



HAL
open science

Élaboration et étude des propriétés thermoélectriques du disiliciure de chrome sous forme de monocristal, de couche mince et de nanofil

Adrien Moll

► **To cite this version:**

Adrien Moll. Élaboration et étude des propriétés thermoélectriques du disiliciure de chrome sous forme de monocristal, de couche mince et de nanofil. Matériaux. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTTS128 . tel-03095921

HAL Id: tel-03095921

<https://theses.hal.science/tel-03095921>

Submitted on 4 Jan 2021

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie des Matériaux
École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche Institut Charles Gerhardt de Montpellier - UMR 5253

Élaboration et étude des propriétés thermoélectriques du disiliciure de chrome sous forme de monocristal, de couche mince et de nanofil

Présentée par Adrien MOLL
le 15 Novembre 2018

Sous la direction de Nicole FRETY
et le co-encadrement de Mickaël BEAUDHUIN

Devant le jury composé de

Eric ALLENO, Chargé de recherche, ICMPE Thiais

Sylvie HEBERT, Directrice de recherche, CRISMAT Caen

Benoît CHARLOT, Chargé de recherche, IES Montpellier

Alain GIANI, Professeur, Université de Montpellier

Bertrand LENOIR, Professeur, Université de Lorraine

Frédéric MERCIER, Chargé de recherche, SIMaP Grenoble

Nicole FRETY, Professeur, Université de Montpellier

Mickaël BEAUDHUIN, Maître de Conférences, Université de Montpellier

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur, Président

Examineur

Examineur

Directeur

Co-encadrant



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

« En essayant continuellement on finit par réussir.

Donc plus ça rate, plus on a de chance que ça marche »

Jacques ROUXEL

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés à l'Institut Charles Gerhart de Montpellier (ICGM) au sein de l'équipe Chimie et Cristallographie des Matériaux (C2M) à la suite de la thèse de Mahmoud KHALIL sur CrSi₂. Maintenant place à Linda, à qui je souhaite bonne chance, qui prend la suite à son tour, mais sur d'autres siliciures. Tout cela n'aurait pas été possible sans l'implication d'un grand nombre de personnes que je tiens à remercier.

Avant tout, j'exprime ma profonde reconnaissance à Nicole FRETY et Mickaël BEAUDHUIN, respectivement directeur et co-encadrant de cette thèse. Les six premiers mois passés à leur côté durant mon stage se sont si bien passés que nous avons osé signer pour trois années de plus ! Nous ne nous sommes pas trompés ! Le travail quotidien à leur côté fut un plaisir et une expérience plus qu'enrichissante de par leur expertise et leur grande disponibilité. Bien qu'une thèse soit faite de hauts et de bas, sinon ce ne serait pas drôle, ils ont su me motiver en toute circonstance, et me transmettre leur passion pour leur métier que j'espère transmettre moi aussi aux prochaines générations. Au-delà de cela j'ai découvert deux personnes aux qualités humaines formidables et avec qui cela a toujours été un plaisir de discuter de tout sauf de sciences ! Pour tout ce que vous m'avez apporté je vous dis aujourd'hui un grand merci, et j'espère avoir l'occasion de renouveler notre collaboration dans le futur.

Je tiens ensuite à remercier Éric ALLENO et Sylvie HEBERT d'avoir accepté de rapporter cette thèse ainsi que les autres membres du jury, Benoît CHARLOT, Alain GIANI, Bertrand LENOIR et Frédéric MERCIER, pour leur discussion et leurs conseils.

Merci aux membres de l'équipe C2M, Jérôme ROUQUETTE, Olivier CAMBON, Julien HAINES et Didier RAVOT, qui ont également été source de conseils dès qu'il y en a eu besoin. Un remerciement particulier à Romain VIENNOIS qui a réalisé certains calculs et qui surtout a été d'une aide indispensable dans l'interprétation de chacun des phénomènes physiques rencontrés (et souvent inattendus). A ces remerciements particuliers j'associe également Patrick HERMET qui a réalisé de nombreux calculs et simulations.

Un travail de recherche ne peut pas exister sans les compétences et l'implication de l'ensemble du personnel du laboratoire. Je tiens ici à dire un grand merci tout d'abord aux montpelliérains : Abel HAIDOUX, Bernard FRAISSE, Dominique GRANIER, Léa DAENES, Valérie FLAUD, Antonio VIERRA-SILVA, Françoise BLANC et Véronique SIADOUX de l'ICGM, ainsi que Didier COT, Bertrand REBIERE, Fabrice BAROU, Erwan OLIVIERO, Frédéric FERNANDEZ, Christophe NEVADO, Bernard BOYER, Jean-Louis BANTIGNIES, David MAURIN, Christophe CONSEJO et Michel RAMONDA. Merci également à Françoise SPIRAU, Thibaut JARRONSSON et Jean-Pierre LERE-PORTE qui m'ont accueilli un mois pour essayer de synthétiser un précurseur ALD de chrome. Il n'y a pas eu de suite mais me replonger un peu dans la chimie organique m'a fait un grand plaisir.

Ce qui me plaît dans le projet réalisé est la richesse des domaines de compétence et d'origine des collaborateurs associés. Ainsi je tiens à apporter un grand remerciement à Bertrand LENOIR et Christophe CANDOLFI de l'institut Jean Lamour de Nancy pour les mesures thermoélectriques réalisées, et Bertrand MENAERT et Jérôme DEBRAY de l'Institut Néel de Grenoble pour l'orientation du monocristal.

Un remerciement tout particulier doit être apporté à Michael Marek KOZA et Martin BOEHM de l'ILL de Grenoble et Yvan SIDIS et John-Paul CASTELLAN du LLB de Saclay. Le monde de la neutronique peut faire peur à première vue, mais lorsque l'on se donne la peine de s'y intéresser on découvre à quel point il est intéressant, mais tout de même réellement complexe. Un grand bravo à ces personnes qui ne comptent pas leurs heures, de jour comme de nuit et le week-end s'il le faut, pour apporter leur expertise et leur aide.

La synthèse des nanofils a été réalisée au laboratoire SIMaP de Grenoble. Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du groupe TOP qui m'a accueilli pendant deux semaines. Il faut surtout saluer l'impressionnant travail qui a été fait en amont ou après mon départ pour optimiser les conditions de synthèse et permettre l'obtention des nanofils de CrSi_2 . Je dois une grande reconnaissance à Frédéric MERCIER et Elisabeth BLANQUET, ainsi que leurs stagiaires Colin SAILLET et Yishen LI, sans qui il n'y aurait pas de chapitre 5. Je suis heureux de continuer cette aventure avec vous dans le cadre d'un post-doc. Un grand merci également à Frédéric CHARLOT qui a su manier le micromanipulateur avec patience et délicatesse. Ce sont des heures de concentration passées à attraper et poser un nanofil, sans qu'il ne casse ou ne s'échappe. Cette séance FIB était très impressionnante.

Le chapitre 5 doit également son existence aux membres de l'Institut d'Electronique et des Systèmes (IES) de Montpellier, en la personne de Benoît CHARLOT et Alain GIANI, qui m'ont apporté une grande aide à la conception des microdispositifs de mesure des propriétés thermoélectriques des nanofils. Ils ont été accompagnés de l'équipe de choc de la salle blanche où ont été réalisés ces microdispositifs mais aussi les dépôts des couches minces, Frédéric PICHOT, Jean LYONNET (au passage, bonne retraite !), Jean-Marie PEIRIS, et Grégoire NARCY. J'ai découvert la microélectronique grâce à vous, et je dois avouer que c'est plutôt passionnant !

J'ai eu, durant cette thèse, la chance d'encadrer deux stagiaires : Vincent LEGRAND et Suzon LABORDE. Je les remercie pour leur aide précieuse bien sûr, mais également parce que travailler avec eux a été un réel plaisir. Je vous souhaite bonne chance pour la suite, et n'oubliez pas de me donner de vos nouvelles !

J'en arrive maintenant à ceux qui n'ont pas fait une synthèse ni une mesure présentées dans ce manuscrit, mais sans qui cette thèse n'aurait pas pu être ce qu'elle est. Je commencerais par remercier les étudiants du bâtiment 15, 2^{ème} étage. Ceux avec qui j'ai vécu l'aventure en même temps du début à

la fin, Aliou, Gaël et Fatima, et ceux pour qui il reste encore un peu de travail, Yixuan, Anna, Boon et Valentin. Il y a aussi ceux qui ont déjà fini, Maxime, Mathieu, Elizabeth, Avishek, Micka, Rocio... Sans oublier Edwinna. Surtout, ne perdez pas cette tradition des repas internationaux ! Je n'oublie pas non plus mes collègues d'enseignement à l'ENSCM, Sylvie CONDOM, Roseline ESMILAIRE, Chrystelle SALAMEH, et Benoît GUENOT !

Pour réussir à finaliser une thèse, le secret est de savoir s'en éloigner de temps en temps. Pour cela j'ai pu compter sur la musique et en particulier sur les membres de l'OSUM (dont je salue mes copistes trompettistes !), la fanfare Heads Of, et le Coco Fanfare Club. Je peux l'avouer maintenant, je n'ai pas beaucoup travaillé le jeudi soir, et encore moins le weekend ! J'étais occupé à recevoir des doses de cocolove arc-en-ciel avec les cocos, et je crois que je ne peux plus m'en passer maintenant. Il paraît que la fanfare, c'est l'amour ! Un grand, très grand merci à chacun d'entre vous, vous méritez 1 applaudissement.

Pendant les vacances je pouvais compter sur mes deux amis de toujours, Marie et Alban, pour me changer les idées. Que d'évolution nos premières années ! Je suis désolé d'avoir gâché une partie de notre semaine aux Mathes « parce qu'il faut que j'écrive ma thèse ». Maintenant je suis libre, on part où cet été ?

Enfin il y a ceux sans qui je ne serais même pas arrivé à la thèse. Je veux bien sûr parler de ma famille, mes parents et ma sœur. On dit toujours qu'on ne choisit pas sa famille, mais moi j'ai eu beaucoup de chance sur celle qui m'a été donnée. Merci de m'avoir porté jusqu'au bout et d'avoir toujours cru en moi. J'admets que j'aurais pu choisir plus proche que Montpellier, je vais essayer de me rapprocher un peu la prochaine fois !

Et pour finir, il y a celle avec qui j'ai eu la chance de partager le quotidien de la thèse, mais le soir. Celle qui était là quand je rentrais euphorique parce que pour une fois le four fonctionnait, ou plus régulièrement quand je rentrais dépité à cause de ces atomes qui ne veulent pas faire ce que je leur demande. Celle qui était mon plus grand soutien pendant les fameux 6 derniers mois. Je pense que rien de tout cela n'aurait été possible sans ces merveilleux moments partagés, les voyages, la musique... Pour tout cela et tout ce qu'il reste à venir, merci à toi Dorothée. Maintenant c'est à toi de vivre cette aventure et je serai là à mon tour pour te soutenir !

Et il ne faut surtout pas que j'oublie de remercier mon vélo pour le transport d'échantillons entre le bureau et la salle blanche !

Vous l'aurez compris, cette thèse est le fruit de nombreuses et belles rencontres. Trois années pendant lesquelles on passe sans transition des moments les plus difficiles au plus grand des bonheurs. Trois années qui marquent une vie, et cela grâce à vous. Bref, merci !

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Thermoélectricité et état de l'art	
I. Historique	5
II. Transport électronique	7
II.1. Structure de bande.....	7
II.2. Généralités sur le transport électronique.....	8
II.3. Cas des matériaux cristallins.....	10
II.3.1. Cas d'un métal.....	10
II.3.2. Cas d'un semi-conducteur.....	10
II.4. Cas des matériaux amorphes.....	12
III. Transport thermique	13
III.1. Transport de chaleur dans les solides.....	13
III.2. Contribution des porteurs de charge.....	14
III.3. Contribution des phonons dans un matériau cristallin.....	15
III.3.1. Notion de phonons.....	15
III.3.2. Diffusion des phonons.....	18
III.3.3. Variation de la conductivité thermique avec la température.....	20
III.4. Cas des matériaux amorphes.....	22
IV. Effets thermoélectriques.....	23
IV.1. Effet Seebeck.....	23
IV.2. Effet Peltier.....	25
IV.3. Effet Thomson.....	26
IV.4. Relations de Kelvin.....	26
V. Performance d'un module thermoélectrique	27
VI. Sélection des matériaux et stratégie d'optimisation.....	29
VI.1. Sélection des matériaux.....	29
VI.1.1. Choix des semi-conducteurs.....	29
VI.1.2. Réduction de la conductivité thermique.....	30
VI.1.3. Optimisation du transport électronique.....	31
VI.2. Effet de la dimensionnalité.....	32
VI.2.1. Effet de la dimensionnalité sur le transport électronique.....	32
VI.2.2. Effet de la dimensionnalité sur le transport thermique.....	34
VI.2.3. Exemple de l'effet de la dimensionnalité dans le cas du silicium.....	34

VII. Les matériaux thermoélectriques conventionnels et actuels.....	35
VIII. Le disiliciure de chrome	38
VIII.1. Structure cristalline de CrSi ₂	38
VIII.2. Propriétés thermoélectriques de CrSi ₂	40
VIII.2.1. Structure de bande et porteurs de charge	40
VIII.2.2. Résistivité électrique	43
VIII.2.3. Coefficient Seebeck.....	47
VIII.2.4. Conductivité thermique et phonons.....	48
VIII.2.5. Facteur de mérite.....	50
Chapitre 2 : Techniques de caractérisation des matériaux sous forme massive, de couches minces et de nanofils	
I. Caractérisations structurale et microstructurale.....	55
I.1. Diffraction des rayons X	55
I.1.1. Principe de la technique	55
I.1.2. Equipement et protocole expérimental.....	56
I.1.3. Affinement structural par méthode Rietveld.....	56
I.2. Diffraction des neutrons par méthode de Laue	57
I.2.1. Principe de la technique	57
I.2.2. Équipement et protocole expérimental.....	58
I.3. Microscope électronique à balayage	58
I.3.1. Observation des matériaux massifs.....	58
I.3.2. Observation des couches minces et des nanofils.....	59
I.4. Microscope électronique en transmission	60
I.5. Microscopie à force atomique	60
I.6. Spectrométrie de photoélectrons X	61
II. Caractérisation des propriétés vibrationnelles	62
II.1. Spectroscopie Raman.....	62
II.1.1. Principe	62
II.1.2. Protocole expérimental.....	64
II.2. Diffusion inélastique des neutrons par Temps de Vol (TOF)	64
II.2.1. Principe de la technique	64
II.2.2. Descriptif de l'équipement.....	66
II.2.3. Protocole expérimental.....	67
II.3. Diffusion inélastique des neutrons par spectromètre Triple Axes (TAS)	68
II.3.1. Principe de la technique	68
II.3.2. Protocole expérimental.....	68

III. Mesures des propriétés thermoélectriques	69
III.1. Résistivité électrique et coefficient Seebeck.....	69
<i>III.1.1. Mesure de la résistivité électrique et coefficient Seebeck à basse température</i>	<i>69</i>
<i>III.1.2. Mesure de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck à haute température</i>	<i>71</i>
III.2. Mesure de conductivité thermique.....	73
<i>III.2.1. Sur monocristal</i>	<i>73</i>
<i>III.2.2. Méthode 3ω sur échantillon massif.....</i>	<i>74</i>
<i>III.2.3. Dispositif expérimental</i>	<i>77</i>
<i>III.2.4. Préparation des échantillons.....</i>	<i>78</i>

Chapitre 3 : Etude du disiliciure de chrome monocristallin

I. Cristallogenèse de CrSi₂	83
I.1. Techniques de croissance de CrSi ₂	83
I.2. Évaluation des mécanismes de croissance de CrSi ₂	85
II. Procédé mis en œuvre.....	86
II.1. Description du four de croissance	86
<i>II.1.1. Appareillage</i>	<i>86</i>
<i>II.1.2. Profil de température.....</i>	<i>88</i>
II.2. Gradient de température et vitesse de solidification mis en œuvre	90
II.3. Type de creusets.....	91
II.4. Préparation du précurseur CrSi ₂	92
II.5. Croissance de CrSi ₂	94
III. Élaboration de monocristaux de CrSi₂.....	95
III.1. Cristaux obtenus en creuset de quartz.....	95
III.2. Cristaux obtenus en creuset pBN.....	99
<i>III.2.1. Étude chimique et microstructurale des lingots</i>	<i>99</i>
<i>III.2.2. Désorientation.....</i>	<i>103</i>
IV. Caractérisation du monocristal CrSi₂	105
IV.1. Composition du matériau	105
IV.2. Mosaïcité	106
V. Propriétés thermoélectriques.....	107
V.1. Résistivité électrique.....	107
<i>V.1.1. Influence de la température et de l'orientation.....</i>	<i>107</i>
<i>V.1.2. Mécanismes de transport électronique</i>	<i>109</i>
<i>V.1.3. Anisotropie de résistivité électrique.....</i>	<i>110</i>
V.2. Coefficient Seebeck	111

V.3. Propriétés thermiques et vibrationnelles	116
<i>V.3.1. Conductivité thermique</i>	116
<i>V.3.2. Diffusion inélastique des neutrons sur spectromètre 3-axes</i>	122
<i>V.3.3. Diffusion inélastique des neutrons par temps de vol</i>	124
V.4. Facteur de mérite adimensionnel	131
Chapitre 4 : Etude des couches minces de disiliciure de chrome	
I. Procédé de pulvérisation cathodique	135
I.1. Principe	135
I.2. Mécanismes de croissance des couches minces	136
II. Protocole expérimental	137
III. Choix des paramètres de dépôt	139
IV. Croissance et microstructure des couches minces CrSi₂	141
IV.1. Etude de la croissance des couches minces	141
<i>IV.1.1. Couches minces CrSi₂ sur substrat verre</i>	142
<i>IV.1.2. Couches minces sur substrat silicium</i>	146
<i>IV.1.3. Influence du substrat sur la microstructure des couches minces</i>	149
IV.2. Etude de la composition chimique des couches minces	150
<i>IV.2.1. Identification des liaisons chimiques</i>	150
<i>IV.2.2. Composition chimique des couches après abrasion ionique</i>	152
V. Evolution de la microstructure des couches CrSi₂ avec la température	154
V.1. Etude de l'évolution de la structure cristalline avec la température	154
V.2. Etude de l'évolution de la microstructure avec la température	156
<i>V.2.1. Observations en microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique</i> .	156
<i>V.2.2. Etude en microscopie électronique en transmission</i>	158
<i>V.2.3. Etude en spectroscopie de photoélectrons X</i>	161
VI. Etude des propriétés thermoélectriques	165
VI.1. Résistivité électrique des couches minces	166
<i>VI.1.1. Evolution de la résistivité électrique des couches minces avec la température</i>	166
<i>VI.1.2. Etude de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur des couches minces</i>	168
VI.2. Coefficient Seebeck.....	171
VI.3. Facteur de puissance.....	173
VI.4. Conductivité thermique	175
<i>VI.4.1. Mesure de la conductivité thermique</i>	175
<i>VI.4.2. Modèle de la conductivité thermique minimale</i>	177
<i>VI.4.3. Etude des propriétés vibrationnelles par spectroscopie Raman</i>	178
VI.5. Facteur de mérite	182

Chapitre 5 : Etude de nanofils de disiliciure de chrome

I. Elaboration du disiliciure de chrome sous forme de nanofils	187
I.1. Etat de l'art	187
I.2. Synthèse des nanofils par CVD	192
I.2.1. Dispositif expérimental	192
I.2.2. Mode opératoire	193
I.3. Synthèse par réaction du chlorure de chrome avec le substrat silicium	194
I.3.1. Chloruration du chrome	194
I.3.2. Réaction avec le substrat silicium.....	194
I.4. Synthèse par réaction avec le silicium en phase gazeuse	197
I.4.1. Etude de l'influence du débit de chlore	199
I.1.1. Paramètres de synthèse optimisés	201
II. Microdispositif de mesures thermoélectriques d'un nanofil isolé.....	203
II.1. Etat de l'art.....	203
II.1.1. Mesure de résistivité électrique et coefficient Seebeck sur nanofil isolé	203
II.1.2. Mesure de conductivité thermique sur nanofil isolé	205
II.2. Réalisation des microdispositifs.....	206
II.2.1. Choix de la géométrie.....	206
II.2.2. Procédé de fabrication	209
II.3. Placement des nanofils.....	211
II.3.1. Manipulation des nanofils	211
II.3.2. Micromanipulation et connexion des nanofils.....	212
II.3.3. Drop casting et diélectrophorèse.....	213
III. Propriétés des nanofils.....	216
III.1. Résistivité électrique d'un nanofil CrSi ₂	216
III.2. Propriétés vibrationnelles	217
Conclusion générale.....	219
Perspectives	223
Annexes.....	225

Liste des figures

Figure 1 : Structures de bande des métaux, semi-métaux, semi-conducteurs et isolants (niveaux d'énergie remplis en gris et niveaux d'énergie vides en blanc) à T=0 K (inspiré de [4])	8
Figure 2 : a) Structure de bande d'un semi-conducteur en fonction du régime de fonctionnement.....	11
Figure 3 : Schéma de la structure électronique dans un semi-conducteur amorphe. Les énergies du bas de la bande de conduction, du haut de la bande de valence, de Fermi et de limite des queues de bande sont respectivement notées EC , EV , EF , EA et EB . Adapté de [39]	12
Figure 4 : Schéma du mode de vibration a) longitudinal et b) transverse à un atome, et des modes c) TA et d) TO à deux atomes	16
Figure 5 : Courbes de dispersion des phonons dans le silicium [45, 46]	17
Figure 6 : Processus normal et umklapp par interaction phonon-phonon	19
Figure 7 : Evolution du libre parcours moyen des phonons, Λ_{ph} , et de la conductivité thermique, κ , avec la température dans les isolants [44]	20
Figure 8 : Conductivité thermique du silicium en fonction de la température [48].....	22
Figure 9 : Effet Seebeck dans un matériau de type n (inspiré de [59])	23
Figure 10 : Schéma de bande simplifiée au voisinage d'une jonction métal/semi-conducteur de type n. E_C , E_V et E_F sont respectivement les énergies du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence et l'énergie de Fermi (• : électrons). Inspiré de [4].	25
Figure 11 : Schéma de fonctionnement de modules thermoélectriques a) en génération de courant et b) en réfrigération. Les charges négatives et positives sont les électrons et les trous.	27
Figure 12 : Propriétés thermoélectriques des matériaux en fonction de la concentration	30
Figure 13 : Densité d'états a) à variation abrupte favorable à α et b) à variation dispersives favorable à la réduction de ρ [66].....	32
Figure 14 : Densité d'états électronique dans les semi-conducteurs a) massifs, b) puits quantiques (2D), c) nanofils (1D) et d) quantum dots (0D) [80]	33
Figure 15 : Facteur de mérite adimensionnel des matériaux les plus performants	35
Figure 16 : Diagramme de phase du système Cr-Si [113].....	39
Figure 17 : Variation des propriétés de $CrSi_2 \pm x$ avec la composition selon [119]. a) Conductivité thermique, b) Coefficient Seebeck, c) Conductivité électrique, d) Concentration en porteurs de charge. La zone hachurée correspond au domaine d'existence de $CrSi_2$	39
Figure 18 : Maille primitive de $CrSi_2$ constituée d'un empilement de trois plans (ABC).....	40
Figure 19 : a) Structure de bande proche de l'énergie de Fermi avec 0 : maximum de la bande de valence b) Zone de Brillouin de $CrSi_2$ [131].....	41

Figure 20 : Evolution de la résistivité électrique sur monocristal et poudre de CrSi ₂ selon la littérature.	
■ Monocristal direction //c, □ Monocristal direction ⊥ c, ▲ Monocristal direction non précisée, ✱ Poudre	44
Figure 21 : Evolution de la résistivité électrique sur les couches minces de CrSi ₂ selon la littérature. L'épaisseur des couches minces et la méthode de dépôt sont précisées dans la légende. En encart est donné un agrandissement autour de la température ambiante.	45
Figure 22 : a) Evolution de la résistivité électrique sur nanofils CrSi ₂ selon la littérature (Szczech et al. [160], Seo et al. [161] et Zhou et al. [145]). b) Valeurs données par Zhou et al. [145].....	46
Figure 23: Evolution du coefficient Seebeck de CrSi ₂ en fonction de la température pour des matériaux massifs monocristallins ou polycristallins, des couches minces et des nanofils.	48
Figure 24 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour des matériaux massifs monocristallins ou polycristallins et pour un nanofil. ■ Monocristal direction //c,49	
Figure 25 : Courbe de dispersion des phonons de CrSi ₂ calculée par [163] (–contribution des atomes de Si, –contribution des atomes de Cr)	50
Figure 26 : Représentation schématique a) de l'acquisition d'un cliché de diffraction par méthode Laue b) de fonctionnement de la ligne Orient-Express (ILL) [170]	58
Figure 27 : a) Diagramme de Kikuchi obtenu sur un matériau massif CrSi ₂ et b) indexation	59
Figure 28 : PSD radiale mesurée sur une couche mince CrSi ₂ d'épaisseur 164 nm.....	61
Figure 29 : Principe de la photoémission X	61
Figure 30 : Niveaux d'énergie vibrationnelle et types de transition Raman	63
Figure 31 : Vecteur d'onde de transfert Q	65
Figure 32 : Schéma de fonctionnement du spectromètre IN4C [182]	67
Figure 33 : Schéma de fonctionnement du spectromètre TAS IN3 à l'ILL	68
Figure 34 : Configuration des mesures a) de résistivité électrique et b) de coefficient Seebeck par PPMS	70
Figure 35 : Configuration des contacts électriques A, B, C et D dans le cas de la méthode Van der Pauw	71
Figure 36 : Dispositif de mesure de résistivité électrique et coefficient Seebeck [183].....	72
Figure 37 : Echantillons pour mesures de résistivité électrique et de coefficient Seebeck des couches minces déposées a) sur verre et b) sur silicium. Les dimensions sont données en mm c) Dispositif de mesure	73
Figure 38 : Configuration de la mesure de conductivité thermique sur monocristal par PPMS	73
Figure 39 : a) Description de la mise en œuvre de la méthode 3ω sur matériau massif b) Déroulement d'une expérience de mesure 3ω . Inspiré de [186]	74
Figure 40 : ΔT mesurée sur substrat Si/SiO ₂ et sur couche mince CrSi ₂ de 84 nm d'épaisseur sur ce même substrat.	77

Figure 41 : Circuit électrique de mesure 3ω . CX et RX correspondent à des commutateurs.	78
Figure 42 : Procédé de préparation des échantillons en couche mince pour les mesures 3ω	79
Figure 43 : Schéma de fonctionnement des procédés a) Bridgman-Stockbarger et b) VGF (inspiré de [199]).....	84
Figure 44 : a) Photographie de la résistance chauffante de graphite, b) Schéma de la nouvelle configuration du four de croissance (non à l'échelle).....	88
Figure 45 : Schéma de la résistance chauffante conique, de la canne et du creuset en fonction de leur position suivant l'axe z	89
Figure 46 a) Profil de température T_{haut} et T_{bas} en fonction de la position $zhaut$ pour une puissance de chauffe de 18% b) Gradient de température en fonction de la position $zhaut$	90
Figure 47 : Creuset de quartz à fond conique ($\sim 30^\circ$) revêtu de nitrure de bore BN à l'intérieur	92
Figure 48 : Creuset de pBN à fond conique (30°)	92
Figure 49 : Four à arc mis en œuvre dans la préparation des précurseurs.....	93
Figure 50 : Diffractogramme de rayons X d'un bouton formé par four à arc. Toutes les raies sont indexées selon la phase CrSi_2	93
Figure 51 : Profil de température utilisé lors des expériences de croissance de CrSi_2	94
Figure 52 : Observation MEB d'un lingot de CrSi_2 dans la longueur (échantillon A).....	96
Figure 53 : a) Observation MEB de pores dans CrSi_2 (échantillon A) et b) compositions données par EDS dans les zones correspondantes	97
Figure 54 : Diffractogramme de rayons X du dépôt trouvé sur les écrans thermiques du four.....	98
Figure 55 : Diffraction des rayons X sur deux parties (centre et haut) d'un lingot de CrSi_2 réalisé en creuset de quartz	99
Figure 56 : Lingots obtenus en creuset de pBN. Colonne 1 : photographie du lingot. Colonne 2 : cartographie des phases détectées par EBSD selon la légende donnée. Colonne 3 et 4: joints de grains marquant une désorientation supérieure à 5° et phases secondaires	101
Figure 57 : Diffractions des rayons X de l'échantillon (C) dans différentes zones.....	102
Figure 58 : Distribution des angles de désorientations dans les lingots a) (C) et b) (D). Chaque barre regroupe 3°	104
Figure 59 : a) Texture du monocristal de CrSi_2 sur des angles de désorientation de 0 à 5° . b) figure de pôle mesurées sur l'ensemble du lingot de CrSi_2	106
Figure 60 : Cliché de diffraction de neutrons par méthode Laue sur le lingot de CrSi_2	107
Figure 61 : Photographie des monocristaux après découpe et orientation qui seront utilisés pour les mesures des propriétés physiques.	107
Figure 62 : Résistivité électrique de CrSi_2 monocristallin selon les axes de directions b^* ($\perp c$) et c . Les mesures sont faites avec l'appareil PPMS de 5 à 300 K et avec l'appareil ZEM3 de 300 à 800 K.....	108

Figure 63 : Résistivité électrique mesurée sur monocristal de CrSi_2 et comparée à la littérature sur monocristaux en fonction de l'orientation. ■ Direction //c, □ Direction $\perp c$, ▲ Direction non précisée	109
Figure 64 : Description des variations de la résistivité électrique en fonction de la température dans les directions a) perpendiculaire à l'axe c et b) parallèle à l'axe c	110
Figure 65 : a) Anisotropie de résistivité électrique b) liaisons covalentes dans CrSi_2 d'après [143]..	111
Figure 66 : Coefficient Seebeck en fonction de la température dans la direction b^* . Les mesures sont faites par l'appareil PPMS de 5 à 300 K et par l'appareil ZEM3 de 300 à 800 K.....	112
Figure 67 : Coefficient Seebeck mesuré sur monocristal de CrSi_2 et comparé à la littérature sur monocristal en fonction de l'orientation cristalline. ■ Direction //c, □ Direction $\perp c$, ▲ Direction non précisée	113
Figure 68 : Description de la variation du coefficient Seebeck dans la direction b^* en fonction de la température.	114
Figure 69 : Concentration en porteurs de charge estimée à partir des mesures du coefficient Seebeck à haute température.....	115
Figure 70 : Facteur de puissance mesuré dans la direction $\perp c$	116
Figure 71 : Conductivité thermique dans la direction b^* en fonction de la température et comparaison avec la littérature sur monocristal (Voronov, 1969 [148], Pan, 2007 [146])	117
Figure 72 : a) Conductivité thermique électronique, κ_e obtenu avec L_0 , dans la direction perpendiculaire à c, en fonction de la température. En encart est donnée le rapport κ_e/κ	118
Figure 73 : Conductivité thermique due aux électrons dans les directions $\perp c$ et //c. Dans la direction $\perp c$ le calcul est effectué avec la valeur de L déterminée (▣) et avec L_0 (□). Dans la direction //c seule la valeur L_0 peut être appliquée.....	119
Figure 74 : Conductivité thermique par les phonons expérimentale ($\perp c$) et calculée par le modèle de Callaway selon les paramètres du Tableau 11 entre 5 et 300 K. Les contributions de différents mécanismes ont été tracées	121
Figure 75 : Conductivité thermique expérimentale ($\perp c$) et calculée par le modèle de Callaway selon les paramètres du Tableau 11 entre 100 et 300 K.....	122
Figure 76 : Courbes de dispersions des phonons calculées [163] et mesurées. a) Ensemble des branches de la zone de Brillouin b) Direction Γ -A (axe $\langle 001 \rangle$) c) direction Γ -K (axe $\langle 110 \rangle$). Dans cette direction K est en $q=0,67 \text{ \AA}^{-1}$	123
Figure 77 : Diffraction des rayons X d'un bouton de CrSi_2 brut et après broyage de 40 et 240 min par broyage mécanique.	125
Figure 78 : Comparaison des GDOS mesurées sur IN5 avec un support ayant une très faible contribution sur la mesure, et sur IN4 avec plusieurs valeurs du facteur de soustraction, s. La GDOS mesurée sur le support seul sur IN4 est donnée en bleu.....	126

Figure 79 : GDOS normalisée de CrSi ₂ massif mesurée sur IN4 à 300 K (s=0,75) et GDOS calculée à 0 K [163]. Les contributions des vibrations des atomes Si et Cr sont données	127
Figure 80 : GDOS de CrSi ₂ massif a) mesurée sur IN4 de 1,5 K à 300 K (s=0,75) et b) mesurée sur IN5 de 150 à 300 K.....	127
Figure 81 : GDOS à 300 K de CrSi ₂ massif et de tailles de cristallites de 64 et 14 nm	128
Figure 82 : g(E)/E ² en fonction de E à 300 K.....	129
Figure 83 : Figure de mérite adimensionnelle, ZT, dans la direction $\perp c$	131
Figure 84 : Représentation schématique d'une enceinte de pulvérisation cathodique.....	136
Figure 85 : Microstructure d'une couche mince d'après le modèle de a) Movchan et Demchishin ...	137
Figure 86 : Diffractogramme de rayons X de la cible utilisée pour la pulvérisation cathodique	138
Figure 87 : Angle moyen, θ_i , et énergie moyenne, E_i , des particules incidentes [257].....	139
Figure 88 : Evolution de l'épaisseur des couches sur la longueur du substrat verre selon les paramètres de dépôt (D=débit d'argon, P= puissance du plasma, t= temps de dépôt).	140
Figure 89 : Influence a) du débit d'argon pour une puissance de 80 W et b) de la puissance pour un débit d'argon de 15 sccm sur la vitesse de dépôt des couches minces	141
Figure 90 : Observation MEB en section et en surface de couches minces CrSi ₂ d'épaisseur a).....	142
Figure 91 : Images MEB et AFM de la surface des couches minces CrSi ₂ sur verre.....	144
Figure 92 : Rugosité, Rms, en fonction de l'épaisseur des couches minces sur substrat verre.	144
Figure 93: a) PSD des couches minces sur substrat verre et b) longueur latérale d'autocorrélation en fonction de l'épaisseur des couches minces.....	145
Figure 94 : a) Diffractogramme de rayons X et b) spectre Raman obtenus pour une couche mince ..	146
Figure 95 : Images MEB et AFM de la surface de couches minces CrSi ₂ sur substrat Si/SiO ₂ (25 nm) d'épaisseur a) 12 nm, b) 45 nm, c) 84 nm, d) 164 nm.....	147
Figure 96 : Rugosité en fonction de l'épaisseur des couches minces sur substrat Si/SiO ₂ et substrat verre (* : rugosité des substrats Si/SiO ₂ (0,6 nm) et sur verre (1,0 nm))	148
Figure 97 : a) Courbes PSD et b) longueur latérale d'autocorrélation en fonction de l'épaisseur des couches minces déposées sur substrat Si/SiO ₂ et substrat verre	148
Figure 98 : Surface de couches minces élaborées sur substrat verre et substrat Si/SiO ₂	149
Figure 99 : Spectres XPS d'une couche mince de 164 nm sur Si/SiO ₂ a) Cr 2p, b) Si 2p, c) O 1s.	151
Figure 100 : Spectres XPS a) Cr 2p et b) Si 2p de couches minces sur Si/SiO ₂	152
Figure 101 : Spectres XPS a) Cr 2p et b) Si 2p de la couche mince de 23 nm sur Si/SiO ₂	153
Figure 102 : Evolution a) de la composition et b) du rapport atomique Si/Cr de la couche mince de 23 nm sur Si/SiO ₂ en fonction du temps d'abrasion	153
Figure 103 : Spectres Raman en température d'une couche mince de CrSi ₂ de 480 nm sur Si (100) .	155
Figure 104 : Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante d'une couche mince CrSi ₂ déposée sur verre, d'épaisseur 480 nm, avant et après recuit de 1 h à 450°C sous vide secondaire	156

Figure 105 : Surface des couches minces CrSi ₂ sur substrats Si/SiO ₂ d'épaisseur a) 23 nm, b) 45 nm,	157
Figure 106 : a) Observation d'une couche mince de 40 nm sur substrat Si (100) avant (gauche) et après (droite) recuit de 1 h à 450 °C sous vide secondaire a) images MET b) clichés de diffraction c) images haute résolution. (exemple de zones cristallisées notées en rouge)	159
Figure 107 : Profils de concentration d'une couche mince de 40 nm sur substrat Si (100)	161
Figure 108 : Spectres XPS a) Cr 2p, b) Si 2p et c) O1s pour une couche mince de 164 nm.....	162
Figure 109 : Spectres XPS des couches de 84 nm et 164 nm déposées sur substrats Si/SiO ₂	164
Figure 110 : Spectres XPS pour les couches minces de 23, 84 et 164 nm après recuit de 1h à 450°C (sans abrasion ionique).....	165
Figure 111 : Evolution de la résistivité électrique avec la température d'une couche mince CrSi ₂ d'épaisseur 480 nm sur verre	167
Figure 112 : Evolution de la résistivité électrique au cours du cycle thermique pour une couche mince CrSi ₂ d'épaisseur 480 nm sur verre.....	168
Figure 113 : Evolution de la résistivité électrique des couches minces brutes CrSi ₂ de différentes épaisseurs en fonction de la température (substrat Si/SiO ₂)	169
Figure 114 : Evolution de la résistivité électrique des couches minces CrSi ₂ recuites 1h à 450°C sous vide dynamique secondaire de différentes épaisseurs en fonction de la température (substrat Si/SiO ₂)	169
Figure 115 : Modèle de Fuchs- Sondheimer appliqué à l'évolution de la résistivité électrique avec l'épaisseur des couches à 130 K.....	171
Figure 116 : Coefficient Seebeck en fonction de la température pour une couche mince brute de 480 nm sur substrat verre.	171
Figure 117 : Coefficient Seebeck en fonction de la température sur couche mince de 480 nm d'épaisseur sur substrat verre au cours du cycle thermique	172
Figure 118 : Concentration en porteurs de charge calculée sur couche mince cristallisée sur verre (480 nm).....	173
Figure 119 : Facteur de puissance en fonction de la température pour une couche mince brute de 480 nm sur substrat verre lors du premier et second chauffage	174
Figure 120 : Conductivité thermique d'une couche mince brute de 84 nm d'épaisseur sur substrat Si/SiO ₂	176
Figure 121 : Contributions électronique et thermique à la conductivité thermique	177
Figure 122 : ■ Evolution de la conductivité thermique avec la température d'une couche mince amorphe de 84 nm d'épaisseur sur Si/SiO ₂ . – Modèle de conductivité thermique minimale.....	178
Figure 123 : Spectre Raman obtenu pour une couche mince CrSi ₂ , d'épaisseur 480 nm déposée sur substrat Si (100), après recuit à 600°C sous Ar (puissance 7,3 mW, λ≈633 nm). Comparaison	

avec le spectre Raman sur matériau massif (poudre) (puissance 0,7 mW, $\lambda \approx 633$ nm) et le spectre Raman obtenu par calculs DFT [163].....	180
Figure 124 : a) Evolution des spectres Raman avec la température pour une couche mince CrSi ₂ , d'épaisseur 480 nm déposée sur substrat Si (100) b) évolution de la position du pic principal en fonction de la température.....	182
Figure 125: Images MEB de nanofils CrSi ₂ obtenus sous différentes formes	190
Figure 126 : Structure de CrSi ₂ le long de l'axe a montrant les plans chargés (1010) et (1010) [276]	190
Figure 127 : Microstructure de matériaux obtenus par CVD selon les conditions de sursaturation ...	192
Figure 128 : Bâti CVD « Belledone »	193
Figure 129 : Echantillon de chrome du chlorureur après réaction.....	194
Figure 130 : Images MEB du matériau obtenu par CVD a) Surface du silicium après 15 min à 750°C b) Nanoparticules formées dans l'un des pores observé en a) après 15 min à 750°C c) Surface du silicium après 60 min à 750°C d) Nanoparticules formées dans l'un des pores observé en c) après 60 min à 750°C.....	195
Figure 131 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon réalisé sur Si (100) à 750 °C pendant 15 min. L'ensemble des pics sont attribués à CrSi ₂ sauf la "bosse" entre 60 et 80° due au substrat Si (100).....	196
Figure 132: Images MEB du matériau obtenu à 720°C pendant 1h.....	196
Figure 133 : Images MEB du matériau obtenu à 750°C pendant 15 min après réduction de l'oxyde natif a) vue d'ensemble, b) grossissement au niveau d'une zone poreuse	197
Figure 134 : Diagramme CVD obtenu par calcul thermodynamique selon les conditions de pressions partielles SiH ₄ et de CrCl ₃ à 900°C et 20 mbar. En vert est tracée la ligne correspondant à la stœchiométrie Si/Cr=2 [289].....	198
Figure 135 : Matériau élaboré par réaction entre CrCl ₃ et SiH ₄ (QCl2= 2 sccm)	200
Figure 136 : Matériau élaboré par réaction entre CrCl ₃ et SiH ₄ (QCl2= 10 sccm) a) à la surface du substrat Si (100) et b) diffractogramme de rayons X du substrat Si (100) après réaction	201
Figure 137 : Nanofils CrSi ₂ élaborés dans les conditions optimales sur substrat saphir [289]	202
Figure 138 : Images MET / ASTAR de nanofils CrSi ₂	202
Figure 139 : Exemples de dispositifs de mesures de résistivité électrique dans la littérature a) sur nanofil CrSi ₂ par dépôt des électrodes sur l'échantillon [161] et b) sur nanotube de carbone posé sur les électrodes[291] c) Schéma d'un microdispositif de mesure du coefficient Seebeck sur nanofil ZnO [293]	204
Figure 140 :a) Dispositif de mesure des propriétés thermoélectriques d'un nanofil CrSi ₂ . La conductivité thermique est déterminée par méthode stationnaire [145] b) Dispositif de mesure 3 ω sur nanofil SiC [296].....	206

Figure 141 : Schéma du microdispositif réalisé pour la mesure des propriétés thermoélectriques des nanofils a) vu en coupe et b) vu de dessus (non à l'échelle).....	207
Figure 142 : a) extérieur et b) intérieur de l'enceinte KaSA dans laquelle les mesures ont été réalisées	208
Figure 143 : Schémas du montage pour les mesures a) de résistivité électrique, b) de coefficient Seebeck et c) de conductivité thermique. d) Schéma du montage pour la calibration de résistance des électrodes en fonction de la température et du courant injecté dans les résistances chauffantes. En rouge sont représentés les nanofils.	209
Figure 144 : Procédé de réalisation des microdispositifs	210
Figure 145 : a) Observation au microscope optique d'un microdispositif. b) Câblage sur DIL 28	210
Figure 146: Variation de la résistance d'une électrode en fonction de la température.....	210
Figure 147 : Micromanipulation d'un nanofil CrSi ₂ . a) décollement du nanofil de son substrat. Le nanofil est connecté à la pointe par un dépôt de carbone. b) Placement du nanofil entre les électrodes du microdispositif et réalisation des contacts au platine	213
Figure 148 : Image MEB du microdispositif après micromanipulation. Des zones sur lesquelles la couche d'isolation est détruite par le faisceau électronique sont entourées en rouge.	213
Figure 149 : Dépôt de nanofils par diélectrophorèse.....	214
Figure 150 : Microdispositif avec couche isolante SiO ₂ utilisée pour la diélectrophorèse. a) Schéma en coupe du montage non à l'échelle. b) Observation au microscope optique.	215
Figure 151 : Nanofil CrSi ₂ avec contacts de platine obtenu par drop casting et diélectrophorèse	215
Figure 152 : Mesure de la tension en fonction de l'intensité pour le nanofil CrSi ₂ observé sur la Figure 151	216
Figure 153 : Image MET d'un nanofil CrSi ₂ mettant en évidence la couche d'oxyde natif	217
Figure 154 : Spectre Raman mesuré sur nanofils comparé à un matériau massif polycristallin [163]	218

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés thermoélectriques de siliciures de métaux de transition (T_f : température de fusion) [65].....	37
Tableau 2 : Coefficients de dilatation thermique de CrSi_2 reportés dans la littérature.....	40
Tableau 3 : Energies de bande interdite de CrSi_2 calculées dans la littérature.....	41
Tableau 4 : Energies de bande interdite expérimentale. Pulv. : Pulvérisation cathodique.....	42
Tableau 5 : Quelques valeurs du facteur de mérite adimensionnel ZT de CrSi_2 d'après la littérature ..	50
Tableau 6 : Récapitulatif des techniques utilisées sur les différentes formes de CrSi_2 (BT : basse température, HT : haute température).....	80
Tableau 7 : Conditions de croissance de CrSi_2 par méthode Bridgman dans la littérature.	84
Tableau 8 : Conditions de croissance des matériaux présentés par la suite. Température maximale, T_{max} , rampe de refroidissement, gradient de température mesuré au début et à la fin de la croissance, ∇T , vitesse de croissance, v_{crois} , et position du creuset, $zhaut$	95
Tableau 9 : Analyse EDS des zones numérotées 1 à 7 identifiées sur la Figure 52	96
Tableau 10 : Facteurs de puissance dans la direction $\perp c$ dans la littérature sur monocristal.....	116
Tableau 11 : Paramètres A_I , B_U , C_{EP} et D_B affinés du modèle de Callaway.....	120
Tableau 12 : Vitesses du son mesurées à 300 K et calculées dans CrSi_2	124
Tableau 13 : Température de Debye, θ_D , vitesse du son, vs , et capacité calorifique, c_V , déterminées d'après les mesures et le calcul [163] de diffusion inélastique des neutrons sur poudre	130
Tableau 14 : Rugosité, R_{ms} , et longueur latérale d'autocorrélation, ξ , de couches minces élaborées sur substrat verre et substrat Si/SiO ₂	149
Tableau 15 : Energies de liaison déterminées pour les couches minces d'épaisseur 164 nm sur substrat Si/SiO ₂	151
Tableau 16 : Rugosité, R_{ms} , et longueur latérale d'autocorrélation, ξ , pour les couches minces déposées sur Si/SiO ₂ avant et après recuit.....	158
Tableau 17 : Energies de liaison et largeurs à mi-hauteur des pics XPS pour les couches minces de 164 nm sur substrat Si/SiO ₂ avant et après recuit de 1 h à 450°C.....	163
Tableau 18 : Conditions d'élaboration de nanofils de CrSi_2 reportées dans la littérature.....	189
Tableau 19 : Contraintes géométriques à respecter pour chaque propriété mesurée lors de la conception du microdispositif	206

Liste des symboles

Symboles Alphabétiques

b : Demi-largeur de la ligne chauffante en méthode 3ω (m)

b_{eff} : Section efficace (m^2)

b_{coh} : Section efficace de diffusion cohérente des neutrons (m^2)

b_{inc} : Section efficace de diffusion incohérente des neutrons (m^2)

C, C_p : Chaleur spécifique total et isobare ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

COP : Coefficient de performance

D : Diffusivité ($m^2.s^{-1}$)

d : Densité

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire (m)

e : Charge du porteur de charge (c)

e_f : épaisseur d'une couche mince (m)

E : Energie (eV)

\vec{E} : Champ électrique ($V.m^{-1}$),

E_C, E_V : Energie du bas de la bande de conduction, Energie du haut de la bande de valence (eV)

E_c : Energie cinétique (eV)

E_d : Energie d'activation (eV)

E_F : Energie de Fermi (eV)

E_g : Energie de la bande interdite (eV)

E_k : Energie du vecteur d'onde des électrons (eV)

E_l : Energie de liaison (eV)

E_q : Energie du vecteur d'onde des phonons (eV)

f^0 : Statistique de Fermi Dirac

F_n : Intégrale de Fermi-Dirac

FP : Facteur de puissance ($W.m^{-1}.K^{-2}$)

$FWHM$: Largeur à mi-hauteur

$g(E)$: Densité d'états (Etats / eV)

h : Constante de Planck ($6,6261 \text{ m}^2 \cdot \text{Kg} \cdot \text{s}^{-1}$)

\hbar : Constante de Planck réduite $h/(2\pi)$

I : Intensité (A)

\vec{k} : Vecteur d'onde des électrons ou des neutrons

k_B : Constante de Boltzmann ($1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)

L, L_0 : Nombre de Lorentz, nombre de Lorentz dans les métaux ($2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$)

L_{crist} : Taille des cristallites (nm)

L_{ED} : Longueur échantillon – détecteur (m)

L_f : Chaleur latente de fusion ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

l : Dimension du matériau (m)

m_c^*, m_v^* : Masse effective des porteurs de charge dans la bande de conduction, masse effective des porteurs de charge dans la bande de valence

m_0, m_e, m_n : Masse d'un porteur de charge libre, masse de l'électron ($9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$), masse du neutron ($1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$)

m^*, m_e^*, m_p^* : Masse effective, masse effective des électrons, masse effective des trous

M : Masse atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

\bar{M} : Masse atomique moyenne ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

N_a : Nombre d'accepteurs d'électrons

n, p, n_{tot} : Concentration en électrons, en trous, concentration totale en porteurs de charge (cm^{-3})

N : Nombre d'atomes dans la maille cristalline

N_A : Nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

P, P_{rms} : Puissance, puissance quadratique moyenne (W)

PSD : Densité spectrale de puissance

\vec{q} : Vecteur d'onde des phonons

\tilde{q} : Nombre d'onde complexe en méthode 3ω ($\text{rad} \cdot \text{m}^{-1}$)

\vec{Q} : Vecteur d'onde de transfert

Q : Chaleur (W)

r : Coefficient de diffusion

R : Résistance (Ω)

R_m : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

R_{ms} : Rugosité quadratique moyenne (nm)

S : Section de l'échantillon (m^2)

$S(Q, \omega)$: Facteur de structure

s : Facteur de soustraction du porte échantillon en neutron TOF

t_{TOF} : Temps de vol (s)

t : Temps (s)

TCR : Coefficient de température de résistance ($\Omega.\text{K}^{-1}$)

T : Température (K)

T_C : Température chaude (K)

T_f : Température de fusion (K)

T_F : Température froide (K)

∇T : Gradient de température (K.m^{-1})

ΔT : Différence de température (K.m^{-1})

ΔT_{DC} : Variation continue de la température en méthode 3ω (K)

ΔT_{AC} : Variation oscillante de la température en méthode 3ω (K)

v_e, v_n, v_{ph} : Vitesse des porteurs de charge, vitesse d'un neutron, vitesse d'un phonon (m.s^{-1})

v_s : Vitesse du son (m.s^{-1})

v_{crois} : Vitesse de croissance des monocristaux (mm.h^{-1})

V : Tension (V)

dV : Différence de potentiel

w : Travail de sortie (J)

z, z_{haut}, z_{bas} : Position du creuset dans le four (croissance Bridgman), position du haut du creuset, position du bas du bas du creuset (mm)

z_{front} : Position du front de solidification (mm)

Z : Facteur de mérite (K^{-1})

ZT : Facteur de mérite adimensionnel

Symboles Grec

α : Coefficient Seebeck ($V.K^{-1}$)

$\Delta\alpha$: Anisotropie du coefficient Seebeck ($V.K^{-1}$)

β : Coefficient Thomson ($V.K^{-1}$)

$\beta_a, \beta_c, \beta_V$: Coefficient de dilatation thermique selon a , selon c , volumique (K^{-1})

δ : Profondeur de pénétration (m)

γ : Paramètre de Grüneisen

ε_{cryst} : Déformation des cristallites (%)

ε : Energie réduite (eV)

η^* : Energie de Fermi réduite (eV)

$\eta, \eta_{max}, \eta_{carnot}$: Rendement de conversion, rendement maximal, rendement de Carnot

θ : Angle de diffraction ($^\circ$)

θ_D : Temperature de Debye (K)

κ : Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

κ_e : Conductivité thermique par les porteurs de charge ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

κ_{ph} : Conductivité thermique par les phonons ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

λ : Longueur d'onde (m)

λ_{ph} : Longueur d'onde des phonons (m)

Λ_{ph} : Libre parcours moyen des phonons (nm)

μ, μ_e, μ_p : Mobilité des porteurs de charge, des électrons, des trous

μ_r, μ_i : Mobilité des porteurs de charge diffusés par le réseau, par les impuretés

ξ : Longueur d'auto-corrélation latérale (nm)

Π : Coefficient Peltier ($V.K^{-1}$)

ρ : Résistivité électrique ($\Omega.m$)

ρ_0 : Résistivité électrique résiduelle ($\Omega.m$)

ρ_D, ρ_r : Résistivité électrique due à la diffusion par les défauts, par le réseau ($\Omega.m$)

ρ_V : Masse volumique ($g.cm^{-3}$)

σ : Conductivité électrique ($S.m^{-1}$)

τ_e, τ_{ph} : Temps de relaxation des porteurs de charge, des phonons (s)

$\tau_U, \tau_B, \tau_I, \tau_{EP}$: Temps de relaxation dû au processus umklapp, par les joints de grain, par les impuretés, par électron-phonon (s)

ν : Fréquence (Hz)

φ : Déphasage

ϕ : Angle de diffusion des neutrons (rad)

ω : Pulsation (Hz)

ω_{ph} : Fréquence des phonons (m^{-1})

ω_D : Fréquence de Debye (m^{-1})

Introduction générale

La signature du protocole de Kyoto en décembre 1997 marque un tournant de la politique écologique à l'échelle mondiale et de la lutte contre le réchauffement climatique. Les pays signataires se sont engagés à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre de 5,2 % en 2012 par rapport à 1990. Dans un contexte où plus de 80 % de l'énergie mondiale est produite encore aujourd'hui à partir du charbon, du pétrole ou du gaz [1], le développement de l'énergie renouvelable est un choix qui s'impose.

La demande en énergie est toujours plus importante du fait de la croissance démographique et du développement de nouvelles technologies. Selon l'Agence Internationale de l'Energie, les besoins en énergie vont augmenter de 30 % entre 2017 et 2040 [2] alors que les réserves de combustible fossile s'épuisent. En 2007, le conseil européen a annoncé l'objectif de porter à 20 % la part des énergies renouvelables dans la consommation totale en 2020.

Parmi les énergies renouvelables à l'étude, la reconversion d'énergie par la voie de la thermoélectricité est peu répandue. Celle-ci concerne la conversion réversible d'un gradient de température en courant électrique. La conception de générateurs thermoélectriques radio-isotopes (RTG) par la NASA pour l'équipement de satellites reste l'application la plus marquante de la thermoélectricité, mais des prototypes tels que ceux proposés par BMW, BSST et Visteon ont montré la possibilité de récupérer une partie de la chaleur perdue sur des véhicules et de réduire de 8 à 12 % la consommation de carburant [3]. La thermoélectricité connaît cependant aujourd'hui principalement des applications en refroidissement Peltier dans le cadre par exemple de climatisation de véhicules, de refroidissement de composants électroniques ou de glacières portables [4].

Le faible rendement de conversion des modules thermoélectriques actuels, associé à leur coût élevé et à la possible toxicité des matériaux les constituant, limite cependant leur utilisation dans le domaine de production d'énergie à grande échelle. Afin de développer les applications de la thermoélectricité, la recherche et l'optimisation de nouveaux matériaux s'imposent afin de remplacer, à terme, les composés existant actuellement sur le marché, tels que Bi_2Te_3 ou PbTe . Parmi les matériaux prometteurs, ceux à base de silicium ont fait l'objet d'études dès 1958 [5]. Le silicium est en effet le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre et satisfait l'ensemble des critères requis [6]. Le disiliciure de chrome, CrSi_2 , est l'un des siliciures d'intérêt présentant des propriétés électriques similaires à celles de PbTe mais dont la conductivité thermique élevée limite les performances thermoélectriques. Une réduction de la conductivité thermique peut être obtenue dans un matériau, par exemple, par nanostructuration, création de défauts ou de désordre structural, l'objectif étant d'introduire de nouveaux centres de diffusion des phonons [7-9]. L'effet de réduction de la dimensionnalité associée à des modifications microstructurales a été démontré sur le silicium où il a été

possible de diviser, à température ambiante, la conductivité thermique par 125 (nanofil rugueux de 50 nm de diamètre) [10] ou par 100-150 (couche mince amorphe de 50 nm d'épaisseur) [11].

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés thermoélectriques du disiliciure de chrome, CrSi_2 , sous forme de monocristal, de couche mince et de nanofil. Cette étude a nécessité, dans un premier temps, l'élaboration du matériau sous ses différentes formes avec l'optimisation des paramètres d'élaboration, et, dans un deuxième temps, la mesure des propriétés thermoélectriques avec l'utilisation ou le développement de dispositifs spécifiques à chaque dimensionnalité.

Le premier chapitre permet d'introduire le contexte historique de la thermoélectricité ainsi que les différents concepts physiques de conduction électrique et thermique utiles à la compréhension de l'origine de la thermoélectricité. Les voies d'optimisation des matériaux actuels sont ensuite décrites avant de présenter l'état de l'art sur la synthèse et les propriétés du disiliciure de chrome sous forme de monocristal, de couche mince et de nanofil.

Le deuxième chapitre présente les techniques de caractérisation microstructurale et de mesure des propriétés physiques des matériaux, techniques spécifiques à chaque dimensionnalité.

L'étude de la croissance et de la caractérisation des monocristaux est présentée dans le chapitre 3. Après une description de la conception du four de croissance par la méthode Bridgman, les conditions d'élaboration des lingots et leur impact sur la microstructure des cristaux obtenus sont donnés. Enfin les propriétés électroniques, vibrationnelles et thermiques du matériau sont examinées. Une dernière partie de ce chapitre propose une comparaison entre les propriétés vibrationnelles d'un matériau massif et celles d'une poudre nanométrique par diffusion inélastique des neutrons.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique. Après une description de l'optimisation des paramètres d'élaboration, l'étude de l'évolution en température de la microstructure et des propriétés thermoélectriques des couches minces est présentée.

L'étude sur les nanofils CrSi_2 est reportée dans le chapitre 5. Le procédé d'élaboration par CVD est présenté et le développement d'un microdispositif permettant de caractériser l'ensemble des propriétés thermoélectriques, est également décrit.

Chapitre 1 :

Thermoélectricité et état de l'art

I. Historique	5
II. Transport électronique	7
II.1. Structure de bande.....	7
II.2. Généralités sur le transport électronique.....	8
II.3. Cas des matériaux cristallins	10
II.4. Cas des matériaux amorphes	12
III. Transport thermique	13
III.1. Transport de chaleur dans les solides.....	13
III.2. Contribution des porteurs de charge	14
III.3. Contribution des phonons dans un matériau cristallin	15
III.4. Cas des matériaux amorphes.....	22
IV. Effets thermoélectriques	23
IV.1. Effet Seebeck.....	23
IV.2. Effet Peltier.....	25
IV.3. Effet Thomson	26
IV.4. Relations de Kelvin	26
V. Performance d'un module thermoélectrique	27
VI. Sélection des matériaux et stratégie d'optimisation.....	29
VI.1. Sélection des matériaux	29
VI.2. Effet de la dimensionnalité	32
VII. Les matériaux thermoélectriques conventionnels et actuels.....	35
VIII. Le disiliciure de chrome	38
VIII.1. Structure cristalline de CrSi ₂	38
VIII.2. Propriétés thermoélectriques de CrSi ₂	40

Ce premier chapitre a pour objectif de donner les notions générales de thermoélectricité et de présenter le matériau étudié, le disiliciure de chrome. Après l'introduction du contexte historique de la thermoélectricité, les phénomènes de transports électronique et thermique dans les matériaux seront présentés. Puis les notions générales de thermoélectricité seront décrites afin de déterminer les voies d'optimisation possibles des matériaux. La quatrième partie concerne les matériaux conventionnels en thermoélectricité avant de présenter la structure et les propriétés du disiliciure de chrome sous ses trois formes étudiées, massif, couche mince et nanofil.

I. Historique

Lorsqu'en 1821 le physicien Allemand Thomas Johann Seebeck observa pour la première fois le phénomène de thermoélectricité, il était difficile d'imaginer que sa découverte serait appliquée aujourd'hui aux satellites hors du système solaire. Il remarqua, en effet, que l'aiguille d'une boussole peut être déviée par deux conducteurs reliés à leurs extrémités par chauffage d'une de leurs jonctions. Seebeck en conclut qu'une différence de température conduisait à la création d'un champ magnétique dans les métaux. Il pensa alors que ce même phénomène pourrait être à l'origine du champ magnétique terrestre, la planète étant soumise à une différence de température entre les deux pôles et l'équateur [12]. Au moment de cette découverte, la relation entre magnétisme et électricité n'avait été démontrée que très récemment par le danois Hans Christian Oersted en 1820 [13] et Seebeck ne s'en tint qu'à une description magnétique de ce phénomène qu'il appela d'ailleurs thermomagnétisme. Malgré une interprétation erronée, il établit un classement précis de 28 métaux selon ce que l'on nomme aujourd'hui le pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck, ce qui constitue la première base de données de thermoélectricité. Ce n'est qu'en 1823 qu'Oersted et Fourier démontrent publiquement que le phénomène n'est pas magnétique mais bien électrique, par un discours prononcé devant l'Académie des Sciences en France [14].

Ce n'est qu'en 1834 que l'horloger et physicien français Jean Charles Athanase Peltier publie ses « Nouvelles expériences sur la calorificité des courants électriques » [15] dans lesquelles il cherche à déterminer la conductivité électrique de l'antimoine et du bismuth en étudiant l'élévation de température dans des barreaux soumis à un courant par effet Joule. Il mesure alors une élévation homogène de la température sur toute la longueur des barreaux sauf aux interfaces avec les pinces qui maintiennent l'échantillon, qui chauffent ou refroidissent. De plus, il constate en soudant différents matériaux entre eux que la température varie au niveau des soudures selon le sens du courant. Ces observations ne sont cependant pas simples à effectuer du fait de la faible précision de l'instrumentation de l'époque. Ce n'est qu'en 1838 que le Russe Heinrich Lenz confirme ces observations par le gel d'une goutte d'eau déposée sur une jonction bismuth-antimoine suivi de sa fusion lorsqu'il inverse le sens du courant [16]. On

comprendra plus tard que cela n'a été possible que parce que ces matériaux n'étaient pas purs. Néanmoins cela permit à Lenz de conclure à l'existence d'un nouveau phénomène physique consistant à une absorption ou à une libération d'énergie dans une jonction de matériaux conducteurs traversée par un courant. Il ne fit cependant aucun lien avec la découverte de Seebeck.

Une longue période d'oubli du phénomène s'ensuivit en raison des faibles progrès effectués et des nouvelles recherches passionnantes de cette époque en électromagnétisme. La thermoélectricité présentait moins d'intérêt car il n'existait pas de théorie et les données expérimentales n'étaient que qualitatives. Ce n'est qu'en 1857 qu'une étude purement théorique menée par le célèbre thermodynamicien William Thomson, connu par la suite sous le nom de Lord Kelvin, fit le lien entre les découvertes de Seebeck et celles de Peltier [17]. Ses calculs mettaient également en avant l'existence d'un nouveau phénomène en montrant qu'un courant électrique produit des effets thermiques différents selon que le courant est transmis d'une zone chaude à une zone froide ou inversement pour un même métal. Ainsi les trois effets thermoélectriques étaient alors connus et démontrés. Thomson termina cependant son étude en montrant que 154 jonctions cuivre-bismuth étaient nécessaires pour produire la même force électromotrice que celle obtenue avec une pile Daniell. De nouvelles voies de recherche étaient donc indispensables pour optimiser la conversion d'énergie.

Dans ce but, l'anglais et futur prix Nobel John William Strutt, connu sous le nom de Lord Rayleigh, fut le premier à déterminer en 1885 une relation permettant de calculer le rendement d'une thermopile en vue d'appliquer l'effet Seebeck à la génération d'électricité, mais malheureusement de façon incorrecte [18]. En 1909 [19] et 1911 [20], l'Allemand Edmund Altenkirch détermine que le meilleur rendement est obtenu lorsque les matériaux sont bons conducteurs électriques, mauvais conducteurs thermiques et avec un large coefficient Seebeck. C'est ce qui donnera plus tard la notion de *facteur de mérite*. A cette époque il n'existait pas de matériaux disponibles (naturels) combinant ces trois caractéristiques et les activités de recherche sur la thermoélectricité ralentirent une nouvelle fois jusque dans les années 1930.

A partir des années 1930, le développement des semi-conducteurs synthétiques permit un meilleur contrôle des propriétés physiques des matériaux. L'étude de la théorie des semi-conducteurs thermoélectriques en 1949 par le Russe A. F. Ioffe [21] et le développement du premier générateur thermoélectrique à base de PbS possédant un rendement de plus de 5% par son étudiant Y. Maslakovets [22] marquent le début du développement des matériaux semi-conducteurs thermoélectriques. Les performances des générateurs restent cependant toujours inférieures à celles des machines conventionnelles malgré une meilleure compréhension du phénomène et la synthèse de nouveaux matériaux toujours plus complexes.

Dans les années 1990 deux innovations conduisirent à d'importants progrès : la notion de *Phonon Glass Electron Crystal* (PGEC) et la réduction de la dimensionnalité. La notion de *Phonon Glass Electron Crystal* (PGEC), introduite par Slack en 1995 [23], a permis l'apparition de matériaux conçus pour faciliter le transport des électrons en limitant celui des phonons tels que les clathrates . La réduction de la dimensionnalité, quant à elle, a été rendue possible par le développement de la nanotechnologie. L'effet de la taille de l'échantillon sur la conductivité thermique a été montré théoriquement dès 1938 par H. B. G. Casimir [24]. En 1993 L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus [25, 26] développèrent un modèle théorique sur le confinement électronique par des puits quantiques afin d'augmenter le coefficient Seebeck et de diminuer la conductivité thermique pour ainsi améliorer le facteur de mérite, Z . C'est ainsi qu'en 2001, R. Venkatasubramanian *et al.* [27] obtinrent une valeur de ZT de 2,4 avec un super-réseau de $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ à la température, T , de 300 K. Cette étude révolutionna l'approche des chercheurs et conduisit à un bond considérable dans les performances thermoélectriques des matériaux.

L'histoire de la thermoélectricité est donc une succession de périodes prolifiques en nouvelles découvertes par de grands noms de l'histoire des sciences et de périodes de perte d'intérêt du fait du manque de performance en comparaison aux technologies existantes. L'optimisation des matériaux thermoélectriques requiert un contrôle précis des transports électronique et thermique. Afin de comprendre ces phénomènes dans CrSi_2 , les différents mécanismes observés dans un matériau métallique, semi-conducteur, ou amorphe sont décrits dans la suite.

II. Transport électronique

II.1. Structure de bande

Dans un matériau, la distribution d'énergie des électrons peut être décrite par des bandes permises séparées par des bandes interdites comme schématisé sur la Figure 1. La probabilité qu'un niveau d'énergie électronique soit occupé est donnée par la statistique de Fermi-Dirac [28, 29]. On définit alors l'énergie de Fermi, E_F , comme l'énergie à laquelle la distribution prend la valeur de 1/2. À 0 K tous les états sous E_F sont occupés par des électrons et tous ceux au-dessus sont vides.

La conduction électrique a lieu si un électron d'une bande peut passer dans un autre état électronique. Cela ne peut pas avoir lieu si la bande est entièrement vide (aucun électron dans la bande) ou si la bande est totalement remplie. Quatre familles de matériaux sont identifiées selon leur structure de bande et leur énergie de Fermi : métaux, semi-métaux, semi-conducteurs et isolants (Figure 1).

Si le niveau de Fermi, E_F , se trouve dans la bande de conduction alors un grand nombre d'électrons sont proches de niveaux vacants et le matériau sera conducteur métallique. Si au contraire

E_F est dans une large bande interdite, généralement d'énergie, E_g , de plus de 2 eV, aucun électron n'est dans la bande de conduction et le matériau est électriquement isolant. Dans le cas d'un semi-métal un recouvrement partiel des bandes de valence et de conduction est rencontré. Enfin, si E_F est dans une bande interdite de faible énergie, inférieure à 2 eV, le matériau est semi-conducteur.

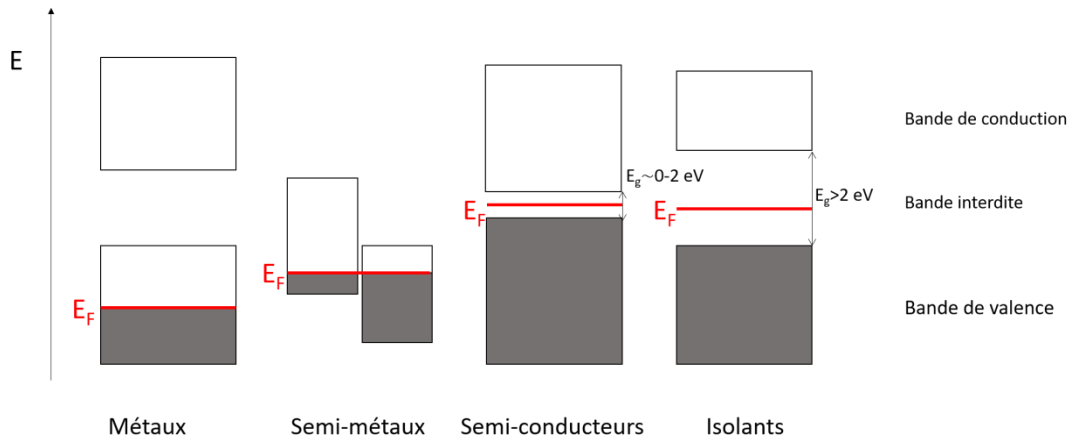


Figure 1 : Structures de bande des métaux, semi-métaux, semi-conducteurs et isolants (niveaux d'énergie remplis en gris et niveaux d'énergie vides en blanc) à $T=0$ K (inspiré de [4])

Un matériau semi-conducteur intrinsèque est caractérisé par une énergie E_F au centre de la bande interdite. En effet, dans ce cas, la bande de valence est pleine et la bande de conduction entièrement vide à 0 K. Par augmentation de la température les électrons sont excités thermiquement et la conduction électrique est effectuée par passage d'un électron dans la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. Le nombre de trous est donc égal au nombre d'électrons [30]. Les impuretés pouvant être introduites par dopage et les défauts peuvent donner des électrons ou en accepter (équivalent à donner un trou). Cela ajoute des niveaux d'énergie donneurs, proches de la bande de conduction, ou accepteurs, proche de la bande de valence, affectant la conduction électrique. Le semi-conducteur est dans ce cas dit « extrinsèque ». Si les niveaux donneurs dominent, la conduction sera effectuée par les électrons et le semi-conducteur sera de type n . Dans le cas contraire, les trous assureront la conduction et le semi-conducteur sera de type p [30]. Si le dopage est suffisamment important pour que le niveau de Fermi entre dans la bande de conduction ou de valence, le comportement du matériau devient très proche de celui d'un métal. Le semi-conducteur est alors dit dégénéré.

II.2. Généralités sur le transport électronique

Le courant électrique désigne un flux de particules chargées au sein d'un matériau sous l'action d'une force. Dans les solides semi-conducteurs et conducteurs, cette propriété est généralement apportée par les porteurs de charge (électrons de charge $-e$ ou trous de charge $+e$), libres de se déplacer à travers

le réseau [31]. Le courant est macroscopiquement mesuré par l'intensité, I , et correspond au nombre de charges traversant une section par seconde.

