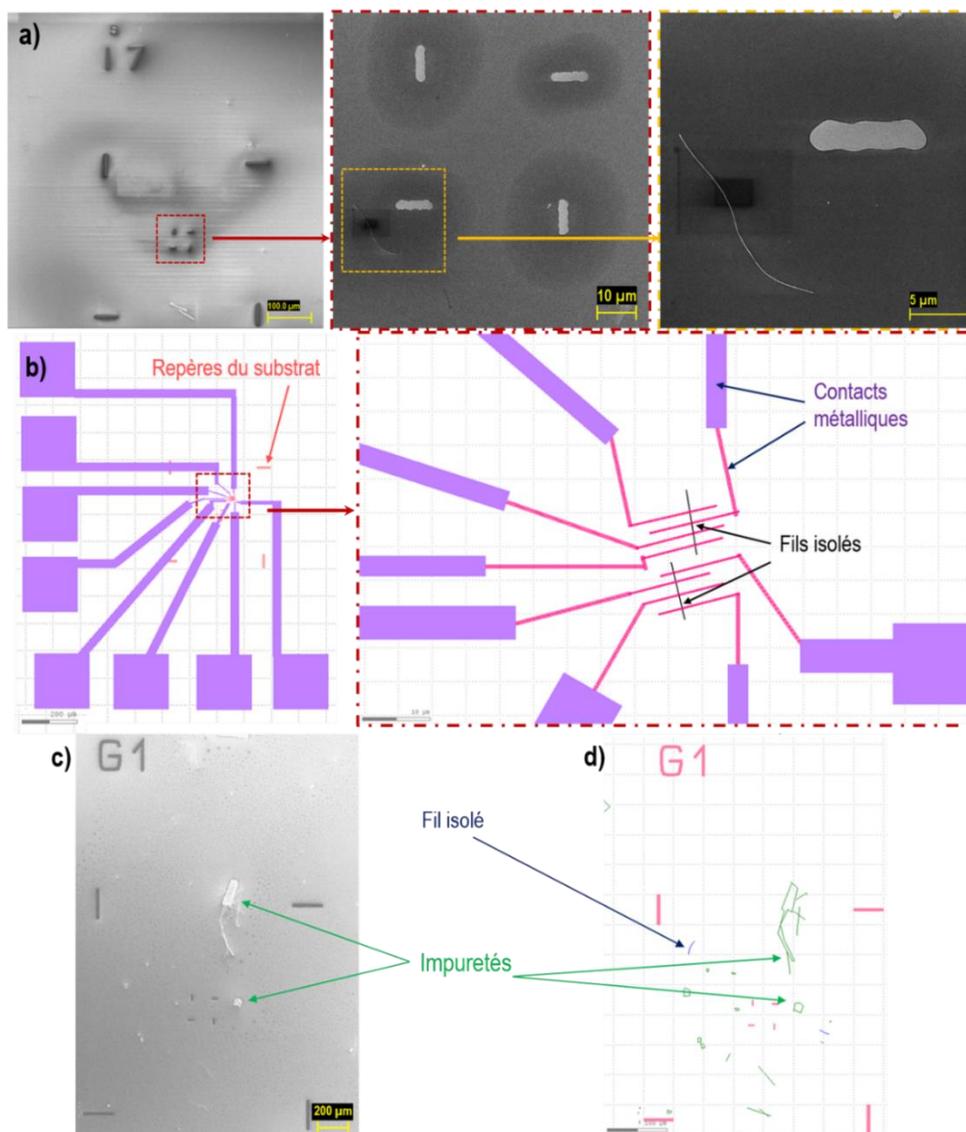
II.3.1 Préparation de l'échantillon pour une mesure en 4-pointes et problèmes rencontrés

Pour libérer les nanofils de la membrane d'alumine, un morceau de membrane remplie (environ 1 mm²) est dissous dans 5 ml de NaOH 2 M pendant 20 min en agitant manuellement pour favoriser la séparation. A noter que les ultrasons sont à éviter car les nanofils s'agglomèrent et la probabilité d'obtenir des fils uniques est quasi-nulle. Ensuite la suspension est passée à la centrifugeuse pour concentrer les nanofils et permettre la récupération d'un maximum de matière. La soude est ensuite pipetée et trois cycles de rinçage à l'eau distillée et de centrifugation sont réalisés avant immersion des nanofils dans l'alcool isopropylique pour garantir une bonne conservation vis-à-vis de l'oxydation. Le substrat utilisé est un isolant électrique Si/SiO₂ avec des repères en titane. La dispersion des fils sur le substrat s'effectue quelques minutes avant leur repérage au MEB pour diminuer le temps d'exposition à l'air et donc l'oxydation des nanofils. Après localisation au MEB, les substrats sont conservés sous vide pour limiter les éventuelles dégradations des nanofils.

A partir des clichés de localisation au MEB (pris à différents grossissements) (Figure 10.a), les dessins des contacts électriques sont réalisés sur le nanofil avec le logiciel KLayout (Figure 10.b). Dans le cas où le substrat comporte plusieurs impuretés, ces dernières sont aussi prises en compte en les calquant sur le dessin avec le nanofil pour le design des contacts (Figure 10.c-d). L'étape suivante consiste à réaliser les contacts électriques sur le substrat en employant les différentes étapes de lithographie et lift off.

La première étape consiste à l'étalement, par spin-coating, d'une résine S1805. L'épaisseur de cette résine varie de 0.4 à 0.7 μm, ce qui assure une bonne couverture des nanofils de 60 nm de diamètre. Ceci permet d'éviter les courts-circuits après le dépôt du métal de contact mais aussi une éventuelle dégradation des nanofils durant la lithographie laser. Cette étape de lithographie permet de transférer le motif sur la résine par insolation. Elle est guidée par ordinateur à partir des schémas réalisés précédemment (Figure 10.b). Après développement, la dernière étape consiste à déposer 200 nm d'aluminium par évaporation pour réaliser les contacts électriques. Le choix de l'épaisseur

du dépôt de métal de contact est basée sur le diamètre du nanofil afin d'assurer le passage de marche.



Les problèmes rencontrés sont détectés soit après développement de la résine, soit après le lift off. Un mauvais alignement et/ou la présence d'impuretés font que le motif est partiellement transmis et donc plusieurs fils n'étaient connectés qu'en 2-points (Figure 11.a-b). D'où l'importance de la

précision des schémas dessinés (fil + électrodes) et l'alignement (image MEB / schéma / repères du substrat). La Figure 11.c montre un autre cas de figure où une particule semble avoir court-circuité un nanofil correctement connecté. Ces soucis d'élaboration sont à l'origine des difficultés rencontrées avec cette méthode en 4-pointes.

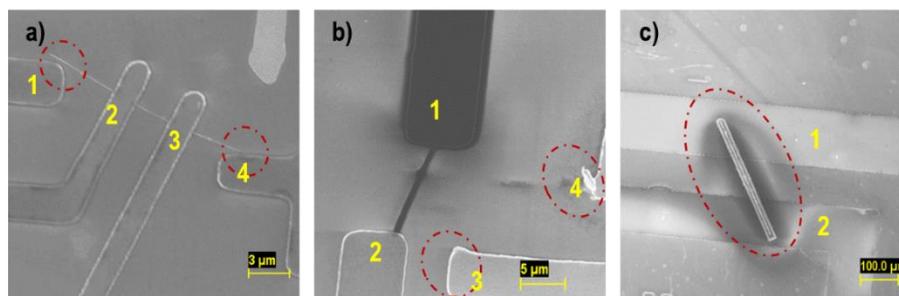


Figure 11. Exemples de fils connectés qu'en 2-pointes : (a) les contacts 1 et 4 sont ratés suite à un mauvais alignement, (b) les contacts 3 et 4 sont ratés suite à un mauvais lift off, (c) une impureté vient court-circuiter les contacts 1 et 2.

II.3.2 Principe de mesure et résultats : cas des fils lisses de $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$

Nous présentons ici une mesure réalisée en 2-pointes sur un nanofil lisse de type p élaboré à -0.15 V, de 60 nm de diamètre et de 12 μm de longueur (Figure 12.a). Avant d'effectuer des mesures sur les fils connectés, une microsoudure aux fils d'Al de 25 μm de diamètre (Figure 12.b) permet de connecter électriquement les nanofils au dispositif de mesure via un support adéquat (Figure 12.c). Le dispositif de mesure se compose d'une alimentation de courant (Keithley, 2602 System, Source Meter), d'un voltmètre pour la lecture de la tension (Agilent, 34401 A, 6^½ Digit Multimeter) et d'un shunt (Figure 12.d). Ce dernier permet l'isolation du nanofil du circuit électrique pour éviter sa dégradation par un éventuel sur-courant engendré par la mise en marche de l'alimentation.

La caractérisation s'effectue en appliquant des courants faibles (de l'ordre du nA au μA) pour diminuer les risques de dégradation du fil estimé hautement résistif. La tension générée permet de remonter à la résistivité électrique du nanofil.

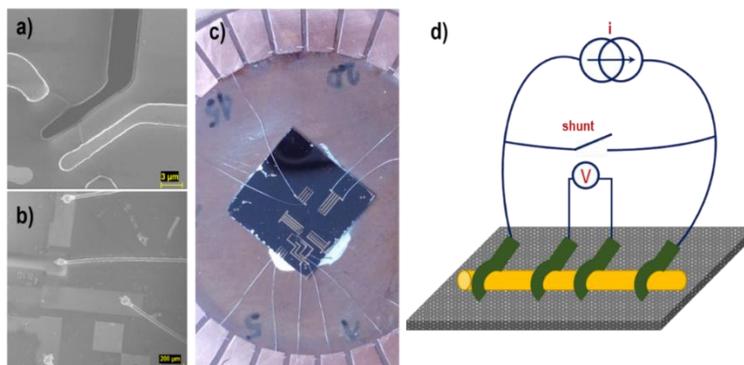


Figure 12. (a) exemple d'un fil connecté en 4-points, (b) aperçu des fils de microsoudure, (c) dispositif permettant la caractérisation électrique en reliant les nanofils à l'appareil de mesure représenté schématiquement (d).

La Figure 13 présente les caractéristiques du courant en fonction de la tension obtenue à des intervalles de temps tel que : $t_3 = t_2 + 48h = t_1 + 72h$, avec t_1 le jour du lift off. À partir des valeurs de résistance, les résistivités calculées indiquent une dégradation du nanofil au fil du temps. En effet, $\rho(t_1) = 50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, $\rho(t_2) = 150 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ et $\rho(t_3) = 350 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. Cette hausse rapide de la valeur de la résistivité témoigne d'une forte oxydation du nanofil à l'air [29]. Etant donné la mesure en 2-points, la résistance de contact est comprise dans le calcul, ce qui explique le comportement non-ohmique des courbes.

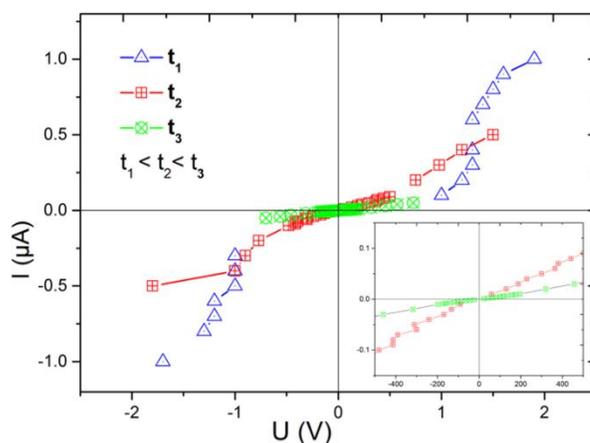


Figure 13. I (V) d'un nanofil isolé de type p à différents temps de mesure.

II.4 Mesure par courant de transport sur nanofil unique dans sa matrice

La technique décrite ci-dessus est la plus adaptée pour s'affranchir de la résistance de contact lorsqu'elle est réalisée en 4-points et que les fils ne sont pas très dégradés en fin de préparation. Malheureusement nous n'avons pas pu réaliser des mesures électriques dans cette situation. Nous avons alors cherché une alternative pour effectuer des mesures de résistivité électrique sur fil unique tout en limitant les temps de préparation et les dégradations dues à l'oxydation des nanofils. Dans la partie qui va suivre, nous allons présenter une technique de mesure en 2-pointes sur des nanofils uniques dans leurs matrices de croissance [30]. Les mesures ont été réalisées à la fois à STMicroelectronics à Rousset et à l'Institut Néel.

II.4.1 Etude du débordement d'un fil unique

Des observations MEB de la surface de la membrane, après un débordement partiel des nanofils, ont conduit à l'hypothèse qu'un nanofil émerge sous la forme d'un hémisphère. Ce dernier croît considérablement sous la même forme et bouche les pores avoisinants suspendant ainsi la croissance des fils correspondants. Le diamètre de l'hémisphère évolue de 60 nm à plusieurs microns rapidement (Figure 14.a-e). Après libération et dispersion des fils, une vue de dessous de deux hémisphères coalescents montre une texture fibro-radiée avec un pore central qui semble être l'origine de la croissance du nanofil (Figure 14.f).

Cette hypothèse est présentée schématiquement par la Figure 14.g. A t_0 les pores sont remplis à la même vitesse de manière homogène. A t_1 , (au 3/4 de la membrane) quelques nanofils émergent à cause d'une vitesse de croissance supérieure, et débordent sous forme d'hémisphères. A t_2 , la croissance se poursuit et les hémisphères se multiplient. Leur taille micrométrique bouche alors les pores voisins suspendant la croissance.

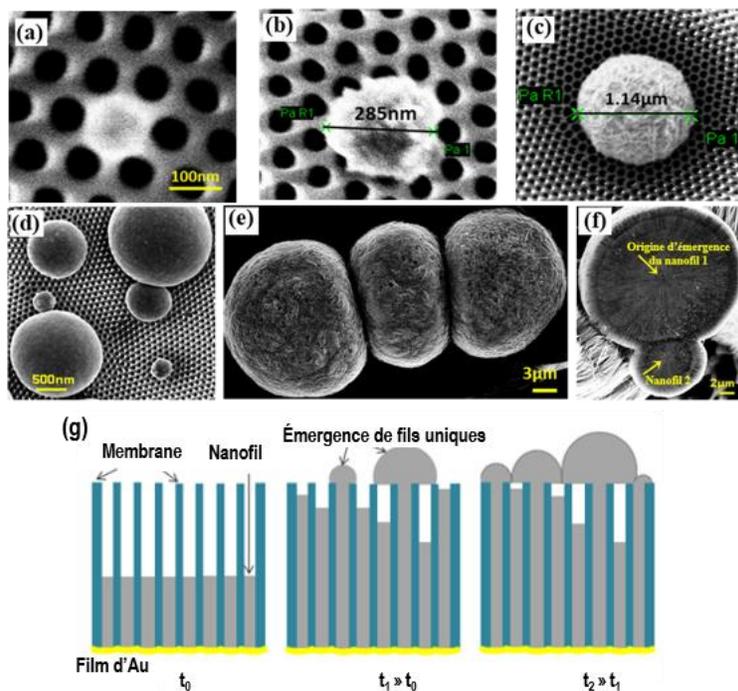


Figure 14. Images MEB du débordement des fils sous forme d'hémisphères. (a-e) évolution du débordement d'un nanofil unique. (f) une vue de dessous de deux hémisphères coalescents après débordement simultané. (g) processus de croissance des fils et comportement du débordement pour une électrodéposition en mode pulsé dans une membrane nanoporeuse.

Pour confirmer cette hypothèse, deux autres manipulations ont été réalisées. La première a consisté en la dissolution partielle d'un bord de la membrane d'alumine, afin de révéler la portion des fils accrochés aux hémisphères (Figure 15.a). Cette membrane partiellement dissoute a été observée au MEB sur la tranche (Figure 15.b). Les images obtenues ont confirmé l'hypothèse initiale puisque les hémisphères semblent être connectés chacun à un fil unique. On remarque les empreintes laissées par les pores avoisinants (Figure 15.c-d). Ceci a été vérifié sur plusieurs hémisphères.

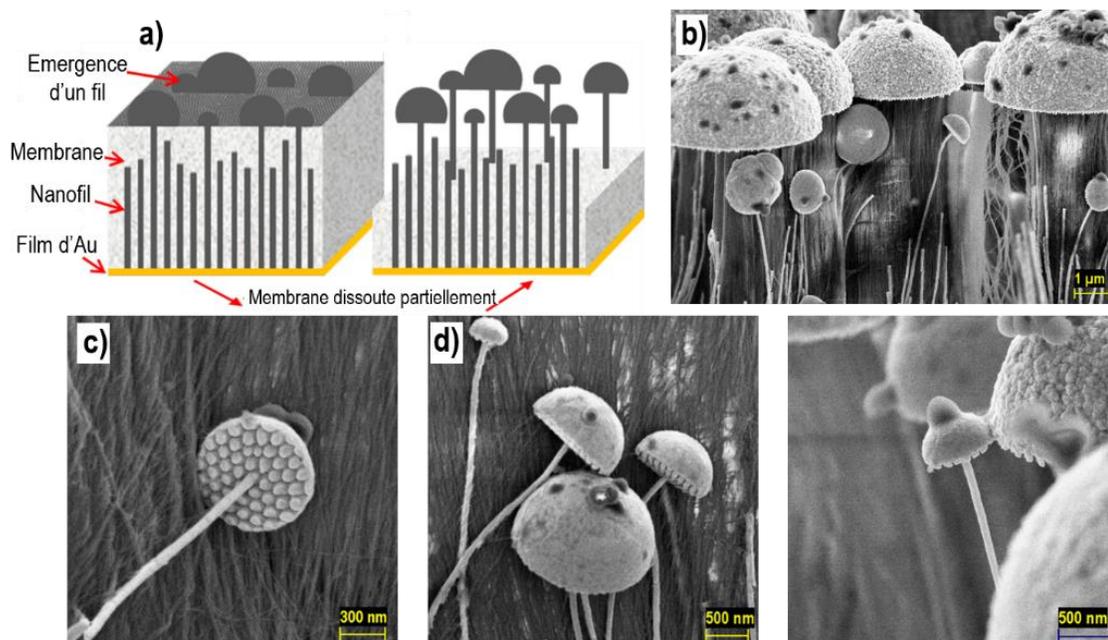


Figure 15. (a) Illustration de la dilution partielle de la membrane d'alumine. (b-d) Images MEB montrant la géométrie en champignons des nanofils et leurs débordements en hémisphères.

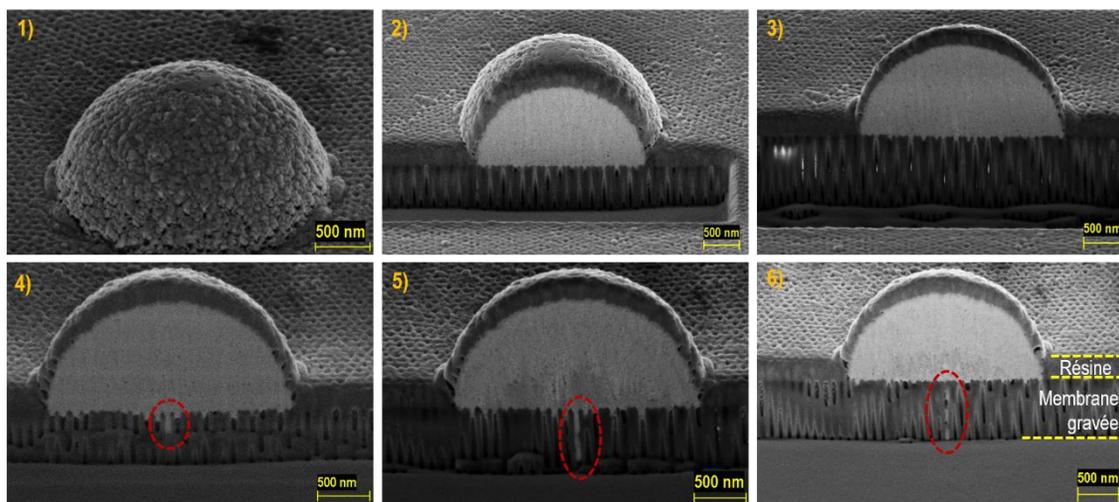


Figure 16. Imagerie permettant le suivi simultané de la gravure de la membrane d'alumine et d'un hémisphère. Le résine observée a été déposée pour une autre étude.

La deuxième expérience de vérification a consisté à la gravure sèche par une colonne FIB (Focus Ion Beam) montée sur un MEB-FEG Leo 1530 permettant l'imagerie électronique simultanée avec le logiciel Raith. Cette gravure a ciblé la surface d'une membrane au niveau d'un hémisphère afin de

révéler le nombre de fils connectés. La Figure 16 présente l'avancement de cette gravure qui montre la présence d'un fil unique en dessous de la totalité de la surface de l'hémisphère.

II.4.2 Mode opératoire des mesures

Aucune préparation n'est nécessaire avant de procéder aux mesures. La seule condition est le contrôle de la croissance des fils car seulement quelques nanofils doivent émerger des pores pour éviter la formation d'une couche continue. Pour ce faire, un dépôt en mode pulsé avec un suivi continu à l'œil nu de l'état de surface est effectué. Le dépôt est arrêté lorsqu'une ligne fine et de couleur claire apparaît aux bords de la membrane. Cette ligne traduit l'émergence des premiers nanofils. La membrane est ensuite décollée, rincée et observée au MEB pour la localisation des hémisphères. Les mesures sont réalisées en 2-pointes directement sur les nanofils dans la matrice en exploitant ces hémisphères comme premier point de contact et comme deuxième point de contact nous avons le porte échantillon en contact avec les pieds des fils par l'intermédiaire de la couche d'or (Figure 17). Ainsi le premier intérêt de cette méthode de mesure réside en sa rapidité et sa simplicité, le second intérêt est la non dégradation du nanofil par l'oxydation étant donné qu'il reste encapsulé dans sa matrice pendant la mesure.

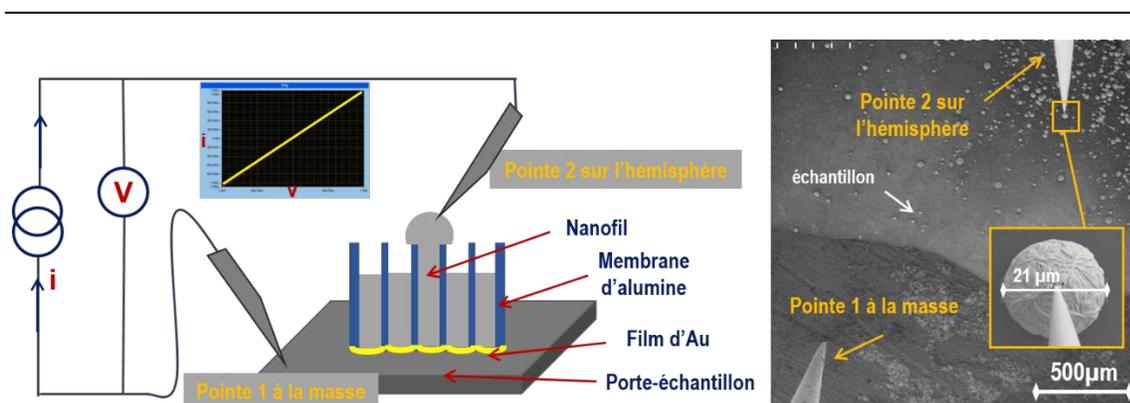


Figure 17. Illustration du dispositif de mesure sur fil unique dans sa membrane.

Les premières mesures ont été réalisées à STMicroelectronics à Rousset à l'aide d'un MEB Hitachi S-4800 équipé d'un système de nanoprobings (Kleindiek Nanotechnik) à pointes conductrices mobiles en tungstène dont le rayon de courbure est de 150 nm. Ce système est couplé à un analyseur (AGILENT 4156C) pour l'acquisition. Les mesures ont été poursuivies à l'Institut Néel grâce

à un MEB FEI Quanta 200, doté d'une plateforme de nanoprobing à pointes conductrices mobiles, d'un système de mesure Keithley 2611 et son programme d'acquisition ainsi qu'un cryostat (Gatan cryogenic stage) qui a permis la caractérisation du transport électrique en fonction de la température.

Une tension variant de -1 V à 1 V est appliquée entre la pointe en contact avec l'hémisphère et la pointe reliée à la masse. Le courant qui circule est enregistré automatiquement au cours de la variation de tension pour tracer les caractéristiques I-V. Comme l'alumine est isolante électriquement, le courant est considéré circuler uniquement dans le nanofil.

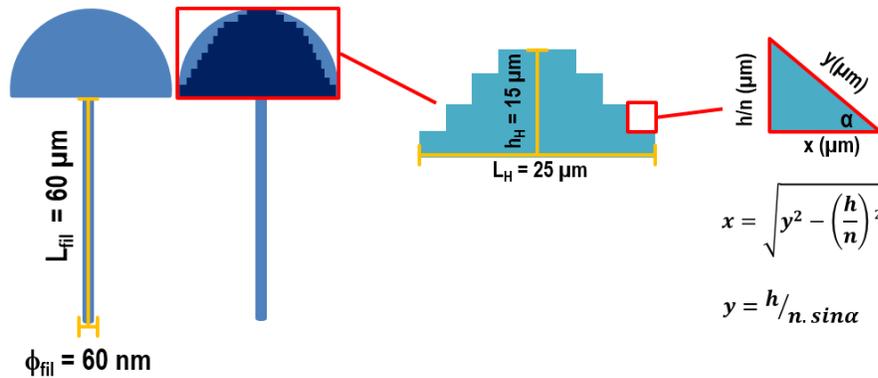


Figure 18. Modèle de décomposition utilisé pour estimer la résistance d'un hémisphère.

La Figure 18 illustre le modèle adopté pour estimer la résistance de l'hémisphère. Le modèle discrétise l'hémisphère en plusieurs disques circulaires et on attribue la même résistivité pour le nanofil et l'hémisphère. Dans ce qui va suivre, on considère que la résistance totale mesurée est :

$$R_{mes} = R_{NF} + R_H + R_{cts}^{pointe 1} + R_{cts}^{pointe 2} = R_{NF} + R_H + R_{cts} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec R_{NF} la résistance du nanofil unique, R_H la résistance de l'hémisphère correspondant, $R_{cts}^{pointe 1}$ désigne la résistance de contact entre la pointe de mesure et l'hémisphère et $R_{cts}^{pointe 2}$ désigne la résistance de contact entre la deuxième pointe de mesure et les pieds des nanofils. Cette dernière est considérée comme très faible car le contact est métallique entre la deuxième pointe de mesure, le porte échantillon et la couche d'Au. De plus le dépôt électrochimique prévient tout phénomène d'oxydation entre les nanofils et la couche d'Au.: $R_{cts}^{inf} \ll R_{cts}^{sup}$.

La résistance de l'hémisphère déduite du modèle de décomposition s'écrit sous la forme :

$$R_H = \sum_{k=0}^n R_k = \sum_{k=0}^n \frac{\rho_H \cdot h_H}{\pi \cdot r_k^2 \cdot n} \quad (Eq. 2)$$

En tenant compte des dimensions énoncées dans la Figure 18, on trouve :

$$\left(\sum_{k=0}^n \frac{1}{r_k^2} \right) = \sum_{k=0}^n \left(\frac{1}{(r - k \cdot x)^2} \right) = 257 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2} \quad (Eq. 3)$$

Ce qui permet d'estimer le ratio $\frac{R_{fil}}{R_H}$ en prenant $\rho_{fil} = \rho_H$:

$$\frac{R_{NF}}{R_H} = \frac{L_{NF}}{S_{NF}} \times \frac{\pi \cdot n}{h_H \cdot \sum \frac{1}{r_k^2}} \quad (Eq. 4)$$

On trouve $\frac{R_{NF}}{R_H} \approx 164$, ce qui veut dire que la majeure contribution à la résistance est issue du nanofil et que la résistance de l'hémisphère est négligeable.

II.4.3 Mesures à l'ambiante et corrélation aux propriétés structurales

Au début des mesures, nous avons vérifié la fiabilité de la méthode. Nous avons contacté un nombre n quantifiable d'hémisphères ($n = 1 ; 5$ et 10) et mesuré la résistance équivalente (Figure 19.a-b) pour des fils de BiSbTe de type p avec un diamètre de 60 nm élaboré à -0.3 V.

Le but est de vérifier que toutes les résistances sont équivalentes une fois ramenées à un fil unique (Figure 19.c) tel que $R_n \approx R_{NF}/n$ en rappelant que les fils sont électriquement connectés en parallèle. Les courbes obtenues sont parfaitement ohmiques pour 1 et 5 nanofils. Une non linéarité apparaît au voisinage des tensions élevées pour la courbe correspondant à 10 nanofils. Les calculs de résistivités (Figure 19.d) confirment l'hypothèse de départ et chaque hémisphère correspond bien à un nanofil unique.

Ensuite nous avons vérifié la reproductibilité de la méthode avec les deux dispositifs de nanoprobings cités précédemment. Les échantillons considérés sont composés de la membrane d'alumine ($\phi_{\text{pore}} = 60$ nm) et des nanofils de type n lisses élaborés à 0 V. Nous avons par la suite mesuré plusieurs nanofils dans chaque échantillon afin de vérifier que dans les deux cas les résistances sont du même ordre de grandeur.

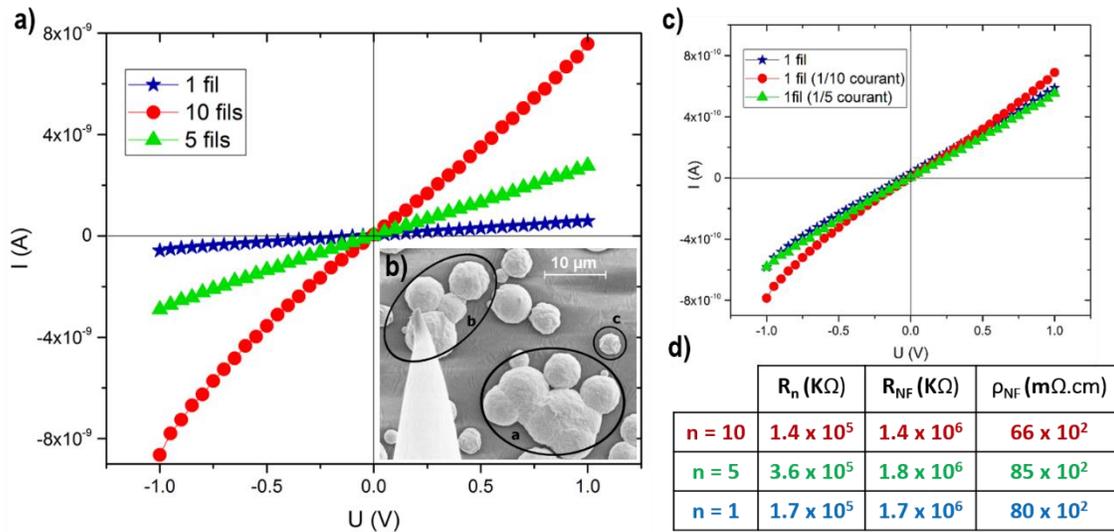


Figure 19. (a-b) I (V) des mesures effectuées sur n fils $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ avec $n = 1, 5, 10$ et image MEB correspondante. (c) I (V) ramenés à un fil unique. (d) tableau récapitulatif.