Lorsque le solide est à l'équilibre, les charges possèdent un simple mouvement brownien au sein du matériau. Elles ne se déplacent que sous l'action d'une force créée par un champ électrique, \vec{E} , par application d'une différence de potentiel, ou lorsqu'un gradient de concentration de charges est présent. Cependant lors de leurs déplacements, les porteurs de charge interagissent avec d'autres porteurs de charge, des phonons (décrits en partie III.3.1) ou des impuretés, et leur vitesse diminue. On définit alors le *temps de relaxation*, τ_e , comme le temps moyen entre deux collisions. Différents processus de diffusion peuvent coexister dans un matériau selon la température, mais on peut généralement considérer que les fréquences de collision avec chaque particule sont indépendantes. La loi de Matthiesen donne alors le temps de relaxation total des porteurs en séparant la contribution de chaque mécanisme de diffusion, a , d'après :

$$\frac{1}{\tau_e} = \sum_a \frac{1}{\tau_a} \quad (1.1)$$

Chaque matériau possède donc une capacité variable à permettre le transport des porteurs de charge au sein de son réseau, quantifiée par sa *conductivité électrique*, σ , ou son inverse la *résistivité électrique*, ρ . Dans le cas de n porteurs, de charge e et de masse m_e , ces grandeurs peuvent être exprimées à partir du temps de relaxation, τ_e [28]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau_e}{m_e} \quad (1.2)$$

En définissant la mobilité, μ , comme la vitesse moyenne des porteurs pour un champ électrique unitaire ($\vec{v}_e = \mu\vec{E}$) on a :

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \quad (1.3)$$

Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque à deux types de porteurs de charge, la relation peut être généralisée en notant, p , la densité de trous, n , la densité d'électrons et, μ_p et μ_n , leur mobilité respective :

$$\rho = \frac{1}{e(p\mu_p + n\mu_n)} \quad (1.4)$$

II.3. Cas des matériaux cristallins

II.3.1. Cas d'un métal

La résistivité électrique dans les métaux est principalement due à deux processus de diffusion des porteurs de charge : les interactions avec les phonons, prédominant à température ambiante, et les interactions avec les atomes d'impureté et les défauts du réseau [30]. Ainsi, la résistivité d'un métal est la somme de ces deux contributions, respectivement ρ_r et ρ_D :

$$\rho = \rho_r + \rho_D \quad (1.5)$$

Lorsque T tend vers 0 K, ρ_r s'annule et la résistivité résiduelle, ρ_0 , devient alors égale à ρ_D , indépendante de T . La valeur de ρ_0 est donc un indicateur de la qualité du matériau. A haute température ρ_r est proportionnelle à la fréquence d'interaction électrons-phonons et donc proportionnelle à la concentration en phonons. Celle-ci varie en T comme cela sera montré par la suite (III.3.3). On a donc $\rho \propto T$. Pour des températures intermédiaires, ρ_r peut être décrit selon l'équation :

$$\rho_r = A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^n \int_0^{T/\theta_D} \frac{z^n dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad (1.6)$$

avec θ_D , la température de Debye (définie en III.3.1), A et n des constantes. Dans ce régime ρ est donc décrite par une loi en T^n [28, 30, 32]. Généralement $n=3$ (relation de Bloch-Wilson, diffusion inter-bande) ou 5 (relation de Bloch-Gruneisen, diffusion intra-bande). Une variation en T^2 a été rencontrée dans différents semi-conducteurs dégénérés tels que le silicium ou le germanium dopés [33, 34], signe d'interactions électrons-électrons [32].

II.3.2. Cas d'un semi-conducteur

Dans un semi-conducteur, différents mécanismes de diffusion des porteurs de charge limitent leur mobilité et leur temps de vie. Généralement le temps de relaxation dépend de l'énergie selon [29] :

$$\tau_e = \tau_0 E^r \quad (1.7)$$

où τ_0 est une constante. L'exposant r , appelé coefficient de diffusion, dépend du processus de diffusion :

- $r = -1/2$ pour une diffusion par les phonons acoustiques
- $r = -1/2$ pour une diffusion par les joints de grain
- $r = 1/2$ pour une diffusion par les phonons optiques polaires
- $r = 1$ pour une diffusion inter-vallée
- $r = 3/2$ pour une diffusion par les impuretés ionisées.

Chaque mécanisme devient successivement prépondérant selon la température ce qui affecte la variation de ρ avec T . Contrairement à un matériau métallique, dans un semi-conducteur non dégénéré, la concentration en porteurs de charge est également très dépendante de la température ce qui affectera ρ . Trois régimes sont observables [31] (Figure 2). Lorsque T tend vers 0 les électrons sont liés aux dopants donneurs d'électrons. Les donneurs s'ionisent progressivement par élévation de T et la concentration en porteur augmente selon l'énergie d'activation, E_d , des porteurs. C'est le régime de gel. A une certaine température, tous les donneurs sont ionisés et la concentration en porteurs devient constante et déterminée par le dopage. On entre alors en régime d'épuisement (ou extrinsèque). Puis, à plus haute température, les porteurs intrinsèques du semi-conducteur sont thermiquement activés. C'est le régime intrinsèque qui voit la concentration en porteurs évoluer en température selon l'énergie de bande interdite du matériau. Le raisonnement est ici effectué avec des électrons mais est identique avec les trous.

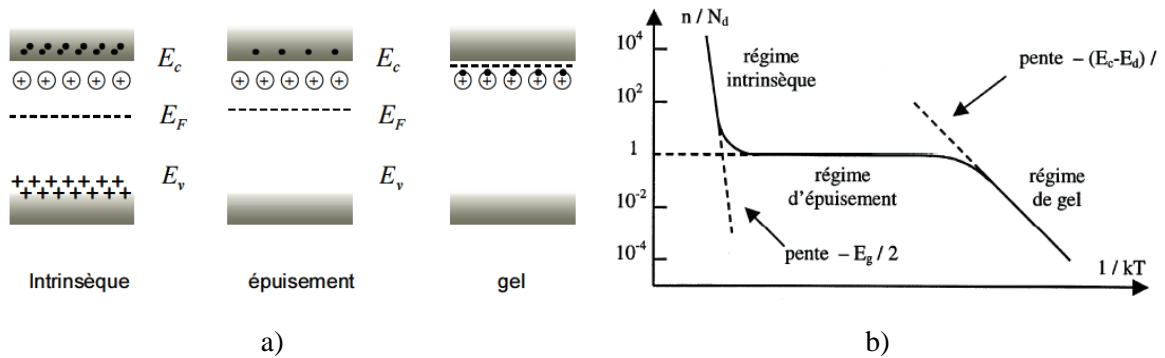


Figure 2 : a) Structure de bande d'un semi-conducteur en fonction du régime de fonctionnement.
b) Concentration en porteurs en fonction de $1/k_B T$ [31]

Ainsi, comme $\rho = 1/(ne\mu)$, la dépendance en température de la résistivité électrique d'un semi-conducteur non dégénéré présentera différents régimes en fonction de la mobilité et de la concentration en porteurs. A basse température, en régime extrinsèque, le mécanisme de diffusion principal est dû aux impuretés ionisées avec une variation de $\mu_i \propto T^{3/2}$ alors que la concentration en porteurs est dominée par le dopage, donc constante. La résistivité électrique varie donc selon $\rho \propto T^{-3/2}$. A haute température, en régime intrinsèque, la mobilité décroît en $T^{-3/2}$ du fait des interactions électrons-phonons et de la concentration en porteurs qui augmente. On montre alors :

$$\rho \propto e^{\frac{E_G}{2k_B T}} \quad (1.8)$$

Le tracé de $\ln(\rho)$ en fonction de $1/T$ permet donc en régime intrinsèque de déterminer la valeur de la bande interdite du matériau. Cela n'est cependant valable que dans le cadre de mécanismes par activation thermique entre sites voisins (saut ou hopping), qui est le cas le plus courant. Dans de plus

rare situations, d'autres mécanismes, par exemple de type Mott (pour un saut à distance variable) ou Shklovskii-Efros, peuvent intervenir, modifiant alors la variations de ρ avec T [35, 36].

II.4. Cas des matériaux amorphes

La structure électronique de bande à niveaux d'énergie discrets caractéristique des matériaux cristallins ne se retrouve plus dans les matériaux amorphes. Leur spectre d'énergie électronique peut être considéré comme semi-continu et on distingue les états étendus, où la fonction d'onde de porteurs de charge s'étend dans tout le volume, et les états localisés de fonction d'onde limitée à une région spatiale donnée (Figure 3). On définit alors le bord de mobilité séparant les états étendus et les états localisés [37, 38].

Les états localisés des électrons et des trous se trouvent respectivement en-dessous et au-dessus des bords de mobilité E_C et E_V . La zone en énergie située entre les états étendus des électrons et des trous, $E_C - E_V$, est appelée *gap de mobilité*, gap dans lequel sont contenus les états localisés. Enfin, des états localisés proches du niveau de Fermi dus à des défauts de coordination peuvent apparaître dans certains cas de semi-conducteurs amorphes. Les zones d'états localisés au voisinage du bord de mobilité sont appelées *queues de bandes*. Elles peuvent être vues comme une déformation des bandes due au manque de périodicité du réseau. On définit alors l'écart entre les queues de bande, $E_A - E_B$, comme le *gap optique*. La complexité de cette structure électronique conduit à plusieurs types de conduction en fonction notamment de la température.

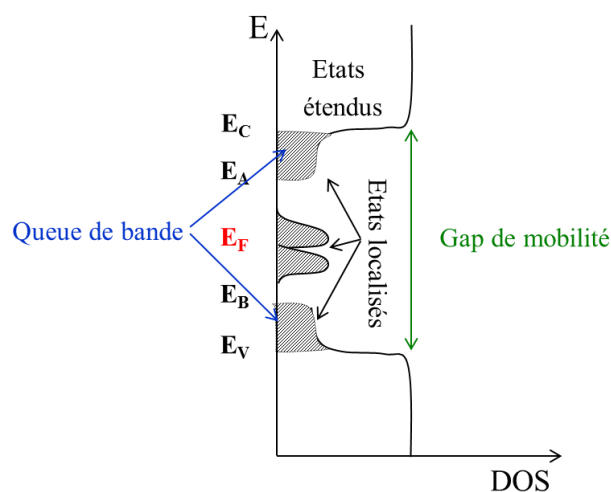


Figure 3 : Schéma de la structure électronique dans un semi-conducteur amorphe. Les énergies du haut de la bande de conduction, du bas de la bande de valence, de Fermi et de limite des queues de bande sont respectivement notées E_C , E_V , E_F , E_A et E_B . Adapté de [39]

Dans un matériau amorphe à caractère métallique la résistivité électrique est généralement dominée par des mécanismes de diffusion des porteurs de charge par le désordre mais la dépendance en température n'est pas simple à interpréter [40]. Alors que dans un métal cristallin, ρ augmente avec la température, dans de nombreux matériaux amorphes métalliques un faible coefficient de résistivité en température ($TCR = (1/\rho)/(\partial\rho/\partial T)$) et anormalement négatif a été rencontré [40-42]. A basse température une résistivité maximale (ou minimale si le TCR est positif) est observée [43]. Ensuite, une variation en T^2 de la résistivité apparaît à plus haute température (généralement entre 100 et 300 K), pouvant parfois devenir linéaire à températures encore plus élevées [41].

Pour des semi-conducteurs amorphes, la conduction par les porteurs de charge dans les états étendus se rapproche du comportement des semi-conducteurs cristallins. Cependant ce mode de transport électronique n'est accessible qu'à haute température lorsque la majorité des porteurs remplissent ces niveaux. La conduction par les queues de bande est effective aux températures intermédiaires et se produit par un mécanisme de saut (« hopping »). Les états électroniques sont localisés et le déplacement des électrons n'est possible que par apport d'une énergie d'activation par les phonons permettant ainsi aux électrons de franchir la barrière de potentiel. Enfin le cas des électrons localisés proches du niveau de Fermi est plus complexe car deux mécanismes de transport, par saut ou par saut à distance variable, peuvent intervenir selon la température. Quel que soit le mode de transport, la résistivité, ρ , d'un matériau semi-conducteur amorphe varie selon une loi logarithmique avec la température telle que $\ln(\rho) = f(1/T)$ avec une pente fonction du mécanisme de transport ou des énergies d'activation [38].

III. Transport thermique

III.1. Transport de chaleur dans les solides

Dans un solide, le transfert de chaleur est principalement effectué par conduction. La capacité d'un matériau à conduire la chaleur d'un point à un autre est caractérisée par sa conductivité thermique, κ . Elle représente l'énergie transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température de 1 K/m. La conductivité thermique est due à deux types de contribution que sont le mouvement des porteurs de charge (électrons, trous ou ions) et les vibrations du réseau (phonons) :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} \quad (1.9)$$

avec κ_e , la contribution des porteurs de charge et κ_{ph} , la contribution des phonons.

III.2. Contribution des porteurs de charge

Il peut être considéré en première approximation que les électrons de valence d'un solide sont libres de se déplacer dans un potentiel électrique périodique formé par les ions et les autres électrons. Ils participent alors au transport de chaleur et ce phénomène peut même être prépondérant sur la conduction des phonons dans le cas de bons conducteurs électriques.

Étant liée au déplacement des électrons, la conduction thermique par les électrons fait intervenir la notion de résistivité électrique. C'est la loi de Wiedemann-Franz applicable pour les matériaux métalliques, les semi-conducteurs dégénérés et pour certains semi-conducteurs non dégénérés, qui décrit la contribution des électrons. L'énergie thermique, qui est liée aux électrons à une température donnée, dépend de leur capacité à échanger cette énergie avec le réseau. Celle-ci est fonction de la chaleur spécifique électronique et est proportionnelle à la température. On a alors :

$$\kappa_e = \frac{LT}{\rho} \quad (1.10)$$

L étant le nombre de Lorentz. Le calcul exact de L peut être réalisé à partir de l'intégrale de Fermi-Dirac :

$$F_n(\eta^*) = \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^n d\varepsilon}{\exp(\varepsilon - \eta^*) + 1} \quad (1.11)$$

avec $\eta^* = E_F/(k_B T)$, l'énergie de Fermi réduite, $\varepsilon = E/k_B T$, e , la charge du porteur de charge, E , l'énergie réduite et r , le coefficient de diffusion qui dépend du processus de diffusion des porteurs de charge comme décrit en II.3. On a alors, pour un semi-conducteur, dans l'approximation de bandes paraboliques la relation suivante [29] :

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left\{ \frac{\left(r + \frac{7}{2}\right) F_{r+5/2}(\eta^*)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+1/2}(\eta^*)} - \left[\frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+3/2}(\eta^*)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+1/2}(\eta^*)} \right]^2 \right\} \quad (1.12)$$

La valeur L_0 correspondant au cas d'un gaz d'électrons dégénéré est par ailleurs régulièrement utilisée, ce qui peut induire une légère sous-estimation de κ_e dans un semi-conducteur comme cela sera vu en Chapitre 3 dans CrSi₂. Dans le cas d'un métal, $L \approx L_0$ et la relation s'écrit alors :

$$L_0 = \frac{\kappa_e \rho}{T} = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e}\right)^2 \approx 2,4453 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2} \quad (1.13)$$

Cela montre que tous les métaux ont le même produit $\kappa_e \rho$ qui est proportionnel à la température. Cette loi est généralement bien respectée à haute température. Cependant la diffusion inélastique des porteurs de charge à basse et moyenne température rendent la validité de cette relation plus discutable [44].

III.3. Contribution des phonons dans un matériau cristallin

III.3.1. Notion de phonons

Les atomes constituant la matière oscillent autour de leur position d'équilibre. Ces déplacements forment des ondes de vecteur d'onde \vec{q} , appelées *phonons*, se propageant dans le milieu à des vitesses du même ordre de grandeur que celle du son. Par dualité onde-corpuscule, ces phonons sont considérés comme des quasi-particules de spin 0 (bosons), ce phénomène n'étant pas dû à une entité existant par elle-même, mais prenant naissance à la suite d'une perturbation. La vibration peut se faire dans une direction de propagation de l'onde (onde *longitudinale*), ou perpendiculairement (onde *transverse*) (Figure 4a et b). Les atomes peuvent également vibrer en phase (modes acoustiques), ou en opposition de phase (modes optiques). Ainsi il existe pour un matériau à N atomes 3 modes acoustiques (1 transverse (noté TA) et 2 longitudinaux (notés LA)) et $3(N-1)$ modes optiques (transverses (notés TO) et longitudinaux (notés LO)) (Figure 4c et d).

L'énergie des phonons peut être décrite en déterminant les valeurs propres de l'hamiltonien décrivant le système, dans l'approximation harmonique dans un premier temps, c'est-à-dire dans le cas d'oscillations faibles autour de la position d'équilibre. Il est possible alors de montrer que si chaque vecteur d'onde est associé à 3 modes i (un longitudinal et deux transverses), l'énergie d'un vecteur d'onde, $E_{\vec{q}}$, est donnée par la relation suivante [28] :

$$E_{\vec{q}} = \sum_i \left(\eta_{\vec{q},i} + \frac{1}{2} \right) \hbar v_{\vec{q},i} \quad (1.14)$$

où $\eta_{\vec{q},i}$ et $v_{\vec{q},i}$ sont respectivement le nombre de quanta et la fréquence du mode i pour le vecteur d'onde \vec{q} . L'énergie totale du système est donc la somme sur l'ensemble des vecteurs d'onde \vec{q} .

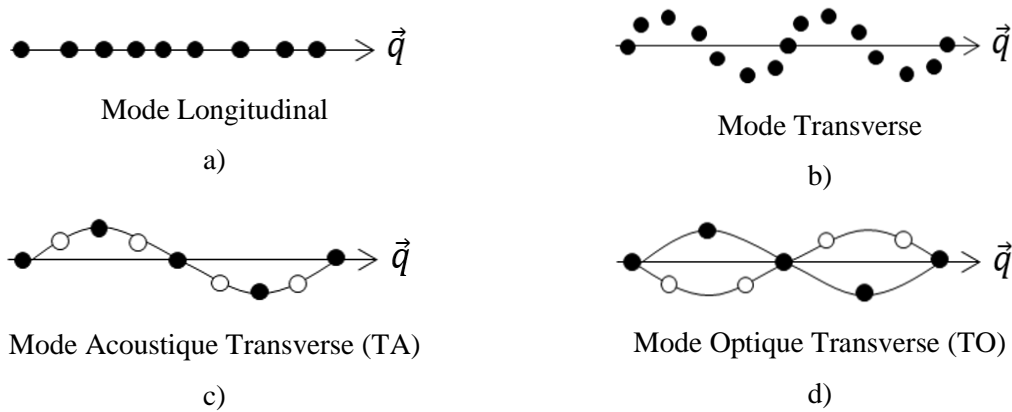


Figure 4 : Schéma du mode de vibration a) longitudinal et b) transverse à un atome, et des modes c) TA et d) TO à deux atomes

Les vibrations transportent de l'énergie à la vitesse donnée par la *vitesse de groupe*, $V_{\vec{q}}$. Celle-ci est définie en fonction de la fréquence des modes de vibration, $v_{\vec{q}}$, par la relation :

$$V_{\vec{q}} = \frac{\partial v_{\vec{q}}}{\partial q} \quad (1.15)$$

En première approximation, dans le cas des phonons acoustiques dans leur domaine de fréquence linéaire avec q , la vitesse de groupe est assimilée à la vitesse du son, $v_s = v_{\vec{q}}/q$. Les courbes de dispersion représentant la fréquence, $v_{\vec{q}}$, en fonction de q , peuvent ainsi être construites pour chaque mode de phonon, dont la pente représentera la vitesse de groupe. Les courbes de dispersion des phonons sont données en tant qu'exemple dans le cas du silicium sur la Figure 5 [45, 46]. Trois branches acoustiques sont présentes, comme cela a été décrit précédemment. Elles possèdent une fréquence tendant vers 0 quand q tend vers 0 et présentent une courbe linéaire à faibles valeurs de q . Les branches optiques, cependant, sont de fréquence plus élevée et ne tendent pas vers 0. Si les modes acoustiques représentent un mouvement commun des atomes, les modes optiques sont dus à des vibrations entre atomes faiblement couplés. Leurs fréquences sont donc proches de celles des atomes libres et couvrent une plus petite gamme. De plus, la pente de la courbe de dispersion des phonons optiques est faible, et leur vitesse de groupe sera alors négligeable dans la majorité des cas par rapport à celle des phonons acoustiques. C'est pourquoi on considère généralement que seuls les phonons acoustiques transportent l'énergie.

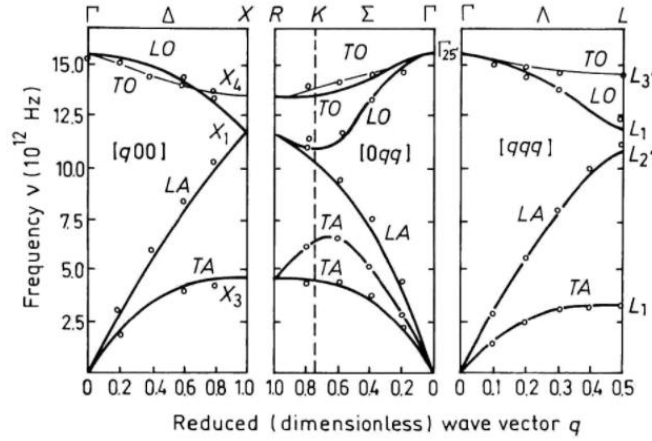


Figure 5 : Courbes de dispersion des phonons dans le silicium [45, 46]

La théorie du transport de la chaleur dans la matière n'est pas simple à établir du fait que, contrairement aux conditions thermodynamiques, cela s'applique à un système hors équilibre. Certaines méthodes simplifiées ont été mises en place, parmi lesquelles se trouve la méthode cinétique. Celle-ci consiste à considérer les excitations thermiques comme des particules, et à suivre le mouvement de l'une d'entre elles dans la matière en fonction du temps. On suppose qu'un gradient de température ∇T est appliqué, et que chaque particule se déplace à une vitesse v_{ph} . Ces particules sont associées à une capacité calorifique, c , telle qu'il faut apporter une énergie, $c\delta T$, à une particule pour que la température locale varie de δT . Ainsi, une particule se déplaçant entre deux points du solide présente une variation d'énergie au cours du temps, afin de rester en équilibre thermique avec son environnement, à la vitesse $\partial E/\partial t$ définie par la relation suivante :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = cv_{ph}\nabla T \quad (1.16)$$

Tôt ou tard, cette particule interagit avec son environnement (électron, phonon, impureté...), perd sa vitesse et est diffusée. On définit alors une grandeur statistique, appelée *temps de relaxation* τ_{ph} , telle que la probabilité que la particule soit diffusée pendant l'intervalle de temps infinitésimal, dt , soit dt/τ_{ph} . En moyenne, les particules parcourent entre deux collisions une distance Λ_{ph} , appelée le *libre parcours moyen* :

$$\Lambda_{ph} = \tau_{ph}v_{ph} \quad (1.17)$$

La contribution de cette particule au transport thermique dépendra de la distance parcourue avant sa diffusion. Cela permet de montrer, par addition de la contribution de chaque particule [28], que la contribution des phonons sur la conductivité thermique, κ_{ph} , d'un matériau est donnée par la relation :

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C v_s \Lambda_{ph} \quad (1.18)$$

avec C , la chaleur spécifique totale ($C = n_{ph}c$ pour n_{ph} particules) et v_s , la vitesse du son (vitesse de déplacement moyenne des particules)

La chaleur spécifique d'un solide en fonction de la température peut être donnée par la relation de Debye [28], construite en considérant les vibrations de réseau d'un milieu élastique. Pour cela, un nouveau paramètre doit être introduit : la *température de Debye* θ_D , qui est la température à laquelle le mode de plus grande fréquence (ω_D , fréquence de Debye) du matériau est excité, autrement dit la température à laquelle tous les modes de phonon sont excités. Elle est d'environ 640 K dans le silicium [9]. Dans ce cas, pour N atomes, on a :

$$C \approx 3Nk_B 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^e e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.19)$$

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \quad (1.20)$$

La capacité calorifique tend donc vers la constante $3Nk_B$ à haute température, ce qui constitue la loi de Dulong et Petit. A suffisamment basse température, l'intégrale tend vers $4\pi^4/15$ et la capacité calorifique devient proportionnelle à T^3 .

III.3.2. Diffusion des phonons

Le libre parcours moyen, Λ_{ph} , et donc le temps de relaxation, τ_{ph} , des phonons dans un solide est modifié par des mécanismes de diffusion. Il peut, par exemple, être lié aux interactions avec les impuretés, les joints de grain, les électrons ou les autres phonons. Le mécanisme de diffusion par interaction entre phonons résulte de la collision de deux phonons de vecteurs d'onde, \vec{q}_1 et \vec{q}_2 , induisant leur destruction et la formation d'une troisième onde de vecteur $\vec{q}_3 = \vec{q}_1 + \vec{q}_2$ (Figure 6). Cependant, le vecteur d'onde des phonons ne peut pas sortir de la zone de Brillouin et, si cela est le cas, \vec{q}_3 est équivalent à la somme d'un vecteur \vec{g} du réseau réciproque et d'un vecteur \vec{q}'_3 de direction différente. Le phonon résultant peut donc être de direction opposée aux phonons incidents.

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}'_3 + \vec{g} \quad (1.21)$$

Si cette opération n'est pas nécessaire ($\vec{g} = \vec{0}$), alors le processus d'interaction phonon-phonon est appelé *normal*. Sinon le processus est dit *umklapp*. Par processus normal, l'énergie du phonon est

conservée, ce qui signifie que le flux d'énergie est le même pour $\vec{q}_1 + \vec{q}_2$ que pour \vec{q}_3 . Le processus normal ne contribue donc pas à la résistance thermique qui ne dépend alors que du processus umklapp.

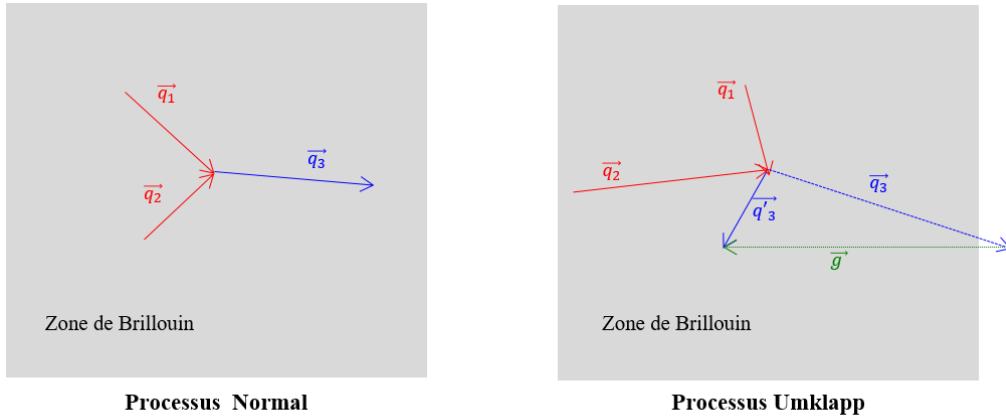


Figure 6 : Processus normal et umklapp par interaction phonon-phonon

On suppose généralement que la résistivité thermique totale est la somme des résistivités de chaque type de diffusion. De façon similaire au transport électronique, cela conduit à la règle de Matthiessen décrivant que l'inverse du temps de relaxation, τ_{ph} , est la somme des inverses des temps de relaxation liés à chaque mécanisme :

$$\frac{1}{\tau_{ph}} = \frac{1}{\tau_{phonons}} + \frac{1}{\tau_{impuretés}} + \frac{1}{\tau_{joints\ de\ grains}} + \frac{1}{\tau_{electron-phonon}} + \dots \quad (1.22)$$

Chacun des termes peut être exprimé de façon indépendante. Par exemple dans le cas de diffusion par processus umklapp, par les joints de grain, par interaction électron-phonon ou par les impuretés (isotopes, défauts ponctuel...), on exprime respectivement $\tau_U, \tau_B, \tau_{EP}, \tau_I$ à basse température ($T < \theta_D$) par la relation suivante [47-50] :

$$\tau_U^{-1} = \frac{h\gamma^2\omega^2T}{2\pi\bar{M}\theta_D v_s^2} \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right); \quad \tau_B^{-1} = \frac{v_s}{D}(1-p); \quad \tau_{EP} = \frac{n\epsilon^2\omega}{d v_s^2 k_B T} \sqrt{\frac{\pi m^* v_s^2}{k_B T}}; \quad \tau_I^{-1} = \frac{V_0 \Gamma \omega^4}{4\pi v_s^3} \quad (1.23)$$

où ω est la fréquence angulaire des phonons, γ le paramètre de Grüneisen, θ_D la température de Debye, n , la densité de porteurs de charge, ϵ , le potentiel de déformation, d , la densité, m^* , la masse effective des porteurs de charge, Γ , la force de la diffusion par différence de masse ($\Gamma = \sum_i f_i (1 - M_i/\bar{M})^2$), f_i , la fraction d'atomes d'impuretés de masse M_i , $\bar{M} = \sum_i f_i M_i$ la masse atomique moyenne, D la dimension du système et p représentant la rugosité ($p = 1$ pour une diffusion spéculaire par une surface parfaitement lisse et $p = 0$ pour une diffusion diffuse).

D'autres expressions en fonction de la température et des mécanismes sont reportées dans la littérature [48, 49, 51-53]. La mesure de κ_{ph} permet l'estimation des processus de diffusion d'après la formulation de Callaway [54] :

$$\kappa_{ph} = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_{ph}(x, T) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.24)$$

avec k_B , la constante de Boltzman, \hbar la constante de Planck réduite, v_s la vitesse du son moyenne, T la température, θ_D la température de Debye, $x = (\hbar\omega/k_B T)$ où ω représente la fréquence des phonons et τ_{ph} le temps de relaxation combiné des phonons.

Certains mécanismes prédominent selon le type de matériaux (isolant, métallique ou semi-conducteur) ou la température. Des interactions phonon-électron devront par exemple être prises en compte dans le cas d'un métal et la diffusion aux joints de grains est prépondérante dans des matériaux de basse dimensionnalité. L'importance des mécanismes en fonction de la température dans les matériaux est décrite par la suite.

III.3.3. Variation de la conductivité thermique avec la température

Dans le cas des isolants électriques, la chaleur est majoritairement transportée par les phonons. La capacité du matériau à conduire cette chaleur est ainsi principalement dépendante du libre parcours moyen des phonons. La variation du libre parcours moyen et la conductivité thermique en fonction de la température est donnée sur la Figure 7.

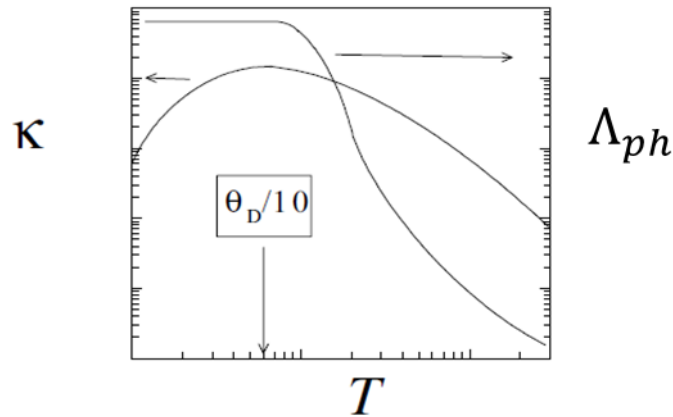


Figure 7 : Evolution du libre parcours moyen des phonons, Λ_{ph} , et de la conductivité thermique, κ , avec la température dans les isolants [44]

Le processus umklapp n'existe que pour des ondes de longueur d'onde, λ_{ph} , suffisamment courtes pour que le vecteur d'onde sorte de la zone de Brillouin ($q = 2\pi/\lambda_{ph}$) et n'intervient donc qu'à

haute température, pour $T > \theta_D$. Le temps de relaxation, τ_{ph} , et le libre parcours moyen, Λ_{ph} , sont dans ce cas en T^{-1} (Eq. 1.23) [28] alors que la capacité calorifique, C est constante (Eq. 1.19). Donc d'après l'équation (1.18), $\kappa_{ph} \propto T^{-1}$.

A basse température, si $T \ll \theta_D$, le processus umklapp est faible. Λ_{ph} augmente alors de façon importante jusqu'à ce qu'il devienne plus important que la dimension du matériau et soit limité par les joints de grain et les interfaces. Il devient alors constant. Cet effet est particulièrement important pour les matériaux de basse dimensionnalité. Cependant la chaleur spécifique n'est plus constante mais varie en T^3 d'après l'équation (1.19). La conductivité thermique de réseau est alors proportionnelle à T^3 [28].

A des températures transitoires (environ $\theta_D/10$), le processus umklapp est relativement faible. Dans cette région, la diffusion par les impuretés sera alors prépondérante. Le processus normal prendra également ici toute son importance. En effet, bien qu'il n'induit pas de variation d'énergie, il la redistribue sur différents phonons. On peut alors montrer que la conductivité thermique, κ_{ph} , est décrite par une loi exponentielle en $T^n e^{b/T}$, n et b pouvant être déterminés expérimentalement [28].

Dans le cas des métaux [28], une partie de la chaleur est conduite par les électrons libres. Un nouveau type d'interaction apparaît alors entre les électrons et les phonons : le temps de vie et le libre parcours moyen des phonons sont donc réduits. La probabilité d'interactions électron-phonon est proportionnelle à T^{-2} alors que la diffusion umklapp est faible pour $T < \theta_D$. Ainsi cet effet est principalement visible à basse et moyenne températures. En ajoutant les contributions des défauts, impuretés et joints de grain visibles sur les phonons à ces températures, on comprend que la conductivité thermique κ_{ph} est généralement faible. La densité de porteurs de charge élevée des métaux entraîne une contribution des électrons sur la conductivité thermique, κ_e , élevée qui devient donc majoritaire (Eq 1.10).

Enfin les semi-conducteurs possèdent généralement une résistivité électrique importante, limitant la conduction thermique κ_e . Si cela est le cas, la contribution du réseau devient alors prépondérante et le comportement de la conductivité thermique sera dans ce cas proche de celui d'un isolant. La conductivité thermique du silicium est donnée sur la Figure 8 [44].

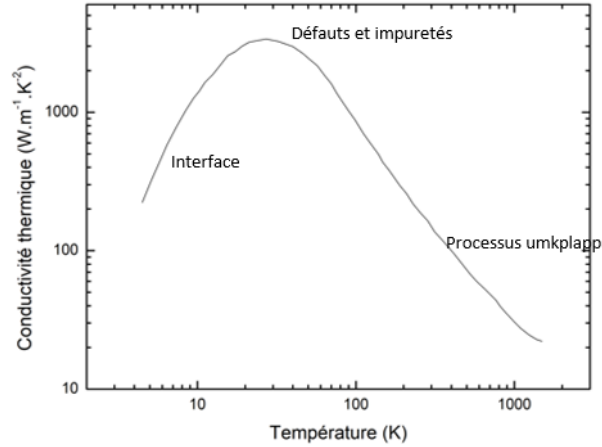


Figure 8 : Conductivité thermique du silicium en fonction de la température [48]

III.4. Cas des matériaux amorphes

Du fait de l'absence d'ordre à longue distance dans les matériaux amorphes, il est impossible d'appliquer les principes de transport par les phonons présentés précédemment dans le cas des matériaux cristallins. La variation de conductivité thermique avec la température est comparable pour de nombreux composés amorphes mais beaucoup plus complexe à expliquer : pour des températures faibles ($T < 1$ K) la pente $d\kappa/dT$ est positive et varie en T^n avec n compris entre 1,8 et 2 en fonction de la composition du matériau. Ensuite un plateau est atteint entre 1 et 20 K puis la conductivité thermique augmente de nouveau linéairement en T . Les interprétations physiques de ces variations sont cependant difficiles et de nombreuses théories ont été développées [11, 44].

Un modèle a tout d'abord été proposé par Einstein [55] puis modifié par Slack [56] afin d'expliquer la conductivité thermique dans le domaine de température supérieure à celui du plateau de κ . Les auteurs considèrent que le libre parcours moyen des phonons est réduit à quelques distances atomiques. Les phonons deviennent ainsi localisés. Les vibrations sont estimées indépendantes entre les atomes voisins, appelés oscillateurs d'Einstein et la conduction thermique est alors due à une marche aléatoire de ces oscillateurs indépendants, chacun avec leur fréquence caractéristique. Dans ce modèle est introduite la notion de conductivité thermique minimale, κ_{min} , qui est la conductivité thermique d'un système idéalement désordonné pour les températures au-dessus du plateau (environ 30 K) [57, 58] :

$$\kappa_{min} = \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3} \frac{k_B^2 T^2}{\hbar \theta_D} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.25)$$

avec θ_D la température de Debye, N , le nombre d'atomes dans la maille, V , son volume et v_s , la vitesse du son.

IV. Effets thermoélectriques

IV.1. Effet Seebeck

L'effet Seebeck est le premier phénomène thermoélectrique à avoir été mis en évidence, en 1821. Lorsqu'un matériau conducteur ou semi-conducteur est chauffé à une extrémité et refroidi à l'autre, les porteurs de charge se déplacent vers le côté froid dont l'énergie est moins élevée (Figure 9). On y observe alors une accumulation de charges négatives, dans le cas d'électrons, ou positives, dans le cas de trous, et un équilibre est atteint entre le potentiel chimique de diffusion et les répulsions électrostatiques dues à l'accumulation de charges, conduisant à la génération d'une différence de potentiel ΔV . Cette différence de potentiel est proportionnelle à la différence de température entre les deux extrémités (ΔT) lorsque celle-ci est maintenue suffisamment faible. Le coefficient de proportionnalité est alors appelé coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique, exprimé en $V.K^{-1}$, et noté α (parfois également noté S) tel que :

$$\alpha_{\Delta T \rightarrow 0} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.26)$$

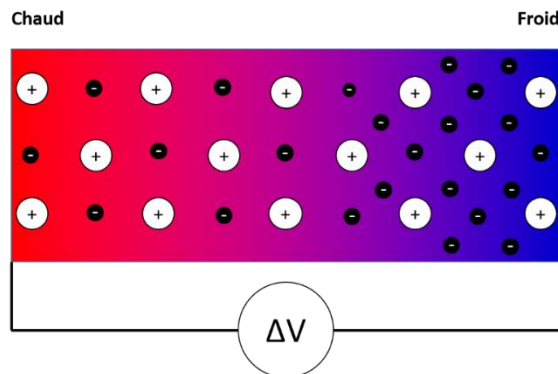


Figure 9 : Effet Seebeck dans un matériau de type n (inspiré de [59])

Si les porteurs de charge sont des électrons (matériaux de type n), un excès de charges négatives se retrouve au côté froid et le potentiel étant maximal au côté positif, ΔV et ΔT sont de signes opposés. Ainsi, le coefficient Seebeck est négatif dans ce cas. Au contraire, si les porteurs de charge sont les trous (matériaux de type p) alors α est positif. Pour un matériau donné, le coefficient Seebeck dépend de la température. Ainsi, lorsque le matériau thermoélectrique est placé dans un circuit fermé, il est possible de créer un déplacement des charges, et donc un courant électrique, par simple application d'un gradient thermique grâce à l'effet Seebeck.

Le coefficient Seebeck est lié à la densité d'états électroniques par la loi de Mott dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré ou d'un métal [60, 61] mais qui reste généralement valide quel que soit le type de conduction [62] :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left(\frac{\partial \log(\sigma(E))}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (1.27)$$

Or il a été montré précédemment que la conductivité électrique, σ , peut être décomposée selon $\sigma(E) = n(E)e\mu(E)$ (Eq 1. 3) et la concentration en porteurs, $n(E)$, est proportionnelle à la densité d'états électroniques, $g(E)$. Le coefficient Seebeck peut donc s'exprimer à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left(\frac{d \log(g(E))}{dE} + \frac{d \log(\mu(E))}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (1.28)$$

Dans l'approximation parabolique pour un matériau isotrope et un temps de relaxation τ constant ($\mu = e\tau/m^*$), on montre alors que le coefficient Seebeck est directement lié à la pente de la densité d'état des électrons :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left(\frac{d \log(g(E))}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (1.29)$$

Cette expression peut être exprimée dans une première approximation (bandes paraboliques et diffusion indépendante de l'énergie) sous la forme suivante [63] :

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1.30)$$

Pour un semi-conducteur, toujours dans le cas d'une approximation parabolique, le coefficient Seebeck peut être calculé à partir de l'intégrale de Fermi-Dirac connaissant l'énergie de Fermi :

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left(\frac{r + \frac{5}{2} F_{r+3/2}(\eta^*)}{r + \frac{3}{2} F_{r+5/2}(\eta^*)} - \eta^* \right) \quad (1.31)$$

avec $F_n(\eta^*)$, l'intégrale de Fermi-Dirac, $\eta^* = E_F/(k_B T)$ et r , le coefficient de diffusion qui dépend du processus de diffusion des porteurs de charge comme exprimé en partie II.3.2 [29].

IV.2. Effet Peltier

L'effet Peltier est le phénomène inverse de l'effet Seebeck : lorsqu'un courant électrique traverse un conducteur ou semi-conducteur, un flux de chaleur est observé, les porteurs de charge transportant également leur énergie. Cet effet est caractérisé par le coefficient Peltier, Π , en V, qui est le coefficient de proportionnalité entre la chaleur, Q , et le courant appliqué, I :

$$Q = \Pi \times I \quad (1.32)$$

Par conséquent, si deux matériaux à coefficients Peltier différents sont mis en contact et sont parcourus par un courant électrique, la discontinuité du flux de chaleur provoque l'échauffement ou le refroidissement du matériau, et donc l'absorption ou l'émission de chaleur. Il est possible de donner une interprétation microscopique de ce dernier point en considérant la différence des niveaux d'énergie entre les deux composants. Par exemple, lorsqu'un porteur de charge passe une jonction semi-conducteur de type n / métal conducteur, la structure de bande est telle qu'il perd de l'énergie, qui est transférée au réseau (Figure 10). On observera alors un échauffement de la jonction.

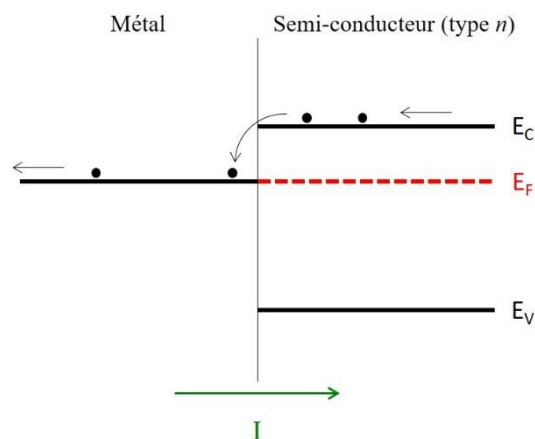


Figure 10 : Schéma de bande simplifiée au voisinage d'une jonction métal/semi-conducteur de type n . E_C , E_V et E_F sont respectivement les énergies du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence et l'énergie de Fermi (• : électrons). Inspiré de [4].

Ce phénomène a été difficile à mettre en évidence car, dans la réalité, il est toujours accompagné de la dissipation d'énergie thermique sous l'effet du passage d'un courant électrique par effet Joule. Cependant, si la chaleur dégagée par effet Peltier varie linéairement avec le courant, la relation est quadratique dans le cas de l'effet Joule.

IV.3. Effet Thomson

L'effet Thomson combine les effets Seebeck et Peltier puisqu'il intervient lorsqu'un matériau est à la fois soumis à un courant électrique, I , et une différence de température, ΔT , entre ses extrémités. De la chaleur Q est alors générée de façon réversible. Si ΔT est maintenu suffisamment faible, la chaleur émise ou absorbée est proportionnelle à la fois à I et à ΔT , et la pente est donnée par le coefficient Thomson, β (parfois noté τ), exprimé en $V.K^{-1}$:

$$Q = \beta \times I \times \Delta T \quad (1.33)$$

Cela s'explique qualitativement par la dépendance du coefficient Peltier à la température. Il est modifié le long du gradient de température, créant un échange de chaleur dans chaque portion du solide, comme dans le cas d'une jonction entre deux matériaux différents. Les manifestations de l'effet Thomson dépendent du sens de déplacement des porteurs de charge par rapport au gradient de température. Lorsque ceux-ci se déplacent vers le côté froid, donc dans le sens de la différence de température, ils libèrent de l'énergie, entraînant alors la diminution de leur énergie potentielle et une augmentation de la température du matériau.

IV.4. Relations de Kelvin

Thomson (ou Lord Kelvin) a démontré par la thermodynamique que les trois effets thermoélectriques sont liés par la première et la seconde relation de Kelvin, respectivement données par les équations (1.34) et (1.35) :

$$\frac{d\Pi}{dT} = \alpha + \beta \quad (1.34)$$

$$\Pi = \alpha \times T \quad (1.35)$$

La combinaison de ces deux relations permet de lier les coefficients Seebeck et Thomson :

$$\beta = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (1.36)$$

La seconde relation peut être considérée comme un cas particulier des relations de réciprocité d'Onsager, qui sont des relations de thermodynamique reliant les flux et les forces dans des systèmes hors équilibre.

V. Performance d'un module thermoélectrique

Deux applications de la thermoélectricité existent : la génération de courant électrique par effet Seebeck (Figure 11a) ou la réfrigération par effet Peltier (Figure 11b). Les modules thermoélectriques conçus pour ces applications sont constitués de la juxtaposition d'éléments de matériaux de type n et p reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle par des jonctions métalliques comme du cuivre.

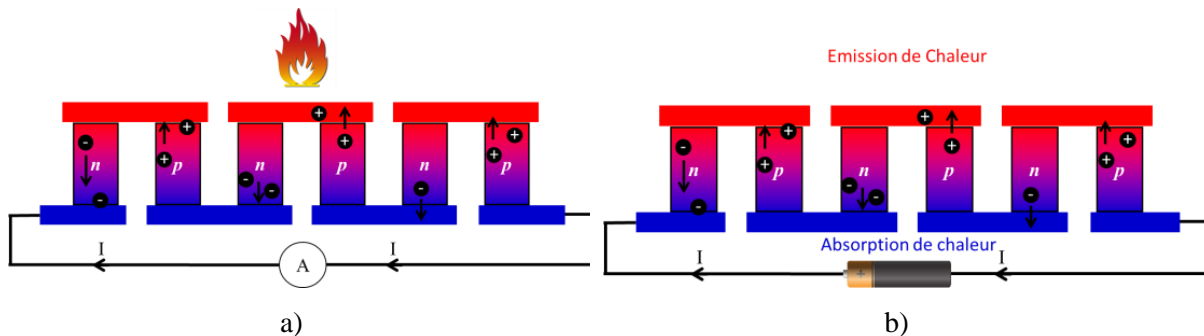


Figure 11 : Schéma de fonctionnement de modules thermoélectriques a) en génération de courant et b) en réfrigération. Les charges négatives et positives sont les électrons et les trous.

Dans le cas où une différence de température est appliquée entre le haut et le bas du module, les porteurs de charge se déplacent vers le côté froid, générant alors un courant, I , à travers le circuit dans le sens inverse au déplacement des électrons. Si au contraire un générateur est branché aux bornes du module, un dégagement de chaleur est observé au niveau des jonctions type n / métal et métal / type p , et de la chaleur est absorbée de l'autre côté. Les côtés chauffé et refroidi dépendent donc du sens du courant imposé. Dans des convertisseurs usuels une centaine de couples p - n est assemblée [64].

L'avantage de ces convertisseurs est leur longévité due à l'absence de pièces mécaniques ou de vibrations. Cela permet par exemple à la sonde spatiale Voyager 1 de fonctionner depuis 1977. Leur faible rendement limite cependant leur utilisation à grande échelle. Comme toute machine de conversion d'énergie, les modules thermoélectriques obéissent aux lois de la thermodynamique [65]. Pour un générateur de courant isolé ne subissant aucune perte de chaleur, le rendement de conversion, η , est calculé par le rapport de la puissance fournie par le générateur, P , et de la chaleur absorbée, Q :

$$\eta = \frac{P}{Q} \quad (1.37)$$

Dans le cas d'un générateur de courant formé d'un couple thermoélectrique de matériaux A et B de même résistance, R , et de conductivité thermique, κ , soumis à une différence de température $T_C - T_F$, cette relation s'exprime sous la forme :

$$\eta = \frac{I^2 R}{\kappa(T_C - T_F) - \frac{1}{2} I^2 R} \quad (1.38)$$

On peut alors montrer que le rendement maximal, η_{max} , d'un générateur est [65] :

$$\eta_{max} = \eta_{carnot} \frac{\sqrt{1 + Z_{AB} \frac{T_C + T_F}{2}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{AB} \frac{T_C + T_F}{2}} + \frac{T_F}{T_C}} \quad (1.39)$$

où η_{carnot} est le rendement du cycle de Carnot ($\eta_{carnot} = (T_C - T_F)/T_C$) représentant l'efficacité maximale d'une machine thermodynamique idéale. Cela permet d'introduire la notion de facteur de mérite d'un module thermoélectrique, Z_{AB} , (eq. 1.40) en considérant que la géométrie des matériaux est optimisée pour minimiser l'absorption de chaleur :

$$Z_{AB} = \frac{(\alpha_A - \alpha_B)^2}{((\kappa_A \rho_A)^{1/2} + (\kappa_B \rho_B)^{1/2})^2} \quad (1.40)$$

Le rendement d'une machine de génération de froid est généralement déterminé par le coefficient de performance (COP) défini comme la chaleur absorbée par rapport à la puissance électrique apportée. Un raisonnement de thermodynamique similaire au cas de la génération de courant permet de déterminer son expression :

$$COP = \eta_{carnot} \frac{\sqrt{1 + Z_{AB} \frac{T_C + T_F}{2}} - \frac{T_C}{T_F}}{\sqrt{1 + Z_{AB} \frac{T_C + T_F}{2}} + 1} \quad (1.41)$$

avec, dans ce cas, $\eta_{carnot} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$.

Le rendement de conversion d'un module thermoélectrique est donc seulement dépendant de Z_{AB} et tend vers η_{carnot} lorsque Z_{AB} tend vers l'infini. L'objectif est donc d'optimiser le facteur de mérite de chaque matériau. Sa valeur variant avec la température, on utilise de façon générale le facteur de mérite adimensionnel, ZT :

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho \kappa} T \quad (1.42)$$

Le facteur de puissance, FP , peut également être calculé pour rendre compte des grandeurs électroniques :

$$FP = \frac{\alpha^2}{\rho} \quad (1.43)$$

Les matériaux conventionnels actuels possèdent une valeur de ZT d'environ 0,8 – 1 dans une gamme de température d'utilisation permettant d'obtenir des rendements de conversion de 5 à 6 % [66]. Il faudrait atteindre un ZT de 3 pour créer des réfrigérateurs aussi performants que ceux au fréon possédant un COP de 1,2 à 1,4 [67].

VI. Sélection des matériaux et stratégie d'optimisation

VI.1. Sélection des matériaux

VI.1.1. Choix des semi-conducteurs

D'après la définition du facteur de mérite, l'optimisation des matériaux thermoélectriques impose l'augmentation simultanée du coefficient Seebeck, α , et la diminution de la résistivité électrique, ρ , et de la conductivité thermique, κ .

Il est mis en évidence par les équations énoncées précédemment (1.3) ($\rho = 1/(ne\mu)$), (1.10) ($\kappa_e = LT/\rho$) et (1.30) ($\alpha = 8\pi^2 k_B^2 / (3eh^2) m^* T (\pi / (3n))^{2/3}$) que la concentration en porteurs de charge, n , joue un rôle important sur α , ρ et κ_e . Cependant l'influence de la concentration sur des trois caractéristiques est antagoniste puisqu'une augmentation de n conduit à une diminution de α et de κ_e et une diminution de ρ . La conductivité thermique de réseau κ_{ph} est indépendante de n . Les matériaux métalliques possèdent donc une large conductivité électrique mais un coefficient Seebeck faible et une conductivité thermique élevée. Le contraire est observé pour les matériaux isolants. Un compromis doit donc être trouvé et la concentration en porteurs optimale est généralement comprise entre 10^{19} et 10^{21} cm⁻³, ce qui correspond à celle d'un matériau semi-conducteur fortement dopé (Figure 12). Ainsi un contrôle du dopage des matériaux thermoélectriques est primordial.

Afin d'optimiser les propriétés des matériaux semi-conducteurs, différentes stratégies peuvent être utilisées pour moduler les propriétés thermiques ou électroniques.

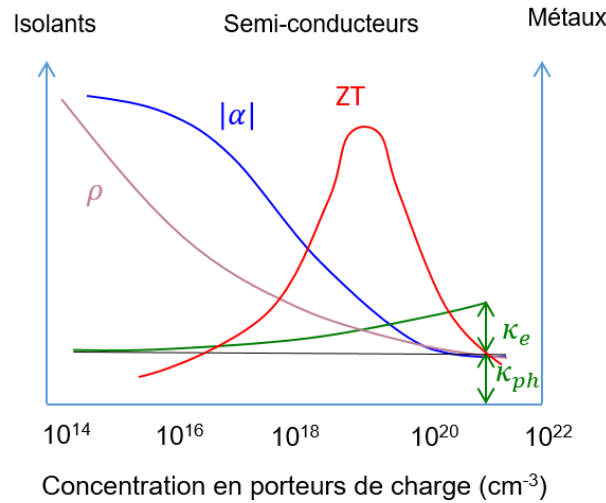


Figure 12 : Propriétés thermoélectriques des matériaux en fonction de la concentration en porteurs de charge.

VI.1.2. Réduction de la conductivité thermique

L'interdépendance de κ_e et ρ est montrée par la loi de Wiedemann–Franz (1.10). La diminution de la conductivité thermique ne peut donc être atteinte que par le contrôle de κ_{ph} . La valeur de κ_{ph} est principalement dépendante du libre parcours moyen, Λ_{ph} , des phonons. Leur diffusion doit donc être optimisée par différentes stratégies.

Tout d'abord, l'introduction de centres de diffusion (impuretés, désordre, défauts ou joints de grain) permet une réduction de la conductivité thermique [63, 68]. Cependant il faut s'assurer que ces centres de diffusion n'altèrent pas la mobilité électronique. La diffusion des électrons est principalement liée aux fluctuations de charges dans le matériau alors que celle des phonons est liée aux fluctuations de masses. Les hétéroatomes les plus intéressants pour la création de défauts ponctuels par solution solide sont donc les atomes du même groupe que ceux qui lui sont substitués, de masse différente mais d'électronégativité similaire. L'effet de l'introduction d'atomes lourds est mis en évidence dans l'expression de Keyes [69] :

$$\kappa_{ph}T = \frac{R_m^{3/2} T_f^{3/2} d^{2/3}}{3\gamma^2 \epsilon_m^3 N_A^{1/3} \bar{M}} \quad (1.44)$$

avec R_m , la constante des gaz parfaits, T_f , la température de fusion, d , la densité du matériau, γ , le paramètre de Grüneisen, ϵ_m , l'amplitude fractionnaire de la vibration thermique interatomique, N_A , le nombre d'Avogadro et \bar{M} , la masse atomique moyenne. Si ces atomes lourds vibrent indépendamment du réseau, la diffusion des phonons acoustiques est accrue car cela a pour effet de créer de nouveaux

modes de phonons optiques interagissant avec les phonons acoustiques [68]. C'est l'effet mis en œuvre dans les matériaux de type clathrate [70].

Ensuite, le transport de l'énergie thermique s'effectuant principalement par les phonons acoustiques, il est possible de diminuer la proportion de phonons acoustiques par rapport aux phonons optiques en complexifiant la structure (il y a 3 branches acoustiques et $(3N-1)$ modes de phonons optiques, N étant le nombre d'atomes par maille).

Ces différentes stratégies conduisent à la notion de matériau « Phonon Glass Electron Crystal » (PGEC) donnée par Slack [23], décrivant des matériaux possédant une conduction thermique de réseau similaire à un verre combinée à des propriétés électroniques telles que celle des semi-conducteurs. Les matériaux PGEC possèdent généralement une structure complexe et des atomes dissociés de la structure vibrant de façon importante afin de permettre une diffusion intense des phonons.

De premières études sur des phases amorphes semi-conductrices ont donné, quant à elles, des résultats prometteurs [71-74]. Leur structure complexe et désordonnée est favorable à une forte réduction de la conductivité thermique. Cependant leurs propriétés sont actuellement limitées par une faible résistivité électrique des phases formées proche de celle d'un métal [75].

VI.1.3. Optimisation du transport électronique

L'optimisation de ρ et α nécessite un contrôle de la masse effective et de la concentration en porteurs de charge par les courbes de densité d'état. Une masse effective, m^* , élevée est favorable à l'augmentation de α (d'après l'équation 1.30). Cependant, si m^* est élevée, la mobilité des porteurs diminue ce qui augmente ρ . Un compromis doit donc être trouvé. La masse effective est liée à la densité d'état du matériau : elle augmente lorsque les bandes à proximité de E_F sont peu dispersives et possèdent une variation abrupte [63]. Cela peut être également remarqué par le terme $\log(g(E))/dE$ de la loi de Mott (1.29). Il peut donc être intéressant de disposer d'un matériau à structure de bande complexe possédant deux types de bandes participant à la conduction : une bande peu dispersive et donc à masse effective élevée, qui améliore α , et une bande dispersive réduisant ρ (Figure 13) L'introduction de niveaux résonnants à proximité du niveau de Fermi peut augmenter la densité d'états locale.

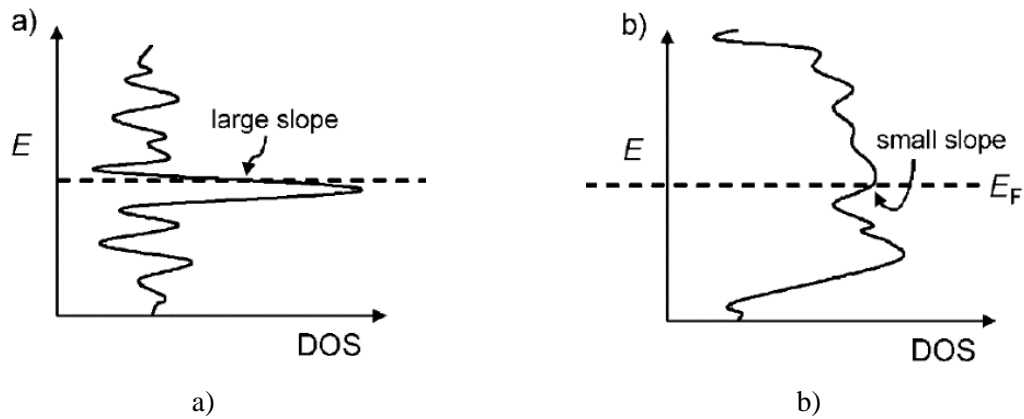


Figure 13 : Densité d'états a) à variation abrupte favorable à α et b) à variation dispersives favorable à la réduction de ρ [66]

Enfin lorsque la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence est faible deux types de porteurs de charge, électrons et trous, coexistent. Ils sont transportés dans le matériau dans des sens opposés et leur présence simultanée annulera l'effet thermoélectrique en diminuant le coefficient Seebeck. La valeur optimale de la bande interdite est ainsi considérée être de l'ordre de $10k_B T$ (environ 0,26 eV à 300 K).

VI.2. Effet de la dimensionnalité

La réduction de dimensionnalité constitue une voie d'optimisation très prometteuse dans l'obtention de matériaux thermoélectriques performants. Depuis la découverte de Bi_2Te_3 et ses alliages dans les années 1950 [76] conduisant à l'obtention d'un ZT de 0,67 à 300 K, très peu de progrès ont été réalisés dans la recherche de nouvelles phases thermoélectriques. Cependant les années 1990 ont marqué un tournant dans l'étude de la thermoélectricité depuis que Hicks *et al.* [25, 26] ont proposé la voie de la nano-dimensionnalité pour dissocier les propriétés électriques et thermiques des matériaux. C'est alors que la mise en forme du matériau (couches minces, nanofils, quantum dots ou super-réseaux) a pris autant d'importance que la nature même du matériau.

VI.2.1. Effet de la dimensionnalité sur le transport électronique

Le confinement quantique dans les matériaux à faible dimensionnalité permet la modification importante des densités d'état électroniques (DOS) proches du niveau de Fermi. Pour cela il faut que l'échelle de taille du matériau soit comparable à la grandeur spatiale de la fonction d'onde électronique pour confiner l'électron dans au moins une direction [77].

Comme cela a été décrit précédemment, l'énergie des électrons dans un matériau est donnée par leur relation de dispersion dans le cas de bandes paraboliques :

$$E_{3D} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z} \quad (1.45)$$

Dans le cas d'un matériau 2D, si la dimension, l , dans la direction z est considérée faible, l'électron a un mouvement confiné dans la direction x - y . Dans ce cas l'énergie des électrons est la somme de leur énergie quantifiée dans la direction z et l'énergie due au mouvement dans la direction x - y [65]:

$$E_{2D} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z l^2} n^2 \quad (1.46)$$

avec $n = 1, 2, \dots$ un entier dû à la quantification de l'énergie le long de la direction z .

Le même raisonnement est applicable en cas de confinement dans les directions x et y (système 1D) :

$$E_{1D} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_y l^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z l^2} \quad (1.47)$$

Ainsi les courbes de densité d'état se trouvent fortement modifiées et comportent des variations plus marquées lorsque la dimensionnalité du système est abaissée (Figure 14). Les bandes se rapprochent de pics sans dimension et il est possible de placer les bandes proches du niveau de Fermi en ajustant la taille du matériau et la densité de porteurs. Le coefficient Seebeck, lié directement à la dérivée de la densité d'état par rapport à l'énergie au niveau de Fermi d'après la loi de Mott (1.29), est donc fortement amélioré. Cependant cela suggère une réduction des dimensions du matériau suffisante pour observer le confinement quantique des électrons ce qui est, en considérant leur faible libre parcours moyen de quelques dizaines de nanomètres [78, 79], généralement très difficile à obtenir. On peut cependant remarquer qu'un confinement quantique des électrons augmentera leur diffusion à la surface et donc leur mobilité ce qui augmente ρ .

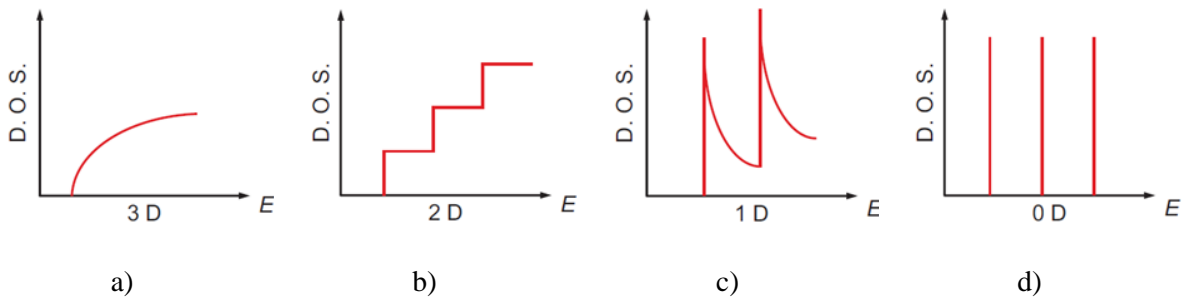


Figure 14 : Densité d'états électronique dans les semi-conducteurs a) massifs, b) puits quantiques (2D), c) nanofils (1D) et d) quantum dots (0D) [80]

VI.2.2. Effet de la dimensionnalité sur le transport thermique

La contribution du réseau à la conductivité thermique, κ_{ph} , est directement reliée au libre parcours moyen des phonons, Λ_{ph} . Celui-ci peut généralement varier de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres alors que celui des électrons, Λ_e , est généralement limité à quelques dizaines de nanomètres [78, 79]. En réduisant la dimensionnalité du matériau de sorte que $\Lambda_{ph} > l > \Lambda_e$ (l étant la dimension du matériau), il est ainsi possible d'augmenter la diffusion des phonons par les interfaces et donc d'observer une diminution de κ_{ph} sans effet sur la mobilité des porteurs de charge. La réduction de dimensionnalité constitue donc une voie de découplage intéressante entre les propriétés thermiques et électroniques du matériau [81]. Comme cela a été montré précédemment, l'effet des interfaces sur la conductivité thermique est particulièrement visible à très basse température.

VI.2.3. Exemple de l'effet de la dimensionnalité dans le cas du silicium

L'effet de la faible dimensionnalité sur la réduction de conductivité thermique a été mis en évidence de façon spectaculaire dans le cas du silicium. Ce matériau naturellement semi-conducteur possède une conductivité thermique trop élevée pour obtenir une valeur de ZT intéressante ($\kappa=148 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [82] $ZT \approx 0,01$ à 300 K [79]). Cependant, dans le cas du silicium monocristallin, le libre parcours moyen des phonons est d'environ 40 nm à température ambiante et de l'ordre de 1 μm à 70 K [79]. Celui des électrons est également d'environ 40 nm à température ambiante mais n'atteint que 100 nm à 70 K [79, 83].

Différentes études ont montré que des couches minces monocristallines de silicium non dopé, d'épaisseur inférieure à 10 nm, permettent de réduire la valeur de κ à température ambiante d'un facteur 2 (environ $75 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) du fait de la diffusion des phonons à l'interface. Cette réduction est plus marquée à très basse température ce qui confirme l'effet de dimensionnalité [84-86]. Lorsque les couches minces sont polycristallines, le phénomène de diffusion aux joints de grains permet de réduire d'avantage la conductivité thermique. Von Arx *et al.* [87] mesurent, par exemple, une conductivité thermique de $23,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K pour une couche polycristalline de concentration en porteurs de charge de $2,3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Ils obtiennent une valeur de $28,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des concentrations de $4,5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$, soit une division de la valeur de κ par environ 6 par rapport au silicium pur massif, et 2 par rapport au monocristal massif à concentration en porteurs de charge identique [82].

Plus récemment, les propriétés thermoélectriques du silicium sous forme de nanofils ont été étudiées en fonction du diamètre [88, 89], de la rugosité [10] ou du niveau de dopage [89]. Ces études montrent une résistivité électrique qui augmente de 10 à 90 % par rapport à la valeur du silicium massif en raison de la diffusion des porteurs de charge aux interfaces. Cependant la conductivité thermique est également très largement diminuée, jusqu'à $0,76 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un nanofil de 10 nm de diamètre [89].

Il est montré que la rugosité apporte une contribution non négligeable par augmentation de la diffusion aux interfaces. Une valeur de ZT proche de l'unité est obtenue à 200 K pour des nanofils de silicium dopés au bore (concentration de porteurs de 7.0^{19} cm^{-3}) de 20 nm de diamètre [89] ou de 0,6 à température ambiante pour des nanofils dopés au bore rugueux de 52 nm de diamètre (concentration de porteurs de charge de $10^{14} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [10].

VII. Les matériaux thermoélectriques conventionnels et actuels

Depuis le début de la recherche sur les semi-conducteurs synthétiques dans les années 1930 de nombreux progrès ont été réalisés dans la connaissance et la compréhension du phénomène thermoélectrique. C'est principalement depuis les années 1990 que le développement de nouvelles phases plus performantes par l'utilisation des principes énoncés précédemment est apparu. Sur la Figure 15 sont donnés les matériaux de type p et de type n les plus performants. On constate que le facteur de mérite adimensionnel, ZT , est optimal sur une gamme de température donnée. Le choix du matériau utilisé dans les modules dépendra donc de son domaine d'application.

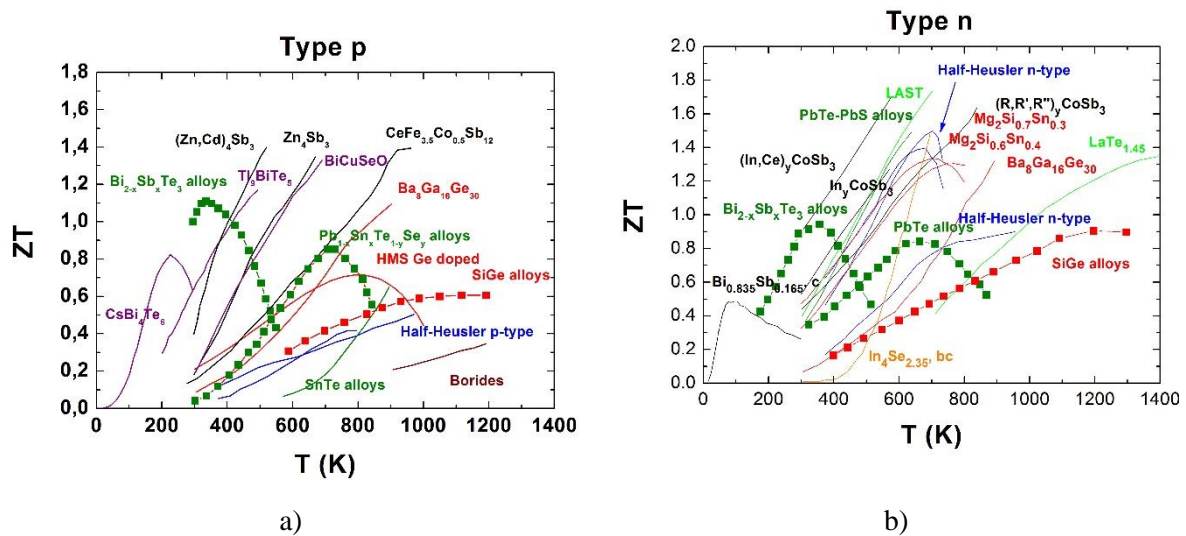


Figure 15 : Facteur de mérite adimensionnel des matériaux les plus performants
a) de type p et b) de type n (non exhaustif)

Les matériaux les plus utilisés à l'heure actuelle à température ambiante (300-450 K) sont les phases dérivées de Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 et Sb_2Te_3 utilisées notamment dans des applications de réfrigération ou de récupération de chaleur [90]. Bi_2Te_3 possède l'avantage de présenter une transition p - n par variation de sa composition. Ainsi Bi_2Te_3 stœchiométrique est de type p et devient de type n à partir de 63 % de Te [91]. Les valeurs de ZT maximales à 300 K sont 0,75 et 0,86 respectivement pour les types p et n [91, 92]. Par dopage par Sb ou Se, il est possible de faire varier la concentration en porteurs de charge et de diminuer la conductivité thermique. On retrouve par exemple $(\text{Sb}_{0,8}\text{Bi}_{0,2})_2\text{Te}_3$ et

$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_3$, respectivement semi-conducteurs de type n et p [93]. Ces composés constituent actuellement les matériaux commercialisés possédant le facteur de mérite le plus élevé à température ambiante (ZT compris entre 0,8 et 1,1) [90].

A moyenne température (500 à 800 K), le chalcogénure PbTe , qui possède un ZT d'environ 0,8 à 600 K, est le matériau de référence [6]. Il a, par exemple, été utilisé comme source d'énergie dans des applications spatiales entre 1961 et 1975, fonctionnant avec un radioisotope comme source chaude [4]. Parmi les chalcogénures, les matériaux TAGS, composés de tellure, d'argent, de germanium et d'antimoine, ont été développés sous forme de solutions solides AgSbTe_2 et GeTe afin de remplacer PbTe et ses dérivés. Ils présentent de meilleurs facteurs de mérite avec un ZT supérieur à 1,2 pour le composé $(\text{GeTe})_{0,85}(\text{AgSbTe}_2)_{0,15}$ [94]. Enfin on peut ajouter la phase $\beta\text{-FeSi}_2$ qui, malgré ses performances plus faibles, possède un faible coût et une bonne stabilité et résistance à l'oxydation [95].

Enfin à haute température (>800 K), les alliages Si-Ge sont généralement utilisés. Les matériaux Si et Ge sont tous les deux semi-conducteurs à coefficient Seebeck intéressant mais de conductivité thermique très élevée. Dans le cas des alliages Si-Ge , la conductivité thermique est largement diminuée ce qui augmente ZT . Un maximum de ZT d'environ 1 a été obtenu dans $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ de type n à 1150 K [91].

Bien que ces matériaux soient actuellement commercialisés, leur utilisation est dans la majorité des cas limitée par leur toxicité, leur coût ou la faible abondance dans la croûte terrestre de leurs constituants. De nouvelles phases sont donc à l'étude afin de permettre un développement de la thermoélectricité. Parmi elles se retrouvent par exemple les phases semi-Heusler dont les nombreux sites vacants permettent la substitution d'éléments. Ainsi les propriétés thermiques et électriques peuvent être modulées par différence de masse ou dopage. Par exemple, on retrouve les alliages $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Pd}_{0,2}\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ ($ZT=0,7$ à 800 K) ou $\text{Ti}_{0,5}(\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})\text{NiSn}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}$ ($ZT > 1,4$ à 700 K) [75]. La phase Zn_4Sb_3 ($ZT = 1,2$ à 650 K) [75] est un matériau dans lequel la concentration élevée en défauts réduit la conductivité thermique. Des matériaux à cages, clathrates ou skutterudites, dans lesquels des atomes hôtes peuvent jouer le rôle de centres de diffusion des phonons alors que le réseau de cage joue le rôle de conducteur électrique (par exemple $\text{Be}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ avec $ZT=1,35$ à 900 K) sont également intéressants.

D'autres approches pour la réduction de la conductivité thermique ont conduit à l'étude d'oxydes tels que les cobaltites (Na_xCoO_2 par exemple avec ZT s'approchant de 1 à 870 K [96] ou SrTiO_3). Ils ont généralement une conductivité thermique faible et un coefficient Seebeck élevé, mais la nature ionique de leurs liaisons limite le transport électronique

Dès 1958, Nikitin [5] présente les siliciures de métaux de transition comme des matériaux thermoélectriques prometteurs de par leur point de fusion élevé, leur bonne stabilité thermique et leur conductivité électrique élevée. Leur fabrication à l'échelle industrielle est facilement envisageable : le silicium est le second élément le plus abondant dans la croûte terrestre ce qui limite les coûts de production des matériaux, et n'est ni toxique ni polluant. Quatre phases de siliciures de métaux de transition présentent un intérêt pour des applications thermoélectriques, dont les propriétés sont données dans le Tableau 1. Parmi ces phases, le disiliciure de chrome, CrSi_2 , est un matériau potentiel pour des applications thermoélectriques dans la même gamme de température que PbTe . Il présente une stabilité thermique élevée, jusqu'à 1000°C sous air [97-101], et possède un facteur de puissance similaire à PbTe ($FP_{\text{CrSi}_2}=23 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ et $FP_{\text{PbTe}}=15 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 300 K [65, 102]. Son utilisation est cependant limitée par sa conductivité thermique trop élevée ($\kappa_{\text{CrSi}_2}=23 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $\kappa_{\text{PbTe}}=6 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K [65, 102]).

Dans le cadre de cette thèse, le disiliciure de chrome, matériau prometteur pour des températures supérieures à 600°C , sera ainsi étudié sous forme de matériau massif, de couches minces et de nanofils afin de comprendre l'influence de la dimensionnalité sur les propriétés thermoélectriques.

Tableau 1 : Propriétés thermoélectriques de siliciures de métaux de transition (T_f : température de fusion) [65]

Matériau	T_f ($^\circ\text{C}$)	Type	ZT_{max}	Symétrie
CrSi₂	1439-1490	<i>p</i>	0,25	Hexagonal
MnSi_{1,7}	1157	<i>p</i>	0,7	Quadratique
FeSi₂	1217	<i>n, p</i>	0,2	Orthorhombique
CoSi	1427	<i>n</i>	0,2	Orthorhombique

Pour conclure, l'optimisation des propriétés thermoélectriques d'un matériau requiert un contrôle précis de ses propriétés thermiques et électriques. L'introduction de centres de diffusion des phonons est primordiale pour diminuer la conductivité thermique de réseau. Cependant ceci ne doit pas s'opposer au transport électronique. La mobilité et la concentration des porteurs de charge doivent être optimisées, par exemple par dopage, afin de trouver le meilleur compromis entre coefficient Seebeck élevé et résistivité électrique faible. Deux stratégies principales d'optimisation des matériaux existent, stratégies basées sur la modification de la composition, de la microstructure ou de sa dimensionnalité dans le but d'accroître la diffusion des phonons aux interfaces ou d'atteindre le confinement quantique des électrons.

Dans le cadre de cette thèse, cette seconde voie, qui a montré des résultats prometteurs dans le cas du silicium, sera étudiée, pour le disiliciure de chrome sous forme de monocristal, couche mince et nanofil. Cette phase, CrSi_2 , dont l'élaboration à l'échelle industrielle est facilement envisageable en gamme de température moyenne, présente des propriétés électroniques similaires au matériau commercial PbTe mais une conductivité thermique plus élevée et qu'il est donc nécessaire de diminuer.

VIII. Le disiliciure de chrome

Tous les métaux de transition des groupes IV à VII ont la possibilité de former des disiliciures ou des matériaux à composition proche [103]. Si la plupart de ces disiliciures présentent un comportement métallique, quatre composés sont toutefois semi-conducteurs à faible gap (0,1 et 0,9 eV) : CrSi_2 , $\beta\text{-FeSi}_2$, MnSi_2 et ReSi_2 [104, 105]. C'est pourquoi ces composés ont été largement étudiés pour des applications en optoélectronique ou en thermoélectricité.

Parmi les siliciures semi-conducteurs, une forte attention a été portée sur le disiliciure de chrome, CrSi_2 , du fait de sa stabilité thermique sous air jusqu'à une température minimale de 1000 K, due à la formation d'une fine couche native d'oxyde en surface [97-101], associée à ses propriétés semi-conductrices. Il a ainsi été envisagé pour diverses applications dans le domaine de l'optoélectronique, comme photo-détecteur IR [106-108] ou résistor [109, 110], dans le domaine photovoltaïque [111] ou en thermoélectricité dans une gamme de températures moyennes à hautes (supérieures à 600 K) [5, 112].

VIII.1. Structure cristalline de CrSi_2

Le diagramme de phase binaire Cr-Si, représenté sur la Figure 16, met en évidence quatre composés définis : Cr_3Si , Cr_5Si_3 , CrSi et CrSi_2 . Le composé CrSi_2 présente une fusion congruente à 1439°C ou 1490°C selon les auteurs [113-118].

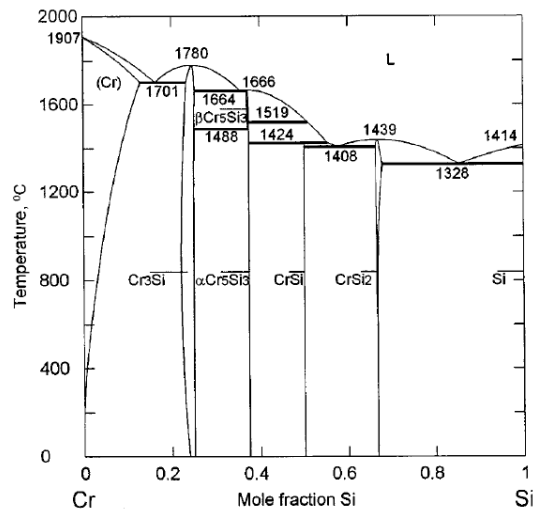


Figure 16 : Diagramme de phase du système Cr-Si [113]

Un domaine d'existence de CrSi_2 s'étend sur des compositions appauvries en chrome ou en silicium. La détermination de ce domaine d'existence a suscité de nombreuses études sur monocristal ou polycristal et CrSi_2 semble monophasé pour des compositions dans la gamme $\text{CrSi}_{1,95}$ - $\text{CrSi}_{2,03}$ [119], $\text{CrSi}_{1,98}$ - $\text{CrSi}_{2,03}$ [120], ou pour un déficit ou un excès de silicium tel que dans le cas de $\text{CrSi}_{1,95}$ [121], $\text{CrSi}_{1,96}$ [122] ou $\text{CrSi}_{2,02}$ [123]. Les propriétés physiques du matériau dépendent de la stœchiométrie du matériau, l'écart à la stœchiométrie induisant une variation de la concentration de porteurs de charge et de l'énergie de la bande interdite [119, 120, 122] (Figure 17).

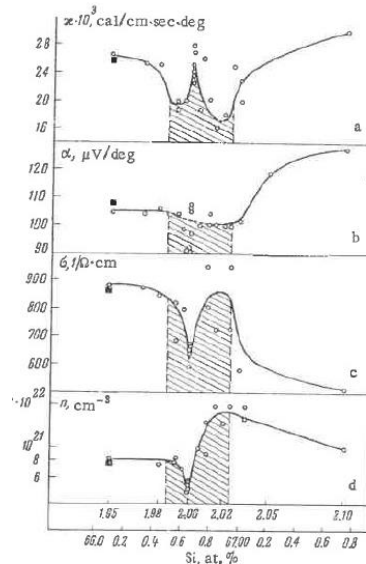


Figure 17 : Variation des propriétés de $\text{CrSi}_{2\pm x}$ avec la composition selon [119]. a) Conductivité thermique, b) Coefficient Seebeck, c) Conductivité électrique, d) Concentration en porteurs de charge. La zone hachurée correspond au domaine d'existence de CrSi_2

La phase CrSi_2 possède une structure hexagonale C40, de groupe d'espace $P6_222$ et de paramètres $a = 4,431 \text{ \AA}$ et $c = 6,364 \text{ \AA}$ (Figure 18). Une légère déviation du rapport c/a par rapport à la valeur théorique de 1,5 pour une structure C40 est donc observée. La maille est constituée d'un empilement de trois plans hexagonaux (ABC) orientés à 60° les uns par rapport aux autres, le long de l'axe c . Chaque atome est en coordinance 10 avec 6 atomes voisins dans sa couche et 4 atomes de couches voisines. Ainsi chaque atome de chrome possède 10 atomes voisins de silicium et chaque atome de silicium possède 5 atomes de silicium et 5 atomes de chrome voisins.

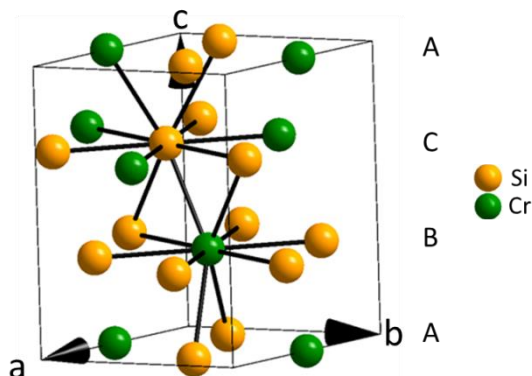


Figure 18 : Maille primitive de CrSi_2 constituée d'un empilement de trois plans (ABC)

Les atomes de silicium, en position $6i$, s'écartent légèrement de leur position idéale, $x = 1/6$. Tanaka *et al.* [124] expliquent cet écart en proposant une structure $P6_422$ (181) au lieu de $P6_222$, la différence entre ces deux groupes étant la chiralité. Enfin il est à noter que le coefficient de dilatation thermique de CrSi_2 est anisotrope du fait de la structure hexagonale du matériau avec des valeurs qui varient selon les auteurs (Tableau 2).

Tableau 2 : Coefficients de dilatation thermique de CrSi_2 reportés dans la littérature

β_a	β_c	β_v	Référence
$13,39 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$9,38 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$36,12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[125]
$14,58 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$7,51 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$36,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[98]
$12,07 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$8,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$32,73 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[126]

VIII.2. Propriétés thermoélectriques de CrSi_2

VIII.2.1. Structure de bande et porteurs de charge

La structure de bande de CrSi_2 a été largement étudiée dans la littérature. Par calcul de combinaison linéaire d'orbitale atomique (LCAO) utilisant la méthode de Hückel étendue, Franciosi *et al.* ont montré, tout d'abord en 1983, un caractère semi-métallique du matériau avec une faible densité

d'états au niveau de Fermi [127]. Puis les études menées par la suite selon différentes méthodes ont établi que CrSi_2 est un matériau semi-conducteur de type p à bande interdite indirecte (Tableau 3). Des valeurs de bande interdite indirecte et directe respectivement de 0,21 à 0,38 eV et de 0,37 à 0,52 eV sont reportées.

Tableau 3 : Energies de bande interdite de CrSi_2 calculées dans la littérature

Méthode de Calcul	Référence	Bande interdite indirecte (eV)	Bande interdite directe (eV)
Combinaison linéaire d'orbitales « Muffin Tin » (LMTO)	[128]	0,25	0,37
	[105]	0,38	0,47
	[129]	0,29	0,41
Onde sphérique augmentée (ASW)	[130]	0,21	0,38
	[98]	$\approx 0,35$	$\approx 0,47$
Onde sphérique augmentée linéarisée (LASW)	[131]	0,3	0,45
	[132]	0,35	0,52

La structure de bande est représentée sur la Figure 19a. La bande interdite directe se trouve au point L de la zone de Brillouin de la maille hexagonale alors que celle indirecte est entre la bande de valence du point L et la bande de conduction du point M (Figure 19b). Les bandes de plus basse énergie présentent principalement le caractère $3s$, $3p$ du silicium pour évoluer progressivement vers les états $3d$ du chrome lorsque l'énergie s'approche du niveau de Fermi. Les électrons des orbitales s des atomes de silicium sont donc placés sur des niveaux basse énergie des bandes de valence. Les orbitales p du silicium sont quant à elles hybridées avec les orbitales d du chrome proches du haut de la bande de valence. Enfin la bande de conduction est formée par les états d du chrome et p du silicium non occupés [131].

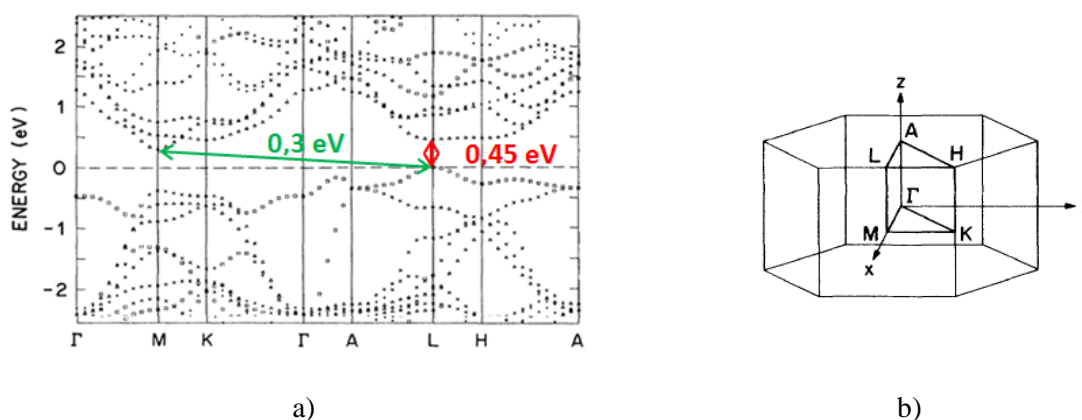


Figure 19 : a) Structure de bande proche de l'énergie de Fermi avec 0 : maximum de la bande de valence b) Zone de Brillouin de CrSi_2 [131]

Expérimentalement les valeurs de la bande interdite peuvent être déterminées par des mesures électriques ou optiques. Par méthode optique il est possible d'observer et de différencier les bandes interdites directes et indirectes. Les valeurs obtenues pour des matériaux sous forme de monocristal, de polycristal ou encore de couches minces cristallines sont reportées dans le Tableau 4. L'énergie varie entre 0,18 et 0,75 eV pour la bande interdite indirecte et entre 0,67 à 0,9 eV pour la bande interdite directe.

Tableau 4 : Energies de bande interdite expérimentale. Pulv. : Pulvérisation cathodique.

* : mesures optiques, + : mesures électriques

	Référence	Mise en forme	Procédé	Bande interdite (eV)	Commentaire
3D	[120]	Polycristal	Fusion en ampoule de quartz	0,2 et 0,9 ⁺	
	[123]	Monocristal	Czochralski	0,35 ⁺	
	[133]	Monocristal	Fusion de zone	0,32 ⁺	
	[134]	Polycristal	Four à arc	0,3 ⁺	
	[97, 135]	Monocristal	Bridgman flux Sn	0,54-0,75 ⁺	Excès de Si
2D	[106]	Couche polycristalline 100 nm	Pulv. Cr + recuit	Indirect 0,35 ⁺⁺ Direct 0,67 [*]	Présence oxygène probable
	[136]	Couche polycristalline 200 – 500 nm	Evaporation Si et Cr + recuit	0,27 ⁺	Excès Si
	[137]	Couche épitaxiée 100 nm	MBE	Directs 0,37, 0,73 et 0,93 eV [*]	
	[138]	Couche polycristalline	Pulv. ou évaporation + recuit	Indirect 0,5 [*] Direct 0,9 [*]	
	[139]	Couche épitaxiée 30 nm	Dépot Cr + recuit	>0.32 eV [*]	
	[140]	Couche polycristalline 40-60 nm	Pulv.	<0,1 ⁺	
	[141]	Couche polycristalline 4 nm	Ablation laser	0,18 ⁺	

Toutes les mesures d'effet Hall montrent une constante de Hall positive, ce qui est caractéristique d'un matériau de type p . La concentration en porteurs de charge dans le cas de CrSi_2 massif est mesurée à environ $4 \text{ à } 6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et ne dépend pas de l'orientation cristalline [119, 123, 133, 142]. Cependant, leur mobilité est anisotrope et plus importante dans la direction parallèle à l'axe c [143]. Sur couche mince, une concentration très importante en porteurs de charge, de l'ordre de $4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, a été mesurée pour une couche amorphe, concentration qui diminue à $3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ après recuit à 550°C [140, 144]. Une valeur comparable de $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ est reportée sur nanofils de 97 nm de diamètre à température ambiante [145]. Deux types de porteurs sont présents dans CrSi_2 : des trous fortement mobiles et des électrons. Les masses effectives des trous dans les directions perpendiculaire et parallèle sont mesurées sur monocristal à $m_{p\parallel}^* = 5m_0$ et $m_{p\perp}^* = 3m_0$ (m_0 étant la masse d'un électron libre) et le rapport de mobilité électron/trou est de 0,45 [133]. Il est montré que la mobilité des porteurs de charge décroît avec la température en $T^{-3/2}$ signifiant que leur diffusion est principalement due aux phonons acoustiques [123, 133].

Les calculs de Mattheiss [131] montrent que l'énergie de Fermi dépend de façon importante du rapport des paramètres de maille c/a et diminue quand ce rapport diminue. Par ailleurs, l'énergie de bande interdite dépend fortement de l'écart à la stœchiométrie de CrSi_2 . Ainsi Dudkin *et al.* [120] ont déterminé des valeurs variant de 0,15 eV pour $\text{CrSi}_{2,01}$ à 0,5 eV pour $\text{CrSi}_{1,96}$ dans le cas d'un matériau polycristallin. Cet écart à la stœchiométrie peut expliquer la dispersion des valeurs mesurées dans la littérature (Tableau 4). Voronov *et al.* [119] ont étudié l'influence de l'écart à la stœchiométrie sur la concentration en porteurs de charge pour un monocristal (Figure 17). Leurs mesures par effet Hall montrent que cette concentration en porteurs de charge augmente jusqu'à $1,6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ pour $\text{CrSi}_{2,02}$. L'excès de chrome et de silicium joue le rôle d'accepteurs, ce qui correspond à des trous. Le domaine d'existence de CrSi_2 est donc un paramètre important à considérer vis-à-vis du facteur de puissance, l'écart à la stœchiométrie influençant fortement la structure de bande. Il en est, d'ailleurs, de même pour la présence d'impuretés dans le matériau.

VIII.2.2. Résistivité électrique

VIII.2.2.1. Monocristaux et polycristaux

Les mesures de résistivité électrique sur monocristal et poudre reportées dans la littérature sont représentées sur la Figure 20. La stœchiométrie du matériau n'est pas précisée par tous les auteurs ce qui peut expliquer les différences de valeurs mesurées. Cependant l'évolution avec la température montre dans chaque cas une résistivité électrique croissante de 70 K jusqu'à des températures de 600 – 650 K pour atteindre un maximum variant de 1 à 3 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ à partir duquel elle décroît. Dans le domaine de basse température, CrSi_2 est donc un matériau semi-conducteur dégénéré, ce qui a été confirmé par une valeur stable de la constante de hall, R_H , avec la température et le champ magnétique [123, 133].

A haute température, l'évolution de la résistivité électrique est caractéristique d'un semi-conducteur intrinsèque ($\ln(\rho)$ proportionnel à $1/T$). Le processus est thermiquement activé et est réalisé par mécanisme de sauts des porteurs de charge.

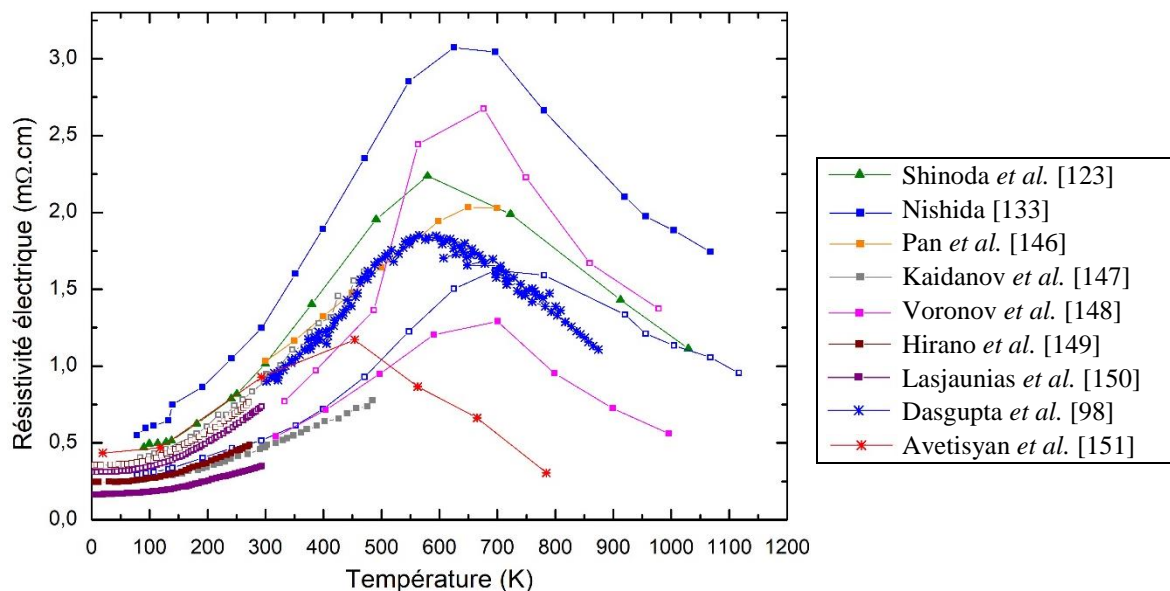


Figure 20 : Evolution de la résistivité électrique sur monocristal et poudre de CrSi_2 selon la littérature. ■ Monocristal direction //c, □ Monocristal direction $\perp c$, ▲ Monocristal direction non précisée, ✱ Poudre

Il est à noter une forte anisotropie des propriétés de transport électronique de CrSi_2 mesurées sur monocristal [133, 142, 147]. La variation de résistivité avec la température est relativement proche dans chacune des directions à 500 K. Une anisotropie, $\rho_{\perp}/\rho_{//}$, entre 1,5 et 2 et très légèrement croissante de 5 à 300 K a été mesurée [149, 150]. Un désaccord existe cependant sur ce point dans la littérature. En effet la majorité des auteurs [147-150] reporte une résistivité électrique supérieure dans la direction perpendiculaire à l'axe c . Un comportement contraire est cependant décrit par Nishida [133] et les valeurs données par Pan *et al.* [146] selon l'axe c sont proches de celles des autres auteurs dans la direction perpendiculaire. Si cette différence n'est pas due à une erreur d'orientation elle peut être due à un écart à la stœchiométrie [65].

L'écart à la stœchiométrie est en effet un paramètre important. L'excès de Cr et Si, jouant le rôle d'accepteurs, une concentration en trous plus importante est observée pour des compositions non stœchiométriques. Le composé CrSi_2 possède donc la résistivité maximale sur l'ensemble de la gamme d'existence du disiliciure de chrome [119-121] comme décrit sur la Figure 17.

VIII.2.2.2. Couches minces

La résistivité électrique de couches minces de disiliciure de chrome a été mesurée par différents auteurs dans la littérature pour des couches minces d'épaisseur variant de 10 nm à environ 1 μm et élaborées par différents procédés de synthèse. Certains résultats de la littérature sont reportés sur la Figure 21. Il est observé une dispersion des valeurs de résistivité électrique à une température donnée selon les auteurs. De nombreux paramètres tels que le procédé de synthèse ou les températures de recuit éventuel rendent les mesures difficilement comparables. La microstructure des couches minces peut être très différente selon les cas et conduire à des valeurs de résistivité électrique variables [136, 152-157]. Enfin comme précédemment décrit, cette dispersion peut être attribuée à l'écart à la stœchiométrie du matériau élaboré, en raison du faible domaine d'existence de CrSi_2 .

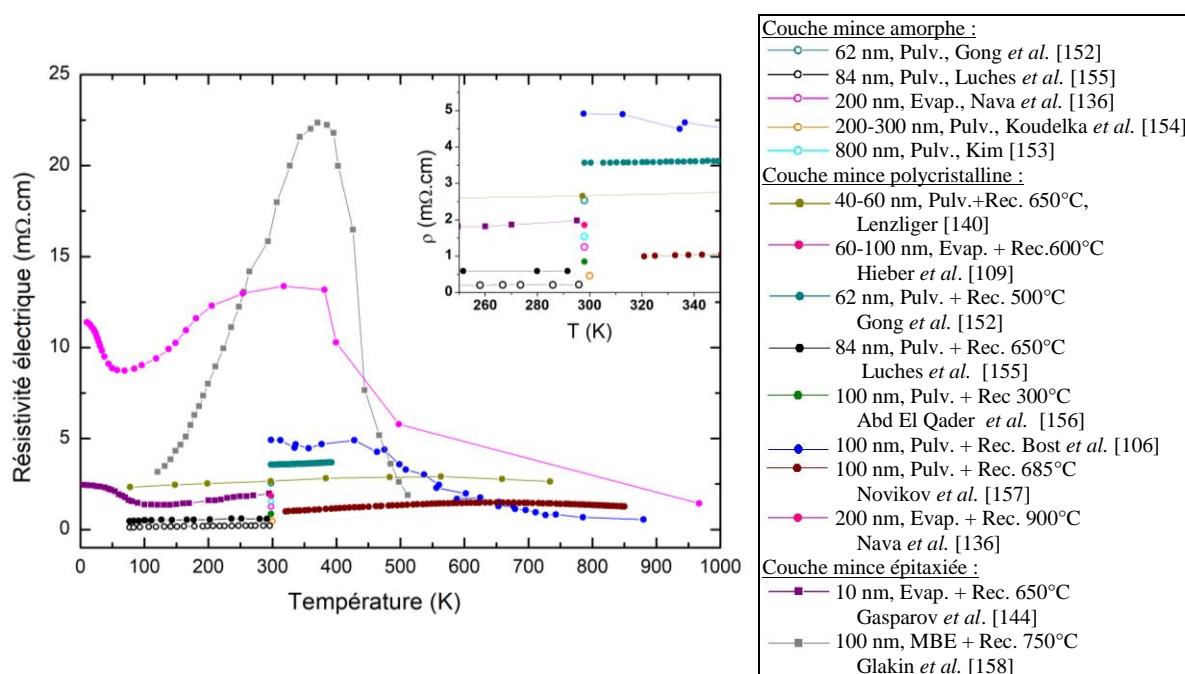
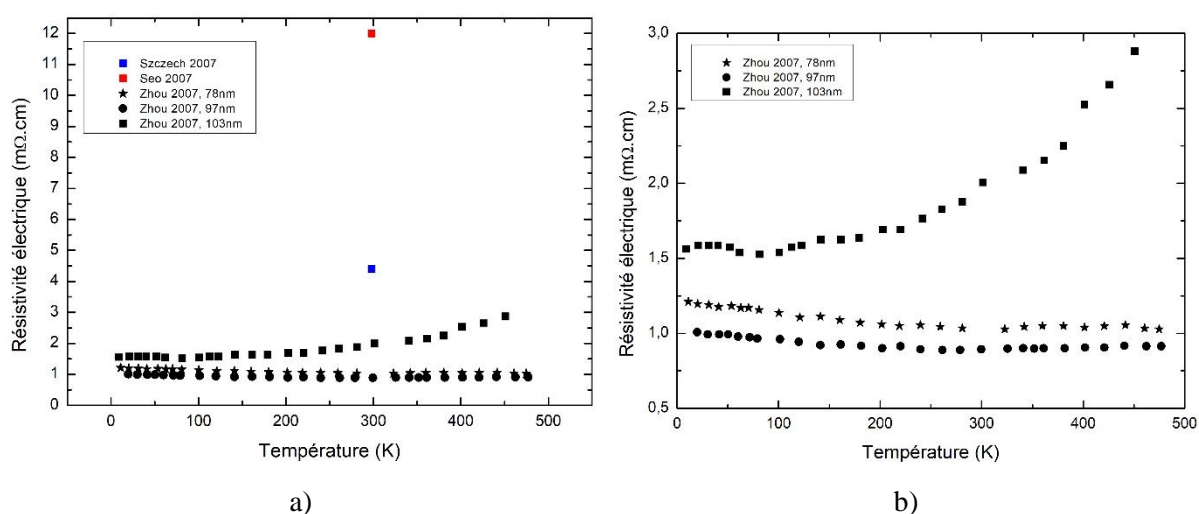


Figure 21 : Evolution de la résistivité électrique sur les couches minces de CrSi_2 selon la littérature. L'épaisseur des couches minces et la méthode de dépôt sont précisées dans la légende. En encart est donné un agrandissement autour de la température ambiante.
 Pulv : pulvérisation cathodique, Evap. : évaporation, MBE : épitaxie par jet moléculaire, Rec. : recuit.

Il est montré par des mesures électriques [136, 153, 155, 159] ou optiques [155] que les couches minces de disiliciure de chrome présentent un comportement similaire à un matériau métallique (très faible résistivité électrique qui augmente avec T , faible coefficient de température de la résistance, changement de structure électronique observée par mesures optiques) jusqu'à environ 300°C puis un comportement semi-conducteur. La transition entre ces deux comportements est associée au passage d'un état amorphe à un état cristallisé comme ceci sera développé dans le Chapitre 4.

VIII.2.2.3. Nanofils

Quelques auteurs ont mesuré les propriétés électriques de nanofils monocristallins [145, 160, 161]. Ainsi Zhou *et al.* [145] ont déterminé la résistivité électrique de nanofils de CrSi_2 , de diamètre 78 à 103 nm et de longueur 4 à 5,8 μm , élaborés par CVT (transport chimique en phase vapeur). Seo *et al.* [161] ont caractérisé des nanofils de diamètre inférieur à 120 nm. Enfin Szczech *et al.* [160] ont mesuré la résistivité électrique d'un ensemble de nanofils de diamètre 20 à 300 nm. Les valeurs de résistivité électrique obtenues sont reportées sur la Figure 22. Une grande différence de valeur entre les auteurs est observée à température ambiante, avec une résistivité électrique variant d'environ 1 à 12 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. Cela peut être dû à un écart à la stœchiométrie qui n'est pas précisée par les auteurs, ou encore de la difficulté liée à la réalisation des contacts électriques et des mesures. Les valeurs obtenues par Zhou *et al.* sont très proches de celles reportées sur matériau massif. La résistivité électrique est relativement stable avec la température pour les nanofils de 78 et 97 nm Figure 22b [145] Le nanofil de 103 nm de diamètre présente un caractère plus proche de celui d'un semi-conducteur dégénéré comme observé sur le matériau massif. Ce comportement n'ayant été mesuré que sur un seul nanofil dans l'ensemble de la littérature, il est difficile de conclure sur ce point. Il n'est également pas possible d'observer une corrélation entre les valeurs de résistivité et le diamètre des nanofils.



En conclusion, les valeurs de résistivité électrique du disilicure de chrome varient en fonction de la dimensionnalité du matériau mais également pour une dimensionnalité (2D ou 1D) et une température donnée selon les auteurs.

Dans le cas de monocristaux ou polycristaux, le meilleur contrôle des conditions de synthèse et des mesures électriques conduit à des valeurs de résistivité et une évolution avec la température

comparables selon les auteurs. Ainsi CrSi_2 est un semi-conducteur de type p dégénéré extrinsèque jusqu'à environ 600 K, d'énergie de bande interdite indirecte de l'ordre de 0,30 - 0,35 eV.

Dans le cas des couches minces et des nanofils, les procédés de synthèse ne permettent pas toujours un bon contrôle de la stœchiométrie. Il est alors observé qu'un écart à la stœchiométrie engendre une variation importante de la résistivité électrique. De même, l'état amorphe ou cristallin des couches minces, fonction du procédé d'élaboration et de la gamme de température à laquelle est porté le matériau, induit de fortes variations des valeurs de résistivité électrique mesurées. La difficulté de mesure des propriétés d'un nanofil doit également être prise en compte pour expliquer la forte variation de la résistivité électrique selon les auteurs.

VIII.2.3. Coefficient Seebeck

Dans la littérature, le coefficient Seebeck de CrSi_2 a été déterminé pour le matériau sous forme de monocristal, poudre, couche mince ou nanofil (Figure 23). En tant que semi-conducteur de type p , CrSi_2 possède un coefficient Seebeck, α , positif relativement élevé de valeur comprise entre 60 et 105 $\mu\text{V.K}^{-1}$ à température ambiante. Quelle que soit la dimensionnalité du matériau, il est observé que le coefficient Seebeck croît avec la température dans le domaine où il se comporte comme un semi-conducteur dégénéré, jusqu'à environ 600 K, puis décroît.

Il est à noter que le coefficient Seebeck de CrSi_2 est anisotrope. Il est plus élevé selon la direction parallèle à c et l'anisotropie, $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$), augmente avec la température pour atteindre un maximum à environ 800 K avant de diminuer [133, 143]. La valeur de α dépend, par ailleurs, très peu de l'écart à la stœchiométrie [119] bien que la concentration en porteurs de charge soit minimale pour le composé stœchiométrique (Figure 17).

Les valeurs du coefficient Seebeck sur couches minces dépendent, comme dans le cas de la résistivité électrique, de l'état de cristallinité du matériau. Le coefficient Seebeck est faible pour une couche mince amorphe avec une valeur de 8 à 11 $\mu\text{V.K}^{-1}$ à température ambiante [156, 157] ce qui est en bon accord avec le comportement métallique décrit précédemment. Après cristallisation par traitement thermique, le coefficient Seebeck augmente pour atteindre des valeurs similaires à celles sur matériau massif. Ainsi, après traitement thermique à 700 °C, Novikov *et al.* [157] observent une augmentation du coefficient Seebeck de 11 à 75 $\mu\text{V.K}^{-1}$ sur une couche mince de 164 nm d'épaisseur.

Dans le cas des nanofils, seuls Zhou *et al* [145] ont mesuré le coefficient Seebeck. Ces nanofils CrSi_2 , d'un diamètre variant de 78 à 103 nm et d'une longueur de 4,0 à 5,8 μm , présentent un coefficient Seebeck de 127 $\mu\text{V.K}^{-1}$ à température ambiante. Ces résultats sont comparables à ceux de Nishida [133] sur monocristal dans la direction c , qui est également la direction de croissance des nanofils. Le

confinement des électrons n'est donc pas atteint et la modification des densités d'états attendue à faible dimensionnalité pour augmenter α n'est pas observée pour ces échantillons.

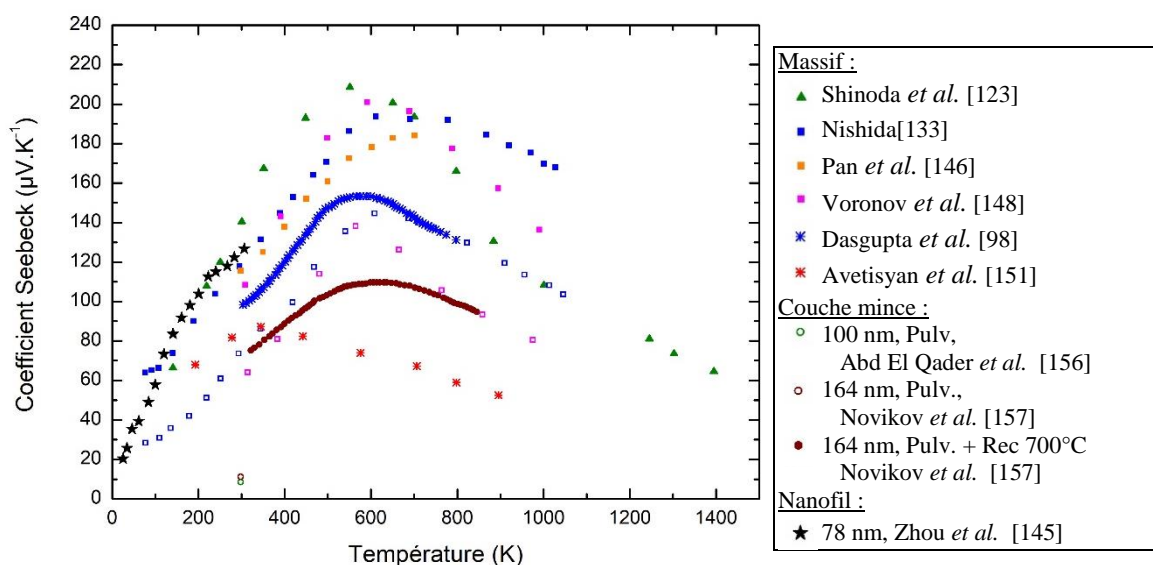


Figure 23: Evolution du coefficient Seebeck de CrSi_2 en fonction de la température pour des matériaux massifs monocristallins ou polycristallins, des couches minces et des nanofils.

■ Monocristal direction $\parallel c$, □ Monocristal direction $\perp c$, ▲ Monocristal direction non précisée, * Poudre. L'épaisseur des couches minces et des nanofils et la méthode de dépôt sont précisées dans la légende. Pulv : pulvérisation cathodique, Rec. : recuit.

Le facteur de puissance de CrSi_2 est relativement élevé, de l'ordre de $20 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, ce qui est comparable à celui de PbTe ($FP = 15 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ [102]), matériau thermoélectrique utilisé dans la même gamme de température (500 - 800 K) que celle visée pour CrSi_2 .

VIII.2.4. Conductivité thermique et phonons

La conductivité thermique de CrSi_2 est le paramètre limitant ses propriétés thermoélectriques et empêchant toute utilisation de ce matériau pour la conception des modules thermoélectriques malgré sa bonne stabilité sous air et son facteur de puissance élevé. Cela reste cependant un paramètre peu étudié dans la littérature du fait de la difficulté à effectuer des mesures de conductivité thermique sur les matériaux de faible dimensionnalité. Comme reporté sur la Figure 24, la valeur de la conductivité thermique, κ , pour un échantillon massif polycristallin est d'environ $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante (contre $2,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour PbTe [102]) et décroît en température entre 300 et 800 K [98, 162], ce qui est caractéristique d'un mécanisme de diffusion des phonons principalement par processus umklapp. Les mesures sur monocristal montrent que cette propriété est elle aussi anisotrope [148]. Elle est supérieure dans la direction parallèle à l'axe c .

En utilisant la loi de Wiedemann-Franz (Eq.1.10), on montre que la contribution des électrons à la conductivité thermique de CrSi_2 est faible, de l'ordre de $0,7$ à $0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [146, 162], soit 7 à

10 % de la conductivité thermique totale. Enfin l'écart à la stœchiométrie induit la formation de centres de diffusion des phonons et donc la diminution de la conductivité thermique. Elle est donc maximale pour le composé stœchiométrique [119] (Figure 17).

La conductivité thermique n'a pas été mesurée sur couche mince et n'a été mesurée sur nanofils que par Zhou *et al.* à basse température [145]. Dans ce cas, les auteurs montrent que la conductivité thermique diminue légèrement en réduisant le diamètre des nanofils (Figure 24). Elle passe de 11 à 7,6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour un diamètre de 103 et 78 nm à température ambiante. Ces valeurs se situent cependant dans la gamme de celles mesurées sur monocristal et polycristal. Le comportement de la conductivité thermique avec la température permet de déterminer les mécanismes prédominants de diffusion des phonons. Comme décrit précédemment (III.3.3), à basse température, un comportement croissant révèle une diffusion des phonons par les interfaces. Cela est valable jusqu'à l'atteinte d'un maximum de κ par diffusion par les joints de grain puis par processus umklapp. On constate ici que ce maximum est atteint à une température plus élevée en réduisant le diamètre des nanofils, ce qui confirme la diffusion des phonons aux interfaces limitant la conduction de la chaleur. La comparaison avec le comportement d'un matériau massif n'est pas possible du fait de l'absence d'information dans la littérature.

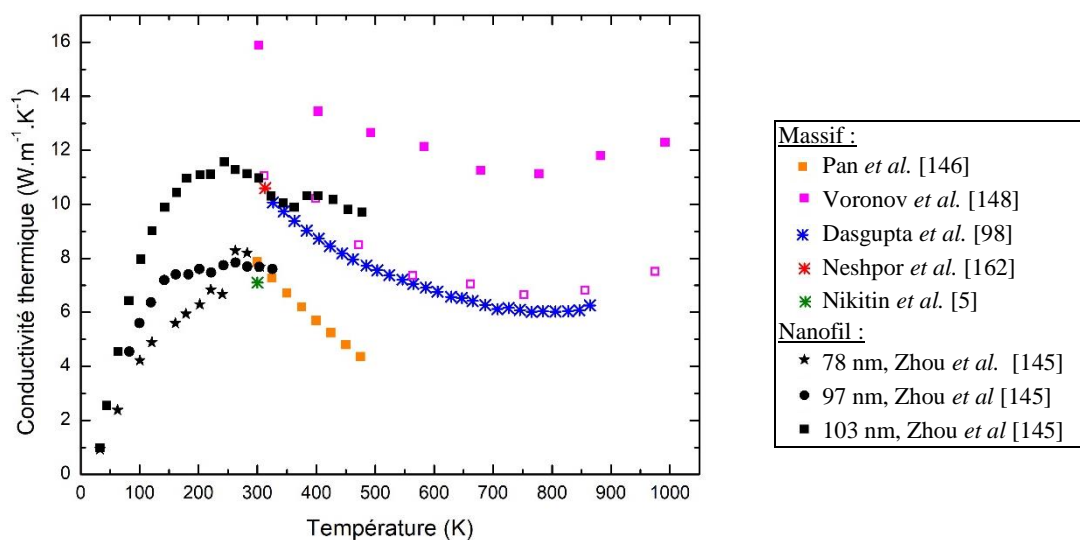


Figure 24 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour des matériaux massifs monocristallins ou polycristallins et pour un nanofil. ■ Monocristal direction //c, □ Monocristal direction $\perp c$, * Poudre ou polycristal.

Les courbes de dispersion des phonons n'ont jamais été déterminées expérimentalement quelle que soit la dimensionnalité et n'ont été calculées que récemment dans notre équipe [163] (Figure 25).

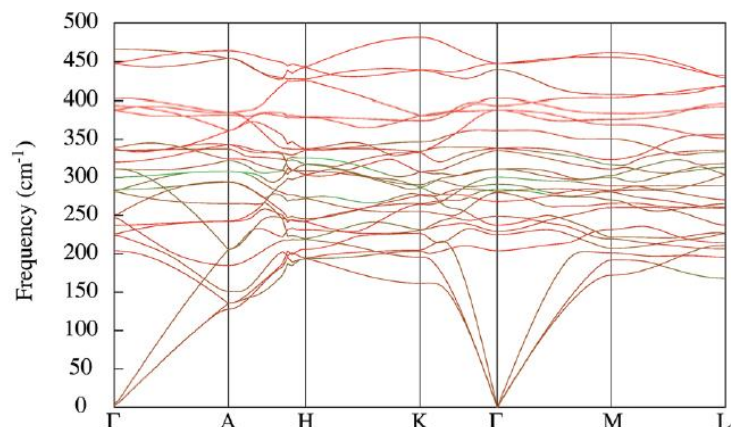


Figure 25 : Courbe de dispersion des phonons de CrSi_2 calculée par [163] (—contribution des atomes de Si, —contribution des atomes de Cr)

VIII.2.5. Facteur de mérite

Dans le Tableau 5 sont données quelques valeurs de facteur de mérite adimensionnel de la littérature obtenues sur poudre, monocristal et nanofil. A température ambiante, ce facteur de mérite est faible avec des valeurs de 0,02 - 0,06. Toutefois une augmentation du facteur de mérite est observée avec la température, avec une valeur maximale de 0,26 obtenue pour un monocristal dans la direction c à 990 K.

Tableau 5 : Quelques valeurs du facteur de mérite adimensionnel ZT de CrSi_2 d'après la littérature

	Référence	Echantillon	ZT (300 K)	ZT max / Température
3D	[148]	Monocristal	\perp : 0,02 \parallel : 0,04	\perp : 0,07 / 990 K \parallel : 0,26
	[5]	Polycristal	0,03	
	[164]	Poudre	0,02	
	[98]	Poudre	0,03	0,17 / 800 K
	[146]	Monocristal	0,05	\parallel : 0,15 / 450 K
1D	[145]	Nanofil \varnothing 78 nm	0,06	

Conclusion

L'effet de réduction de la dimensionnalité sur les propriétés thermoélectriques de CrSi_2 n'a été que très peu étudiée dans la littérature du fait des difficultés de synthèse et de caractérisation des matériaux 2D ou 1D. La comparaison des différentes études montre l'importance de la stœchiométrie sur les propriétés du disiliciure de chrome dans son domaine d'existence. Un excès de Si ou de Cr, jouant le rôle d'accepteurs, entraîne une diminution de ρ et une augmentation de α . Le désordre généré contribuera de plus à former des centres de diffusion des porteurs pour diminuer légèrement κ . Le contrôle de la stœchiométrie du matériau est donc important.

Dans le cas des couches minces, seules les mesures de résistivité électrique et du coefficient de Seebeck ont été reportées. Les études ont montré que le procédé de synthèse a une influence importante sur la morphologie du matériau et son état de cristallinité ce qui induit de fortes variations des propriétés thermoélectriques des couches minces. Les études ont montré que la résistivité électrique de couches minces amorphes est égale ou légèrement supérieure à celle des matériaux massifs mais que le coefficient de Seebeck est inférieur du fait d'un caractère métallique. Après cristallisation, les couches minces présentent une résistivité électrique plus élevée et un coefficient Seebeck également plus élevé, ce qui se traduit par une augmentation du facteur de puissance. Aucune mesure de conductivité thermique n'a été effectuée sur couche mince mais dans le cas de couches nanocristallines, une diminution de κ peut être attendue.

En ce qui concerne les nanofils, l'étude de Zhou *et al.* [145] montre que les propriétés d'un nanofil de 78 nm sont proches de celles observées pour un monocristal. La conductivité électrique et le coefficient Seebeck sont similaires et la conductivité thermique est légèrement inférieure, ce qui conduit à un facteur de mérite adimensionnel ZT d'environ 0,06 à température ambiante au lieu de 0,04 pour un monocristal dans la même direction, c , que celle de croissance du nanofil [148]. On peut cependant noter une nette modification du comportement de la conductivité thermique à basse température. Le décalage du pic de conductivité thermique suggère un mécanisme de diffusion des phonons par les interfaces plus important que pour un matériau massif confirmant l'effet de réduction de la dimensionnalité. Une diminution plus conséquente de la conductivité thermique peut être attendue pour des nanofils de plus faible diamètre.

Chapitre 2 :

Techniques de caractérisation des matériaux

sous forme massive, de couches minces et de nanofils

I. Caractérisations structurale et microstructurale.....	55
I.1. Diffraction des rayons X	55
I.2. Diffraction des neutrons par méthode de Laue.....	57
I.3. Microscope électronique à balayage	58
I.4. Microscope électronique en transmission.....	60
I.5. Microscopie à force atomique	60
I.6. Spectrométrie de photoélectrons X	61
II. Caractérisation des propriétés vibrationnelles	62
II.1. Spectroscopie Raman.....	62
II.2. Diffusion inélastique des neutrons par Temps de Vol (TOF)	64
II.3. Diffusion inélastique des neutrons par spectromètre Triple Axes (TAS)	68
III. Mesures des propriétés thermoélectriques	69
III.1. Résistivité électrique et coefficient Seebeck.....	69
III.2. Mesure de conductivité thermique.....	73

L'objectif de ce travail étant d'étudier les propriétés thermoélectriques du disiliciure de chrome de différentes dimensionnalités, le matériau a été élaboré sous forme de monocristal, de couche mince et de nanofil. Les monocristaux ont été obtenus par la méthode Bridgman à partir d'un précurseur de disiliciure de chrome préalablement synthétisé par four à arc. Les couches minces ont été élaborées par le procédé de pulvérisation cathodique et les nanofils par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur. Ces différentes techniques d'élaboration ainsi que les méthodologies associées seront présentées dans les chapitres dédiés successivement aux monocristaux, couches minces et nanofils (Chapitres 3 à 5).

L'étude du matériau CrSi_2 de différentes dimensionnalités a nécessité l'utilisation de techniques de caractérisation classiques mais également des techniques spécifiques. Dans ce chapitre seront décrits les techniques et protocoles expérimentaux utilisés pour caractériser la microstructure ainsi que les propriétés thermoélectriques du matériau CrSi_2 sous ses différentes formes.

I. Caractérisations structurale et microstructurale

Les monocristaux, couches minces et nanofils ont été caractérisés par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. Dans le cas des monocristaux, les techniques spécifiques de diffraction des neutrons et diffraction des électrons rétrodiffusés ont été utilisées pour déterminer la qualité cristalline et l'orientation cristalline locale des grains. Dans le cas des couches minces, les techniques complémentaires de microscopie à force atomique, microscopie électronique en transmission et spectroscopie des photoélectrons X ont permis leur caractérisation microstructurale. Quant aux nanofils, leur microstructure a été observée par microscopie électronique en transmission.

I.1. Diffraction des rayons X

I.1.1. Principe de la technique

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive d'identification et de quantification des phases cristallines en présence dans un matériau. Un faisceau de rayons X créé à partir d'une anti-cathode métallique, généralement de cuivre, bombarde l'échantillon à analyser. La longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur que les distances inter-atomiques, des interférences constructives ou destructives se produisent par interaction rayonnement-matière. Lorsque les ondes diffusées par les atomes de deux plans cristallins adjacents sont en phase, des interférences constructives ont lieu. Ce phénomène de diffraction a lieu sur les plans cristallins orientés selon la loi de Bragg [165] :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (2.1)$$

avec n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau incident, d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre deux plans atomiques de la famille (hkl) et θ l'angle incident du faisceau.

Sur poudre, deux configurations de diffractomètres Bragg-Brentano peuvent être utilisées. En configuration θ - 2θ , l'échantillon et le détecteur sont mobiles. Ainsi, lorsque l'échantillon est soumis à une rotation d'un angle θ , le détecteur parcourt un angle 2θ . En configuration θ - θ , l'échantillon est fixe. Le tube de rayons X et le détecteur se déplacent alors en formant un angle 2θ . La comparaison des diffractogrammes obtenus avec les bases de données permet l'identification des phases cristallines présentes dans l'échantillon. Le logiciel *Xpert Highscore (PANalytical)*, associé à la base de données *PDF-2(ICSS 2001)*, et le logiciel *PowderCell*, associé à la base de données *Pearson's Crystal Data*, ont été utilisés.

1.1.2. Equipement et protocole expérimental

Dans le cas du matériau sous forme de poudre, un diffractomètre Panalytical X'PERT Pro MPD de configuration Bragg-Brentano θ - θ est utilisé. Il est muni d'un détecteur X'celerator et d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha_1}=1,541 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha_2}=1,544 \text{ \AA}$) soumis à une tension de 45kV et à un courant de 30 mA. Un filtre de nickel est utilisé pour supprimer la raie $K\beta$ du cuivre. L'équipement est muni de fentes de divergence de $1/8^\circ$, de fentes de Sollers de 0.04 rad et d'une fente anti-diffusion de $1/4^\circ$. Enfin, un couteau est placé au-dessus de l'échantillon lorsque l'angle 2θ mesuré n'excède pas 110° afin d'améliorer le signal aux bas angles. Le matériau à analyser est préalablement broyé dans un mortier en agate et placé dans un support en silicium monocristallin, ne produisant pas de signal, en rotation.

Dans le cas des couches minces, une géométrie de diffraction des rayons X en incidence rasante à angle fixe a été utilisée. Cette méthode permet l'analyse en surface en limitant la profondeur de pénétration du faisceau et donc la contribution du substrat. Un diffractomètre X'PERT MRD est utilisé en configuration réflectivité θ - 2θ . Il est muni d'une anticathode de cuivre soumise à une tension de 45 kV et à un courant de 20 mA. L'optique primaire est équipée d'un miroir de rayons X donnant un faisceau parallèle (divergence longitudinale inférieure à $0,05^\circ$), de fentes de Sollers de 0,02 rad et de deux jeux de fentes croisées permettant de définir une empreinte de faisceau de 8 mm de hauteur sur l'échantillon. L'optique secondaire comprend un collimateur à lames parallèles de $0,27^\circ$, un monochromateur de graphite plan et un détecteur proportionnel. Les analyses ont été effectuées sous un angle d'incidence fixe compris entre 1 et 5° selon les échantillons.

1.1.3. Affinement structural par méthode Rietveld

Après acquisition des diffractogrammes et détermination des phases en présence, un traitement mathématique par la méthode Rietveld permet d'extraire, par affinement, les paramètres structuraux tels

que les positions atomiques, les paramètres de maille ou les facteurs d'agitation thermique [166]. D'autres facteurs microstructuraux, tels que la taille des cristallites, peuvent également être déterminés [167]. L'affinement Rietveld consiste à minimiser, par la méthode des moindres carrés, la différence entre les intensités simulées et les intensités expérimentales en chaque point du diffractogramme. Si plusieurs phases sont en présence, l'affinement permet la détermination, au moins à un niveau semi-quantitatif, de la concentration massique de chaque phase. L'application de la méthode Rietveld est effectuée à l'aide du logiciel *FullProf* [168]. La taille des cristallites est déterminée à partir de l'évaluation de la contribution instrumentale sur les largeurs à mi-hauteur mesurée sur le diffractogramme d'une poudre Y_2O_3 après recuit de 36 h à 1400°C.

I.2. Diffraction des neutrons par méthode de Laue

La diffraction des neutrons par méthode de Laue est une technique d'analyse structurale, de volume, qui a été utilisée pour caractériser la qualité cristalline des matériaux massifs issus de la synthèse Bridgman.

I.2.1. Principe de la technique

Lorsqu'un faisceau de neutrons d'énergie et de direction connue traverse un matériau, il interagit avec celui-ci par un processus de diffusion modifiant alors sa direction et/ou l'énergie du rayonnement. Le neutron ne porte pas de charge électrique. Il n'interagit donc ni avec le nuage électronique de l'atome ni avec la charge positive du noyau. Cependant par dualité onde-corpuscule, un neutron d'énergie $E = \frac{1}{2}m_n v_n^2$ est associé à une longueur d'onde λ donnée par :

$$\lambda = \frac{h}{m_n v_n} \quad (2.2)$$

avec $m_n = 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg, la masse du neutron, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s, la constante de Planck et v_n , la vitesse du neutron. Ainsi un neutron de longueur d'onde de quelques Å, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la distance interatomique, possède une énergie de quelques meV, soit celle des excitations vibrationnelles de la matière. Cette propriété permet d'envisager les neutrons pour sonder la structure cristalline mais aussi la dynamique des matériaux comme cela sera décrit par la suite. Les neutrons possèdent une profondeur de pénétration importante contrairement à celle des rayons X et l'échantillon sera ainsi analysé dans le volume.

La diffraction par un monocristal ne peut se faire que si la condition de Bragg est satisfaite. Avec un faisceau monochromatique il est nécessaire d'orienter le cristal par rapport au faisceau jusqu'à ce que la condition de diffraction soit respectée, il s'agit de la méthode du cristal tournant. Avec un

faisceau polychromatique, le cristal est immobile mais le faisceau polychromatique assure la présence de longueurs d'onde permettant les conditions de diffraction, il s'agit de la méthode Laue qui sera utilisée. Cette technique permet de s'assurer de l'état monocristallin des cristaux et de vérifier leur faible mosaïcité dans l'ensemble du volume.

1.2.2. Équipement et protocole expérimental

Le diffractomètre Orient-Express de l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble permet l'acquisition de clichés de diffraction en réflexion par l'intermédiaire de caméras CCD (Figure 26) [169, 170]. Des acquisitions de 1 min sont réalisées sur plusieurs zones de l'échantillon et différentes largeurs de faisceaux de longueurs d'onde de 0,8 à 3,2 Å. Les données sont ensuite traitées à l'aide du logiciel Cologne Laue Indexation Program (CLIP) [171].

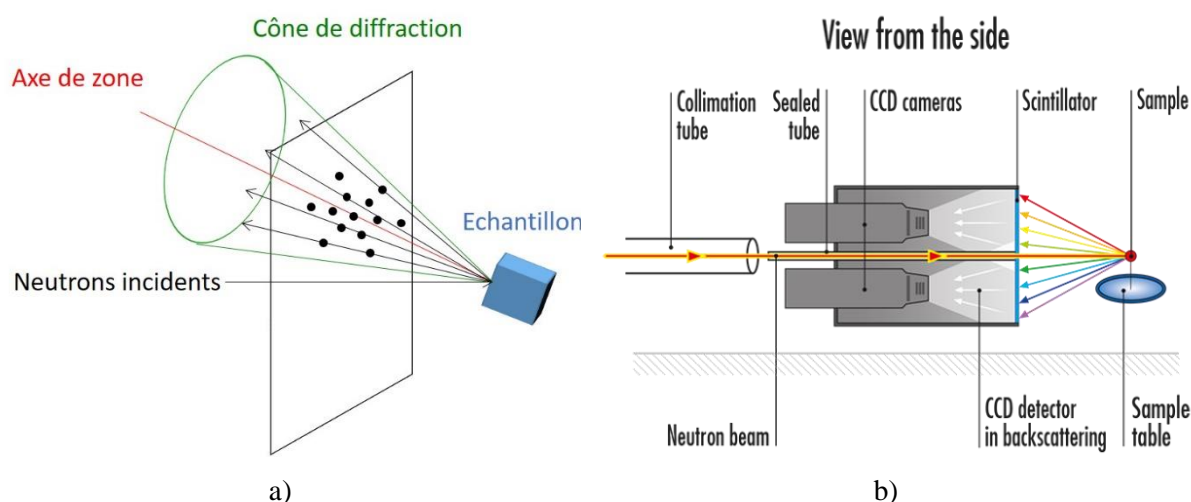


Figure 26 : Représentation schématique a) de l'acquisition d'un cliché de diffraction par méthode Laue b) de fonctionnement de la ligne Orient-Express (ILL) [170]

1.3. Microscopie électronique à balayage

La microstructure des différents matériaux a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

1.3.1. Observation des matériaux massifs

L'observation des échantillons massifs et leur analyse chimique sont réalisées à l'aide d'un microscope FEI Quanta 200 FEG couplé à un système d'analyse de composition chimique EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) et équipé d'un détecteur SDD Oxford Instrument X-Max 50 mm².

L'orientation cristalline des grains du matériau massif est déterminée localement à l'aide de la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD, Electron Back-Scattered Diffraction). Cette

technique est basée sur la détection des électrons rétrodiffusés diffractés par les plans cristallins du matériau selon un angle qui suit la loi de Bragg. Cette diffraction conduit à la formation de bandes de diffraction, appelées lignes de Kikuchi dont l'indexation permet de déterminer les indices de Miller des plans diffractant (Figure 27). Ainsi la phase et l'orientation cristalline de chaque grain de l'échantillon peuvent être déterminées [172].

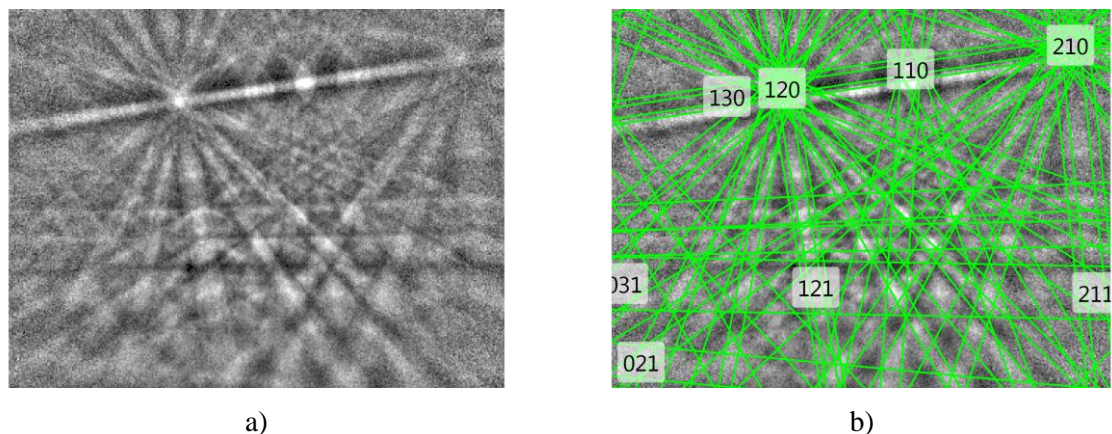


Figure 27 : a) Diagramme de Kikuchi obtenu sur un matériau massif CrSi_2 et b) indexation

Cette méthode d'analyse requiert une préparation minutieuse de l'échantillon. Les échantillons élaborés par méthode Bridgman ont été découpés à la scie diamantée (Struers Accutom-50) ou à la scie à fil diamanté (Well 4240). Les échantillons ont ensuite été préparés par le service de lithopréparation de l'Université de Montpellier. Le protocole comprend une mise en résine époxy AR2020, un polissage à la pâte diamantée de $9\ \mu\text{m}$ à $0,25\ \mu\text{m}$ et enfin le polissage à la silice colloïdale de $0,04\ \mu\text{m}$.

Les analyses EBSD sont réalisées à l'aide d'un microscope CamScan Crystal Probe X500FE équipé d'un détecteur EDS X-MaxN 20mm^2 et d'un détecteur EBSD, HKL NordlysNano. Ce système est piloté par le logiciel AZtecHKL. Les résultats ont ensuite été exploités par les logiciels Channel 5 d'Oxford Instrument et la boîte à outil MTEX de Matlab.

1.3.2. Observation des couches minces et des nanofils

Les couches minces sont observées à l'aide d'un microscope haute résolution à effet de champ Hitachi S4800. Les nanofils CrSi_2 sont observés à l'aide du microscope FEG Jeol JSM-IT500HR LV du laboratoire CMTC de Grenoble. Deux autres équipements, Hitachi S-2600N et FEI Inspect S50, ont également été utilisés lors de la mise au point des protocoles de synthèse des nanofils de silicium et de l'étape de dispersion de ces nanofils. Les observations des couches minces de CrSi_2 déposées sur substrat verre requièrent une métallisation préalable au platine (métalliseur Quorum Technologies).

I.4. Microscope électronique en transmission

En complément des observations MEB, la microstructure des couches minces est observée en microscopie électronique en transmission (MET). Le microscope JEOL 2200FS 200 kV a été utilisé en mode balayage (STEM) en champ clair. Il est équipé de lentilles objectif haute résolution (HRTEM) permettant une résolution de 0,1 nm, d'une caméra CCD, GATAN USC 4090,4092 px², et d'un détecteur EDS, SDD JEOL 30 mm² (résolution 129 eV). Les données sont traitées avec les logiciels TEMography et AZTEC respectivement pour les images STEM et les données d'analyse EDS. Les lames minces ont été préparées par la méthode FIB (Focused Ion Beam) à l'aide d'un faisceau focalisé d'ions gallium puis déposées sur une grille en cuivre pour observation.

I.5. Microscopie à force atomique

Dans le cas des couches minces, l'influence de la nature du substrat et de l'épaisseur des couches sur la rugosité a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM). Les observations ont été effectuées à l'aide d'un équipement AXS Brücker en mode *tapping* avec une pointe pyramidale de silicium. Des images de 2x2 et 5x5 µm² sont enregistrées avec une résolution de 512x512 px² et un bruit résiduel de ± 0,5 Å. Les données sont traitées à l'aide du logiciel *Gwyddion*.

La rugosité des couches minces a été déterminée par le calcul de la rugosité quadratique moyenne, R_{ms} , qui est définie par [173] :

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |z_j - \bar{z}|^2} \quad (2.3)$$

avec N , le nombre de points du profil sur la longueur considérée, z_j , la hauteur du profil au point i et \bar{z} , la hauteur moyenne.

Si la rugosité R_{ms} est largement utilisée pour caractériser la morphologie de surface, cette description statistique ne fait pas de distinction entre les pics et les vallées et ne rend pas compte de leur distribution latérale. Une description plus complète est donnée par la densité spectrale de puissance (PSD) qui permet de décomposer la surface en contributions de différentes fréquences spatiales. Mathématiquement elle est calculée par la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation du signal [173, 174] :

$$PSD(K_x, K_y) = \frac{1}{4\pi} \iint_{-\infty}^{\infty} G(\tau_x, \tau_y) e^{-i(K_x \tau_x + K_y \tau_y)} d\tau_x d\tau_y \quad (2.4)$$

$G(\tau_x, \tau_y)$ étant la fonction d'autocorrélation aux points (x_1, y_1) et (x_2, y_2) donnant $\tau_x = x_1 - x_2$ et $\tau_y = y_1 - y_2$. La PSD radiale correspond à la PSD bi-dimensionnelle intégrée angulairement. La Figure 28 représente l'évolution de la PSD en fonction de la fréquence spatiale obtenue pour une couche mince CrSi_2 de 164 nm d'épaisseur. Cette évolution est caractéristique de l'ensemble des couches minces CrSi_2 étudiées. Deux régimes distincts peuvent être observés à basses et hautes fréquences. La transition entre ces deux régimes détermine la longueur d'auto-corrélation latérale, ξ , caractérisant la microstructure de la surface des couches minces dans leur plan.

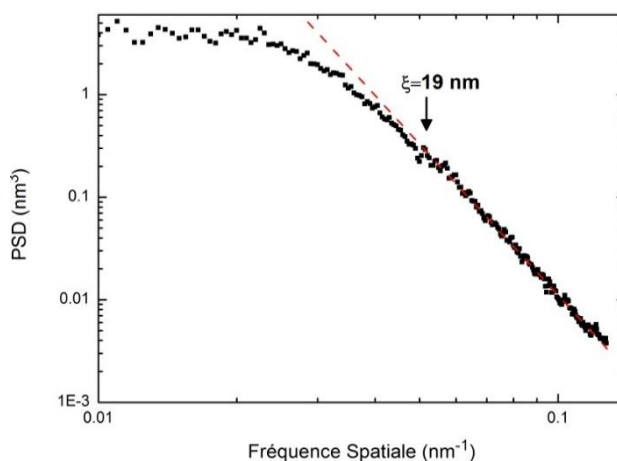


Figure 28 : PSD radiale mesurée sur une couche mince CrSi_2 d'épaisseur 164 nm

La technique AFM est également utilisée pour mesurer l'épaisseur des couches minces par mesure de la marche créée avant dépôt par une méthode similaire au lift-off.

I.6. Spectrométrie de photoélectrons X

La composition chimique des couches minces CrSi_2 a été étudiée par spectrométrie de photoélectrons X (XPS). Il s'agit d'une méthode quantitative d'analyse de surface permettant de déterminer les liaisons chimiques des éléments constituant le matériau. Le principe de cette technique repose sur la mesure de l'énergie des électrons de cœur émis en surface par effet photoélectrique sous l'action d'un rayonnement X (Figure 29).

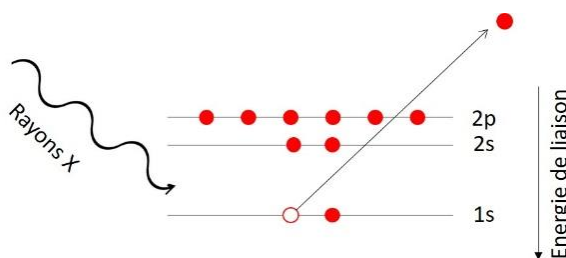


Figure 29 : Principe de la photoémission X

Les photoélectrons émis possèdent une énergie cinétique caractéristique, E_c , mesurée par un analyseur en énergie. Cette énergie dépend de l'énergie du faisceau X, $h\nu$, et de l'énergie de liaison de l'électron, E_l , tel que :

$$E_l = h\nu - (E_c + w) \quad (2.5)$$

où w est le travail de sortie.

Les analyses XPS sont réalisées à l'aide d'un équipement Escalab 250 de Thermo Electron. Le rayonnement est émis par une source monochromatique Al K α (1486,6 eV) sous ultra-vide ($<10^{-9}$ mbar). L'échantillon est analysé sur une zone d'un diamètre de l'ordre de 500 μm . Les spectres obtenus, représentant le nombre de photoélectrons collectés pour une énergie de liaison donnée, sont calibrés en énergie par rapport à l'énergie de liaison de la composante C-C du carbone C 1s à 284,8 eV. Des profils de concentration chimique en profondeur peuvent être obtenus par abrasion ionique à l'aide d'un faisceau d'ions Ar $^+$. Il est à noter que la calibration par rapport à la liaison C-C ne peut plus dans ce cas être effectuée en raison de la disparition du carbone de contamination de surface. Les spectres sont traités par déconvolution des pics avec une fonction de Voigt. La limite de détection des éléments est de 0,1 % at. et les compositions chimiques sont déterminées à $\pm 10\text{-}20$ % at. près.

II. Caractérisation des propriétés vibrationnelles

Les modes vibrationnels du réseau ont été caractérisés dans le cadre de l'étude des propriétés thermiques de CrSi $_2$. Les échantillons ont été analysés par spectroscopie Raman donnant des informations sur l'énergie des phonons optiques en zone de Brillouin. Les techniques de diffusion inélastique des neutrons (temps de vol et 3 axes) ont été mises en œuvre sur poudre micrométrique et sur monocristal afin de mesurer les densités d'état généralisées et les courbes de dispersion des phonons dans le matériau massif. Des poudres nanométriques obtenues par broyage mécanique ont également été étudiées par diffusion inélastique des neutrons en temps de vol afin d'étudier l'effet de la taille des cristallites sur l'énergie des phonons.

II.1. Spectroscopie Raman

II.1.1. Principe

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse dans laquelle les vibrations du réseau du matériau sont excitées afin d'en déduire leurs énergies. Les énergies des phonons étant caractéristiques des matériaux analysés, la spectroscopie Raman est généralement utilisée pour l'identification des

phases en présence. Ici, la technique est appliquée à l'étude des modes de phonons optiques au centre de la première zone de Brillouin [175].

Un faisceau laser monochromatique est utilisé pour exciter les différents modes de vibration de l'échantillon. Les atomes à l'état fondamental absorbent l'énergie du rayonnement et entrent dans un état excité (Figure 30). Lors de son retour à un état stable, l'atome émet un rayonnement dont la longueur d'onde dépend de l'énergie de la transition. Dans la majorité des cas, l'atome retourne dans l'état fondamental et la transition est dite de Rayleigh. L'énergie du photon émis est alors identique à celle du photon absorbé. Si l'atome retourne dans un état vibrationnel de plus haute énergie que celle de l'état fondamental, il s'agit d'une transition Stokes pour laquelle le photon émis possède une énergie inférieure à celle du photon absorbé. Dans le cas contraire, on parle de transition anti-Stokes. La différence entre les longueurs d'onde incidente et émise définit alors le spectre Raman. La largeur à mi-hauteur est inversement proportionnelle au temps de relaxation des phonons excités.

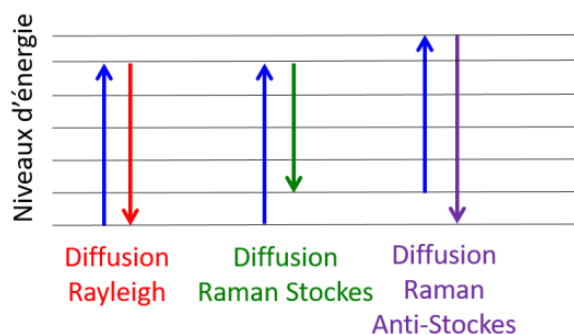


Figure 30 : Niveaux d'énergie vibrationnelle et types de transition Raman

Les règles de sélection basées sur la symétrie de la structure cristalline du matériau imposent les modes de vibration détectables par la technique Raman. Seules les vibrations durant lesquelles la polarisabilité de la molécule est modifiée sont actives en spectroscopie Raman, par exemple lors d'une élévation symétrique. Les modes induisant une variation du moment dipolaire seront actifs en infrarouge (IR). Les spectroscopies Raman et IR sont donc complémentaires.

Dans le cas de CrSi_2 , les 9 atomes de la maille primitive permettent 27 modes de vibration en centre de zone de Brillouin. Ces modes sont décrits selon la représentation irréductible du groupe ponctuel D_6 [163, 176] :

$$\Gamma_{\text{Si}} = 2B_1 \oplus B_2 \oplus A_1 \oplus 2A_2 \oplus 3E_1 \oplus 3E_2 \quad (2.6)$$

$$\Gamma_{\text{Cr}} = B_1 \oplus B_2 \oplus A_2 \oplus 2E_1 \oplus E_2 \quad (2.7)$$

Après soustraction des modes acoustiques ($A_2 + E_1$) on obtient :

$$\Gamma_{opt} = 3B_1 \oplus 2B_2 \oplus A_1 \oplus 2A_2 \oplus 4E_1 \oplus 4E_2 \quad (2.8)$$

Parmi l'ensemble de ces modes, les modes E_1 sont à la fois actifs en Raman et IR et sont polarisés dans le plan $x-y$, c'est-à-dire que les modes longitudinaux (LO) et transverses (TO) sont séparés par le champ électrique dans le plan. Les modes A_1 et E_2 sont actifs en Raman alors que les modes A_2 sont actifs en IR et polarisés dans la direction z . Enfin les modes B_1 et B_2 sont silencieux. Au total on compte donc 9 modes actifs en Raman, 6 en IR et 5 silencieux :

$$\Gamma_{opt}(\text{IR}) = 2A_2 \oplus 4E_1 \quad (2.9)$$

$$\Gamma_{opt}(\text{Raman}) = A_1 \oplus 4E_1 \oplus 4E_2 \quad (2.10)$$

$$\Gamma_{opt}(\text{Silencieux}) = 2B_1 \oplus 3B_2 \quad (2.11)$$

II.1.2. Protocole expérimental

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre micro-Raman LabRam Aramis (Horiba Jobin-Yvon) équipé d'un microscope confocal Olympus 50X. Un rayonnement laser He-Ne ($\lambda=633$ nm) est sélectionné, la puissance étant adaptée par une série de filtres afin d'éviter l'échauffement du matériau pouvant induire un décalage des raies. Des puissances entre 0,7 et 7,3 mW sont utilisées.