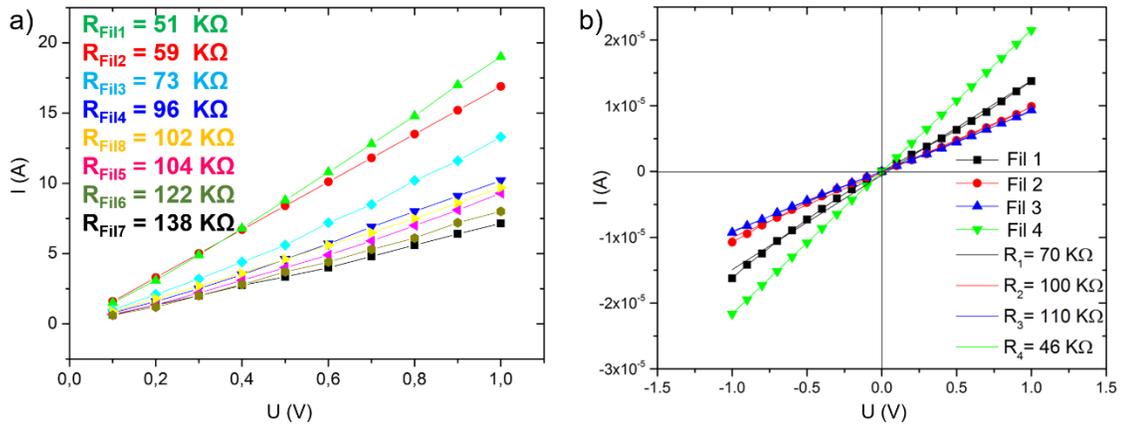


Figure 20. I (V) et résistances équivalentes (a) des nanofils de type n lisses mesurés à STMicroelectronics (b) des nanofils de type n lisses mesurés à l'Institut Néel.

Dans le cas des mesures effectuées à STMicroelectronics (Figure 20.a), les courbes obtenues sont ohmiques et on constate en effet que les résistances sont de l'ordre de plusieurs dizaines de $\text{K}\Omega$ avec des variations d'un fil à l'autre qui seront expliquées par la suite. Nous retiendrons une valeur moyenne de $93 \text{ K}\Omega$. Dans le cas des mesures effectuées à l'Institut Néel (Figure 20.b), le même ordre de grandeur est observé, à savoir une valeur moyenne de $81.5 \text{ K}\Omega$ avec aussi des variations d'un fil à l'autre.

Au début nous avons attribué ces variations à la non homogénéité (composition, morphologie et/ou structure) des nanofils comme nous l'avons présenté dans le chapitre 3. Cependant, au cours des mesures au nanoprobings réalisées sur des nanofils lisses de type p élaborés à -0.15 V, nous avons remarqué que la valeur de résistance mesurée est sensible à la force de pression exercée sur l'hémisphère avec la pointe de mesure. En effet, la Figure 21 illustre une diminution considérable de la résistance quand une pression supplémentaire est exercée sur l'hémisphère. Ceci a été vérifié sur deux nanofils du même échantillon. Nous remarquons aussi que la linéarité des courbes est améliorée et nous avons des caractéristiques $I(V)$ parfaitement ohmiques. Ainsi nous pensons que le contact est amélioré avec ces pressions supplémentaires qui pourraient être justifiées par le franchissement par la pointe d'une barrière d'oxydation au niveau de l'hémisphère.

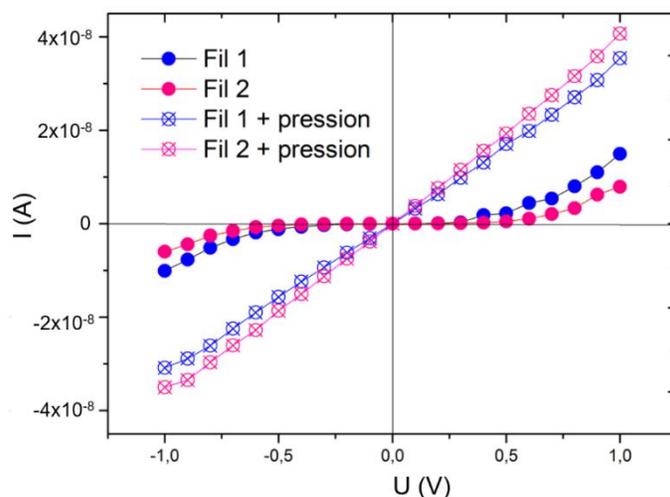


Figure 21. $I(V)$ des nanofils de type p lisses mesurés à l'Institut Néel.

Finalement, ces dernières observations peuvent expliquer les variations des résultats dans le cas des nanofils de type n mesurés au début. En effet, nous ne disposons pas de moyens pour maîtriser ces pressions exercées sur la pointe et donc sur l'hémisphère. La mesure consiste à approcher manuellement la pointe de l'hémisphère et de la poser dessus sans l'écraser. Donc mesurer tous les échantillons en variant ce paramètre n'a pas été possible car les hémisphères s'écrasaient généralement dès qu'une pression non supportée est exercée. Toutefois nous avons exercé une pression supplémentaire à chaque mesure de manière à s'assurer du bon contact, ce qui justifie la différence entre les valeurs cités dans ce mémoire et celles reportées dans notre travail précédent

[30]. Ainsi nous avons mesuré plusieurs nanofils sur chaque échantillon et nous avons considéré la moyenne des résistances à chaque fois et donc la moyenne des résistivités.

Les nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ déposés à 0 V et -0.2 V sont largement moins résistifs ($\rho_{0V} = 0.384 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ et $\rho_{-0.2V} = 1.055 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) que les nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ déposés à -0.15 V et -0.3 V ($\rho_{-0.15V} = 131 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ et $\rho_{-0.3V} = 527 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$). Ces valeurs sont en accord avec les coefficients Seebeck qui sont plus faibles dans le cas des nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ et plus élevés dans le cas des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$. Concernant les nanofils type n, les valeurs de résistivité sont inférieures à celle du massif ($\rho_{\text{massif}} = 1.4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) [7] pour les deux types de morphologies. Ces faibles valeurs de résistivité électrique sont assez inattendues mais restent en accord avec des travaux similaires sur des nanofils à base de Bi_2Te_3 . Bäßler et al. [2] indiquent des valeurs de résistivité électrique de $0.77 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ pour des nanofils de $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{0.35}$ de 200 nm de diamètre et des valeurs de $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ pour des nanofils de $\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_{2.8}$ de 80 nm de diamètre. Lee et al. [31] parlent d'une valeur de l'ordre de $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ obtenue sur un ensemble de nanofils de Bi_2Te_3 et ramenée à un fil unique.

En corrélant les valeurs de résistivité électrique aux propriétés structurales présentées dans le chapitre 3, on trouve que les nanofils à morphologie lisse et compacte (les nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ élaborés à 0 V et de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ élaborés à -0.15 V) sont meilleurs conducteurs électriques que leurs équivalents à morphologie moins lisse (les nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ élaborés à -0.3 V) ou granuleuse (les nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ élaborés à -0.2 V).

Cette tendance peut être expliquée en premier lieu par une cristallinité plus élevée précédemment observée dans les nanofils compacts (grains plus larges) qui conduirait à une réduction de la densité des porteurs aux joints de grains et donc à une meilleure mobilité des porteurs. Inversement, les nanofils rugueux et granuleux (petits grains) sont plus résistifs à cause de leur microstructure plus granuleuse (voir chapitre 3) conduisant à une réduction de la surface transversale et donc une réduction de la conductance du fil [2]. En effet, les nanofils granuleux polycristallins présentent un nombre élevé de joints de grains et des défauts de structure cristalline qui semblent participer à cette augmentation de résistivité par rapport aux fils lisses et compacts [32] [4].

En second lieu, le Bi_2Te_3 possède une conductivité électrique anisotrope qui dépend de l'alliage ce qui peut aussi justifier ces différences de résistivités électriques entre les deux types de nanofils (n et p) [33-35].

En effet, la conductivité électrique est trois à six fois plus faible le long de l'axe c en comparaison avec l'axe perpendiculaire. Il a été montré que la croissance des nanofils monocristallins de Bi_2Te_3 suit la direction [110] perpendiculairement à la direction de l'axe c [111] [36-38].

La croissance des nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ suit aussi la direction [110] [39] alors que la croissance des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ suit la direction [015] [40]. En effet, l'orientation préférentielle des nanofils de type n quasi-monocristallins est [110] perpendiculaire à l'axe c et le transport électrique est mesuré dans la direction de croissance, ce qui résulte en ces conductivités électriques élevées. Inversement, les nanofils de type p sont majoritairement polycristallins avec deux orientations préférentielles suivant [1 0 10] et [1 1 0], ce qui pourrait justifier leur faible conductivité électrique par rapport aux nanofils de type n.

Cette forte dépendance des propriétés thermoélectriques à la direction de croissance dans le cas des nanofils électrodéposés suggère qu'il est important de prendre en considération ce paramètre et l'optimiser de manière à avoir des nanofils orientés parallèlement à la direction du transport électrique.

II.4.4 Mesures de la conductivité électrique des échantillons après recuit à 250 °C

Les échantillons mesurés précédemment ont ensuite été recuits à 250 °C sous Ar/H₂ pendant 4h [41]. Les caractéristiques I(V) et les résistances équivalentes des nanofils de type n lisses mesurés à STMicroelectronics et des nanofils de type n lisses mesurés à l'institut Neel sont présentés respectivement sur les Figure 20 (a) et 20(b). Les caractéristiques I(V) des nanofils de type p lisses mesurés à l'Institut Néel sont présentés sur la Figure 21. Les résistivités correspondantes calculées en moyennant les mesures de plusieurs nanofils pour chacun des échantillons sont récapitulées dans le tableau 1.

Dans le cas des nanofils de type n, une augmentation de la résistivité est observée après recuit (Figure 22.a-b). Elle est plus prononcée dans le cas des nanofils rugueux et est accompagnée d'une augmentation du coefficient Seebeck. Nous pouvons donc l'attribuer à une diminution importante de la densité de porteurs. En considérant $\text{Bi}_{1.47}\text{Te}_{3.12}\text{Se}_{0.41}$ la composition des fils avant recuit et $\text{Bi}_{1.66}\text{Te}_{3.13}\text{Se}_{0.21}$ celle après recuit, la création de nouveaux défauts d'anti-site Bi_{Se} suite à l'évaporation du Se pourrait participer à cette augmentation de résistivité [6].

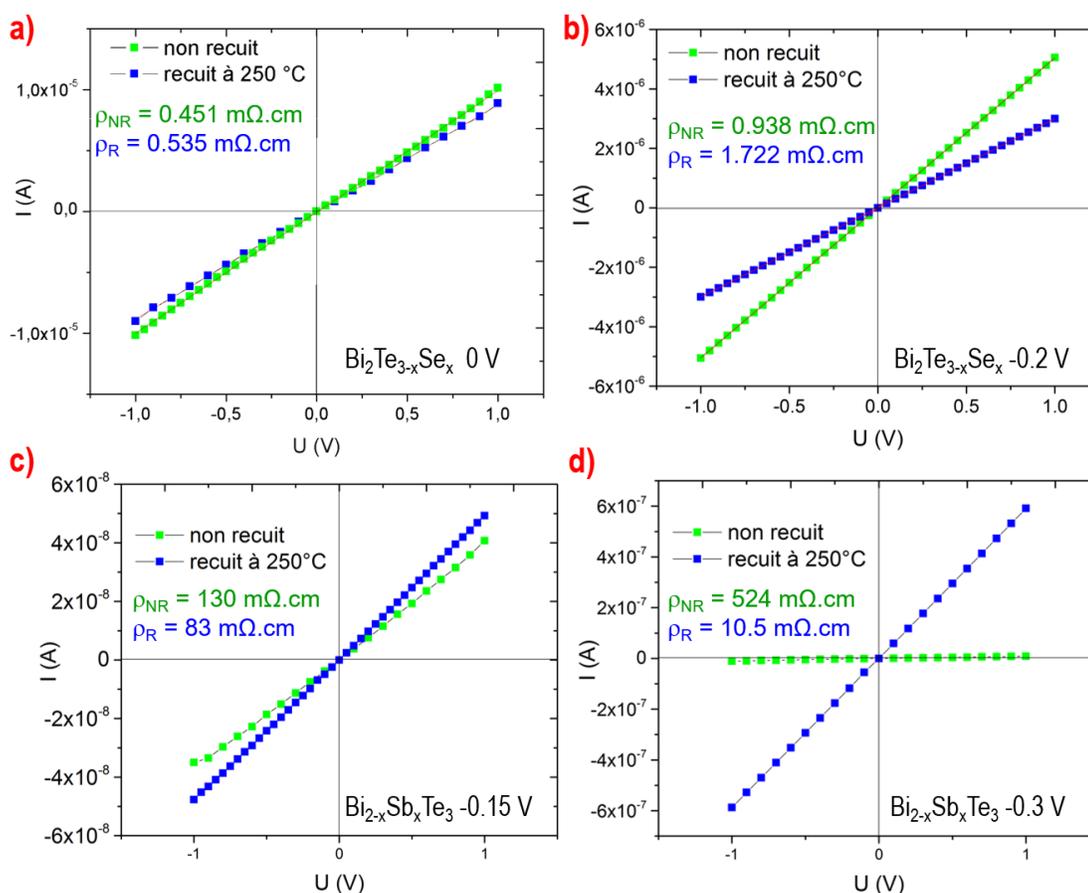


Figure 22. Évolution de la résistivité électrique après un recuit à 250 °C des nanofils de type n lisses (a) et granuleux (b) et des nanofils de type p lisses (c) et granuleux (d)

Concernant les nanofils de type p, la diminution de la résistivité électrique après recuit (Figure 22.c-d) est attribuée à une réduction du nombre de joints de grains et à une cristallinité améliorée des nanofils. En effet, la taille des grains augmente sous l'effet de la température, ce qui entraîne une augmentation de la mobilité des porteurs. Ce phénomène est également plus prononcé pour les nanofils moins lisses (-0.3 V) qui présentent plus de défauts que les fils compacts plus texturés (-0.15 V). Ceci peut traduire l'effet moins important du recuit en raison d'une température pas assez élevée ou d'un temps de recuit pas assez long.

En comparaison avec la littérature, Bäßler et al. [2] ont également présenté des valeurs de résistivité électrique après un recuit sous atmosphère Te à 525 K pendant 60 h. Ils indiquent une augmentation de la résistivité dans le cas des nanofils dendritiques de type p (de 1 m $\Omega\cdot\text{cm}$ à 1.26 m $\Omega\cdot\text{cm}$) et une

diminution de cette dernière dans le cas des nanofils lisses de type n (de 0.77 mΩ.cm à 0.5 mΩ.cm). Le tableau 1 regroupe l'ensemble des mesures de la résistivité électrique pour les différents échantillons avant et après recuit. Dans la gamme d'échantillons étudiée, les nanofils lisses de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ sont les meilleurs conducteurs électriques.

Tableau 1. Résistivité électrique des différents échantillons avant et après recuit

Matériau	$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$		$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$	
	0	-0.2	-0.15	-0.3
Potentiel de dépôt (V)	0	-0.2	-0.15	-0.3
ρ avant recuit (mΩ.cm)	0.384	1.055	131	527
ρ après recuit (mΩ.cm)	0.47	1.57	85	12

II.4.5 Etude de la résistance de contact pointe / hémisphère

Etant donné que c'est une méthode 2-pointes, la résistance de contact (notée R_{cts}) fait partie de la résistance totale mesurée. C'est pourquoi nous avons cherché à estimer R_{cts} en réalisant des mesures 3-pointes sur des nanofils de type p et de type n. Comme la mesure se fait en employant deux pointes sur l'hémisphère, les essais sur des nanofils de 60 nm de diamètre ont échoué car l'hémisphère s'écrasait facilement sous les pointes. Les seules mesures obtenues ont été réalisées sur des nanofils de 180 nm de diamètre dont les hémisphères étaient de plus grande taille et plus résistants.

La Figure 23.a montre les courbes I (V) correspondantes à une mesure en 2-pointes et en 3-pointes sur un nanofil unique de type p élaboré à 0.15 V. La Figure 23.b et 23.c montrent respectivement la mesure en 2-pointes avec une seule pointe sur l'hémisphère et l'indentation qu'elle laisse. La mesure en 3-pointes a été réalisée en posant deux pointes sur l'hémisphère (Figure 23.d). Après calcul, la contribution de la résistance de contact est de l'ordre d'une dizaine de KΩ. Ce résultat est comparable à des travaux précédents [20] basés sur une comparaison des résultats d'une mesure 2-pointes à une mesure 4-pointes réalisées sur le même nanofil où la résistance de contact était de l'ordre de 48 KΩ. Nous avons par la suite réalisé la même manipulation sur des nanofils de type n élaborés à 0 V avec toujours le même diamètre de 180 nm. Nous avons mesuré des résistances de contact de l'ordre de 20 KΩ. Finalement nous avons des résistances surfaciques de contact de

l'ordre de $1.7 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le type p et de $0.7 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le type n en considérant des marques d'indentation coniques de surface moyenne $3.5 \mu\text{m}^2$ ($r \times h = 1 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$).

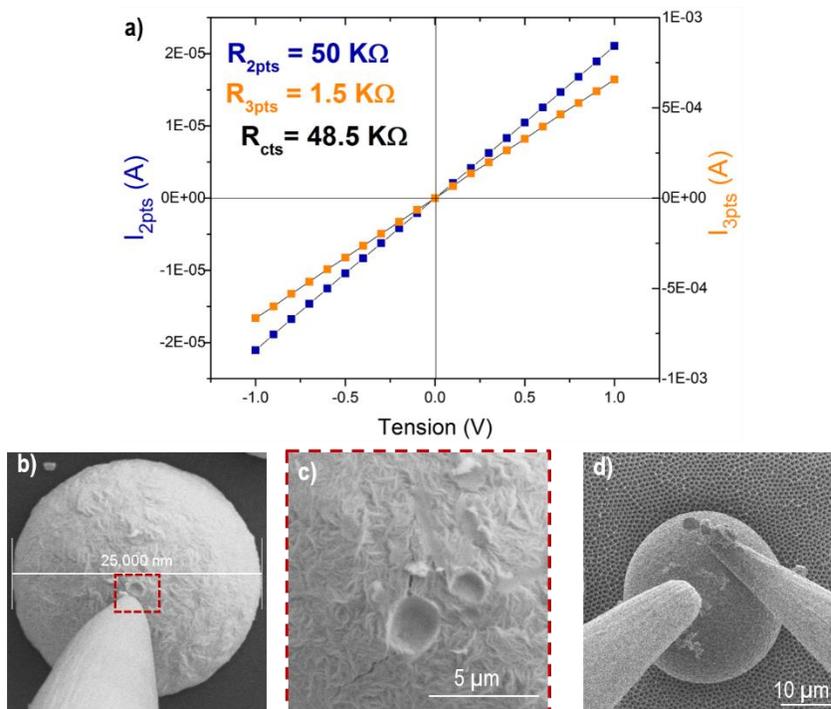


Figure 23. (a) I (V) des mesures réalisées en 2-points et 3-points sur un nanofil de type p (-0.15 V) de 180 nm de diamètre avec $R_{\text{cts}} = R_{2\text{pts}} - R_{3\text{pts}} = (R_{\text{fils}} + 2 \times R_{\text{cts}}) - (R_{\text{fils}} + R_{\text{cts}})$ (b-d) Imagerie MEB de la profondeur d'indentation de la pointe de contact.

Si on se réfère aux travaux de Bando et *al.* [42], l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur l'hémisphère ne devrait pas dépasser une dizaine de nanomètres [29, 43-44], une épaisseur largement dépassée par l'indentation créée par la pointe sur environ $1 \mu\text{m}$ (Figure 23.c). Nous pouvons ainsi conclure que la résistance de contact semble s'affranchir de la barrière d'oxydation et ne dépendre que de la barrière du contact métal (pointe) / matériau (hémisphère).

Le tableau 2 présente les nouvelles valeurs de résistivité en tenant compte des valeurs de résistance de contacts mesurées. La contribution de la résistance de contact est assez conséquente pour les nanofils de type n car ils sont faiblement résistifs mais elle est sans influence pour les nanofils de type p, plus résistifs.

Tableau 2. Nouvelles valeurs de résistivité électrique des différents échantillons en tenant compte des résistances de contact

Matériau	$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$		$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$	
	0	-0.2	-0.15	-0.3
$R_{\text{mes}} (\Omega)$	81.5×10^3	223×10^3	27×10^6	112×10^6
$\rho_{\text{tot}} (\text{m}\Omega \cdot \text{cm})$	0.384	1.055	131	527
$R_{\text{mes}} - R_{\text{cts}} (\Omega)$	61.5×10^3	203×10^3	27×10^6	112×10^6
$\rho_{\text{corrigé}} (\text{m}\Omega \cdot \text{cm})$	0.289	0.956	131	527

II.5 Etude du transport électrique des nanofils en fonction de la température

II.5.1 Mesures réalisées sur un groupe de nanofils au PPMS

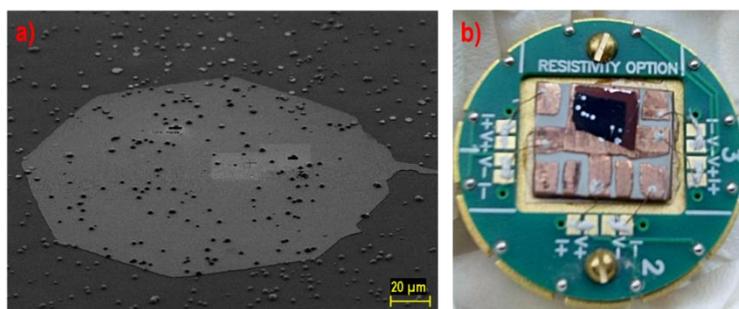


Figure 24. (a) Motif utilisé comme zone de contact (b) Porte-échantillon du PPMS avec l'échantillon et les contacts électriques.

L'évolution de la résistivité des nanofils en fonction de la température a été mesurée au PPMS (dispositif décrit au chapitre 2). Pour ce faire, il a fallu réaliser les contacts manuellement sur un ensemble d'hémisphères. Étant donné la taille des hémisphères, il est facile de les repérer au microscope optique, c'est pourquoi nous avons utilisé l'ouverture du diaphragme du microscope comme motif d'insolation (Figure 24.a). Les différentes étapes de lithographie sont réalisées en salle blanche avec au final un dépôt de 200 nm d'Al. Les contacts sont ensuite réalisés manuellement avec des fils de cuivre fins et de la laque d'Ag, entre les plots d'Al sur l'échantillon et le « thermalclad » gravé. L'ensemble est ensuite connecté au porte-échantillon du PPMS (Figure 24.b).

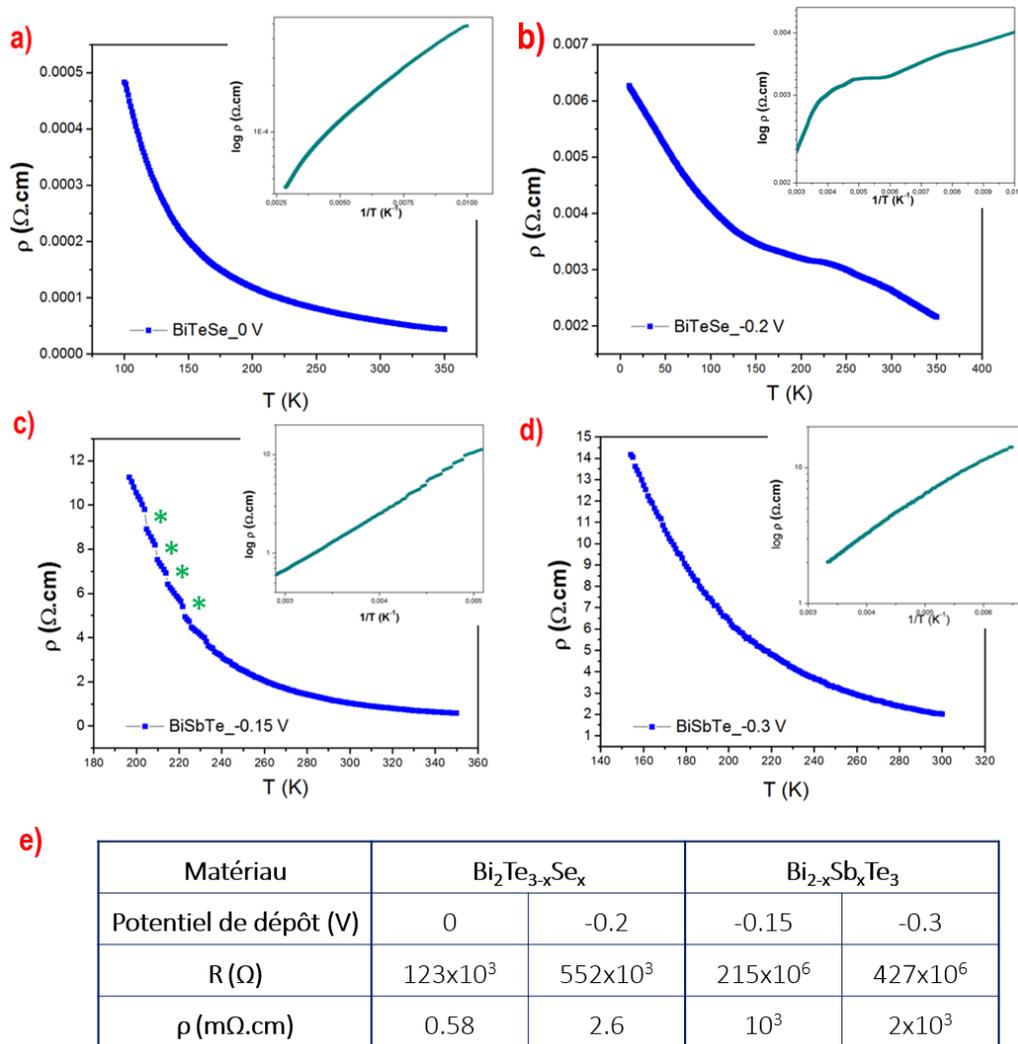


Figure 25. Évolution de la résistivité électrique des nanofils en fonction de la température et les caractéristiques $\log \rho$ ($1/T$) équivalentes: (a) type n (0 V) et (b) type n (-0.2 V) (c) type p (-0.15 V), les étoiles vertes correspondent chacune à une rupture d'un nanofil unique démontrée dans la partie suivante (d) type p (-0.3 V) (e) tableau récapitulatif des résistances et résistivités équivalentes à 300 K.

La mesure étant réalisée sur un ensemble d'hémisphères (soit un ensemble de nanofils), nous avons procédé à un dénombrement des hémisphères contactés à partir des images MEB à fort grandissement. Toutefois, des erreurs d'estimations du nombre exact de nanofils contactés sont envisageables et sont accentuées par le nombre inconnu des fils rompus avant et après mesure.

La Figure 25 présente l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température après avoir introduit le nombre estimé de nanofils contactés. L'allure des courbes traduit une diminution

de la résistivité lorsque la température augmente ce qui montre que les quatre échantillons ont un comportement semi-conducteur quel que soit le type de dopage et la qualité des nanofils. Ceci est confirmé par les courbes en $\log \rho = (1/T)$. Les fluctuations observées sur la Figure 25.b et Figure 25.c sont principalement dues à des problèmes de contact lors de la mesure et à une éventuelle rupture de un ou plusieurs nanofils sous l'effet des contraintes mécaniques induites par la température. De plus, la perte du contact durant la mesure n'a pas permis d'avoir des points sur toute la gamme de température visée de 50 K à 350 K.

Le tableau Figure 25.e regroupe l'ensemble des résultats de ces mesures. Nous remarquons que globalement la résistivité est très légèrement supérieure à celle obtenue avec une mesure au nanoprobings sur nanofil unique. Ceci prouve que nous avons commis des erreurs de sur-estimation du nombre des nanofils connectés. En effet, nous rappelons que le lift off implique l'utilisation des ultrasons ce qui pourrait décrocher l'hémisphère de son nanofil vu leur rapport de taille, sans oublier le problème de tenue de certains nanofils au cours de la mesure en fonction de la température.

Nous avons ainsi étudié le cas des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ élaborés à -0.15 V (Figure 25.c) pour lesquels la courbe $\rho(T)$ présente des discontinuités. Nous avons calculé les variations de résistances ΔR relatives à chaque rupture de la courbe (indiquée par des étoiles vertes sur la Figure 25.c) ainsi que les résistivités équivalentes (tableau 3). Les ΔR sont du même ordre de grandeur ce qui confirme que chaque saut correspond bien à la rupture d'un nanofil unique. Les valeurs présentées (100 – 190 M Ω) sont supérieures à celles mesurées sur un nanofil unique au nanoprobings (26 M Ω) en accord avec l'effet de la température sur un semi-conducteur à basse température. Et elles sont inférieures à celles représentées dans Figure 25.e (215 M Ω) en accord avec les erreurs d'estimation du nombre de nanofils connectés.

Tableau 3. Résistances et résistivités équivalentes à un fil unique de type p en fonction de la température

ΔT (K)	205 - 204	210 - 209	215 - 214	223 - 222
ΔR (M Ω)	190	140	110	100
ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	0.89	0.66	0.52	0.47

II.5.2 Mesures réalisées sur nanofil unique au nanoprobng

A la fin de ce travail de thèse, nous avons pu mesurer la résistivité d'un nanofil unique en fonction de la température à l'aide du nanoprobng. Ces mesures ont permis d'accéder aux propriétés de transport électrique des nanofils de type n lisses (0 V) sur une gamme de température plus large que précédemment (50 K – 300 K) comme le montre la Figure 26. Les autres types de nanofils n'ont pas pu être mesurés de la sorte car les nanofils deviennent très résistifs à basse température.

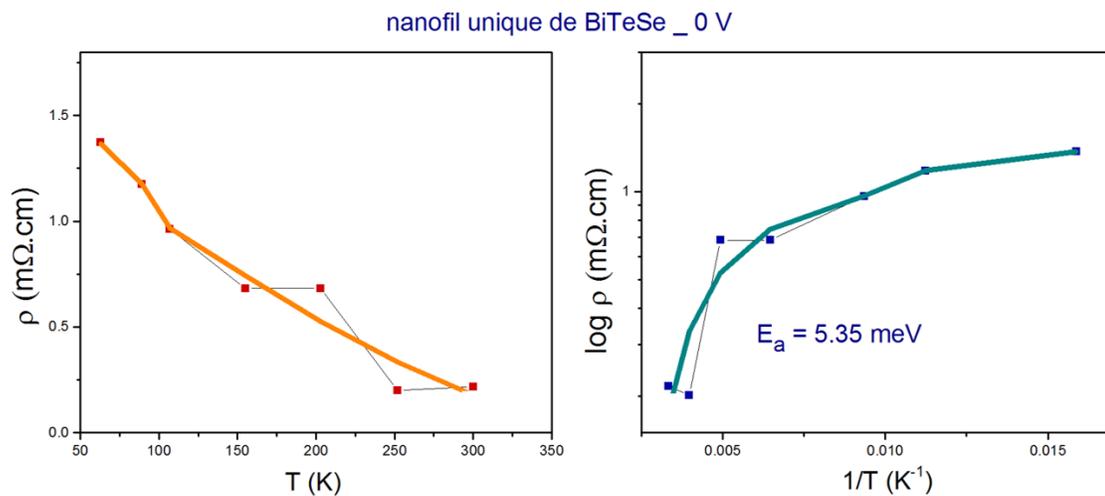


Figure 26. Évolution de la résistivité électrique les caractéristiques $\log \rho (1/T)$ équivalentes des nanofils uniques lisses de BiTeSe (0 V). Les points correspondent aux mesures expérimentales qui ont été lissées.

La diminution de la résistivité avec l'augmentation de la température confirme le comportement semi-conducteur des nanofils de $Bi_2Te_{3-x}Se_x$. A partir des pentes des caractéristiques de $\log_{10}(\rho) = (1/T)$, nous avons calculé l'énergie d'activation à partir de la relation :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \exp -\frac{E_a}{k_B T} \quad (Eq. 5)$$

Avec σ la conductivité électrique en $S \cdot cm^{-1}$, E_a l'énergie d'activation en eV, k_B la constante de Boltzmann prise égale à 8.63×10^{-5} eV/K et T la température en K.