Les analyses ont été réalisées à température ambiante et en température. Les mesures en température ont été menées jusqu'à 600°C sous flux d'argon grâce à un système haute température TS1500 muni d'une fenêtre en quartz.

II.2. Diffusion inélastique des neutrons par Temps de Vol (TOF)

II.2.1. Principe de la technique

Par interaction rayonnement-matière, un faisceau de neutrons incidents d'énergie E_i voit sa direction et/ou son énergie modifiées par son interaction avec la matière. Comme cela a été décrit dans la section I.2, l'énergie d'un neutron de longueur d'onde de quelques Å, c'est-à-dire similaire aux distances inter-atomiques, est du même ordre de grandeur que celle des vibrations de la matière (quelques meV). Cela fait la force de la spectroscopie neutronique qui permet une détermination simultanée de la distribution des noyaux par diffraction, donc de la structure cristalline, et des propriétés vibrationnelles des matériaux [177]. Du fait de ses faibles interactions avec la matière, le neutron possède un grand pouvoir de pénétration contrairement aux rayons X qui interagissent avec les électrons.

Lors des mesures de temps de vol (TOF), des neutrons de vecteur d'onde initial \vec{k}_i sont diffusés par l'échantillon et sont par la suite détectés en fonction de leur fonction d'onde finale. Cette interaction neutron-matière peut être élastique (sans transfert d'énergie) ou inélastique par échange d'énergie pouvant être dû majoritairement à des phénomènes collectifs de vibration du réseau mais aussi aux propriétés magnétiques du matériau ou aux transitions de champ cristallin. On peut dans ce cas déduire l'énergie de transfert, $\hbar\omega$, et le vecteur d'onde de transfert, \vec{Q} , du neutron vers l'échantillon (Figure 31) par les lois de conservation de l'énergie et des moments [178].

$$\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m_n} (k_i^2 - k_f^2) \quad (2.12)$$

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (2.13)$$

Les relations géométriques permettent d'introduire l'angle de diffusion ϕ :

$$Q^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos \phi \quad (2.14)$$

Le facteur de structure $S(Q, \omega)$ décrit la dépendance angulaire et la distribution en énergie de l'intensité diffusée. Il permet de déterminer simultanément la structure et la dynamique du matériau.

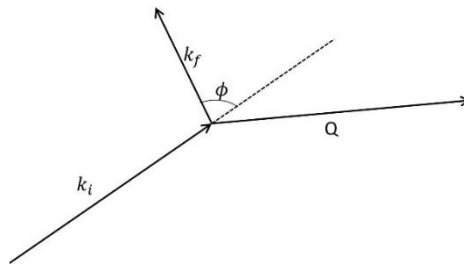


Figure 31 : Vecteur d'onde de transfert \vec{Q}

Les neutrons interagissant principalement avec les noyaux, leur diffusion est sensible aux isotopes. Cela donne lieu à une diffusion incohérente dont l'intensité dépend des différentes concentrations isotopiques des éléments en présence et qui se traduit concrètement par du bruit de fond.

L'analyse de temps de vol en configuration directe consiste à mesurer l'énergie cinétique de chaque neutron diffusé par son temps de parcours, t_{TOF} , d'une longueur, L_{ED} , entre l'échantillon et le détecteur :

$$E = \left(\frac{L_{ED}}{t_{TOF}} \right)^2 \frac{m_n}{2} \quad (2.15)$$

Connaissant le vecteur d'onde, k_i , du faisceau incident, le facteur de structure, $S(Q, \omega)$, pourra ainsi être déterminé. Le flux de neutrons diffusé dans un élément d'angle solide, $d\Omega$, est déterminé par rapport au flux initial arrivant sur l'échantillon [179]. Il est noté $d\sigma$ et on définit la section efficace différentielle par $d\sigma/d\Omega$, l'intégrale sur tous les angles donnant le flux diffusé total par rapport au flux incident. Le spectre en temps de vol par unité d'angle solide $d\Omega$ est la mesure de la fonction de distribution du temps d'arrivée des neutrons sur les détecteurs, de leur énergie ou de leur nombre d'onde. Il peut être montré [180, 181] que la section différentielle par élément d'énergie est directement liée au facteur de structure, $S(Q, \omega)$:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} b_{coh}^2 S_{coh}(Q, \omega) + \frac{k_f}{k_i} b_{inc}^2 S_{inc}(Q, \omega) \quad (2.16)$$

avec b_{coh} et b_{inc} , respectivement les sections efficaces de diffusion cohérente et de diffusion incohérente.

La diffusion incohérente est intéressante car elle ne contient que l'information sur la dynamique du réseau et est proportionnelle à la densité d'états généralisée des phonons (GDOS), $g(\omega)$. On peut en effet écrire, d'après l'approximation incohérente :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} [b_{eff}(Q)]^2 \frac{\hbar Q^2 g(\omega)}{2M\omega} [n(\omega) + 1] e^{-2W(Q)} \quad (2.17)$$

Le terme $e^{-2W(Q)}$ est le facteur de Debye-Waller caractérisant les vibrations des atomes, $n(\omega)$ est la fonction statistique de Bose et $[n(\omega) + 1]$ décrit la création d'un boson causant la perte d'énergie du neutron. Le terme $b_{eff}(Q)$ combine les sections de diffusion cohérente et de diffusion incohérente.

Ainsi, la mesure de diffusion inélastique des neutrons permet la détermination de la GDOS et la caractérisation vibrationnelle de l'échantillon. Une mesure complète des courbes de dispersion n'est réalisable que sur monocristal par une méthode de spectroscopie 3-axes décrite dans le paragraphe suivant.

II.2.2. Descriptif de l'équipement

Lors de cette étude, le spectromètre de diffusion inélastique des neutrons thermalisés à haut flux IN4C de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble a été utilisé.

Le schéma de fonctionnement du spectromètre est présenté sur la Figure 32. La ligne IN4 fonctionne sous un flux de neutrons thermalisés dans la gamme d'énergie de 10 à 1000 meV. Les principaux composants du sélecteur de faisceau sont les deux choppers de bruit de fond éliminant les neutrons rapides et les rayons γ . Puis le monochromateur à cristal, composé de 55 cristaux, permet de

sélectionner une énergie dans le spectre des neutrons thermalisés et de concentrer le flux incident vers l'échantillon. Le chopper de Fermi tourne ici à 20000 tpm pour effectuer de petites impulsions de 10 à 50 μs sur l'échantillon définissant le temps $t = 0$ de la mesure de temps de vol. Enfin le spectromètre secondaire possède des détecteurs ^3He sur un angle maximal de 120° afin de recueillir les neutrons diffusés par l'échantillon et de déterminer leur temps de vol (t_{TOF}) soit leur énergie cinétique d'après l'équation (2.15) Le spectromètre IN4 possède également l'avantage de permettre des mesures à des températures cryogéniques à l'hélium liquide [182].

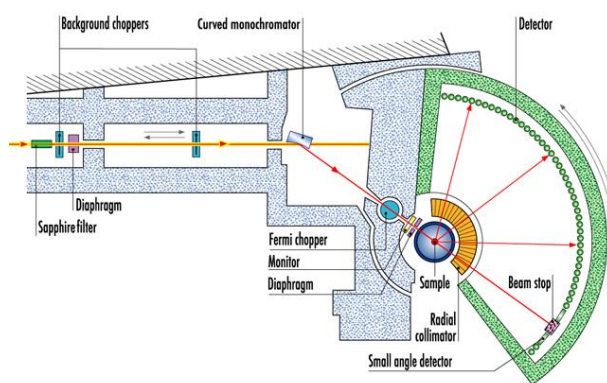


Figure 32 : Schéma de fonctionnement du spectromètre IN4C [182]

II.2.3. Protocole expérimental

Les mesures sont réalisées sur poudres CrSi_2 élaborées par four à arc puis broyées par broyage mécanique. Les poudres sont maintenues sous argon après synthèse afin d'éviter la formation d'une couche native d'oxyde pouvant influencer les mesures (Voir Chapitre 3 V.3.3.1 pour plus de détails). Le chargement du porte-échantillon est réalisé en boîte à gant sous argon dans des supports d'aluminium dont l'étanchéité est assurée par un joint de plomb. La mesure est effectuée sur une masse de poudre de ~ 8 à 10 g.

L'acquisition est réalisée pour des valeurs de $\lambda = 1,11 \text{ \AA}$ et $E_i = 60 \text{ meV}$ entre 1,5 et 300 K. Deux corrections doivent être appliquées sur les spectres obtenus. La première concerne la contribution du porte-échantillon. Il est donc nécessaire d'effectuer dans un premier temps une mesure sur le porte-échantillon seul à chacune des températures. La deuxième correction à apporter concerne les inégalités de performance de comptage des différents détecteurs. Pour cela, un étalon au vanadium est utilisé afin de normaliser les résultats de diffusion inélastique des échantillons par la diffusion principalement incohérente du vanadium ($b_{coh} = 0,02 \text{ barn}$ $b_{inc} = 5,08 \text{ barn}$). L'ensemble de ce traitement des données est réalisé par le logiciel LAMP développé à l'ILL afin de calculer la GDOS des différents matériaux à chacune des températures.

II.3. Diffusion inélastique des neutrons par spectromètre Triple Axes (TAS)

II.3.1. Principe de la technique

Par méthode TAS (Three-Axis Scattering), l'espace (Q, ω) est exploré pas à pas, chaque configuration du spectromètre correspondant à des valeurs de k_i et k_f . [178]. Contrairement à la méthode TOF idéale sur des échantillons isotropes comme la poudre, la méthode TAS permet l'étude des vibrations en fonction de l'orientation cristalline dans des monocristaux. Lorsque le faisceau incident de neutron interagit avec la maille cristalline, celui-ci est diffusé selon les conditions de Bragg et échange son énergie par interactions inélastiques. Cela définit, comme expliqué en partie I.2.1, l'énergie de transfert, $\hbar\omega$, et le vecteur d'onde de transfert, \vec{Q} , regroupés dans le facteur de structure $S(Q, \omega)$. Par rotation progressive du monochromateur, de l'échantillon et de l'analyseur (les 3 axes), il est alors possible de déterminer la distribution en énergie des neutrons en fonction de leur angle de diffusion. La rotation du monochromateur définit le vecteur d'onde du faisceau incident et celle de l'analyseur celui du faisceau diffusé. Par cette méthode, l'énergie des phonons du matériau est mesurée en fonction de son orientation cristalline ce qui permet le tracé de leurs courbes de dispersion.

II.3.2. Protocole expérimental

Les mesures sur monocristal sont réalisées sur la ligne IN3 à l'ILL, représentée schématiquement sur la Figure 33. Le faisceau incident possède une énergie contrôlée par un monochromateur et une orientation correspondant à une direction de l'espace réciproque du matériau choisie par rotation de l'échantillon à l'aide d'un goniomètre. Les énergies des neutrons diffusés sont ensuite sélectionnées par un analyseur et leur direction correspond à l'angle de diffusion à la sortie de l'échantillon. Lors des mesures, un faisceau de longueur d'onde $2,662 \text{ \AA}$ a été utilisé. Les mesures sont effectuées sous air.

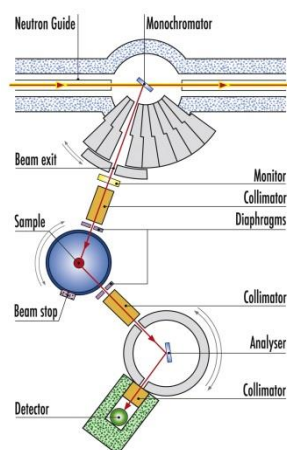


Figure 33 : Schéma de fonctionnement du spectromètre TAS IN3 à l'ILL

L'échantillon a préalablement été pré-orienté sur le diffractomètre Laue Orient-Express (présenté en I.2) puis une orientation plus fine a été réalisée sur IN3 afin que les faisceaux de neutrons diffusés par les plans (110) et (003) soient détectés à leurs positions de Bragg calculées de 64,429 et 67,556°.

En balayage en énergie, les vecteurs incidents et diffusés k_i et k_f qui se trouvent dans la direction de l'espace réciproque sondée, sont maintenus constants. L'intensité du faisceau de neutrons est mesurée en fonction de son énergie de transfert $\hbar\omega$. En répétant l'opération pour un grand nombre de directions $Q = k_i - k_f$, la courbe de dispersion des phonons peut être déterminée. Cette mesure provient directement du principe de la méthode, mais n'est pas la plus rapide. Il a donc été préféré de réaliser un balayage des vecteurs d'onde de transfert Q à énergie de transfert $\hbar\omega$ constant.

III. Mesures des propriétés thermoélectriques

III.1. Résistivité électrique et coefficient Seebeck

III.1.1. Mesure de la résistivité électrique et coefficient Seebeck à basse température

III.1.1.1. Sur monocristal

Les mesures de résistivité électrique et de coefficient Seebeck ont été effectuées sur monocristal orienté de 5 à 300 K à l'aide d'un appareil Physical Property Measurement System (PPMS) Quantum Design à l'Institut Jean Lamour de Nancy par Christophe Candolfi et Bertrand Lenoir. Le monocristal CrSi₂ a été découpé et poli sous forme de barreaux de 11,6, x 2,6 x 2,2 mm³ selon la direction b^* et 2,2 x 2,4 x 1,1 mm³ selon la direction c à l'Institut Néel de Grenoble. Quatre contacts électriques, deux aux extrémités de l'échantillon et deux au milieu, ont été réalisés comme illustré sur la Figure 34. L'échantillon est maintenu sous vide secondaire dans un cryostat refroidi à l'hélium liquide et la résistivité électrique est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{V S}{I l} \quad (2.18)$$

avec I , le courant électrique appliqué, V , la tension mesurée, l , la longueur entre les contacts et S , la section du barreau.

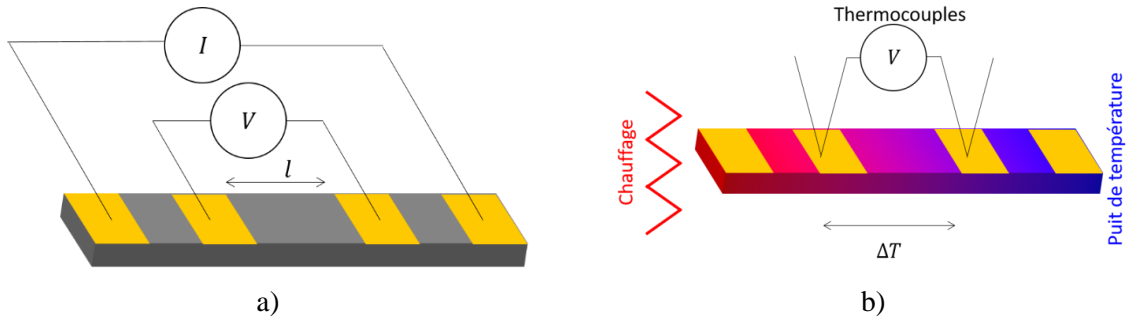


Figure 34 : Configuration des mesures a) de résistivité électrique et b) de coefficient Seebeck par PPMS

Le coefficient Seebeck est mesuré par détermination de la tension après application d'une différence de température, ΔT . Ces deux grandeurs sont mesurées par deux thermocouples placés sur les contacts, et le coefficient Seebeck est donné par la relation :

$$\alpha = \alpha_{\text{fils}} - \frac{V}{\Delta T} \quad (2.19)$$

où α_{fils} représente le coefficient Seebeck des fils servant à la mesure et ajoutant une contribution à la tension mesurée du fait du gradient de température dans les fils.

III.1.1.2. Sur couches minces

Les mesures de résistivité électrique sur couches minces sont effectuées entre 80 K et 330 K par la méthode Van de Pauw à l'aide d'un équipement Ecopia HMS 5000. Cette méthode consiste à disposer quatre contacts électriques, de manière symétrique et orthogonale proches des bords de l'échantillon (notés A, B, C et D) (Figure 35). L'application d'un courant électrique, I , entre deux contacts adjacents induit une tension, V , entre les deux autres contacts. Les tensions sont mesurées pour les différents couples (I_{AB}, V_{CD}) , (I_{BC}, V_{DA}) , (I_{CD}, V_{AB}) , (I_{DA}, V_{BC}) , (I_{-AB}, V_{-CD}) , (I_{-BC}, V_{-DA}) , (I_{-CD}, V_{-AB}) et (I_{-DA}, V_{-BC}) . La résistivité, ρ , est calculée selon la relation :

$$\rho = \frac{\pi \cdot e \cdot V}{2 \cdot I \cdot \ln(2)} f \quad (2.20)$$

avec e , l'épaisseur de la couche mince, V , la valeur moyenne des tensions mesurées et f , le facteur correctif de Van Der Pauw. La valeur de f dépend de $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ et est, dans la plupart des cas, égal à 1.

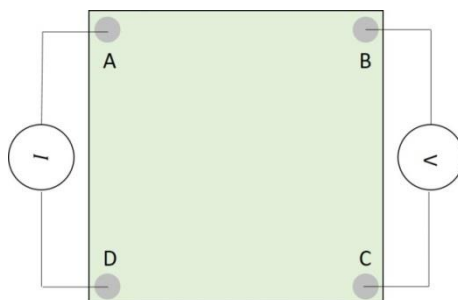


Figure 35 : Configuration des contacts électriques A, B, C et D dans le cas de la méthode Van der Pauw

La résistivité électrique a ainsi été mesurée sur les couches minces CrSi_2 , déposées sur substrats verre ou sur substrats silicium revêtues d'une couche de silice de 25 nm. L'épaisseur des couches a été déterminée par AFM. Les contacts électriques ont été réalisés avec un métal d'apport en indium. Les mesures sont réalisées pour cinq intensités comprises entre -2,00 et 4,00 mA. Une relation linéaire est vérifiée entre I et V montrant l'ohmicité des contacts et l'absence d'échauffement de la couche par effet Joule.

III.1.2. Mesure de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck à haute température

III.1.2.1. Dispositif expérimental

Les mesures de résistivité électrique et du coefficient Seebeck à haute température ont été réalisées sur un dispositif ZEM3 de la société Ulvac-Riko à l'Institut Jean Lamour de Nancy par Christophe Candolfi et Bertrand Lenoir.

Cet équipement permet la mesure simultanée du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique de la température ambiante à 1373 K. Au sein de la cellule de mesure, l'échantillon est maintenu entre deux électrodes en platine dont l'une (celle du bas) est en contact avec un petit four résistif qui va permettre d'engendrer un gradient de température le long de l'échantillon (Figure 36) [183]. Chaque électrode de platine est connectée à un fil de platine pour le passage du courant dans l'échantillon (résistivité électrique). Deux thermocouples de type K sont mis en contact avec l'échantillon grâce à un système mécanique spécifique. Ces capteurs permettent de mesurer la chute de température et la chute de tension sur l'échantillon. La mise en température de l'échantillon est réalisée grâce à un four mobile équipé de lampes qui vient coiffer le porte échantillon et l'isoler de l'extérieur.

Pour limiter l'oxydation des électrodes et de l'échantillon et pour favoriser les échanges thermiques lors de la mesure, une pression réduite d'hélium est introduite dans le four. Le courant continu qui est utilisé pour la mesure électrique est de l'ordre du mA. Il est injecté dans un sens puis dans l'autre au travers de l'échantillon. Quatre différences de température ont été imposées entre les

électrodes de platine (10, 20, 25 et 30 K) pour établir de manière précise le coefficient Seebeck. Il faut noter que les écarts de température au niveau de l'échantillon sont de quelques Kelvin seulement. Le coefficient Seebeck est déterminé à partir de la pente des courbes tension-différence de température échantillon.

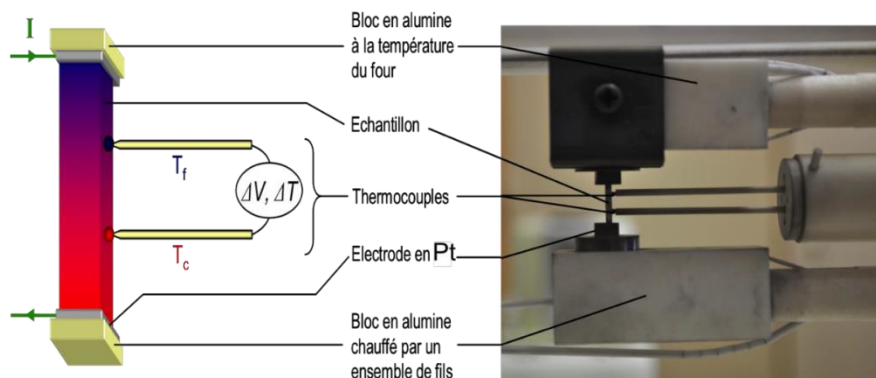


Figure 36 : Dispositif de mesure de résistivité électrique et coefficient Seebeck [183]

III.1.2.2. Mesures sur monocristal

Les mesures ont été effectuées sur un monocristal préalablement découpé, orienté et préparé comme présenté en III.1.1.1. Seul le monocristal orienté selon b^* , de dimension $11,6 \times 2,6 \times 2,2 \text{ mm}^3$, possède une longueur suffisante pour la mesure. La résistivité électrique et le coefficient Seebeck ont été déterminés de 306 à 787 K.

III.1.2.3. Mesures sur couches minces

Les mesures ont été réalisées sur des couches minces déposées soit sur un substrat verre soit sur un substrat silicium. Dans le cas d'un substrat silicium, une sous-couche de silice, d'une épaisseur de 25 nm, est préalablement déposée par pulvérisation cathodique pour assurer l'isolation électrique par rapport au substrat.

Les échantillons sur substrat verre et substrat silicium sont respectivement découpés aux dimensions $3 \times 12 \text{ mm}^2$ et $3 \times 10 \text{ mm}^2$. Les contacts électriques nécessaires à la mesure sont réalisés par quatre bandes d'or (Figure 37a et b). Celles-ci, d'une épaisseur de 300 nm, sont déposées par procédé lift-off à l'aide d'un masque ayant été préalablement conçu par photolithographie laser, le dépôt d'or étant déposé par évaporation thermique. Les échantillons obtenus sont représentés sur la Figure 37c.

Les mesures de résistivité électrique et de coefficient Seebeck sont effectuées de 300 K à 600 K.

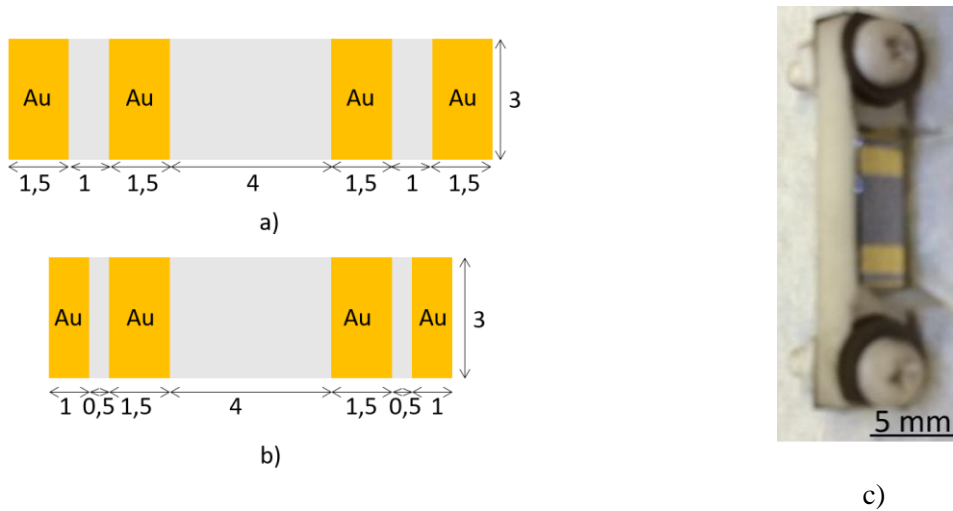


Figure 37 : Echantillons pour mesures de résistivité électrique et de coefficient Seebeck des couches minces déposées a) sur verre et b) sur silicium. Les dimensions sont données en mm c) Dispositif de mesure

III.2. Mesure de conductivité thermique

III.2.1. Sur monocristal

La mesure de conductivité thermique à basse température a été réalisée sur monocristal par méthode stationnaire à l'aide de l'option TTO (Thermal Transport Option) de l'appareil PPMS présenté en III.1.1.1 et sur la Figure 38. La conductivité thermique des barreaux préalablement découpés, orientés, et préparés comme décrits en III.1.1.1 a été déterminée entre 5 et 300 K sous vide secondaire dans un cryostat à hélium. Un échauffement est induit à une extrémité de l'échantillon à l'aide d'un petit four résistif, la seconde extrémité étant maintenue à température constante. La conductivité thermique est alors déterminée à partir de la puissance, P , appliquée, et de la différence de température, ΔT , mesurée en régime stationnaire, selon :

$$\kappa = \frac{P l}{\Delta T S} \quad (2.21)$$

où l et S sont respectivement la longueur entre les contacts et la section de l'échantillon.

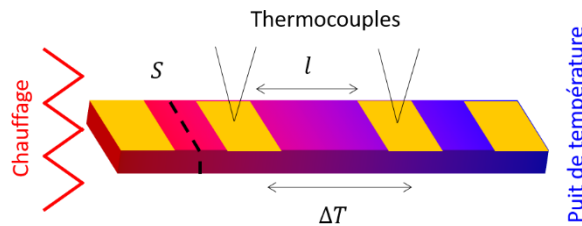


Figure 38 : Configuration de la mesure de conductivité thermique sur monocristal par PPMS

III.2.2. Méthode 3ω sur échantillon massif

III.2.2.1. Principe de la méthode

La méthode 3ω est une technique de mesure de conductivité thermique développée par Cahill et Poll à partir de 1987 [184, 185] généralement appliquée à des échantillons massifs ou en couches minces. Le principe est schématisé sur la Figure 39a. Une bande métallique généralement en or, argent ou platine, de demi-largeur b et de longueur l est déposée sur l'échantillon d'épaisseur e . Elle sert à la fois d'élément chauffant et de sonde de température. Elle est reliée à quatre contacts électriques branchés à un générateur de courant alternatif et à un voltmètre.

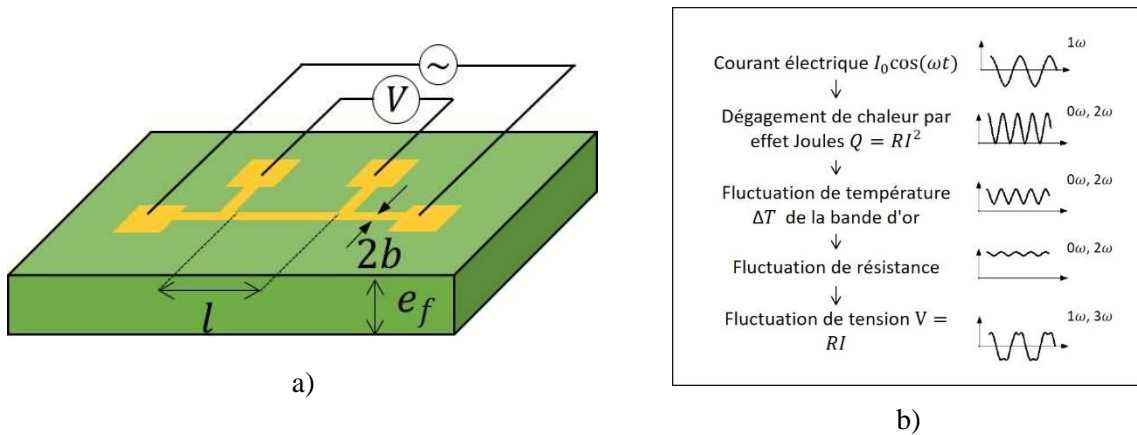


Figure 39 : a) Description de la mise en œuvre de la méthode 3ω sur matériau massif b) Déroulement d'une expérience de mesure 3ω . Inspiré de [186]

La Figure 39b) décrit le déroulement de la mesure. Dans un premier temps, un courant sinusoïdal de la forme $I(t) = I_0 \cos(\omega t)$, ω étant la pulsation (reliée à la fréquence par $\omega = 2\pi f$) est introduit dans la bande par les deux contacts extérieurs provoquant son échauffement par effet Joule. La chaleur se dissipe dans le matériau et une fluctuation de la température, ΔT , en 2ω de la bande chauffante peut être remarquée, dépendante des propriétés thermiques de l'échantillon (conductivité thermique et capacité calorifique). La variation de la résistance, R , de la bande est linéaire avec sa température. La mesure de la tension, V , aux bornes de la bande chauffante est ainsi liée à ΔT :

$$V(t) = V_{DC} + R_0 I_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \cdot R_0 \cdot I_0 \cdot \alpha_R \cdot \Delta T_{AC} \cdot \cos(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} \cdot R_0 \cdot I_0 \cdot TCR \cdot \Delta T_{AC} \cdot \cos(3\omega t + \varphi) \quad (2.22)$$

avec φ le déphasage et α le coefficient de température de résistance ($TCR = 1/R \cdot dR/dT$). Ici les indices DC et AC désignent respectivement des variations continues et sinusoïdales.

Le chauffage créé dans la bande se dissipe dans l'échantillon par conduction. Par résolution de l'équation de la chaleur, dans le cas d'une ligne infinie déposée sur un milieu semi-infini, on montre

(hypothèse d'un transfert thermique unidimensionnel dans un milieu isotrope en négligeant les résistances de contact) :

$$\Delta T_{AC}(\omega) = \frac{P_{rms}}{\pi\kappa} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(tb)}{(tb)^2(t + \tilde{q}(\omega)^2)^{1/2}} dt \quad (2.23)$$

avec \tilde{q} , le nombre d'onde complexe de l'onde thermique qui s'exprime en fonction de la diffusivité, D , elle-même dépendant de la masse volumique, ρ_V , du matériau et de sa capacité calorifique, C_p .

$$\tilde{q} = \sqrt{i \frac{2\omega}{D}} \text{ et } D = \frac{\kappa}{\rho_V C_p} \quad (2.24)$$

L'objectif de la mesure est donc d'extraire ΔT de la mesure de $V(t)$. L'équation (2.22) peut être divisée en trois termes. Le premier, écrit en bleu, est indépendant de ΔT et n'est donc pas intéressant ici. Le second, en rouge, dépend de ΔT mais varie en ω . Le signal est donc de la même fréquence que le courant injecté et sera difficile à extraire expérimentalement. Enfin la troisième composante, en vert, dépend de ΔT et varie en 3ω . Ce signal, bien que généralement d'intensité très faible, peut alors être extrait pour en déduire la variation de température de la bande ΔT :

$$\Delta T_{AC} = \frac{2V_{3\omega}}{R_0 I_0 \alpha_R} = \frac{2V_{3\omega}}{I_0} \frac{dT}{dR} \quad (2.25)$$

L'expression de $\Delta T_{AC}(\omega)$ est relativement complexe mais il est possible de déduire une équation simplifiée par introduction de la notion de profondeur de pénétration, δ , correspondant à la profondeur à laquelle l'onde thermique pénètre dans le matériau :

$$\delta = \frac{1}{|\tilde{q}|} = \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \quad (2.26)$$

Dans le cas de fréquences suffisamment basses, si la profondeur de pénétration est élevée devant la largeur de la ligne chauffante ($\delta/b \gg 1$) [185], on est en *régime linéaire*. On a alors :

$$\Delta T_{AC,linéaire}(\omega) \approx -\frac{P_{rms}}{2\pi l \kappa} \left(\ln(2\omega) + \ln\left(\frac{b^2}{D}\right) + cte \right) - i \frac{P_{rms}}{4l \kappa} \quad (2.27)$$

Dans ce cas, la composante en phase (partie réelle) de la variation de température varie linéairement avec le logarithme de 2ω , alors que la composante en quadrature de phase (partie imaginaire) est constante. Généralement, on considère le régime linéaire atteint lorsque $\delta > 5b$. En

prenant la condition $e_f > 5\delta$ pour considérer le milieu comme semi-infini, le régime linéaire est atteint si [187] :

$$\frac{e_f}{5} \geq \delta \geq 5b \Leftrightarrow \frac{25D}{4\pi e^2} \leq f_{linéaire} \leq \frac{D}{100\pi b^2} \quad (2.28)$$

Dans le cas où la profondeur de pénétration thermique est faible devant la demi-largeur de la bande ($\delta/b \ll 1$) la bande métallique tend vers un plan de chauffe. Le régime atteint, appelé *planaire*, ne sera pas développé ici, mais permet de déterminer C_p .

III.2.2.2. Développement de la méthode 3ω dans le cas des couches minces

Lorsque la fréquence est suffisamment importante pour que la profondeur de pénétration thermique δ soit très supérieure à l'épaisseur de la couche mince, e_f , l'onde thermique est entièrement diffusée dans le substrat [188, 189]. On considère alors que la variation de température possède une composante due au substrat et une due à la couche. La variation de température due au substrat est celle qui a été donnée précédemment. La partie due à la couche est calculée en supposant qu'elle se comporte comme une simple résistance thermique. Ceci est valable lorsque la profondeur de pénétration du substrat est très importante, donc si la conductivité thermique du substrat est beaucoup plus élevée que celle de la couche mince. Ceci sera un point important lors de la mise en place de la méthode sur couche mince. Dans ce cas, on peut montrer (pour la suite les indices « f » et « s » se réfèrent respectivement à la couche mince et au substrat, l est la longueur entre les contacts) :

$$\Delta T_f = \frac{P_{rms} e_f}{l\kappa_f 2b} \quad (2.29)$$

On remarque que ΔT_f est indépendante de la fréquence du courant, contrairement à $\Delta T_{s,AC}$. La variation totale de température est alors la somme des deux composantes. De plus, en régime linéaire, la variation de température en phase du substrat est linéaire avec $\ln(2\omega)$. Ainsi, la contribution de la couche mince n'a pas d'influence sur la pente de la droite $\Delta T_{AC,x} = f(\ln(2\omega))$. On a alors :

$$\Delta T_{tot} = \Delta T_{s,AC,x}(\ln(2\omega)) + \Delta T_f \quad (2.30)$$

$$\Delta T_{tot,AC,lin,phase}(\omega) \approx -\frac{P_{rms}}{2\pi l\kappa_s} \left(\ln(2\omega) + \ln\left(\frac{b^2}{D_s}\right) + \text{cte}2 \right) + \frac{P_{rms} e_f}{l\kappa_f 2b} \quad (2.31)$$

Pour éviter le contact électrique entre la bande métallique et l'échantillon à mesurer, il est nécessaire, si celui-ci est conducteur, de placer une couche isolante de SiO_2 ou Si_3N_4 entre les deux.

Cette couche se comporte sur le signal mesuré exactement comme une couche mince et induit donc une seconde contribution à ΔT_f . La conductivité thermique de SiO_2 et Si_3N_4 déposés en couches minces est cependant faible, autour de $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K [190]. La variation de température induite par cette couche est donc importante et il faut prendre garde à ce que le signal dû à la couche mince ne devienne pas négligeable devant celui dû à SiO_2 . Pour cela il est choisi de limiter l'épaisseur à 25 nm.

Sur la Figure 40 est donnée la mesure de ΔT en fonction de $\ln(2\omega)$ d'un échantillon de couche mince CrSi_2 sur substrat Si (ΔT_{tot}), qui consiste en un empilement Si (450 μm)/ CrSi_2 (84 nm)/ SiO_2 (25 nm). La mesure est comparée à celle dans le cas de l'empilement Si (450 μm)/ SiO_2 (25 nm), c'est-à-dire ΔT_s . On constate alors que la variation de ΔT en fonction de $\ln(2\omega)$ est linéaire sur toute la gamme de fréquence et la pente de la droite est déterminée par les propriétés du substrat. La couche mince à caractériser, CrSi_2 , se comporte comme une résistance thermique en induisant un simple déplacement de l'ordonnée à l'origine vers les valeurs de ΔT élevées, comme cela est attendu d'après l'équation (2.30). Les ordonnées à l'origine de ΔT_{tot} et ΔT_s en fonction de $\ln(2\omega)$ peuvent alors être soustraites pour en déduire ΔT_f et calculer κ_f d'après l'équation (2.29). Cette technique s'appelle la méthode 3ω différentielle.

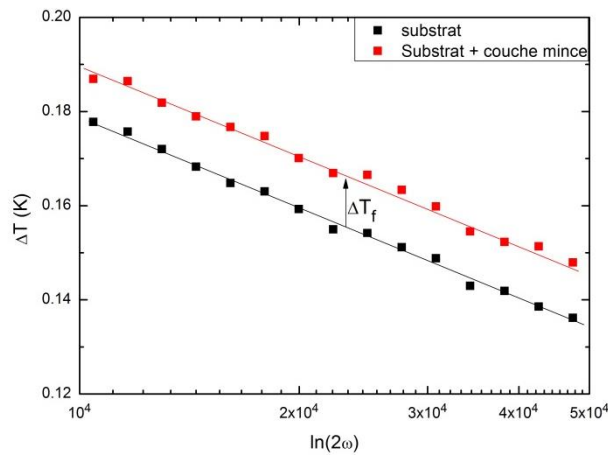


Figure 40 : ΔT mesurée sur substrat Si/ SiO_2 et sur couche mince CrSi_2 de 84 nm d'épaisseur sur ce même substrat.

Différentes conditions de validité des modèles doivent être vérifiées avant d'effectuer la mesure. Elles concernent notamment les rapports b/e_f , δ/e_f ou e_s/δ_s et sont répertoriées par Dames (Annexe 1) [191].

III.2.3. Dispositif expérimental

Les mesures 3ω sont effectuées à l'aide d'un équipement réalisé au laboratoire disposant d'un cryostat Hélium ARS. L'échantillon massif ou sous forme de couche mince est placé dans une enceinte

sous vide primaire pour les mesures basses températures. Le circuit électrique est décrit sur la Figure 41.

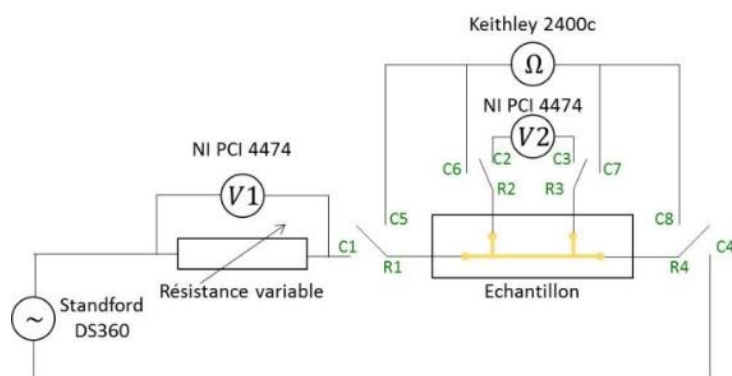


Figure 41 : Circuit électrique de mesure 3ω . CX et RX correspondent à des commutateurs.

La variation de température est donnée par la mesure de la composante en 3ω de la tension ($V_{3\omega}$). Cependant la composante en ω (V_ω) est généralement d'intensité 1000 fois supérieure à celle en 3ω et vient occulter cette dernière. Il faut donc supprimer V_ω à l'aide d'un montage électrique de suppression du mode commun [185]. Deux circuits peuvent être réalisés dans ce but : le pont de Wheatstone [192] ou un montage différentiel [185, 190]. C'est cette dernière solution qui est ici appliquée. Pour cela une résistance variable est placée en série avec l'échantillon. Sa résistance est ajustée afin qu'elle soit égale à celle mesurée sur la bande métallique de l'échantillon. Les tensions V_1 et V_2 mesurées respectivement sur la résistance variable et sur l'échantillon sont alors soustraites afin d'éliminer le signal V_ω provenant seulement de la source de courant. Le résultat de la soustraction contient ainsi les signaux V_ω et $V_{3\omega}$ dus à ΔT .

La succession des mesures de résistance et de tension est rendue possible par un module de commutation Agilent 34970A. Pour cela, la résistance est tout d'abord mesurée en quatre points en connectant R1, R2, R3 et R4 respectivement sur C5, C6, C7 et C8 (voir Figure 41). Ensuite, la mesure 3ω nécessite leur connection sur C1, C2, C3 et C4. La mesure est réalisée entre 50 et 10000 Hz pour chaque température. Cela est entièrement automatisé par un programme réalisé sous Labview. Enfin, les variations de températures ΔT sont calculées à partir des mesures de résistance et de $V_{3\omega}$ grâce à un programme développé sous Matlab, permettant ensuite d'extraire la conductivité thermique du substrat et de la couche mince par méthode 3ω différentielle dans le cas des échantillons sous forme de couches minces.

III.2.4. Préparation des échantillons

Les mesures 3ω nécessitent le dépôt de bandes métalliques qui agissent à la fois comme résistance chauffante et comme capteur. Elles sont réalisées par un procédé lift-off, par dépôt d'or

(150 nm d'épaisseur) avec dépôt préalable d'une sous-couche d'adhésion de titane d'environ 20 nm d'épaisseur. Le dépôt est réalisé par évaporation thermique. Cependant une couche isolante de SiO_2 doit être présente entre CrSi_2 et Ti/Au afin d'assurer l'isolation électrique entre ces matériaux. Elle est ainsi déposée par pulvérisation cathodique à température ambiante. Le schéma des étapes de préparation des échantillons est donné à la Figure 42.

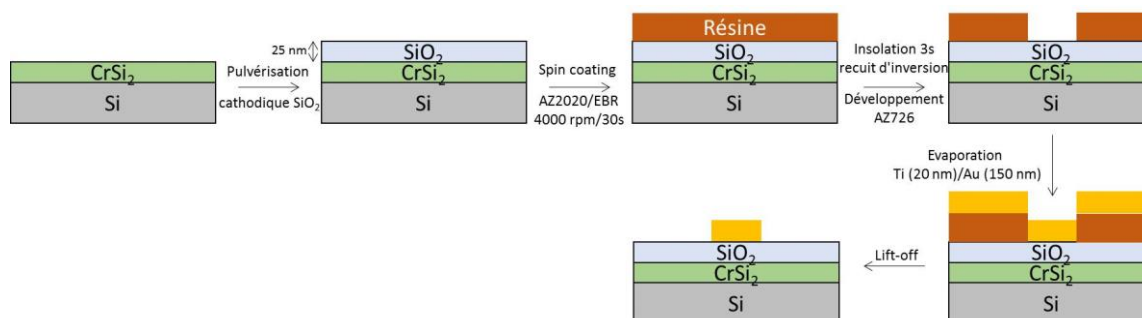


Figure 42 : Procédé de préparation des échantillons en couche mince pour les mesures 3ω

Pour réaliser l'étape de photolithographie, un masque sur verre chromé a été conçu par lithographie laser à l'aide d'un appareil Kloe Dilase 250 piloté par le logiciel DilaseSoft. Le logiciel Kloe Design est utilisé pour dessiner les motifs. Une étape de calibration de la puissance et de la vitesse de balayage du laser a été nécessaire afin d'obtenir une largeur de faisceau laser de $2\ \mu\text{m}$ et donc des motifs de largeur $2\ \mu\text{m}$ par passage de laser avec des bords droits. Les conditions sont données en Annexe 2. Des bandes de 4 à $50\ \mu\text{m}$ ont ainsi été dessinées et sont disponibles pour être reproduites sur les échantillons.

La photolithographie a été effectuée à l'aide de résine négative AZ2020 déposée par spin-coating. L'obtention de bande de largeur aussi réduite que $4\ \mu\text{m}$ a nécessité une optimisation de la dilution de la résine et du temps d'insolation. Elle a été diluée dans une solution Edge-Bead Removal (EBR) (20 : 80 volumique) afin de diminuer sa viscosité, ce qui a pour conséquence d'éviter l'accumulation de résine sur les bords et de diminuer l'épaisseur déposée. La résine est séchée 1 min à 110°C puis insolée 3 s avant recuit d'inversion (1 min, 110°C). Le développement est réalisé par utilisation du développeur AZ726.

Ainsi, dans ce chapitre, ont été décrites les différentes techniques de caractérisation et méthodologies associées pour la caractérisation du matériau CrSi_2 sous ses différentes formes. L'ensemble de ces techniques est récapitulé dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Récapitulatif des techniques utilisées sur les différentes formes de CrSi_2 (BT : basse température, HT : haute température)

	Technique		Monocristaux	Couches minces	Nanofils
Propriétés structurales et microstructurales	DRX		X	X	X
	Diffraction neutrons		X		
	MEB/EDS		X	X	X
	EBSD		X		
	MET			X	X
	AFM			X	
	XPS			X	
Propriétés vibrationnelles	Raman			X	X
	Diffusion inélastique des neutrons		X		
Propriétés thermoélectriques	Résistivité électrique	PPMS - BT	X		
		Van der Pauw - BT		X	
		ZEM3 - HT	X	X	
	Coefficient Seebeck	PPMS - BT	X		
		ZEM3 - HT	X	X	
	Conductivité thermique	PPMS - BT	X	X	
3ω - BT			X		

Chapitre 3 :

Etude du disiliciure de chrome monocristallin

I. Cristallogenèse de CrSi₂	83
I.1. Techniques de croissance de CrSi ₂	83
I.2. Évaluation des mécanismes de croissance de CrSi ₂	85
II. Procédé mis en œuvre	86
II.1. Description du four de croissance	86
II.2. Gradient de température et vitesse de solidification mis en œuvre	90
II.3. Type de creusets.....	91
II.4. Préparation du précurseur CrSi ₂	92
II.5. Croissance de CrSi ₂	94
III. Élaboration de monocristaux de CrSi₂	95
III.1. Cristaux obtenus en creuset de quartz.....	95
III.2. Cristaux obtenus en creuset pBN.....	99
IV. Caractérisation du monocristal CrSi₂	105
IV.1. Composition du matériau	105
IV.2. Mosaïcité	106
V. Propriétés thermoélectriques	107
V.1. Résistivité électrique.....	107
V.2. Coefficient Seebeck	111
V.3. Propriétés thermiques et vibrationnelles	116
V.4. Facteur de mérite adimensionnel	131

Du fait de l'absence de joints de grains et de la faible concentration de défauts présents dans les monocristaux, l'étude des propriétés intrinsèques d'un matériau sous forme monocristalline présente un intérêt important dans la compréhension des mécanismes de transport des porteurs de charge et des phonons. Le composé CrSi_2 possédant une structure hexagonale, il a été mis en évidence que ses propriétés sont anisotropes. Ainsi dans cette étude, des monocristaux CrSi_2 seront élaborés par la méthode Bridgman afin d'étudier les propriétés électroniques, thermiques et vibrationnelles du matériau en fonction de la direction cristalline.

I. Cristallogénèse de CrSi_2

I.1. Techniques de croissance de CrSi_2

La méthode de croissance mise en œuvre dans cette étude doit permettre la synthèse de monocristaux d'une dizaine de millimètres de côté et de bonne qualité afin de mesurer les propriétés de transport électronique et thermique de CrSi_2 . Étant donné que cet alliage possède un point de fusion congruent il est possible de l'obtenir par des méthodes de croissance cristalline en bain fondu. Dans le cadre de cette étude nous nous intéresserons uniquement à la technique de croissance de type Bridgman [97, 123, 193-195] bien que différents cristaux ont déjà été obtenus dans la littérature par d'autres techniques (Czochralski [121, 123, 135, 143, 147, 176] ou encore fusion de zone [124, 133, 142, 146, 149, 196, 197]). Les conditions de croissance par méthode Bridgman utilisées par les différents auteurs sont données dans le Tableau 7.

Le procédé Bridgman, ou Bridgman-Stockbarger, consiste en la croissance verticale ou horizontale d'un cristal par tirage du creuset à vitesse constante le long d'un gradient de température (Figure 43a). Dans le cadre d'une croissance verticale, méthode que nous emploierons ici, un gradient de température positif est appliqué au creuset, c'est-à-dire que la température de la zone haute du four de croissance est supérieure à celle de la zone basse. Le matériau est tout d'abord entièrement fondu puis le creuset est déplacé vers le bas afin d'obtenir un refroidissement et une cristallisation progressive. Généralement ce gradient est créé par deux fours cylindriques chauffés indépendamment et séparés par un isolant formant une zone adiabatique (Figure 43a). Le four du haut est chauffé à une température supérieure à la température de fusion du matériau et celui du bas à une température inférieure. Les conditions de croissances sont optimisées en ajustant le gradient et la vitesse de déplacement du creuset. Le choix du creuset est également une grande importance car son utilisation entraîne un risque important de contamination chimique ou de contraintes mécaniques.

Tableau 7 : Conditions de croissance de CrSi_2 par méthode Bridgman dans la littérature.
 Long : longueur, Méth. : méthode, v : vitesse

Méth.	Réf.	Creuset	Atmosphère	Température (°C)	v refroidissement	Dimensions obtenues	Observations
Bridgman flux Sn	[193]	Corundum	Ar	1400	20°C/h	Aiguilles long. 10 mm	$\text{CrSi}_{1.98}$
	[97, 135]	Alumine	Ar	1300	10°C/h	Aiguilles long. 2,5 mm	Sn : 0,05 à 0,13%
	[194, 195]	Quartz ou Alumine	Vide	1380-1450	-	Aiguilles pleines ou creuses	Traces de SiO_2 détecté avec les 2 creusets
Bridgman sans flux	[123]	Quartz	-	1600 - 1300	50°C/h	> 75 mm ³	$\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$

Une seconde méthode issue de la technique Bridgman appelé *VGF* ou *DGF* pour *Vertical Gradient Freeze* ou *Dynamic Gradient Freeze* consiste à fixer la position du creuset et à effectuer la croissance en diminuant progressivement la température (Figure 43b). Ce procédé, est plus simple à mettre en œuvre mais possède l'inconvénient de voir le gradient de température à l'interface solide/liquide diminuer lors du refroidissement du four [198]. L'équilibre est plus difficile à atteindre durant la croissance, un état transitoire étant obtenu si le gradient n'est pas maintenu constant à l'interface.

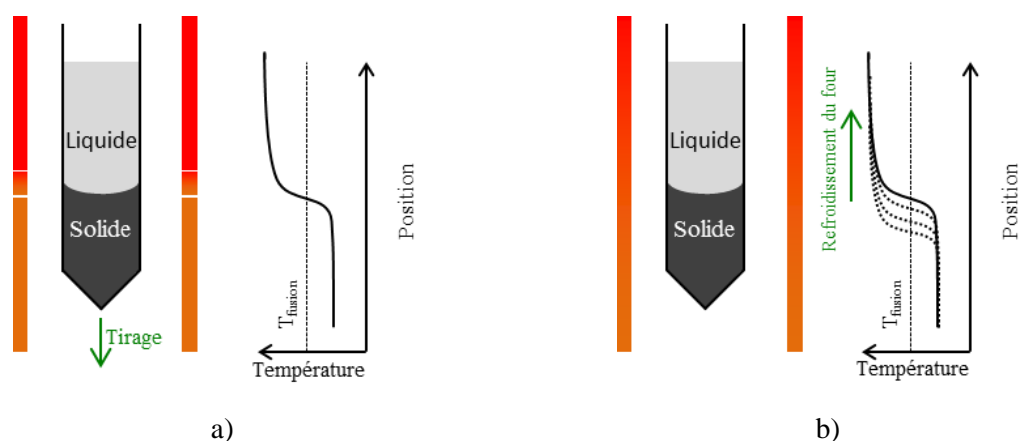


Figure 43 : Schéma de fonctionnement des procédés a) Bridgman-Stockbarger et b) VGF (inspiré de [199])

Les études antérieures [97, 123, 135, 193-195] ont montré qu'il était possible d'obtenir des monocristaux CrSi_2 et de ses alliages par cette technique. Cependant le plus souvent un flux d'étain est

utilisé. L'étain sert ici de solvant dans lequel est dissous soit le matériau CrSi_2 pré-allié soit du chrome et du silicium. Cela possède l'avantage d'abaisser la température de fusion, T_f , du matériau ($T_{f,\text{Sn}} = 232^\circ\text{C}$, $T_{f,\text{Cr}} = 1907^\circ\text{C}$, $T_{f,\text{Si}} = 1414^\circ\text{C}$, $T_{f,\text{CrSi}_2} = 1439^\circ\text{C}$) et de simplifier la technologie de mise en œuvre de la cristallo-génèse. Cependant cette méthode conduit à la formation d'aiguilles hexagonales d'environ 10 mm et de longueur maximale de 0,2 à 0,5 mm de diamètre après dissolution de l'étain sous HCl [97, 193-195], avec un risque de contamination par l'étain (0,05 à 0,13% d'après [97]). Cela n'est donc pas adapté aux objectifs de cette étude.

Les seuls auteurs à reporter une croissance par la technique VGF sans flux sont Shinoda *et al* [123] qui élaborent des monocristaux de type $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$. Aucune croissance de CrSi_2 non dopé n'a été reportée par la méthode Bridgman sans l'utilisation d'un flux d'étain.

I.2. Évaluation des mécanismes de croissance de CrSi_2

En général, la microstructure des matériaux obtenus par cristallisation est régie par la combinaison complexe de phénomènes physiques prenant place lors du passage de l'état liquide à l'état solide. Elle est le résultat d'un compromis entre la nécessité de créer de grandes surfaces d'échange pour des raisons cinétiques et de réarrangements atomiques pour minimiser l'énergie d'interface. La forme de l'interface solide/liquide peut ainsi être plane, prendre une forme cellulaire en cas de faible vitesse de tirage (courbe) ou dendritique à vitesse de tirage élevée.

Généralement deux modes de croissance peuvent être distingués : la croissance colonnaire et la croissance équiaxe. Les dendrites colonnaires proviennent de germination sur les parois qui évoluent de façon unidimensionnelle en suivant le flux de chaleur dans le lingot. L'existence de grains équiaxes est quant à elle liée à la présence de germes dans la zone de liquide surfondu à la pointe des dendrites colonnaires. Dans ce cas on peut observer une compétition entre la croissance de cristaux équiaxes dans le liquide surfondu et l'avancée du front colonnaire pouvant conduire à une transition colonnaire-équiaxe. Les germes peuvent provenir de fragments de bras dendritiques ou de particules germinantes [200, 201].

Pour certains matériaux la cinétique d'attachement des atomes à l'interface joue un rôle important dans la détermination de la microstructure. Lorsque cette cinétique est suffisamment rapide pour ne pas être un facteur limitant, le cristal est non facetté, mais pour la plupart des matériaux non métalliques ou intermétalliques une morphologie de croissance facettée peut être remarquée. Le facteur α_j a été introduit par Jackson [202] et adapté aux binaires par Taylor *et al.* [203] afin de prédire le caractère facetté ou non des matériaux par évaluation du taux d'attachement et de détachement des atomes à l'interface :

$$\alpha_J = \frac{n_{adj}}{n_{tot}} \frac{L_f}{k_B T_f} \quad (3.1)$$

avec n_{adj} le nombre de premiers voisins adjacents à un atome dans le plan de l'interface, n_{tot} le nombre total de premiers voisins d'un atome dans le cristal, L_f la chaleur latente de fusion (remplacée par l'entropie de dissolution dans la phase liquide dans la formule de Taylor), k_B la constante de Boltzmann et T_f la température de fusion du matériau. Le terme L_f/T_f est une mesure de la différence d'ordre entre le solide et le liquide. Lorsque l'entité à cristalliser est un atome ou une molécule sphérique, la différence est minimale. Si au contraire la molécule doit s'orienter pour cristalliser la différence est plus importante [202, 204]. On observe généralement une croissance facettée pour $\alpha_J > 2$ [198].

Le paramètre de Jackson est calculé dans le cas de CrSi_2 en première approximation, l'entropie de dissolution dans la phase liquide, nécessaire au calcul de Taylor, n'étant pas connue. On a $n_{tot} = 10$, $L_f = 42,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [205], et $T_f = 1439 \text{ °C}$. Afin de tenir compte de l'unité molaire, k_B est remplacé par R_m , la constante des gaz parfaits ($R_m = k_B \cdot N_A$). On a alors $\alpha_J = 0,59$ dans le plan (0001) ($n_{adj} = 2$) et $\alpha_J = 1,48$ dans le plan (01 $\bar{1}$ 0) ($n_{adj} = 5$). On peut donc s'attendre à une croissance rugueuse de CrSi_2 . Le même calcul appliqué au silicium ($L_f/(k_B T_f) = 3,6$) donne des valeurs de 1,8 selon (100) (non facetté) et 2,6 selon (111) (facetté) [198] ce qui a été confirmé expérimentalement [206].

II. Procédé mis en œuvre

II.1. Description du four de croissance

II.1.1. Appareillage

L'enceinte initiale du four de croissance Bridgman appelé « Four 2000 » [207], a été utilisée dans le cadre de cette thèse. Sa particularité est que le gradient thermique est obtenu à partir d'un seul élément chauffant [208], au lieu de deux habituellement. La résistance a été profilée pour que le gradient thermique de la zone de croissance soit linéaire tout en minimisant les gradients radiaux. Cela a par la suite [209] été confirmé par simulation numériques pour montrer que cette méthode était plus satisfaisant que celle de Stockbarger du point de vue de la linéarité du profile thermique, de la stabilité de la vitesse de solidification et de la courbure de l'interface. La résistance (Figure 44a) possède une forme conique afin que son épaisseur soit plus faible dans la zone haute. Cela correspond à un circuit en série de résistance tel que $R_T = \sum_1^{\infty} R_i$ avec R_i qui augmente lorsque l'épaisseur diminue. Ainsi, lorsque l'on se déplace vers la partie haute de la résistance conique, celle-ci augmente progressivement et permet la

mise en place d'un gradient de température. La résistance équivalente est de l'ordre de $1\ \Omega$ ce qui nécessite d'utiliser un transformateur pour travailler à faible tension ($<10\ \text{V}$) et fort courant (250-300 A).

Du four initial, seules l'ossature métallique et la résistance chauffante ont été conservées, la configuration précédente ne permettant pas de dépasser 1100°C alors que la température de fusion de CrSi_2 est de 1439°C . Le montage a été adapté de façon à ce qu'il résiste à des températures de l'ordre de 1600°C (Figure 44b). Le creuset (1) est placé dans une canne de graphite (2) au centre de la résistance chauffante conique en graphite (3). Les températures du haut (T_{haut}) et du bas (T_{bas}) du creuset sont mesurées par des thermocouples de type C (4) (W5Re/W26Re) maintenus par des bagues de graphite dans des rainures le long de la canne de graphite au plus près du creuset. Leur résistance à haute température ($>1800^\circ\text{C}$) permet leur utilisation aux températures requises mais ils possèdent l'inconvénient d'être cassants, principalement après recuit, et nécessitent une grande attention lors de leur manipulation. Les thermocouples de type C sont fabriqués localement par soudure à l'arc de fils tungstène - rhénium (W5Re/W26Re, Omega) sous flux d'argon (Universal Welder SR80, Temperature Technology Ltd.). Le thermocouple de mesure de T_{bas} joue le rôle de thermocouple de régulation.

Afin de limiter le chauffage de la paroi extérieure du four en acier, des écrans en feutre de graphite (5) de 80 à 110 mm d'épaisseur sont placés autour de la résistance et la paroi est refroidie par un circuit d'eau (6). Les températures de paroi sur le côté et le haut du four, et la température du bas de la canne en graphite sont mesurées par des thermocouples de type K (chromel/alumel) (7) et la température du circuit d'eau (8) est contrôlée par une sonde PT100.

La température des thermocouples de type C est mesurée par un régulateur Eurotherm 3504 accompagné d'un thyristor EPack à angle de phase afin de réguler la température de consigne sur celle mesurée par le thermocouple de T_{bas} . L'acquisition des mesures des thermocouples de type K est effectuée par un module NI-9211 et la sonde PT100 par un régulateur Eurotherm 3216 en mode alarme sur sortie relais.

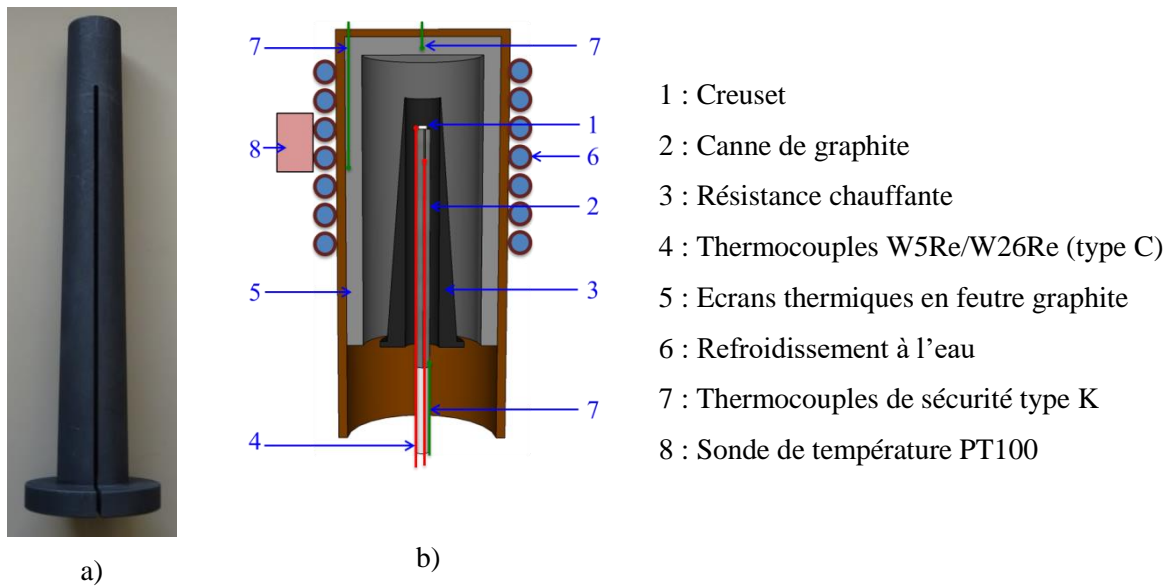


Figure 44 : a) Photographie de la résistance chauffante de graphite, b) Schéma de la nouvelle configuration du four de croissance (non à l'échelle)

Une pompe à palette permet une mise sous vide primaire de l'enceinte (environ 3.10^{-3} mbar) afin d'éviter l'oxydation des échantillons et de protéger les éléments de graphite. Le four fonctionne en légère surpression d'argon (5N, 1,5 bar) afin d'éviter la contamination par l'air dont l'origine est inhérente aux fuites des connectiques de vide de type KF. Cette surpression permet aussi de limiter la volatilité de l'échantillon. Enfin l'enceinte est entièrement pilotée par un programme développé sous LabView©. Celui-ci permet de définir les rampes de température et de mesurer et enregistrer en continu l'ensemble des températures. Des conditions de sécurité sont imposées afin d'arrêter le procédé en cas d'arrêt du circuit de refroidissement ou de surchauffe de l'eau ou des parois.

II.1.2. Profil de température

La vitesse de solidification constitue l'un des paramètres les plus importants en cristallogénèse. Par procédé VGF elle dépend du gradient de température à l'interface solide/liquide et de la rampe de refroidissement. Le positionnement du creuset dans le four, z , sera repéré par la suite comme sur le schéma Figure 45 avec $z = 0$ défini comme étant le sommet de la résistance chauffante. Le haut du creuset se situe à la position z_{haut} , de température T_{haut} , et le bas du creuset à la position z_{bas} , de température T_{bas} .

En supposant une température linéaire le long du creuset, on définit le gradient de température par l'expression :

$$\nabla T = \frac{(T_{haut} - T_{bas})}{(z_{bas} - z_{haut})} \quad (3.2)$$

La vitesse de croissance est calculée par le déplacement du front de solidification, z_{front} pour un intervalle de temps, t , donné. En considérant un gradient constant durant toute la croissance, la position du front de solidification peut être calculée à chaque instant par l'expression :

$$z_{front} = z_{bas} - \frac{T_f - T_{bas}}{\nabla T} \quad (3.3)$$

avec T_f , la température de fusion du matériau, et

$$v_{croiss} = \frac{dz_{front}}{dt} \quad (3.4)$$

Ainsi les vitesses de solidification sont déterminées *in-situ* par mesure des températures T_{haut} et T_{bas} en fonction du temps.

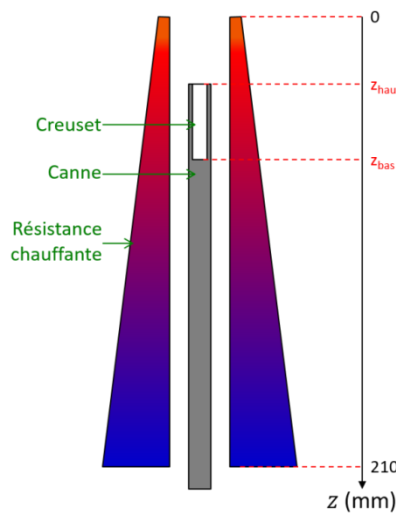


Figure 45 : Schéma de la résistance chauffante conique, de la canne et du creuset en fonction de leur position suivant l'axe z

Les températures T_{haut} et T_{bas} et le gradient de température en fonction de la position z_{haut} à une puissance de fonctionnement de 18 % sont données sur la Figure 46. On peut y observer que pour une position de creuset $z_{haut} < 50$ mm le gradient de température est négatif, c'est-à-dire que la température est supérieure dans le bas du creuset. Il est donc nécessaire de travailler à $z_{haut} > 50$ mm pour effectuer la croissance d'un cristal en mode Bridgman, lorsque $z_{haut} < 50$, il s'agit de la technique de croissance Kyropoulos que nous n'aborderons pas ici [198]. Le profil est néanmoins dépendant de la puissance de fonctionnement du four et les mesures *in-situ* permettront d'ajuster les valeurs du gradient de température et de la vitesse de croissance au cours de chaque expérience.

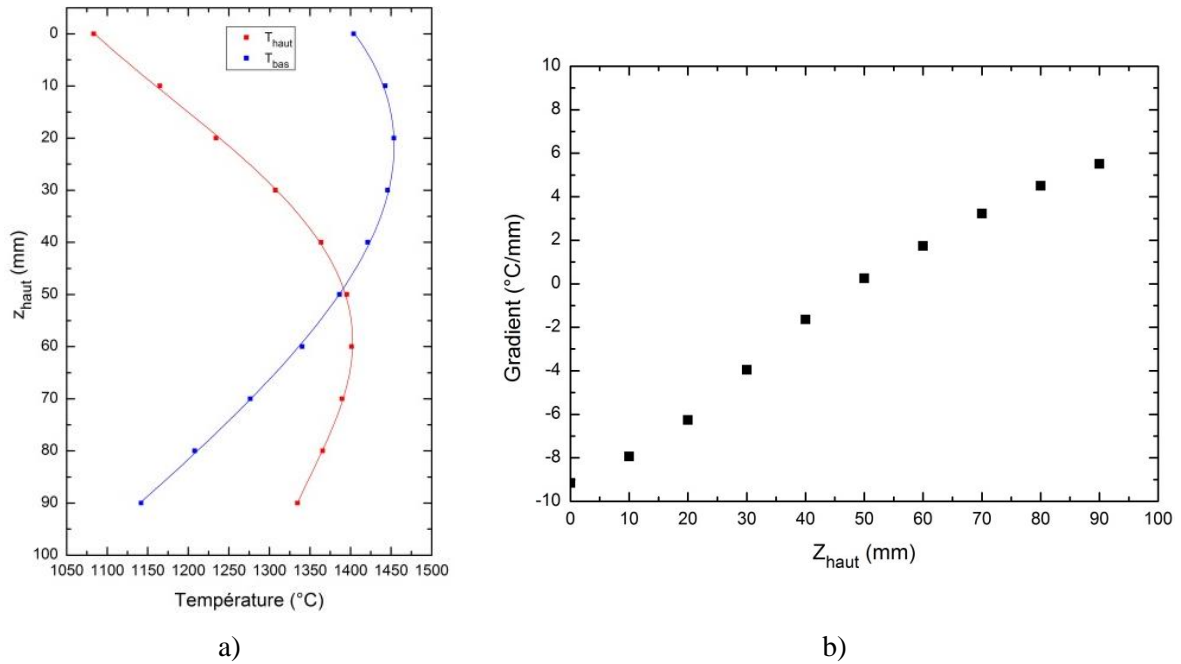


Figure 46 a) Profil de température T_{haut} et T_{bas} en fonction de la position z_{haut} pour une puissance de chauffe de 18% b) Gradient de température en fonction de la position z_{haut}

Nous allons à présent nous intéresser aux conditions expérimentales pour la croissance de CrSi_2 , à savoir le gradient de température, qui dans notre cas est imposé par la géométrie de la résistance, et la vitesse de solidification.

II.2. Gradient de température et vitesse de solidification mis en œuvre

La littérature ne donne aucune information sur les gradients de température et les vitesses de croissances utilisés dans le cadre de la croissance de CrSi_2 par la méthode Bridgman. Seule des rampes de refroidissement sont précisées et sont comprises entre 10 et 50°C/h (Tableau 7). Cela constitue une donnée très incomplète pour le choix de la vitesse à appliquer. Dans le cas de binaires semi-conducteurs, la théorie de la vitesse limite permet cependant d'estimer une valeur limite de vitesse de croissance que nous noterons ici v_{lim} . Au-delà de celle-ci le matériau ne sera pas monocristallin [198]. Elle est calculée en déterminant l'équilibre des flux de chaleur à l'interface solide/liquide. En négligeant le transport de chaleur dans le liquide vers l'interface on a par VGF :

$$\frac{v_{lim}}{\nabla T} \leq \frac{\kappa_s}{L_f \rho_V} \quad (3.5)$$

avec ∇T , le gradient de température, κ_s la conductivité thermique du solide à la température de fusion ($\sim 6 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ par extrapolation des mesures de [98] sur un polycristal), L_f , la chaleur latente de fusion ($42,1 \text{ KJ.mol}^{-1} = 0,389 \text{ KJ.g}^{-1}$ [205]) et ρ_V , la masse volumique du cristal ($4,98 \text{ g.cm}^{-3}$). Pour CrSi_2 on trouve ainsi $v_{lim}/\nabla T = 11 \text{ mm}^2.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$. En considérant un gradient de température, ∇T , entre 0,5 et

2°C/mm d'après les calibrations du four, une vitesse de croissance limite de 5,5 à 22 mm/h peut être estimée. Celle-ci sera adaptée en fonction du gradient de température mesuré *in-situ* par la rampe de refroidissement appliquée.

II.3. Type de creusets

Le choix du creuset est primordial en croissance Bridgman. Il doit répondre à des exigences techniques de tenue en température (au minimum 1600 °C ici) tout en assurant une compatibilité chimique afin de limiter la contamination du matériau.

La littérature répertorie une grande variété de creusets pour la croissance de CrSi₂. Le quartz (SiO₂) a été fréquemment utilisé [123, 194, 195], mais aussi l'alumine (ou corundum) (Al₂O₃) [97, 135, 193-195], l'oxyde de béryllium (BeO) [121] ou le nitrure de bore (BN) [121]. Dans la technologie de croissance de silicium des creusets en quartz sont régulièrement utilisés [210, 211]. Le quartz est choisi principalement du fait de la faible contamination du silicium et de sa résistance mécanique en température [198]. Ils peuvent être recouverts de nitrure de silicium ou de bore afin de limiter le mouillage entre le liquide et le creuset et ainsi faciliter le démoulage [198, 210]. De plus ce revêtement constitue une barrière de diffusion de l'oxygène.

La forme du creuset possède également une grande importance. En croissance cristalline il est fréquent de placer un germe monocristallin afin d'orienter les premiers nuclei formés. Dans la géométrie de notre four la fusion partielle d'un germe en début de croissance est difficile et il est plus intéressant d'utiliser un creuset de fond conique afin de favoriser la sélection des grains [198]. C'est le choix qui sera fait ici.

Dans le cadre de cette étude, deux types de creusets ont ainsi été utilisés :

- Des creusets en quartz recouverts d'une barrière de diffusion de nitrure de bore (Spray BN - Final Materials) (Figure 47). Après dépôt du BN, les creusets sont recuits à 800°C sous air pendant 1 h afin de craquer les molécules carbonées qui sont ensuite oxydées par l'oxygène et évacuées sous forme de gaz CO, CO₂. L'avantage principal de cette méthode est de pouvoir produire à bas coût des creusets haute température avec une barrière de diffusion. L'inconvénient est que la surface de BN ainsi formée n'est pas lisse et la germination peut être favorisée sur les parois du creuset. Des creusets de 40 mm de longueur à fond plat pour les premiers tests puis à fond conique ont été utilisés.

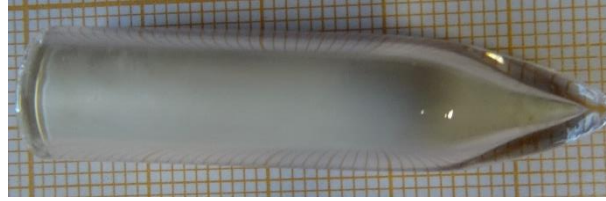


Figure 47 : Creuset de quartz à fond conique ($\sim 30^\circ$) revêtu de nitrure de bore BN à l'intérieur

- Des creusets en nitrure de bore pyrolytique (pBN) (Figure 48). Les avantages de ce type de creuset est leur densité élevée (proche de 100%) et leur état de surface proche du polie optique. L'inconvénient majeur est leur coût et la difficulté de les réutiliser du fait de la détérioration de l'état de surface au cours de la croissance ou lors de leur nettoyage à l'acide (HF). Des creusets à fond conique de 30° de longueur 40 ou 80 mm ont été utilisés.



Figure 48 : Creuset de pBN à fond conique (30°)

II.4. Préparation du précurseur CrSi_2

La température de fusion du chrome étant de 1907°C et celle du silicium étant de 1414°C , un pré-alliage est réalisé au four à arc afin d'abaisser la température de fusion. Cette technique consiste, par l'intermédiaire d'un arc électrique, à amener un composé à sa température de fusion suivie d'une trempe relativement lente. L'appareil (Figure 49), équipé d'un générateur Weco Discovery 201T RF, est composé d'un creuset en cuivre refroidit à l'eau et qui est chargé positivement (1) et d'une électrode en tungstène chargée négativement (2). Lorsque la distance entre l'électrode et l'échantillon permet le passage des électrons dans le gaz vecteur ($\text{Ar } 5\text{N}$, $P = 0,4$ à $0,7$ bar), un arc électrique et un plasma sont créés. Le courant traversant l'échantillon l'échauffe par effet Joule jusqu'à sa température de fusion. Les électrons se déplaçant vers l'échantillon, les cations pouvant être produits sont émis par l'échantillon ce qui limite les contaminations par la pointe en W.

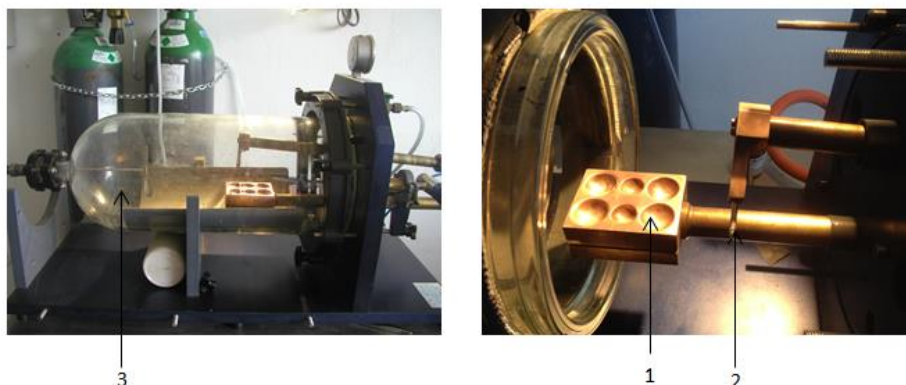


Figure 49 : Four à arc mis en œuvre dans la préparation des précurseurs

Des morceaux de chrome (Alfa Aesar, 99,99%) et de silicium (Alfa Aesar 99,9999%) sont pesés en quantité stœchiométrique afin d'obtenir une masse totale de 2,7 g. Un soin particulier est apporté sur le chargement du four à arc, afin que le chrome soit exposé au minimum à l'air et que son oxydation de surface soit limitée. Après scellage de l'enceinte, trois cycles d'évacuation à 1 mbar pendant 1 min et rinçage à l'argon sont réalisés. Deux ou trois fusions sont réalisées sur chacune des deux faces afin d'assurer une réaction complète et l'obtention d'un matériau homogène. Il en résulte un précurseur CrSi_2 polycristallin qui est introduit, après concassage, dans le creuset. L'utilisation de morceaux de taille millimétrique permet de limiter la contamination du lingot par l'oxygène natif inhérent au transfert entre le four à arc et le four Bridgman.

L'inconvénient de cette méthode est que la stœchiométrie est mal contrôlée à cause de risques de perte par évaporation ou par projection durant la fusion du matériau. Les pertes de masses mesurées sont généralement comprises entre 0,5 et 0,8 %. Les précurseurs dont les pertes sont supérieures à 1% sont écartés. La diffraction des rayons X (figure 50) confirme l'obtention de CrSi_2 polycristallin pur, dans les limites de détection de l'appareil.

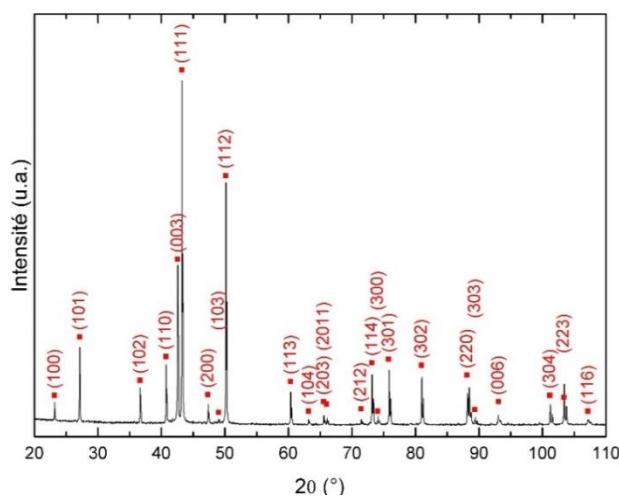


Figure 50 : Diffractogramme de rayons X d'un bouton formé par four à arc. Toutes les raies sont indexées selon la phase CrSi_2 .

II.5. Croissance de CrSi₂

La charge constituée d'environ 4 g de morceaux de précurseur CrSi₂ polycristallin est placée dans un creuset recouvert d'un bouchon de nitrure de bore. Le creuset est placé à une position, $z = z_{haut}$, comme décrit sur la Figure 45, comprise entre 50 et 70 mm. L'installation est placée sous vide primaire ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) 20 minutes puis trois rinçages à l'argon (5.2 N) sont effectués. Nous pouvons ainsi nous attendre à une concentration en O₂ de 1,5 ppm. De l'argon est ensuite introduit à environ 1,5 bar et la bouteille est laissée ouverte durant toute la manipulation afin de compenser les éventuelles pertes au niveau des brides KF. Après cette étape, le chauffage peut commencer. Trois rinçages d'argon sont de nouveau effectués à 300°C, en maintenant la puissance du four constante, afin d'éliminer les produits dégazés.

Le profil de température est sélectionné sur ordinateur (Figure 51). Tout d'abord le four est chauffé avec une rampe comprise entre 300 et 500°C/h jusqu'à 1000°C. A partir de 1000°C la rampe est diminuée à 300°C/h pour toutes les expériences. Un palier est maintenu à 1450 ou 1500°C durant 10 à 60 min afin de stabiliser le four puis la croissance débute par refroidissement lent entre 5 et 10°C/h. Après cristallisation complète, le refroidissement vers la température ambiante est effectué lentement, à 50°C/h jusqu'à 900°C puis 100°C/h afin de limiter les contraintes thermiques dans le lingot et donc sa fissuration.

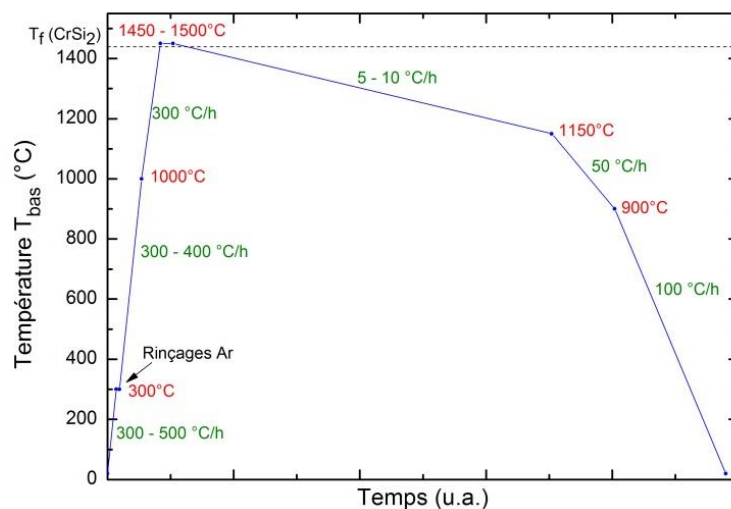


Figure 51 : Profil de température utilisé lors des expériences de croissance de CrSi₂

Les conditions de croissance des matériaux sélectionnés pour la suite du manuscrit sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Conditions de croissance des matériaux présentés par la suite. Température maximale, T_{max} , rampe de refroidissement, gradient de température mesuré au début et à la fin de la croissance, ∇T , vitesse de croissance, v_{crois} , et position du creuset, z_{haut}

	Creuset	T_{max} (°C)	Rampe (°C/h)	∇T (°C/mm)	v_{crois} (mm/h)	$v_{crois} / \nabla T$ (mm ² .h ⁻¹ .K ⁻¹)	z_{haut} (mm)
(A)	SiO ₂ + BN fond plat neuf	1500	10	1,61-1,74	5,75	3,30-3,57	60
(B)	pBN 40 mm neuf	1450	6	0,56-0,59	10,0	16,9-17,9	65
(C)	pBN 40 mm traité HF	1500	5	0,55-0,59	8,59	14,6-15,6	65
(D)	pBN 80 mm neuf	1450	10	0,42-0,47	22,3	47,4-53,1	30

III. Élaboration de monocristaux de CrSi₂

L'étude des mécanismes de croissance de CrSi₂ est réalisée sur les matériaux élaborés en creuset de quartz et de pBN afin de déterminer les conditions d'obtention du monocristal. Dans ce but leur microstructure et leur composition chimique sont caractérisées et données dans cette partie.

III.1. Cristaux obtenus en creuset de quartz

L'échantillon (A) élaboré en creuset de quartz a été observé par MEB sur l'ensemble de sa longueur. Les images sont données sur la Figure 52. De petits cristaux noirs sont observables dans le bas (100 à 200 μm de diamètre) et le haut du lingot (environ 500 μm). Aucun de ces cristaux n'est visible dans le milieu du lingot sur ces images. La présence d'une porosité est également remarquée sur l'ensemble du lingot. Les analyses EDS, données dans le Tableau 9, révèlent que le rapport Si/Cr est proche de 2 sur toute la longueur du lingot (zones 1, 4, 5, 6 et 7), ce qui démontre la possibilité de conserver la phase CrSi₂ par ce procédé. De plus, le taux d'oxygène est très faible (<2 %) et aucune zone riche en bore ou azote n'est observée. Cependant par contraste d'électrons rétrodiffusés deux types de zones riches en carbone sont identifiées. Les cristaux noirs coïncident avec l'un des types de zones riches en carbone. Bien que les rapports atomiques Si/C ne soient pas de 1, on peut supposer que cette phase pourrait être SiC (la quantification du carbone, élément léger et présent en contamination de surface sur les échantillons, n'est pas simple en EDS). D'autre part, des zones foncées comme la zone 4 sont présentes dans l'ensemble du lingot et révèlent une contamination par le carbone.

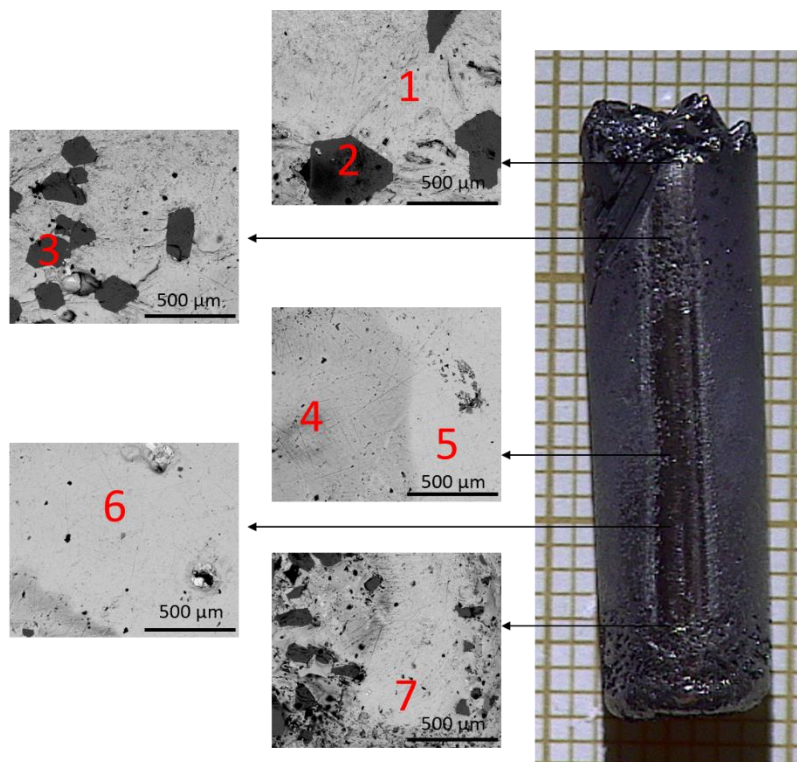


Figure 52 : Observation MEB d'un lingot de CrSi_2 dans la longueur (échantillon A)

Tableau 9 : Analyse EDS des zones numérotées 1 à 7 identifiées sur la Figure 52

Composition (% At.)	1	2	3	4	5	6	7
Si	57,2	48,2	35,3	25,4	51,4	57,1	57,4
Cr	31,4	0,0	0,4	13,7	30,8	30,5	31,6
C	11,4	53,6	62,3	59,2	17,5	12,4	10,6
O	0,0	1,2	2,1	1,7	0,3	0,0	0,4
Si/Cr	1,8	/	/	1,9	1,7	1,9	1,8

Des pores d'environ 50 à 200 μm de diamètre sont observés sur la Figure 53. Ils semblent correspondre à l'arrachement de nodules lors de la préparation de l'échantillon pour l'analyse (découpe et polissage). L'un de ces nodules est encore visible sur la zone 2. L'analyse EDS révèle une concentration importante de chrome en périphérie des pores et sur le nodule. Il peut donc s'agir de phases secondaires riches en chrome comme Cr_5Si_3 ou CrB . Il n'est cependant pas exclu que certains pores soient également formés par la présence de bulles de gaz présentes dans le matériau liquide et emprisonnées dans le lingot.

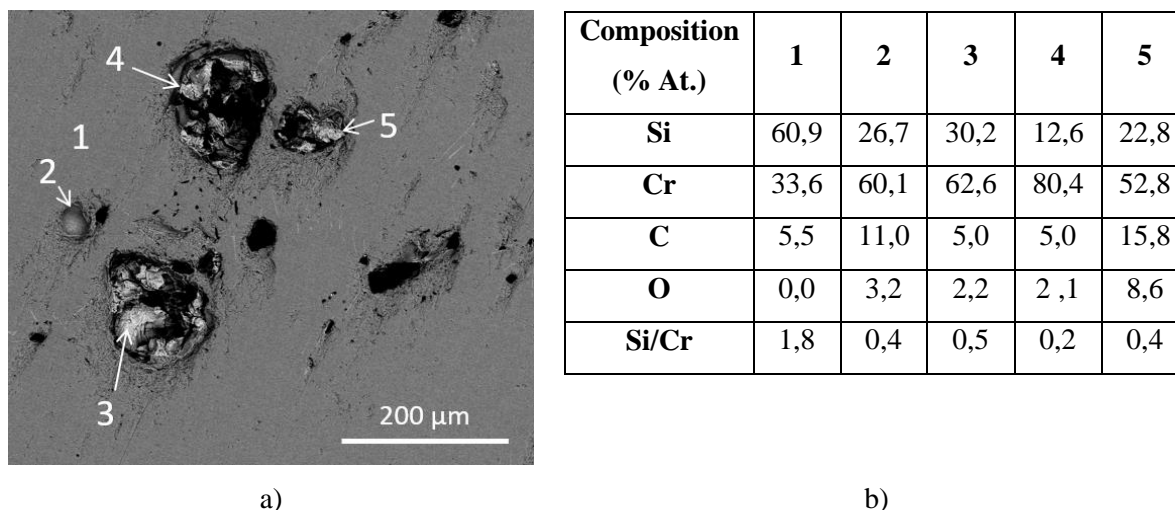


Figure 53 : a) Observation MEB de pores dans CrSi_2 (échantillon A) et b) compositions données par EDS dans les zones correspondantes

De nombreuses sources de contamination au carbone sont présentes dans « Four 2000 ». Il compose la canne supportant le creuset, la résistance chauffante et les écrans thermiques. Ainsi le creuset est directement en contact avec du graphite. Cependant, l'utilisation d'un creuset en SiO_2 et d'un support en graphite permet la formation de $\text{CO}_{(g)}$ ce qui entraîne la formation de SiC dans Si . Ces réactions ont été déterminées par calculs thermodynamiques et confirmées expérimentalement [212] :



Le CO dissout dans le silicium en fusion forme $\text{SiC}_{(s)}$ selon la réaction :



Il semblerait donc que la contamination par CO explique la présence de carbone dans CrSi_2 . La présence d'un dépôt blanc sur les écrans thermiques de graphite dans le haut du four après synthèse confirme la formation d'un gaz qui se condense. L'analyse par diffraction des rayons X de ce dépôt (Figure 54) révèle la présence d'une phase amorphe, peut-être SiO_2 d'après la position de la bosse entre environ 15° et 33° [213], et de phases cristallines parmi lesquelles se trouve SiC . Bien que toutes les phases cristallines ne soient pas identifiées, cela révèle la forte présence de silicium dans le four probablement du fait de la formation de $\text{SiO}_{(g)}$ comme décrit précédemment.

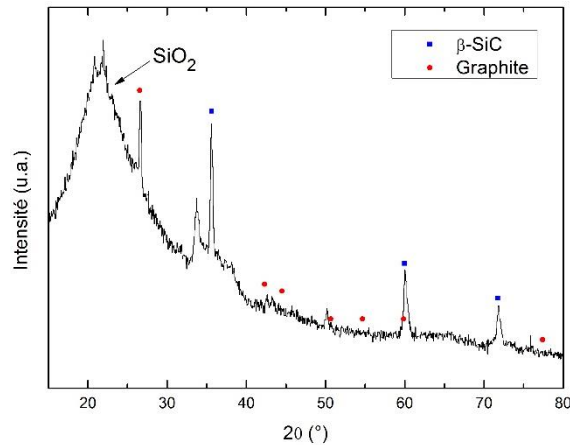


Figure 54 : Diffractogramme de rayons X du dépôt trouvé sur les écrans thermiques du four

La diffraction des rayons X sur poudre sur le centre et le haut du lingot (Figure 55) confirme quant à elle la formation de la phase CrSi_2 (environ 97 % massique au centre, 88 % en haut) et la présence de SiC dans le haut du lingot seulement (environ 9% massique). Concernant la répartition du SiC le long du lingot, il est probable qu'une première phase de précipitation de SiC ait lieu au début de la croissance lorsque le four est le plus chaud et que la formation de $\text{CO}_{(g)}$ est maximale. Lorsque la température décroît et que le front de solidification progresse, un enrichissement en carbone à l'interface solide-liquide se produit jusqu'à atteindre la limite de solubilité du carbone, il s'ensuit la précipitation de SiC. On parle ici d'un mécanisme de ségrégation. Ce mécanisme est très présent dans le cas de la croissance de silicium [198] et un comportement similaire est observé lors d'une contamination par le carbone [214].

La présence de phases secondaires telles que CrB et Cr_5Si_3 (<5 % massique) peut également être notée par diffraction des rayons X (Figure 55) dans les deux zones du lingot. Le bore n'avait pas été identifié par EDS car cet élément léger est difficilement détectable par cette méthode. Il provient du revêtement de BN du creuset mais sa proportion reste très faible. La phase Cr_5Si_3 peut être due à une légère sur-stoechiométrie en chrome après pré-alliage au four à arc ou par la présence de SiC qui consomme du silicium. Ces phases peuvent constituer les nodules riches en chrome qui ont été observés et qui sont responsables de la porosité.

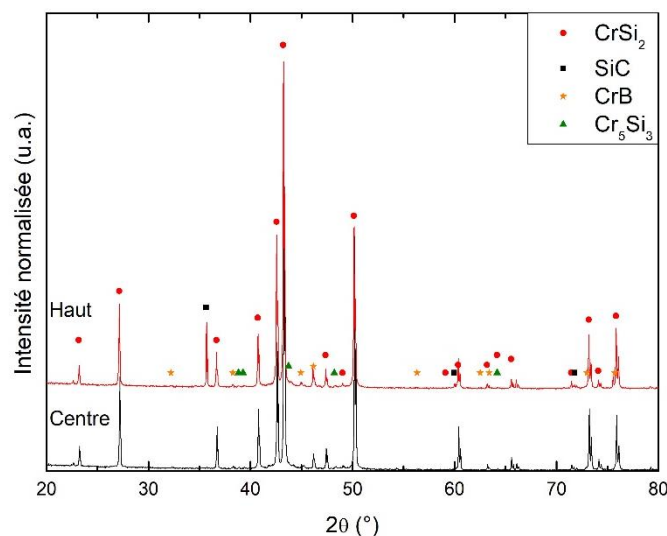


Figure 55 : Diffraction des rayons X sur deux parties (centre et haut) d'un lingot de CrSi_2 réalisé en creuset de quartz

Ainsi la croissance en creuset de quartz recouvert BN ne permettra pas d'obtenir des monocristaux de bonne qualité. Une contamination au carbone due à la réaction entre le graphite et le creuset en silice entraîne la précipitation de SiC au sein du lingot. Afin de limiter cet effet des creusets de BN pyrolytique, présentés en section II.3, seront utilisés pour la suite de cette étude.

III.2. Cristaux obtenus en creuset pBN

Trois échantillons, notés (B), (C) et (D) et réalisés dans les conditions données dans le Tableau 8 seront étudiés ici. Les lingots (B) et (D) ont été formés dans des creusets neufs respectivement de 40 et 80 mm de longueur et l'échantillon (C) est élaboré dans un creuset de 40 mm ayant subi un traitement à l'acide fluorhydrique (HF) au préalable. Tout d'abord leurs morphologies seront comparées. Ensuite les phases secondaires en présence et la microstructure des échantillons seront données par EBSD. Enfin les distributions d'angles de désorientation entre les grains en présence dans les lingots seront étudiées et corrélés aux conditions expérimentales de croissance.

III.2.1. Étude chimique et microstructurale des lingots

Les photographies des trois lingots et les analyses EBSD de leur coupe révélant les phases en présence et les joints de grain sont données sur la Figure 56. Une porosité importante est présente sur l'ensemble des matériaux alors qu'un grand nombre de fissures n'est visible que sur les échantillons (C) et (D). On remarque également par la forme de la pointe des lingots un meilleur mouillage du creuset par l'échantillon (C). Comme décrit précédemment (Tableau 8), ce dernier a été élaboré dans un creuset préalablement nettoyé par l'acide fluorhydrique. L'état de surface du creuset semble donc avoir été

modifié pour favoriser le mouillage du matériau. Un mauvais mouillage entre CrSi_2 liquide et la paroi pBN est cependant intéressant car il permettrait de limiter le nombre de sites de germination.

Les joints de gain séparant des zones désorientées de plus de 5° ont été tracés sur la Figure 56. Ils révèlent une croissance équiaxe du matériau comme cela pouvait être attendu d'après le facteur de Jackson calculé précédemment (I.2). Sur les matériaux (C) et (D) la taille des grains est faible dans le bas des lingots, de l'ordre de $100 \mu\text{m}$, puis elle augmente tout au long de la croissance pour obtenir des gains de 1,5 - 2 mm de diamètre pour le lingot (C) et jusqu'à 15 mm de longueur pour le lingot (D). Le lingot (B) est quant à lui presque entièrement monocristallin. Ce matériau a été élaboré avec une valeur $v_s/\nabla T$ de 16,9 à 17,9 $\text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ce rapport est supérieur à celui de 11 calculé précédemment pour déterminer v_{lim} . Le lingot (C) réalisé avec un rapport très élevé, 47,4 à 53,1 $\text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est également monocristallin dans sa moitié supérieure. Cela démontre que des monocristaux sont réalisables avec des vitesses de croissance plus élevées qu'attendu.

Les cartographies des phases détectées par EBSD révèlent la formation principale de CrSi_2 , ici coloré en blanc, quel que soit l'échantillon (Figure 56). Cependant quelques phases secondaires sont rencontrées dans les lingots : une phase riche en chrome, Cr_5Si_3 et les borures de chrome CrB , CrB_2 et Cr_3B_4 . Du Si et un peu de SiC sont retrouvés seulement dans le lingot (D). Un excès de Si était probablement présent dans le précurseur de départ et a cristallisé dans le haut du lingot.

Les borures proviennent de la diffusion du bore constituant le creuset. Cette contamination est très importante dans le cas de l'utilisation d'un creuset traité à l'acide fluorhydrique (échantillon (C)). La littérature fait en effet apparaître la formation possible de NH_4BF_4 ($T_f = 230^\circ\text{C}$) par réaction entre BN et HF [215, 216]. L'une des solutions qui pourrait être apportée serait un chauffage sous argon du creuset traité à 350°C qui décomposerait NH_4BF_4 en $\text{HF}_{(g)}$, $\text{BF}_{3(g)}$ et $\text{NH}_{3(g)}$ [217]. Par manque de temps, cette solution n'a pas été vérifiée. La Figure 56 donne aussi un grossissement du haut et du bas des lingots. La phase Cr_5Si_3 est clairement visible en jaune autour de certains pores ce qui confirme que ces pores proviennent de l'arrachage de précipité comme cela a été observé sur les lingots obtenus en creuset de quartz. Les borures sont quant à eux présents dans certaines fissures. On peut remarquer dans chaque échantillon que les domaines comportant de multiples grains coïncident avec les zones fortement contaminées au bore. Ces précipités forment des centres de germination provoquant l'apparition de nouveaux grains. Ainsi la fissuration et la microstructure des échantillons semblent très dépendantes de la contamination chimique par le creuset.

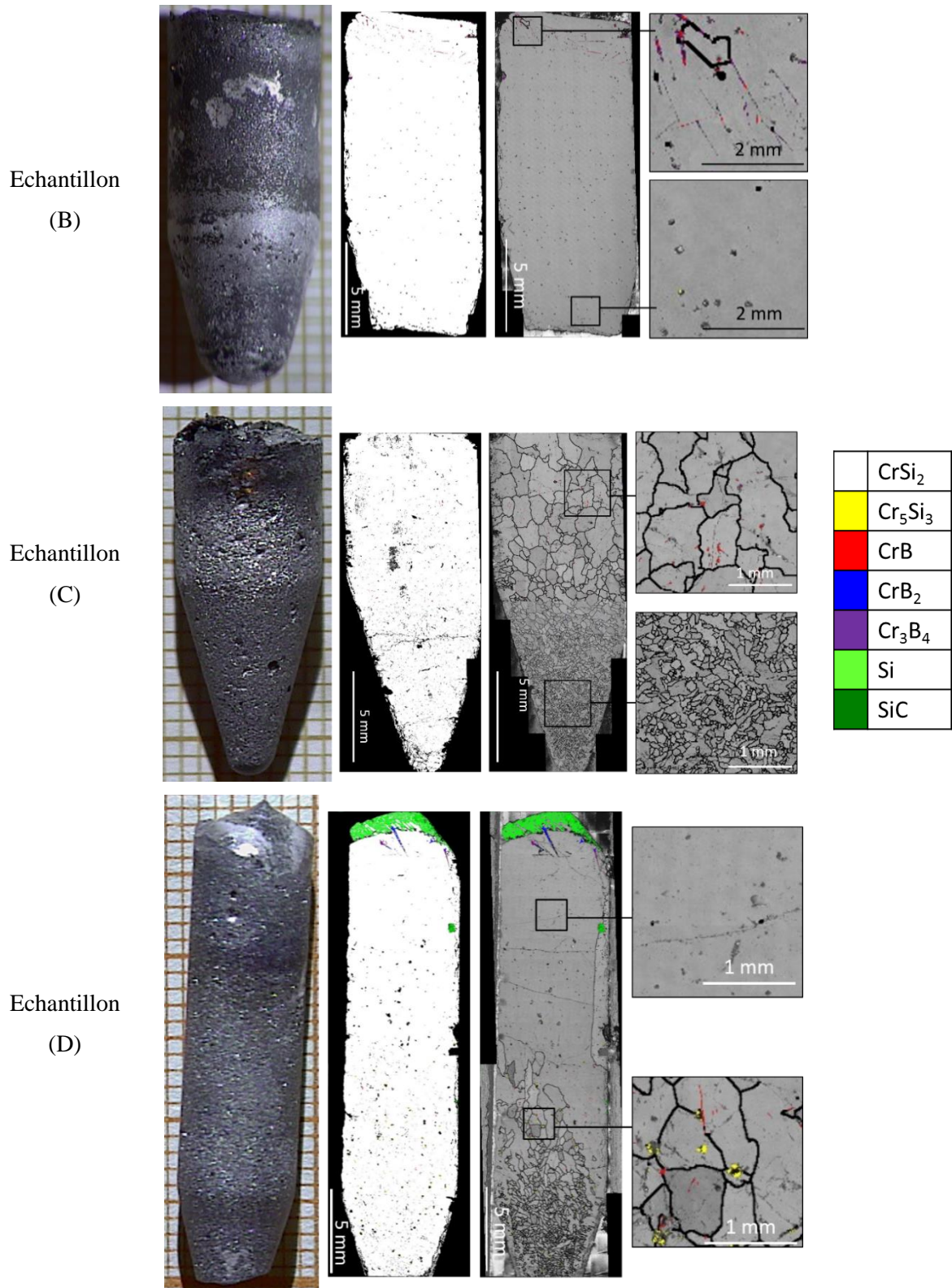


Figure 56 :Lingots obtenus en creuset de pBN. Colonne 1 : photographie du lingot. Colonne 2 : cartographie des phases détectées par EBSD selon la légende donnée. Colonne 3 et 4: joints de grains marquant une désorientation supérieure à 5° et phases secondaires

Les phases secondaires détectées par EBSD ne correspondent qu'à celles présentes sur la surface polie. Afin de confirmer ces observations dans l'ensemble du volume, trois zones de l'échantillon (C) ont été coupées, broyées et analysées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes associés à chaque partie du lingot sont donnés sur la Figure 57. La présence de CrSi_2 , Cr_5Si_3 , SiC et Si est remarquée. Toutes ces phases n'ont pas été mises en évidence par EBSD dans ce lingot ce qui montre l'importance d'une étude en volume. L'excès de silicium, comme dans le cas de l'échantillon (D) se trouve en haut de lingot probablement par effet de ségrégation. La faible présence de SiC montre que la contamination par le graphite du four est négligeable par l'utilisation de creusets de pBN. Cela confirme qu'elle était principalement due à la réaction entre SiO_2 et le graphite. Le carbure SiC résiduel est trouvé principalement en bas et haut de lingot comme cela été le cas avec les creusets de quartz. Les phases secondaires CrB et Cr_5Si_3 sont quant à elles principalement présentes dans le bas de l'échantillon.

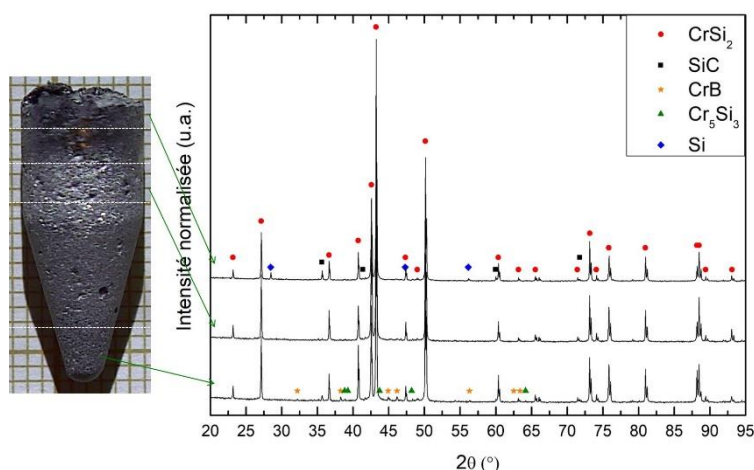


Figure 57 : Diffractions des rayons X de l'échantillon (C) dans différentes zones

Ainsi pour conclure la microstructure du matériau formé semble être plus influencée par la contamination chimique que par la vitesse de croissance appliquée (15 à $50 \text{ mm}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Des vitesses de croissance relativement élevées ont permis d'obtenir des lingots monocristallins sur plus de 10 mm de longueur (échantillons (C) et (D)). Cependant la diffusion du bore provenant du creuset est responsable de la formation de phases secondaires de borure de chrome servant de sites de germination et semble entraîner l'apparition de fissures au sein du lingot (contraintes). Cet effet est très visible lorsque le creuset a subi un traitement préalable à HF. Une porosité due à la formation de précipité Cr_5Si_3 est également présente comme dans le cas de creusets de quartz. L'utilisation de creuset BN a permis de diminuer fortement la contamination par le carbone. Le lingot (B) réalisé est ainsi presque entièrement monocristallin. Afin d'étudier les mécanismes de croissance de CrSi_2 on va maintenant s'intéresser à la distribution des angles de désorientation entre les grains.

III.2.2. Désorientation

La détermination de la distribution de désorientation est fréquemment employée afin d'extraire des informations sur l'évolution de la microstructure et ainsi comprendre son origine [218-222]. La désorientation entre deux grains est l'angle de rotation minimal à appliquer à l'un des grains pour que leurs structures coïncident.

Ces calculs ont été effectués sur chaque grain par le logiciel Channel 5[®] selon les équations données en Annexe 3. Deux types de calculs sont réalisés d'après la méthode donnée dans la référence [223] : la distribution de désorientations entre grains corrélés correspond aux angles de désorientations entre les grains adjacents. La désorientation entre paires de grains non voisins aléatoirement sélectionnés (non-corrélés) donne une référence d'une distribution sans interaction entre les grains. Enfin ces statistiques sont comparées à des distributions totalement aléatoires données par le modèle de Mackenzie étendu à un groupe d'espace hexagonal [224, 225]. La différence entre ces distributions peut dans certains cas donner accès aux processus physiques à l'origine de la microstructure [218]. S'il existe une différence significative entre les grains corrélés et non corrélés cela signifie que des interactions physiques existent aux joints de grain (réduction d'énergie de surface par alignement des réseaux, germination influencée par le grain voisin, rotation de grains facettés ou macles) et/ou que les grains voisins héritent d'une microstructure commune apparentée. Une distribution non-corrélée différente de la courbe théorique de Mackenzie indique une orientation préférentielle de la structure du matériau [220].

Pour le calcul des distributions de désorientation des grains non-corrélés il est important en théorie de mesurer chaque paire de grains. Cependant cela requière un nombre important de calculs et afin de les alléger il est commun d'utiliser seulement un sous-ensemble aléatoire [218]. Pour déterminer la taille de la population du sous-ensemble à considérer différentes distributions de désorientation ont été calculées et il a été vérifié que l'augmentation du nombre de paires considérées n'entraînait plus de modification de la statistique. Les désorientations de moins de 5° ont été écartées comme cela est recommandé par Prior [226] afin de limiter les effets des erreurs de calculs de désorientation dues aux erreurs de mesure. Ainsi 3319 et 1442 grains corrélés d'angle de désorientation supérieur à 5° sont considérés dans les lingots (C) et (D) et dans les deux cas 5000 paires non-corrélées sont calculées (Figure 19).

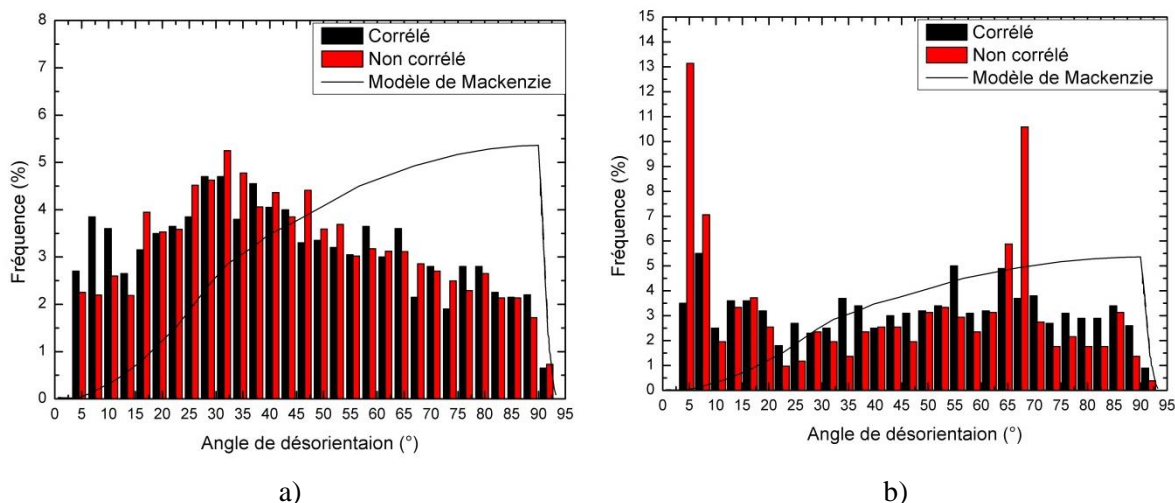


Figure 58 : Distribution des angles de désorientations dans les lingots a) (C) et b) (D). Chaque barre regroupe 3°

Les distributions de ces deux échantillons sont très différentes. Dans le cas du lingot (C) on peut constater un bon accord entre les populations corrélées et non corrélées sauf pour les angles inférieurs à 10° . Cela révèle que les grains faiblement désorientés sont principalement des sous-grains dont l'orientation est déterminée par effet d'héritage [218]. Les sous-grains sont formés par une légère désorientation d'une maille originale. La comparaison avec le modèle de Mackenzie met en évidence une grande différence entre une orientation aléatoire et celle réellement présente dans le lingot. Le maximum de désorientation des distributions des paires corrélées et non corrélées se trouve autour de 30° . Cela peut être révélateur d'une orientation préférentielle selon l'axe c [220]. En effet, des grains avec des axes c identiques mais pouvant tourner dans la direction a ne peuvent avoir une désorientation que de 30° au maximum. Les grains d'axe a et c différents produisent les autres angles.

Dans le cas du lingot (D) la distribution de Mackenzie est respectée pour des angles supérieurs à 20° . Cela signifie que les grains désorientés de plus de 20° seraient formés aléatoirement. L'effet d'orientation selon c énoncé dans le cas du lingot (C) n'est ici pas observé. Cependant une grande part de grains désorientés de moins de 20° est présente et révèle un matériau texturé. Comme précédemment des sous grains sont présents d'après la différence entre les populations corrélées et non corrélées pour des angles inférieurs à 10° . Ainsi dans ces deux matériaux une orientation préférentielle est visible mais la concordance entre les populations corrélées et non corrélées montre qu'elle n'est pas due à des interactions entre les grains voisins ce qui semble cohérent avec l'hypothèse d'une germination sur les précipités de phases secondaires.

Les lingots (C) et (D) diffèrent notamment par leur vitesse de cristallisation et leur concentration en phases secondaires. Il peut ainsi être fait l'hypothèse que l'augmentation de la vitesse de croissance de $15 \text{ mm}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (C) et $50 \text{ mm}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (D) pourrait correspondre à une augmentation de la désorientation des grains. La germination sur les phases secondaires entrainerait alors la formation des

autres grains d'orientation aléatoire présents dans le lingot (C) qui possède une grande concentration en phases secondaires. Des expériences complémentaires doivent être réalisées afin de confirmer cela.

Pour conclure la synthèse de lingots de CrSi_2 a été effectuée par pré-alliage en four à arc puis croissance par la méthode Bridgman en creuset pBN. La présence de précipités de borures de chrome, CrB et Cr_3B_4 , entraîne la formation de pores et l'apparition de fissures dans le matériau. Les phases secondaires jouent le rôle de sites de germination et favorisent la formation d'un matériau polycristallin. La contamination chimique par le creuset a été identifiée dès le début comme l'un des principaux inconvénients de la méthode et la diffusion du bore présent dans le creuset doit ainsi être limitée en utilisant des creusets neufs et en abaissant la température de travail. Pour la première fois ce procédé a permis l'obtention d'un monocristal CrSi_2 non dopé sans utilisation d'un flux. La mosaïcité et la composition chimique de ce matériau seront maintenant étudiées plus en détail afin d'effectuer ensuite les mesures de ses propriétés thermoélectriques et de sa dynamique de réseaux dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe c de la maille hexagonale.

IV. Caractérisation du monocristal CrSi_2

Les analyses précédentes ont mis en évidence le caractère monocristallin des 15 mm inférieurs du lingot (B). Cet échantillon sera donc orienté et utilisé pour les caractérisations thermoélectriques sur monocristal en fonction de sa direction. Il a été observé dans la littérature que la stœchiométrie du matériau peut affecter de façon importante ses propriétés thermoélectriques [119, 120, 122]. Afin d'envisager les mesures, sa composition et sa mosaïcité sont, dans un premier temps, déterminées.

IV.1. Composition du matériau

La présence de phases secondaire Cr_3B_4 , CrB et CrB_2 dues au creuset et de pores entourés de Cr_5Si_3 a été mise en évidence précédemment. La faible proportion de ces phases n'entraîne pas de coalescence et devrait limiter leur impact sur les propriétés thermoélectriques du matériau. Cependant elles peuvent jouer le rôle de diffuseur des porteurs de charge ou des phonons.

La composition de l'alliage CrSi_2 a été donnée par microsonde de Casting (microsonde électronique CAMECA SX100). Les mesures effectuées le long du lingot révèlent une composition comprise entre $\text{CrSi}_{1,95}$ et $\text{CrSi}_{1,97}$. Une légère sur-stœchiométrie en chrome est donc mise en évidence dans le matériau. Un domaine d'existence du disiliciure de chrome est reporté dans la littérature pour des excès de chrome allant jusqu'à $\text{CrSi}_{1,95}$ à $\text{CrSi}_{1,98}$ selon les auteurs [119-122].

IV.2. Mosaïcité

Sur la Figure 59a est donnée la cartographie de la texture pour les angles de désorientation entre 0 et 5°. Cette cartographie permet d'exagérer les désorientations afin de révéler la mosaïcité. Elle révèle une désorientation inférieure à 0,5° sur l'ensemble de la surface sauf sur le contour et le haut du lingot comportant des phases secondaires. Ainsi le matériau est un monocristal de bonne qualité sur environ 14 mm de longueur. Les figures de pôle (Figure 59b) dans les trois directions montrent que le matériau possède un axe de croissance $\langle 01\bar{1}0 \rangle$. L'axe $\langle 0001 \rangle$ est situé radialement au creuset comme schématisé sur la Figure 59a.

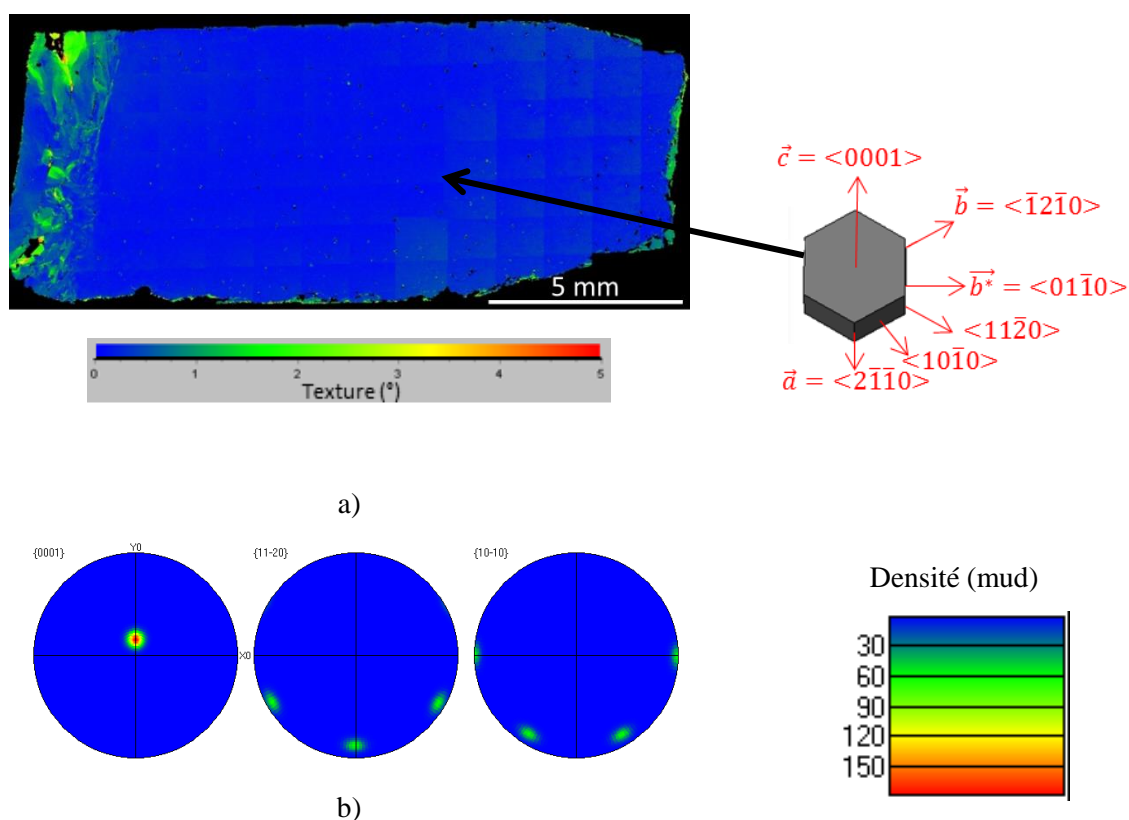


Figure 59 : a) Texture du monocristal de CrSi_2 sur des angles de désorientation de 0 à 5°. b) figure de pôle mesurées sur l'ensemble du lingot de CrSi_2 .

Les électrons analysés par EBSD ne proviennent que de quelques dizaines de nanomètres sous la surface de l'échantillon. Cela fait de cette technique une méthode d'analyse de surface. Il n'est ainsi pas possible par EBSD d'assurer l'absence de grains supplémentaires dans le volume du lingot. Pour cela le matériau a été analysé par diffraction des neutrons par méthode Laue sur la ligne Orient-Express de l'Institut Laue Langevin de Grenoble (ILL). Les neutrons possèdent une grande profondeur de pénétration pour analyser l'ensemble du volume. Des clichés de diffraction ont été pris dans différentes zones du lingot. Ils sont tous identiques et l'un d'entre eux est donné sur la Figure 60. L'ensemble des

points peut être indexé selon la phase CrSi_2 en axe de zone $\langle 0001 \rangle$ ce qui confirme l'état monocristallin du lingot et la présence radiale de l'axe $\langle 0001 \rangle$ par rapport au lingot. Une mosaïcité d'environ 2° peut être estimée à partir de l'élongation des tâches de diffraction.

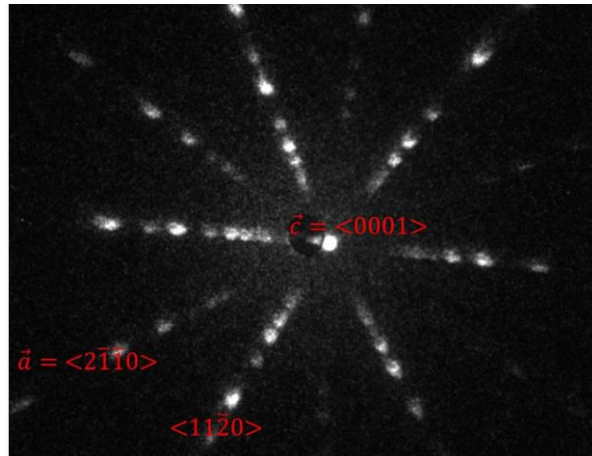


Figure 60 : Cliché de diffraction de neutrons par méthode Laue sur le lingot de CrSi_2

Finalement le lingot a été découpé et orienté afin d'obtenir deux échantillons permettant d'étudier les propriétés du matériau selon la direction cristalline (Figure 61)

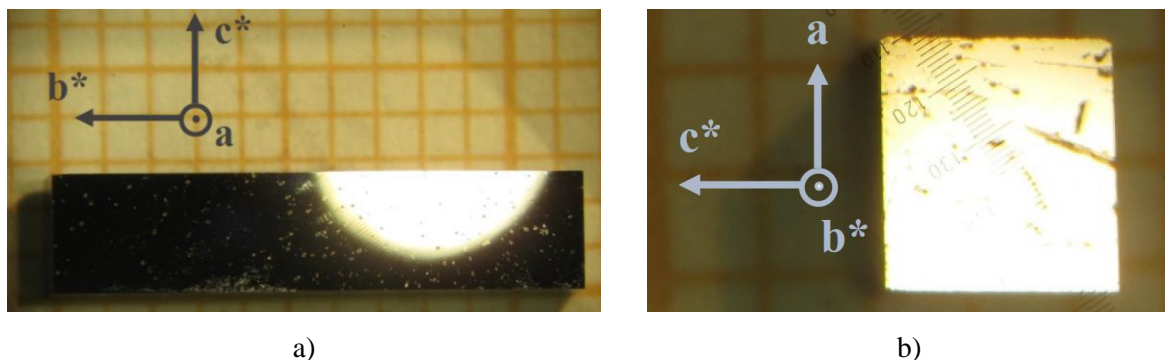


Figure 61 : Photographie des monocristaux après découpe et orientation qui seront utilisés pour les mesures des propriétés physiques.

V. Propriétés thermoélectriques

V.1. Résistivité électrique

V.1.1. Influence de la température et de l'orientation

Les mesures de résistivité électrique de CrSi_2 selon les axes b^* et c en fonction de la température sont données sur la Figure 62. La faible taille de l'échantillon dans la direction c ne permet pas sa mesure dans l'appareil adapté aux hautes températures. Trois zones peuvent être distinguées dans la variation

de ρ avec la température. Entre 5 et 50 K, ρ est relativement constant à 0,403 m Ω .cm dans la direction b^* et 0,061 m Ω .cm selon c . Puis ρ augmente entre 50 et 700 K pour atteindre un maximum selon b^* de 2,41 m Ω .cm à 711 K avant de diminuer. Une forte anisotropie est remarquée : la résistivité électrique est plus élevée selon la direction perpendiculaire à l'axe c .

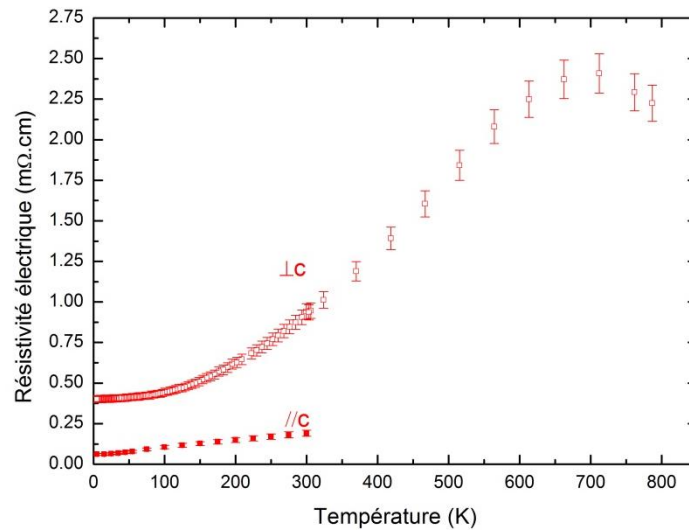


Figure 62 : Résistivité électrique de CrSi_2 monocristallin selon les axes de directions b^* ($\perp c$) et c . Les mesures sont faites avec l'appareil PPMS de 5 à 300 K et avec l'appareil ZEM3 de 300 à 800 K

Ces résultats sont comparés à ceux obtenus dans la littérature (Figure 63). On observe un comportement similaire selon la direction b^* , avec des valeurs très proches de celles de Kaidanov *et al.* [147] dans cette direction, et une résistivité électrique inférieure selon c . Par ailleurs, on observe l'existence d'un désaccord sur l'anisotropie de la résistivité électrique dans CrSi_2 entre [147-150] et [133, 146]. Le comportement obtenu ici est similaire à celui de la majorité des auteurs [147-150] où la résistivité électrique dans la direction perpendiculaire est supérieure à celle selon c , alors que les auteurs [133, 146] observent l'inverse. S'il ne s'agit pas d'une erreur d'orientation de leurs cristaux, cette différence pourrait être la conséquence d'une déviation à la stœchiométrie [65].

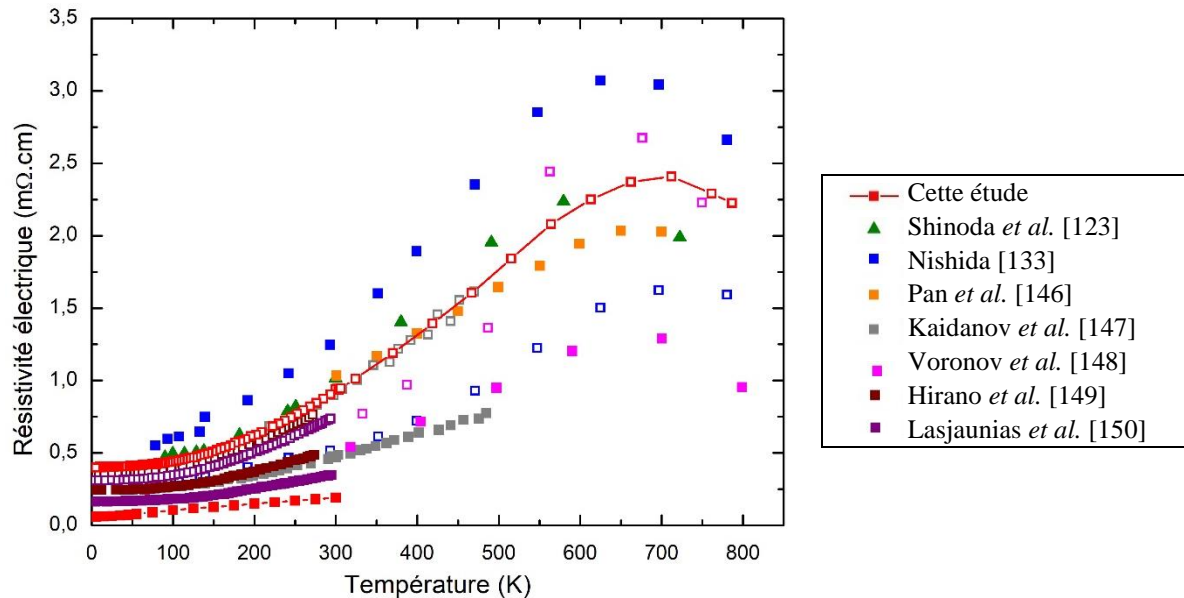


Figure 63 : Résistivité électrique mesurée sur monocristal de CrSi_2 et comparée à la littérature sur monocristaux en fonction de l'orientation. ■ Direction //c, □ Direction $\perp c$, ▲ Direction non précisée

V.1.2. Mécanismes de transport électronique

Entre 40 et 700 K un régime de semi-conducteur dégénéré est observé ce qui entraîne une augmentation de la résistivité électrique avec la température. Ce comportement est similaire à celui observé dans la littérature. Puis la résistivité électrique décroît lorsque le mécanisme de conduction intrinsèque, dans lequel les porteurs de charge sont activés thermiquement, prédomine. La transition dégénéré-intrinsèque est réalisée à une température similaire à celle des différents auteurs ($\sim 700\text{K}$).

La variation de la résistivité électrique en fonction de la température est décrite dans les deux directions sur la Figure 64. Le comportement dans le domaine dégénéré du matériau est similaire à celui d'un métal détaillé en Chapitre 1 : une résistivité constante à très basse température, jusqu'à environ 40-50 K selon b^* ou 10 K selon c , qui augmente ensuite avec T pour devenir enfin linéaire à partir d'environ 400 K selon b^* ou 120 K selon c (Figure 64). Dans les métaux la diffusion des porteurs de charge est principalement réalisée par les phonons (processus umklapp, ρ_r) et les défauts (ρ_D). A 0 K le processus de diffusion par le réseau s'annule et la résistivité résiduelle, ρ_0 , est égale à ρ_D . Cette valeur donne donc une indication sur la qualité du cristal mesuré. Ici ρ_0 est mesurée à 0,403 mΩ.cm selon b^* , ce qui est légèrement supérieur à la littérature [149, 150], et 0,061 mΩ.cm selon c ce qui est très inférieur à la littérature comme décrit précédemment (Figure 63).

Pour des températures intermédiaires ρ est décrit selon une loi en T^2 entre 90 et 325 K selon b^* (Figure 64a) et de 10 à 80 K selon c (Figure 64b). Ce comportement est le signe d'une diffusion des porteurs de charge par interactions électron-électron et a été mis en évidence dans d'autres semi-conducteurs dégénérés tels que Si et Ge fortement dopés [34, 227]. Ce comportement est différent des

autres disiliciures métalliques TiSi_2 , $\alpha\text{-FeSi}_2$ (seul $\beta\text{-FeSi}_2$ est semi-conducteur), CoSi_2 et MoSi_2 décrits par une loi en T^n avec $n = 3$ ou 5 [149] caractéristique d'une diffusion par mécanisme électron-phonon. Cette différence, mise en évidence par Hirano *et al.* [149] sans l'expliquer, est probablement due au comportement semi-conducteur dégénéré de CrSi_2 . Ainsi à basse température les interactions électron-électron dominant la résistivité électrique de CrSi_2 jusqu'à l'apparition du régime linéaire par diffusion des porteurs par les phonons thermiquement activés à environ 300 K ($\perp c$) et 75 K ($\parallel c$) [30].

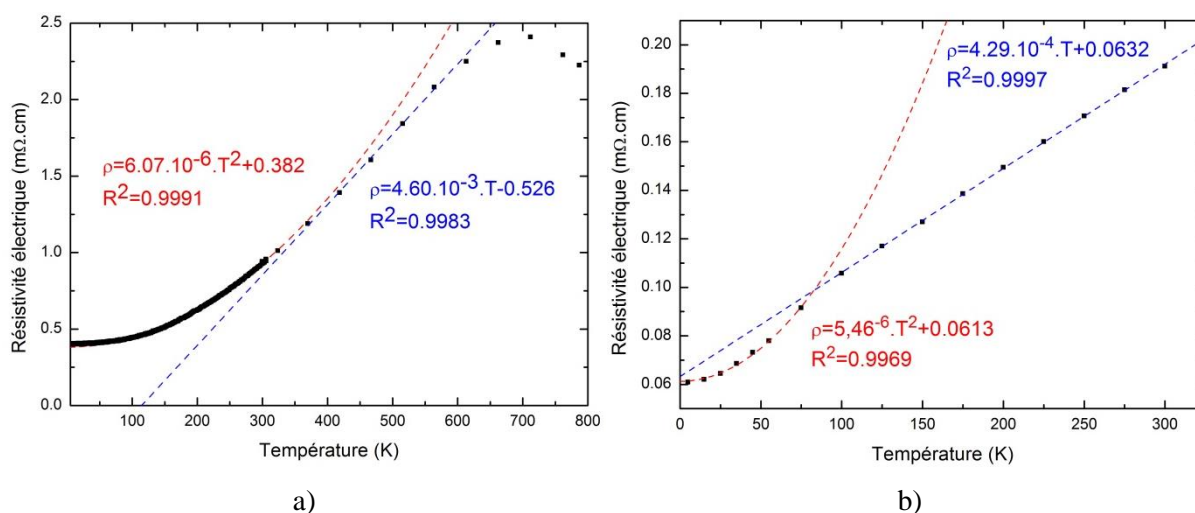


Figure 64 : Description des variations de la résistivité électrique en fonction de la température dans les directions a) perpendiculaire à l'axe c et b) parallèle à l'axe c

En régime intrinsèque les valeurs de résistivité électrique diffèrent légèrement des autres auteurs et nécessiteront d'étendre les mesures à des températures supérieures à 800 K. Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque la variation du logarithme de la résistivité avec $1/T$ est liée à la valeur de la bande interdite de la structure électronique dans le cas d'un mécanisme de conduction par saut. Cependant ici seuls 3 points peuvent être utilisés pour tracer $\ln(\rho)$ en fonction de $1/T$. La mesure nécessite d'être reconduite avec un nombre de points plus important et pourrait être complétée par des mesures d'effet Hall en température ou des mesures optiques.

V.1.3. Anisotropie de résistivité électrique

La résistivité électrique est supérieure selon b^* et le rapport de résistivité $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ caractérisant l'anisotropie de cette propriété est tracé sur la Figure 65. On constate qu'elle est très élevée à très basse température ($\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} = 6,6$) et qu'elle possède un minimum à environ 150 K ($\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} = 4,0$). Ce rapport augmente ensuite légèrement jusqu'à 4,9 à 300 K. L'anisotropie obtenue ici est supérieure à celle de la littérature et peut s'expliquer par la faible valeur de ρ_{\parallel} mesurée ici. En effet, les rapports observés sont de l'ordre de 1,75 à basse température et de l'ordre de 1,5 à 300 K [148-150]. Cette différence peut provenir d'un écart à la stœchiométrie de nos monocristaux observé par microsonde précédemment. En

effet il a été montré par calcul que l'anisotropie de résistivité électrique augmente avec la concentration en porteurs [228]. Les atomes de chrome en excès sont accepteurs d'électrons et induisent un dopage augmentant la concentration en porteur. Cela devrait également diminuer la résistivité électrique.

Le caractère anisotrope de la résistivité électrique peut être expliqué par la présence de liaisons covalentes entre les atomes des différents plans de la structure cristalline de CrSi_2 comme représenté sur la Figure 65b [148]. Les porteurs de charge possèdent une mobilité plus importante dans la direction des liaisons et la résistivité électrique est donc plus faible dans la direction c .

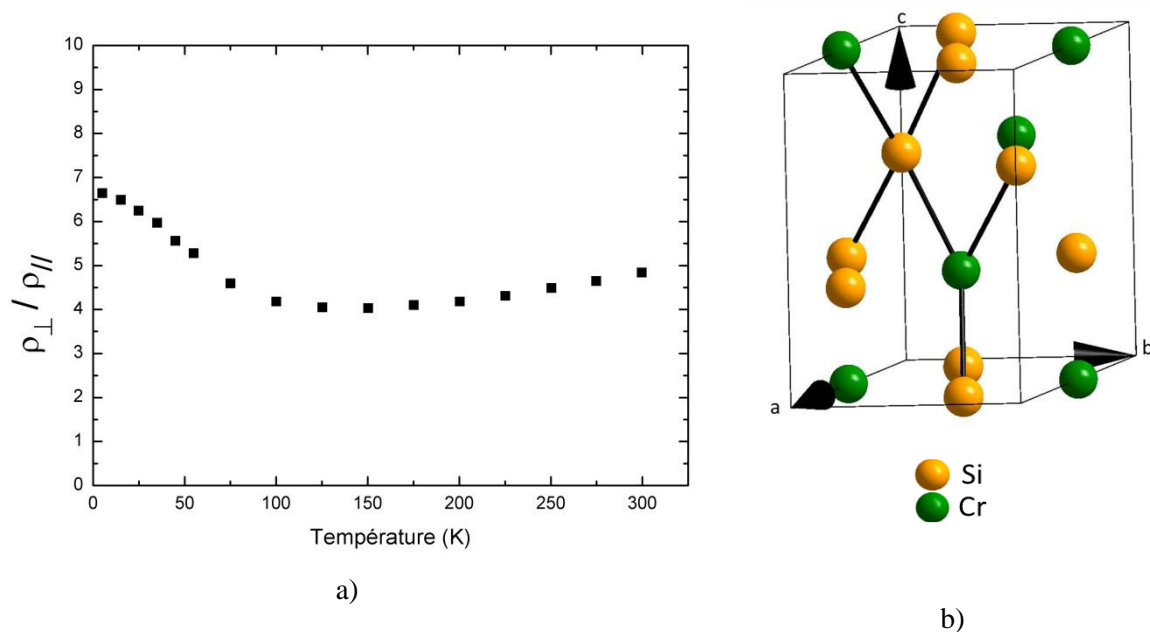


Figure 65 : a) Anisotropie de résistivité électrique b) liaisons covalentes dans CrSi_2 d'après [143]

V.2. Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck est donné dans la direction b^* jusqu'à 800 K sur la Figure 66. Comme attendu dans un matériau de type p , α est positif. Il est croissant jusqu'à environ 564 K puis diminue avec la température lors du passage en régime intrinsèque. Un maximum de $151 \mu\text{V.K}^{-1}$ est ainsi atteint à 564 K. Un épaulement est également observé entre 50 et 100 K.

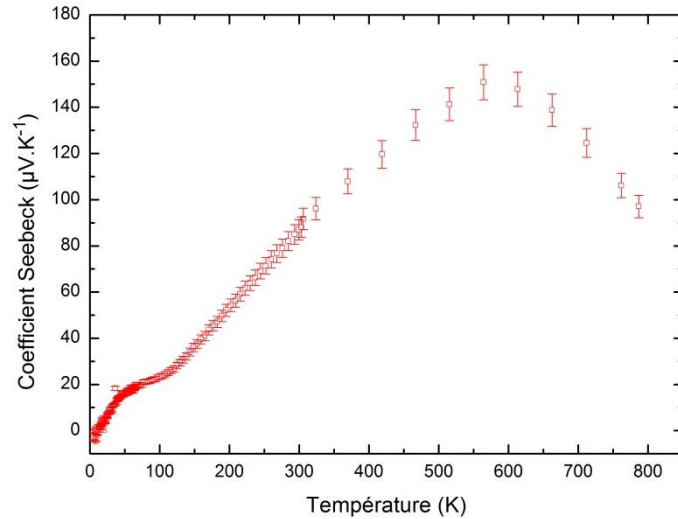


Figure 66 : Coefficient Seebeck en fonction de la température dans la direction b^* . Les mesures sont faites par l'appareil PPMS de 5 à 300 K et par l'appareil ZEM3 de 300 à 800 K

En comparant ces valeurs à celles de la littérature (Figure 67) on constate que le coefficient Seebeck est similaire à celui de Voronov *et al.* [148] et de Nishida [133] dans la direction perpendiculaire à c , supérieur à celui de Kaidanov *et al.* [147] et inférieur à Pan *et al.* [146]. La température de transition entre les régimes extrinsèque et intrinsèque est observée à des températures similaires pour l'ensemble des auteurs mais on remarque après 600 K une diminution de α plus importante sur le matériau étudié ici que dans la littérature. Enfin la bosse observée à très basse température n'est reportée par aucun auteur à notre connaissance car le coefficient Seebeck n'a jamais été mesuré jusqu'à 5 K, à notre connaissance, bien qu'une inflexion similaire soit observée aux alentours de 100K pour Nishida *et al* [133].

Cette bosse peut être expliquée par un phénomène d'entraînement des électrons par les phonons (« phonon drag ») [229]. Cette interaction électron-phonon provoque la transmission d'une quantité de mouvement des phonons traversant le matériau du côté chaud vers le côté froid aux électrons. Cela induit une augmentation de la masse effective des porteurs de charge et donc du coefficient Seebeck. Cet effet est principalement visible à basse température lorsque l'énergie des phonons est suffisamment faible pour interagir avec les électrons [230].

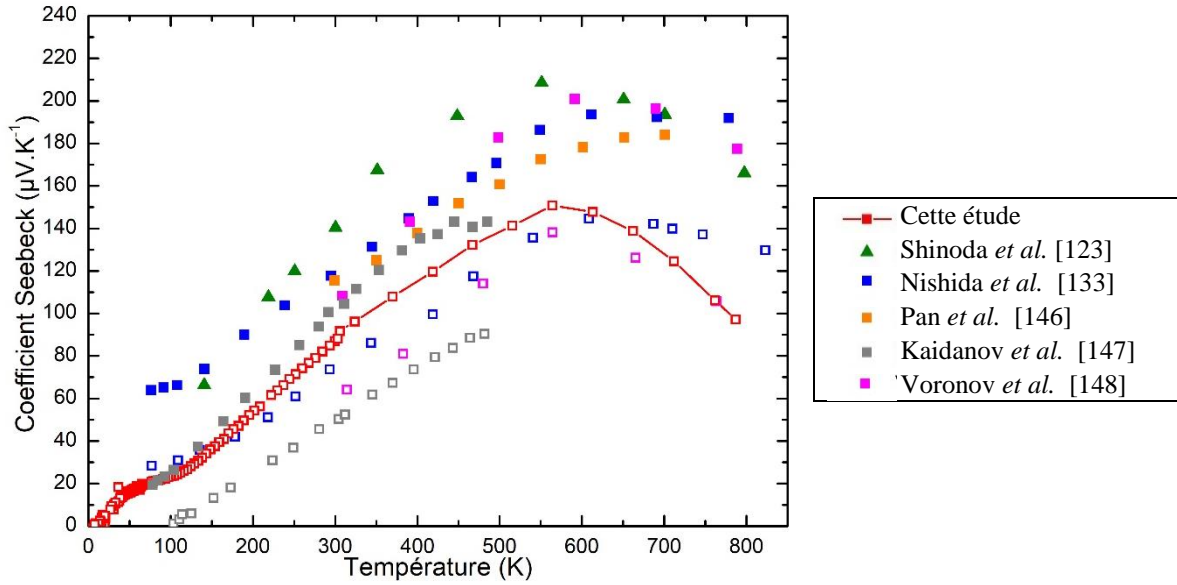


Figure 67 : Coefficient Seebeck mesuré sur monocristal de CrSi_2 et comparé à la littérature sur monocristal en fonction de l'orientation cristalline. ■ Direction //c, □ Direction $\perp c$, ▲ Direction non précisée

En régime extrinsèque une variation linéaire de α avec T est observée sur le domaine de résistivité électrique en T^2 (Figure 68). En utilisant l'approximation de la loi de Mott développée pour les matériaux métalliques mais aussi utilisable dans le cas des semi-conducteurs dégénérés isotrope et de temps de relaxation des électrons constant dans l'approximation parabolique [93], il est possible d'estimer une concentration en porteurs de charge, n :

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (3.9)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, e , la charge des porteurs, h , la constante de Planck, et m^* , la masse effective. On suppose $m^* = 3m_e$ (m_e étant la masse de l'électron libre), d'après la littérature dans la direction perpendiculaire à c [133]. Une valeur de $5,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ est ainsi calculée à température ambiante. Elle est en bon accord avec la littérature où elle est mesurée à environ 4 à $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [123, 133, 142].

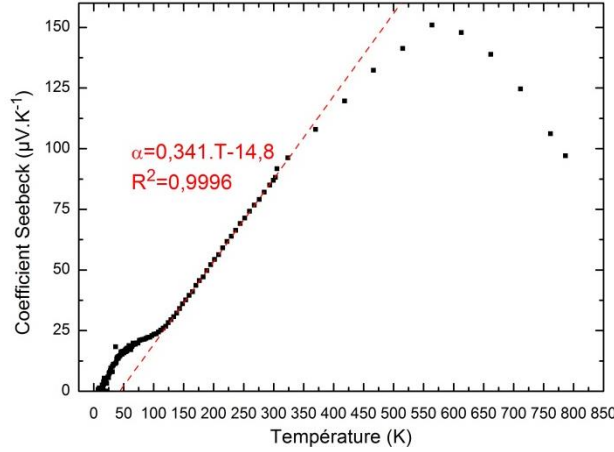


Figure 68 : Description de la variation du coefficient Seebeck dans la direction b^* en fonction de la température.