Le nanofil de $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ présente une faible énergie d'activation en accord avec sa faible résistivité électrique : $E_a(n) = 5.35$ meV. Cette valeur est largement inférieure à l'énergie d'activation de 35

meV rapportée pour des couches minces de Bi_2Te_3 de type n, ce qui pourrait expliquer la valeur extrêmement faible de la résistivité de ces fils. Nous rappelons que la largeur de la bande interdite (gap) pour le Bi_2Te_3 est $E_G \approx 0.13$ eV [45-46], pour le $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ est $E_G \approx 0.1$ eV [47] et pour $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, E_G varie entre 0.15 eV et 0.3 eV en fonction de x avec $0 \leq x \leq 1$ [46].

II.6 Bilan

Nous avons présenté une nouvelle méthode de caractérisation du transport électrique sur nanofil unique qui permet de s'affranchir de deux grands verrous habituellement rencontrés, à savoir : le temps de préparation des échantillons avant mesure et l'oxydation des nanofils après libération de la membrane. En effet, la formation d'une couche d'oxyde d'une dizaine de nanomètres a été observée dans la littérature [43-44]. Elle perturbe les mesures et accélère la dégradation des nanofils. Avec notre méthode, les nanofils restent emprisonnés dans leur matrice de croissance ce qui empêche leur oxydation durant le processus de dissolution de l'alumine et l'exposition à l'atmosphère par la suite. Nous avons alors accédé à des valeurs de résistivités très faibles dans le cas des fils de type n ($\rho_{0V} = 0.289$ m Ω .cm et $\rho_{-0.2V} = 0.956$ m Ω .cm) inférieures ou de l'ordre de la résistivité des massifs et des couches minces. Les recuits ont eu des effets différents sur les deux types de fils (n et p) qui sont probablement dus à des évolutions différentes de la densité des porteurs et de leur mobilité en corrélation avec la cristallinité des nanofils. En étudiant la résistivité en fonction de la température, tous les échantillons présentent un comportement semi-conducteur.

III. Mesure de la conductivité thermique

Comme énoncé dans le chapitre 2, la méthode retenue pour réaliser les mesures de la conductivité thermique sur les réseaux de nanofils thermoélectriques est la méthode dite 3ω . Compte tenu de la perspective de l'exploitation ultérieure des nanofils dans leur matrice de croissance comme support, les mesures ont été réalisées sur l'ensemble des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ et leur membrane d'alumine. Cet ensemble sera noté AAO + NF par la suite.

III.1 Préparation de l'échantillon et mesures

L'échantillon, composé d'une matrice d'alumine nanoporeuse remplie ou non de nanofils de Bi_2Te_3 , est collé sur un substrat de Cu à la colle M610 après élimination de la couche d'au servant de cathode pendant l'électrodéposition pour assurer l'isolation électrique entre l'échantillon et le

substrat. Ensuite il est poli mécaniquement afin de faire affleurer les nanofils à la surface avant de déposer une couche de 50 nm d' Al_2O_3 par ALD (Atomic Layer Deposition). Cette couche est nécessaire pour isoler électriquement l'échantillon du transducteur en Pt. Le transducteur est ensuite lithographié par lithographie laser, ce qui permet d'éviter le risque de casse de la membrane lors du contact mécanique entre cette dernière et le masque de lithographie. Un dépôt de Pt, d'une épaisseur de 100 nm, est ensuite effectué dans un bâti dédié [48]. La Figure 27 illustre la configuration finale de l'échantillon. Le mode opératoire utilisé pour réaliser les connexions électriques et thermiques entre l'échantillon et le porte échantillon ainsi que le principe de mesure dans un cryostat sous vide sont expliqués au chapitre 2.

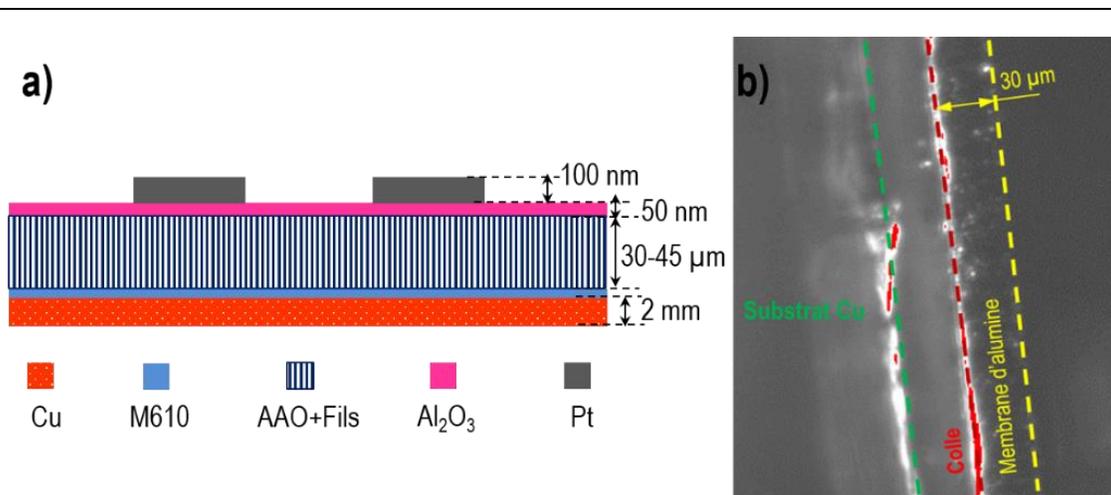


Figure 27. (a) Illustration de la vue en coupe de la membrane d'alumine collée sur substrat de cuivre avec les thermomètres de platine en surface et (b) image optique correspondante.

Une matrice d'alumine vide (AAO) et quatre échantillons (AAO + NF) ont été étudiés. Deux échantillons de type n (0 V et -0.2 V) et deux de type p (-0.15 V et -0.3 V) ont été mesurés par la technique 3ω . Les mesures ont été réalisées pour différents courants et pour deux thermomètres différents sur la plupart des échantillons afin de vérifier que l'origine de la tension à 3ω détectée est bien thermique et que la mesure est reproductible. Le signal $V_{3\omega}$ a été enregistré dans une gamme de fréquences de 10 à 3000 Hz. Les caractéristiques $\Delta T/P = f(\ln \omega)$ ont ensuite été déduites (Figure 28) et les valeurs des différentes conductivités thermiques calculées.

On remarque que toutes les courbes changent de pente en passant des basses fréquences (10-40 Hz) aux hautes fréquences (180-3000 Hz). Ceci est dû à la variation de la longueur de pénétration

thermique avec la fréquence. Ainsi à basse fréquence on sonde les propriétés thermiques sur plusieurs centaines de microns et nous sommes donc sensibles à l'échantillon mais aussi à la colle, au support en cuivre etc... Le fait que toutes les courbes présentent donc la même allure est compréhensible puisque tous les échantillons sont de configuration similaire et ont été préparés de la même manière.

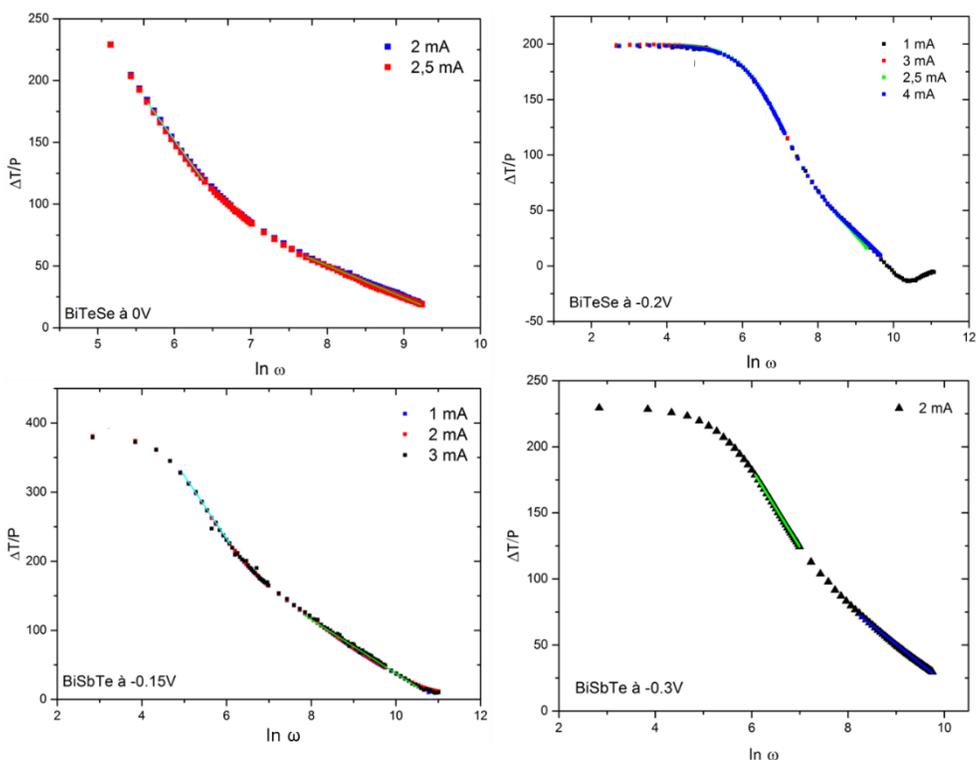


Figure 28. Courbes $\Delta T/P$ en fonction de la fréquence $\ln(\omega)$ dans la gamme de fréquences de 10 à 3000 Hz des différents échantillons et les conductivités thermiques équivalentes.

III.2 Traitement des données.

L'hypothèse de départ a été que si nous disposons des conductivités thermiques des AAO +NF et de AAO seules, nous pouvons remonter aux propriétés thermiques de nanofils seuls grâce à un modèle de résistance thermique en parallèle. En résumé, nous avons considéré deux modèles avec $K_{//} \ll K_{\perp}$. La chaleur sur les côtés est rapidement atténuée, alors que les résistances thermiques aux interfaces font que la chaleur avance dans l'axe du fil et donc perpendiculairement à la membrane. L'ensemble des équations permettant la détermination de la conductivité thermique des nanofils K_{NF} est alors :

$$\alpha \cdot K_{air} + \beta \cdot K_{AAO} = K_{AAO} \quad (Eq. 6)$$

$$\alpha \cdot K_{NF} + \beta \cdot K_{AAO} = K_{AAO+NF} \quad (Eq. 7)$$

Avec $K_{air} = 0.025 \text{ W/m.K}$, α la proportion volumique des nanofils dans l'ensemble (AAO + NF) et β la proportion volumique de l'alumine dans l'ensemble (AAO + NF). Avec $28\% < \alpha < 32\%$ et $72\% < \beta < 68\%$. Afin de remonter à la conductivité thermique des nanofils de Bi_2Te_3 nous avons donc cherché à déterminer la conductivité thermique des différents échantillons à partir des tensions 3ω mesurées précédemment.

III.2.1 Modèles classiques de traitement des données

La valeur de la conductivité thermique des échantillons mesurés en 3ω est généralement déduite à partir de la valeur de la pente de la courbe $(\Delta T_{réel}/P) = f(\ln \omega)$. Cette courbe est obtenue à partir du signal $V_{3\omega, \text{réel}}$ par la relation :

$$V_{3\omega, \text{réel}} = \frac{R I \alpha \Delta T_{réel}}{2} \quad (Eq. 8)$$

En effet, en reprenant l'équation 14 établie dans le chapitre 2 nous avons :

$$V_{3\omega_e} = \frac{1}{2} R_0 I_0 \alpha \Delta T_0 \cos(3\omega_e t + \varphi) \quad (Eq. 9)$$

Selon le modèle simplifié constitué d'une ligne chauffante 1D (thermomètre de Pt) sur substrat semi-infini isotrope 3D (réseau de nanofils dans leur matrice d'alumine), l'expression de l'amplitude ΔT de l'oscillation de la température telle que donnée par Carslaw and Jaeger [49] est vérifiée si on adopte ces approximations:

- La longueur du thermomètre doit être largement supérieure à sa largeur : $l \gg 2b$.
- Le transducteur n'a pas de chaleur spécifique et il n'y a pas de résistance thermique d'interface entre le substrat et le transducteur.
- La profondeur de pénétration thermique λ doit être supérieure à la mi largeur du thermomètre : $\lambda \gg b$, et inférieure à l'épaisseur d du substrat étudié : $\lambda \ll d$ [50]. En se référant aux travaux de T. Borca-Tasciuc [51], un rapport de $\lambda \ll \frac{1}{5}d$ assure un bon compromis (erreur $\approx 1\%$) entre la valeur de la pente normalisée (de la courbe $\Delta T (\ln \omega)$) et l'expression exacte.

d. L'épaisseur du transducteur est négligeable devant l'épaisseur du substrat.

On a alors :

$$\Delta T = \frac{P}{l\pi k} K_0(qr) \quad (\text{Eq. 10})$$

Avec P/l l'amplitude de la puissance dissipée par effet Joule par unité de longueur du transducteur parcouru par un courant AC de fréquence ω_e , k la conductivité thermique du substrat en dessous du transducteur et K_0 la fonction de Bessel modifiée à l'ordre zéro. Ici, l/q est la longueur d'onde de la diffusivité thermique connue aussi sous le nom de la profondeur de pénétration thermique et exprimée par :

$$\lambda = l/q = \sqrt{\frac{D}{2\omega_e}} \quad (\text{Eq. 11})$$

Avec $D = \frac{k}{\rho C_p}$ la diffusivité thermique du matériau substrat exprimée en fonction de la conductivité thermique k , la densité ρ et la capacité de la chaleur spécifique du substrat C_p et elle exprime la rapidité avec laquelle la chaleur se transmet au sein du matériau.

Finalement, la transformée de Fourier a été appliquée à l'équation 10 [50] et seulement la composante de l'oscillation de température à la surface de l'échantillon est considérée. Comme la transformée de Fourier ne présente pas de solution directe, D. Cahill propose de séparer les deux régimes de fréquence (basse et haute fréquence) et ne considérer que le régime ou la condition (b) est vérifiée : $\lambda \gg b$.

La condition étant vérifiée à basse fréquence, l'oscillation de température à la surface de l'échantillon est exprimée par :

$$\Delta T = \frac{P_1}{\pi k} \left(-\frac{1}{2} \ln \frac{\omega}{\Omega} + \eta - i \frac{\pi}{4} \right) \quad (\text{Eq. 12})$$

Avec $P_1 = \frac{R_t r l^2}{1}$ est la puissance de dissipation de chaleur linéaire, $R_t r$ la résistance électrique, I le courant AC appliqué et l la longueur du transducteur, $\Omega = \frac{k}{\rho C b^2}$ avec k la conductivité thermique du substrat, ρ la densité, C la chaleur spécifique et $\eta = 0.9228$ une constante.

A partir de l'équation 9, la partie réelle de ΔT et la partie réelle de $V_{3\omega}$ sont reliés par l'équation 14 :

$$V_{3\omega_e} = \frac{1}{2} R_0 I_0 \alpha \Delta T_0 \cos(3\omega_e t + \varphi) \quad (\text{Eq. 13})$$

$$V_{3\omega\text{-réel}} = \frac{1}{2} R I \alpha \Delta T_{\text{réel}} \quad (\text{Eq. 14})$$

D'où la détermination de la conductivité thermique k par :

$$k = -\frac{\alpha R^2 I^3}{4\pi l} \left(\frac{dV_{3\omega\text{-réel}}}{d \ln \omega} \right)^{-1} = -\frac{1}{2\pi l} \left[\frac{d(\Delta T_{\text{réel}}/P)}{d \ln \omega} \right]^{-1} \quad (\text{Eq. 15})$$

Avec $\frac{d(\Delta T_{\text{réel}}/P)}{d \ln \omega}$ la pente de la courbe $(\Delta T_{\text{réel}}/P) = f(\ln \omega)$ à basse fréquence. Pour des échantillons massifs la conductivité thermique est donc directement donnée par la pente de la courbe $V_{3\omega} = f(\omega)$

III.2.2 Caractérisation de l'ensemble matrice d'alumine + nanofils thermoélectriques

Après avoir mesuré les tensions 3ω pour l'ensemble des quatre échantillons, nous avons cherché à appliquer le modèle simple qui s'appuie sur l'exploitation directe des équations énoncées plus haut afin d'extrapoler la conductivité thermiques des échantillons. Pour ce faire, il est cependant nécessaire de vérifier les hypothèses (a - d). Compte tenu de la largeur du thermomètre ($b=30 \mu\text{m}$), sa longueur ($l=2 \text{ mm}$) et de l'épaisseur de l'échantillon ($d=55 \mu\text{m}$), nous avons :

- $l = 2 \text{ mm} \gg 2b = 30 \mu\text{m}$: condition vérifiée.
- Le transducteur n'a pas de chaleur spécifique et il n'y a pas de résistance thermique d'interface entre le substrat et le transducteur : condition vérifiée.
- $\lambda \approx 28 \mu\text{m} \approx b$ et $\lambda \approx d \approx 30 \mu\text{m}$: condition non vérifiée.
- L'épaisseur du transducteur de 100 nm est négligeable devant l'épaisseur du substrat de $30 \mu\text{m}$: condition vérifiée.

Ainsi, la profondeur de pénétration thermique ne remplit pas la condition $\lambda \ll \frac{1}{5}d$ et le modèle généralement utilisé pour extraire la conductivité thermique des valeurs de $V_{3\omega}$ à basses fréquences ne peut pas être utilisé pour les échantillons AAO et AAO + NF. C'est pourquoi nous avons opté pour un deuxième modèle élaboré par Borca-Tasciuc et Chen [51-52] pour

l'ensemble (AAO + NF) qui tient plus en compte la complexité de la matrice étudiée. C'est un modèle de conduction thermique bidimensionnel adapté à la mesure d'échantillon très fins, anisotropes et multicouches dont la résolution est donnée par :

$$\Delta T_s = \int_0^\infty \frac{1}{A_1 B_1} \frac{\sin^2(b\lambda)}{b^2 \lambda^2} d\lambda \quad (\text{Eq. 16})$$

Avec

$$A_{i-1} = \frac{A_i \frac{k_{y_i} B_i}{k_{y_{i-1}} B_{i-1}} - \tanh(\varphi_{i-1})}{1 - A_i \frac{k_{y_i} B_i}{k_{y_{i-1}} B_{i-1}} \tanh(\varphi_{i-1})} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$B_i = \left(k_{xy_i} \lambda^2 + \frac{i2\omega}{\alpha_{y_i}} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 18})$$

$$k_{xy} = k_x/k_y, \varphi_i = B_i d_i \quad (\text{Eq. 19})$$

Avec x et y les directions des plans parallèles et perpendiculaires aux plans du substrat, les autres composantes ont été explicitées avec l'équation 12. L'effet de l'anisotropie de la conductivité thermique est introduit par le terme k_{xy} . La valeur de A_1 dépend des conditions limites au niveau de la face inférieure du substrat. Dans notre cas la face inférieure de l'échantillon est collée directement sur le porte échantillon du cryostat qui est lui régulé en température. Nous assumerons donc l'hypothèse d'une condition au limite isotherme donnée par $A_1 = \frac{-1}{\tanh(B_1 d_1)}$

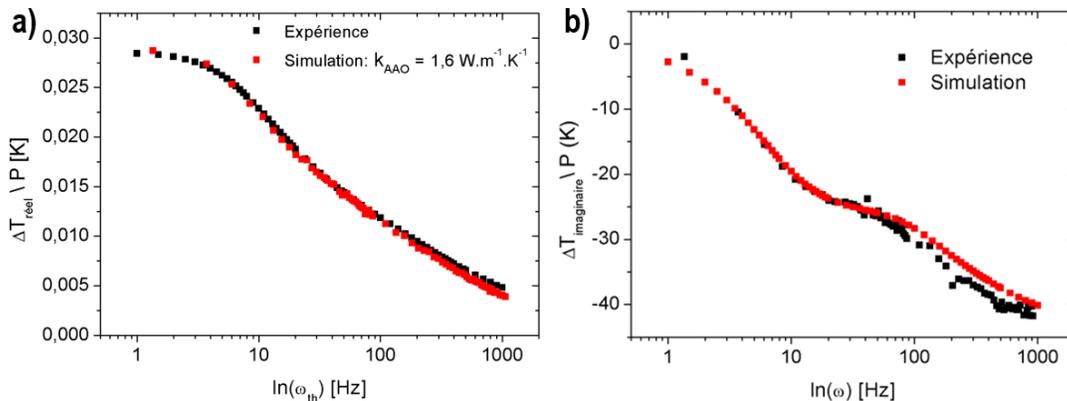


Figure 29. Courbes issues de la simulation et courbes expérimentales de (a) $(\Delta T_{\text{réel}}/P)$ et (b) $(\Delta T_{\text{imaginaire}}/P)$ en fonction de la fréquence $\ln(\omega)$.

Ce modèle a d'abord été appliqué à une matrice d'alumine non remplie (sans nanofils) très proche de celle utilisée par Borca-Tasciuc [53] pour vérifier ces calculs. Nous avons donc considéré les mêmes valeurs que lui pour l'anisotropie de la conductivité thermique ($K_{xy} = K_x/K_y = 0.7$) et la diffusivité thermique qu'il a mesuré ($D \approx 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) sur une matrice d'alumine anodisée dont les caractéristiques sont proches de la nôtre [51]. On peut voir sur la Figure 29 que la simulation permet de rendre compte de l'expérience sur une plage de fréquences de plus d'un ordre de grandeur. La conductivité thermique utilisée pour cette simulation est de $1.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ce qui est en accord avec les résultats précédents pour ces matrices d'alumine nanoporeuses [52] [54].

Nous avons par la suite essayé de traiter les données issues des mesures sur les échantillons AAO + NF de la même manière mais malheureusement le même modèle ne s'applique pas aussi simplement. En effet les échantillons de AAO + NF sont encore moins épais ($30 \mu\text{m}$) que les matrices AAO ($60 \mu\text{m}$) car ils ont été polis en surface. L'interprétation des données est probablement rendue plus compliquée par ce point et l'épaisseur de la colle située sous l'échantillon semble jouer un rôle important. Quoiqu'il en soit nous pouvons estimer que la conductivité thermique de l'ensemble NF + AAO est autour de $1 - 1.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ soit légèrement inférieure ou égale à la conductivité thermique de la matrice pour les échantillons de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (-0.2 V) et $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (-0.15 V et -0.3 V). En utilisant notre hypothèse de départ de deux canaux de conduction thermique en parallèle, ces valeurs conduiraient à des conductivités thermiques comprises entre 0.3 et $1.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour ces nanofils. Enfin, la conductivité thermique des nanofils lisses de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ n'a pas été simulée mais la pente de la courbe indique clairement que la conductivité thermique des échantillons de nanofils lisses de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ élaborés à 0 V est de 15 à 20% plus importante que celle des autres nanofils étudiés, soit comprise entre 0.5 et $1.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

III.3 Analyse et Discussion

Comme énoncé dans le chapitre 1, la conductivité thermique est liée à la conductivité électrique (mouvement des porteurs de charge), et à la structure même du matériau (la vibration des atomes). Dans un solide, les vibrations des atomes ne sont pas aléatoires et indépendantes les unes des autres, mais correspondent à des modes propres de vibration. Cette contribution sera plus importante dans un cristal, ordonné, que dans un verre, désordonné.

La conductivité thermique k se compose donc de deux contributions :

$$k = k_e + k_r \quad (\text{Eq. 20})$$

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

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

$$k_e = L \cdot T \cdot \sigma = \frac{L \cdot T}{\rho} \quad (\text{Eq. 21})$$

Avec T la température absolue et L le nombre de Lorenz = $1.8 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ en accord avec les données empiriques concernant le Bi_2Te_3 et ses alliages.

Tableau 4. Estimation de la conductivité thermique électronique et de réseau des nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ et de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ dans leur membrane d'alumine

Type de conductivité	k_{AAO} ($\text{W}/\text{m}^{\cdot}\text{K}^{-1}$)	Type de nanofils							
		$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (0 V)		$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (-0.2 V)		$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (-0.15 V)		$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (-0.3 V)	
ρ (m Ω .cm)		0,289		0,956		131		527	
		k_{max}	k_{min}	k_{max}	k_{min}	k_{max}	k_{min}	k_{max}	k_{min}
$k_{\text{NFé}}$ ($\text{W}/\text{m}^{\cdot}\text{K}^{-1}$)	0,0	1,9	1,9	0,6	0,6	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
k_{NFr} ($\text{W}/\text{m}^{\cdot}\text{K}^{-1}$)	1,6	3,7	0,9	3,4	0,9	2,2	0,9	1,8	0,9
k_{NF} ($\text{W}/\text{m}^{\cdot}\text{K}^{-1}$)	0,0	5,6	2,8	4	1,5	2,2	0,9	1,8	0,9
k_{totale} ($\text{W}/\text{m}^{\cdot}\text{K}^{-1}$)	1,1	2,8	1,9	2,3	1,6	1,8	1,4	1,7	1,4

Le tableau 4 présente les valeurs de ces différentes contributions pour les quatre types d'échantillons étudiés. L'estimation de $K_{\text{NFé}}$ et K_{NFr} a été réalisée en se basant sur une porosité moyenne de la membrane de l'ordre de 30% notée p . La conductivité totale des nanofils notée k_{NF} est calculée à partir de l'équation 20. La conductivité totale de l'ensemble NF + AAO notée k_{totale} est égale à $(1-p) \times k_{\text{AAO}} + p \times k_{\text{NF}}$. Deux instructions ont permis d'adapter les données expérimentales entre des valeurs minimales k_{min} et des valeurs maximales k_{max} de la conductivité thermique pour chaque échantillon mesuré. La première instruction fait varier la valeur de la porosité et la deuxième

instruction fait varier la diffusivité. Quelle que soit l'instruction utilisée, les valeurs maximales de la conductivité thermique de réseau sont les mêmes pour les fils rugueux et les fils lisses pour chaque type de fils. Quant aux k_r minimales, elles sont les mêmes pour l'ensemble des quatre échantillons d'une valeur de $0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Les nanofils lisses de type n (0 V) présentent la conductivité thermique la plus élevée. Cette grandeur devrait être gouvernée par la contribution électronique en tenant compte de la faible résistivité électrique de ces fils et leurs larges grains conduisant à une mobilité et une densité des porteurs élevée. Mais on remarque que cette hypothèse n'est vraie que pour les valeurs minimales avec $K_{NFé} = 1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $K_{NFr} = 0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Inversement, on constate que la contribution du réseau gouverne la conductivité thermique globale des échantillons de type p où la contribution électronique est quasi nulle. En effet, ceci est compréhensible en tenant compte de leurs fortes résistivités électriques conduisant, à une contribution électronique faible.

Le libre parcours moyen des phonons dans le Bi_2Te_3 varie de 1 nm [22], 3 nm [23] à 18 nm [55]. Il est ainsi plus petit que les différentes tailles de grains présentées dans le chapitre 3 (entre 35 nm et 105 nm). Ceci justifie l'absence d'une réduction importante de la conductivité thermique de réseau dans la majorité des échantillons par la limitation de la diffusion des phonons par les joints de grains. Ceci est encore moins probable dans le cas des échantillons très résistifs où la contribution des électrons est très limitée. En conclusion il semble clair que la nanostructuration ne devrait pas beaucoup affecter la conductivité thermique dans le cas des nanofils de Bi_2Te_3 de diamètre 60 nm. Si les valeurs exactes de conductivité thermique des nanofils doivent encore être déterminées, leur estimation mène à des valeurs cohérentes.

Les valeurs du coefficient Seebeck obtenues à température ambiante et les mesures de résistivité électrique et de conductivité thermique ont permis d'estimer les facteurs de mérite adimensionnel ZT effectif pour un TEG à base de nanofils thermoélectriques dans leur membrane d'alumine (tableau 5). En accord avec les estimations de la conductivité thermique comprises entre des valeurs maximales et des valeurs minimales, les valeurs de ZT sont comprises aussi entre des valeurs maximales et des valeurs minimales.

Les valeurs de ZT (de 4.10^{-4} à 0.12) sont faibles et inférieures à celles reportées dans la littérature concernant les massifs et les couches minces [56] [7]. Toutefois le ZT maximal des fils lisses de type

n (0.12) est comparable ou même plus élevé que les valeurs indiquées par Mavrokefalos ($ZT = 0.1$ à 400 K) [23] et Zhou ($ZT = 0.019$ à 300 K) [22] obtenues sur des nanofils de Bi_2Te_3 .

Tableau 5. Propriétés thermoélectriques et facteur de mérite ZT des nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ et de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ dans leur membrane d'alumine

Matériau	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	ρ ($\text{m}\Omega.\text{cm}$)	K_{min} ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	K_{max} ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$ZT_{\text{effectif}}^{TEG} min$	$ZT_{\text{effectif}}^{TEG} max$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (0 V)	-46	0,289	1,9	2,8	0,08	0,12
$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (-0.2 V)	-39	0,956	1,6	2,3	0,02	0,03
$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (-0.15 V)	+105	131	1,4	1,8	0,001	0,002
$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (-0.3 V)	+108	527	1,4	1,7	0,0004	0,0004

IV. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié et corrélié les propriétés thermoélectriques de quatre échantillons (deux échantillons de type n (0 V et -0.2 V) et deux de type p (-0.15 V et -0.3 V)) avec leur propriétés structurales étudiées dans le chapitre 3.

Nous avons présenté une nouvelle méthode de caractérisation du transport électrique sur nanofil unique par nanoprobings. Cette technique permet d'effectuer les mesures tout en gardant les nanofils emprisonnés dans leur matrice de croissance et donc sans incertitude sur leur état d'oxydation. Les valeurs de résistivité électrique ainsi obtenues sont très faibles dans le cas des fils de type n ($\rho_{0V} = 0.289\text{ m}\Omega.\text{cm}$ et $\rho_{-0.2V} = 0.956\text{ m}\Omega.\text{cm}$) inférieures ou de l'ordre de la résistivité des massifs et des couches minces ($\rho_{\text{massif}} \approx 1.4\text{ m}\Omega.\text{cm}$). Par contre, les nanofils de type p sont plus résistifs ($\rho_{-0.15V} = 131\text{ m}\Omega.\text{cm}$ et $\rho_{-0.3V} = 527\text{ m}\Omega.\text{cm}$). En corrélant ces résultats aux propriétés structurales (chapitre 3), nous remarquons que les nanofils à morphologie lisse et compacte (nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ élaborés à 0 V et $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ élaborés à -0.15 V) sont meilleurs conducteurs électriques sûrement grâce à une cristallinité plus élevée (grains plus larges) qui conduit à une meilleure mobilité des porteurs.

Inversement, les nanofils à morphologie moins lisse (nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ élaborés à -0.3 V) ou granuleuse (nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ élaborés à -0.2 V) sont plus résistifs à cause de leur

microstructure plus granuleuse et poreuse (petits grains) conduisant à un nombre élevé de joints de grains et donc une réduction de la conductance du fil.

Les recuits ont eu des effets différents sur les deux types de fils (n et p) avec une influence plus ou moins marquée. Ceci est probablement dû à des évolutions différentes de la densité des porteurs et la mobilité des porteurs en corrélation avec la cristallisation des nanofils. Finalement l'étude de la résistivité en fonction de la température traduit un comportement semi-conducteur pour l'ensemble des quatre échantillons avec une énergie d'activation pour les nanofils lisses de type n plus faible que celle rapportée dans la littérature.

L'étude de la conductivité thermique par la méthode 3ω sur l'ensemble membrane d'alumine nanoporeuse et nanofils thermoélectriques, a révélé que les quatre échantillons sont comparables. Les nanofils lisses de type n (0 V) présentent la conductivité la plus élevée avec aussi la conductivité thermique électronique la plus élevée relative à leur très faible résistivité électrique. Inversement les trois autres échantillons sont dominés par la conductivité thermique de réseau. Comme ces valeurs sont relatives à l'alumine nanoporeuse et au matériau thermoélectrique, nous pouvons confirmer que les valeurs intrinsèques au nanofil sont plus faibles. Une étude plus approfondie du système permettra la décorrélation des conductivités thermiques des deux matériaux.

Et finalement, l'estimation du ZT effectif d'un thermogénérateur à base de ces nanofils thermoélectriques dans leur membrane d'alumine, donne des valeurs allant de 4.10^{-4} à 0.12 en fonction du type des nanofils. Ces valeurs restent inférieurs à celles du massif et des couches minces, mais comparables à celles des nanofils de Bi_2Te_3 indiquées dans la littérature.

V. Bibliographie

- [1] C. J. M. Lasance, "The Seebeck Coefficient," *Electronics Cooling*, vol. 11 (9), 2006.
- [2] S. Bäßler, T. Böhnert, J. Gooth, C. Schumacher, E. Pippel and K. Nielsch, *Nanotechnology*, vol. 24, p. 495402, 2013.
- [3] J. Horak, K. Cermak and L. Koudelka, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 47, p. 805, 1986.
- [4] G. Kavei and M. A. Karami, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 29(7), p. 659, 2006.
- [5] G. Bardi, M. U. Cafaro, V. D. Gianfreda and V. Piacente, *High Temp. Sci.*, vol. 16, p. 377, 1983.
- [6] X. Duan and Y. Jiang, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, p. 7365, 2010.
- [7] G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid, "Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments," *Materials Science*, vol. 45, Berlin, Springer-Verlag, 2001, p. 122.
- [8] C. N. Liao and T. H. She, *Thin. Solid. Films*, vol. 515, p. 8059, 2007.
- [9] M. E. Toimil Molares, M. E. Höhberger, C. Schaefflein, R. H. Blick, R. Neumann and C. Trautmann, *Appl. Phy. Lett.*, vol. 82, p. 2139, 2003.
- [10] C. L. Chen, Y. Y. Chen, S. J. Lin, J. C. Ho, P. C. Lee, C. D. Chen and S. R. Harutyunyan, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 3385, 2010.
- [11] W.-K. Hong, B.-J. Kim, T.-W. Kim, G. Jo, S. Song, S.-S. Kwon, A. Yoon, E. A. Stach and T. Lee, *Colloids and Surfaces. A*, Vols. 313-314, p. 378, 2008.
- [12] S. W. Yoon, J. H. Seo, K.-H. Kim, J.-P. Ahn, T.-Y. Seong, K. B. Lee and H. Kwon, *Thin Solid Films*, vol. 517, p. 4003, 2009.
- [13] A. Boukai, K. Xu and J. R. Heath, *Adv. Mater.*, vol. 18, p. 864, 2006.
- [14] A. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. K. Yu, W. A. Goddard III and J. R. Heath, *Nature*, vol. 451, p. 168, 2008.
- [15] P. Nukala, G. Sapkota, P. Gali and U. Philipose, *J. Cryst. Growth*, vol. 353, p. 140, 2012.
- [16] F. Voelklein, M. C. Schmitt, T. W. Cornelius, O. Picht, S. Müller and R. Neumann, *J. Electron. Mater.*, vol. 38, p. 1109, 2009.
- [17] F. Voelklein, H. Reith, T. W. Cornelius, M. Rauber and R. Neumann, *Nanotechnology*, vol. 20, p. 325706, 2009.
- [18] F. Voelklein, H. Reith, M. C. Schmitt, M. Huth, M. Rauber and R. Neumann, *J. Electron. Mater.*, vol. 39, p. 1950, 2010.
- [19] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 2934, 2003.
- [20] C. Giroud Garampon, «Réalisation et étude des propriétés thermoélectriques de couches minces et nanofils de types Bi₂-XSb_xTe₃ et Bi₂Te₃-xSex,» PhD. Thesis, University of Grenoble, 2011.
- [21] L. Shi, D. Li, C. Yu, W. Jang, D. Kim, Z. Yao, P. Kim and A. Majumdar, *J. Heat. Transfer*, vol. 125, p. 881, 2003.

- [22] J. Zhou, C. Jin, J. H. Seol, X. Li and L. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 133109, 2005.
- [23] A. Mavrokefalos, A. L. Moore, M. T. Pettes, L. Shi, W. Wang and X. Li, *J. Appl. Phys.*, vol. 105, p. 104318, 2009.
- [24] M. Munoz Rojo, O. Caballero Calero, A. F. Lopeandia, J. Rodriguez-Viejob and M. Martin-Gonzalez, *Nanoscale*, vol. 5, p. 11526, 2013.
- [25] A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E. H. Anderson, A. Zettl and P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, p. 6082, 2000.
- [26] P. J. de Pablo, C. Gomez-Navarro, M. T. Martinez, A. M. Benito, W. K. Maser, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A. M. Baro, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, p. 1462, 2002.
- [27] D. Erts, B. Polyakov, B. Daly, M. A. Morris, S. Ellingboe, J. Boland and J. D. Holmes, *J. Phys. Chem.B.*, vol. 110, p. 820, 2006.
- [28] D. Choi, Y. Rheem, B. Yoo, N. Myung and Y. Kim, *Current Appl. Phys.*, vol. 10, p. 1037, 2010.
- [29] S. Cronin, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. Black, G. Dresselhaus and M.S.Dresselhaus, "4-point resistance measurements of individual Bi nanowires: Synthesis, Characterization and Applications," *MRS Symposium Proceedings*, Boston, 2000.
- [30] M. Ben Khedim, L. Cagnon, C. Garagnon, V. Serradeil, D. Bourgault, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, vol. 18, p. 12332, 2016.
- [31] J. Lee, S. Farhangfar, J. Lee, L. Cagnon, R. Scholz, U. Gösele, K. Nielsch, *Nanotechnology*, vol. 19, p. 365701, 2008.
- [32] G. R. Miller and C. Y. Li, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 26, p. 173, 1965.
- [33] L. D. Ivanova, Y. V. Granatkina, H. Sussmann and E. Muller, *Inorg. Mater.*, vol. 29 (8), p. 969, 1993.
- [34] L. D. Ivanova, Y. V. Granatkina, N. V. Polikarpova and I. Smirnova, *Inorg. Mater.*, 1997, 33, 558, vol. 33 (6), p. 558, 1997.
- [35] R. T. Delves, A. E. Bowley, D. W. Hazelden, H. J. Goldsmid, *Proc. Phys. Soc.*, Vol. 78, P. 838, 1961.
- [36] H. Scherrer et S. Scherrer, «Thermoelectrics Handbook—Macro To Nano,» D M Rowe (Boca Raton, FL: CRC Press), 2006, p. vol 1 chapter 27.
- [37] N. Peranio, E. Leister, W. Töllner, O. Eibl, K. Nielsch, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, p. 151, 2012.
- [38] N. Peranio, E. Leister, W. Töllner, O. Eibl, K. Nielsch, *J. Electron. Mater.*, vol. 41, p. 1509, 2012.
- [39] Martin-Gonzalez, M.; Prieto, A.L.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A.M., *Adv. Mater.*, vol. 15, p. 1003, 2003.
- [40] C. Schumacher, et al. *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, p. 95, 2013.
- [41] L. D. Zhao, B. P. Zhang, W. S. Liu, H. L. Uhang and J. F. Li, *J. Alloy.Compd.*, vol. 467, p. 91, 2009.
- [42] H. Bando, K. Koizumi, Y. Oikawa, K. Daikohara, V. A.Kulbchinskii and H. Ozaki, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 12, p. 5607, 2000.

- [43] S. B. Cronin, Y. M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Y. Ying, M. S. Dresselhaus, P. L. Gai, J. Minet and J. P. Issi, *Nanotechnology*, vol. 13, p. 653, 2002.
- [44] A. L. Moore, M. T. Pettes, F. Zhou and L. Shi, *J. Appl. Phys.*, vol. 106 (3), p. 034310, 2009.
- [45] I. Austin, *Proc. Phys. Soc.*, vol. 72, p. 545, 1958.
- [46] D. L. Greenaway et G. Harbeke, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 26, p. 1585, 1965.
- [47] S. Airapetyants, B. Efimova, T. Stavitskaya, L. Stil-bans et L. Sysoeva, *Zh. Tekh. Fiz.*, vol. 27, p. 2167, 1957.
- [48] S. Franssila, *Introduction to microfabrication*, John Wiley and Sons, 2004.
- [49] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, "Conduction of heat in solids," Oxford University Press, NewYork, 1959.
- [50] D. G. Cahill, *Review of scientific instrument*, vol. 61(2), p. 802, 1990.
- [51] T. Borca-Tasciuc, A. R. Kumar and G. Chen, *Review of Scientific Instruments*, vol. 72 (4), p. 2139, 2001.
- [52] D.-A. Borca-Tasciuc et G. Chen, *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 084303, 2005.
- [53] D. A. Borca-Tasciuc et al., *Applied Physics Letters*, vol. 85(24), p. 6001, 2004.
- [54] B. Abad, J. Maiz et M. Martin-Gonzalez, *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, p. 5361, 2016.
- [55] C. Jeong, R. Kim, M. Luisier, S. Datta et M. Lundstrom, *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 023707, 2010.
- [56] H. Julian Goldsmid, *Materials*, vol. 7, p. 2577, 2014.

CHAPITRE V.

Assemblage et caractérisation de microgénérateurs thermoélectriques à base de nanofils

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté tout le travail nécessaire pour synthétiser, optimiser et caractériser les nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Dans ce chapitre, nous allons présenter les premiers essais d'assemblage des nanofils de types n et p afin d'étudier le rendement de tels systèmes thermoélectriques. Les premiers tests vont montrer que les propriétés thermoélectriques des nanofils ne contribuent qu'en partie à la performance d'un tel thermo-générateur (TEG).

Les contacts électriques et thermiques, les interfaces entre les différents matériaux du système ainsi que la configuration d'assemblage du dispositif sont aussi des paramètres très influents. Une étude théorique avec des modèles de TEG et des simulations de leur rendement a permis une première estimation des principaux problèmes soulevés par l'utilisation des nanofils dans les membranes d'alumine. Une étude de la résistance de contact sera ensuite présentée. Finalement les différentes configurations utilisées ainsi que les rendements correspondants seront reportés avec des perspectives pour lever les différents verrous rencontrés.

I. Etude de la résistance de contact thermoélectrique / métal

La résistance de contact est un paramètre clé dans la réalisation d'un module thermoélectrique. En effet, en considérant un matériau thermoélectrique optimisé, la performance du module correspondant dépendra alors du gradient thermique à ses bornes et de la résistance de contact entre les différentes jonctions. Afin de réduire cette résistance de contact, différents paramètres ont été étudiés. Nous avons choisi pour cette étude les nanofils lisses de type n pour leur faible résistivité électrique. Le but est de pouvoir étudier la résistance de contact sans qu'elle ne soit masquée par une forte résistance de fils. Avant d'entamer cette étude, un polissage mécanique des surfaces des échantillons est indispensable. En effet, il a été montré dans le chapitre 3 que les nanofils ont des vitesses de croissance différentes ce qui entraîne un remplissage partiel de la membrane (60 - 75%). Afin de faire affleurer les nanofils à la surface et permettre ainsi d'en contacter le maximum, un polissage mécanique de la membrane s'impose.

I.1 Préparation de la surface de l'échantillon

I.1.1 Polissage mécanique et état de surface

La fragilité des membranes d'alumine nanoporeuses, compte tenu de leur faible épaisseur (60 μm) et les contraintes subies durant l'électrodéposition (action de l'acide et du matériau de croissance), fait de leur polissage mécanique une étape critique où la perte de l'échantillon fut très fréquente au début des essais. La Figure 1 illustre le dispositif développé pour optimiser cette étape et réduire les pertes d'échantillons. Il est composé d'un corps principal cylindrique au centre duquel peut coulisser un piston.

Les deux côtés d'un morceau de cuivre de dimensions 1.2 x 1.2 x 0.15 cm sont polis au préalable afin d'assurer une parfaite planéité et une épaisseur constante. L'échantillon est ensuite collé sur ce substrat avec une fine épaisseur de laque d'Ag en fine épaisseur (Figure 1.a). L'ensemble est calé entre deux morceaux de mousse synthétique et maintenu dans une pince pendant le séchage (48h). Cette étape permet un séchage avec une parfaite planéité (rôle de la mousse) tout en évitant de casser la membrane qui est très sensible aux contraintes mécaniques. Après séchage, l'ensemble est collé sur le piston de la matrice de polissage, avec de la cire solide à l'ambiante, qui sera inséré dans le cylindre extérieur pendant le polissage (Figure 1.b). Cette méthode permet de minimiser les pressions ponctuelles sur l'échantillon tout en assurant un polissage homogène.

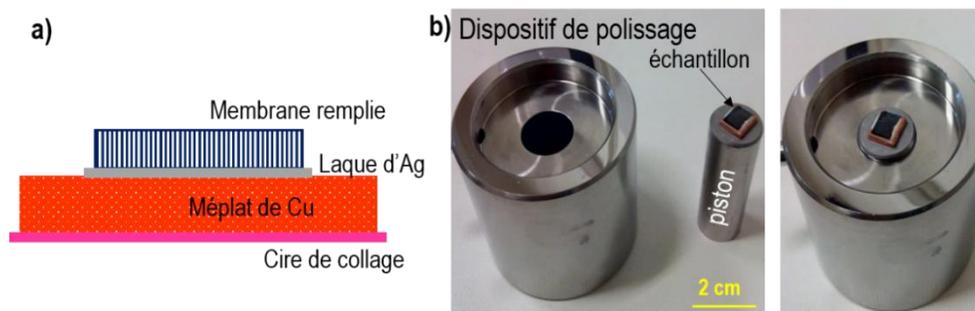


Figure 1. (a) Assemblage (échantillon / substrat) (b) Dispositif de polissage.

L'optimisation du remplissage des membranes a permis de réduire l'épaisseur à retirer à seulement $20\ \mu\text{m}$ en moyenne (Figure 2.a-b). La différence de vitesse de croissance des fils est visible sur la surface d'une membrane après remplissage (Figure 2.c), ce qui implique un polissage plus long afin de réduire ces régions de pores vides. Afin d'amoindrir les profondeurs des marques de polissage qui contribuent aussi à réduire la qualité de contact, le polissage a été optimisé en variant les granulométries et les temps de polissage (Figure 2.d-f). Des observations de topographie par AFM ont permis d'avoir une estimation sur les profondeurs des rayures de polissage. Une analyse sur $25\ \mu\text{m}^2$ montre une bonne distribution de la planéité et des marques ne dépassant pas $20\ \text{nm}$ de profondeur (Figure 2.g-h-i). Ces observations ont été réalisées à différents endroits sur la même membrane. La similitude des résultats indique que l'échantillon révèle une bonne distribution de la planéité sur toute sa surface avec une diminution de cette dernière au niveau des bords. La surface des échantillons est de $9\pm 1\ \text{mm}^2$ en moyenne et les bords qui présentent des dégradations de la planéité ne dépassent pas $1\ \text{mm}$ d'épaisseur.

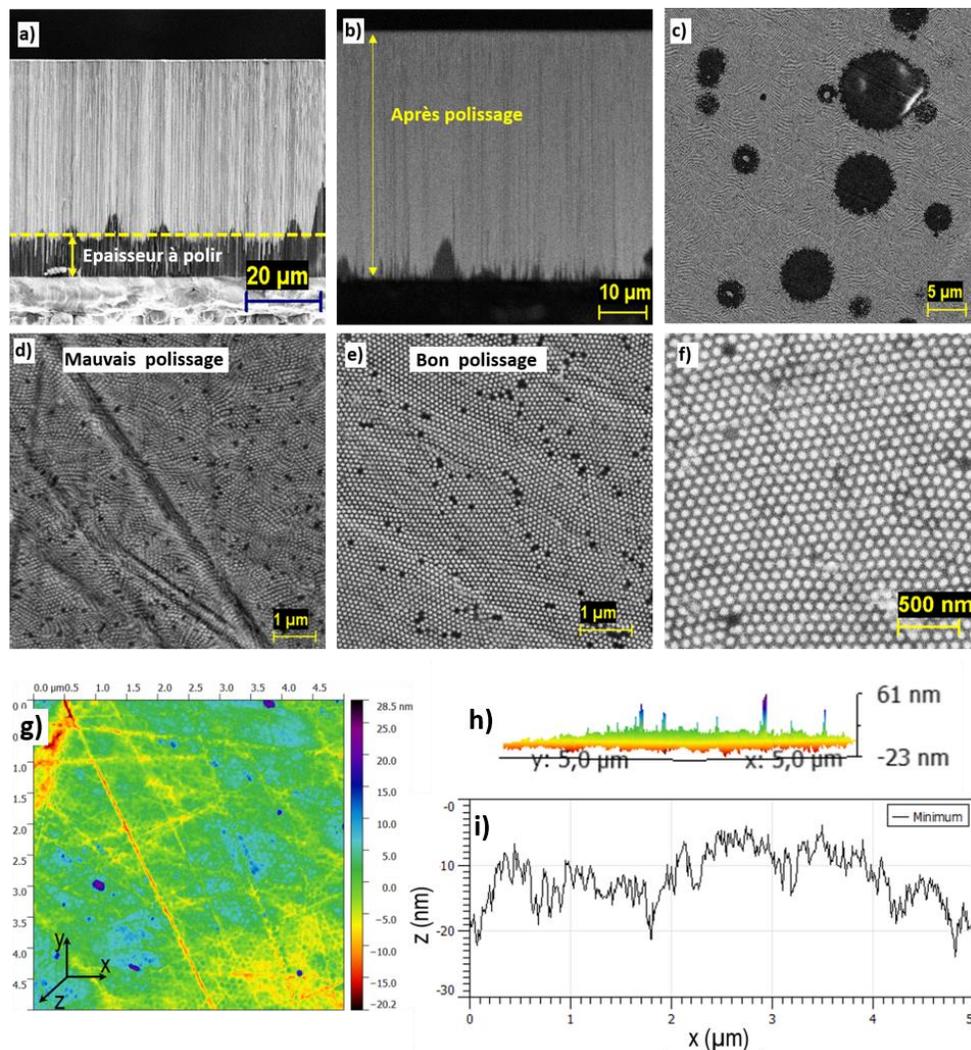


Figure 2. (a-b) Images MEB des membranes en coupe avant et après polissage. (c-f) Images MEB des surfaces après polissage. (g) Topographie par AFM sur une surface (5x5 μm) après polissage. (h) Image en 3D de la topographie avec les différents niveaux d'hauteur suivant l'axe z. (i) Profil de la profondeur des marques de polissage (en nm).

1.1.2 Influence de la durée de gravure ionique :

La gravure ionique de la surface de l'échantillon est indispensable avant le dépôt du métal de contact. Elle permet d'éliminer la couche d'oxyde formée au niveau des têtes des fils après polissage et ainsi minimiser les barrières qui contribuent à l'augmentation de la résistance de contact (R_{cts}). Comme nous ne connaissons pas le temps de gravure ionique nécessaire pour éliminer la couche d'oxyde, plusieurs durées ont été testées en évaluant les R_{cts} équivalentes.

L'étude a été réalisée avec le platine comme métal de contact en déposant une couche de 200 nm d'épaisseur précédée de 10 nm de tungstène comme couche d'accroche. La Figure 3 illustre la configuration de l'échantillon et le dispositif de mesure utilisé pour caractériser la R_{cts} . Nous utilisons un masque sous la forme d'un disque de 1 mm de diamètre pour les dépôts des métaux sur l'échantillon après polissage.

La résistance de contact est déterminée à partir de la relation suivante :

$$R_{mesurée} = \frac{V}{i} = R_{NF} + R_{syst} + R_{cts}^{sup} + R_{cts}^{inf} \quad (Eq. 1)$$

Avec R_{NF} la résistance des nanofils, R_{syst} la résistance du dispositif de mesure (pointes, fils...). R_{cts}^{sup} désigne R_{cts} au niveau des têtes des nanofils et R_{cts}^{inf} désigne R_{cts} au niveau des pieds des nanofils. Cette dernière est négligeable comme il a été justifié dans le chapitre 4 : $R_{cts}^{inf} \ll R_{cts}^{sup}$ ce qui donne :

$$R_{cts} = R_{cts}^{sup} = R_{mesurée} - R_{NF} - R_{syst} \quad (Eq. 2)$$

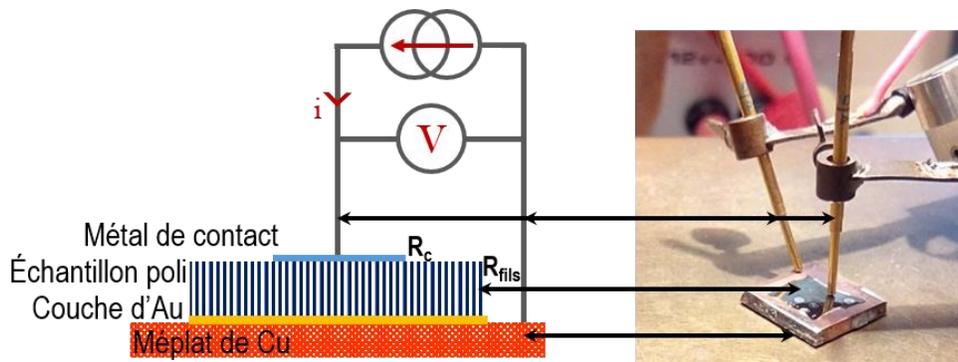


Figure 3. Dispositif de caractérisation de la résistance de contact.

La Figure 4 montre l'évolution de R_{cts} en fonction du temps de gravure. L'absence de gravure avant dépôt entraîne une valeur R_{cts} élevée (6.7 m Ω .cm²) qui confirme l'importance de cette étape. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des temps de 30 s et 90 s. Quant aux temps de gravure très élevés (2 à 7 min), ils entraînent aussi des R_{cts} assez élevées qui pourraient être dues à un échauffement à la surface du matériau $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ entraînant un changement local en composition.

Afin de choisir le meilleur temps de gravure entre 30s et 90s, deux autres dépôts ont été réalisés avec le nickel comme métal de contact. Une valeur de résistance surfacique de contact de l'ordre de $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ est finalement obtenue après une gravure de 90s. Le reste de l'étude a alors été réalisée avec 90 s de gravure ionique au préalable.

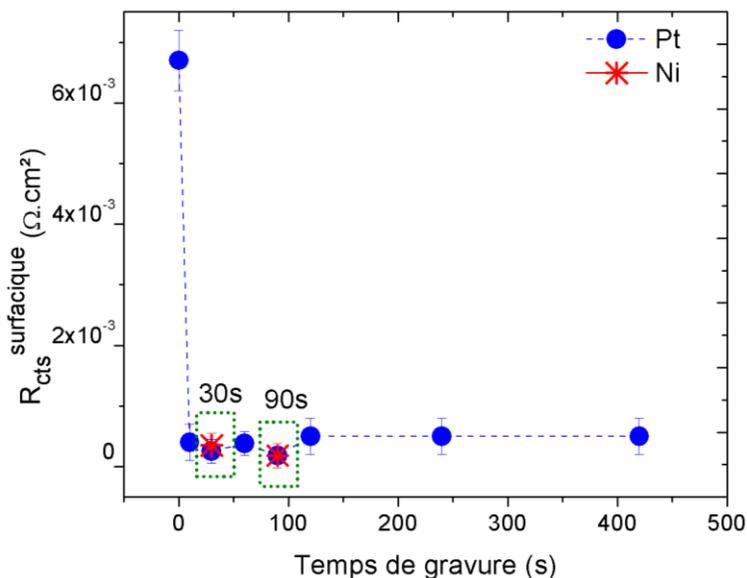


Figure 4. Evolution de la résistance de contact en fonction du temps de gravure ionique.

1.1.3 Influence du type de métal sur la résistance de contact :

Au début nous avons cherché à étudier l'influence d'une couche d'accroche en W sur R_{cts} . Un dépôt de 10 nm de W n'améliore pas voire augmente la R_{cts} . Par conséquent, nous avons conclu que l'emploi de celle-ci présentait une étape supplémentaire inutile qui a été supprimée par la suite.

Le tableau 1 récapitule les résultats obtenus en utilisant trois métaux comme contact (Pt, Ni et Au) après 90s de gravure ionique.

La technique de mesure a été optimisée de telle sorte que la contribution de R_{syst} (équation 2) tende vers 0. Pour ce faire, nous avons placé les fils de mesure de tension au plus près du contact en utilisant la laque d'Ag. Celle-ci est de plus appliquée de telle sorte qu'elle recouvre toute la surface du contact afin que le courant d'injection soit parfaitement transversal au contact.

L'ensemble des équations permettant ces calculs sont alors:

$$R_{cts} = R_{mesurée} - R_{NF} \quad (Eq. 3)$$

$$R_c^{surfactive} = R_{cts} \cdot S_{NF} \quad (Eq. 4)$$

Avec $R_c^{surfactive}$ la résistance surfacique de contact et S_{NF} la surface de l'ensemble des fils contactés.

$$S_{NF} = d \cdot S_{plot} \quad (Eq. 5)$$

Avec d la densité des pores et S_{plot} la surface du plot contacté (0.785 mm^2) d'où $S_{NF} = 2.35 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$.

$$R_{NF} = \frac{\rho_{NF} L_{NF}}{S_{NF}} \quad (Eq. 6)$$

Avec ρ_{NF} et L_{NF} respectivement la résistivité ($0.289 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) et la longueur d'un fil ($60 \mu\text{m}$).

L'Au a la résistance surfacique de contact la plus faible avec une valeur de $86.6 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$. Le Pt et le Ni ont donné des valeurs faibles aussi, de l'ordre d'une centaine de $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$. Une comparaison de nos résultats à ceux de la littérature sera présentée dans le bilan qui va suivre.

Tableau 1. Valeurs de résistances obtenues pour les différents métaux étudiés

Métal	Ni	Pt	Au
$R_{mesurée} (\Omega)$	0.1	0.08	0.038
$R_{NF} (\Omega)$	0.61×10^{-3}	0.61×10^{-3}	0.61×10^{-3}
$R_c (\Omega)$	0.099	0.079	0.037
$R_c^{surfactive} (\mu\Omega\cdot\text{cm}^2)$	232	185	86.6

1.1.4 Etude de l'interface métal / thermoélectrique :

Afin de compléter notre étude, nous nous sommes intéressés à l'état de surface de l'échantillon après dépôt des différents métaux. La Figure 5 montre les images d'analyse des surfaces (de $25 \mu\text{m}^2$) par AFM, obtenues sur chaque dépôt (Au, Ni et Pt). La topographie des différents dépôts montre que le maximum de profondeur des marques de polissage est maintenu à $20 \pm 5 \text{ nm}$. Le recouvrement de 200 nm de métaux permet donc de réduire fortement ces marques.

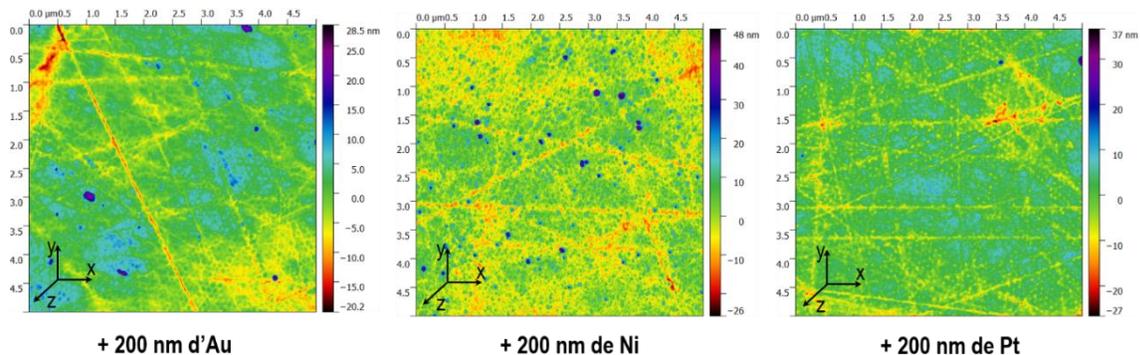


Figure 5. Topographie par AFM des différentes surfaces après dépôt des métaux.

Nous avons étudié la diffusion des différents métaux dans des échantillons composés de nanofils de type n dans leur membrane d'alumine. Cet ensemble sera noté par la suite (AAO + NF). La Figure 6 présente l'analyse par MEB-EDX des échantillons en coupe transversale à l'interface métal / (AAO + NF). Dans le cas du Ni, l'analyse a permis de suivre la diffusion sur une centaine de nanomètres de l'interface (Figure 6.a). Les lettres en jaune indiquent les points où ont été réalisées les analyses EDX avec en équivalence les spectres EDX (Figure 6.b) qui correspondent aux mêmes points d'analyse.

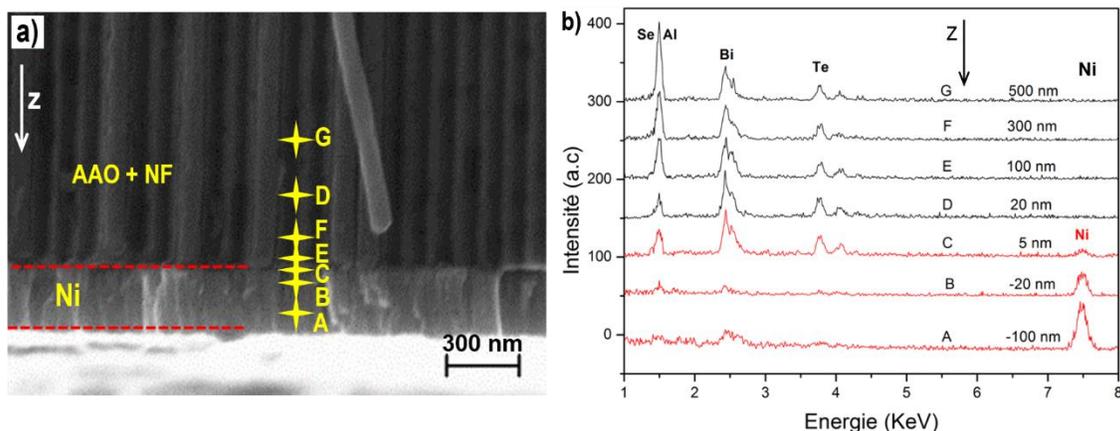


Figure 6. (a) Points d'analyse EDX à l'interface Ni– AAO + NF (b) Spectres EDX correspondants aux points d'analyse à l'interface.

Les spectres EDX (Figure 6.a) montrent que le Ni diffuse peu dans le $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. En effet, la raie K_α du Ni s'écrase à 5 nm de l'interface et disparaît à 20 nm de l'interface. Ces observations sont

confirmées par les concentrations atomiques correspondants (Figure 7) où la concentration du Ni est quasi nulle à partir de 20 nm de l'interface.

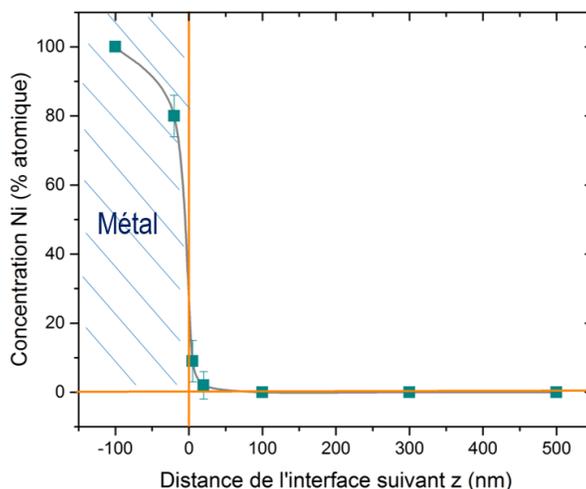


Figure 7. Profil de l'évolution de la concentration du Ni en fonction de la distance de l'interface.