Dans le cas de semi-conducteurs, il est plus approprié d'appliquer la relation suivante [29, 231] :

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left(\frac{r + \frac{5}{2} F_{r+3/2}(\eta^*)}{r + \frac{3}{2} F_{r+5/2}(\eta^*)} - \eta^* \right) \quad (3.10)$$

$$F_n(\eta^*) = \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^n d\varepsilon}{\exp(\varepsilon - \eta^*) + 1} \quad (3.11)$$

avec $F_n(\eta^*)$, l'intégrale de Fermi-dirac, $\eta^* = (E_V - E_F)/(k_B T)$, l'énergie de Fermi réduite par rapport au bord de la bande de valence, $\varepsilon = E/k_B T$, l'énergie réduite et r , le coefficient de diffusion qui dépend du processus de diffusion des porteurs de charge. Dans le cas de CrSi_2 les porteurs sont principalement diffusés par les phonons acoustiques pour $T > 75\text{K}$ comme cela a été discuté (voir section V.1.2), et $r = -1/2$ [29, 133]. La valeur de η^* peut ainsi être déterminée pour faire correspondre les valeurs de α expérimentales et calculées par le modèle. On trouve $\eta^* = 2,67$ à 324 K soit $E_V - E_F = 71,7 \text{ meV}$. Cette valeur positive est cohérente avec le caractère dégénéré du matériau.

Connaissant η^* le nombre de porteurs de charge peut être déduit par :

$$p = \frac{4\pi(2m_p^*k_B T)^{3/2}}{h^3} F_{1/2}(\eta^*) \quad (3.12)$$

Comme précédemment on suppose $m^* = 3m_0$ dans la direction perpendiculaire à c [133]. La concentration en trous estimée par le modèle est donnée sur la Figure 69. Entre 300 et 550 K, dans le régime dégénéré, la concentration en trous est constante. On se trouve en régime d'épuisement comme décrit en Chapitre 1 (Figure 2). Puis pour des températures supérieures les porteurs intrinsèques sont

thermiquement activés et p augmente avec la température. On remarque que la valeur de $p = 5,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ estimée à température ambiante est très proche de celle calculée précédemment avec l'approximation de Mott pour un métal (Eq. 3.9). De plus, la valeur relativement constante de la concentration en porteurs confirme la possibilité d'utiliser cette approximation dans cette gamme de température.

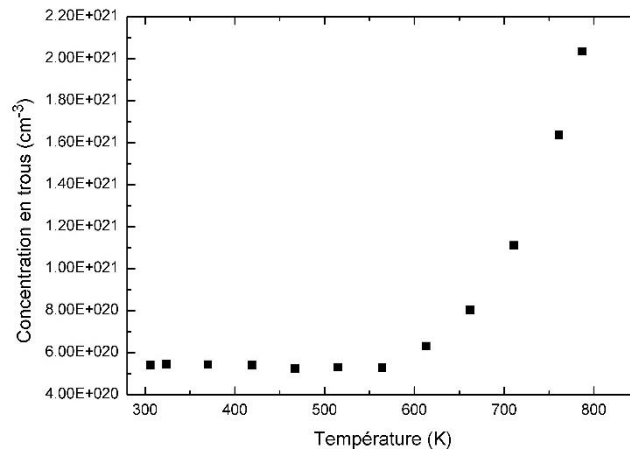
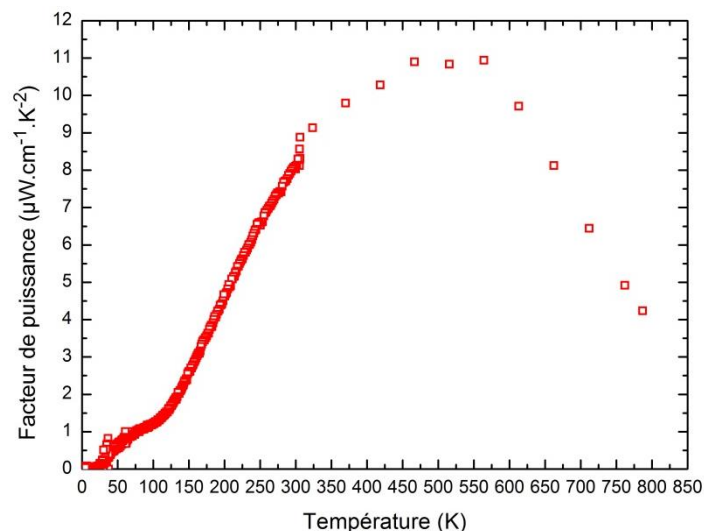


Figure 69 : Concentration en porteurs de charge estimée à partir des mesures du coefficient Seebeck à haute température

Sur la Figure 70 est donné le facteur de puissance dans la direction perpendiculaire à l'axe c . Une valeur de $8,2 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ est mesurée à 300 K et un maximum d'environ $10,9 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ est déterminé entre 460 et 560 K correspondant au maximum de coefficient Seebeck. Ces facteurs de puissance sont comparables à ceux de la littérature dans cette direction à température ambiante et à la température maximale respectivement mesurée par chaque auteur (Tableau 10). Un doute peut cependant exister sur les valeurs de Nishida [133], légèrement supérieures, dont les orientations cristallines semblent avoir été inversées lors des mesures de résistivité électrique. D'après la littérature un facteur de puissance supérieur peut être attendu dans la direction c ce qui est cohérent avec la plus faible valeur de résistivité électrique mesurée dans cette direction précédemment.

Figure 70 : Facteur de puissance mesuré dans la direction $\perp c$ Tableau 10 : Facteurs de puissance dans la direction $\perp c$ dans la littérature sur monocristal

Référence	FP à 300 K ($\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)	FP _{max} ($\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$) / T _{max} (K)
[133]	10,3	13,8 / 610
[148]	5,5	8,2 / 570
[147]	2,7	4,9 / 470

V.3. Propriétés thermiques et vibrationnelles

V.3.1. Conductivité thermique

V.3.1.1. Conductivité thermique du monocristal à basse température

La conductivité thermique, κ , a été mesurée pour la première fois à notre connaissance dans la direction perpendiculaire à l'axe c à basse température (Figure 71). L'échantillon étant trop petit dans la direction c il n'a pas été possible, pour le moment, de déterminer κ dans cette direction. Trois zones se distinguent. A très basse température, entre 5 et 36 K la conductivité thermique augmente pour passer de 21 à environ 150 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Puis elle diminue rapidement jusqu'à environ 105 K avant de changer de régime et diminuer plus lentement. Une conductivité thermique de 13 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ est mesurée à 300 K, ce qui est proche de la seule mesure réalisée dans cette direction sur monocristal à 300 K dans la littérature (11 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 311 K) [148]. La grande valeur du maximum de κ à basse température indique une bonne qualité cristalline de l'échantillon.

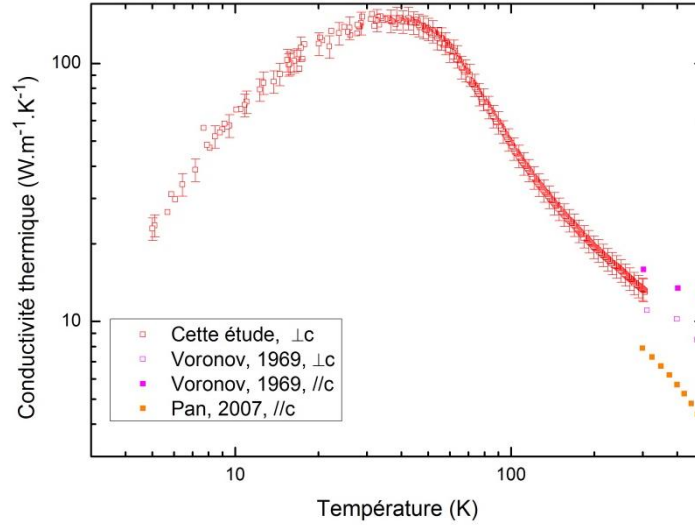


Figure 71 : Conductivité thermique dans la direction b^* en fonction de la température et comparaison avec la littérature sur monocristal (Voronov, 1969 [148], Pan, 2007 [146])

V.3.1.2. Conductivité thermique électronique et de réseau

Comme nous l'avons vu précédemment la conductivité thermique total est composé d'une contribution électronique et d'une contribution des phonons telle que $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$. La conductivité thermique électronique, κ_e , est calculée à partir de la loi de Wiedmann-Franz :

$$\kappa_e = \frac{LT}{\rho} \quad (3.13)$$

Dans la littérature le nombre de Lorentz pour un métal, $L_0 = 2,445 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot K^{-2}$, est généralement utilisé. Cependant dans un semi-conducteur, L peut être calculé à partir de l'intégrale de Fermi-Dirac $F_n(\eta^*)$, avec $\eta^* = (E_V - E_F)/(k_B T)$, l'énergie de Fermi réduite par rapport au bord de la bande de valence :

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left\{ \frac{\left(r + \frac{7}{2}\right) F_{r+5/2}(\eta^*)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+1/2}(\eta^*)} - \left[\frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+3/2}(\eta^*)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+1/2}(\eta^*)} \right]^2 \right\} \quad (3.14)$$

L'énergie de Fermi réduite a été déterminée précédemment dans la direction perpendiculaire à c par les mesures de coefficient Seebeck (paragraphe V.2). Étant donné que pour $T > 75 \text{ K}$, le mécanisme de diffusion des porteurs de charge est un mécanisme de diffusion par les phonons (d'après le paragraphe V.1.2), cela implique que $r = -1/2$ [29, 133], on trouve à température ambiante $L = 1,93 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot K^{-2}$.

Dans la direction perpendiculaire à c (Figure 72 et Figure 73), la valeur de κ_e est calculée à partir des mesures de résistivité électrique présentées en partie V.1 en utilisant la valeur de L obtenue avec l'équation (3.14) et de L_0 . Elle représente environ 5 et 6 % de la conductivité thermique totale à 300 K en utilisant respectivement L et L_0 , pour atteindre dans ces deux cas 0,63 et 0,79 W.m⁻¹.K⁻¹. A des températures inférieures à 100 K les valeurs calculées par L et par L_0 convergent. Ainsi, une différence de 20 % à 300 K existe entre les valeurs de κ_e calculées par utilisation du nombre de Lorentz expérimental et L_0 . Cependant cela a très peu d'influence sur la contribution des électrons à la conductivité thermique qui est très faible. Ainsi une forte diffusion des phonons peut avoir un effet significatif sur la conductivité thermique totale.

Dans la direction parallèle à c (Figure 73) seuls les calculs avec L_0 ont pu être effectués étant donné qu'il n'y a pas encore eu de mesures de coefficient Seebeck. On obtient ainsi une valeur de κ_e de 3,8 W.m⁻¹.K⁻¹, mais l'absence de mesure de conductivité thermique ne permet pas de déterminer la contribution du réseau.

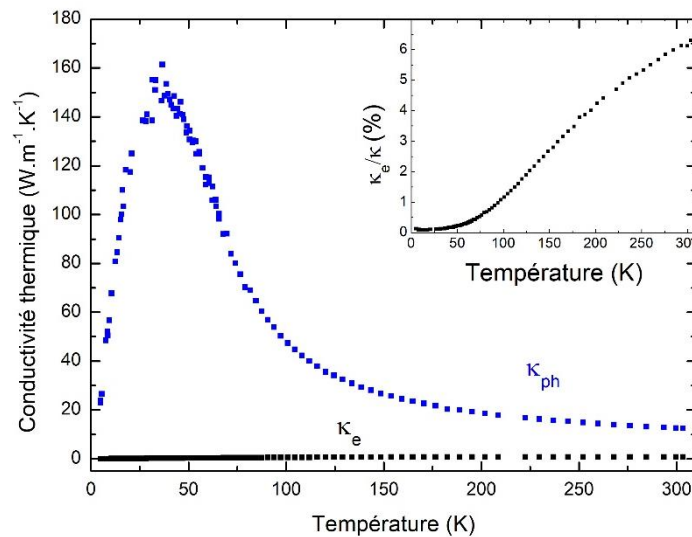


Figure 72 : a) Conductivité thermique électronique, κ_e obtenu avec L_0 , dans la direction perpendiculaire à c , en fonction de la température. En encart est donnée le rapport κ_e/κ

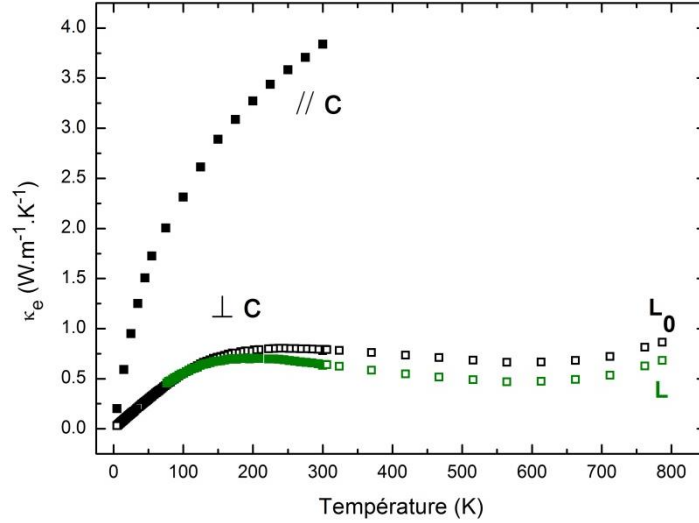


Figure 73 : Conductivité thermique due aux électrons dans les directions $\perp c$ et $//c$. Dans la direction $\perp c$ le calcul est effectué avec la valeur de L déterminée (\square) et avec L_0 (\square). Dans la direction $//c$ seule la valeur L_0 peut être appliquée

V.3.1.3. Mécanismes de transport des phonons

La conductivité thermique par les phonons, $\kappa_{ph} = \kappa - \kappa_e$, en fonction de la température est donnée en Figure 74. Afin de décrire les mécanismes mis en œuvre le modèle de Callaway [54] a été utilisé :

$$\kappa_{ph} = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_{ph}(x, T) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.15)$$

avec k_B , la constante de Boltzman, \hbar la constante de Planck réduite, v_s la vitesse du son moyenne, T la température, θ_D la température de Debye, $x = (\hbar \omega_{ph} / k_B T)$ (ω_{ph} étant la fréquence des phonons) et τ_{ph} le temps de relaxation combiné des phonons.

Quatre mécanismes de diffusion des phonons ont été considérés ici : la diffusion par les impuretés et les défauts dont le temps de relaxation associé est noté $\tau_I = A_I \omega_{ph}^4$, la diffusion par les interactions phonon-phonon par processus umklapp ($B_U = B \omega_{ph}^2 T$), la diffusion par les interactions électron-phonon ($\tau_{EP} = C_{EP} \omega_{ph}^2$) et pour finir la diffusion par les joints de grain ($\tau_B = v_s(1 - p)/D_B$). Chacun des termes τ_I , τ_U , τ_B et τ_{EP} ont été définis dans le Chapitre 1 (Section III.3.2). La valeur $p = 1$ signifie que la diffusion par la surface est purement spéculaire dans le cas d'une surface parfaitement polie. On suppose donc ici une diffusion diffuse par la surface, soit $p = 0$, pour tendre vers la limite de Casimir, $\tau_B = v_s/D_B$ [24]. On a donc :

$$\tau_{ph}^{-1} = A_I \omega_{ph}^4 + B_U \omega_{ph}^2 T + C_{EP} \omega_{ph}^2 + \frac{v_s}{D_B} \quad (3.16)$$

Le modèle a été appliqué sur les mesures effectuées dans la direction perpendiculaire à c . Dans le monocristal une taille de grain de 10 nm a été supposée correspondant approximativement à sa dimension dans cette direction, soit $D_B = 10$ nm. Les paramètres obtenus sur chaque gamme de température sont donnés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Paramètres A_I , B_U , C_{EP} et D_B affinés du modèle de Callaway

Réf.	T (K)	A_I ($\cdot 10^{-43} \text{ s}^3$)	B_U ($\cdot 10^{-18} \text{ s.K}^{-1}$)	C_{EP} ($\cdot 10^{-18} \text{ s}^{-3}$)	D_B ($\cdot 10^{-3} \text{ m}$)	R^2
Cette étude $\perp c$	5 – 300	2,9	5,2	3,8	10	0,970
Cette étude $\perp c$	100 – 300	7,1	2,4	5,1	10	0,998
[148] $\perp c$	300 – 650	1,6	2,3	/	10	0,960

Dans un premier temps les paramètres associés aux temps de relaxation ont été affinés entre 5 et 300 K. On constate sur la Figure 74 (courbe rouge) que cet affinement est correct à basse température ($T < 150$ K) puis s'écarte des valeurs expérimentales à haute température. Le coefficient de détermination R^2 est ainsi de 0,970. Afin d'expliquer les mécanismes de diffusion, la conductivité thermique calculée a été décomposée selon les différentes contributions. On observe que pour des températures $T < 50$ K les mécanismes de diffusion des phonons sont liés aux impuretés, aux interactions électron-phonon et aux joints de grains (courbe rose). Il est intéressant de noter que lorsque la contribution des joints de grain n'est pas prise en compte (courbe bleue), le calcul ne correspond pas aux valeurs expérimentales. Ainsi pour une taille de grain importante fixée à 10 nm la contribution des joints de grain ne semble pas négligeable dans cette gamme de température.

Entre 100 et 300 K seuls les mécanismes de diffusion par les impuretés et par processus umklapp possèdent une contribution importante (courbe verte). A température ambiante la diffusion par les impuretés est toujours importante comme le montre le calcul avec la seule contribution du mécanisme umklapp (courbe orange).

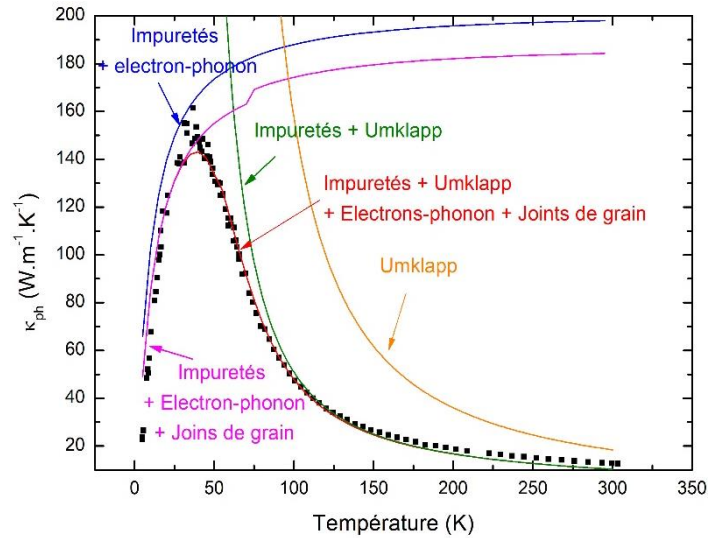


Figure 74 : Conductivité thermique par les phonons expérimentale ($\perp c$) et calculée par le modèle de Callaway selon les paramètres du Tableau 11 entre 5 et 300 K. Les contributions de différents mécanismes ont été tracées

Afin de mieux décrire la conductivité thermique à température ambiante, les paramètres du modèle de Callaway sont affinés entre 100 et 300 K (Tableau 11 et Figure 75). On constate alors que l'expérience est mieux décrite par le modèle avec un R^2 de 0,998 (au lieu de 0,970 entre 5 et 300K). Le paramètre A_I est augmenté d'un facteur ~ 2 alors que B_U est diminué d'un facteur ~ 2 . A présent, si on compare ces résultats à ceux obtenus après affinements des mesures de conductivité thermique de la littérature sur monocristal dans la direction perpendiculaire à c [148] on constate un bon accord de B_U . Étant donné que la contribution umklapp dépend de la courbe de dispersion en énergie des phonons, il est attendu qu'elle soit similaire pour les deux matériaux. On détermine également une valeur de A_I du même ordre de grandeur que les auteurs. Ce paramètre dépend de la concentration en défaut et en impureté, et peut être un bon indicateur de la qualité du cristal. Ainsi, si la comparaison avec d'autres mesures confirme ces résultats, B_U et A_I sont les seuls paramètres influant la conductivité thermique à température ambiante. Le paramètre B_U étant dépendant seulement de l'orientation d'un matériau donné, une différence de conductivité thermique à 300 K serait principalement associée à la présence d'impuretés et défauts.

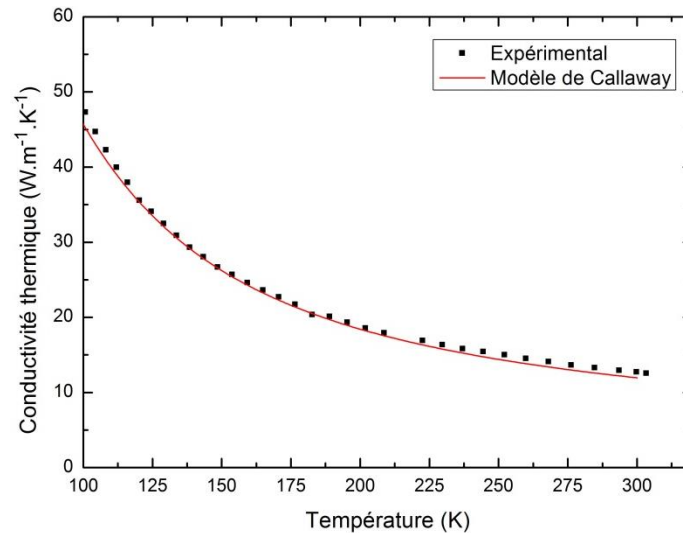


Figure 75 : Conductivité thermique expérimentale ($\perp c$) et calculée par le modèle de Callaway selon les paramètres du Tableau 11 entre 100 et 300 K

V.3.2. Diffusion inélastique des neutrons sur spectromètre 3-axes

La détermination des courbes de dispersions de phonons est une information importante dans la caractérisation des propriétés thermiques d'un matériau. Elles donnent en effet accès aux vitesses du son de chaque branche acoustique et aux modes optiques de basse énergie pouvant interagir avec les modes acoustiques. Elles ne sont cependant mesurables que sur monocristal par diffusion inélastique des neutrons sur spectromètre 3 axes. Cela a été réalisé sur la ligne IN3 (énergie maximale de 8 meV) de l'Institut Laue Langevin de Grenoble. Le calcul prédit la présence de 24 modes de phonons optiques entre environ 17 et 60 meV, ces modes ne seront donc pas accessibles sur cette ligne. Par ailleurs, seules les branches dans les directions $\langle 001 \rangle$ (Γ -A) et $\langle 110 \rangle$ (K- Γ) ont été examinées par manque de temps. Des caractérisations complémentaires sont programmées et seront effectuées sur la ligne 1T du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay (énergie maximale de 100 meV). Les courbes de dispersion calculées [163] et mesurées sont données sur la Figure 76. Les résultats expérimentaux sont très proches des calculs sur les quatre branches de phonons acoustiques étudiées.

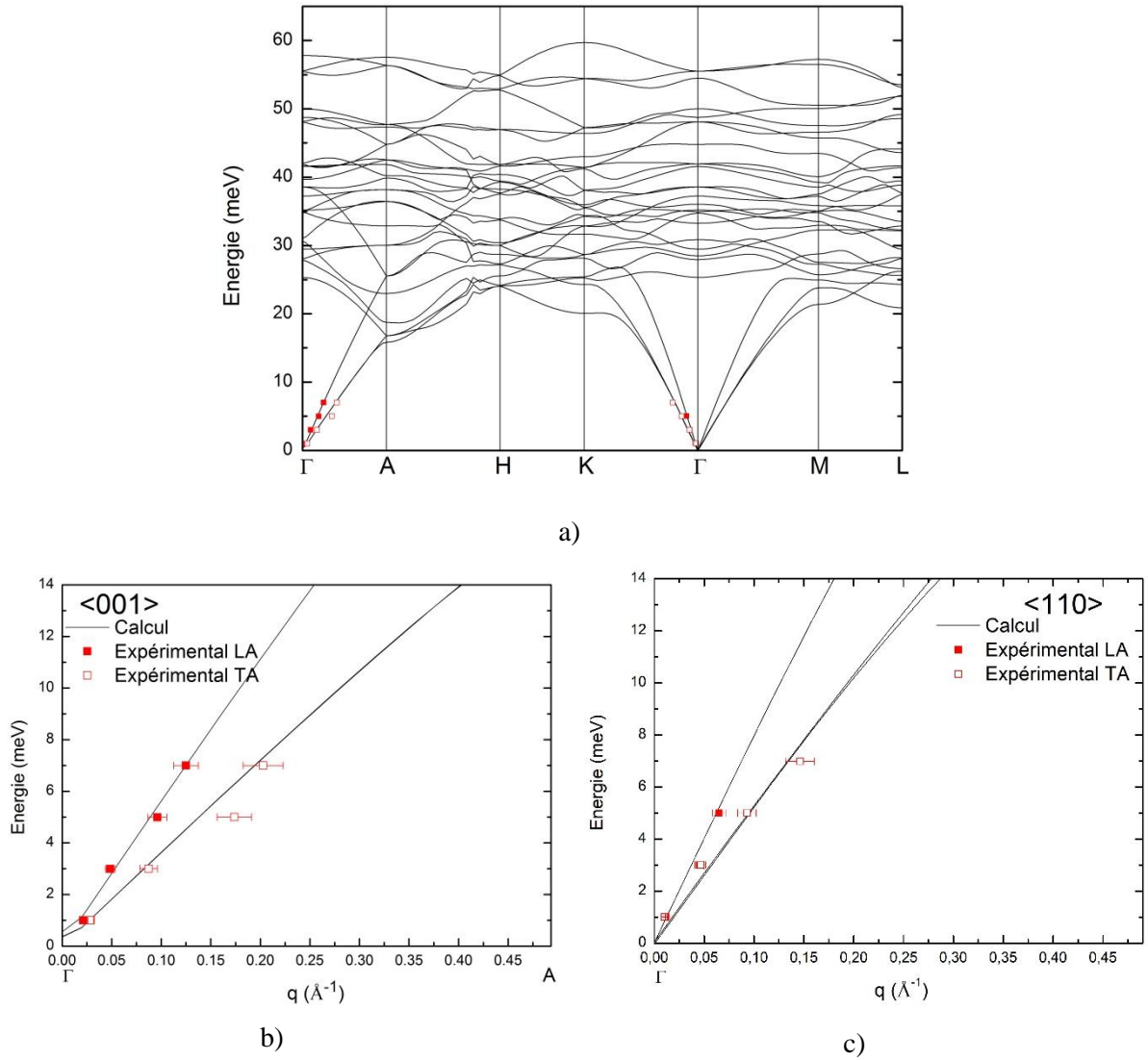


Figure 76 : Courbes de dispersions des phonons calculées [163] et mesurées. a) Ensemble des branches de la zone de Brillouin b) Direction Γ -A (axe $\langle 001 \rangle$) c) direction Γ -K (axe $\langle 110 \rangle$). Dans cette direction K est en $q=0,67 \text{ \AA}^{-1}$.

Pour des vecteurs d'ondes proches du centre de zone de Brillouin, Γ , les branches des modes acoustiques se rapprochent d'une droite dont la pente permet d'estimer la vitesse du son, v_s :

$$v_s = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dq} \quad (3.17)$$

avec k la norme du vecteur d'onde. La contribution des phonons à la conductivité thermique du matériau est directement proportionnelle à la vitesse du son :

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C v_s \Lambda_{ph} \quad (3.18)$$

Les vitesses du son calculées à partir des courbes de dispersion expérimentales et calculées selon la direction c sont données dans le Tableau 12. Elles sont comparées à la littérature suivant les travaux de Nakamura [197] (mesures d'ondes ultrasons) et Hermet *et al.* [163]. Les valeurs obtenues par diffusion inélastique de neutron sont similaires à celle de la littérature. Celles-ci concordent dans un intervalle de 5 % dans la branche LA et 12 % dans la branche TA.

Tableau 12 : Vitesses du son mesurées à 300 K et calculées dans CrSi_2

Direction	Branche acoustique	Vitesse du son (m.s^{-1})		
		Expérience Cette étude	Expérience [197]	Calcul [163]
$\langle 001 \rangle$ (Γ -A)	LA	8356	8795	8523
	TA	4907	5471	5485

V.3.3. Diffusion inélastique des neutrons par temps de vol

Afin de déterminer les courbes de densité d'états généralisée des phonons (GDOS) de CrSi_2 la diffusion inélastique des phonons a été mesurée sur poudre par méthode de temps de vol sur les lignes IN4 et IN5 de l'ILL. Deux types d'échantillons ont été caractérisés ici : des cristallites micrométriques dont les propriétés sont proches du massif et des cristallites nanométriques afin d'étudier l'effet de taille sur la diffusion des phonons.

V.3.3.1. Préparation des matériaux

La synthèse du matériau a été réalisée en deux étapes. Tout d'abord un pré-alliage est préparé par four à arc d'après la méthode donnée dans la section II.4 puis l'alliage est broyé en mortier en agate en boîte à gant afin d'obtenir une poudre micrométrique. Une partie du matériau est ensuite broyé mécaniquement à l'aide d'une pulvérisette 7 (Fristch) sous forme de poudre dont la taille des cristallites est nanométrique, suivant le protocole décrit dans la thèse de M. Khalil [126]. La principale différence ici est que cette étape est réalisée en boîte à gant sous argon afin d'éviter tout risque d'oxydation, au lieu de travailler en jarres scellées, et que les échantillons sont transférés sous tubes scellés. La poudre micrométrique de CrSi_2 est chargée dans une jarre de nitrure de silicium (Si_3N_4) avec 5 billes de Si_3N_4 de 15 mm de diamètre chacune. Le nitrure de silicium est choisi pour son excellente résistance à l'abrasion et sa compatibilité chimique avec CrSi_2 . La masse d'échantillon introduite est de 2,6 g afin de fixer le rapport des masses de CrSi_2 et des billes à 1 : 10. Une vitesse de rotation des disques et de la jarre respectivement de 575 et 1150 tpm est appliquée. Cela correspond à une accélération des billes d'environ 100 m.s^{-2} .

Deux échantillons obtenus après 40 min et 240 min de broyage (environ 10 g) sont analysés par diffusion inélastique des neutrons afin de déduire l'effet de la nanostructuration sur les propriétés vibrationnelles de CrSi_2 . Par diffraction des rayons X (Figure 77) un élargissement des raies caractéristique de la réduction de taille des cristallites et/ou de leur déformation est visible pour ces deux échantillons. Par affinement structural, des tailles de cristallites de l'ordre de 64 et 14 nm associées à des déformations de 0,32 et 0,87 % peuvent être déterminées respectivement après broyage de 40 et 240 min. Des analyses par TEM ont été réalisées mais n'ont pas pu confirmer ces tailles. Pour compléter cette étude, il est prévu d'effectuer des mesures par diffusion des neutrons aux très petits angle.

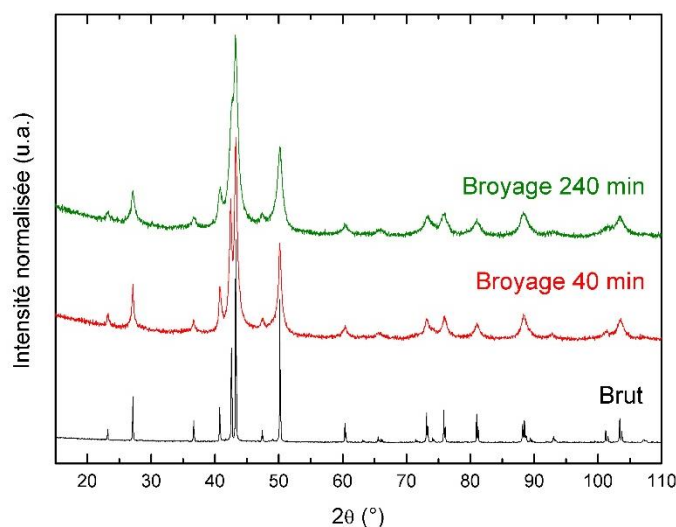


Figure 77 : Diffraction des rayons X d'un bouton de CrSi_2 brut et après broyage de 40 et 240 min par broyage mécanique.

V.3.3.2. Mesures et Calculs des GDOS

Nous présenterons ici uniquement les mesures de GDOS, $g(E)$, réalisées sur la ligne IN4, les mesures réalisées sur la ligne IN5 seront utilisées comme référence pour l'échantillon massif. Les échantillons micrométriques et ceux de 14 nm ont été étudiés de 1,5 K à 300 K, l'échantillon de 64 nm n'a été mesuré qu'à température ambiante. Les échantillons sont scellés sous argon dans un support en aluminium (joint plomb) afin d'éviter leur oxydation. Ce porte échantillon contribue non négligeablement au signal mesuré (Figure 78), il est donc nécessaire d'effectuer des mesures sur le support vide dans les mêmes conditions que l'échantillon et son support pour extraire le signal de l'échantillon. La soustraction de l'intensité mesurée sur chaque angle de diffusion, I_{diff} , est réalisée à l'aide d'un facteur s à déterminer tel que :

$$I_{diff} = I_{\text{échantillon+support}} - s \cdot I_{\text{support}} \quad (3.19)$$

Afin de s'assurer de la bonne soustraction, l'échantillon massif a également été mesuré sur la ligne de temps de vol IN5 à 150 et 300 K ($\lambda=5,0 \text{ \AA}$) avec un support fin (feuille d'aluminium) dont la contribution est minimal. Cette technique ne permet cependant pas de sceller les échantillons sous argon et les mesures n'ont donc été effectuées que sur le matériau massif. La mesure sur IN5 est donnée en rouge sur la Figure 78. Sur l'ensemble des GDOS calculées le pic entre 0 et 5 meV est dû à la mesure de la diffusion élastique des neutrons et ne doit donc pas être pris en compte.

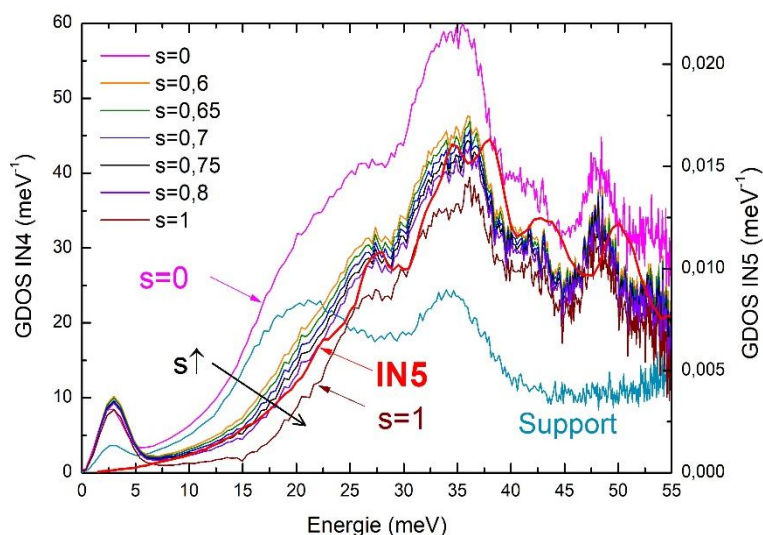


Figure 78 : Comparaison des GDOS mesurées sur IN5 avec un support ayant une très faible contribution sur la mesure, et sur IN4 avec plusieurs valeurs du facteur de soustraction, s . La GDOS mesurée sur le support seul sur IN4 est donnée en bleu.

La soustraction du support est particulièrement importante à basse énergie. En effet les phonons acoustiques, transportant la chaleur, constituent la contribution principale de la GDOS dans ce domaine d'énergie. Comme cela sera décrit par la suite, la parabole visible entre 5 et 12 meV est liée à la vitesse de son de ces phonons et donc à la température de Debye du matériau. Sur la Figure 78 on constate que la forme de la GDOS à basse énergie est modifiée de façon très importante selon la valeur de s . Par comparaison avec les résultats sur IN5, il est décidé d'appliquer un facteur de soustraction $s = 0,75$ étant donné qu'il permet d'obtenir un signal similaire entre les deux méthodes. Il est vérifié que ce facteur est également valable à 150 K. On suppose pour la suite que ce facteur reste identique pour chaque température et chaque échantillon.

Les GDOS sont ensuite normalisées afin que leur intégrale totale soit égale au nombre de modes de phonons, soit $3N = 27$ (avec $N = 9$, le nombre d'atomes dans la maille). La GDOS du matériau massif à 300 K est donnée sur la Figure 79 et comparées au calcul de GDOS à 0 K [163] et des contributions des vibrations des atomes de Si et Cr à 0 K. Un bon accord est observé entre le spectre calculé [163] et expérimental. Les phonons dus à des vibrations des liaisons Si-Si possèdent des énergies supérieures à 45 meV. A plus basse énergie l'ensemble des phonons sont attribués aux liaisons Cr-Si.

Aucun phonon Cr-Cr n'est mesuré ce qui est cohérent avec l'absence de ce type de liaison dans la structure de CrSi_2 .

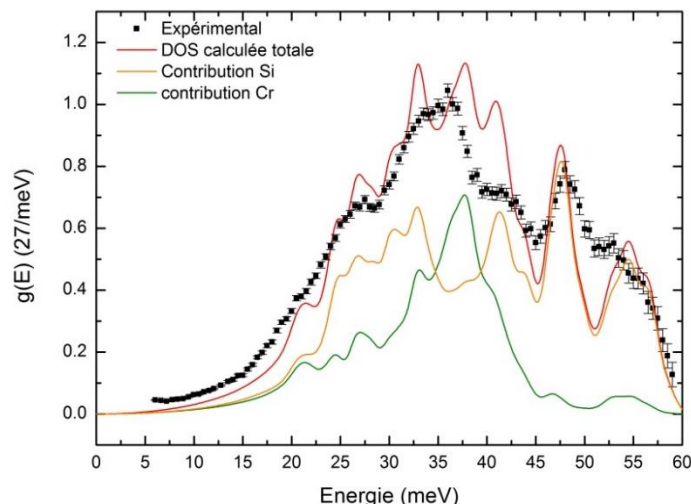


Figure 79 : GDOS normalisée de CrSi_2 massif mesurée sur IN4 à 300 K ($s=0,75$) et GDOS calculée à 0 K [163]. Les contributions des vibrations des atomes Si et Cr sont données

V.3.3.3. Dépendance de la GDOS de CrSi_2 massif avec la température

Sur la Figure 80 sont données les variations de la GDOS du matériau avec la température, de 1,5 à 300 K mesurée sur la ligne IN4 et de 150 à 300 K sur la ligne IN5. Il est remarqué un décalage vers les faibles énergies par augmentation de la température sur les données de la ligne IN5. Cet effet peut être expliqué par un effet d'anharmonicité dû à la dilatation thermique du matériau (contribution explicite).

Sur les données d'IN4, le comportement observé présente des contradictions et il n'est pas possible d'extraire de tendance claire, principalement à basse énergie. Comme nous l'avons vu précédemment, cette gamme d'énergie est très sensible à la soustraction du support d'échantillon.

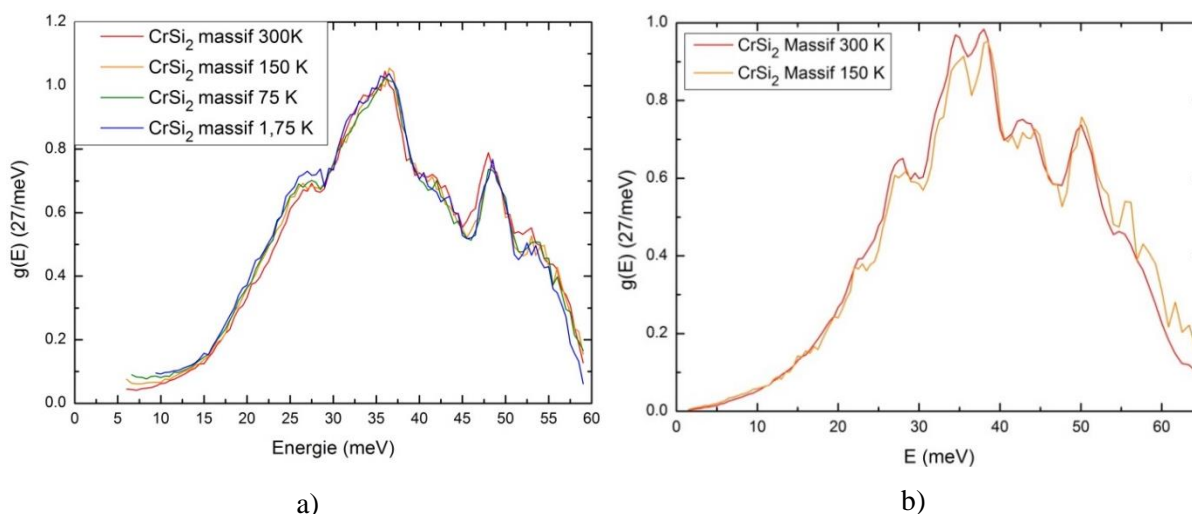


Figure 80 : GDOS de CrSi_2 massif a) mesurée sur IN4 de 1,5 K à 300 K ($s=0,75$) et b) mesurée sur IN5 de 150 à 300 K

V.3.3.4. Dépendance de la GDOS avec la taille des cristallites

Les GDOS à 300 K mesurées sur la ligne IN4 des matériaux massifs et des nano-cristallites sont données sur la Figure 81. Un décalage des pics vers les faibles énergies, d'environ 0,5 - 1 meV est observable par réduction de la taille des cristallites à 14 nm. Cet effet est probablement explicable par l'apparition de contraintes dans le matériau lors du broyage mécanique. De plus, un changement de la parabole présente entre 10 et 20 meV est caractéristique d'une modification de la pente des branches acoustiques à basse énergie et donc de la vitesse du son ce qui est synonyme d'un abaissement de la conductivité thermique. Cela est expliqué par une contribution plus importante de la diffusion des phonons aux interfaces par réduction de la taille des cristallites et par l'apparition de défauts liés au broyage mécanique.

Afin de confirmer la réduction de conductivité thermique, la température de Debye, les vitesses de sons et les chaleurs spécifiques sont calculées à partir des courbes de densité d'états.

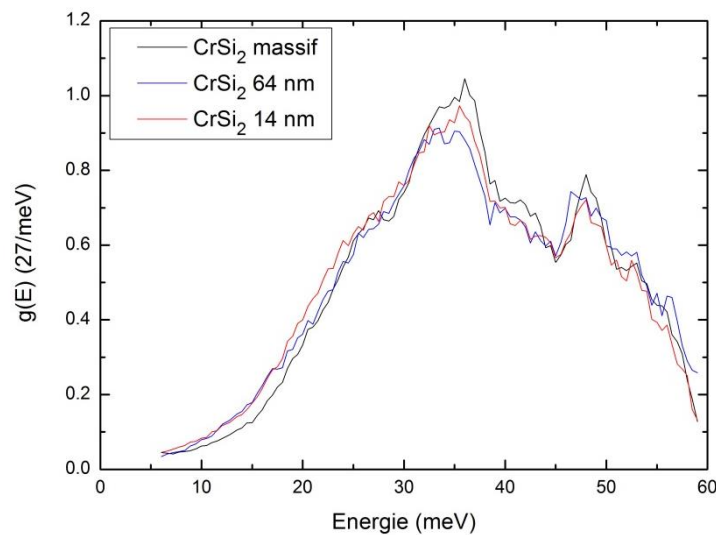


Figure 81 : GDOS à 300 K de CrSi₂ massif et de tailles de cristallites de 64 et 14 nm

V.3.3.5. Température de Debye et vitesse du son

D'après le modèle de Debye [232], les modes acoustiques, de dispersion linéaire à basse énergie, possèdent une densité d'états proportionnelle au carré de l'énergie :

$$\lim_{E \rightarrow 0} \frac{g(E)}{E^2} = \frac{3 \times 3N}{\theta_{D0}^3 k_B^3} \quad (3.20)$$

avec N , le nombre d'atomes dans la maille, ici $N = 9$, θ_D , la température de Debye et k_B , la constante de Boltzman. La détermination de la valeur de $g(E)/E^2$ à basse énergie (Figure 82), permet alors dans ce modèle de déterminer la température de Debye, θ_{D0} , du matériau [233].

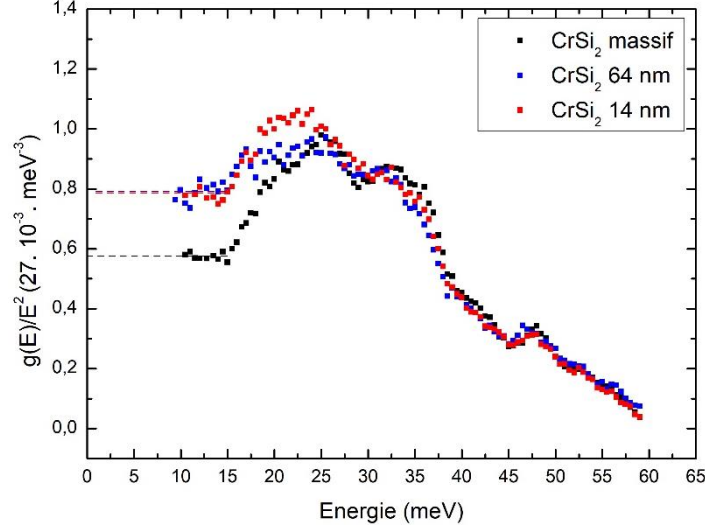


Figure 82 : $g(E)/E^2$ en fonction de E à 300 K

Une seconde voie de détermination de θ_D est donnée par le rapport des intégrales de $E^2 g(E)$ et de $g(E)$ [56] :

$$\theta_{D\infty}^2 = \frac{5 \int_0^\infty E^2 g(E) dE}{3k_B^2 \int_0^\infty g(E) dE} \quad (3.21)$$

avec $\int_0^\infty g(E) dE = 3N$. Cette seconde méthode possède l'avantage d'utiliser la GDOS dans son ensemble et donc d'être moins sensible à la soustraction du support d'échantillon à basse énergie. Des différences peuvent cependant être observées car les définitions de ces deux températures de Debyes sont différentes [234]. En effet dans le premier cas la valeur de température de Debye correspond à une extrapolation à 0 K et ne tient donc compte que des phonons acoustiques alors que dans le second cas θ_D est défini pour une température infinie à l'aide des phonons acoustiques et optiques.

Ces deux calculs ont été réalisés sur les poudre micrométriques et nanométriques aux différentes températures. De ces résultats peuvent être déduites les vitesses du son, v_s [30] :

$$v_s = \frac{\theta_D k_B}{\hbar} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{-1/3} \quad (3.22)$$

Les résultats obtenus par les deux méthodes (Tableau 13) sont du même ordre de grandeur (~10 % de différence). Ces mêmes calculs sont réalisés sur la densité d'états calculée [163]. Nous notons que les valeurs obtenues sur les lignes IN4 et IN5 sont très proches ce qui confirme la bonne soustraction du signal du support d'échantillon. On observe également que la température de Debye de CrSi₂ massif à 300 K mesurée par cette technique est plus faible que celle de la littérature et reste pour l'instant inexplicé (766 K [163] et 793 K [197]). Par ailleurs, la diminution des températures de Debye et des vitesses du son sont concomitantes avec une réduction de la taille des cristallites et de la température. Ce comportement est effectivement attendu étant donné que la conductivité thermique diminue à la fois lorsque la température de CrSi₂ augmente et lorsque la taille des cristallites diminue (et que les contraintes augmentent) [126].

Tableau 13 : Température de Debye, θ_D , vitesse du son, v_s , et capacité calorifique, c_V , déterminées d'après les mesures et le calcul [163] de diffusion inélastique des neutrons sur poudre

	Echantillon	Température (K)	Méthode θ_{D0}		Méthode $\theta_{D\infty}$	
			θ_{D0} (K)	v_s (m.s ⁻¹)	$\theta_{D\infty}$ (K)	v_s (m.s ⁻¹)
Calcul	Massif	0	766	5898	578	4450
IN5	Massif	300	611	4706	605	4656
IN4	Massif	300	603	4643	578	4449
		150	591	4545	572	4406
		75	580	4461	571	4390
		1.5	573	4409	567	4362
	64 nm	300	542	4175	578	4449
	14 nm	300	544	4185	567	4366
		150	534	4110	564	4337
		75	526	4046	559	4301
		1.5	515	3969	560	4311

Une diminution raisonnable de la taille des cristallites à 64 nm semble avoir un effet non négligeable sur le transport des phonons, ce qui est favorable à une augmentation du ZT . Des calculs ont montré que la conductivité thermique est due à des phonons de libre parcours moyen inférieur à 60 nm [235]. Cette approche sera mise en œuvre sur couche mince et sur nanofil dans les prochains chapitres.

V.4. Facteur de mérite adimensionnel

Le facteur de mérite adimensionnel, ZT , mesuré dans la direction b^* de 10 K à 300 K est donné sur la Figure 83. Celui-ci est de 0,019 à température ambiante alors qu'il est de 0,015 dans la littérature, ces résultats sont donc similaires. A la même température et parallèlement à c il est de 0,043 dans la littérature [148]. Les auteurs déterminent également un ZT maximum à environ 0,062 à partir de 600 K perpendiculairement à c et 0,25 à 1000 K dans la direction parallèle. Des mesures de conductivité thermique à haute température seront réalisées prochainement par la méthode 3ω afin de déterminer la valeur maximale de ZT . La taille de l'échantillon étant trop petite dans la direction c il n'a pas été possible de mesurer l'évolution de ρ , α et κ .

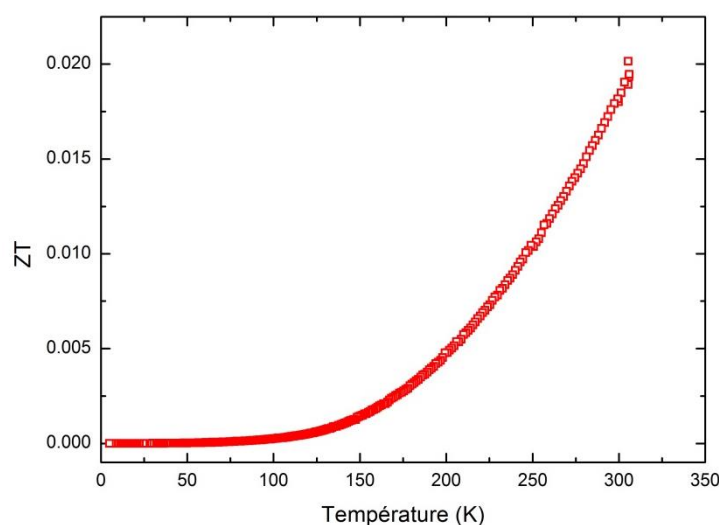


Figure 83 : Figure de mérite adimensionnelle, ZT , dans la direction $\perp c$

Conclusion

L'élaboration d'un monocristal de CrSi_2 non dopé et de taille millimétrique a été réalisé pour la première fois par la technique Bridgman. Pour cela un four de croissance cristalline a été conçu permettant un contrôle des vitesses de cristallisation et du gradient de température au niveau de l'interface solide-liquide. Une forte influence du creuset a été remarquée comme cela est attendu avec la méthode Bridgman : par utilisation du quartz une contamination importante du matériau par le carbone a été observée du fait d'une réaction entre le creuset et son support en graphite. Cette contamination est très réduite lorsque le creuset est en pBN mais dans ce cas la diffusion du bore prend toute son importance. Elle est en effet responsable de la formation de phases secondaires qui jouent le rôle de centres de germination comme cela a été montré par l'étude de la désorientation entre les

cristallites. Un monocristal d'environ 15 mm de longueur et 7 mm de diamètre, présentant une mosaïcité de 0,5 à 2° dans le volume, a finalement pu être obtenu en utilisant un creuset neuf et en réduisant les températures. L'avantage du procédé mis en œuvre est qu'il est adapté à la formation de ternaires [198] ce qui permettra d'envisager l'élaboration de monocristaux dopés.

Du fait de sa structure hexagonale, les propriétés thermiques et électriques de CrSi_2 sont anisotropes. Cela a été mis en évidence par les mesures de résistivité électrique révélant une résistivité 4 à 7 fois supérieure dans la direction perpendiculaire à l'axe c que dans la direction parallèle. Cela est supérieur à celle donnée dans la littérature (de l'ordre de 1,5). Ces mesures ont montré que CrSi_2 est un semi-conducteur dégénéré, présentant un caractère proche du métal mais avec des valeurs à température ambiante de 0,90 et 0,19 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ selon les directions perpendiculaire et parallèle à c . Il devient intrinsèque autour de 650-700 K et présente un maximum de 2,41 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 710 K. Le coefficient Seebeck est positif, avec une valeur de 88 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K, et présente un phénomène d'entraînement des phonons à basse température et d'un changement de régime de semi-conducteur à haute température. Enfin la conductivité thermique a été mesurée pour la première fois à notre connaissance jusqu'à 5 K. Il a été mis en évidence un maximum de 150 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 36 K et une valeur de 13 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K similaire aux résultats de la littérature. Selon la gamme de température, différents mécanismes de diffusion des phonons sont présents et à 300 K le mécanisme de diffusion par les défauts et impuretés est encore important. Pour une orientation similaire le mécanisme par processus umklapp est invariant dans les monocristaux et la valeur de κ à 300 K peut donc être révélateur de la qualité du matériau. Enfin un ZT de 0,019 à température ambiante est mesurée. Dans ce matériau des propriétés plus importantes sont attendues selon l'axe parallèle et des mesures complémentaires doivent être effectuées.

La diffusion inélastique des phonons a également été mesurée pour la première fois à notre connaissance sur CrSi_2 par des méthodes 3-axes et temps de vol. Les courbes de dispersions de phonons sont similaires au calcul jusqu'à 8 meV. De nouvelles mesures sont nécessaires dans une gamme d'énergie plus importante. Les mesures par temps de vol sur poudre micrométrique et nanométrique ont permis la détermination des courbes de GDOS. Elles ont révélé une réduction des températures de Debye et des vitesses de son sur des échantillons de taille de cristallite de 64 et 14 nm. Cet effet, principalement dû à la diffusion des phonons par les interfaces et l'introduction de défauts par broyage, est très prometteur pour envisager la réduction de la conductivité thermique par réduction de dimensionnalité. Le comportement de CrSi_2 dans des couches minces nanocristallines et amorphes sera donc étudié en chapitre 4, puis sous forme de nanofils dans le chapitre 5.

Chapitre 4 :

Etude des couches minces de disiliciure de chrome

I. Procédé de pulvérisation cathodique.....	135
I.1. Principe	135
I.2. Mécanismes de croissance des couches minces	136
II. Protocole expérimental	137
III. Choix des paramètres de dépôt.....	139
IV. Croissance et microstructure des couches minces CrSi₂	141
IV.1. Etude de la croissance des couches minces	141
IV.2. Etude de la composition chimique des couches minces	150
V. Evolution de la microstructure des couches CrSi₂ avec la température.....	154
V.1. Etude de l'évolution de la structure cristalline avec la température	154
V.2. Etude de l'évolution de la microstructure avec la température.....	156
VI. Etude des propriétés thermoélectriques.....	165
VI.1. Résistivité électrique des couches minces	166
VI.2. Coefficient Seebeck	171
VI.3. Facteur de puissance.....	173
VI.4. Conductivité thermique	175
VI.5. Facteur de mérite	182

Les couches minces de disiliciure de chrome peuvent être obtenues par différents procédés de synthèse dont le choix a une influence sur leur microstructure et leurs propriétés, notamment physiques. Dans la littérature, ces couches minces ont été principalement élaborées par pulvérisation cathodique [106, 140, 152-154, 156, 157, 236-241] et par évaporation thermique [109, 136, 242-250]. Quelques auteurs ont utilisé les procédés d'épitaxie par jet moléculaire ou d'ablation laser [141, 155, 158, 251-253].

Dans cette étude, les couches minces de disiliciure de chrome, d'une épaisseur variant de 10 à 500 nm, ont été élaborées par le procédé de pulvérisation cathodique. Après une description du principe de cette technique et du protocole expérimental, la relation entre la microstructure et les propriétés thermoélectriques des couches obtenues sera présentée.

I. Procédé de pulvérisation cathodique

I.1. Principe

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD) permettant l'élaboration de couches minces de tout type de matériaux, conducteurs ou isolants. Elle est, avec la méthode d'évaporation thermique, l'une des techniques PVD les plus courantes.

La pulvérisation cathodique est un procédé par lequel les atomes à déposer sont éjectés de la surface d'une cible par les ions créés au sein d'un plasma. Les atomes sont éjectés de la cible constituant la cathode et se déposent sur le substrat situé au niveau de l'anode (Figure 84). Pour produire le plasma, un vide secondaire est créé dans l'enceinte du bâti. Un gaz plasmagène, tel que l'argon, est ensuite introduit dans l'enceinte et une tension, continue ou haute fréquence, est appliquée. Une décharge électrique se produit alors, conduisant à l'ionisation du gaz et donc à la création du plasma. Sous l'effet de la tension appliquée, les ions positifs du plasma, Ar^+ , sont attirés par la cathode. Une partie des ions Ar^+ est réfléchiée mais la plupart de ces ions transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser. Cette énergie est suffisamment élevée (10 à 1000 eV) pour rompre les liaisons chimiques du matériau cible lors de la collision. Des atomes de la cible sont alors pulvérisés et atteignent la surface du substrat où ils se condensent.

Il existe principalement deux types de systèmes de pulvérisation cathodique : le procédé diode à courant continu (DC) et le procédé diode à courant alternatif radio-fréquence (RF) [254]. Le procédé diode DC présente l'avantage d'une mise en œuvre simple. Toutefois l'application d'une tension continue impose que la cible soit constituée d'un matériau conducteur afin d'éviter l'accumulation des charges en surface. Dans le cas du procédé RF, un champ électrique alternatif est appliqué, ce qui permet d'éviter toute accumulation de charges, la cible étant alternativement polarisée positivement et négativement. Ce

procédé permet d'élaborer des dépôts de matériaux conducteurs ou diélectriques. Afin d'augmenter la vitesse de dépôt, une cathode magnétron peut être utilisée en mode DC ou RF, un champ magnétique permettant alors d'augmenter la densité électronique au voisinage de la cathode.

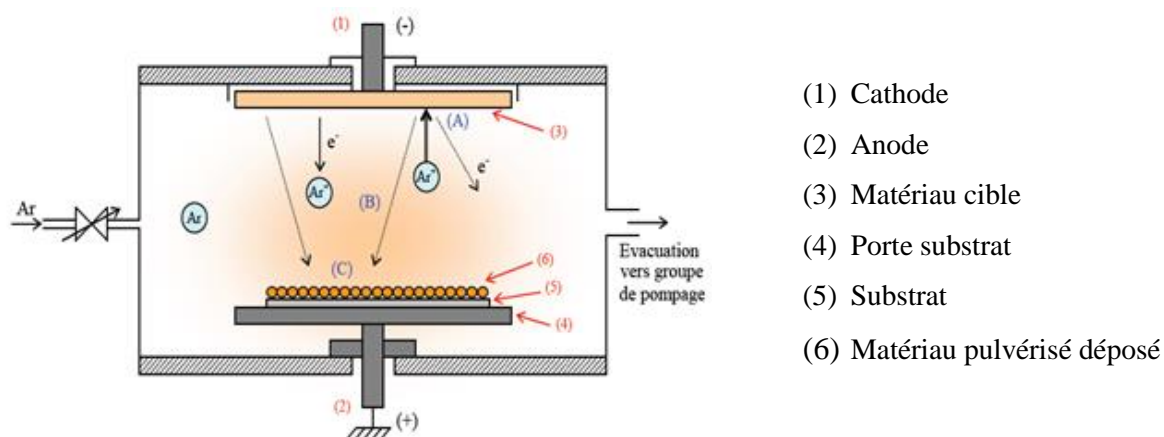


Figure 84 : Représentation schématique d'une enceinte de pulvérisation cathodique

Les principaux paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique sont la nature et la pression de gaz dans l'enceinte, la puissance appliquée à la cible, la densité de courant et l'angle d'incidence des particules de bombardement de la cible.

I.2. Mécanismes de croissance des couches minces

Des modèles de croissance des couches minces ont tout d'abord été proposés par Movchan et Demchishin [255] dans le cas du procédé d'évaporation thermique puis ces modèles ont été étendus au procédé de pulvérisation cathodique par Thorton [256].

Dans le cas de l'évaporation thermique, Movchan et Demchishin ont établi un modèle permettant de prévoir le type de croissance des couches en fonction du rapport T/T_f , T étant la température du substrat et T_f , la température de fusion du matériau déposé. Trois types de croissance peuvent alors être distingués en fonction de ce rapport (Figure 85a) :

- Zone 1 si $T/T_f < 0,3$

La croissance des couches s'effectue sous forme de colonnes de géométrie conique avec présence de porosités inter-granulaires. Le nombre réduit de colonnes, lié au faible nombre de germes et à une faible diffusion en surface, induit un état de surface rugueux.

- Zone 2 si $0,3 < T/T_f < 0,5$

L'augmentation de la température du substrat au cours du dépôt conduit à une croissance colonnaire dense et à une diminution de la rugosité de surface. Le processus de croissance est dominé par la diffusion de surface des atomes puisqu'une température de substrat plus élevée augmente la mobilité de surface.

- Zone 3 si $T/T_f > 0,5$

Pour les températures de dépôt les plus élevées, une croissance non colonnaire est prévue avec la formation d'une structure dense, constituée de grains équiaxiaux, engendrant une rugosité de surface très faible. Cette zone est caractérisée par des phénomènes de diffusion massive et de recristallisation.

A partir des travaux de Movchan et Demchishin, Thornton a développé un modèle étendu au procédé de pulvérisation cathodique qui tient compte non seulement de la température mais également de la pression du gaz dans l'enceinte (Figure 85b). Celle-ci influence la distribution des espèces qui atteignent la surface du substrat, entraînant une modification des mécanismes de croissance. Une zone de transition supplémentaire, zone T, est ainsi introduite entre les domaines 1 et 2, dans laquelle les dépôts présentent une croissance mal définie sous forme de fibres. Ce modèle, dit de zone, est généralement utilisé pour décrire les microstructures des couches minces déposées par pulvérisation cathodique.

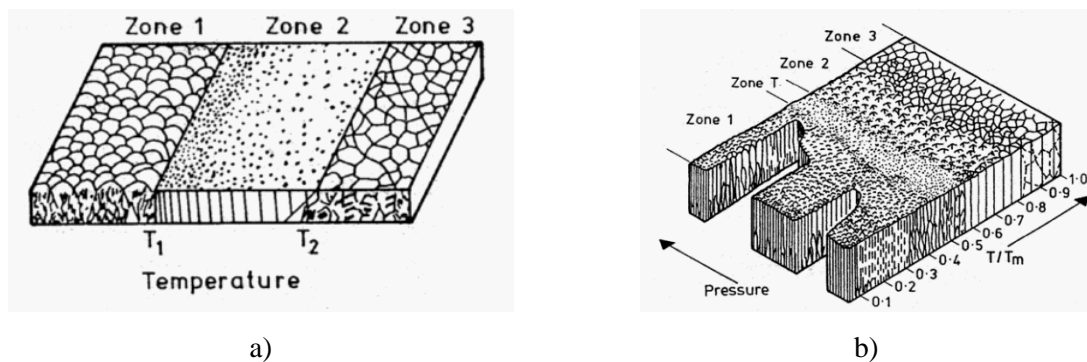


Figure 85 : Microstructure d'une couche mince d'après le modèle de a) Movchan et Demchishin et b) Thornton (d'après [256])

II. Protocole expérimental

Le dépôt des couches minces de disiliciure de chrome est réalisé par pulvérisation cathodique RF magnétron à l'aide de l'équipement multi-cibles Plassys MP4505 de la Centrale de Technologie en Micro et nanotechnologie (CTM) de l'Université de Montpellier. La distance entre le substrat et le centre de la cible est de 5 cm. Une cible CrSi_2 , de pureté 99,95% et de diamètre 3'', fournie par la société Neyco, est utilisée. Elle contient, d'après le fournisseur, des impuretés des éléments Fe (240 ppm), Cu

(170 ppm), Al (150 ppm), Ni (70 ppm), Mg (15 ppm) et Ca (13 ppm). Son analyse par diffraction des rayons X a montré qu'elle est constituée majoritairement de la phase CrSi_2 (97 % at.) avec présence minoritaire de la phase CrSi (3% at.) (Figure 86).

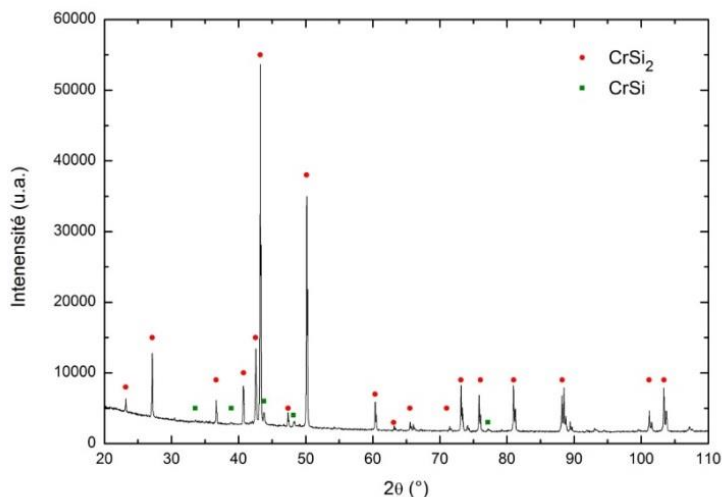


Figure 86 : Diffractogramme de rayons X de la cible utilisée pour la pulvérisation cathodique

Le plasma est créé par introduction d'un gaz d'argon de pureté 99,999% au sein de l'enceinte préalablement portée sous un vide de 2.10^{-6} mbar. Les dépôts sont réalisés sur deux types de substrats, des lames de verre et des substrats de silicium. L'influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de croissance et la microstructure des couches minces a été étudiée sur des lames de verre d'épaisseur 1 mm (Thermo Scientific Menzel). La rugosité, R_{ms} , de ces lames a été déterminée par AFM et présente une valeur de 1,0 nm. Préalablement aux dépôts, les substrats de verre ont été nettoyés dans un bain à ultrasons, immergés durant 1 mn dans l'acétone puis 1 mn dans l'éthanol, et enfin séchés sous gaz d'azote (N_2).

Dans un second temps, les couches minces ont été déposées sur des substrats de silicium. En effet, si les mesures du facteur de puissance (résistivité électrique et coefficient Seebeck) des couches minces nécessitent un substrat diélectrique, les mesures de conductivité thermique par la méthode 3ω doivent être réalisées sur un substrat de conductivité thermique dix fois plus élevée que celle de la couche mince. Le silicium, avec une conductivité thermique de l'ordre de $140 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante, permet de satisfaire à cette condition, des valeurs de conductivité thermique de 10 à $16 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ étant reportées dans la littérature pour CrSi_2 massif à température ambiante [98, 148, 162].

Des substrats de silicium de type p orientés (100), d'épaisseur 355 à 405 μm ont été utilisés (BT electronics, dopage au bore). La résistivité électrique de ces substrats a été mesurée par la technique 4 pointes alignées à l'aide d'un équipement CPS (Cascade Microtech - CTM UM), muni de pointes en

osmium C4S, et d'une source de courant Keithley SourceMeter 2400, et est de $7,9 \pm 0,8 \Omega \cdot \text{cm}$. La rugosité, R_{ms} , déterminée par AFM est de $0,5 \pm 0,1 \text{ nm}$. Pour l'étude des mécanismes de croissance des couches minces, les substrats ont été préalablement traités à l'acide fluorhydrique (HF, 10 %, 30 s) afin d'éliminer la couche d'oxyde natif. Pour les mesures des propriétés thermoélectriques (ρ et α), une sous-couche SiO_2 , d'une épaisseur de 25 à 30 nm, a été déposée par pulvérisation cathodique préalablement à la couche CrSi_2 (sans pré-traitement HF).

III. Choix des paramètres de dépôt

L'objectif de l'étude étant d'élaborer des couches minces d'une épaisseur variant de 10 à 500 nm, une étape d'optimisation des paramètres de dépôt a été nécessaire afin de déterminer les conditions expérimentales permettant d'obtenir des couches de microstructure homogène et des durées de dépôt optimales pour toute la gamme d'épaisseur.

Dans le cadre de cette étude, l'influence de la puissance du plasma et de la pression, *via* le débit de gaz plasmagène (Ar), a été étudiée, ces deux paramètres ayant une forte influence sur la microstructure des couches et la vitesse de dépôt. En effet, ces deux paramètres induisent une variation de l'angle moyen (θ_i) et de l'énergie moyenne (E_i) des particules pulvérisées incidentes (Figure 87) [257]. Ces caractéristiques sont liées au nombre de collisions que subissent les particules pulvérisées avant de se condenser sur le substrat. Un nombre de collisions élevé conduira à une augmentation de l'angle d'incidence des particules, θ_i , et à une diminution de leur énergie, E_i . L'augmentation de θ_i provoque des effets d'ombrage par les îlots en croissance alors que la diminution de E_i contribue à diminuer la mobilité des atomes adsorbés sur le substrat. Cela conduit ainsi à l'obtention de couches minces poreuses et à des vitesses de dépôt faibles. Ainsi une pression de gaz faible et une puissance de plasma élevée permettront d'augmenter l'énergie incidente des particules pulvérisées [20]. Toutefois une pression trop faible rend difficile l'obtention d'un plasma stable et une puissance de plasma trop élevée induit un endommagement de la cible lié à un échauffement excessif, d'où la nécessité d'optimiser les paramètres de dépôt.

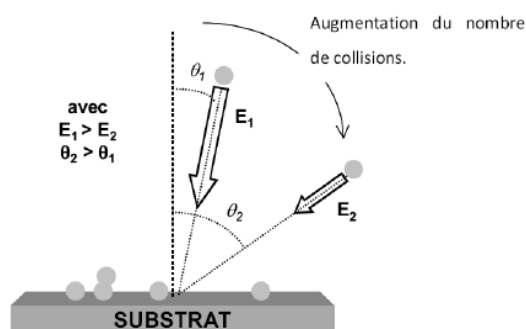


Figure 87 : Angle moyen, θ_i , et énergie moyenne, E_i , des particules incidentes [257]

L'influence des paramètres de dépôt a été étudiée sur des substrats verre pour des valeurs de débit de gaz Ar variant de 6 à 60 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute) et de puissance de plasma variant de 80 à 150 W.

L'évolution de l'épaisseur de la couche, mesurée par profilométrie, sur la longueur du substrat est reportée sur la Figure 88. Il apparaît que les couches minces présentent une épaisseur homogène sur une zone de longueur 60 mm, quels que soient la puissance de plasma, le débit d'argon et le temps de dépôt, avec un écart-type compris entre 2 et 5 nm lié à la rugosité du substrat verre et à l'incertitude de mesure notamment pour les plus faibles épaisseurs.

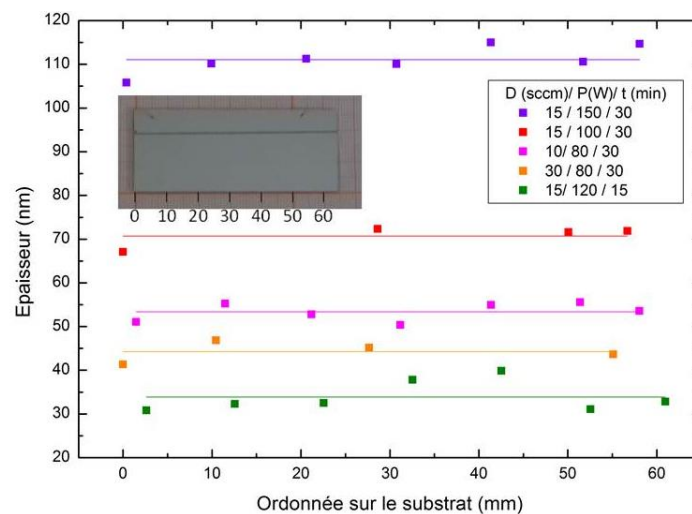


Figure 88 : Evolution de l'épaisseur des couches sur la longueur du substrat verre selon les paramètres de dépôt (D =débit d'argon, P = puissance du plasma, t = temps de dépôt).

L'influence du débit d'argon sur la vitesse de dépôt a été étudiée pour une puissance de plasma de 80 W, et un temps de dépôt de 30 min. La vitesse de dépôt reste relativement constante, avec une valeur moyenne de 1,8 nm/mn, pour un débit d'argon de 6 à 15 sccm, pour décroître au-delà avec une valeur minimale de 1,1 nm/min à 45 sccm (Figure 89a).