Des analyses aussi concluantes (sur une centaine de nanomètres de l'interface) ont été compliquées à réaliser sur les autres métaux (Au, Pt). Une forte dérive rendait instable l'image pendant la mesure EDX et donc induisait des erreurs de quantification. Néanmoins, les analyses ont été possibles sur quelques micromètres comme le montre la Figure 8. Les résultats montrent que le Pt et l'Au diffusent un peu plus que le Ni car à 100 nm de l'interface leur concentration est de l'ordre de 1%. À partir de 500 nm de l'interface, ces deux métaux ne sont plus détectables.

Même si l'utilisation d'une couche d'accroche a été écartée pour l'optimisation des R_c , l'étude de la diffusion du W a été menée. Il s'est avéré que le W diffuse plus profondément. A 10 μm de l'interface, le W affiche encore une concentration de 5%. Afin de confirmer ces observations, l'analyse a été réalisée sur plusieurs dépôts. Le comportement du W est similaire et sa concentration varie entre 5 et 7 % sur des distances de 10 à 15 μm de l'interface. Comme cette diffusion est très élevée, nous pensons qu'elle pourrait provenir des éclats de W lors du clivage de l'échantillon pour son analyse sur la tranche. Cependant, nous nous sommes basés sur ces résultats pour confirmer la suppression de la couche d'accroche de W.

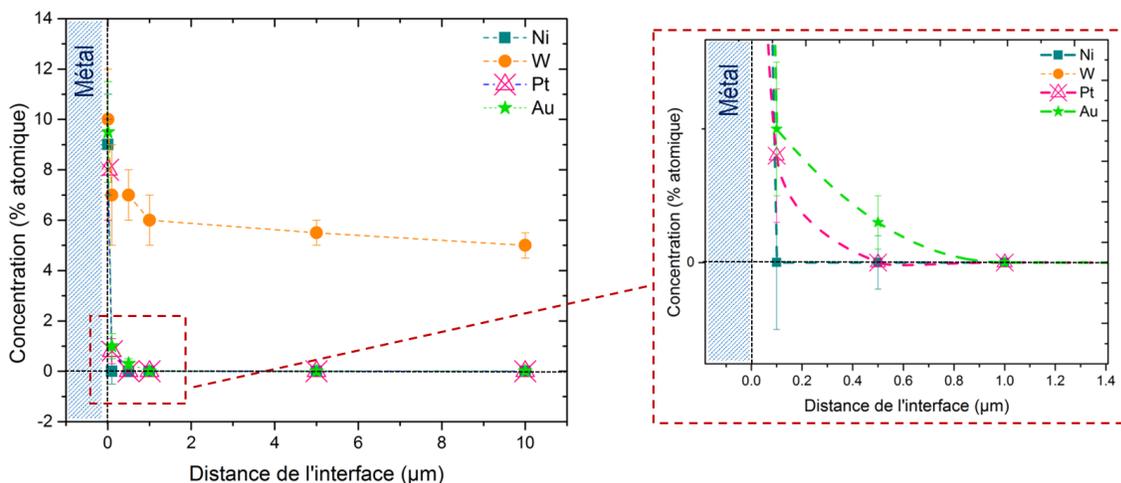


Figure 8. Évolution de la concentration du Ni, Pt, Au et W en fonction de la distance de l'interface.

I.2 Bilan

Cette étude sur l'influence du temps de gravure et du métal déposé (Pt, Ni, Au) a permis de mettre en évidence qu'une gravure inférieure à 30s ou supérieure à 120s ne permet pas d'optimiser la résistance de contact. Ceci confirme l'importance d'une interface propre, désoxydée et homogène. Suite à cette étude, une valeur très encourageante, de l'ordre de $86.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$, a été obtenue en utilisant l'Au comme métal de contact. Nous verrons par la suite l'importance de cette faible valeur pour l'amélioration des performances des modules thermoélectriques.

En outre, l'étude des interfaces métal / thermoélectrique a également permis de constater que les métaux ont des comportements très différents. Avec les moyens et les limites d'analyse disponibles, nous avons observé que le Pt diffuse jusqu'à 500 nm de l'interface, le Ni diffuse peu au-delà de 20 nm de l'interface et quant à l'Au, il ne diffuse plus au-delà de 850 nm. Ces interdiffusions ont une grande influence sur la composition du matériau thermoélectrique, sa structure électronique (concentration de porteurs) et donc ses propriétés thermoélectriques.

Nous avons observé aussi que l'emploi d'une couche d'accroche doit être écarté à cause de la forte diffusion du W dépassant plusieurs microns. Par contre, l'étude des composés intermédiaires qui pourraient se former à l'interface n'a pas été réalisée. Tenant compte des dimensions ($\approx 40 \mu\text{m}$) et de la fragilité des échantillons et des moyens disponibles pendant la réalisation de ces travaux, il n'a pas été possible d'effectuer des analyses aux RX adaptées à ce type d'échantillons.

En comparaison avec quelques valeurs citées dans la littérature, les valeurs de résistance de contact que nous avons obtenues sont comparables à celles obtenues dans la majorité des travaux des autres équipes. En effet, Mengali et al. [1] annoncent des valeurs variant entre 10^{-5} et 10^{-6} $\Omega\cdot\text{cm}^2$ obtenues sur des thermoéléments à base de massifs de Bi_2Te_3 , avec le Ni comme métal de contact intermédiaire entre le Bi_2Te_3 et l'alliage Sn–Pb. D'autres valeurs similaires ont été obtenues sur des films de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 avec le Ni comme métal de contact unique, variant de 6×10^{-5} $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 9×10^{-6} $\Omega\cdot\text{cm}^2$ [2]. Buist et al. rapportent une étude comparative entre deux techniques d'assemblage de thermoéléments à base de massifs de Bi_2Te_3 . Avec un alliage de Bi–Sn comme métal de contact direct sur les jambes de Bi_2Te_3 , les valeurs sont de $1\text{--}2 \times 10^{-4}$ $\Omega\cdot\text{cm}^2$. En employant le Ni comme métal de contact intermédiaire entre les jambes Bi_2Te_3 et l'alliage d'assemblage de Sn–Pb, les valeurs passent à $5\text{--}10 \times 10^{-5}$ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ [3]. Alieva et al. [4] ont étudié les propriétés électriques et la microstructure des interfaces entre $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ et des divers alliages basés sur Bi–Sn–(Pb ou Cd ou Sb). Les résistances de contact équivalentes aux jonctions soudées avec les différents alliages varient entre 10^{-4} et 10^{-5} $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à température ambiante. Ils ont constaté aussi que les composés interfaciaux sont principalement des tellurures : CdTe, PbTe et SnTe.

Les résistances de contact les plus faibles ont été rapportées par Gupta et ses collaborateurs. En effet ils ont obtenu des valeurs de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ sur un d'alliage de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 massif avec le Ni comme métal de contact [5]. Cette valeur a été améliorée par la suite pour atteindre une dizaine de $\text{n}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ce qui représente une valeur de résistance de contact très appréciable pour les applications thermoélectriques [6]. Ces dernières valeurs ont été obtenues sur des couches minces de Bi_2Te_3 avec le Ni et le Co comme métaux de contact. Après un recuit à 100°C , les résistances de contact ont été réduites par un facteur de l'ordre de 10 pour atteindre $10\text{--}40$ $\text{n}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Concernant la diffusion des métaux dans le thermoélectrique, en se référant à ce qui a été rapporté dans la littérature, nous avons globalement de faibles diffusions à l'interface pour les trois métaux étudiés (Ni, Au, Pt). En effet, des résultats similaires ont été rapportés par Lan et al. [7]. Ici le Ni est utilisé comme couche barrière entre $\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{58}$ et $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ et $\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{58}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$. Dans le cas du type p, le Ni a neutralisé la diffusion du $\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{58}$ (estimée à $4\ \mu\text{m}$ pour les deux types de matériaux) mais il a diffusé $120\ \text{nm}$ après l'interface. Tenant compte de l'épaisseur du thermoélément, cette diffusion reste négligeable. Ce qui n'est pas le cas pour le type n où le Ni diffuse $4\ \mu\text{m}$ après l'interface, une valeur similaire à celle du $\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{58}$. Toutefois, la diffusion peut être plus conséquente.

C'est le cas de Liu et al. [8] qui travaillent sur des nanopoudres pressées de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ et $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ avec le Ni comme métal de contact. Ils citent une diffusion du Ni (40 – 60 %) jusqu'à 4 μm avec formation de Ni_3Te_2 et NiTe . Dans ce cas, des résistances de contact de l'ordre de 210 $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour le type p et 1 $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour le type n sont mesurées. Cette résistance baisse avec la température suite au fort dopage du thermoélectrique au Ni par une forte diffusion de ce dernier (30 μm) pendant le fonctionnement. Une des solutions a été de créer une couche barrière de Ni_2Te_3 entre le Ni et le Bi_2Te_3 afin de neutraliser les réactions à l'interface pour empêcher la formation de Ni_3Te_2 et NiTe . Ici aussi le phénomène est plus prononcé dans le cas du type n ce qui confirme que les réactions à l'interface du type n consomment plus de chalcogénures, d'où l'efficacité de l'emploi de Ni_2Te_3 . Dans le même contexte, nous citons aussi les travaux de Kwang et al. [9] qui ont cherché à limiter la diffusion du Sn dans le Bi_2Te_3 massif par une couche barrière d'Ag. Et les travaux de Kacsich et al. [10] qui ont testé plusieurs métaux comme couche barrière entre le Cu et le Bi_2Te_3 . Le $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ semble être la meilleure barrière même après recuit à 350 °C car généralement il a été observé que la diffusion augmente avec les recuits, dans certains cas elle est même multipliée par 20 [11-12].

II. Réalisation des jonctions n-p

Les nanofils ont été maintenus dans leurs membranes pour réaliser les jonctions n-p. Plusieurs configurations ont été envisagées et réalisées selon les verrous techniques rencontrés. Nous avons choisi les matériaux de type n et de type p possédant les résistivités les plus faibles puisque les coefficients Seebeck sont comparables dans chaque type. À savoir le type p déposé à -0.15 V et le type n déposé à 0 V en régime pulsé.

Différents matériaux ont été utilisés dans le but de réduire les pertes d'échantillons pendant l'assemblage, mais aussi pour augmenter la puissance générée. Des optimisations d'assemblage ont permis de lever quelques-uns des verrous rencontrés. Les valeurs de résistance interne et de contact qui sont présentées dans la partie suivante ne tiennent pas compte des derniers résultats (II.1) car ces derniers ont été obtenus en fin de thèse. Des perspectives seront présentées pour décrire quel axe pourrait prendre la suite des travaux afin de réaliser des assemblages plus performants.

II.1 Les différentes configurations d'assemblage

Deux types de substrat ont été étudiés pour l'assemblage des jonctions. Au début, nous avons utilisé des substrats rigides de méplats de cuivre. Ensuite nous nous sommes orientés vers les substrats flexibles à base de Kapton cuivré.

L'ensemble des équations suivantes va être utilisé dans la partie suivante:

$$V_{\text{TEG}} = X_n |S_n| \Delta T + X_p |S_p| \Delta T \quad (\text{Eq. 7})$$

$$S_{\text{total}} = |S_n| + |S_p| \quad (\text{Eq. 8})$$

$$P_{\text{max}} = \frac{V_{\text{TEG}}^2}{4R_c} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$I = S \times \frac{(T_c - T_f)}{(R_i + R_c)} = S \times \frac{\Delta T_{\text{TEG}}}{2R_c} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$R_i = \frac{U_{Ri}}{I} \times \frac{(V_{\text{TEG}} - V_{R_c})}{V_{R_c}/R_c} \quad (\text{Eq. 11})$$

II.1.1 Assemblage sur substrat rigide:

Le premier assemblage a consisté à assembler un échantillon de type n et un second de type p collés (à la laque d'Ag) séparément sur deux substrats de Cu (épaisseur = 2mm). Les pieds des fils sont connectés au substrat grâce au dépôt d'au (200 nm) servant de cathode pendant l'électrodéposition. Les deux échantillons ont été polis comme décrit précédemment avant de déposer 200 nm d'au par pulvérisation cathodique. Les deux substrats ont été collés par la suite sur un méplat de Cu après isolation électrique par un film Kapton (Figure 9). La principale contrainte avec cette configuration est le risque de fracture des membranes polies lors d'un assemblage entre deux substrats rigides.

La première expérience consistait à connecter électriquement les têtes des fils des deux types avec un fil de cuivre aux niveaux des dépôts d'au. Ensuite, une plaque chauffante assurait le maintien d'une température plus élevée que l'ambiante au niveau des pieds des fils. Le suivi de cette température était assuré par une résistance de platine collée au niveau des pieds des fils. Aucune température n'a été imposée au niveau des têtes des fils.

Le tableau 2 présente les données relatives à ce premier modèle en configuration de chauffage seul. La mesure de la tension générée par l'assemblage ($34 \mu\text{V}$) a permis de remonter à un gradient thermique faible de l'ordre de 0.24 K établi spontanément entre les têtes et les pieds des nanofils.

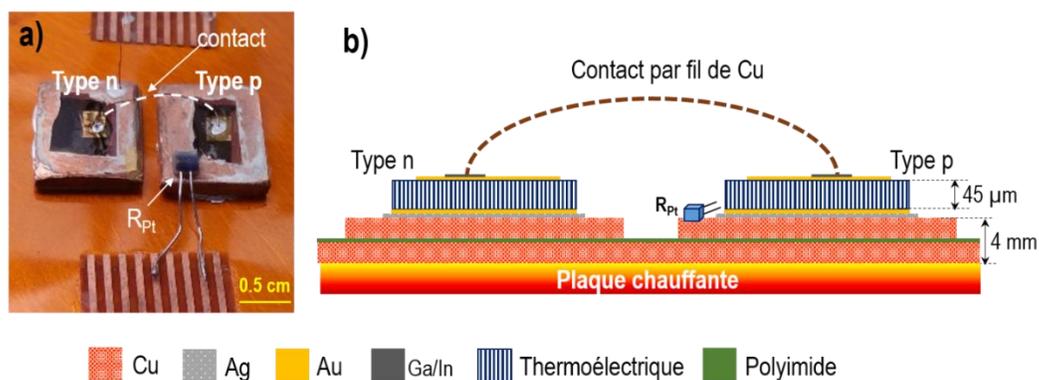


Figure 9. (a) Montage sur substrat rigide d'un module à une jonction avec chauffage au niveau des pieds des fils (b) Illustration du montage avec sa légende.

Tableau 2. Données et résultats du premier module à une jonction avec chauffage seul

S_+ ($\mu\text{V/K}$)	S_- ($\mu\text{V/K}$)	S_{total} ($\mu\text{V/K}$)	V_{TEG} (μV)	ΔT_{TEG} (K)
100	-40	140	34	0.24

La deuxième expérience a consisté à appliquer un gradient de température entre les deux faces de la membrane moyennant un refroidissement avec un module Peltier. Les têtes des fils ne sont plus connectés avec un fil de Cu mais grâce à deux plots cubiques de Cu positionnés sur les dépôts d' Au avec un eutectique InGa qui permet d'amortir la pression sur la membrane fragile. Ces derniers sont connectés électriquement par une fine plaque de Cu sur laquelle repose en suspension le module Peltier assisté par une deuxième résistance de Pt (Figure 10). T_1 désigne la température au niveau des têtes des fils (face inférieure du module Peltier) et T_2 la température au niveau des pieds des fils (plaque chauffante).

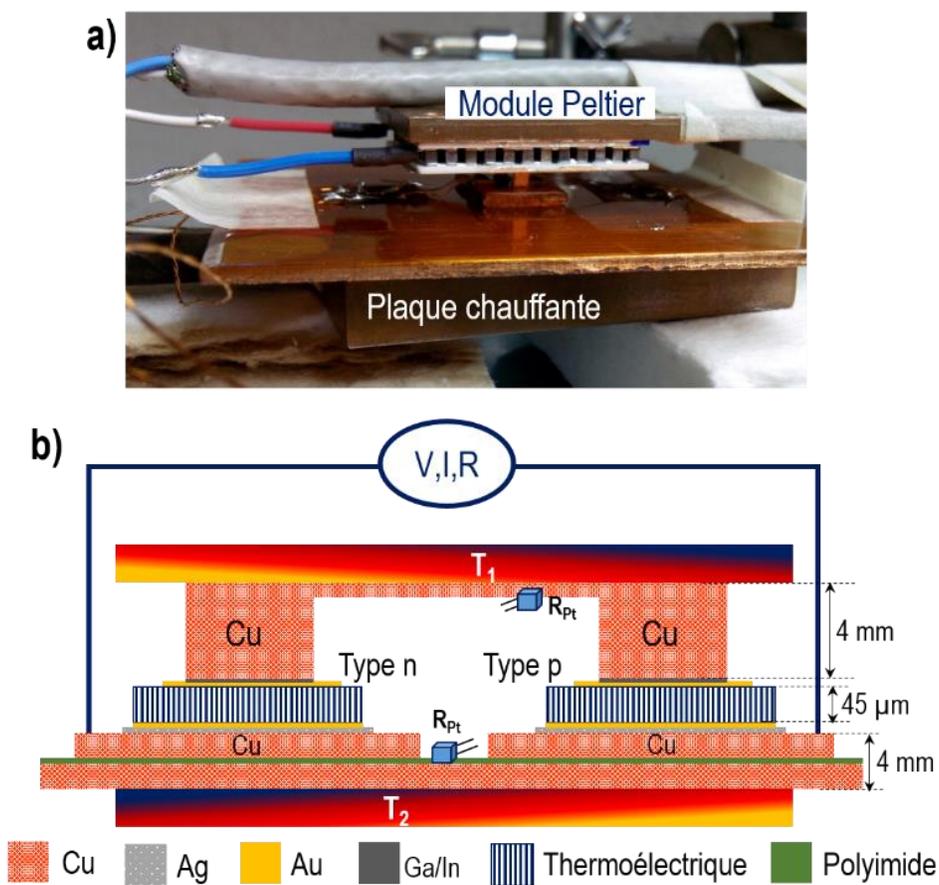


Figure 10. (a) Montage du module 1 jonction sur substrat rigide avec application de ΔT entre les pieds et têtes des nanofils (b) Illustration du montage avec légende.

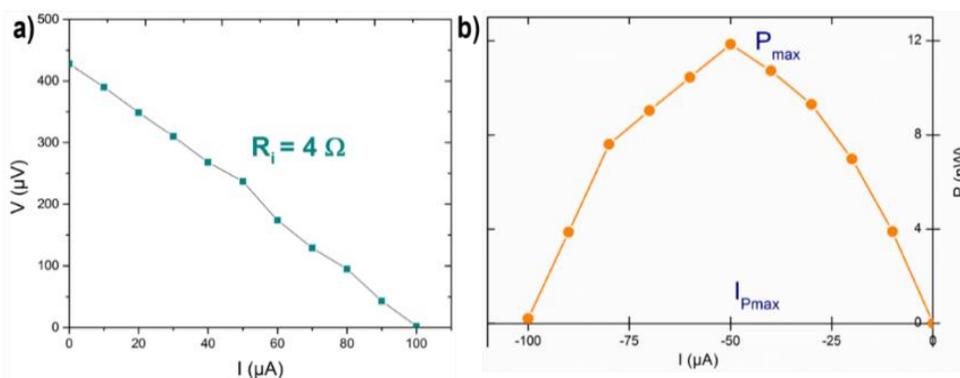


Figure 11.(a) Détermination de la résistance interne. (b) Détermination de la puissance maximale fournie par le module pour un $\Delta T = 3 \text{ K}$.

La Figure 11.a représente la résistance interne mesurée après thermalisation du système et la Figure 11.b montre la puissance maximale fournie pour un gradient thermique de l'ordre de 3 K.

Le tableau 3 regroupe les données relatives à cette deuxième expérience. Avec cette configuration, la tension générée est $V_{TEG} \approx 428 \mu V$ d'où un gradient thermique maximal de l'ordre de 3 K pour un Seebeck total de $S_{total} \approx 140 \mu V/K$. La résistance interne mesurée est $R_i = 4 \Omega$, la puissance maximale est $P_{max} = 12 nW$ avec un courant maximal $I_{Pmax} = 50 \mu A$.

Tableau 3. Données et résultats du premier module à une jonction avec application de ΔT

S_+ ($\mu V/K$)	S_- ($\mu V/K$)	S_{total} ($\mu V/K$)	ΔT_{TEG} (K)	V_{TEG} (μV)	R_i (Ω)	I_{max} (μA)	P_{max} (nW)
100	-40	140	3	428	4	50	12

II.1.2 Assemblage sur un substrat flexible

Avant de recourir aux substrats flexibles, des essais intermédiaires ont été réalisés mais sans grand succès. Nous citerons l'emploi du Thermal Clad permettant l'assemblage sur un même substrat comme illustré sur la Figure 12. En effet, une technique de dépôt dédiée à ce type de substrat a été mise au point. Il s'agit d'avoir les deux types n et p sur le même morceau de membrane d'alumine, en déposant chaque matériau séparément (Figure 12.a).

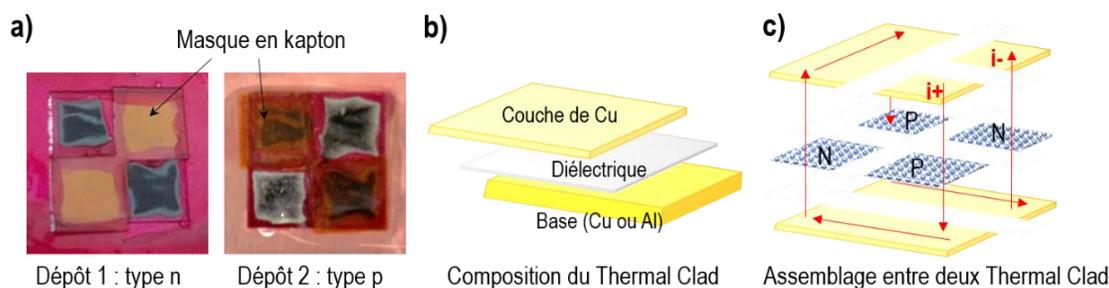
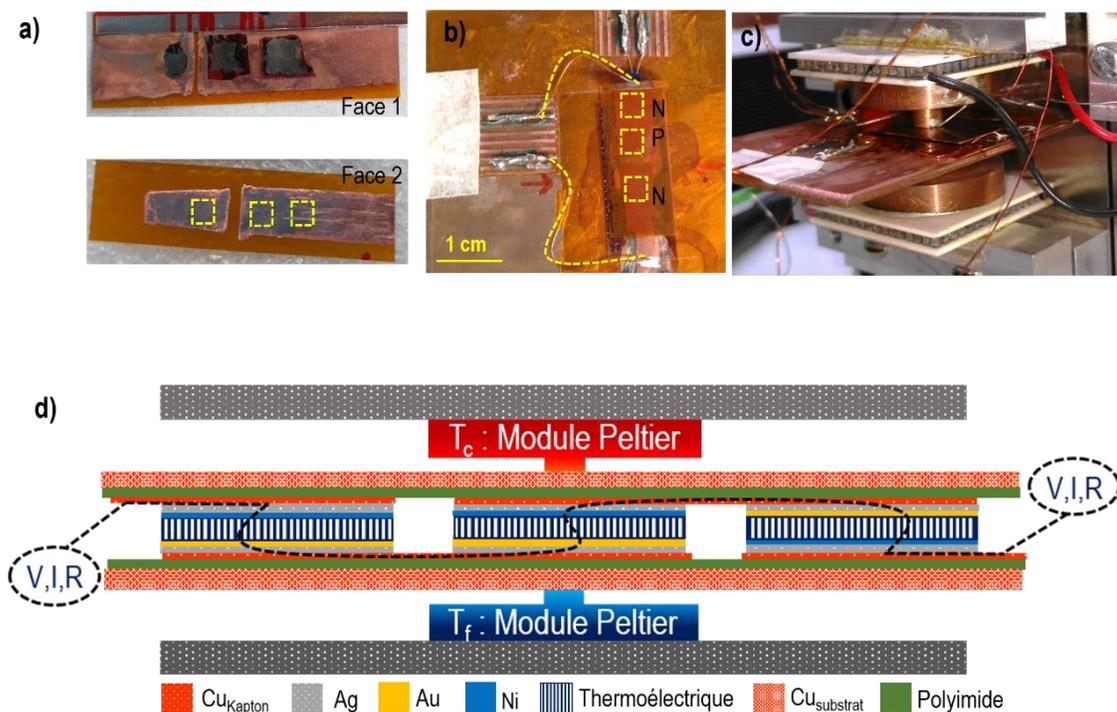


Figure 12. (a) Procédure d'électrodéposition, (c) Assemblage du module 3 jonctions sur Thermal Clad

Cette technique a été freinée par deux principaux verrous. Le premier est la fracture de la membrane durant le polissage suivant les axes séparant les deux types, ce qui élimine l'avantage principal. Le deuxième verrou est la différence de hauteur entre les différents composants après collage. Ceci entraîne une cassure des échantillons soit au moment de l'assemblage en « sandwich » entre deux substrats (Figure 12.c) soit pendant la mesure en exerçant une pression mécanique. Cette absence de planéité est causée par la différence d'épaisseur de laque d'Ag ayant servi pour le collage. Le Thermal Clad étant rigide, ces différences d'épaisseurs ne sont pas compensées et cette technique a été par la suite abandonnée.

Nous avons vu que la rigidité du substrat est responsable de la perte des échantillons pendant l'assemblage des jonctions. Par contre, les substrats flexibles offrent l'avantage d'épouser les différences de hauteurs rencontrées, ils n'exercent pas de contraintes mécaniques sur la membrane et leur manipulation est beaucoup plus facile. Ainsi les assemblages sont réalisés sans perte d'échantillons et nous anticipons aussi la future utilisation du μ TEG sur le corps humain.



Pour ce faire, trois échantillons, deux de type n et un de type p polis avec un dépôt de Ni de 200 nm ont été utilisés pour réaliser l'assemblage sur du Kapton cuivré (35 μm Cu + 45 μm Polyimide) avec de la laque d'Ag (Figure 13.a). L'ensemble est ensuite monté sur un substrat de Cu afin de réaliser les contacts électriques, fixer une résistance de contact au niveau des pieds des fils et assurer la manipulation du montage sans risque (Figure 13.b). Les mesures ont ensuite été réalisées dans le dispositif utilisé pour la mesure des coefficients Seebeck des membranes (chapitre 2 partie III.1) compte tenu de la faible épaisseur de l'ensemble (Figure 13.c). La Figure 13.d illustre le montage des échantillons entre les deux films de Kapton. Le gradient thermique est ainsi assuré par les deux modules Peltier du dispositif de mesure du coefficient Seebeck.

Avant d'effectuer les mesures avec un gradient thermique imposé, nous avons essayé d'estimer le gradient thermique établi seulement en chauffant les pieds des fils à 50 °C. La tension générée est faible de l'ordre de 28 μV ce qui nous donne un gradient thermique très faible de 0.15 K (pour $S_{\text{total}} = 180 \mu\text{V/K}$). De nouveau la thermalisation est immédiate et le gradient thermique est encore plus faible que celui obtenu avec le premier dispositif.

Nous précisons que nous présentons dans ce qui va suivre deux gradients thermiques différents. Le premier est noté $\Delta T_{\text{Peltier}} = T_{\text{Peltier (chaud)}} - T_{\text{Peltier (froid)}}$ et il est relatif au gradient thermique imposé par les deux modules Peltier. Le deuxième est noté ΔT_{TEG} et il est relatif au gradient thermique établi entre les têtes et les pieds des nanofils dans l'assemblage.

La résistance interne R_i a été déterminée pour deux gradients thermiques différents à partir des caractéristiques I-V (Figure 14.b). On observe une évolution de la R_i avec le gradient thermique imposé en accord avec l'évolution de la résistivité des nanofils $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ avec la température comme présente dans le chapitre 4 partie II.5.

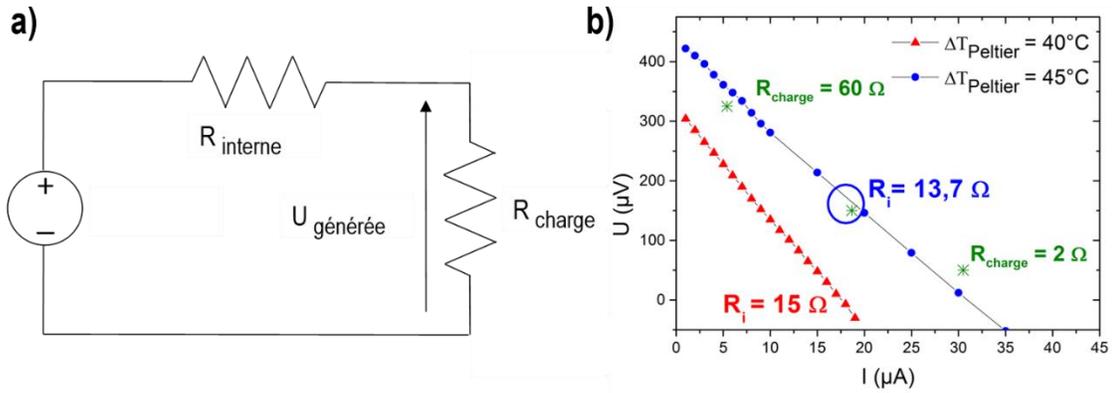


Figure 14. (a) Schéma du circuit électrique du module thermoélectrique connecté à une résistance de charge. (b) Détermination de la résistance interne à différents gradients thermiques imposés.

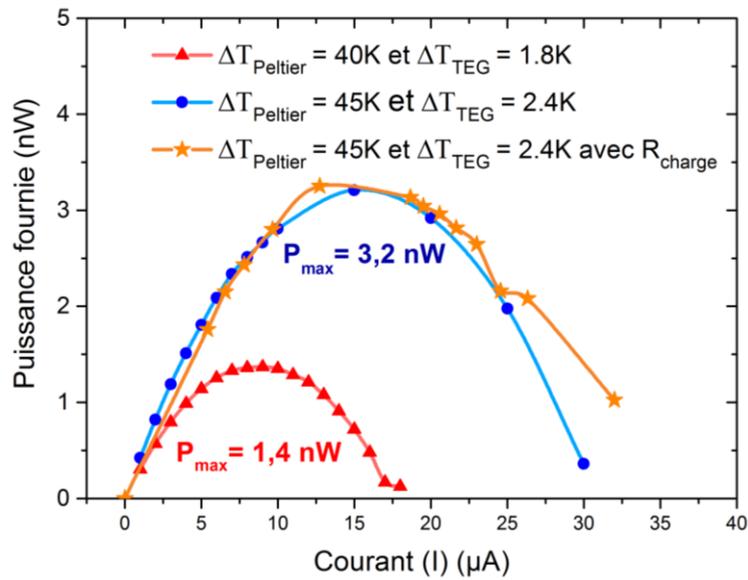


Figure 15. Détermination de la puissance maximale fournie pour les différents gradients thermiques avec et sans résistance de charge.

En fonction de la valeur de la résistance interne ($13,7 \Omega$), des résistances de charge (de 1 à 60Ω) ont été connectés au dispositif (Figure 14.b). Comme nous avons du mal à stabiliser le gradient thermique imposé par les deux modules Peltier, les mesures ont été réalisées à un gradient thermique de l'ordre de 45 K .

Pour une résistance de charge $R_c = 13 \Omega \approx R_i$, en tenant compte de l'écart en température, la puissance électrique maximale est estimée à 3.2 nW avec un courant de 17 μA (équation 16 et 17).