Quant à l'influence de la puissance du plasma, la vitesse de dépôt augmente linéairement avec la puissance du plasma, de 1,8 à 3,7 nm/mn pour des puissances de 80 et 150 W respectivement (pour un débit de gaz de 15 sccm, correspondant à une pression de 0,51 Pa) (Figure 89b).

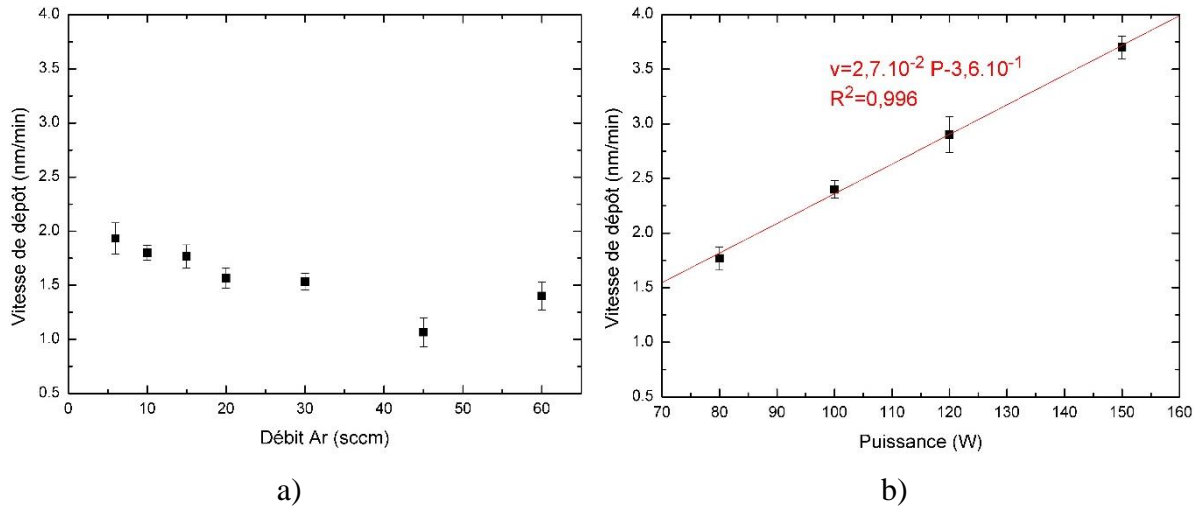


Figure 89 : Influence a) du débit d'argon pour une puissance de 80 W et b) de la puissance pour un débit d'argon de 15 sccm sur la vitesse de dépôt des couches minces

Au vu de ces résultats, les conditions de dépôt choisies ont été un débit d'argon de 15 sccm et une puissance de plasma de 120 W (2,6 W/cm²).

IV. Croissance et microstructure des couches minces CrSi₂

IV.1. Etude de la croissance des couches minces

La croissance des couches minces a été étudiée par l'élaboration de couches minces pour des temps de dépôt croissants. Cette étude a été menée sur deux types de substrat, verre ou silicium, l'épaisseur des couches variant de 35 à 480 nm sur les substrats verre et de 12 à 164 nm pour les substrats silicium.

Les observations en microscopie électronique à balayage révèlent une croissance colonnaire associée à une microstructure en surface dite de type "chou-fleur", quel que soit le substrat (Figure 90). Le substrat étant maintenu à température ambiante, ce type de croissance est en accord avec la prédiction du modèle de Thornton en zone 1. La structure colonnaire résulte alors d'une croissance avec une faible diffusion de surface.

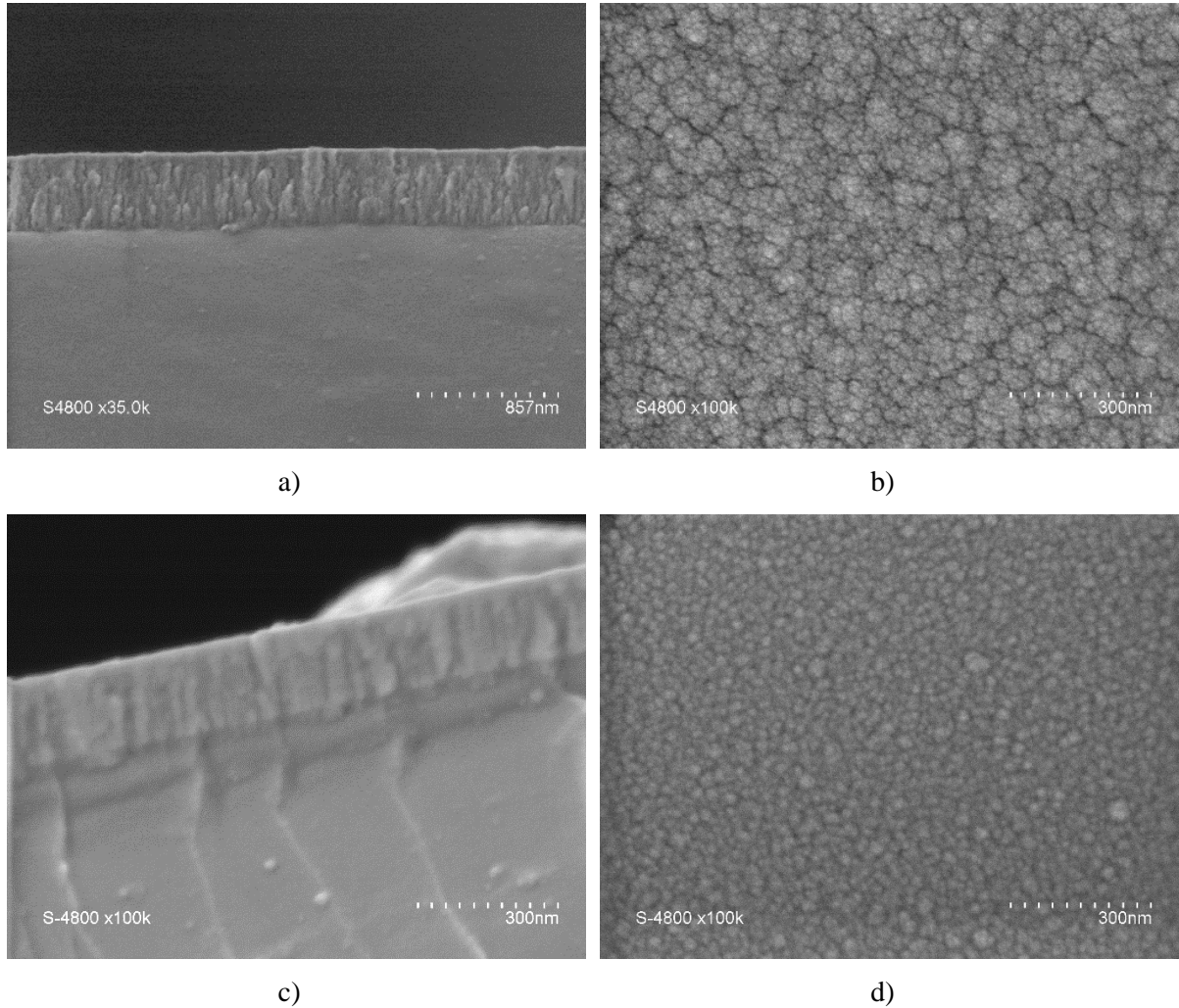
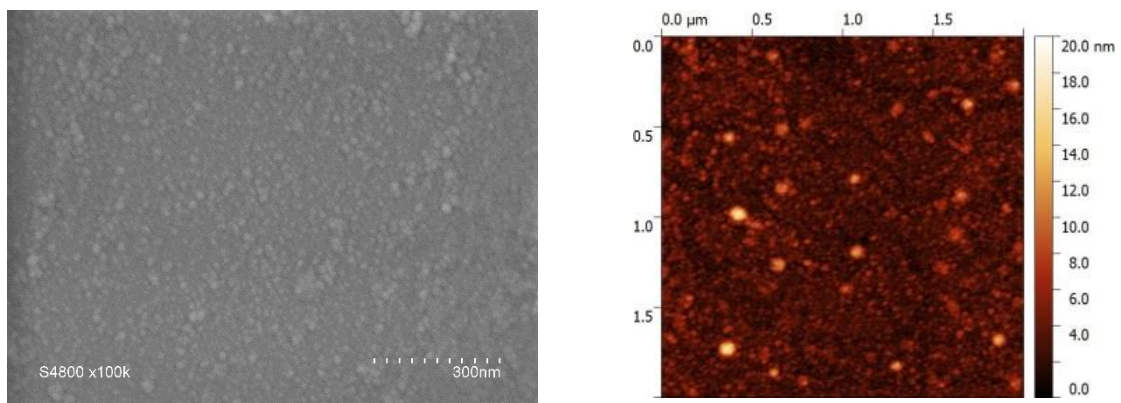


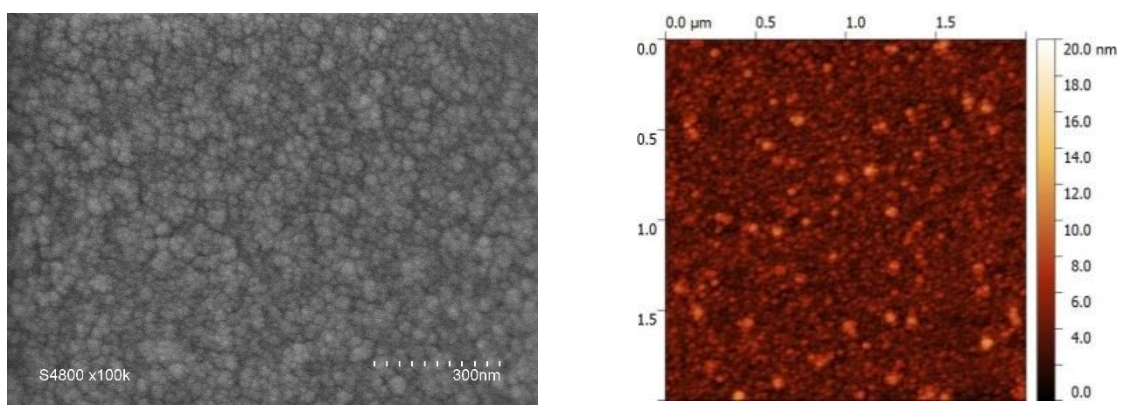
Figure 90 : Observation MEB en section et en surface de couches minces $CrSi_2$ d'épaisseur a) et b) 480 nm sur substrat verre, c) et d) 164 nm sur substrat Si/SiO_2

IV.1.1. Couches minces $CrSi_2$ sur substrat verre

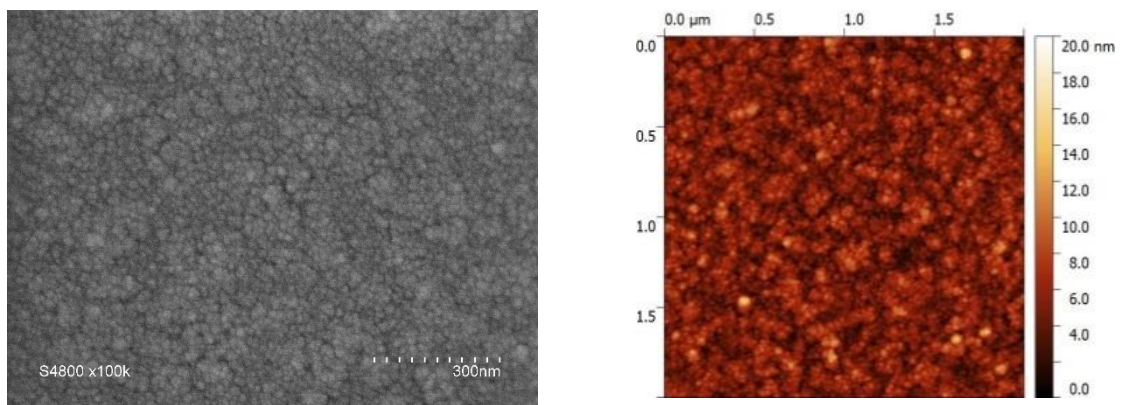
En ce qui concerne les substrats verre, l'évolution de la microstructure de la surface des couches avec l'épaisseur, est reportée sur la Figure 91. Il est observé la formation de grains d'une taille de l'ordre de 10 à 25 nm quelle que soit l'épaisseur de la couche. Au cours de la croissance colonnaire, des colonnes d'une taille de l'ordre de 40 à 70 nm se forment avec présence de porosité inter-colonnaire.



a) 44 nm



b) 86 nm



c) 163 nm

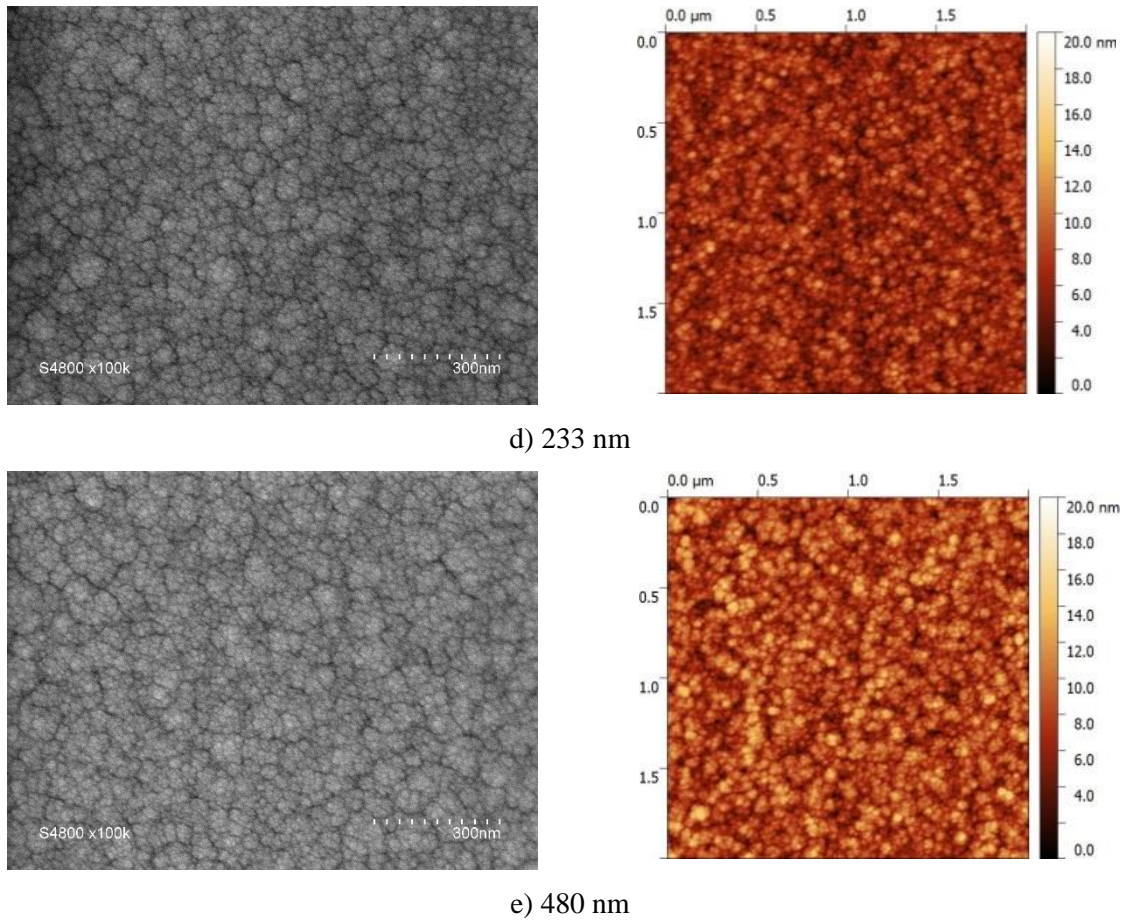


Figure 91 : Images MEB et AFM de la surface des couches minces CrSi_2 sur verre d'épaisseur a) 44 nm, b) 86 nm, c) 163 nm, d) 233 nm, e) 480 nm

Quant à la rugosité, R_{ms} , des couches, il apparaît qu'elle est sensiblement constante, de l'ordre de 1,5 nm, pour les couches d'épaisseurs 44 et 86 nm (Figure 92). Puis elle augmente légèrement jusqu'à 1,8 nm, pour les épaisseurs de 166 et 240 nm, pour atteindre 2,3 nm pour les couches d'épaisseur 480 nm.

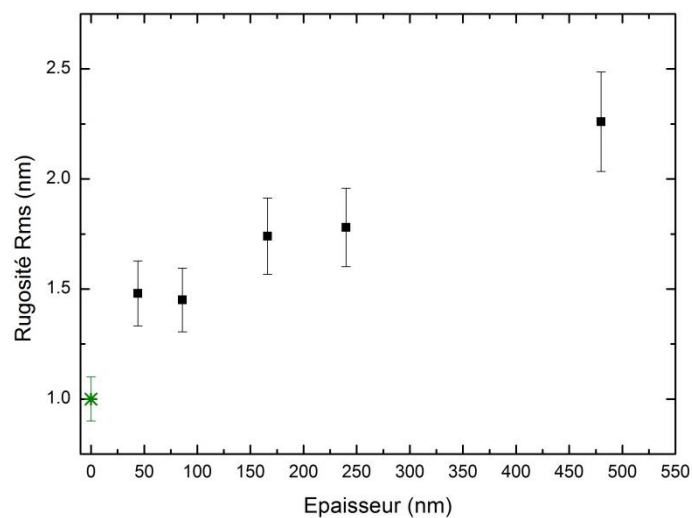


Figure 92 : Rugosité, R_{ms} , en fonction de l'épaisseur des couches minces sur substrat verre. (*: rugosité du substrat verre).

La densité spectrale de puissance (PSD) a été calculée à partir des images AFM de taille $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ sur une gamme de fréquence spatiale de $0,005$ à $0,1 \text{ nm}^{-1}$ (Figure 93a). A partir de ces courbes PSD, la longueur latérale d'autocorrélation, ξ , a été déterminée pour les couches de différente épaisseur (Figure 93b). Cette valeur ξ varie entre 37 ± 5 et $52 \pm 5 \text{ nm}$. Si elle paraît plus faible pour la couche la plus mince de 44 nm , aucune variation significative n'est observée pour les épaisseurs plus élevées. Cette longueur latérale d'autocorrélation semble caractéristique de la taille moyenne des colonnes formées lors de la croissance des couches et observées par MEB.

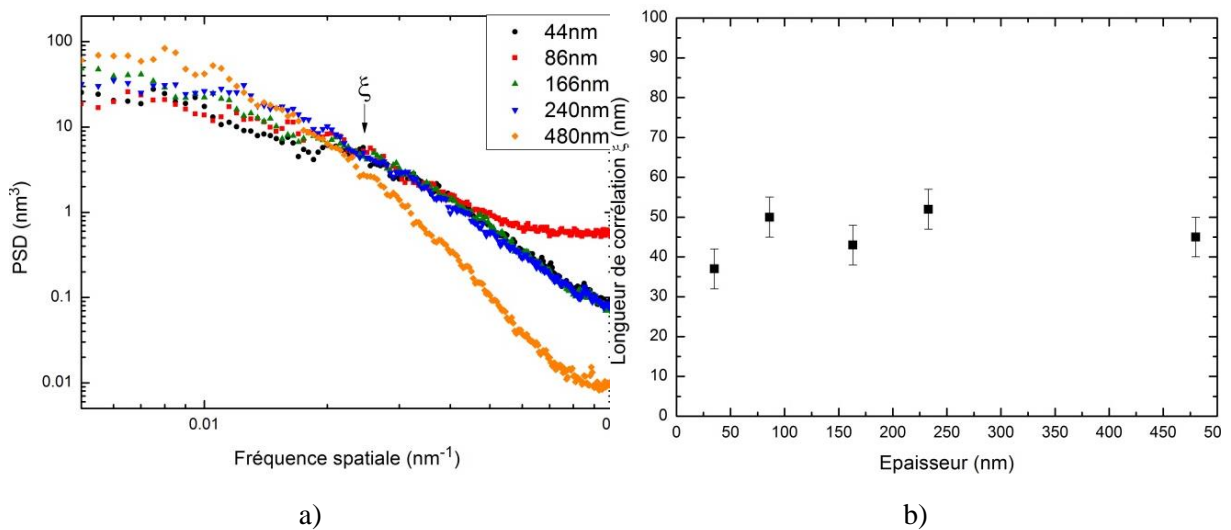


Figure 93: a) PSD des couches minces sur substrat verre et b) longueur latérale d'autocorrélation en fonction de l'épaisseur des couches minces

En ce qui concerne la structure cristalline, l'analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante montre que les couches minces après dépôt sont amorphes (Figure 94a). En effet, seule une "bosse" de diffusion est présente sur le diffractogramme pour des valeurs 2θ comprises entre 38 et 53° correspondant à la position des pics principaux de CrSi_2 cristallin. Le spectre Raman, obtenu pour une longueur d'onde de 633 nm , une puissance de $3,6 \text{ mW}$ et un temps d'acquisition de 2 min confirme la nature amorphe du matériau (Figure 94b) [154]. En effet les pics caractéristiques de CrSi_2 polycristallin, situés à 307 , 399 et 403 cm^{-1} [163], ne sont pas observés.

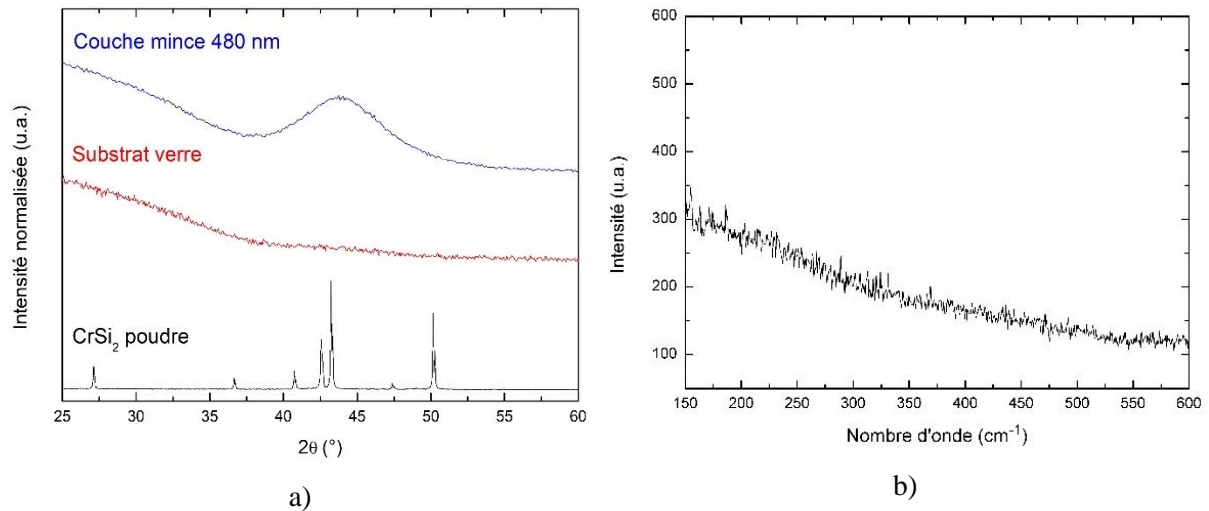


Figure 94 : a) Diffractogramme de rayons X et b) spectre Raman obtenus pour une couche mince d'épaisseur 480 nm déposée sur verre

IV.1.2. Couches minces sur substrat silicium

L'évolution avec l'épaisseur de la microstructure des couches CrSi₂ élaborées sur substrat silicium est reportée sur la Figure 95. Une taille de grains variant de 15-20 nm à 20-30 nm est observée lorsque l'épaisseur augmente de 12 à 164 nm. Une croissance colonnaire plus dense que celle sur substrat verre est observée, ce qui met en évidence l'influence du substrat sur la microstructure des couches obtenues.

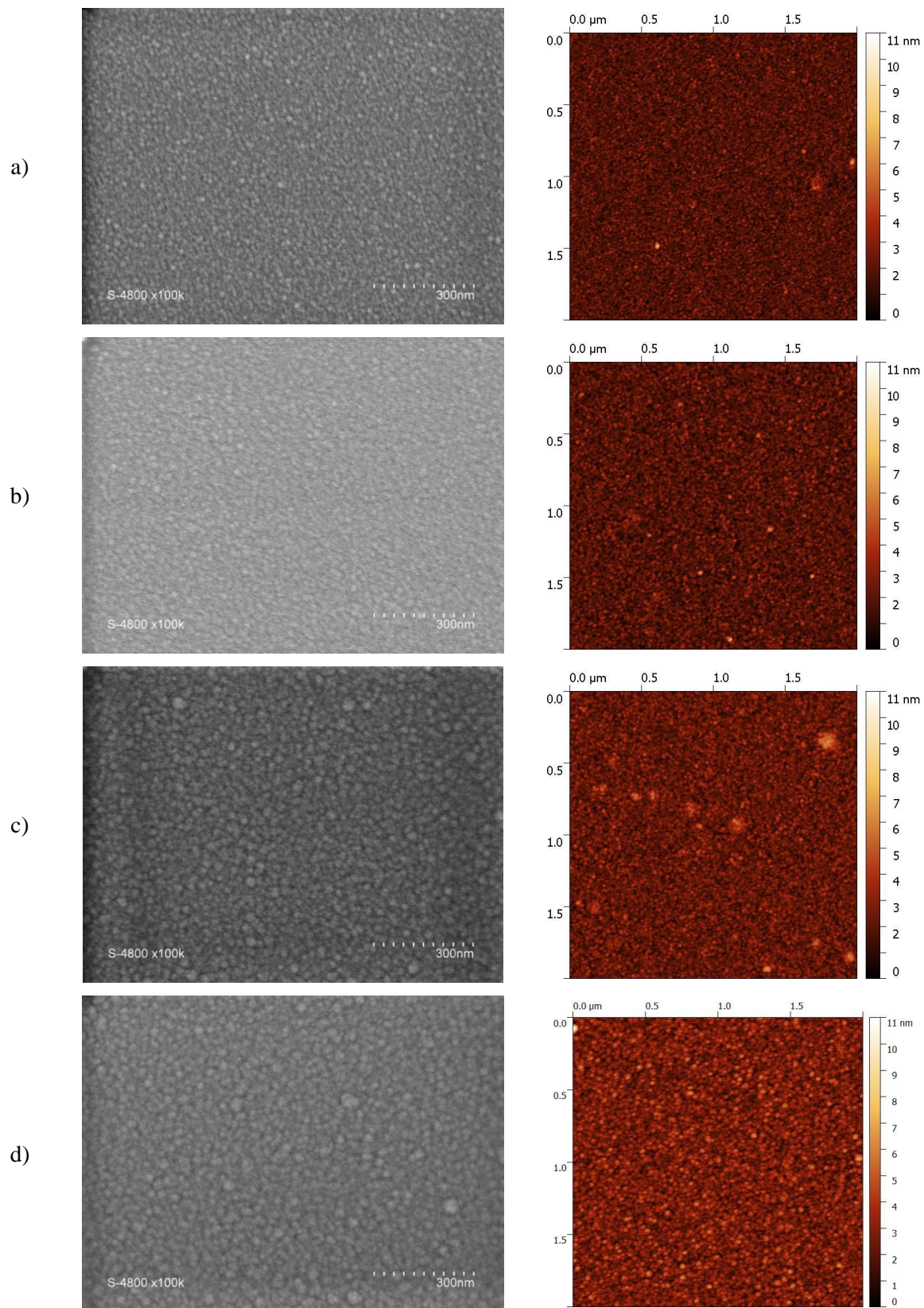


Figure 95 : Images MEB et AFM de la surface de couches minces CrSi_2 sur substrat Si/SiO_2 (25 nm) d'épaisseur a) 12 nm, b) 45 nm, c) 84 nm, d) 164 nm

Cette évolution est associée à une rugosité plus faible que celle observée pour les couches déposées sur substrat verre avec des valeurs de rugosité de 0,5 et 0,8 nm pour des couches de 12 et 164 nm d'épaisseur, respectivement (Figure 96).

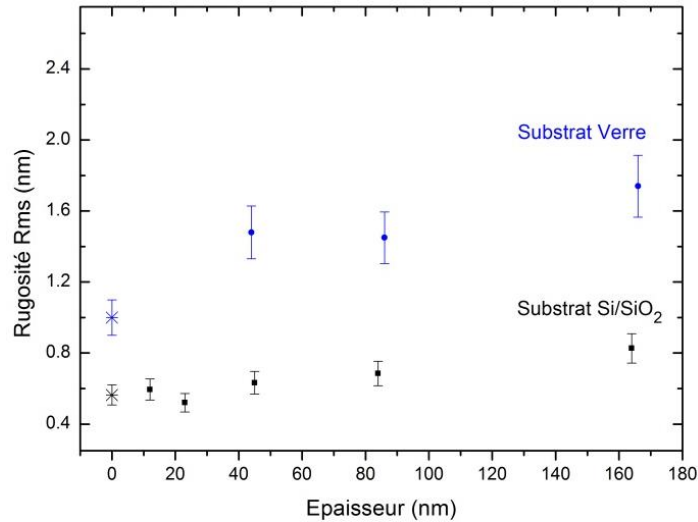


Figure 96 : Rugosité en fonction de l'épaisseur des couches minces sur substrat Si/SiO₂ et substrat verre (* : rugosité des substrats Si/SiO₂ (0,6 nm) et sur verre (1,0 nm))

Les courbes PSD indiquent que la longueur latérale d'autocorrélation, ξ , est sensiblement constante quelle que soit l'épaisseur des couches minces, et varie entre 15 et 20 nm (Figure 97). Cette longueur d'autocorrélation peut être associée à la taille des colonnes de croissance des couches, qui est plus faible que dans le cas couches déposées sur substrat verre. Il est à noter que le plateau observé à basse fréquence est observé pour une valeur plus faible, d'environ un ordre de grandeur, par rapport aux couches minces sur substrat verre. Ce plateau étant lié à la rugosité maximale mesurée [258], les résultats sont en bon accord avec les valeurs de rugosité maximale obtenues, de l'ordre de 11 nm sur substrat Si/SiO₂, et de l'ordre de 20 nm sur substrat verre, quelle que soit l'épaisseur des couches minces.

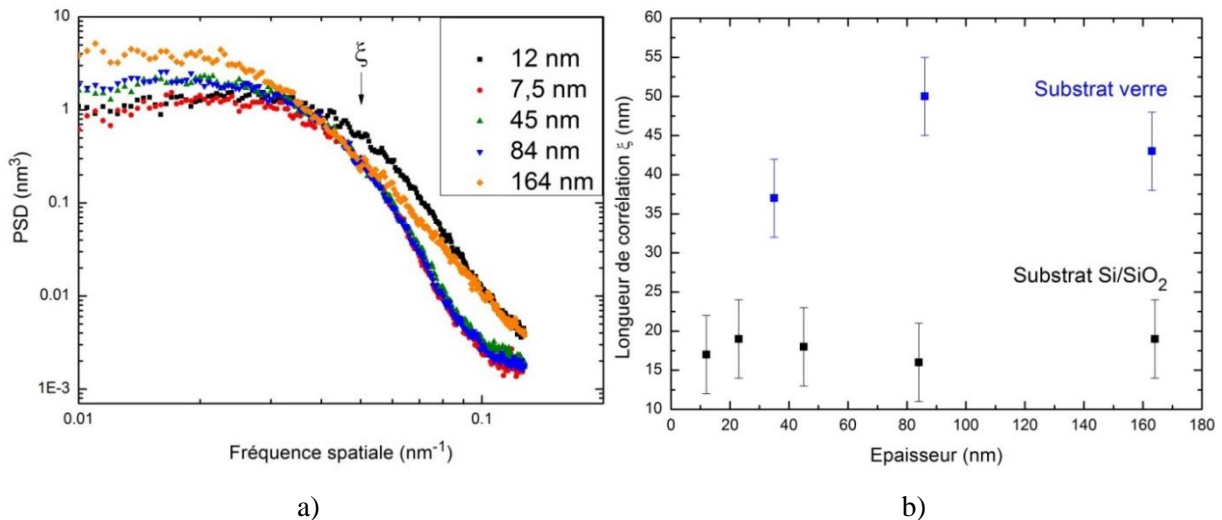


Figure 97 : a) Courbes PSD et b) longueur latérale d'autocorrélation en fonction de l'épaisseur des couches minces déposées sur substrat Si/SiO₂ et substrat verre

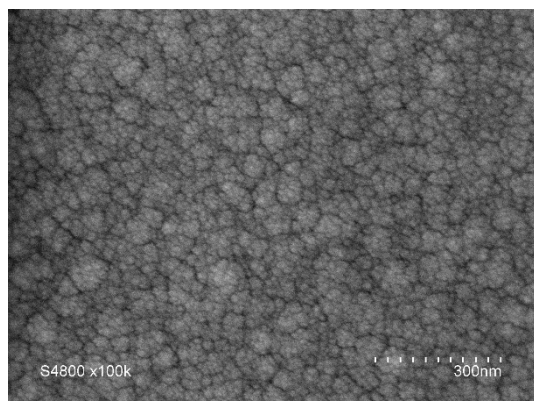
IV.1.3. Influence du substrat sur la microstructure des couches minces

L'influence du substrat sur la microstructure des couches minces a été étudiée en considérant les valeurs de rugosité, R_{ms} , et de longueur latérale d'autocorrélation, ξ , en relation avec les observations en microscopie électronique à balayage.

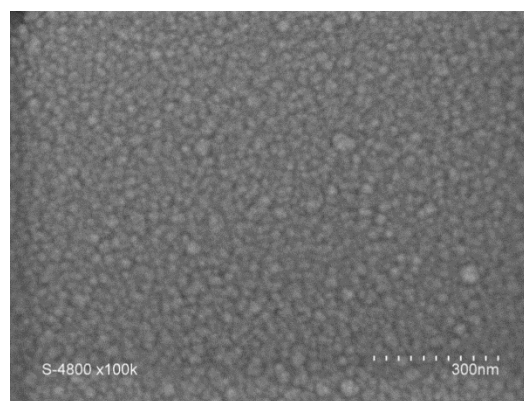
Il apparaît que la rugosité et la longueur latérale d'autocorrélation sont plus faibles pour les couches minces déposées sur substrat Si/SiO₂ que celles déposées sur substrat verre (Tableau 14). Ceci est en bon accord avec les observations de la surface des couches minces. En effet, les couches minces élaborées sur substrat Si/SiO₂ présentent une microstructure plus homogène et plus dense avec une structure de type "chou-fleur" beaucoup moins marquée (Figure 98). Cette microstructure plus homogène peut être liée à la rugosité plus faible du substrat Si/SiO₂ ($R_{ms} = 0,6$ nm) par rapport à celle du substrat verre ($R_{ms} = 1$ nm), modifiant le processus de germination/croissance.

Tableau 14 : Rugosité, R_{ms} , et longueur latérale d'autocorrélation, ξ , de couches minces élaborées sur substrat verre et substrat Si/SiO₂

Substrat verre			Substrat Si/SiO ₂		
Epaisseur (nm)	R_{ms} (nm)	ξ (nm)	Epaisseur (nm)	R_{ms} (nm)	ξ (nm)
			12	0,6	17
			23	0,5	19
35	1,5	37	45	0,6	18
87	1,5	50	84	0,7	16
163	1,7	43	164	0,8	16
233	1,9	52			
480	2,3	45			



Substrat verre - 163 nm



Substrat Si/SiO₂ - 164 nm

Figure 98 : Surface de couches minces élaborées sur substrat verre et substrat Si/SiO₂

IV.2. Etude de la composition chimique des couches minces

La composition chimique des couches minces déposées sur substrat Si/SiO₂ a été étudiée par XPS.

IV.2.1. Identification des liaisons chimiques

La nature des liaisons chimiques a été déterminée par analyse XPS de la couche d'épaisseur 164 nm dont les spectres des raies Cr 2p, Si 2p et O 1s sont reportés sur la Figure 99.

Les raies du chrome et du silicium présentent différentes contributions dont les énergies de liaison ont été déterminées par déconvolution des pics. La raie Cr 2p d'énergie de liaison 574,2 eV et la raie Si 2p d'énergie de liaison 99,5 eV (notées A) peuvent être attribuées à la phase CrSi₂ selon la littérature [153, 239, 241, 250, 251, 259].

Pour ce qui concerne la raie Cr 2p, des valeurs d'énergie de liaison de 574,3 eV [251], 573,8 eV [153] 573,9 eV [259] et 574,2 eV [241] ont été obtenues pour des couches minces de disiliciure de chrome. Tam *et al* [239] ont étudié différents siliciures de métaux de transition par XPS et ont montré qu'un déplacement chimique (variation d'énergie de liaison par rapport à celle du métal pur) se produit lors de la formation du siliciure. Dans le cas du disiliciure de chrome, les auteurs ont mesuré un décalage de la raie de -0,1 eV par rapport à celle du chrome, avec une énergie de 574,3 eV pour le chrome métallique. Il est à noter que ce décalage en énergie se révèle être très faible et à la limite de la résolution de la technique XPS. Ce faible décalage est dû à la compensation des effets d'états initiaux et finaux [239]. Quant à la raie Si 2p, la valeur d'énergie de liaison de 99,5 eV est en bon accord avec les travaux de Tam *et al.* [241] qui obtiennent une valeur de 99,6 eV avec un décalage de + 0,3 eV par rapport au silicium.

Pour ce qui concerne les raies Cr 2p_{3/2} (notées B et C) et les raies Si 2p_{3/2} et Si 2p_{1/2} (notées D et E), les énergies de liaison sont de 575,0 et 577,2 eV (pour Cr 2p_{3/2}), 100,1 et 102,8 eV (pour Si 2p_{3/2}), 101,5 et 103,3 eV (pour Si 2p_{1/2}). Ces énergies de liaison correspondent aux phases oxydes. Selon la littérature, les énergies de liaison dans SiO₂ sont de 103,9 eV pour Si 2p_{3/2} et 533,0 eV pour O 1s [260]. La présence d'un multiplet dans Cr₂O₃ entre 575,7 eV et 578,9 induit un pic large autour de 576 eV avec une contribution de O 1s à 530,1 eV [261]. L'hydroxyde de chrome (III) présente un pic Cr 2p_{3/2} à 577,3 eV et O 1s à 531,7 eV [261]. L'ensemble de ces données permet de supposer la présence d'hydroxyde de chrome à la surface (pic à 577,2 eV noté C) et l'absence des phases oxydes SiO₂ et Cr₂O₃. Ainsi la couche d'extrême surface pourrait être constituée d'un mélange d'oxydes Cr-Si-O avec des structures transitoires entre celle de CrSi₂ et celles des oxydes Cr₂O₃ et SiO₂. La forte électropositivité du chrome expliquerait un décalage vers les faibles énergies du pic d'oxyde, noté D, par rapport à SiO₂. La largeur

importante du pic de Cr, noté *B*, marque également la variété de structures d'oxyde dans cet état transitoire.

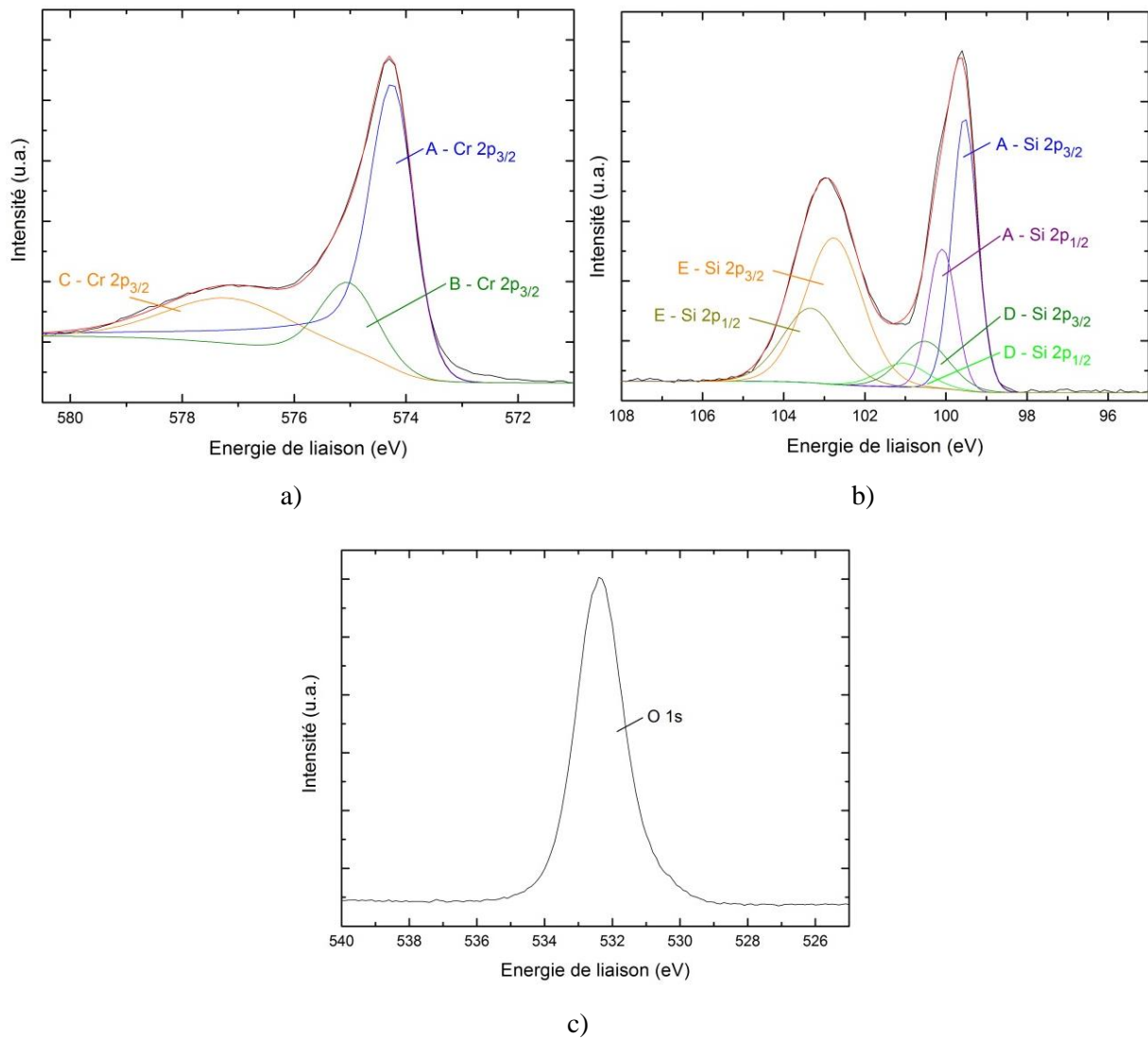


Figure 99 : Spectres XPS d'une couche mince de 164 nm sur Si/SiO₂ a) Cr 2p, b) Si 2p, c) O 1s.
(– spectre expérimental et - - spectre simulé par déconvolution)

Tableau 15 : Energies de liaison déterminées pour les couches minces d'épaisseur 164 nm sur substrat Si/SiO₂

	Energie de liaison (eV)				
	A	B	C	D	E
Cr 2p_{3/2}	574,2	575,0	577,2		
Si 2p_{3/2}	99,5			100,5	102,8
Si 2p_{1/2}	100,1			101,1	103,3
O 1s	532,3				

L'étude de couches de plus faible épaisseur, 23 et 84 nm, montre des résultats similaires comme reporté sur la Figure 100. Toutefois, il est à noter une augmentation de l'intensité relative du signal lié à la phase oxyde lorsque l'épaisseur des couches diminue (Cr 2p : 575,0 et 577,2 eV, Si 2p : 100,5, 102,7, 101,5 et 103,4 eV). Ceci pourrait s'expliquer par l'adsorption de l'oxygène résiduel au sein de l'enceinte de pulvérisation lors des premiers stades de dépôt.

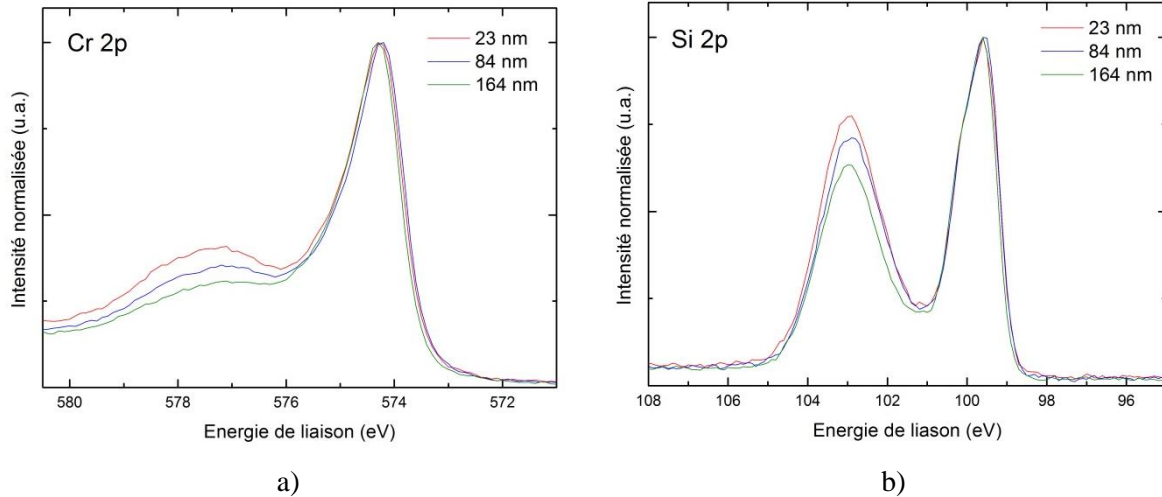


Figure 100 : Spectres XPS a) Cr 2p et b) Si 2p de couches minces sur Si/SiO₂ d'épaisseur 23, 84 et 164 nm

IV.2.2. Composition chimique des couches après abrasion ionique

Afin d'étudier la composition chimique dans l'épaisseur de la couche, des analyses XPS ont été effectuées après abrasion ionique (ions Ar⁺).

La couche d'épaisseur 23 nm, déposée sur substrat Si/SiO₂, a été abrasée pour des durées de 1 à 51 min. L'évolution des spectres XPS avec la durée d'abrasion met en évidence une diminution progressive de l'intensité relative des pics Cr 2p (C) et Si 2p (E) liés à la phase oxyde (Figure 101). Il est à noter que l'évolution de la phase oxyde ne peut être observée pour les pics de plus faible énergie de liaison, B et D, en raison de leur superposition avec les pics correspondant à la phase de disiliciure de chrome (pics A).

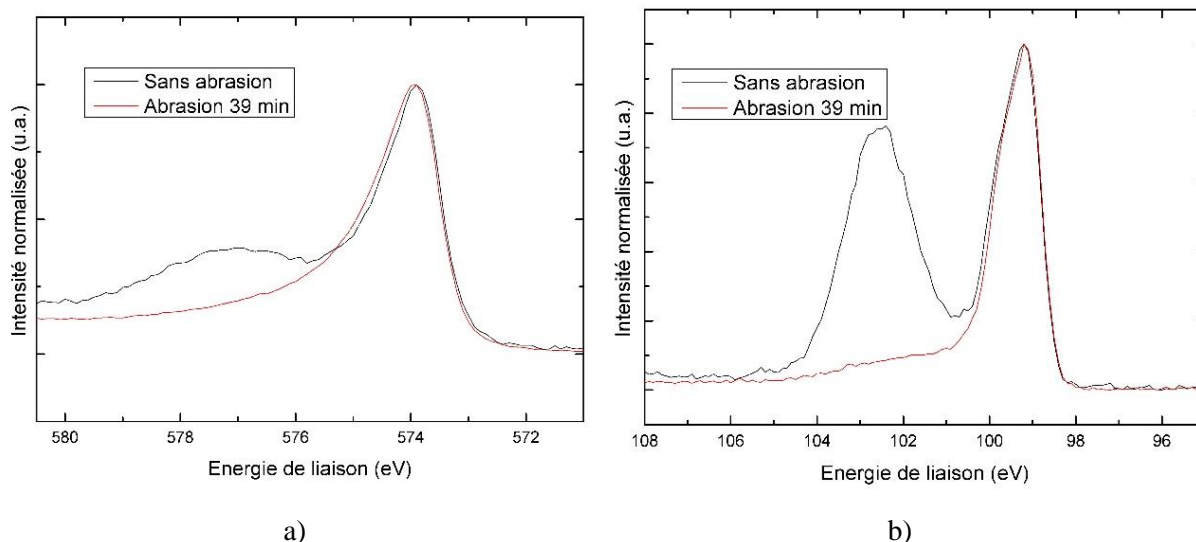


Figure 101 : Spectres XPS a) Cr 2p et b) Si 2p de la couche mince de 23 nm sur Si/SiO₂ avant et après abrasion

L'évolution de la composition chimique de la couche avec le temps d'abrasion est reportée sur la Figure 102. Cette évolution met en évidence la présence d'une couche d'oxyde en surface associée à l'oxydation spontanée de CrSi₂ à l'air ambiant [152, 262]. Après une durée d'abrasion de l'ordre de 20 min, la couche d'oxyde de surface est éliminée et la couche est alors constituée de la phase CrSi₂ avec un rapport de pourcentages atomiques Si/Cr de l'ordre de 2. Ces résultats ont été confirmés par les observations en microscopie électronique en transmission (Paragraphe V).

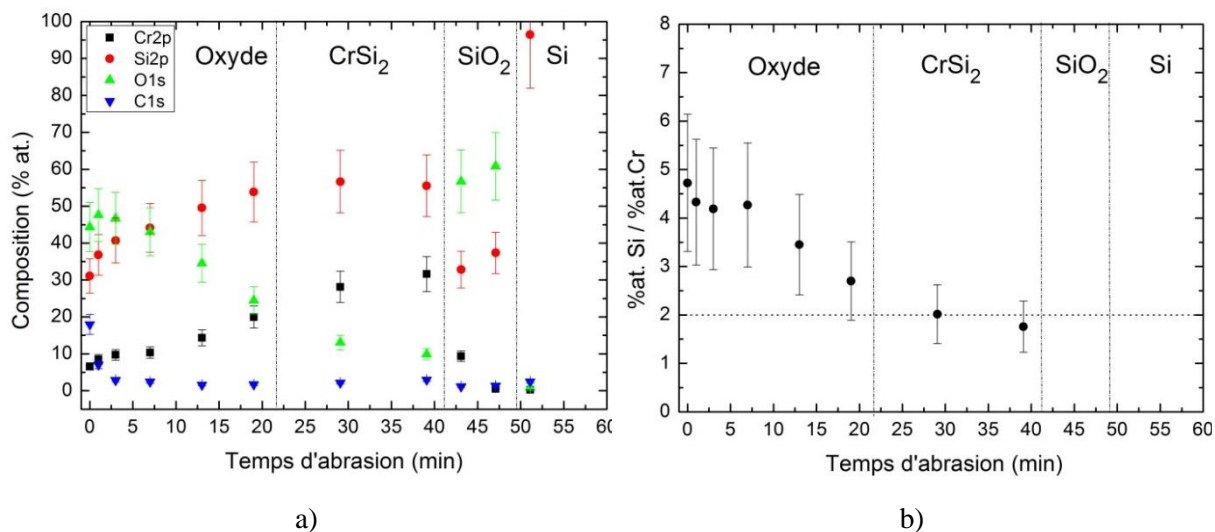


Figure 102 : Evolution a) de la composition et b) du rapport atomique Si/Cr de la couche mince de 23 nm sur Si/SiO₂ en fonction du temps d'abrasion

Après une durée d'abrasion de l'ordre de 40 s, la couche CrSi₂ est totalement érodée avec apparition de la sous-couche SiO₂ puis du substrat Si. Il est à noter la plus faible vitesse d'érosion de la phase oxyde de surface par rapport à celle du disiliciure de chrome. En ce qui concerne l'oxygène, le

profil de concentration dans l'épaisseur de la couche montre que la concentration varie de 13% at. depuis la surface à 8% at. au cœur de la couche. Cette présence peut être liée à l'oxygène résiduel présent au sein de la cible et dans l'enceinte de pulvérisation. Enfin il est à noter la présence de carbone de contamination uniquement en extrême surface de la couche.

V. Evolution de la microstructure des couches CrSi₂ avec la température

L'objectif étant d'utiliser le disiliciure de chrome pour des applications en thermoélectricité dans une gamme de température de 400 à 600°C, l'évolution de la structure cristalline et la microstructure des couches CrSi₂ avec la température a été étudiée en associant des analyses en spectroscopie Raman et diffraction des rayons X à des observations en microscopie électronique en transmission et analyses XPS.

V.1. Etude de l'évolution de la structure cristalline avec la température

L'étude en spectroscopie Raman a été effectuée pour une couche CrSi₂ d'épaisseur 480 nm déposée sur un substrat verre. L'évolution de la microstructure a été étudiée de la température ambiante à 600°C sous flux d'argon. L'acquisition des spectres obtenus pour un faisceau laser HeNe ($\lambda \approx 633$ nm) est réalisée en 20 min à chaque température avec une puissance de laser de 705 μ W.

L'évolution des spectres avec la température, lors de la montée en température et du refroidissement, est reportée sur la Figure 103. Il est à noter que le rayonnement à 600°C est trop important pour permettre l'acquisition du spectre.

Si on considère la montée en température (Figure 103a), le spectre Raman de la couche mince à 25°C ne présente aucun pic, les raies observés à 227, 264, 267 et 325 cm^{-1} étant dus à la fenêtre en quartz du four. Ceci est lié à la nature amorphe des couches minces comme précédemment observé.

A partir de 400 °C, il apparaît un pic large entre 250 et 300 cm^{-1} . Ce pic peut être attribué à la cristallisation de la phase CrSi₂. En effet, dans la littérature, la cristallisation de couches minces de disiliciure de chrome élaborées par pulvérisation cathodique sur substrat Si/SiO₂ ou verre est observée après recuit à des températures variant de 200 à 500 °C selon les auteurs [152, 156, 157, 236]. Dong *et al.* [238] ont ainsi observé la formation de nanocristallites de Cr(Al,Si)₂ dans une matrice amorphe riche en Si entre 355 et 385°C. Burkov *et al.* [236] et Novikov *et al.* [157] ont observé la formation de ces nanocristallites à partir d'environ 350°C, stables jusqu'à 730°C avec une taille de 10 à 20 nm. Il est à noter que les pics Raman observés entre 250 et 300 cm^{-1} et entre 380 et 420 cm^{-1} ont été prédits par les calculs *ab initio* de Hermet *et al.* [163] et sont caractéristiques de la phase CrSi₂

Lorsque la température augmente, l'intensité du pic caractéristique de la phase CrSi_2 devient de plus en plus élevée, le processus de cristallisation du matériau étant thermiquement activé. Lors du refroidissement, la microstructure ne semble pas évoluer.

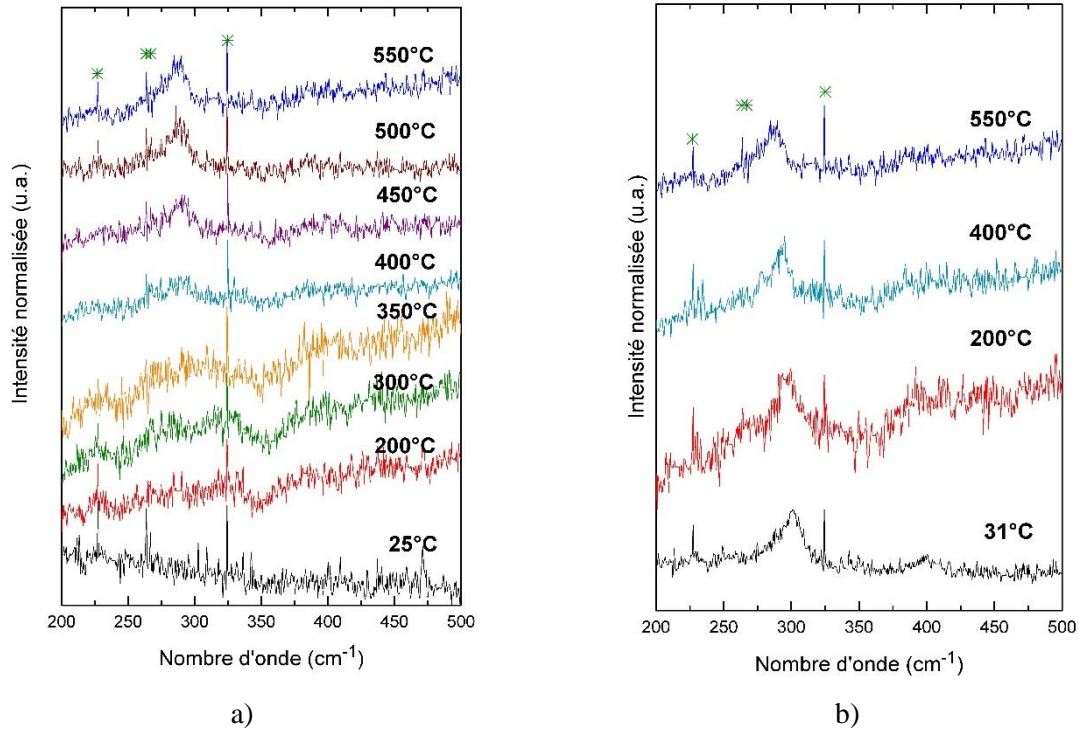


Figure 103 : Spectres Raman en température d'une couche mince de CrSi_2 de 480 nm sur $\text{Si}(100)$ a) montée en température et b) refroidissement
 (*: pics liés à la fenêtre en quartz du four ; spectres normalisés par rapport au pic du quartz à 324 cm^{-1})

Afin de confirmer la cristallisation du matériau en température, des analyses DRX en incidence rasante ont été effectuées sur une couche mince d'épaisseur 480 nm sur substrat verre avant et après recuit de 1 h à 450°C sous vide secondaire dynamique (10^{-4} mbar). Les pics de diffraction caractéristiques de la phase CrSi_2 apparaissent après recuit confirmant la cristallisation du matériau. La largeur importante de ces pics est due à une faible taille de grains. L'affinement structural à partir de la fonction instrumentale du diffractomètre révèle en effet une taille de cristallites de 5 nm. Par ailleurs, il est à noter la présence de deux pics de diffraction à 37° et 47° qui n'ont pas pu être identifiés.

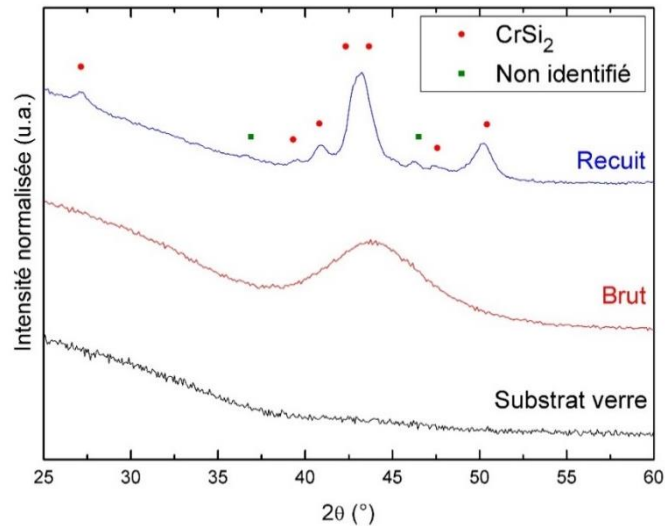


Figure 104 : Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante d'une couche mince CrSi_2 déposée sur verre, d'épaisseur 480 nm, avant et après recuit de 1 h à 450°C sous vide secondaire

V.2. Etude de l'évolution de la microstructure avec la température

V.2.1. Observations en microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique

L'évolution de la microstructure avec la température a tout d'abord été étudiée par observations MEB et AFM. Les couches minces déposées sur substrat Si/SiO₂, d'une épaisseur de 12 à 164 nm, ont été soumises à un recuit de 1 h à 450°C sous vide secondaire dynamique (10⁻⁴ mbar).

Les observations de la surface des couches CrSi_2 , d'épaisseur variant de 12 à 164 nm démontrent une taille de grains qui ne varie pas de façon significative et ne mettent pas en évidence d'évolution de la microstructure (Figure 105).

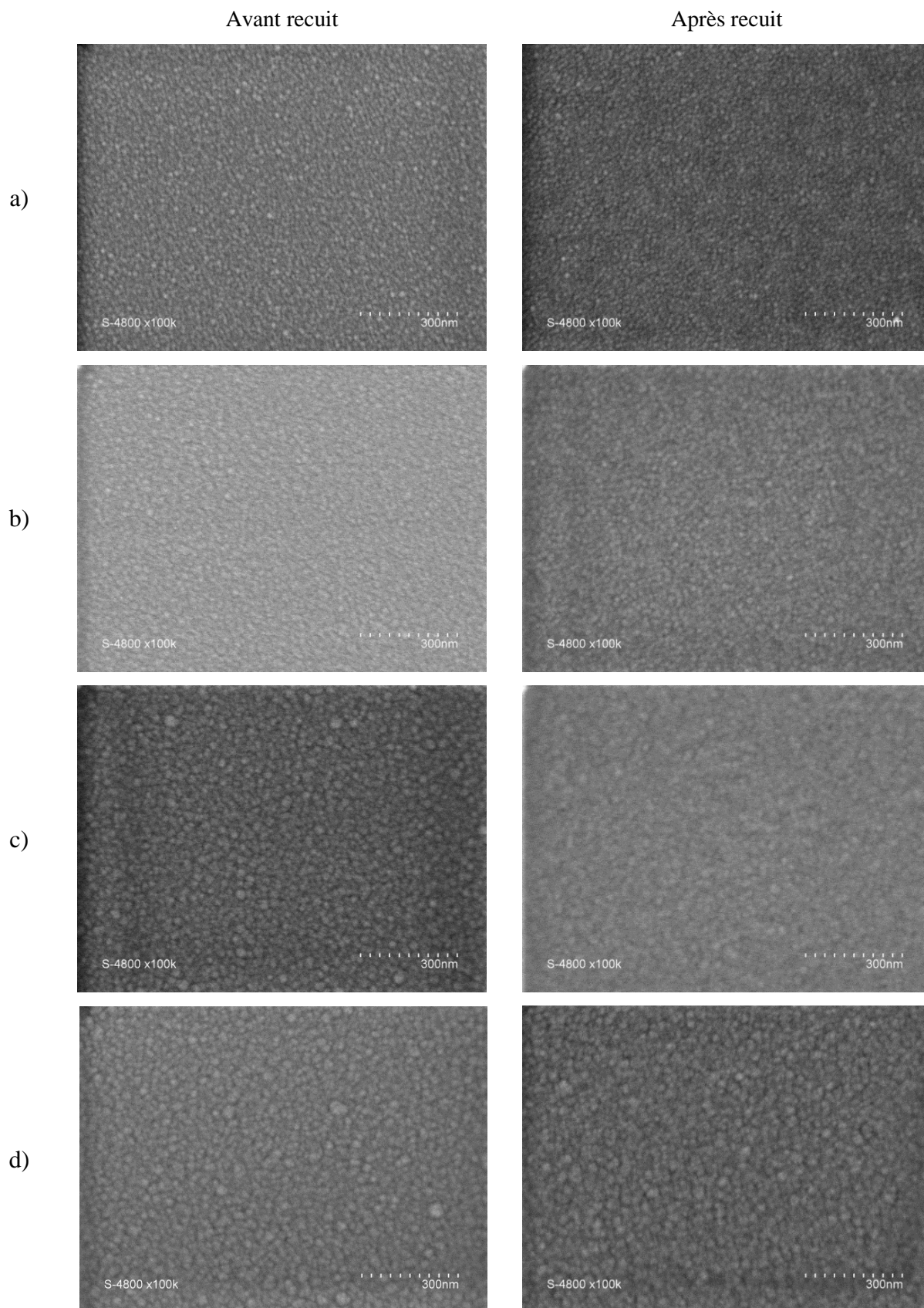


Figure 105 : Surface des couches minces CrSi_2 sur substrats Si/SiO_2 d'épaisseur a) 23 nm, b) 45 nm, c) 84 nm, d) 164 nm avant et après recuit de 1h à 450°C sous vide secondaire dynamique

Les valeurs de rugosité des couches, R_{ms} , avant et après recuit sont reportées dans le Tableau 16. Il apparaît que la rugosité semble légèrement augmenter après recuit mais reste cependant faible et inférieure à 1,3 nm. Ceci est associé à une augmentation de la longueur latérale d'autocorrélation ce qui suggère une augmentation de la taille des grains au cours du recuit.

Tableau 16 : Rugosité, R_{ms} , et longueur latérale d'autocorrélation, ξ , pour les couches minces déposées sur Si/SiO₂ avant et après recuit.

Épaisseur (nm)	Avant recuit		Après recuit	
	R_{ms} (nm)	ξ (nm \pm 5 nm)	R_{ms} (nm)	ξ (nm \pm 5 nm)
12	0,6	17	0,8	17
23	0,5	19	0,9	31
45	0,6	18	0,8	27
84	0,7	16	1,3	29
164	0,8	16	1,1	32

V.2.2. Etude en microscopie électronique en transmission

L'évolution de la microstructure des couches CrSi₂ en température a été étudiée par observation en microscopie électronique en transmission.

Les observations ont été effectuées pour une couche mince déposée sur substrat Si (100), de 40 nm d'épaisseur, avant et après recuit de 1h à 450°C sous vide secondaire dynamique (10⁻⁴ mbar). Les images obtenues et les clichés de diffraction électronique associés sont reportés sur la Figure 106.

Avant recuit, la couche mince présente une structure colonnaire, comme décrit précédemment, avec une épaisseur homogène (Figure 106a). Le cliché de diffraction électronique met en évidence la présence de tâches de diffraction et d'un anneau diffus (Figure 106b). Les tâches de diffraction sont caractéristiques du silicium monocristallin en axe de zone (01 $\bar{1}$), soit à 90° du plan (100) du silicium, et sont donc liées au substrat Si (100). L'anneau diffus correspond à une distance inter-réticulaire de 1,82 – 2,35 Å. Ceci confirme la présence de la phase CrSi₂ de nature amorphe, en accord avec la "bosse" de diffusion observée en DRX pour les distances inter-réticulaires de 1,80 à 2,37 Å (Figure 104).

Après recuit sous vide de 1 h à 450°C, les couches minces conservent leur structure colonnaire (figure 106c). Le cliché de diffraction met en évidence que le recuit a conduit à la cristallisation du matériau par la présence de tâches de diffraction correspondant à la phase CrSi₂. Cependant les tâches de diffraction sont peu intenses et mal définies ce qui démontre que le matériau a cristallisé sous forme nanocristalline. La présence de lignes d'interférences sur les images haute résolution confirment la

cristallisation du matériau et la formation de cristallites de 3 à 10 nm environ au cours du recuit (Figure 106c).

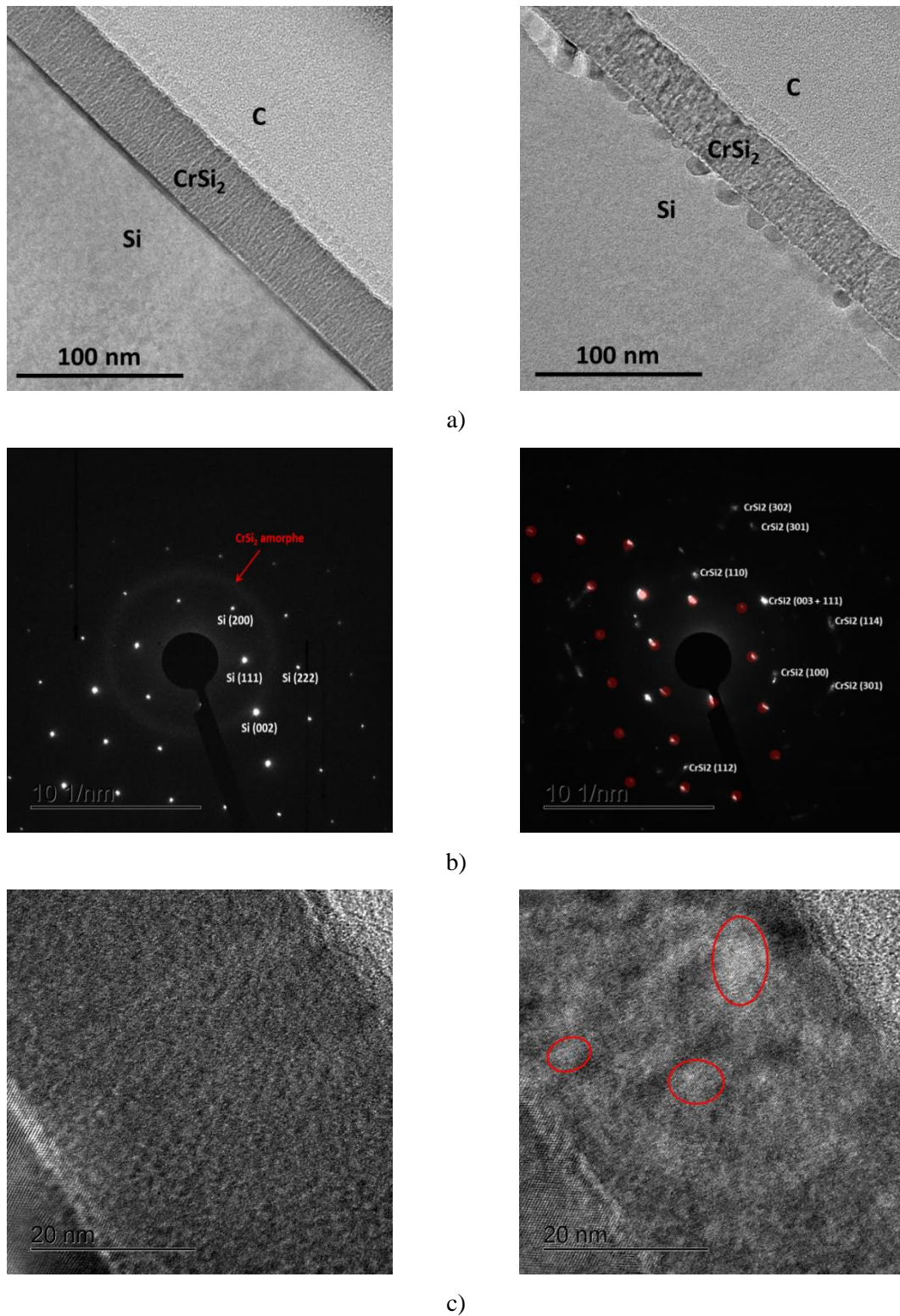


Figure 106 : a) Observation d'une couche mince de 40 nm sur substrat Si (100) avant (gauche) et après (droite) recuit de 1 h à 450 °C sous vide secondaire a) images MET b) clichés de diffraction c) images haute résolution. (exemple de zones cristallisées notées en rouge)

Des profils de concentration EDS ont également été effectués depuis le substrat jusqu'à la surface de ces couches minces. Les profils de concentration obtenus sont reportés sur la Figure 107 pour le matériau non recuit et recuit durant 1h à 450°C sous vide secondaire.

En ce qui concerne les couches minces brutes de dépôt, le profil de concentration du chrome permet d'identifier la couche CrSi_2 d'épaisseur 40 nm (Figure 107a). Quant au profil du silicium, il est à noter que la concentration diminue progressivement depuis le substrat silicium jusqu'au cœur de la couche mince. Un rapport Si (% at.) / Cr (% at.) d'une valeur de 2 n'est obtenu qu'à une distance de l'ordre de 30 nm de la surface du substrat, ce qui est lié à la contribution du substrat dans la concentration mesurée (Figure 107c). Il est à noter la présence d'oxygène au sein de la couche, avec une concentration de l'ordre de 10 % at. Comme précédemment décrit, cette présence peut être attribuée à l'oxygène résiduel présent au sein de la cible et de l'enceinte de pulvérisation. La présence de l'oxyde formé en surface de la couche peut également être observée avec une épaisseur de l'ordre de 5 nm.

Après recuit de 1h à 450°C, les profils de concentration montrent une évolution du rapport Si (% at.) / Cr (% at.) similaire à celle du matériau brut (Figure 107b). Cependant il est à noter la diffusion du chrome à l'interface Si/ CrSi_2 sur une distance de l'ordre de 10 nm en accord avec les observations précédentes (Figure 106b). De même, il apparaît une diminution de la concentration d'oxygène au sein de la couche de l'ordre de 10 % at. pour le matériau brut à environ 5 % at. pour le matériau recuit, ce qui suggère la diffusion de l'oxygène au cours du traitement thermique. Il serait intéressant d'étudier le rôle d'une sous-couche de silice sur la diffusion du chrome et de l'oxygène.