La Figure 15 schématise les deux courbes de puissances équivalentes aux deux gradients thermiques imposés (bleu et rouge) ainsi que la courbe de puissance obtenue en employant une résistance de charge de 13 Ω à un gradient thermique de 45 K. Le tableau 4 rassemble les données relatives à la caractérisation de ce module à 3 jonctions sur substrat souple. La différence est très grande entre le gradient thermique imposé et celui établi entre les têtes et les pieds des nanofils. Ceci confirme encore une fois que l'un des verrous majeurs est la thermalisation rapide de l'assemblage à cause de sa faible épaisseur.

Tableau 4. Données et résultats du deuxième module à 3 jonctions sur substrat flexible

S_{total} ($\mu\text{V}/\text{K}$)	$\Delta T_{\text{Peltier}}$ (K)	ΔT_{TEG} (K)	V_{TEG} (μV)	R_i (Ω)	I_{max} (μA)	P_{max} (nW)
180	45	2.43	438	13.7	17	3,2
180	40	1.83	330	15	8	1,4

II.2 Bilan

L'utilisation des substrats flexibles a permis de limiter les pertes d'échantillons lors des assemblages. En effet la manipulation des échantillons est très délicate du fait d'une fragilité importante des membranes après polissage mécanique. Les assemblages testés et présentés dans ce chapitre ont révélé plusieurs verrous et partagent les mêmes points bloquants. Les faibles tensions (ne dépassant pas quelques centaines de μV) obtenues sont limitées par le faible gradient thermique. Cette première contrainte est directement liée à la faible épaisseur du matériau thermoélectrique, qui utilisé sous forme de nanofils dans leur matrice, ne dépasse pas 45 μm . La contribution de l'alumine dans le transport thermique pourrait favoriser la thermalisation du module et induire un court-circuit thermique entre les deux faces du TEG [13] [14]. La deuxième contrainte est la résistance interne assez élevée qui contribue à réduire la puissance fournie.

Les puissances obtenues de l'ordre de 12 nW restent une valeur éloignée de celle visée de quelques μW pour les applications de STMicroelectronics. Toutefois, nous rappelons que les résultats des tests ont été obtenus avant l'optimisation de la résistance de contact.

En se référant à ce qu'ont reporté Nolas et Goldsmid [15], une exploitation optimale des propriétés des matériaux à faible dimensions est conditionnée par $R_{cts}^s \ll R_L$, où R_{cts} est la résistance de contact et R_L le produit de la résistivité du module ρ et de la longueur des jambes L . En appliquant cette règle à notre cas, pour un module avec $L = 30 \mu\text{m}$ (l'épaisseur moyenne de nos échantillons) et $\rho = 2.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, la condition serait $R_{cts}^s \ll 0.867 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$. On constate que nous avons un facteur 100 à réduire soit par la réduction de R_{cts} , soit par l'augmentation de la longueur des jambes.

Toutefois, en considérant les dernières valeurs de R_{cts}^s obtenue avec l'Au ($86.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$), nous avons $R_{cts} = 240 \mu\Omega$ pour la surface totale des échantillons contactés, d'où une résistance interne R_i de $0.85 \text{ m}\Omega$ [avec $R_i = R_{NF} + R_{cts} = (0.61 + 0.24) \text{ m}\Omega$]. Le calcul de la puissance générée dans le cas du deuxième dispositif sur substrat flexible donne alors une puissance de l'ordre $56.5 \mu\text{W}$ pour une tension de $438 \mu\text{V}$ et un $\Delta T = 2.43 \text{ K}$. Ce résultat confirme l'impact de la résistance de contact sur le rendement d'un TEG. Les deux autres paramètres qui pourront encore améliorer ces puissances pour atteindre les centaines de μW passent par l'augmentation du gradient thermique ou par un accroissement de l'épaisseur des jambes. En outre, nous rappelons que dans nos essais nous avons travaillé avec seulement 2 et 3 jambes. En effet, une relation permettant de corrélérer ces différents paramètres a été établie [16] [17]:

$$ZT_{\text{TEG}} = \frac{L}{L + 2 \cdot R_{cts}^s \cdot \sigma} \cdot ZT_{\text{jonction}}$$

Avec L la longueur d'une jonction, σ la conductivité électrique d'une jambe et R_{cts}^s la résistance surfacique de contact. Idéalement, pour un maximum de rendement R_{cts}^s doit être inférieur à $1 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ [18]. Et plus le matériau thermoélectrique utilisé est fin plus la résistance de contact doit diminuer davantage vers des valeurs inférieures à $0.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ [6].

Peu de travaux ont été réalisés avec des TEG micro et nanostructurés. Nous citerons l'exemple de Delaizir et al. [19] qui ont indiqué des valeurs de puissances de 48 nW pour $\Delta T = 14.3 \text{ }^\circ\text{C}$. Le TEG est flexible et se compose de 34 jambes à base de nanopoudres de $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$. Tenant compte du nombre de jambes, la puissance d'une jonction ne dépassera pas 2.8 nW . Sangmin et al. [20] ont cité une puissance de 2.25 nW pour un $\Delta T = 3 \text{ }^\circ\text{C}$. Le TEG est flexible aussi et composé de 6 jonctions

de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ en poudre frittée. Kim et al. [2] ont cité des puissances plus élevées de l'ordre du μW obtenues sur un TEG flexible à base de couches minces de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 .

En effet en comparant nos résultats à la littérature, la majorité des TEG sont à base de massif ou de couches minces ; et en général le nombre de jambes est assez élevé. Ceci montre que nos résultats sont encourageants et qu'une augmentation du nombre des jambes pourrait à elle seule mener à de meilleures performances.

II.3 Perspectives

Comme cité précédemment, dans le but d'augmenter la tension du thermogénérateur, l'une des solutions est de multiplier les jonctions n-p. Comme la manipulation des échantillons est délicate et que le rendement des échantillons épais, polis et fonctionnels est faible, l'idée était d'avoir les deux types n et p dans une même membrane. La figure 20 montre le type de configuration inspirée des travaux de Wang et al. [21] et Lim et al. [22] en 2005. Les travaux sur ce type de module ont été entamés. A ce jour nous disposons d'un échantillon avec les deux types n et p déposés.

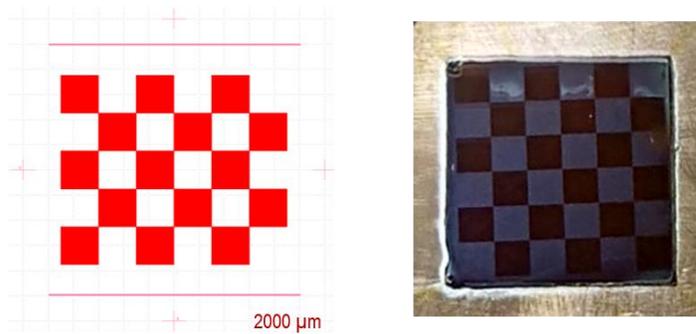


Figure 16. Masque utilisé pour réaliser la configuration en damier et le résultat sur une membrane vide.

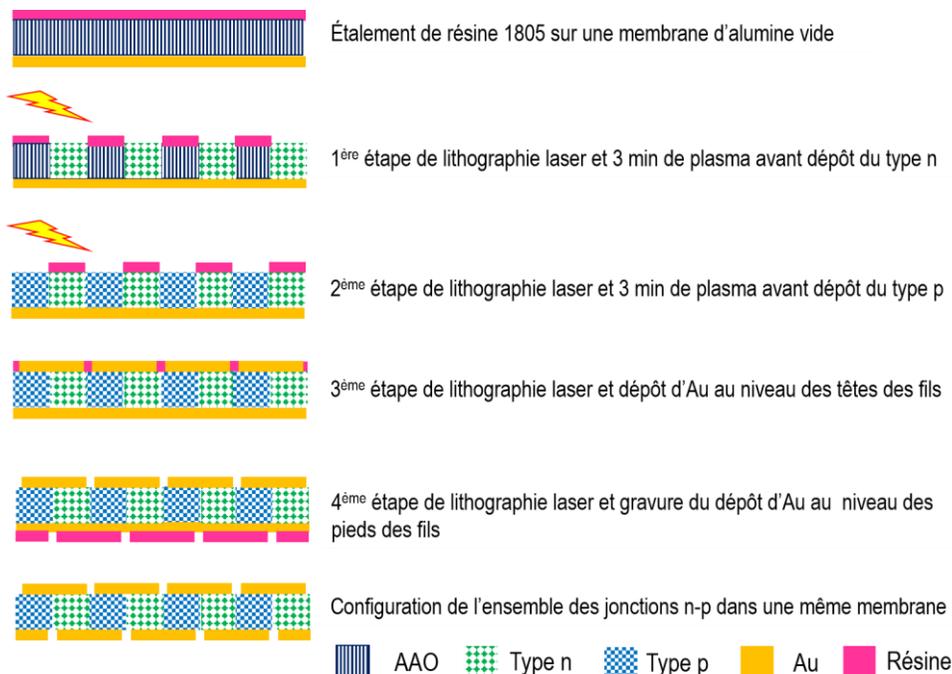


Figure 17. Principales étapes de lithographie laser et de gravure permettant l'obtention de l'architecture en damier avec les contacts entre les jonctions

La difficulté majeure dans cette réalisation réside dans l'alignement du masque lithographique après le 1^{er} dépôt afin d'éviter un recouvrement du type n par le dépôt de type p et avant le dépôt d' Au sur les jonctions pour assurer une continuité électrique du module. Ensuite son alignement pour les dépôts d' Au sur les jonctions pour assurer une continuité électrique du module. Si le premier alignement est raté, l'ensemble de l'échantillon est perdu pendant le deuxième dépôt car on aura un dépôt massif en couche continue à la surface partant du premier dépôt non couvert par la résine. Si le deuxième alignement est raté, les mesures seront impossibles ou erronées. Une autre difficulté réside dans la résine qui bouche les pores si elle ne part pas entièrement après développement. C'est pourquoi un décapage de 3min à plasma O₂ est primordial pour déboucher les pores et permettre ainsi une électrodéposition homogène et continue. La figure 17 présente les différentes étapes permettant de réaliser ce type d'architecture. L'étape suivante sera l'assemblage sur un substrat souple comme présenté précédemment. Une autre perspective est en vue, elle se base sur l'augmentation de l'épaisseur des jambes, nous rappelons qu'à présent, l'épaisseur moyenne est de 30 μm. Nous estimons pouvoir doubler cette épaisseur en partant de membrane d'alumine plus épaisse (100 μm au lieu de 60 μm) et en optimisant encore plus le taux de remplissage.

III. Conclusion :

Ce chapitre a été dédié aux premiers essais d'assemblage de modules thermoélectriques à base de nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. En premier lieu, nous avons présenté les résultats relatifs à l'optimisation de la résistance de contact. Différents paramètres ont été étudiés, notamment le temps de gravure ionique avant dépôt du métal et le type du métal déposé. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une gravure de 90 s et un dépôt de 200 nm d'au. La résistance de contact équivalente est de l'ordre de $86 \mu\Omega.\text{cm}^2$. Cette valeur est encourageante en tenant compte de la forte influence de la résistance de contact sur le rendement du TEG. La deuxième partie de cette étude a concerné la diffusion des différents métaux à l'interface métal / thermoélectrique. Mis à part le W qui semble diffuser sur plusieurs μm au-delà de l'interface, les trois métaux (Au, Pt, Ni) ne diffusent plus au-delà de 500 nm. Ce résultat est important compte tenu de l'importante réactivité des métaux avec les chalcogénures qui entraîne des modifications au sein du matériau thermoélectrique mais qui dégrade aussi les modules à long terme.

Par la suite, nous avons présenté les différentes configurations d'assemblages des nanofils de type n et de type p et les différents résultats correspondants. Deux types de substrats ont été testés : rigide et flexible. Le substrat flexible permet de limiter les pertes d'échantillons lors des assemblages ce qui présente un avantage important. Toutefois, dans les deux configurations, des faibles tensions (quelques centaines de μV) ont été obtenues, elles sont limitées par le faible gradient thermique. En effet les faibles épaisseurs des jambes ($30 \mu\text{m}$) empêchent le maintien d'un gradient thermique important. La contribution de l'alumine dans le transport thermique est aussi importante. Nous citons aussi que la résistance interne est assez élevée ce qui contribue à réduire la puissance fournie.

Avec la première configuration (substrat rigide de Cu et 1 jonction), la puissance maximale a été de l'ordre de 12 nW avec une résistance interne de 4Ω . Dans le cas de la deuxième configuration (substrat flexible et 2 jonctions), la puissance maximale n'a pas dépassé 3 nW avec une résistance interne encore plus élevée de 13.7Ω .

Il est clair que ces valeurs sont faibles mais nous rappelons que cet essai a été réalisé avant optimisation de la résistance de contact. En effet, nous avons estimé la puissance maximale obtenue avec la nouvelle valeur de résistance de contact, elle pourrait atteindre $56.5 \mu\text{W}$ sans multiplication des jonctions ni augmentation des épaisseurs.

Suite à ces résultats encourageants, le développement des TEG composés de membranes d'alumine remplies de nanofils de type n et de type p connectés en série est tout à fait envisageable et l'obtention de la centaine de μW est possible en jouant sur les deux facteurs cités auparavant (nombre et épaisseur des jambes).

IV. Bibliographie

- [1] O. J. Mengali et M. R. Seiler, *Adv. Energy Conversion*, vol. 2, p. 59, 1962.
- [2] S. J. Kim, J. H. Wea et B. J. Cho, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, p. 1959, 2014.
- [3] R. J. Buist et S. J. Roman, «Development of a burst voltage measurement system for high-resolution contact resistance tests of thermoelectric heterojunctions,» *the 18th International Conference on Thermoelectrics, International Thermoelectric Society*, Baltimore, MD, 1999.
- [4] T. D. Alieva, B. S. Barkhalov et D. S. Abdinov, *Inorg. Mater.*, vol. 31, p. 178, 1995.
- [5] R. Gupta, J. White, O. Iyore, U. Chakrabarti, H. N. Alshareef et B. Gnade, *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 12, p. H302, 2009.
- [6] R. P. Gupta, K. Xiong, J. B. White, K. Cho, H. N. Alshareef et B. E. Gnade, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157(6), p. H666, 2010.
- [7] Y. C. Lan, D. Z. Wang, G. Chen et Z. F. Ren, *Appl Phys Lett*, vol. 92 (10), p. 101910, 2008.
- [8] W. Liu, H. Wang, L. Wang, X. Wang, G. Joshi, G. Chen et Z. Ren, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, p. 130, 2013.
- [9] Z.-W. Kwang, Y.-C. Tseng, C.-F. Lin et C.-M. Chen, *Journal of engineering, National Chung Hsing University*, vol. 26(2), p. 55, 2015.
- [10] T. Kacsich, E. Kolawa, J. P. Fleurial, T. Caillat et M. A. Nicolet, *J Phys D Appl Phys*, vol. 31(19), p. 2406, 1998.
- [11] O. D. Iyore, T. H. Lee, R. P. Gupta, J. B. White, H. N. Alshareef, M. J. Kim et B. Gnade, *Surf. Interface Anal.*, vol. 41, p. 440, 2009.
- [12] R. P. Gupta, O. D. Iyore, K. Xiong, J. B. White, K. Cho, H. N. Alshareef et B. E. Gnade, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 12(10), p. H395, 2009.
- [13] D. A. Borca-Tasciuc et al., *Applied Physics Letters*, vol. 85(24), p. 6001, 2004.
- [14] K. G. Biswas et al., *Applied Physics Letters*, vol. 94(22), p. 3, 2009.
- [15] G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid, "Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments," *Materials Science*, vol. 45, Berlin, Springer-Verlag, 2001, p. 122.
- [16] K. Xiong, W. Wang, H. Alshareef, R. Gupta, J. White, B. Gnade and al., *J Phys D Appl Phys*, vol. 43, p. 115303, 2010.
- [17] L. I. Anatyshuk et O. J. Luste, *15th International Conference on Thermoelectrics*, 1996.
- [18] W. Liu, Q. Jie, H. Kim and Z. Ren, *Acta Mater*, vol. 87, p. 357, 2015.
- [19] G. Delaizir and al., *Sensors and Actuators A*, vol. 174, p. 115, 2012.
- [20] S. Lee and al., *Nano Energy*, vol. 2, p. 817, 2013.

[21] W. Wang et al, *Microelectronic Engineering*, Vols. 1 (3-4), p. 223, 2005.

[22] J. R. Lim, J. F. Whitacre, J.-P. Fleurial, C.-K. Huang, M. A. Ryan et N. V. Myung, *Adv. Mater.*, vol. 17, p. 1488, 2005.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse s'inscrit à la fois dans le prolongement de travaux initiés à l'institut Néel de Grenoble sur l'élaboration de nanofils de matériaux thermoélectriques et sur la feuille de route de STMicroelectronics Rousset pour le développement des microgénérateurs thermoélectriques opérant à température ambiante. Avec l'évolution de la miniaturisation des systèmes et de la compréhension des phénomènes physiques et thermiques à l'échelle nanométrique, les matériaux thermoélectriques attirent davantage d'attention. Ainsi la thermoélectricité pourrait devenir une source d'énergie pour les systèmes à faible consommation particulièrement dans le domaine des objets nomades connectés.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux nanofils à base de Bi_2Te_3 qui est le matériau thermoélectrique le plus performant à température ambiante. Nous avons opté pour l'électrodéposition comme voie d'élaboration de ces nanofils. Cette méthode est simple à mettre en œuvre et possède une vitesse de dépôt importante de plusieurs microns / heure. Elle permet aussi de contrôler la composition et la morphologie des nanofils par le biais du régime de dépôt (continu / pulsé) et des valeurs du potentiel de dépôt. Les matrices de croissance choisies étaient des membranes d'alumine nanoporeuses ayant des diamètres de pore de 35 nm, 60 nm et 180 nm. Les ensembles composés des matrices d'alumine et des nanofils de Bi_2Te_3 ont ensuite été caractérisés et assemblés au sein d'un module thermoélectrique basique.

Pour ce faire, un premier chapitre a présenté des notions générales sur la thermoélectricité, les matériaux thermoélectriques et leurs propriétés ainsi que les principales voies de recherche telle que la nanostructuration. Ensuite, la cristallographie et l'état de l'art des matériaux à base de Bi_2Te_3 ont été présentés. Finalement un bref état de l'art des micro-dispositifs thermoélectriques et notamment les microgénérateurs thermoélectriques a été présenté. Nous avons remarqué que les travaux sur les microgénérateurs thermoélectriques à base de nanofils sont peu nombreux. Les prototypes retrouvés dans la littérature sont principalement à base de massif ou de couches minces.

Par la suite, l'élaboration des nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ de type p et de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ de type n a été réalisée tout en optimisant les conditions de l'électrodéposition afin d'approcher au mieux les compositions de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. Ainsi nous avons opté pour le régime pulsé en mode potentiostatique car il offre une meilleure distribution des éléments sur la longueur des nanofils.

Il offre aussi un meilleur taux de remplissage des membranes ainsi que des fronts de croissance plus uniformes. Ce sont des critères très importants pour la conception de modules thermoélectriques comme nous l'avons vu dans le chapitre 5. L'influence du potentiel de dépôt est visible au niveau des temps de remplissage de la membrane avec des vitesses de croissance qui augmentent lorsque les potentiels sont les plus négatifs. Ces dernières impactent directement la morphologie des nanofils. Nous avons alors choisi d'étudier des nanofils lisses et compacts obtenus avec des potentiels faiblement négatifs (0 V pour le type n et -0.15 V pour le type p) et des nanofils granuleux obtenus avec des potentiels plus négatifs (-0.2 V pour le type n et -0.3 V pour le type p).

Les caractérisations de la composition ont montré que pour les deux types de dopage, les échantillons obtenus à plus faible vitesse de croissance présentent des stœchiométries très proches de celle recherchées ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$). L'optimisation en homogénéité de composition sur la longueur des nanofils est maintenue pour la totalité des échantillons étudiés. Les analyses par DRX ont mis en évidence le caractère polycristallin de la majorité des nanofils étudiés. Cependant, les analyses au MET et les clichés de diffraction électronique montrent que les nanofils de type n électrodéposés à 0 V sont quasi-monocristallins. Le calcul des paramètres de maille révèle une déformation de la maille causée par les défauts d'anti-structure. Dans certains cas aussi, une monocristallinité locale est observée dans les nanofils polycristallins, avec des grains de plus grande taille ou une meilleure texturation. La diversité des résultats ne permet pas d'établir une corrélation directe entre le potentiel de dépôt et le degré de cristallinité du nanofil obtenu.

Des essais de recuit in-situ ont révélé qu'un processus de cristallisation des nanofils démarrait à partir de 573 K. Par contre nous avons observé des dégradations de morphologie et une rupture des nanofils à différents endroits. Ce constat nous a poussé à éviter les traitements thermiques compte tenu des applications envisagées qui exigent que les nanofils soient continus. Toutefois, une optimisation des recuits et une connaissance exacte de la température critique avant rupture pourraient être réalisées afin de profiter des avantages de ce traitement.

Le deuxième volet de ces travaux s'est porté sur la caractérisation des propriétés thermoélectriques des nanofils électrodéposés et leur corrélation avec leurs propriétés structurales. La mesure des coefficients Seebeck a montré que les nanofils de type p présentent des valeurs moyennes plus élevées (+106 $\mu\text{V/K}$) que les nanofils de type n (- 43 $\mu\text{V/K}$). Nous avons par la suite présenté les différentes techniques employées pour la caractérisation du

transport électrique sur nanofil unique. L'AFM n'a pas donné des résultats concluants à cause de l'état de surface des échantillons très dégradé après polissage mais aussi à cause des résistances de contact très élevées. Les mesures sur nanofil unique libéré de sa membrane n'ont pas pu être réalisées en 4-pointes comme prévu à cause des contraintes rencontrées pendant les étapes de préparation et mesure (mauvais alignement, mauvais lift-off, oxydation des nanofils). Toutefois nous avons réalisé des mesures en 2-pointes qui ont permis d'étudier l'influence de la dégradation des nanofils exposés à l'air sur leur résistivité. Une forte augmentation de cette dernière (de 50 mΩ.cm à 350 mΩ.cm après 72 h) a ainsi été observée au fil du temps. Ceci est directement lié à la forte oxydation des nanofils dans l'air ambiant.

Une nouvelle méthode de caractérisation du transport électrique sur nanofil unique par nanoprobings a été alors développée. Elle permet d'effectuer les mesures tout en gardant les nanofils emprisonnés dans leur matrice de croissance ce qui les protège de l'oxydation. Les valeurs de résistivité électrique ainsi mesurées sont très faibles dans le cas des fils de type n ($\rho_{0V} = 0.289 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ et $\rho_{-0.2V} = 0.956 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) inférieur ou de l'ordre de la résistivité des massifs et des couches minces. Par contre, les nanofils de type p sont plus résistifs ($\rho_{-0.15V} = 131 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ et $\rho_{-0.3V} = 527 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$). En corrélant ces résultats aux propriétés structurales, nous remarquons que les nanofils à morphologie lisse et compacte (nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ élaborés à 0V et $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ élaborés à -0.15 V) sont meilleurs conducteurs électriques, sûrement grâce à une cristallinité plus élevée (grains plus larges) qui conduit à une meilleure mobilité des porteurs. Inversement, les nanofils à morphologie moins lisse (nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ élaborés à -0.3 V) ou granuleuse (nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ élaborés à -0.2 V) sont plus résistifs à cause de leur microstructure plus granuleuse (petits grains) conduisant à un nombre élevé de joints de grains et donc une réduction de la conductance du fil.

Un recuit à 523 K a eu des effets différents sur les deux types de nanofils. Il a été sans grande influence sur des nanofils lisses de type p mais il a doublé le coefficient Seebeck des nanofils granuleux de type n. Ceci est probablement dû à des évolutions différentes de la densité des porteurs et la mobilité des porteurs en corrélation avec la cristallisation des nanofils. L'étude de la résistivité en fonction de la température traduit un comportement semi-conducteur pour l'ensemble des quatre échantillons avec une énergie d'activation pour les nanofils lisses de type n de $E_a(n) = 5.35 \text{ meV}$ plus faible que celle rapportée dans la littérature.

L'étude de la conductivité thermique a été réalisée par la méthode dite 3ω . Les quatre échantillons étudiés présentent des valeurs comparables. Bien que le traitement des données

de mesure 3ω soit rendu difficile par les hypothèses de travail, la conductivité thermique d'une matrice d'alumine a pu être identifiée à une valeur de $1.6 \text{ W/m}^1\text{K}^{-1}$, ce qui est conforme à nos attentes pour ce type de matériau poreux. La valeur exacte de la conductivité thermique des nanofils n'a pas pu être déterminée avec précision à ce jour mais l'analyse des courbes mesurées montre qu'elle est de l'ordre ou légèrement inférieure à celle de la matrice. Trois des quatre échantillons ont des valeurs de conductivité thermique similaires alors que les nanofils lisses de type n (0 V) présentent une conductivité plus élevée. Compte tenu de leur conductivité électrique il est probable que cette augmentation de la conductivité thermique soit liée à la conductivité thermique électronique. Les trois autres échantillons sont dominés par la conductivité thermique de réseau. Une estimation du ZT effectif donne des valeurs allant de 4.10^{-4} à 0.12 en fonction du type des nanofils considéré. Ces valeurs sont comparables à celles des nanofils de Bi_2Te_3 reportées dans la littérature.

Dans le dernier chapitre de ce mémoire, nous avons présenté les résultats des premiers essais d'assemblage de modules thermoélectriques à base de nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ en commençant par l'optimisation de la résistance de contact. Nous avons réussi à réduire considérablement cette dernière avec une gravure de 90 s et un dépôt de 200 nm d'au. La résistance de contact équivalente est de l'ordre de $86 \mu\Omega.\text{cm}^2$. Nous avons également étudié la diffusion des différents métaux à l'interface métal / thermoélectrique. Mis à part le W qui semble diffuser sur plusieurs μm au-delà de l'interface, les trois métaux (Au, Pt, Ni) ne diffusent plus au-delà de 500 nm. Ces résultats sont encourageants en tenant compte de la forte influence de la résistance de contact et de la formation des composés intermédiaires sur le rendement des thermogénérateurs.

Ensuite les différentes configurations d'assemblages des nanofils de type n et de type p et les différents résultats correspondants ont été décrits. Deux types de substrats ont été testés : rigide et flexible. L'avantage du substrat flexible est qu'il permet de limiter les pertes d'échantillons lors des assemblages. Dans les deux configurations présentées, des faibles tensions (quelques centaines de μV) ont été obtenues, elles sont limitées par le faible gradient thermique établi entre les têtes et les pieds des nanofils. En effet les faibles épaisseurs des jambes (30 μm) empêchent le maintien d'un gradient thermique important. La contribution de l'alumine dans le transport thermique ainsi que la valeur élevée de la résistance interne sont aussi des paramètres très importants. Ils contribuent fortement à réduire la puissance fournie.

La première configuration (substrat rigide de Cu et une jonction) a permis d'avoir une puissance maximale de l'ordre de 12 nW avec une résistance interne de 4 Ω . Dans le cas de la deuxième configuration (substrat flexible et 2 jonctions), la puissance maximale n'a pas dépassé 3 nW avec une résistance interne plus élevée de 13.7 Ω . Même si ces valeurs sont très faibles, nous rappelons que ces essais ont été réalisés avant l'optimisation de la résistance de contact. En effet, nous avons estimé la puissance maximale obtenue avec la nouvelle valeur de résistance de contact, elle pourrait atteindre 56.5 μ W avec le même gradient thermique de 2.43 K, sans multiplication des jonctions ni augmentation des épaisseurs.

L'ensemble de ces observations et ces résultats sont encourageants et montrent que la porte est ouverte pour le développement de microgénérateurs thermoélectriques à base de nanofils de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ dans leurs membranes d'alumine. Pour cela, une meilleure maîtrise du procédé d'électrodéposition est indispensable pour permettre l'amélioration des propriétés thermoélectriques des nanofils. En effet, si nous arrivons à maîtriser encore plus la composition finale des nanofils ainsi que l'orientation de croissance des grains, de meilleurs résultats seront obtenus. De plus, l'obtention d'une centaine de microwatts est tout à fait envisageable en optimisant le nombre et l'épaisseur des jambes. La multiplication des jambes est facile à réaliser surtout en employant des substrats souples qui permettent plusieurs configurations d'assemblage. Quant à l'augmentation de l'épaisseur des jambes, elle est plus fastidieuse car elle est liée à l'épaisseur de la membrane d'alumine qui pour le moment ne dépasse pas 100 μm . Toutefois, en optimisant encore plus le remplissage des membranes, nous réduisons l'épaisseur à polir pour affleurer les nanofils et donc nous pouvons gagner facilement une vingtaine de microns.

PUBLICATIONS



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2016, **18**, 12332

Direct electrical transport measurement on a single thermoelectric nanowire embedded in an alumina template†

Meriam Ben Khedim,^{*abc} Laurent Cagnon,^{ab} Christophe Garagnon,^c
Valerie Serradeil^c and Daniel Bourgault^{ab}

Electrical conductivity is a key parameter to increase the performance of thermoelectric materials. However, the measurement of such performance remains complex for 1D structures, involving tedious processing. In this study, we present a non-destructive, rapid and easy approach for the characterization of electrical conductivity of Bi₂Te₃ based single nanowires. By controlling the nanowire overgrowth, each nanowire emerges in the form of a micrometric hemisphere constituting a unique contact zone for direct nanoprobng. As nanowires need no preliminary preparation and remain in their template during measurement, we avoid oxidation effects and time-consuming processing. Electrical transport results show a low nanowire resistivity for compact nanowires obtained at low overpotential. Such values are comparable to bulk materials and thin films. This method not only confirmed its reliability, but it could also be adopted for other semiconducting or metallic electrodeposited nanowires.

Received 12th February 2016,
Accepted 31st March 2016

DOI: 10.1039/c6cp00972g

www.rsc.org/pccp

1. Introduction

Intensive research and increasing interest are widely observed in the field of low-dimensional thermoelectric materials because of their possible applications in future miniaturized devices such as thermoelectric sensors or generators in the case of waste heat conversion to electricity. The efficiency of these materials is qualified by means of the figure of merit $ZT = S^2 \cdot T / \rho \cdot \lambda$ where S , ρ , λ and T are respectively, the Seebeck coefficient, electrical resistivity, thermal conductivity and the absolute temperature. Good thermoelectric materials should have high S and low ρ and λ . Therefore, numerous studies have been performed on the electrical transport properties of semiconducting quasi one-dimensional structures such as nanowires (NWs).^{1–3} Upon reducing the dimensionality,^{4–6} the microstructure size is comparable to the electronic mean free path; finite-size effects and quantum-size effects are expected to occur, which improve the figure of merit.^{7–9} In addition, low dimensionality also affects the thermal transport mechanism leading to a reduction of lattice thermal conductivity. That is why NWs are promising candidates for use as efficient thermoelectric devices for applications in

microelectronics and nanotechnology. To confirm these predicted effects, experimental measurements on single NWs of the above mentioned coefficients (S , σ , λ) are required. Numerous studies have shown sophisticated microfabricated devices to determine the thermoelectric transport coefficients of individual thermoelectric NWs^{10,11} and individual silicon NWs.^{3,12,13} In general, this kind of characterization requires the integration of NWs into specific microchips. Two common methods are widely used. NWs are either randomly dispersed on a substrate and the electrical contacts representing the first part of the measuring device are then designed around the NW using local microscopic lithography.^{14–17} Or inversely, microchips are firstly produced by the standard semiconductor batch-process fabrication and the NWs are then placed using particular equipment and techniques for handling and micro-positioning.^{18–21} Literature also exists concerning another approach employing atomic force microscopy or scanning force microscopy to assess the electrical and thermal properties of individual NWs.^{22–26} All these techniques are highly tedious and time-consuming. In addition, it seems difficult to achieve a reliable measurement to determine the intrinsic properties of NWs and to distinguish them from external effects (adsorption of a contamination layer, NW oxidation, high contact resistance, metal diffusion processes). In this study, we present a new approach for the measurement of electrical conductivity on individual NWs without any need to expose them to the above-mentioned degrading parameters.

^a CNRS, Inst. NEEL, F-38042 Grenoble, France. E-mail: meriam.ben-khedim@neel.cnrs.fr

^b Univ. Grenoble Alpes, Inst. NEEL, F-38042 Grenoble, France

^c Technology R&D, STMicroelectronics, 13106 Rousset, France

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6cp00972g

2. Nanowire synthesis

Nanoporous anodic aluminium oxide (AAO) membranes served as a template allowing the fabrication of high aspect ratio structures. A two-step anodization process was used to ensure highly ordered pore arrays.^{27,28} Template thickness and pore diameter are 60 μm and 60 nm respectively.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ for n-type and $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ for p-type NWs were fabricated using pulsed electrodeposition from aqueous solutions at room temperature. For n and p type NWs, two overpotentials were used, leading to “slow” and “fast” deposition rates (see Fig. S2, S3 and Table S1 available in the ESI†). For n-type NWs, deposition potentials varied from 0 V to -0.2 V and for p-type they varied from -0.15 V to -0.3 V. The pulsing parameters used were $t_{\text{on}} = 10$ s at deposition potential and $t_{\text{off}} = 10$ s at open circuit potential (OCP). The electrolytes used in this work have been prepared according to Bu *et al.*²⁹ and Del Frari *et al.*³⁰ studies on BiTeSe nanowires and BiSbTe thin films respectively. They have been further refined according to our obtained compositions in order to get to the closest required stoichiometry of these compounds (*i.e.* $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ for n type and $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ for p type) for their use in room temperature applications.^{4,31,32} They are composed of HClO_4 1 M solution containing 10 mM Bi_2O_3 , 10.3 mM TeO_2 and 1.1 mM SeO_2 for n-type, and for p-type 2 mM Bi_2O_3 , 12 mM TeO_2 , and 12 mM Sb_2O_3 in 0.4 M tartaric acid.

3. Direct measurement of electrical transport

For electrical conductivity measurements on as-deposited single NWs, electrodeposition has been extended until a thin overgrowth line appears on the template borders indicating first emerging NWs. Multiple morphology observations of the caps grown on the template topside have suggested that each hemispherical overgrown nucleus originates from a single NW (Fig. 1a–c). This out of template deposition process is faster than the NW growth, which explains the size of the caps (micrometers) (Fig. 1d and e). It means that each NW emerging from its pore continues its growth through a polycrystalline hemisphere (H). This effect induces a blocking growth in the neighboring pores (Fig. 1f and g) which is very interesting for our new direct electrical measurement method. To confirm these first observations, the alumina template of some samples was partially dissolved (Fig. 2a); FESEM observations confirmed our assumption. Indeed, the Hs (many hemispheres) back side (Fig. 2b) shows that each one is connected to a unique NW. Around each NW, the marks left by empty pores on the H backside are observed.

Once well-separated caps have been localized, measurements were performed using scanning electron microscopy (SEM Hitachi S-4800) equipped with a nanoprobe system (Kleindiek Nanotechnik) and a Semiconductor Parameter Analyzer (AGILENT 4156C) for measurements. Conductive tungsten tips, with a 150 nm radius of curvature, were used for all measurements on caps with a mean diameter of 5 μm and a mean height of 3 μm .

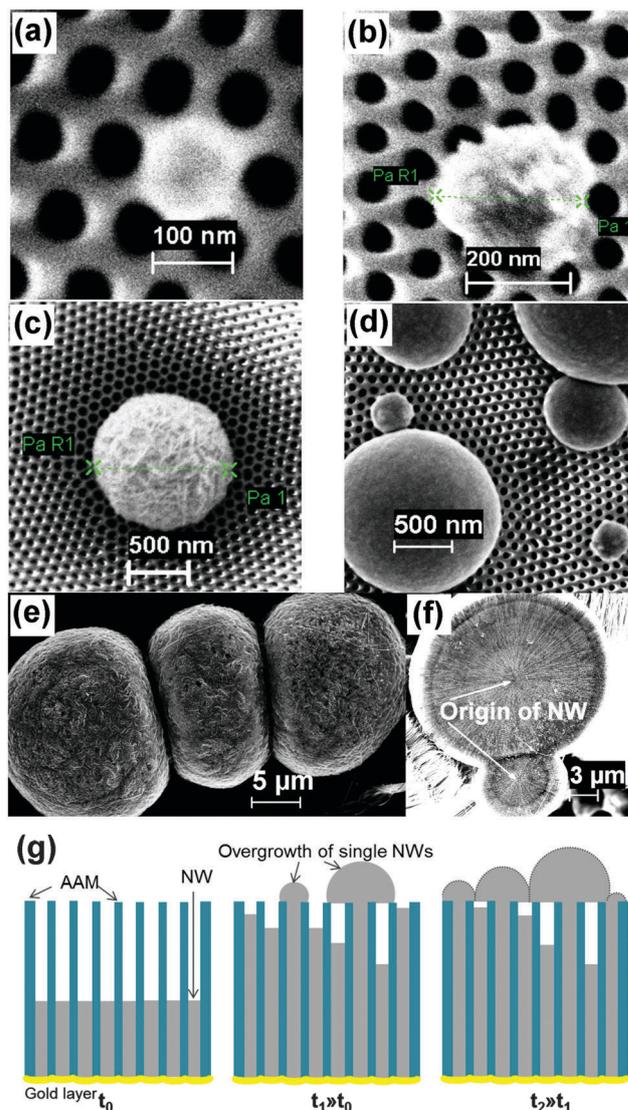


Fig. 1 FESEM images of caps grown outside the alumina template. (a) to (e) evolution of single NW overgrowth. The diameter of H increases from 60 nm initially to tens of micrometers. (f) A bottom view of two coalescent Hs. The observation was performed after AAO dissolution and NWs dispersion. Each arrow points to single NW origin. (g) Over-growth behavior of NWs grown by template assisted pulsed electrodeposition. At t_0 , pores are homogeneously filled with the material. At t_1 , (at approximately 3/4 of the pore length) some NWs emerge before others and Hs formation starts. At t_2 , NWs continue emerging and the micrometric overgrowth (Hs) plugs the partially filled pores suspending the deposition process.

To ensure contact between both NW extremities, two tips were employed (Fig. 3). Then a bias voltage (-1 to 1 V) was applied to the conducting tip while it is in contact with the H surface and the current flowing through the circuit is monitored to get I - V curves. For these measurements the alumina templates were not subjected to any etching process. According to the electrical resistivity of the alumina higher than 10^{19} Ω cm, giving a resistance of the AAO template higher than 6×10^{16} Ω , it is assumed that the current only circulates in the thermoelectric NW part.

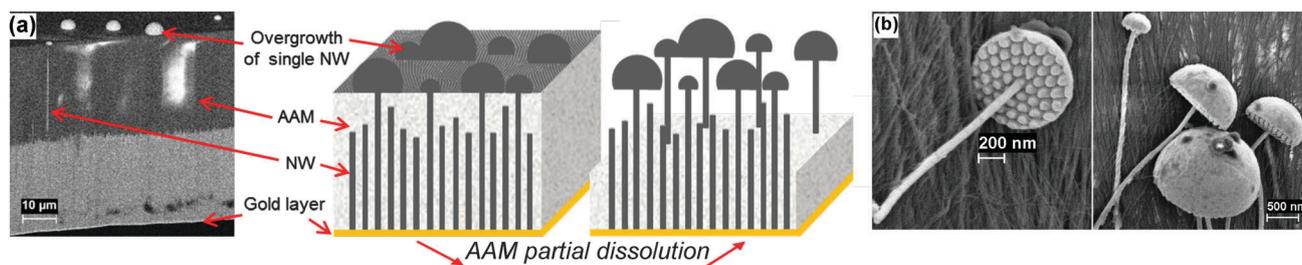


Fig. 2 FESEM images of samples before (a) and after (b) alumina partial dissolution. (a) Cross-section view of partially filled template with some visible Hs of emerging NWs. (b) After alumina dissolution, some individual NWs connected to a unique H each one, are clearly visible.

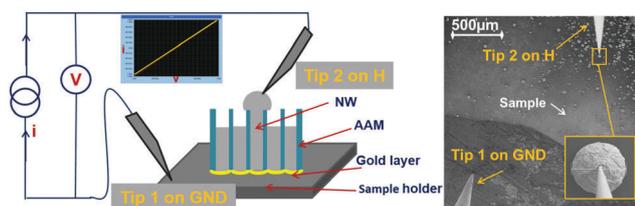


Fig. 3 (left) Graphic illustration of the experimental set-up for electrical transport measurement. As-grown NWs are deposited on the conductive substrate with tip 2 in contact with an H and tip 1 in contact with the substrate to close the electrical circuit. I/V acquisition is then performed. (right) The FESEM picture taken during measurement.

4. Results and discussion

4.1. Composition and Seebeck coefficient

Morphology, template filling ratio and chemical composition were studied by field effect scanning electron microscopy (FESEM) and energy dispersive X-ray (EDX) analysis. A transmission electron microscope (TEM) operating at 300 kV has also been used to characterize the morphology and local composition of the nanowires. For this, AAO templates have been dissolved in 2 M NaOH solution. Single and bundles of nanowires have been recovered on TEM copper grids. The analysis of FESEM has been performed by element distribution mapping over these bundles in order to get an average composition. Fig. 4 compares elements maps obtained for $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ samples deposited at -0.15 V in potentiostatic and pulse deposition regimes (Fig. 4a and b, respectively). In the case of the potentiostatic deposition mode (Fig. 4a), a color gradient from the left to the right of the bundle is visible, indicating a composition gradient along the nanowire axis. Compositions measured in box #3 (left) and box #5 (right), corresponding to top and bottom of the nanowires respectively, show an important variation (20 at% minimum) in the Te and Sb contents.

In contrast, for the pulsed deposition mode (Fig. 4b), a uniform color is observed, indicating a much more homogeneous element distribution in the nanowire bundle. If one compares the compositions measured in box #4 (left) and box #3 (right), corresponding to the top and bottom of the nanowires respectively, the variation in Te and Sb content is much less (4–5 at%). Therefore, we conclude that the pulsed deposition regime leads to nanowires with a much more homogeneous composition compared to the potentiostatic mode because it allows electrolyte regeneration during the rest time.^{33,34} Fig. 4c and d respectively show

TEM images of a bundle of nanowires and a single nanowire obtained at -0.15 V, on which EDX has been performed to compare with EDX from FESEM. The results are shown in insets and the composition is in good agreement with the one derived from EDX in the FESEM. Furthermore, the average composition obtained on a large assembly of nanowires and the local composition obtained on a single nanowire at different locations, are comparable, indicating a fairly homogeneous composition. EDX analysis for the other samples considered in this work can be found in Fig. S4 of the ESI†

Seebeck coefficients ($S = \Delta V / \Delta T$, where ΔT is the temperature gradient across the sample, and ΔV is the thermo-emf generated by ΔT) were measured on as-deposited NWs in their templates using the device described elsewhere.³⁵ To ensure contact between both NW extremities, electrodeposition has been extended until a continuous layer is formed on top of the template (*cf.* Fig. S5 in the ESI†).

Table 1 shows the compositions and the respective Seebeck coefficients of as-deposited NW arrays at room temperature. The low Seebeck value, in comparison with bulk and films,^{31,36} is due to a high carrier density induced by the strong deficit in bismuth which leads to the creation of antisite Te_{Bi} electron donor defects.³⁷ A similar effect is observed for p-type NWs. Moderate Seebeck values are obtained because of an excess in charge carrier concentration induced by the large density of antisite defects currently obtained in Bi–Sb–Te systems. For these materials, it is very difficult to correlate the Seebeck coefficient value to the composition, especially for polycrystalline nanowires, since this would require the measurement of carrier concentration, which is not an easy task.

4.2. Electrical transport

Fig. 5 presents the I - V characteristics of individual NWs deposited at 0 V and -0.2 V for n-type materials and at -0.15 V and -0.3 V for p-type materials. Linear curves indicate ohmic behavior at room temperature.

The measured resistance and calculated resistivity of different NWs are shown in Table 2 and bulk values are given for comparison. We measured the total resistance (R_{tot}) which is the sum of nanowire resistance (R_{NW}) and the hemisphere one (R_{H}). We derived a simple model in which the hemisphere is discretized in circular slabs allowing us to estimate a resistance ratio $R_{\text{NW}}/R_{\text{H}}$ value of 160 with the assumption that the nanowire

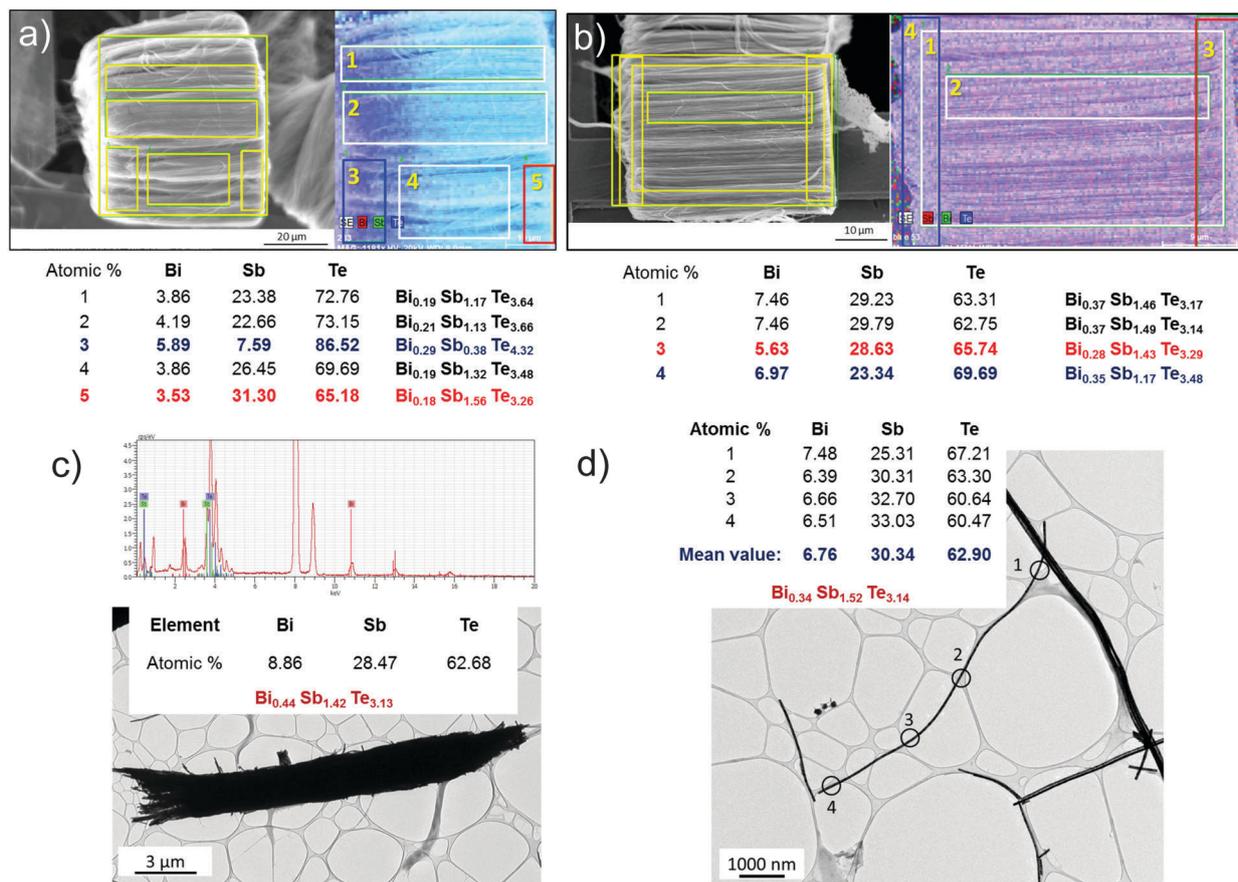


Fig. 4 (a) FESEM image and elements map analysis on a Bi_{2-x}Sb_xTe₃ nanowire bundle obtained at -0.15 V in the potentiostatic mode. (b) FESEM image and element map analysis on a nanowire bundle obtained at -0.15 V in the pulsed potential mode. (c) TEM image of a nanowire bundle at -0.15 V and the corresponding EDX analysis. (d) TEM image of a single nanowire and EDX analysis obtained on the marked locations.

Table 1 Chemical composition and Seebeck coefficient of as-deposited n-type and p-type NWs for different deposition potentials compared to bulk values

Samples	Deposition potentials (V)	Chemical compositions	Seebeck coefficients (μV K ⁻¹)	Seebeck coefficients for bulk ^{31,36} (μV K ⁻¹)
n-Type	0	Bi _{1.55} Te _{2.9} Se _{0.55}	-36	-208
Bi _{2-x} Te _{3-x} Se _x	-0.2	Bi _{1.45} Te _{2.85} Se _{0.7}	-78	
p-Type	-0.15	Bi _{0.4} Sb _{1.43} Te _{3.17}	+105	+210
Bi _{2-x} Sb _x Te ₃	-0.3	Bi _{0.6} Sb _{1.85} Te _{2.55}	+108	

and the hemisphere have the same resistivity. This means that single H resistance is negligible when compared to single NW resistance. In addition, as it is a 2-probe method, contact resistances were not subtracted. Therefore, whatever the value of the contact resistance may be, what we measure is the higher estimate for nanowire resistivity, which means that the real resistivity of the nanowire can only be lower. Besides this, it is expected that the native oxide layer won't influence the measurement since its thickness should be in the range of a few nanometers and the contacting tip generally induces an indentation process and is supposed to break through the oxide layer.³⁸

Bi₂Te_{3-x}Se_x NWs deposited at a low deposition rate (0 V) are compact and smooth with better crystallization (large grains) (*cf.* Fig. S6 in the ESI†). This type of morphology exhibits low electrical resistivity ($\rho \sim 1.2$ mΩ cm) comparable to the values obtained in bulk materials ($\rho \sim 1.0$ mΩ cm).^{31,36} Higher electrical resistivity is observed for NWs deposited at a higher deposition rate (-0.2 V) with a dendritic aspect and smaller grain size. The same trend is observed for Bi_{2-x}Sb_xTe₃ NWs. NWs deposited at -0.15 V are more compact and cylindrical and less resistive than fairly dendritic NWs deposited at -0.3 V. The non-ohmic edges of some curves are caused by the thermal effect ($\rho \cdot j^2$) during current injection.

The correlation between morphology and electrical conductivity is complicated. However it is easy to understand that the electrical conductivity is improved as the grain size increases, because the mobility is enhanced by reducing the carrier scattering on the grain boundaries as the grains grow.³⁶ This explains how the reduction in the cross-section surface leads to the increase in NW resistivity (from well-defined homogeneous cylinders (0 V and -0.15 V) to NWs with vacancies due to a dendritic crystal growth (-0.2 V and -0.3 V)). In addition, bismuth telluride is known to have anisotropic electrical conductivity which depends on the alloy composition. Any deviation in crystallite

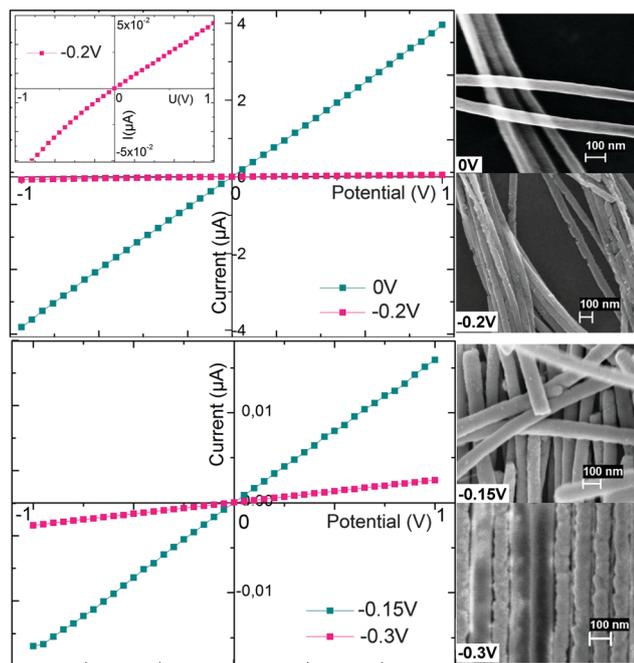


Fig. 5 (left) I - V characteristics of the as-grown individual NWs embedded in the alumina template, carried out with *in situ* measurement. In the inset, a magnification of the I - V curve for the n-type NW elaborated at -0.2 V is shown. (right) FESEM pictures showing the morphology of different NWs after alumina template etching: (top) n-type BiTeSe NWs. (bottom) p-type BiSbTe NWs.

Table 2 Measured resistances and calculated resistivities of n-type and p-type samples deposited at different deposition potentials compared to bulk values

	Bi ₂ Te _{3-x} Se _x		Bi _{2-x} Sb _x Te ₃	
Deposition potentials (V)	0	-0.2	-0.15	-0.3
R_{tot}^a (K Ω)	260	1.8×10^4	6×10^4	4×10^5
ρ_{NW}^b (m Ω cm)	1.2	84.7	3×10^2	1.9×10^3
$\rho_{\text{BULK}}^{31,36}$ (m Ω cm)	1.4		1.0	

a $R_{\text{tot}} = R_{\text{NW}}$ as $R_{\text{NW}}/R_{\text{H}} \approx 160$. b $\rho_{\text{NW}} = R_{\text{NW}} \cdot S_{\text{NW}}/L_{\text{NW}}$.

orientation from the expected crystal and any improper doping (anti-site) could strongly influence the material properties.^{39,40} Especially in the case of polycrystalline dendritic NWs, the large number of grain boundaries and crystalline structure defects should play a major role in the increase of electrical resistivity^{41,42} (*cf.* Fig. S6 in the ESI[†]). As contact resistance is not subtracted, the final intrinsic value of an individual NW electrical resistivity should be lower.

Tests on n coalesced Hs ($n = 10$ and 5) were also carried out on the p-type sample deposited at -0.3 V (Fig. 6). Table 3 shows the results when assessing many coalesced Hs simultaneously in order to verify the trend between the Hs number and the NW number. It was proven that $R_n \approx R_{\text{NW}}/n$ considering the NWs electrically in parallel. These results establish another demonstration of the adopted technique efficiency and reliability. It proves also that only one NW is connected to each H. It should be noticed that the differences obtained in Tables 2 and 3 for the NWs elaborated at -0.3 V are due to two samples elaborated under the same conditions but leading to small differences in composition.

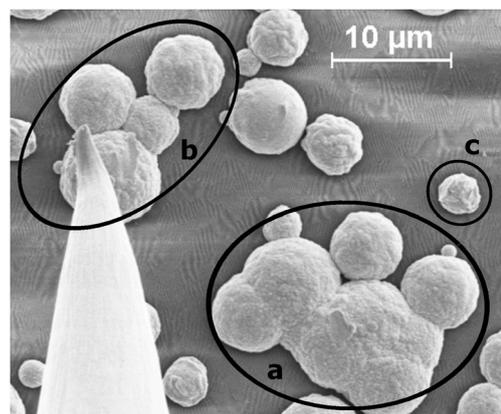


Fig. 6 FESEM images of many coalescent Hs during measurement. (a) 10 Hs; (b) 5 Hs; (c) unique H.

Table 3 Resistances and calculated resistivities obtained for n coalesced H deposited at -0.3 V

Number of Hs	R_n^a (K Ω)	R_{NW}^b (K Ω)	ρ_{NW}^c (m Ω cm)
$n = 10$	1.4×10^5	1.4×10^6	66×10^2
$n = 5$	3.8×10^5	1.9×10^6	89×10^2
$n = 1$	1.8×10^6	1.8×10^6	85×10^2

a R_n measured resistance of n contacted Hs. b $R_{\text{NW}} = n \cdot R_n$. c $\rho_{\text{NW}} = n \cdot R_n \cdot S_{\text{NW}}/L_{\text{NW}}$ single NW resistivity.

Furthermore, as NWs are usually grown in a matrix, their extraction and posterior exposure to the atmosphere for measurement may induce surface modifications such as oxidation. This can degrade the transport properties and affect the accuracy of the properties measured. However, the ability of the proposed method to withstand the oxidation of NWs was proven. NWs are still tightly sealed with alumina, resulting in a high resistance to oxidation and avoiding deterioration effects due to atmospheric environment exposition in other methods.^{16,26,43} This asset is critical to achieve reliable electrical measurements since Bi₂Te₃ NWs are extremely vulnerable to oxidation. It was previously shown that the resistance of an individual Bi_{2-x}Sb_xTe₃ NW elaborated at -0.15 V increases almost linearly with time when exposed to the atmospheric environment during the measurement,⁴⁴ up to a factor of 7 between the first day and the 5th day of measurement, for samples stored under vacuum after measurement. This could explain why, in the literature, intrinsic electrical resistivity of bismuth telluride based NWs is not well known. It can vary from 5×10^7 m Ω cm to 0.45 m Ω cm for the same individual Bi₂Te₃ NWs.^{14,21} For ternary compounds, values of 1 m Ω cm for Bi_{0.75}Sb_{1.45}Te_{2.8} NWs and 0.77 m Ω cm for Bi_{1.9}Te_{2.75}Se_{0.35} NWs have been reported for NWs with a diameter of 200 nm.³⁶ This divergence could be attributed to the non-optimized measuring process and fast oxidation of NWs at ambient temperature in air.

5. Conclusions

We have introduced new electrical transport assessments on Bi₂Te₃ based NWs sealed into their alumina templates. The proposed technique has proved to be an effective and reliable method.

The probing of the electrical properties of NWs without template elimination ensures high resistance to oxidation and therefore intrinsic values and reproducible outputs. For compact and smooth $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ NWs, single NW resistivity is comparable to the bulk resistivity. Using this proposed method, upcoming measurements of resistances vs. time will highlight the sample resistance to oxidation when using this *in situ* technique. In addition, ongoing studies of thermal conductivity will allow the assessment of the *ZT* factor.

Acknowledgements

This work was financially supported by the CIFRE process provided by the ANRT which is gratefully acknowledged.

References

- 1 M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, R. Saitof, G. Samsonidze and G. Dresselhaus, *Mater. Sci. Eng., C*, 2003, **23**, 129.
- 2 T. W. Cornelius, M. E. Toimil-Molares, R. Neumann and S. Karim, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 114307.
- 3 A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar and P. Yang, *Nature*, 2008, **451**, 163.
- 4 M. S. Dresselhaus and J. P. Heremans, in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, ed. D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006, p. 39.
- 5 Y. M. Lin, X. Sun and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **62**, 4610.
- 6 J. Zou and A. Balandin, *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**, 2932.
- 7 K. Fuchs, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1937, **34**, 100.
- 8 E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.*, 1952, **50**, 499.
- 9 A. F. Mayadas and M. Shatzkes, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1970, **1**, 1382.
- 10 L. Shi, D. Li, C. Yu, W. Jang, D. Kim, Z. Yao, P. Kim and A. Majumdar, *J. Heat Transfer*, 2003, **125**, 881.
- 11 A. Boukai, K. Xu and J. R. Heath, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 864.
- 12 A. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. K. Yu, W. A. Goddard III and J. R. Heath, *Nature*, 2008, **451**, 168.
- 13 D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 2934.
- 14 C. L. Chen, Y. Y. Chen, S. J. Lin, J. C. Ho, P. C. Lee, C. D. Chen and S. R. Harutyunyan, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 3385.
- 15 S. Li, N. Wang, H. Zhao and L. Du, *Mater. Lett.*, 2014, **126**, 217.
- 16 M. E. Toimil Molares, M. E. Höhberger, C. Schaefflein, R. H. Blick, R. Neumann and C. Trautmann, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 2139.
- 17 P. Nukala, G. Sapkota, P. Gali and U. Philipose, *J. Cryst. Growth*, 2012, **353**, 140.
- 18 F. Voelklein, M. C. Schmitt, T. W. Cornelius, O. Picht, S. Müller and R. Neumann, *J. Electron. Mater.*, 2009, **38**, 1109.
- 19 F. Voelklein, H. Reith, T. W. Cornelius, M. Rauber and R. Neumann, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 325706.
- 20 F. Voelklein, H. Reith, M. C. Schmitt, M. Huth, M. Rauber and R. Neumann, *J. Electron. Mater.*, 2010, **39**, 1950.
- 21 A. Mavrokefalos, M. T. Pettes, S. Saha, F. Zhou and L. Shi, in *Proceedings ICT'06. 25th International Conference on Thermoelectrics*, IEEE, Vienna, 2006, pp. 234–237.
- 22 A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E. H. Anderson, A. Zettl and P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 6082.
- 23 J. Zou, C. Jin, J. H. Seol, X. Li and L. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 133109.
- 24 D. Erts, B. Polyakov, B. Daly, M. A. Morris, S. Ellingboe, J. Boland and J. D. Holmes, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 820.
- 25 P. J. de Pablo, C. Gomez-Navarro, M. T. Martinez, A. M. Benito, W. K. Maser, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A. M. Baro, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 1462.
- 26 M. Munoz Rojo, O. Caballero Calero, A. F. Lopeandia, J. Rodriguez-Viejob and M. Martin-Gonzalez, *Nanoscale*, 2013, **5**, 11526.
- 27 H. Masuda, K. Nishio and N. Baba, *Thin Solid Films*, 1993, **223**, 1.
- 28 H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, 1995, **268**, 1466.
- 29 L. Bu, W. Wang and H. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, 3360.
- 30 D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger and J. M. Lecuire, *Thin Solid Films*, 2005, **483**, 44.
- 31 G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid, *Materials Science*, Springer series, Springer-Verlag, Berlin, 2001, vol. 45, pp. 122–130.
- 32 H. J. Goldsmid, *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**, 2198.
- 33 L. Li, Y. Yang, X. Huang, G. Li and L. Zhang, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 1706–1712.
- 34 N. Peranio, E. Leister, W. Töllner, O. Eibl and K. Nielsch, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 151–156.
- 35 J. Klammer, J. Bachmann, W. Töllner, D. Bourgault, L. Cagnon, U. Gösele and K. Nielsch, *Phys. Status Solidi B*, 2010, **247**(6), 1384.
- 36 S. Bäfler, T. Böhnert, J. Gooth, C. Schumacher, E. Pippel and K. Nielsch, *Nanotechnology*, 2013, **24**, 495402.
- 37 C. N. Liao and T. H. She, Preparation of bismuth telluride thin films through interfacial reaction, *Thin Solid Films*, 2007, **515**, 8059.
- 38 H. Bando, K. Koizumi, Y. Oikawa, K. Daikohara, V. A. Kulbchinskii and H. Ozaki, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, **12**, 5607–5616.
- 39 L. D. Ivanova, Y. V. Granatkina, H. Sussmann and E. Muller, *Inorg. Mater.*, 1993, **29**, 969.
- 40 L. D. Ivanova, Y. V. Granatkina, N. V. Polikarpova and I. Smirnova, *Inorg. Mater.*, 1997, **33**, 558.
- 41 G. R. Miller and C. Y. Li, *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, **26**, 173.
- 42 G. Kavei and M. A. Karami, *Bull. Mater. Sci.*, 2006, **29**, 659.
- 43 S. B. Cronin, Y. M. Lin, T. Koga, J. Y. Ying and M. S. Dresselhaus, in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, ed. S. T. Pantelides, M. A. Reed, J. Murday and A. Aviram, Molecular Electronics, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, 2000, vol. 582, pp. H10.4.1–H10.4.6.
- 44 M. Ben Khedim, L. Cagnon, V. Serradeil, T. Fournier and D. Bourgault, *Materials Today, Proc. 2, 12th European Conference on Thermoelectrics*, Madrid, 2014, Elsevier, 2015, pp. 602–609.

12th European Conference on Thermoelectrics

Thermoelectric nanowires based on bismuth telluride

M. Ben Khedim^{a,b,c*}, L. Cagnon^{a,b}, V. Serradeil^c, T. Fournier^{a,b}, D. Bourgault^{a,b}

^aUniv. Grenoble Alpes, Institut NEEL, F-38042 Grenoble, France

^bCNRS, Institut NEEL, F-38042 Grenoble, France

^cTechnology R&D, STMicroelectronics, 13106 Rousset, France

Abstract

Bismuth antimony telluride ($\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$) and bismuth tellurium selenide ($\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$) nanowires, with a 60 nm diameter, have been potentiostatically electrodeposited from perchloric baths using anodic alumina membrane. For n-type nanowires, gradual selenium concentration studies have established which one gives the closest stoichiometry to $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. Seebeck coefficients reached $-70\mu\text{V/K}$ after annealing. For p-type nanowires, some samples show Seebeck coefficients higher than $+160\mu\text{V/K}$. Nanowires morphology and stoichiometry were investigated by SEM and EDX, while structure and phases were determined by XRD. First electrical conductivity measurements exhibit a high resistivity for p-type nanowires. The problem of contact resistance between nanowires and metals is revealed through the resistance measurement of single and assembled nanowires. This work reveals the strong dependence of nanowires chemical composition and morphology on deposition potential. For the low deposition over-potential, the deposition rate is fairly slow and nanowires are highly oriented with a compact cylindrical aspect; whereas for higher deposition over-potentials, fast growth rate leads to dendritic polycrystalline structures.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and peer-review under responsibility of Conference Committee members of the 12th European Conference on Thermoelectrics.

Keywords: electrodeposition, alumina template, nanowires arrays, crystalline structure, thermoelectric properties, annealing.

1. Introduction

Both growing pollutant energies problems and advances in ecological technologies are leading to an increased interest in thermoelectricity as it appears as an alternative source of energy for different applications in waste heat recovery. This phenomenon deals with conversion of heat to electricity and inversely. Its efficiency is evaluated by means of the figure of merit $ZT=S.T/\rho.\lambda$; where S , ρ , T and λ are Seebeck coefficient, electrical resistivity, absolute temperature and thermal conductivity, respectively. Good thermoelectric materials should have high S and low ρ and

λ . The one-dimensional structure was chosen in order to improve the figure of merit through quantum and finite size effects [1, 3]. A reduction of the lattice thermal conductivity is expected in such material structure.

Different thermoelectric nanostructures have been synthesized using various methods. Multi-layers and superlattices have been obtained by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [4] or molecular beam epitaxy (MBE) [5]. Nanostructured bulk have been made by hot pressing [6] and spark-plasma sintering (SPS) [7], and for these processes, nanoparticles had been obtained by hydrothermal synthesis [6] or ball-milling [7]. Nanowires (NWs) have been synthesized with template-assisted growth in alumina or polycarbonate templates [8-9] via chemical vapor deposition (CVD) [10] or electrochemical deposition [11] and also by vapor-liquid-solid (VLS) process [12]. Nevertheless, electrochemical synthesis is considered as the best alternative to vacuum based methods due to its simplicity, rapidity, and low cost. In addition, compounds composition can be controlled by adjusting the initial electrolytes concentration [13] and by varying between continuous and pulsed potential deposition, which improve the morphology and composition according to recent studies [14-17]. The template material is a nanoporous anodic alumina membrane (AAM) allowing high aspect ratio structures [19-20]. Bi_2Te_3 , as the most efficient thermoelectric materials at room temperature, has been doped with antimony and selenium in order to enhance its efficiency. Several groups focused on binary alloys (Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 ...) [15-18] when others focused on ternary alloys ($\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$), but they reported essentially the structural, morphological and composition properties [14, 21, 22]. Meanwhile only few groups investigated their thermoelectrical properties [23, 24].

In this study, fabrication and characterization of self-organized thermoelectric nanowire (NW) arrays, with high efficiency based on ternary compounds of bismuth telluride, are reported. Constant (n-type material) and pulsed (p-type material) electrodeposition were conducted in order to improve NWs quality. Deposition potential dependence and transport properties (electrical conductivity, Seebeck coefficient) were investigated on NW arrays and single NWs in order to study 1D structure effect on ternary compounds efficiency.

2. Experimental details

The AAM serving as templates are prepared via two step anodization process [19, 20] at 40V in oxalic acid electrolyte at 15°C, which ensures highly ordered pores arrays. Templates thickness and pore diameter are 60 μm and 60 nm respectively. To use the template as a working electrode for the electrodeposition process, a metallization is performed on the back side of the membrane by sputtering. It consists in 10 nm Ti buffer layer followed by a 200 nm thick Au layer. Electrodeposition is carried out in a conventional three electrodes cell with a saturated calomel electrode (SCE) as a reference, a platinum mesh as a counter electrode and the metallized template as the working electrode. All the potentials are quoted versus SCE. NW arrays were deposited by continuous and pulsed electrodeposition from aqueous solution at room temperature with variation of E_{OFF} (rest potential), t_{ON} (pulse time) and t_{OFF} (rest time) in order to improve NWs composition and morphology.

Electrolytes were prepared in HClO_4 1M solution by dissolving, for n-type 10 mM Bi_2O_3 , 10.3 mM TeO_2 and (1, 1.2, 1.4 mM) SeO_2 [25], and for p-type 2.5 mM Bi_2O_3 , 10 mM TeO_2 , and 7.5 mM Sb_2O_3 in 0.1 M tartaric acid [14]. These concentrations were established according to the required stoichiometry: $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$.

Preliminary experiments were performed using cyclic voltammetry (CV) coupled to an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) in order to determine the deposition potential range in the above mentioned electrolytes.

For all samples, NWs crystalline structure was investigated by X-rays diffraction (XRD; Siemens D5000) in reflection mode, using the Co $K\alpha$ radiation. Morphology, template filling ratio and chemical composition were studied by scanning electron microscopy (SEM; Zeiss Ultra+) equipped with energy dispersive X-ray analysis (EDX; BRUKER). For chemical composition analysis on single NWs, the AAM template was dissolved in 2 M NaOH aqueous solution, and then NWs were dispersed on a TEM Cu grid with an amorphous carbon membrane. The influence of an annealing process was also investigated. Annealing was conducted under Ar/H_2 atmosphere on n-type NWs with the NW arrays placed between two alumina plates.

The Seebeck coefficients ($S = \Delta V/\Delta T$, where ΔT is the temperature gradient across the sample, and ΔV is the thermo-emf generated by ΔT) were measured on NWs in their templates using the device described elsewhere [26].

To establish a contact between both ends of the NWs, electrodeposition has been extended until a continuous layer is formed on the top of the template. For sample resistance measurements with the two-probes method, gold

layers were deposited on the top surface of AAM, after the over-grown deposit polishing, to ensure electric contact. Compound behavior (metallic or semiconducting) was thereby determined by studying the temperature dependence of samples resistance using the physical property measurement system (PPMS).

Electrical resistivity of single NWs was measured at room temperature using the four-probes method previously described [27, 28] to obtain the electrical resistivity of NWs. After Laser lithography, thermal evaporation techniques were used to fabricate four aluminum electrodes (200 nm thickness) onto 60 nm diameter NWs.

3. Results and discussion

3.1. N-type ($Bi_2Te_{3-x}Se_x$) structure and morphology

Three dopant (Se) concentrations were investigated: 1.4, 1.2 and 1 mM in order to obtain a stoichiometry close to $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$.

Table 1 shows the influence of Se concentration on the chemical composition of NWs deposited at 0V with continuous deposition potential. In fact, initial compound concentration and atomic percentage of deposited elements are obviously linked. The same proportionality is observed in all chemical analysis.

In addition, a composition inhomogeneity along the NWs has been noticed for all samples. Across the entire length of the NWs, a Bi concentration decrease is coupled to a Se concentration increase.

Table 1. Chemical composition of as-deposited n-type nanowires at 0V with different selenium concentrations.

Expected Atomic %	Observed atomic %					
	[Se]=1mM		[Se]=1.2mM		[Se]=1.4mM	
	NW feet	NW heads	NW feet	NW heads	NW feet	NW heads
Te : 54%	65.2	59.4	60.6	57.8	52.8	54.7
Bi : 40%	24	35	25.5	34.5	32.7	34.5
Se: 6%	10.8	5.6	13.9	7.7	14.5	10.8

XRD patterns (figure 1.a) exhibit diffraction peaks corresponding to rhombohedral structure (R-3m), confirming the single-phase purity (comparison with the standard peaks). For the low deposition rate (0V), all polycrystalline NW arrays are highly oriented along [110] direction indicating strong texturing with large grain size and a compact cylindrical aspect (figure 1.b). For faster deposition rates (very negative deposition potentials such as -0.5V), the obtained NWs display a nanocrystallized structure with smaller grain size and a dendritic aspect (figure 1.b). Grain size was calculated using the Debye-Scherrer formula:

$D = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta$ where k is a constant of 0.89, λ the radiation wavelength (Co K α , $\lambda=1.78897\text{\AA}$), β is the full width at half maximum and θ the Bragg angle [29]. The additional peak near $2\theta=90^\circ$ is specific to bismuth and tellurium oxides.

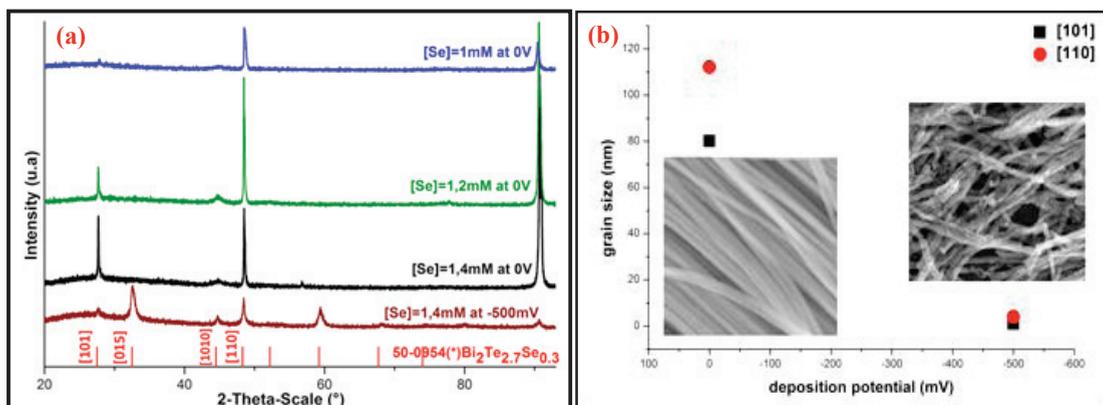


Figure 1. (a) X-ray diffraction patterns of as-deposited n-type nanowires arrays showing the Se concentration and the deposition potential effects.

In red the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ standard pattern (JCPDS 50-0954);

(b) Grain size and morphology of n-type nanowires ([Se]=1.4mM) deposited at 0V and -0.5V

3.2. N-type ($\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$) thermoelectric properties

The Seebeck coefficients of the as-deposited and annealed n-type samples were measured. As-deposited NWs with different Se concentrations exhibit almost the same Seebeck coefficient of about $-45\mu\text{V/K}$. This value is low compared to Seebeck coefficient obtained in bulk or BiTeSe thin films [30, 31].

These middling values could be assigned to the composition inhomogeneity observed along the NWs that is likely to induce carrier concentration and lattice site occupancy fluctuations, considering the structure and crystal defects. After annealing at temperatures varying from 523 to 673 K, these values were enhanced up to $-75\mu\text{V/K}$ for NWs with 1mM Se concentration as shown in figure 2. This value should be taken with caution because tellurium evaporation occurs beyond 573K.

According to previous results based on the desired Se content of the deposited NWs (table.1) and the measured Seebeck coefficients, low Se concentrations seem more appropriate in future studies on n-type NWs. Figure 2 also indicates that the annealing temperature should not exceed 623K, to ensure the structure and crystal defects mitigation. Beyond this temperature, important degradation of the samples occurs.

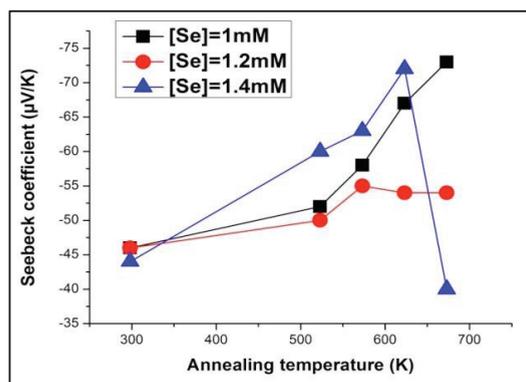


Figure 2. Seebeck coefficients, of n-type nanowires deposited at 0V, as a function of annealing temperature

3.3. P-type ($\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_3$) structure and morphology

P-type NWs were deposited at different potentials, ranging from -0.1V to -0.6V. The pulsed electrodeposition regime was applied in order to reduce the composition variation along the NWs axis and to improve the growth rate and NW arrays density. The reduction potential was applied for 10s, followed by 10s of the “rest” potential. “Rest” potentials of +0.05V ($E_{\text{ON}} = -0.1\text{V}, -0.2\text{V}, -0.3\text{V}$) and 0V ($E_{\text{ON}} = -0.4\text{V}, -0.5\text{V}, -0.6\text{V}$) were selected such that no appreciable current flow is observed.

XRD patterns (figure 3.a) indicate that all the samples are polycrystalline and the visible diffraction peaks are in agreement with the standard pattern. All the NW arrays have almost preferred orientations along [1010] and [110] directions, indicating strong NWs texturing. Figure 3.b shows the morphology of as-prepared NWs, which is comparable to what has previously been observed for the n-type. The growth rate is faster for the more negative potentials [-0.4V, -0.6V] leading to NWs with a dendritic aspect whereas for the less negative potentials [-0.1V, -0.3V], slow growth rate leads to compact and smooth NWs. It was expected to have the same potential dependence as the n-type but finally no clear link could be established between morphological observations and XRD patterns. The chemical composition analyses of as-deposited NWs (figure 3.c) show that the closest stoichiometry to the expected one ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$) occurs in the potential range of [-0.15V, -0.3V]. For other deposition potential, a tellurium excess is observed, coupled to deficit in Sb and Bi.

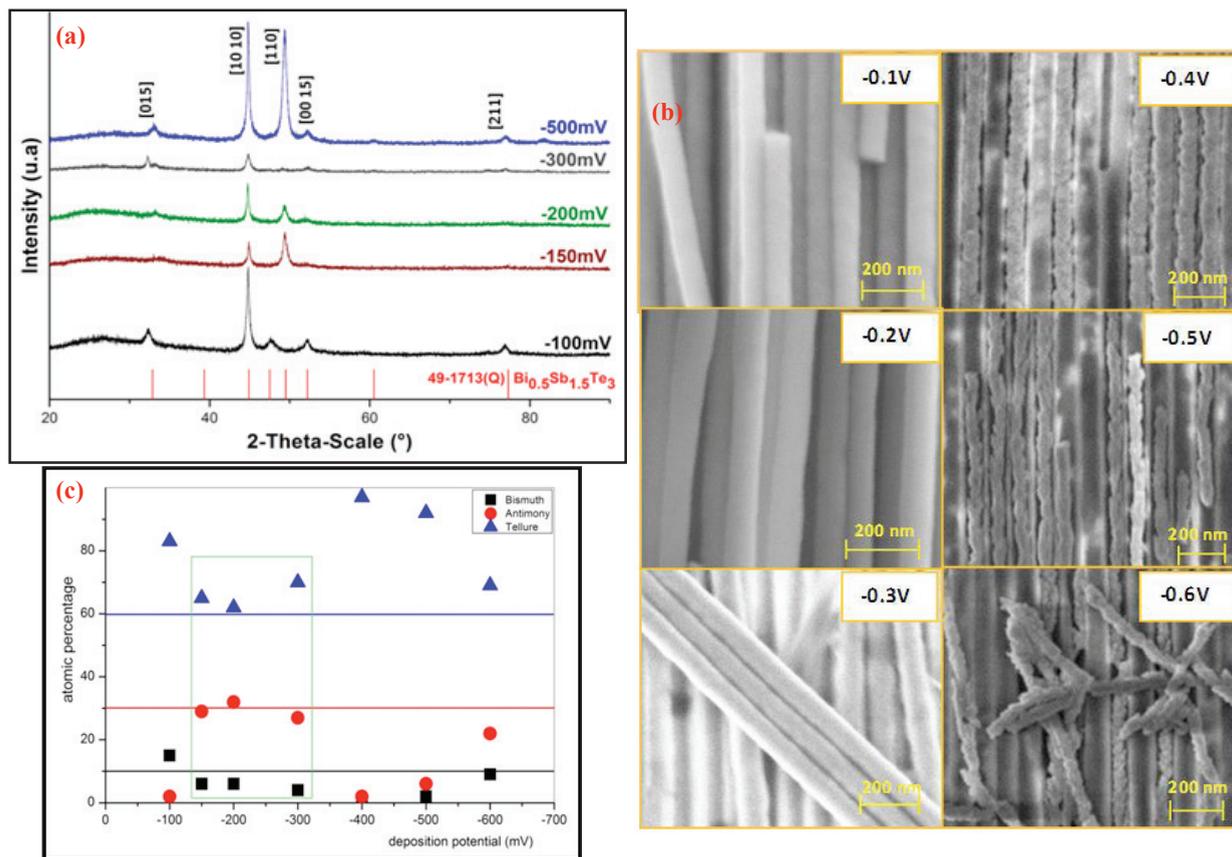


Figure 3. (a) X-ray diffraction patterns of as-deposited p-type nanowires arrays (-0.1 to -0.6 V). In red the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ standard pattern (JCPDS 49-1713); (b) Morphology of as-deposited p-type nanowires arrays (-0.1 to -0.6 V); (c) Chemical composition of p-type nanowire arrays as a function of deposition potentials;

3.4. P-type ($\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_3$) thermoelectric properties

The Seebeck coefficients of as-deposited samples were measured as a function of the deposition potential (figure 4). Results show a trend between increasing positive Seebeck coefficients and decreasing deposition potentials. Different stoichiometries of the as-deposited NWs are also shown in figure 4.

Best values have been obtained for very negative potentials, and Seebeck coefficient has reached $+185\mu\text{V/K}$ for -0.5V . However, composition analysis, of the NWs deposited at -0.4V and -0.5V , has revealed a tellurium excess, which explains these high values. Nevertheless, the Seebeck coefficient of $+165\mu\text{V/K}$ for NWs deposited at -0.3V is an interesting result as the NWs chemical composition is close to the target one (figure 3.c).

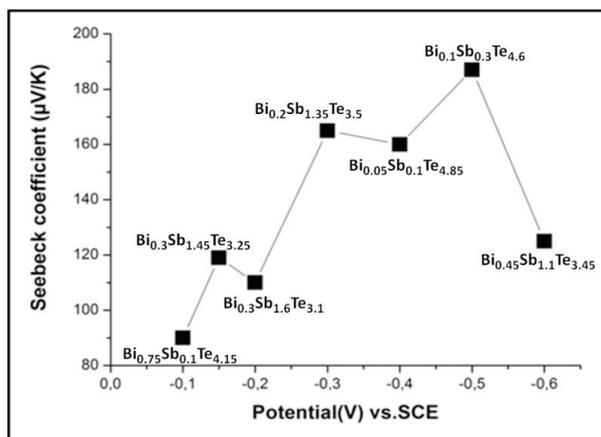


Figure 4. Seebeck coefficients and stoichiometries of p-type nanowires as a function of deposition potential

Figure 5 shows the temperature dependence of the electrical resistivity for p-type NW arrays deposited at -150mV in pulsed deposition regime. Both as-deposited and annealed samples were studied in their template. The resistivity estimated from the as-deposited NWs connected in the surface area is about $55.2\ \Omega\cdot\text{cm}$ at 300K and $53.7\ \text{K}\Omega\cdot\text{cm}$ at 2K . It should be noticed that these values are overestimated due to the contact resistance which is not optimized in this measurement.

After annealing, the resistivity decreases to $295\ \Omega\cdot\text{cm}$ at 2K and reaches $111.85\ \Omega\cdot\text{cm}$ at 300K . The semiconducting behaviour is then less pronounced and approaching a metallic behaviour. This change in temperature resistivity behaviour can be explained by a different degree of crystallization and the reduction of the antisite defects induced by annealing.

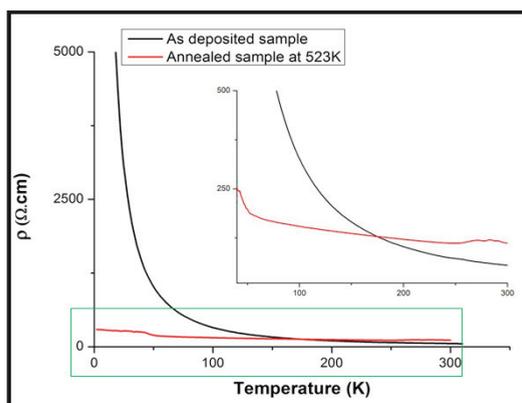


Figure 5. The temperature dependence (p-type NW arrays deposited at -150mV) electrical resistivity

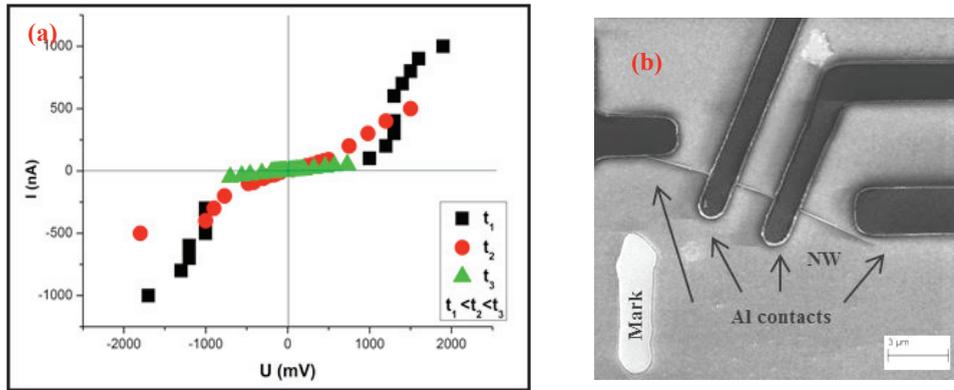


Figure 6. (a) I-V curve of single p-type nanowire after aging for different times; (b) SEM image of four-probe setup.

The curve slopes (figure 6.a) give the measured resistance at room temperature of a single $12\mu\text{m}$ long NW deposited at -150mV . Unfortunately, during the process (lithography, metal deposition, lift off ...), only two of the four probes were properly contacted. Therefore, measurement was conducted by the two probes method (figure 6.b).

From resistance values, single NW electrical resistivity was calculated. First measurements exhibit an electrical resistivity ρ of $50\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ($t_1=1^{\text{st}}$ day after lift-off), then $150\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ($t_2=3^{\text{rd}}$ day) and finally $350\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ($t_3=5^{\text{th}}$ day). The increasing values at each new measurement could be explained by the fast oxidation of the NW in contact with air and its deterioration under current flow. The contact resistance is again not optimized and not subtracted from the resistance measurement. This could also explain these high values in comparison with the bulk value $\rho \sim 1\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ [32]. In addition, the non-linear 2-points I-V response of these contacts is understood on the basis of a tunneling model due to the surface oxidation of the NW which enhances the contact resistance and induces a non ohmic behavior. This point confirms the importance of the surface preparation of the area to be contacted [33].

Moreover, the high resistivity of as-deposited NW arrays ($55.2\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$) in comparison to the single NW resistivity ($50\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) at 300K could be attributed to many factors. The measurement processes are quite different which could have induced a higher contact resistance for the measured NW arrays. This is explained by the inhomogeneity of the template filling and also by some of the contacted NWs possibly broken upon thermal cycling.

4. Conclusion

P-type and n-type NW arrays have been successfully fabricated from aqueous solution by continuous and pulsed electrodeposition. Both compact and dendritic NWs were obtained depending on the deposition potentials.

Regarding BiTeSe NWs, a composition inhomogeneity along the NWs axis could explain the low Seebeck coefficients. In the case of BiSbTe NWs, chemical compositions close to the target stoichiometry were obtained and the NW arrays exhibit an appreciable Seebeck coefficient of $+165\mu\text{V/K}$ for a deposition potential of -300mV . The measured electrical resistivity on assembled NWs and on single NW, show that the values are overestimated due to the non-subtracted contact resistance largely induced by a fast oxidation of NWs exposed to air.

Acknowledgements

Authors thank the “pôle capteurs” from the Néel Institute for their help in the deposition contacts process.

References

- [1] L.D. Hicks, T.C. Harman, M.S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3230.
- [2] Y.M. Lin, X. Sun, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 4610.
- [3] M.S. Dresselhaus, J.P. Heremans. *Handbook: Macro to Nano*, D. M. Rowe, CRC Press. Boca Raton, FL. (2006) 39.
- [4] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, N. El-Masry. *J. Cryst. Growth.* 170 (1997) 817
- [5] H. Beyer, J. Nurnus, H. Böttner, A. Lambrecht, E. Wagner, G. Bauer. *Physica E.* 13 (2002) 965.
- [6] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang. *Nano Lett.* 8 (2008) 4670.
- [7] J.L. Mi, T.J. Zhu, X.B. Zhao, J. Ma. *J. App. Phys.* 101 (2007) 054314.
- [8] C.G. Jin, G.W. Jiang, W.F. Liu, W.L. Cai, L.Z. Yao, Z. Yao. *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1743.
- [9] K. Hong, F.Y. Yang, K. Liu, D.H. Reich, P.C. Searson, C.L. Chien. *J. App. Phys.* 85 (1999) 6184.
- [10] A. Giani, A. Boulouz, B. Aboulfarah, F. Pascal-Delannoy, A. Foucaran, A. Boyer, A. Mzerd. *J. Cryst. Growth.* 204 (1999) 91.
- [11] M.S. Sander, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy. *Chem. Mater.* 15 (2003) 335.
- [12] A. Wolfstetter, N. Geyer, T.K. Nguyen-Duc, P. Das Kanungo, U. Gisele *et al.* *Thin Solid Films*, 518 (2010) 2555.
- [13] D. Del-Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J. M. Lecuire. *Thin Solid Films.* 483 (2005) 44.
- [14] D. Del-Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J.M. Lecuire. *J. Appl. Chem.* 36 (2006) 449.
- [15] V. Richoux, S. Diliberto, C. Boulanger, J.M. Lecuire. *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3053.
- [16] L. Jongmin, F. Shadyar, L. Jaeyoung, L. Cagnon, S. Roland, G. Ulrich, K. Nielsh. *Nanotechnology.* 19 (2008) 365701.
- [17] W. Glatz, L. Durrer, E. Schwyter, C. Hierold. *Electrochim. Acta.* 54 (2008) 755.
- [18] M. Takahashi, M. Kojima, S. Sato, N. Ohnisi, A. Nishiwaki, K. Wakita, T. Miyuki, S. Ikeda, Y. Muramatsu. *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 5582.
- [19] H. Masuda, K. Nishio, N. Baba. *Thin Solid Films.* 223 (1993) 1.
- [20] H. Masuda, K. Fukuda. *Ordered. Science.* 268 (1995) 1466.
- [21] A.L. Prieto, M. Martin-González, J. Keyani, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2388.
- [22] S. Michel, S. Diliberto, N. Stein, B. Bolle, C. Boulanger. *J. Solid State Electr.* 12 (2008) 95.
- [23] S. Bäßler, T. Böhnert, J. Gooth, C. Schumacher, E. Pippel, K. Nielsch. *Nanotechnology.* 24 (2013) 495402.
- [24] M. Tan, Y. Deng, Y. Wang. *NanoEnergy.* 3 (2014) 144
- [25] L. Bu, W. Wang, H. Wang. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3360.
- [26] C. Giroud Garampon, D. Bourgault, A. Dauscher. *PhD thesis.* (2011) 185.
- [27] S.B. Cronin, Y.M. Lin, T. Koga, J.Y. Ying, and M.S. Dresselhaus. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 582 (2000) 10.4.1.
- [28] S.B. Cronin, Y.M. Lin, O. Rabin, M.R. Black, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *MRS Symposium Proceedings*, Boston, 635 (2000) 5.
- [29] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, MA, 1978.
- [30] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid. *Springer Materials Science.* 45 (2001).
- [31] M. Takashiri, K. Miyazaki, S. Tanaka, J. Kurosaki, D. Nagai, H. Tsukamoto. *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 84302.
- [32] W. Wang, F. Jia, Q. Huang, J. Zhang. *Microelectron. Eng.* 77 (2005) 223.
- [33] S.B. Cronin, Y.M. Lin, O. Rabin, M.R. Black, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Am. Phys. Soc., Annual March Meeting*, (2001) 12.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre STMicroelectronics-Rousset et l'institut Néel. L'objectif est d'explorer le potentiel de nanofils de matériaux thermoélectriques à base de (Bi, Sb, Te, Se) pour la conversion de la chaleur en puissance électrique au voisinage de la température ambiante. L'enjeu est de développer des sources de puissance électrique miniaturisées et autonomes pour alimenter les objets connectés. De plus, les matériaux thermoélectriques de basse dimensionnalité suscitent un grand intérêt. Ils devraient en effet conduire à une diminution de la conductivité thermique et pourraient être utilisés dans des micro-dispositifs. Dans ce contexte, les travaux de recherche ont été en premier lieu d'optimiser la croissance par voie électrochimique de réseaux de nanofils thermoélectriques de type n ($\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$) et de type p ($\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$) dans des membranes d'alumine nanoporeuses. La structure de ces nanofils a été caractérisée et corrélée à leurs propriétés thermoélectriques. Parmi les techniques utilisées pour les mesures des performances thermoélectriques de ces structures 1D, une nouvelle méthode de caractérisation du transport électrique sur fil unique dans sa membrane par « nanoprobing » a été développée. La conductivité thermique a aussi été estimée sur des fils dans leurs membranes avec la méthode 3ω . Les nanofils de type n présentent des résistivités plus faibles que le massif de l'ordre de $0,3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ avec un ZT de 0,12. Le deuxième volet de ces travaux a porté sur la réalisation de prototypes de thermo-générateurs à base de réseaux de nanofils sur des substrats rigides et souples avec une optimisation des résistances de contact électrique (métal / thermoélectrique). Les résultats montrent que l'utilisation de nanofils dans leur membrane est tout à fait envisageable pour le développement de thermo-générateurs dont la puissance maximale est estimée à $56,5 \mu\text{W}$ avec seulement trois jambes.



Abstract

This work is a collaboration between STMicroelectronics-Rousset and Néel Institute. The purpose is to explore the potential of thermoelectric nanowires based on (Bi, Sb, Te, Se) to convert heat to electricity at ambient temperature. The final aim is to develop miniaturised and autonomous sources to power the connected devices. On the other hand, low dimensional materials are interesting due to the possibility of ZT enhancement by thermal conductivity reduction and their easy integration into microdevices.

In this context, thermoelectric nanowires of ($\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$) for n-type and ($\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$) for p-type have been electrodeposited into nanoporous alumina templates. Structural and thermoelectric properties have been characterized. To characterize electrical transport properties, a new method has been developed based on direct measurement by nanoprobing on single nanowire embedded on the growth matrix. Thermal conductivity was also investigated using the 3ω method. N-type nanowires exhibits low resistivity of about $0,3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ which is lower than bulk materials and calculated ZT reached 0,12. The second part of this work concerned the optimization of contact resistance (thermoelectric / metal) and assembly of n and p-type nanowires arrays on rigid and flexible substrates. Results confirm the possibility of development of thermoelectric modules based on nanowires in their membranes. The maximum generated power is estimated to reach $56,5 \mu\text{W}$ using only three legs.