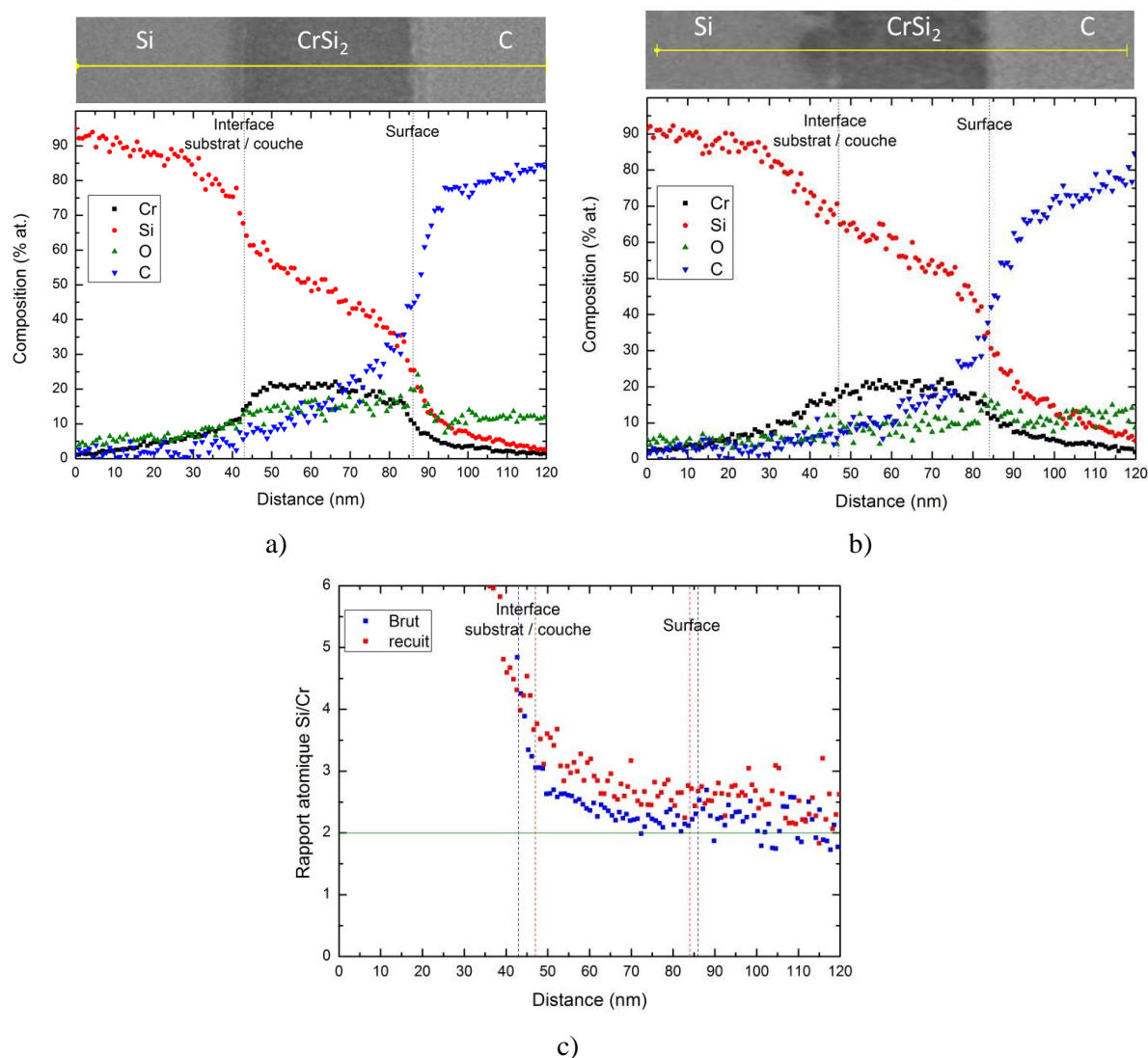


Figure 107 : Profils de concentration d'une couche mince de 40 nm sur substrat Si (100)
 a) brute, et b) après recuit de 1h à 450°C
 c) Evolution du rapport atomique Si/Cr selon le profil de concentration

V.2.3. Etude en spectroscopie de photoélectrons X

Des analyses XPS ont été effectuées sur les couches minces de 23, 84 et 164 nm sur substrats Si/SiO₂ après recuit de 1h à 450°C sous vide dynamique secondaire.

Les spectres obtenus pour la couche d'épaisseur 164 nm, sans abrasion ionique, sont reportés sur la Figure 108. Après recuit, les pics A, B et C de la raie Cr 2p, les pics A et E de la raie Si 2p et le pic O 1s précédemment observés pour le matériau brut (Figure 99) sont également présents. Ils correspondent à la phase CrSi₂ et aux oxydes. Cependant, les pics de la raie Si 2p du matériau brut (pics D) sont décalés vers les énergies de liaison plus élevées après recuit (pics F). Ceci est lié à une modification de l'environnement de l'oxygène conduisant à une modification des liaisons entre les atomes de silicium et d'oxygène. Ceci est cohérent avec les résultats d'analyse EDS où une diffusion de

l'oxygène est observée au sein de la couche après recuit. Deux pics complémentaires, notés *G*, sont également observés pour des énergies de liaison de 99,5 et 99,0 eV pour la raie Si 2p, pics qui n'ont pas pu être identifiés.

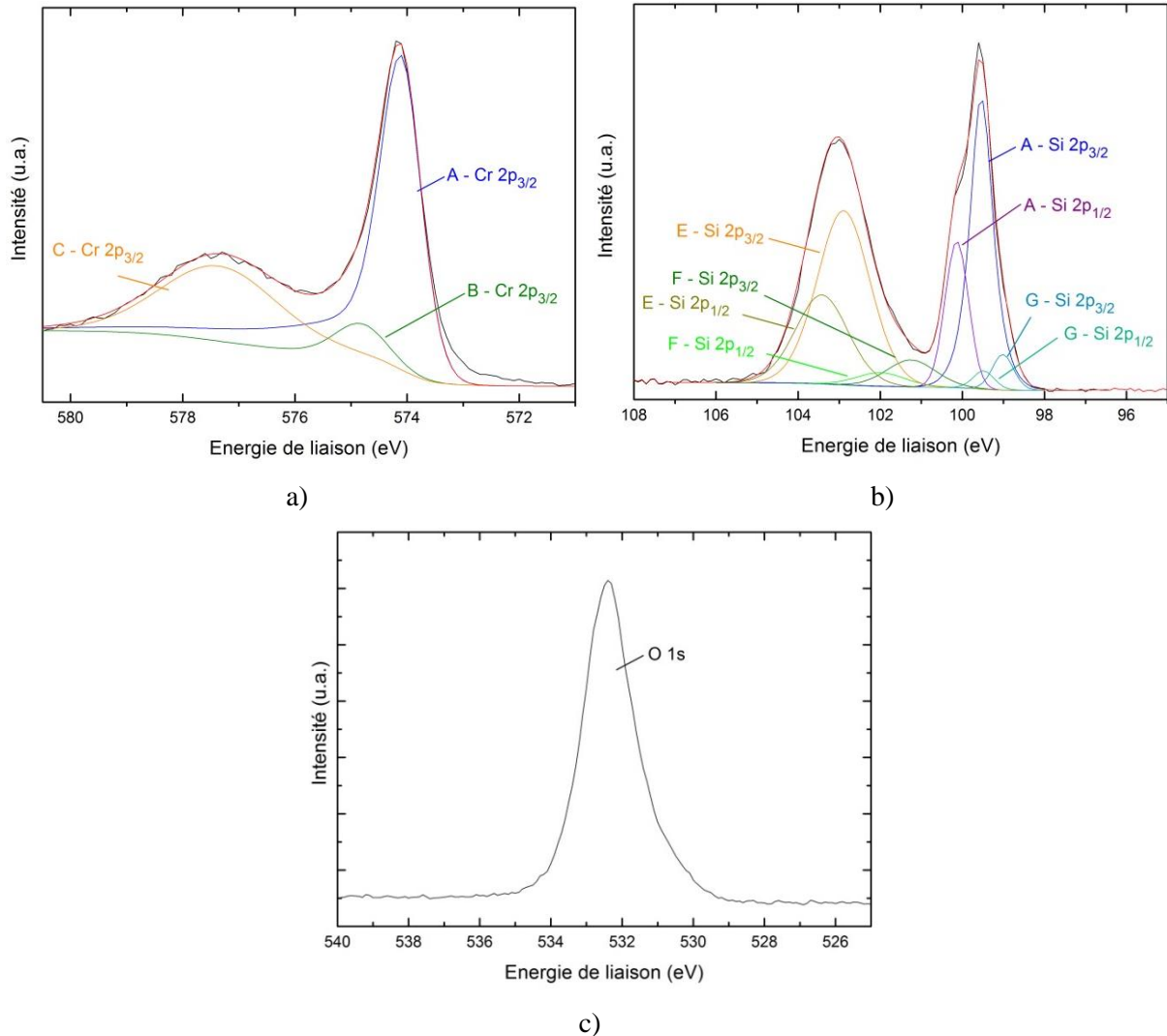


Figure 108 : Spectres XPS a) Cr 2p, b) Si 2p et c) O1s pour une couche mince de 164 nm après recuit de 1h à 450°C sans abrasion ionique (— spectre expérimental et - - spectre simulé par déconvolution)

Tableau 17 : Energies de liaison et largeurs à mi-hauteur des pics XPS pour les couches minces de 164 nm sur substrat Si/SiO₂ avant et après recuit de 1 h à 450°C

		Energie de liaison (eV)						
		(FWHM)						
		A	B	C	D	E	F	G
Cr 2p _{3/2}	Brut	574,2 (1,0)	575,0 (1,2)	577,2 (2,7)				
	Recuit	574,1 (0,9)	574,8 (1,1)	577,4 (2,5)				
Si 2p _{3/2}	Brut	99,5 (0,7)			100,5 (1,4)	102,8 (1,7)		
	Recuit	99,5 (0,7)				102,9 (1,5)	101,3 (1,4)	99,0 (0,6)
Si 2p _{1/2}	Brut	100,1 (0,8)			101,1 (1,4)	103,3 (1,7)		
	Recuit	100,1 (0,7)				103,4 (1,5)	102,0 (1,4)	99,5 (0,6)
O 1s	Brut	532,3 (1,6)						
	Recuit	532,4 (1,7)						

Sur la Figure 109 sont comparés les spectres des couches de 84 et 164 nm d'épaisseur avant et après recuit. Un décalage de - 0,1 à - 0,2 eV est observé pour les pics des spectres Cr 2p après recuit alors que les énergies de liaison restent identiques pour les pics de la raie Si 2p. Il est également observé une diminution de la largeur à mi-hauteur des raies Cr 2p et Si 2p relatives à la phase CrSi₂ (pics A). Ceci conduit à la présence d'un épaulement sur le pic principal Si 2p. On peut supposer que l'affinement de ces pics est lié au réarrangement structural du matériau et donc à sa cristallisation au cours du recuit. La présence de l'épaulement sur le pic principal de la raie Si 2p qui en découle pourrait ainsi être une signature de la cristallisation de CrSi₂ sous forme de couche mince. En ce qui concerne la phase oxyde, il apparaît une augmentation de la quantité relative de la phase oxyde (pics C et E) ce qui peut être corrélé à la diffusion de l'oxygène au sein de la couche observée en microscopie électronique en transmission.

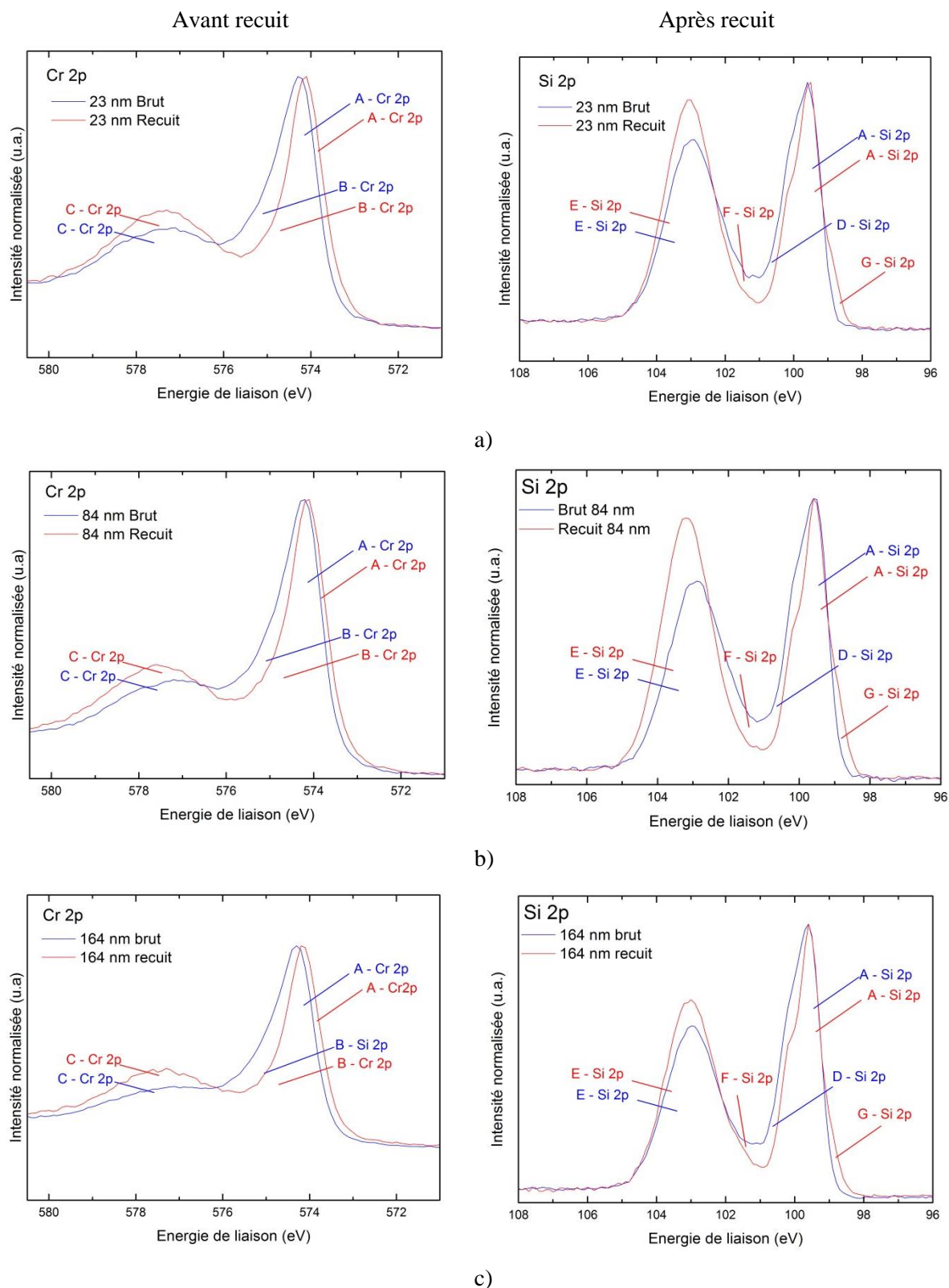


Figure 109 : Spectres XPS des couches de 84 nm et 164 nm déposées sur substrats Si/SiO₂ avant et après recuit (sans abrasion ionique)
a) 23 nm, b) 84 nm, c) 164 nm

Enfin la comparaison des spectres XPS obtenus pour les couches de différentes épaisseurs après recuit ne révèle aucune modification de la position des pics (Figure 110). Cependant la contribution du

pic G est plus faible pour la couche mince de 164 nm, qui possède par ailleurs un pic d'oxyde d'intensité relative inférieure à celle des autres couches de 23 et 84 nm. Cette contribution pourrait donc être associée à celle d'une phase oxyde.

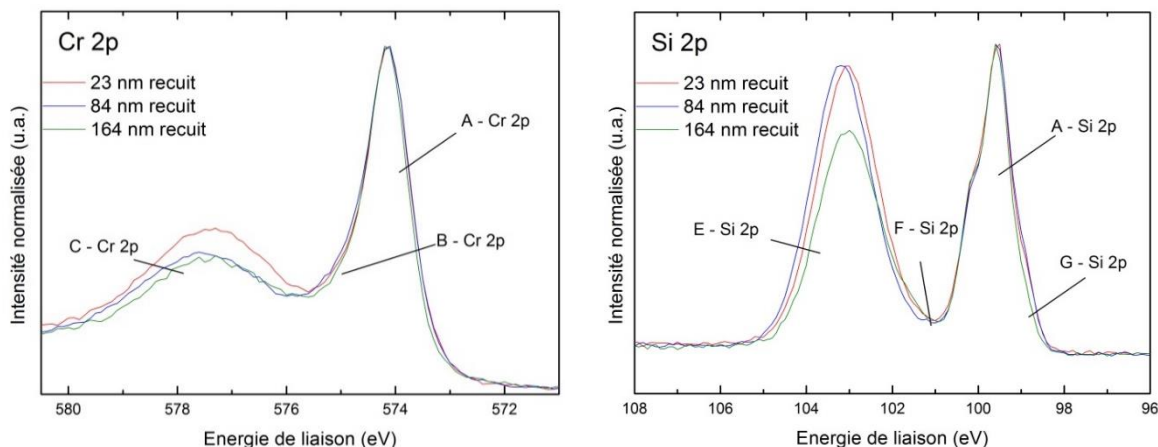


Figure 110 : Spectres XPS pour les couches minces de 23, 84 et 164 nm après recuit de 1h à 450°C (sans abrasion ionique)

En conclusion de cette étude microstructurale, il apparaît que les couches minces, d'une épaisseur de 12 à 480 nm, présentent une croissance de type colonnaire de nature amorphe, indépendamment du substrat. Ces couches présentent des colonnes d'un diamètre de l'ordre de 5 à 10 nm. La rugosité, R_{ms} , est faible avec une valeur de 1,7 nm pour les couches de 164 nm déposées sur substrat verre et de 0,8 nm pour celles déposées sur substrat Si/SiO₂.

Les analyses *in situ* en température ont montré une cristallisation du matériau à partir de 400°C. Les couches minces sont ainsi constituées de nano-cristallites CrSi₂ au sein d'une phase amorphe après recuit de 1 h à 450°C sous vide secondaire. La rugosité reste faible après recuit, avec une valeur de 1,1 nm pour les couches de 164 nm déposées sur substrat Si/SiO₂.

Ainsi l'effet des paramètres structuraux, nature amorphe ou cristalline et rugosité, sur les propriétés thermoélectriques des couches minces peut être étudié en fonction de l'épaisseur des couches minces.

VI. Etude des propriétés thermoélectriques

Afin de déterminer les propriétés thermoélectriques des couches minces de disiliciure de chrome, des mesures de résistivité électrique, de coefficient Seebeck et de conductivité thermique ont été réalisées en température sur les couches de différentes épaisseurs.

VI.1. Résistivité électrique des couches minces

VI.1.1. Evolution de la résistivité électrique des couches minces avec la température

L'étude de la résistivité électrique a été effectuée dans deux gammes de température, à basse température, de 80 à 330 K, et à haute température, de 300 à 685 K. Les mesures à basse température ont été réalisées sous air (Equipement Ecopia HMS 5000 - CTM UM) et les mesures haute température sous hélium (Equipement ZEM3 Ulvac-Riko - Institut Jean Lamour de Nancy).

L'évolution de la résistivité électrique, ρ , mesurée sur une couche mince CrSi_2 de 480 nm d'épaisseur sur substrat verre est reportée sur la Figure 111. Il apparaît que la résistivité électrique reste sensiblement constante jusqu'à 520 K, avec une valeur moyenne de 0,49 m Ω .cm, température au-delà de laquelle elle augmente rapidement pour atteindre une valeur de 0,98 m Ω .cm à 685 K.

Cette évolution peut être corrélée à la cristallisation du matériau préalablement observée lors des analyses en température *in situ* par spectroscopie Raman et confirmée par les analyses en microscopie électronique en transmission. Les observations MET ont montré que les couches minces cristallisées sont constituées de nanocristallites de CrSi_2 réparties au sein d'une phase amorphe. Ainsi l'augmentation de ρ peut être attribuée à la diffusion des porteurs de charge aux interfaces matrice amorphe/nanocristallites, la densité de nanocristallites étant insuffisante pour atteindre le seuil de percolation.

D'autres auteurs ont également observé cette évolution de ρ en température pour des couches minces CrSi_2 amorphes déposées par pulvérisation cathodique [136, 152, 156, 157, 236]. Ainsi Novikov *et al* [157] ont observé une augmentation brutale de la résistivité électrique de couches minces, d'épaisseur variant de 50 à 500 nm, à une température de l'ordre de 580 K, avec des valeurs similaires. Ils ont observé la cristallisation des couches minces par formation de nanocristallites d'une taille de 10 à 20 nm et ont attribué l'augmentation de ρ à la diffusion des porteurs de charge par les nanocristallites. Ils ont montré que cette contribution dépend du taux de percolation atteint. Ainsi, au cours d'un recuit à 830 K, ils ont observé une augmentation de la résistivité, liée à la formation de nanocristallites, puis une diminution pour des temps de recuit suffisamment longs, liée à l'augmentation de la densité de nanocristallites et donc à l'atteinte du seuil de percolation.

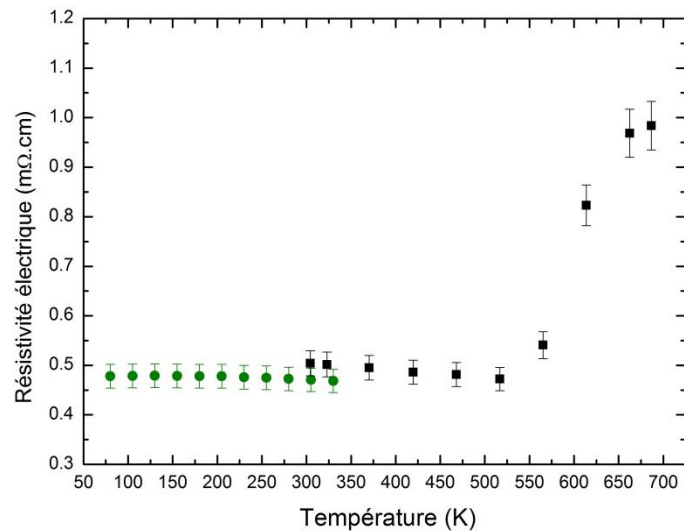


Figure 111 : Evolution de la résistivité électrique avec la température d'une couche mince CrSi_2 d'épaisseur 480 nm sur verre

(● : mesure Ecopia HMS 5000, ■ : mesures ZEM3 Ulvac-Riko)

L'hypothèse d'augmentation de ρ liée à la cristallisation du matériau est confirmée par son évolution lors d'un deuxième cycle thermique (Figure 112). Après une première montée en température jusqu'à 685 K, la valeur de la résistivité évolue peu lors de la descente en température et de la deuxième montée en température avec une valeur comprise entre 0,91 et 0,99 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ selon la température. A 300 K une valeur de 0,91 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ est obtenue, valeur proche de celle reportée dans la littérature pour un matériau polycristallin massif (0,90-0,93 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$) [98].

Cependant il semblerait que la résistivité des couches minces ne soit pas constante et présente un maximum à environ 565 K. Ceci correspondrait à la transition entre le caractère dégénéré et le caractère intrinsèque du matériau comme observé dans le cas des monocristaux où la résistivité évolue de 0,94 à 2,23 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ dans la direction perpendiculaire à l'axe c entre 300 et 790 K avec une valeur maximale de 2,41 à 710 K (Chapitre 3). Il est important de noter que cette interprétation reste toutefois à confirmer compte tenu de la faible évolution des valeurs de résistivité avec la température dans le cas des couches minces.

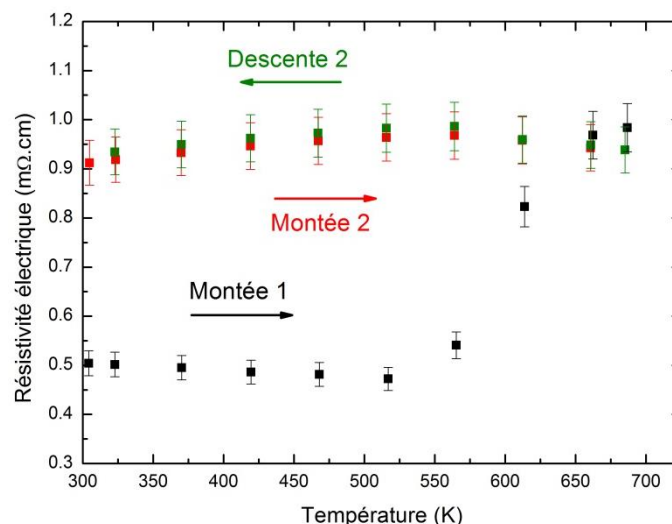


Figure 112 : Evolution de la résistivité électrique au cours du cycle thermique pour une couche mince CrSi_2 d'épaisseur 480 nm sur verre

VI.1.2. Etude de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur des couches minces

L'évolution de la résistivité électrique avec l'épaisseur des couches minces a été étudiée pour des épaisseurs variant de 12 à 164 nm dans le domaine de températures de 80 à 330 K. Les couches minces CrSi_2 ont été déposées sur substrats Si/SiO₂ (25 nm). Les résultats obtenus sont reportés sur les Figure 113 et Figure 114 pour les couches minces brutes et après recuit de 1h à 450°C sous vide dynamique secondaire (10^{-4} mbar).

Avant recuit (Figure 113), il apparaît que la résistivité électrique des couches minces CrSi_2 augmente lorsque l'épaisseur des couches diminue quelle que soit la température. Dans la gamme de températures de 80 à 230 K, la valeur de résistivité varie de 0,90 mΩ.cm à 0,57 mΩ.cm pour les couches de 12 et 164 nm, respectivement. Par ailleurs, pour une épaisseur donnée, la résistivité reste constante jusqu'à une température de l'ordre de 230 à 250 K pour ensuite diminuer jusqu'à 330 K. Cette diminution est plus marquée pour les couches de plus faible épaisseur. Toutefois il est observé que la variation de résistivité avec l'épaisseur diminue progressivement lorsque la température augmente pour atteindre des valeurs du même ordre de grandeur à 330 K, de l'ordre de 0,5 - 0,6 mΩ.cm.

Après recuit (Figure 114), la résistivité électrique reste plus élevée pour les couches de plus faibles épaisseurs dans la gamme de températures de 80 à 250 K. Toutefois cette variation est plus faible que celle observée pour les couches minces avant recuit en raison de l'augmentation significative de la résistivité électrique des couches de plus fortes épaisseurs (45 à 164 nm). Au-delà de 250 K, il n'apparaît pas de variation significative de la résistivité électrique avec l'épaisseur. Seule une chute importante est observée pour la couche de 23 nm d'épaisseur, comportement dont il serait nécessaire de vérifier la reproductibilité.

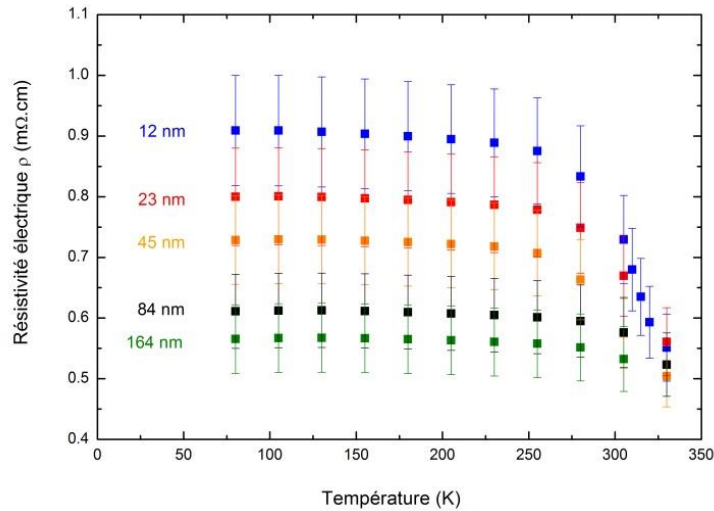


Figure 113 : Evolution de la résistivité électrique des couches minces brutes $CrSi_2$ de différentes épaisseurs en fonction de la température (substrat Si/SiO_2)

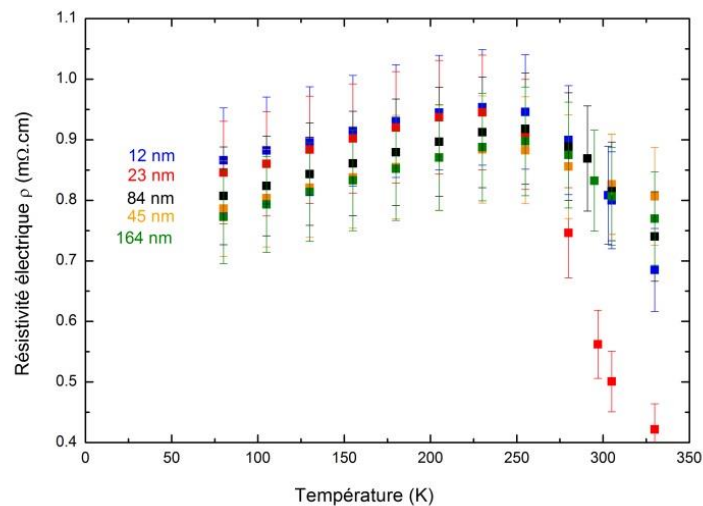


Figure 114 : Evolution de la résistivité électrique des couches minces $CrSi_2$ recuites 1h à 450°C sous vide dynamique secondaire de différentes épaisseurs en fonction de la température (substrat Si/SiO_2)

Ainsi l'évolution de la résistivité électrique avec la température peut être reliée à l'évolution de la microstructure des couches minces.

Avant recuit, dans la gamme de température étudiée, 80 à 330 K, les couches minces $CrSi_2$ sont amorphes d'après l'étude microstructurale. Cependant l'évolution de la résistivité électrique de ces couches minces amorphes dépend du domaine de température considéré avec une résistivité qui varie peu de 80 à 220 K et qui diminue de façon significative au-delà.

Après recuit, la cristallisation des couches minces conduit à une augmentation de la résistivité dans le domaine de température de 80 à 220-250 K quelle que soit l'épaisseur des couches. Comme précédemment décrit, ceci peut s'expliquer par la diffusion des porteurs de charge aux interfaces

matrice/nanocristallites. Ce comportement semble caractéristique d'un matériau semi-conducteur dégénéré par analogie avec le matériau massif. Au-delà de 250 K, la résistivité électrique diminue avec la température ce qui semble caractéristique d'un comportement semi-conducteur intrinsèque.

Dans le cas des couches minces, la résistivité électrique est liée à la diffusion des porteurs de charge à la surface des couches et aux joints de grain, dans le cas de matériaux cristallins [28].

Lorsque le phénomène de diffusion à la surface est prédominant, l'évolution de la résistivité électrique, ρ , avec l'épaisseur des couches, e_f , peut être prédite par le modèle de Fuchs-Sondheimer qui s'exprime de la façon suivante [263, 264] :

$$\frac{\rho_{\infty}}{\rho} = 1 - \frac{3(1-p)}{2k} \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-kt}}{1 - pe^{-kt}} dt \quad (4.1)$$

avec ρ_{∞} , la résistivité électrique du matériau massif, k , l'épaisseur du film réduite exprimée par $k = e_f/\Lambda_e$, Λ_e étant le libre parcours moyen des porteurs de charge dans un matériau massif de même concentration en défauts et impuretés, p , le coefficient de réflexion spéculaire et t , une variable permettant d'intégrer le déplacement des électrons sur l'ensemble des directions [265]. Ce modèle est basé sur la probabilité qu'un porteur de charge soit réfléchi élastiquement par la surface, phénomène représenté par le paramètre p ($p=0$ pour de la réflexion diffuse, $p=1$ pour une réflexion spéculaire), dans l'approximation d'une surface de Fermi sphérique et d'une rugosité de la couche négligeable.

Le modèle a été appliqué à l'évolution de la résistivité électrique avec l'épaisseur à 130 K pour les couches minces brutes et soumises à un recuit de 1 h à 450°C sous vide, avec l'hypothèse d'une réflexion diffuse ($p = 0$) (Figure 115). Il apparaît que le modèle de Fuchs-Sondheimer permet de bien décrire l'évolution de la résistivité électrique avec l'épaisseur des couches minces brutes et après recuit,

On obtient alors, dans le cas des couches brutes, $\Lambda_e=15$ nm et $\rho_{\infty}=0,59$ m Ω .cm et dans le cas des couches recuites, $\Lambda_e=3$ nm et $\rho_{\infty}=0,82$ m Ω .cm. Ainsi le libre parcours moyen des porteurs de charge est plus faible après recuit ce qui est en bon accord avec l'état de cristallinité des couches. Après recuit, le matériau est constitué de nanocristallites réparti au sein d'une matrice amorphe, nanocristallites qui engendrent une diffusion des porteurs de charge. Il en résulte une diminution de leur libre parcours moyen par rapport au matériau brut de nature amorphe. Ce comportement peut aussi être lié à une variation de la concentration en porteurs de charge due à l'évolution de la microstructure.

Les résultats obtenus après recuit sont en bon accord avec ceux de Trofimov *et al.* [242]. Ces auteurs ont appliqué le modèle de Fuchs-Sondheimer à des couches minces CrSi₂, d'une épaisseur variant de 5 à 20 nm, constituées de nanocristallites d'une taille de 25 à 100 nm dispersées dans la matrice amorphe avec l'hypothèse d'une réflexion diffuse ($p=0$). Ils ont montré que le modèle permet de bien

décrire l'évolution de la résistivité électrique avec l'épaisseur des couches pour un libre parcours moyen des porteurs de charge de 2 nm.

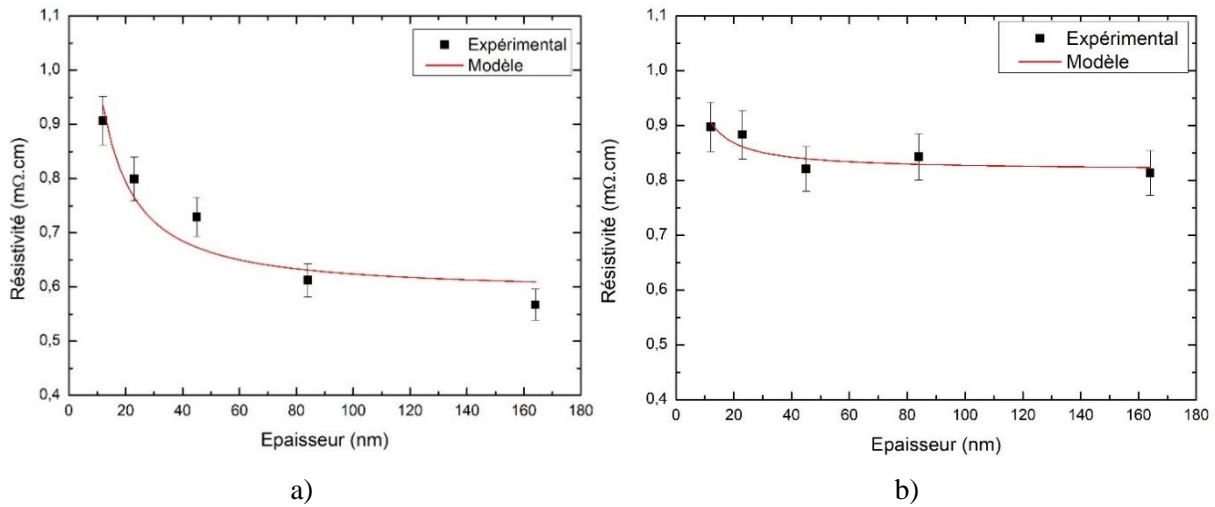


Figure 115 : Modèle de Fuchs- Sondheimer appliqué à l'évolution de la résistivité électrique avec l'épaisseur des couches à 130 K
a) couches minces brutes ($R^2=0,904$) et b) couches minces recuites à 450 °C sous vide ($R^2=0,788$)

VI.2. Coefficient Seebeck

Simultanément à la mesure de la résistivité électrique, le coefficient Seebeck, α , a été déterminé dans la gamme de température de 300 à 685 K. L'évolution du coefficient Seebeck avec la température pour une couche mince CrSi_2 brute, déposée sur verre et d'épaisseur 480 nm, est reportée sur la Figure 116. Deux types de comportement sont observés selon la gamme de température considérée. Entre 300 et 525 K, le coefficient Seebeck, α , varie peu avec la température et présente une valeur faible, de 13 à 16 $\mu\text{V.K}^{-1}$. A partir de 525 K, une forte augmentation du coefficient Seebeck est observée avec une valeur qui atteint 69 $\mu\text{V.K}^{-1}$ à 685 K.

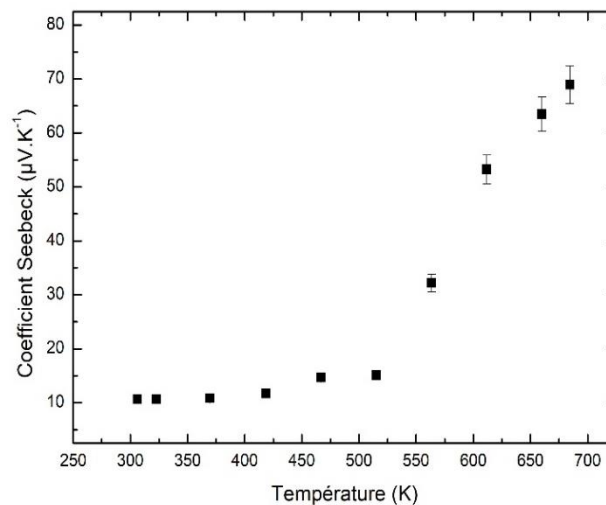


Figure 116 : Coefficient Seebeck en fonction de la température pour une couche mince brute de 480 nm sur substrat verre.

Comme observé précédemment pour la résistivité électrique, la forte augmentation du coefficient Seebeck, α , à partir de 525 K est attribuée à la transition d'un état amorphe à un état cristallisé des couches. Cette forte augmentation de α avec la cristallisation des couches CrSi_2 est également observée dans la littérature avec des valeurs comprises entre 50 et 90 $\mu\text{V.K}^{-1}$ [156, 157, 236].

Après cette première montée en température, l'évolution du coefficient Seebeck reste identique au cours du deuxième cycle thermique. Il augmente de 45 à 62 $\mu\text{V.K}^{-1}$ de 300 à 600 K température à partir de laquelle il semble atteindre une valeur maximum (Figure 117). Ce comportement peut être associé au changement de régime observé précédemment avec une transition du régime dégénéré au régime intrinsèque du matériau. Sur matériau massif cette transition était observée à la température similaire de 564 K avec une valeur maximale de α de 151 $\mu\text{V.K}^{-1}$. Après cristallisation du matériau lors de la montée en température jusqu'à 685K, le matériau présente un caractère semi-conducteur de type p tout comme dans le cas de CrSi_2 massif.

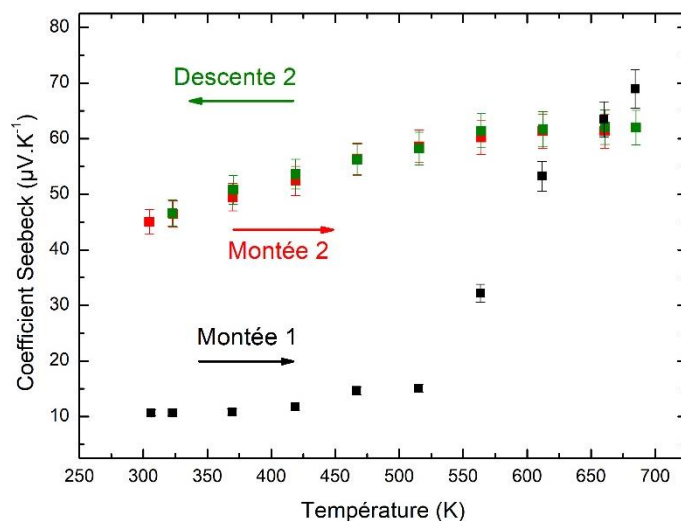


Figure 117 : Coefficient Seebeck en fonction de la température sur couche mince de 480 nm d'épaisseur sur substrat verre au cours du cycle thermique

En ce qui concerne la concentration en porteurs de charge, elle a été déterminée pour les couches minces cristallisées à partir de la variation de α avec T par la même méthode que celle utilisée pour les monocristaux (Chapitre 3). Dans ce cas, il est supposé, en première approximation, que seule la phase cristalline contribue au coefficient Seebeck. Les données lors du second refroidissement ont été considérées. On suppose que le mécanisme de diffusion des porteurs de charge et le coefficient de diffusion, r , nécessaire au calcul de l'intégrale de Fermi-Dirac, restent identiques à ceux de CrSi_2 monocristallin. Dans ce cas, la diffusion par les phonons acoustiques prédomine et $r = -0,5$. Si cette hypothèse reste forte dans le cas des couches minces cristallisées, elle n'est probablement pas vérifiée dans le cas d'un matériau amorphe du fait de la localisation des vibrations dans ces structures et du

désordre important jouant le rôle de centres de diffusion. Le calcul est donc limité au cas des couches minces cristallisées. La masse effective des trous est également supposée $m_p^* = 3m_0$ comme dans le cas du matériau monocristallin. Une énergie de Fermi donnée à partir de la bande de valence de 168 meV est déterminée à température ambiante. Elle est associée à une concentration en porteurs de charge de $1,6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à température ambiante. Cette valeur est en accord avec la littérature où une concentration de l'ordre de $3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ a été déterminée par mesure d'effet Hall après recuit [140, 144]. Cette valeur est plus élevée que sur monocristal où une concentration en porteurs de charge de $5,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a été déterminée. La résistivité électrique des couches minces cristallisées étant similaire à celle du matériau massif, ces résultats semblent confirmer que des processus de diffusion complémentaires tels que la diffusion aux interfaces matrice/nanocristallites entrent en jeu. Il est à noter que cette concentration en porteurs n'a pas pu être mesurée par effet Hall en raison du champ magnétique important à appliquer pour cette concentration en porteurs élevée (1,7 ou 8 T selon la littérature [140], [144]).

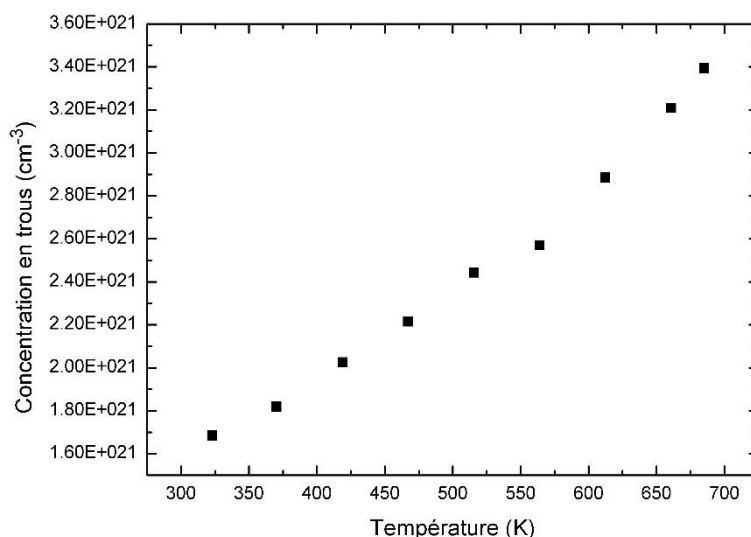


Figure 118 : Concentration en porteurs de charge calculée sur couche mince cristallisée sur verre (480 nm)

VI.3. Facteur de puissance

L'évolution du facteur de puissance, $FP = \alpha^2/\rho$, avec la température est reportée sur la Figure 119. Entre 300 et 525 K, domaine de température où le matériau est amorphe, un facteur de puissance très faible de 0,3 à 0,6 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ est déterminé, ce qui semble suggérer un comportement de type métallique. Ces valeurs sont du même ordre que celles reportées dans la littérature pour des couches minces amorphes (0,45 - 0,6 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) [156, 157]. A partir de 525 K, une forte augmentation du facteur de puissance est observée avec une valeur de 5,3 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ à 680 K. Cette forte augmentation est liée à celle du coefficient Seebeck lors de la cristallisation du matériau, augmentation qui est prépondérante par rapport à celle de la résistivité électrique. Cette valeur est inférieure à celles reportées

dans la littérature. Novikov *et al* [157] ont déterminé une valeur de l'ordre de $8,5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 700 K après recuit à 970 K. Abd El Qader *et al* [156] ont reporté une valeur de l'ordre de $9 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ à température ambiante après recuit de 1 h à 500°C pour des couches CrSi_2 de 100 nm d'épaisseur. Ceci peut être attribué aux différents traitements thermiques effectués selon les auteurs et engendrant donc une microstructure variable.

Il est à noter que le facteur de puissance obtenu sur couches minces reste toutefois inférieur à celui du matériau CrSi_2 massif. Un facteur de puissance de $10,9 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ a été déterminé sur monocristal dans la direction b^* à 550 K (Chapitre 3) et de $12 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ sur poudre à 550K [98].

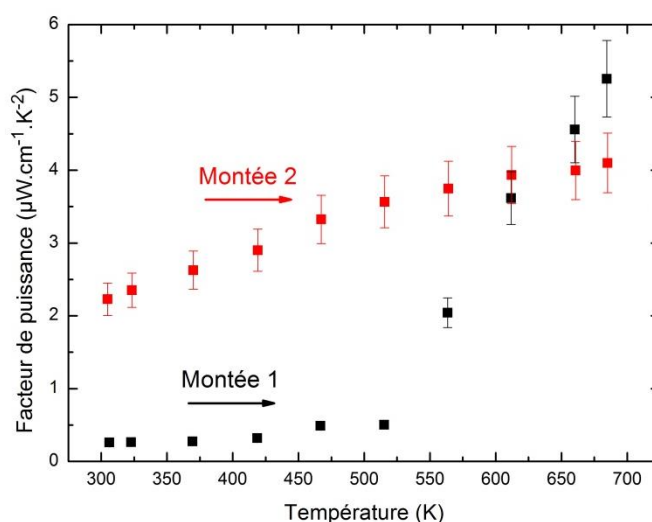


Figure 119 : Facteur de puissance en fonction de la température pour une couche mince brute de 480 nm sur substrat verre lors du premier et second chauffage

L'évolution du facteur de puissance des couches minces CrSi_2 avec la température est liée à celle de la microstructure décrite précédemment. Les couches minces initialement amorphes évoluent vers un état partiellement cristallisé avec formation de nanocristallites au sein de la matrice amorphe. Ces nanocristallites jouent le rôle de centres de diffusion des porteurs de charge, ce qui contribue à une augmentation du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique. Cependant la contribution de ce phénomène au pouvoir thermoélectrique est prédominante ce qui induit une augmentation du facteur de puissance du matériau partiellement cristallisé par rapport à l'état amorphe.

Burkov *et al.* [236] ont également observé ce phénomène pour des couches minces CrSi_2 d'épaisseur 100 nm après un recuit isotherme de 20 h à 500 K. Ils ont montré que le matériau est alors constitué d'une phase amorphe, présentant un comportement métallique, et de nanocristallites présentant un comportement semi-conducteur de type p . Ils ont déterminé les contributions de la phase amorphe et

des nanocristallites à la résistivité électrique et au coefficient Seebeck en appliquant les lois de Matthiesen et Nordheim-Gorter [266, 267] :

$$\rho = \rho_a + \rho_c \quad (4.2)$$

$$\alpha = (\alpha_a - \alpha_c) \frac{\rho_a}{\rho_a + \rho_c} + \alpha_c \quad (4.3)$$

avec ρ , la résistivité électrique, α , le coefficient Seebeck, les indices a et c correspondant respectivement aux phases amorphes et cristallines. Dans notre cas, à température ambiante, les valeurs de résistivité électrique et coefficient Seebeck de la phase amorphe sont déterminées sur les couches minces brutes soit $\rho_a = 0,47 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ et $\alpha_a = 13 \text{ }\mu\text{V}.\text{K}^{-1}$. En supposant que la contribution de la phase amorphe n'est pas modifiée après recuit, les valeurs $\rho_c = 0,44 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ et $\alpha_c = 31 \text{ }\mu\text{V}.\text{K}^{-1}$ sont déterminées pour la phase cristalline. Ainsi, à 300 K, il apparaît que les contributions de la phase amorphe et des nanocristallites à la résistivité électrique sont similaires. Quant au coefficient Seebeck, la contribution des nanocristallites est prépondérante avec une valeur, α_c , correspondant à 74 % du coefficient Seebeck total, ce qui est cohérent avec la transition métal/semi-conducteur observée entre l'état amorphe et l'état cristallisé des couches minces.

Burkov *et al.* [236] ont montré que la diffusion des porteurs de charge aux interfaces matrice amorphe/nanocristallites permet d'augmenter le pouvoir thermoélectrique d'un facteur quatre par rapport au matériau amorphe, ce qui est en bon accord avec les résultats précédemment observés.

VI.4. Conductivité thermique

VI.4.1. Mesure de la conductivité thermique

Les mesures de conductivité thermique ont été réalisées sur les couches minces CrSi_2 déposées sur substrat Si/SiO_2 . Les échantillons ont été préparés selon la procédure décrite dans le Chapitre 2 et la méthode 3ω a été mise en œuvre. Cependant des problèmes importants de contacts électriques entre la bande d'or et la couche mince CrSi_2 à travers la couche isolante SiO_2 rendent inexploitable la majorité des mesures effectuées.

Ainsi seuls seront présentées les mesures expérimentales obtenues pour une couche mince brute d'épaisseur 84 nm déposée sur substrat Si/SiO_2 (25 nm). L'évolution de la conductivité thermique avec la température, de 100 à 300 K, est reportée sur la Figure 120. Il apparaît que la conductivité thermique croît avec la température comme attendu dans le cas d'un matériau amorphe, et contrairement à ce qui a été observé pour le monocristal (Chapitre 3). Une conductivité thermique d'environ $4 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est mesurée à température ambiante, valeur inférieure à celle reportée dans la littérature pour un matériau

cristallin (environ $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K [98, 162]). La conductivité thermique de cette couche mince est également inférieure à celle mesurée sur le monocristal, de $13 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans la direction perpendiculaire à l'axe c (Chapitre 3).

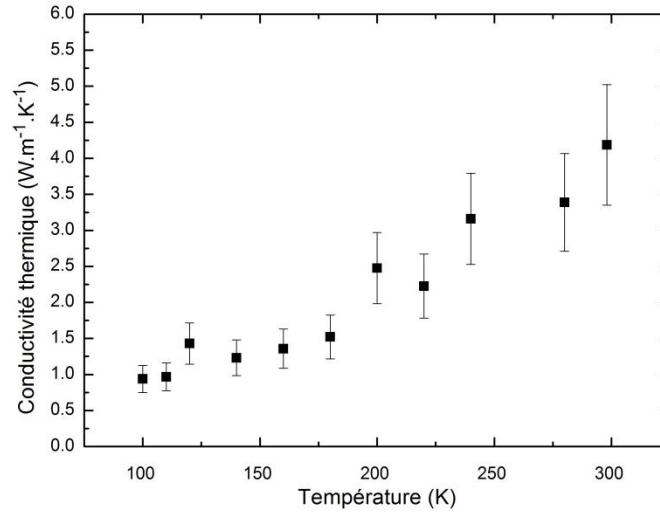


Figure 120 : Conductivité thermique d'une couche mince brute de 84 nm d'épaisseur sur substrat Si/SiO_2

En appliquant la relation de Wiedemann-Franz, la contribution électronique à la conductivité thermique, κ_e , ainsi que la contribution des phonons, κ_{ph} , peuvent être déterminées :

$$\kappa_e = \frac{LT}{\rho} \quad (4.4)$$

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e \quad (4.5)$$

Un comportement proche du métal a été déterminé sur couche mince amorphe. On considère donc le nombre de Lorentz, $L = L_0 \approx 2,4453 \cdot 10^{-8} \text{ W}.\Omega.\text{K}^{-2}$.

Il apparaît que la contribution électronique ne représente que 30 % de la conductivité thermique totale à température ambiante (Figure 121).

Dans le cas du monocristal, les valeurs de la contribution électronique, κ_e , mesurée dans les directions perpendiculaire et parallèle à l'axe c à 300 K, sont comparables à la valeur obtenue pour la couche mince de 84 nm. Des valeurs, respectivement de 0,7 et $3,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans les directions perpendiculaire et parallèle à l'axe c , sont obtenues. Cependant la contribution électronique ne représente que 6 % de la conductivité thermique totale dans le cas du monocristal. Ces résultats montrent que la réduction de conductivité thermique observée pour les couches minces amorphes est principalement due

à la réduction de la contribution des phonons, κ_{ph} . Ces résultats sont prometteurs dans l'objectif de réduire la conductivité thermique par la diminution du libre parcours moyen des phonons. Une réduction plus importante de la conductivité thermique peut être envisagée par diminution de l'épaisseur de la couche mince.

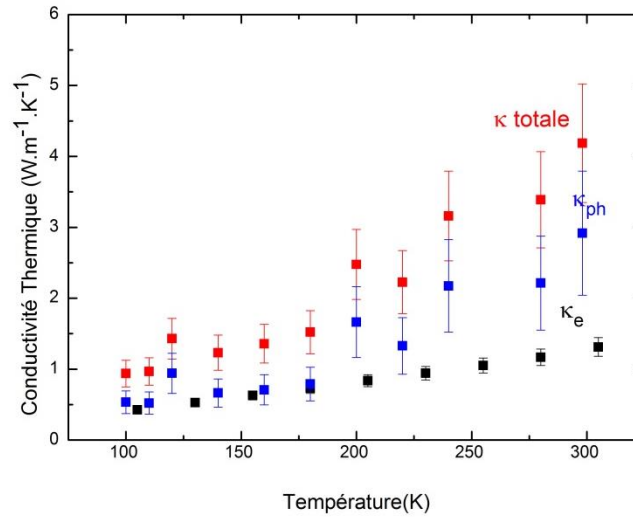


Figure 121 : Contributions électronique et thermique à la conductivité thermique d'une couche $CrSi_2$ amorphe de 84 nm sur substrat Si/SiO_2

Si ces résultats semblent prometteurs, il sera toutefois nécessaire d'en vérifier la reproductibilité. Néanmoins il est à noter qu'aucune mesure de conductivité thermique sur couche mince $CrSi_2$ n'a été reportée dans la littérature en raison, notamment, de la difficulté de mesure sur des couches minces d'épaisseur inférieure à 100 nm.

VI.4.2. Modèle de la conductivité thermique minimale

L'étude expérimentale précédente montre que la conductivité thermique mesurée pour une couche mince $CrSi_2$ de 84 nm d'épaisseur est inférieure, d'un facteur 4, à celle du monocristal. Cette réduction de conductivité thermique peut s'expliquer par la nature amorphe du matériau sous forme de couche mince.

Le modèle de conductivité thermique minimale, décrit au Chapitre 1 et dont l'expression est rappelée en équation (4.8), a été développé pour estimer la conductivité thermique d'un matériau idéalement désordonné :

$$\kappa_{min} = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} \frac{k_B^2 T^2}{\hbar \theta_D} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4.6)$$

avec θ_D la température de Debye, N , le nombre d'atomes dans la maille, V , son volume et v_s , la vitesse du son.

La température de Debye dans CrSi_2 amorphe n'étant pas connue, la valeur déterminée sur monocristal par Nakumara *et al.* [197] de 793 K est utilisée en première approximation afin d'appliquer ce modèle. Dans le cas de CrSi_2 on utilise $N = 9$ et $V = 108,93 \text{ \AA}^3$.

A l'aide de ces paramètres, le modèle a été appliqué dans le domaine de température de 50 à 500 K, le modèle ne s'appliquant pas à plus basse température. Les valeurs calculées sont présentées sur la Figure 122. Il apparaît que le modèle de conductivité thermique minimale décrit le comportement du matériau jusqu'à environ 200 K. Au-delà de cette température, ce modèle ne permet plus de décrire l'évolution de la conductivité thermique de la couche mince. Cependant, la méthode 3ω étant plus adaptée aux couches minces de faible conductivité thermique, des mesures complémentaires seront nécessaires afin d'en vérifier la reproductibilité. Ce modèle de conductivité thermique minimale prédit une conductivité thermique d'environ $1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante.

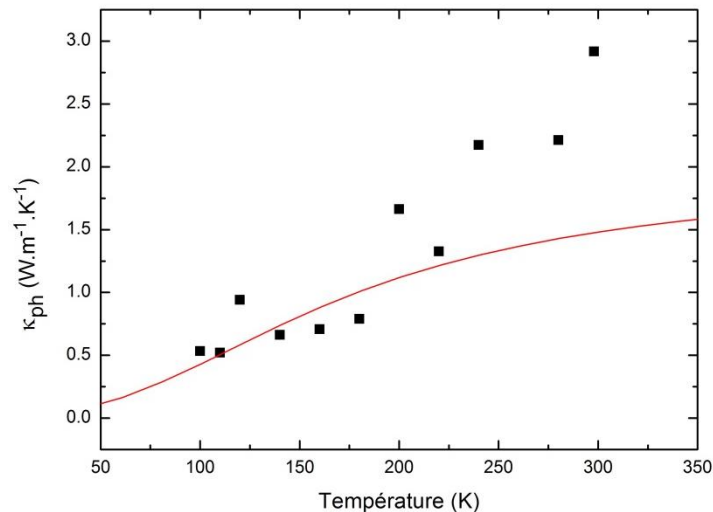


Figure 122 : ■ Evolution de la conductivité thermique avec la température d'une couche mince amorphe de 84 nm d'épaisseur sur Si/SiO₂. — Modèle de conductivité thermique minimale.

VI.4.3. Etude des propriétés vibrationnelles par spectroscopie Raman

Afin de comprendre les mécanismes de transport dans le matériau, les propriétés vibrationnelles des couches minces ont été étudiées par spectroscopie Raman.

Dans le cas des couches minces CrSi_2 brutes, le spectre Raman obtenu pour une couche mince de 480 nm d'épaisseur déposée sur substrat Si (100) confirme la nature amorphe du matériau (Figure 94b), comme également observé par Koudelka *et al* [154].

Après recuit de 20 min à 600°C sous argon (cycle thermique décrit au paragraphe V.1), le spectre Raman met en évidence la cristallisation du matériau avec la présence des pics caractéristiques de CrSi₂ situés à 227, 302, 350, 392 et 406 cm⁻¹ (Figure 123). Le spectre Raman obtenu sur poudre sur le même équipement [163] et la position des raies calculées par DFT sont également reportés [163]. Le spectre obtenu sur couche mince présente les pics prédits par le calcul et est similaire à celui obtenu sur poudre avec toutefois un décalage des pics de -6 à -7 cm⁻¹. Ce décalage ne peut, à priori, pas être attribué à un échauffement du matériau sous l'effet du faisceau laser, les spectres obtenus pour des puissances variant de 0,7 à 7,3 mW étant similaires. Trois contributions pourraient expliquer ce décalage des raies. Il pourrait tout d'abord être dû à l'état partiellement cristallisé des couches minces, comme observé pour des matériaux amorphes et cristallins de même composition chimique [268, 269]. Des contraintes résiduelles au sein des couches minces peuvent également induire un décalage des raies [270, 271]. Enfin le déplacement des raies Raman peut être lié à la diffusion des phonons par les défauts et les interfaces [272, 273]. En effet, des nanocristallites d'une taille de 5 à 10 nm ont été observées. Ces phénomènes conduisent à une réduction de l'énergie des phonons et donc à un déplacement des raies vers les faibles énergies. Ce même effet a été mis en évidence par la mesure des densités d'états des phonons par diffusion inélastique des neutrons sur des poudres constituées de cristallites d'une taille de 14 à 64 nm (Chapitre 3 0).

Parallèlement au déplacement de la position des pics, un élargissement de ces pics est observé par rapport à ceux de la poudre. La largeur à mi-hauteur des pics Raman est inversement proportionnelle au temps de relaxation, τ_{ph} , et donc au libre parcours moyen des phonons [274]. L'élargissement observé est donc dû à la forte diffusion des phonons induisant une diminution de leur temps de relaxation, ce qui est en accord avec le déplacement des raies vers les faibles énergies. L'épaisseur de la couche mince étant élevée (480 nm), on peut supposer que la diffusion des phonons aux interfaces matrice/nanocristallites est prédominante par rapport à la diffusion de surface.

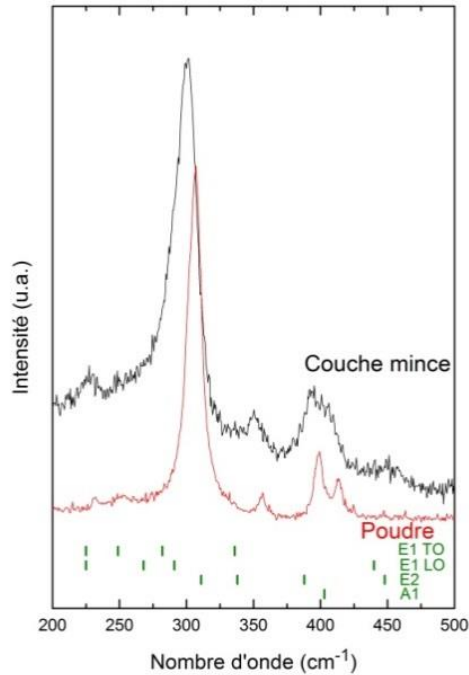


Figure 123 : Spectre Raman obtenu pour une couche mince CrSi_2 , d'épaisseur 480 nm déposée sur substrat Si (100), après recuit à 600°C sous Ar (puissance 7,3 mW, $\lambda \approx 633$ nm). Comparaison avec le spectre Raman sur matériau massif (poudre) (puissance 0,7 mW, $\lambda \approx 633$ nm) et le spectre Raman obtenu par calculs DFT [163]

La contribution des phonons à la conductivité thermique, κ_{ph} , est proportionnelle au temps de relaxation des phonons :

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C v_s^2 \tau_{ph} \quad (4.7)$$

avec C , la capacité calorifique, et v_s , la vitesse du son.

Une réduction de la conductivité thermique peut ainsi être attendue dans le cas des couches minces cristallisées par rapport au matériau massif.

Sur la Figure 124a est reportée l'évolution des spectres Raman avec la température. Il apparaît un décalage des pics vers les fréquences plus faibles avec la température. Il est à noter un rapport signal/bruit élevé en raison de la faible cristallinité du matériau entraînant l'élargissement des raies, et en raison de l'atténuation du signal par la fenêtre du four. Aussi seule l'évolution de la position du pic principal (de l'ordre de 300 cm^{-1}) avec la température est considérée (Figure 124b). Il est observé que la position du pic diminue linéairement de 303 à 287 cm^{-1} lorsque que la température augmente de 304 à 823 K .

Le déplacement en fréquence d'un pic Raman en température, en l'absence de changement structural, est généralement dû à deux contributions, la contribution explicite et la contribution implicite [275]. La contribution explicite (ω_{expl}) provient de l'interaction entre 3 ou 4 phonons et donc de l'anharmonicité. La contribution implicite (ω_{impl}) est liée à la dilatation thermique volumique du matériau (β_V) et au paramètre de Grüneisen du mode m observé (γ_m) [275]. A haute température et en approximation isotrope, la contribution implicite varie linéairement avec la température selon la relation suivante :

$$\omega_{impl} = \omega_{0m}(1 - \gamma_m \beta_V T) \quad (4.8)$$

avec ω_{0m} , la fréquence du mode m à 0 K. Dans la littérature, il a été déterminé que la contribution volumique implicite sur poudre CrSi₂ est prépondérante du fait de la valeur importante du paramètre de Grüneisen [163]. Les auteurs obtiennent sur poudre micrométrique pour le pic principal la relation suivante :

$$\omega_{impl} = 302,12 (1 - 5,87 \cdot 10^{-5} T) \quad (4.9)$$

Dans le cas des couches minces de cette étude, le déplacement en fréquence du pic Raman principal suit la loi suivante :

$$\omega_{impl} = 301,6 (1 - 8,16 \cdot 10^{-5} T) \quad (4.10)$$

Par rapport à la poudre, le matériau sous forme de couche mince présente donc une valeur de ω_{0m} plus faible, de 0,6 cm⁻¹ correspondant au décalage noté précédemment à température ambiante, et une valeur de $\gamma_m \beta_V$ plus élevée. Cette différence pourrait s'expliquer par une différence du coefficient de dilatation volumique, β_V , du matériau en couche mince par rapport à la poudre ou par une différence de paramètre de Grüneisen, γ_m .

Pour une meilleure compréhension de la différence de comportement entre le matériau CrSi₂ sous forme de couche mince et sous forme massive, des mesures de diffraction des rayons X en température et de spectroscopie Raman sous pression sur monocristal seraient nécessaires afin de déterminer plus précisément ces deux paramètres.

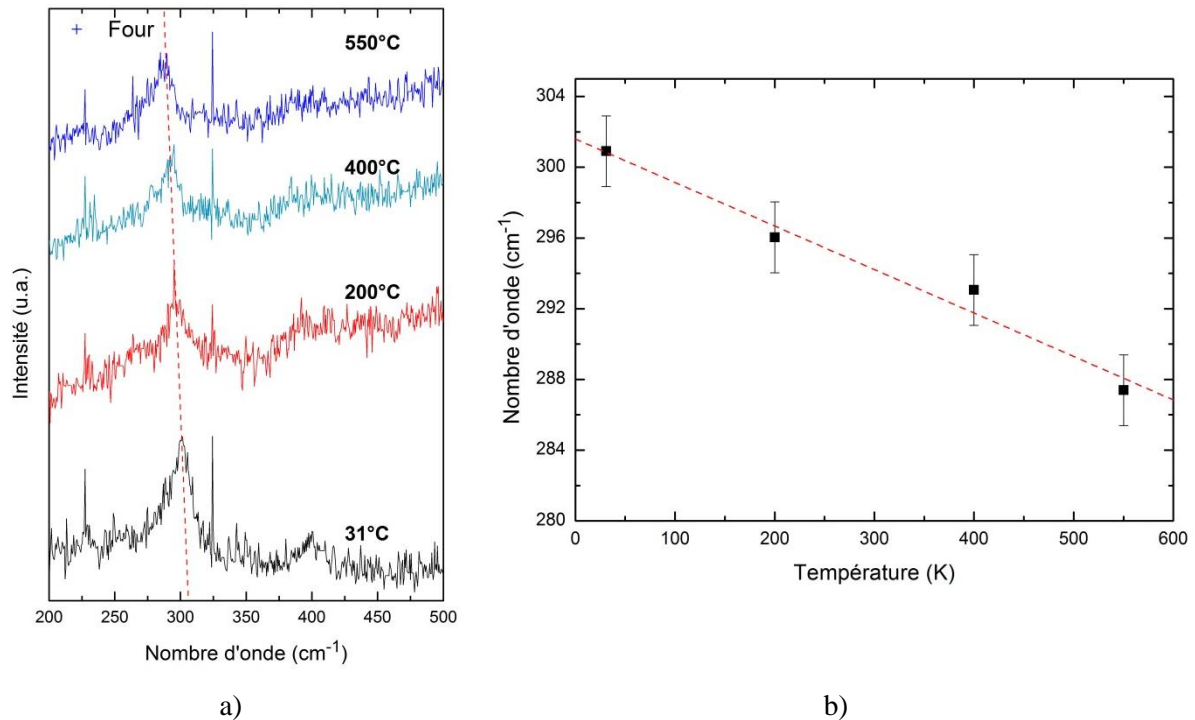


Figure 124 : a) Evolution des spectres Raman avec la température pour une couche mince CrSi₂, d'épaisseur 480 nm déposée sur substrat Si (100) b) évolution de la position du pic principal en fonction de la température

VI.5. Facteur de mérite

En raison des difficultés expérimentales de mesure des propriétés thermoélectriques, les données du facteur de puissance et de la conductivité thermique n'ont pu être obtenues pour des couches minces de même épaisseur, ce qui ne permet pas de calculer le facteur de mérite. Cependant une estimation du facteur de mérite a été effectuée sachant que les valeurs obtenues doivent être considérées avec grande prudence et nécessitent d'être confirmées.

Ainsi, pour les couches minces brutes, un facteur de mérite $ZT=0,003$ est obtenu à 300 K en considérant le facteur de puissance mesuré sur une couche mince de 480 nm d'épaisseur sur verre ($0,33 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$) et la conductivité thermique d'une couche mince de 84 nm sur substrat Si/SiO₂ ($3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Cette valeur est plus faible que celle mesurée à 300 K sur monocristal dans la direction perpendiculaire à c , qui est de 0,019 (Chapitre 3) et que celle reportée dans la littérature pour un matériau polycristallin massif, de 0,032 [98]. Ceci pourrait s'expliquer par la faible valeur du coefficient Seebeck, lié au comportement proche d'un métal du matériau amorphe, qui n'est pas compensé par la diminution de la résistivité électrique et de la conductivité thermique.

Pour les couches minces cristallisées, le facteur de mérite ne peut être estimé, la conductivité thermique n'ayant pu être mesurée. Cependant une augmentation du facteur de mérite peut être attendue par rapport aux couches minces amorphes en raison de l'augmentation du facteur de puissance.

Conclusion

Les couches minces de disiliciure de chrome, d'une épaisseur de 12 à 480 nm, ont été élaborées par pulvérisation cathodique sur substrats verre ou silicium. Ces couches présentent une croissance de type colonnaire de nature amorphe, indépendamment du substrat, avec une taille de colonnes d'un diamètre de l'ordre de 5 à 10 nm. Les analyses *in situ* en température ont montré une cristallisation du matériau à partir de 520 K. Les couches minces sont alors constituées de nano-cristallites CrSi_2 au sein d'une phase amorphe.

Ainsi deux paramètres peuvent influencer les mécanismes de transport des porteurs de charge et des phonons : l'état de cristallinité du matériau et l'épaisseur des couches minces.

Lorsque le matériau est amorphe, un comportement métallique des couches minces est observé. Celui-ci est accompagné d'un coefficient Seebeck très faible qui n'est pas compensé par la diminution de résistivité électrique. Après cristallisation, les nanocristallites formées au sein de la phase amorphe jouent le rôle de centres de diffusion des porteurs de charge et des phonons. Une variation de la concentration en porteurs de charge peut également être attendue en raison de la modification microstructurale. La résistivité électrique et le coefficient Seebeck augmentent par rapport à ceux du matériau amorphe et un comportement semi-conducteur de type p est observé. La conductivité thermique n'a pu être mesurée. Elle devrait être plus faible que celle d'un matériau polycristallin massif, d'après l'élargissement des raies observé par spectroscopie Raman, ceci en raison de la diffusion des phonons par les nanocristallites.

L'épaisseur des couches minces a une forte influence sur la résistivité électrique des couches à l'état amorphe mais peu d'effet à l'état cristallisé. Le mécanisme de diffusion des porteurs de charge par les nanocristallites semble alors prépondérant. Il serait donc nécessaire d'étudier des couches minces de plus faible épaisseur, inférieure à 3 nm, le libre parcours moyen des porteurs de charge, pour observer un effet de confinement de ces porteurs de charge.

Chapitre 5 : Etude de nanofils de disiliciure de chrome

I. Elaboration du disiliciure de chrome sous forme de nanofils	187
I.1. Etat de l'art.....	187
I.2. Synthèse des nanofils par CVD	192
I.3. Synthèse par réaction du chlorure de chrome avec le substrat silicium	194
I.4. Synthèse par réaction avec le silicium en phase gazeuse	197
II. Microdispositif de mesures thermoélectriques d'un nanofil isolé	203
II.1. Etat de l'art.....	203
II.2. Réalisation des microdispositifs.....	206
II.3. Placement des nanofils.....	211
III. Propriétés des nanofils.....	216
III.1. Résistivité électrique d'un nanofil CrSi_2	216
III.2. Propriétés vibrationnelles	217

L'étude du disiliciure de chrome sous forme de nanofils a pour objectif d'évaluer l'effet de la faible dimensionnalité (1D) sur les propriétés thermoélectriques du matériau. Une augmentation du facteur de mérite est attendue par, d'une part, une diminution de la conductivité thermique par diffusion des phonons à la surface et d'autre part, une augmentation du coefficient Seebeck par confinement quantique des porteurs de charges. Cependant la synthèse de nanofils et la mesure de leurs propriétés thermoélectriques constituent un défi important. Une nouvelle voie de synthèse originale par CVD a été utilisée pour la réalisation des premières nanostructures, le procédé a ensuite été optimisé par nos collègues du laboratoire SIMaP de Grenoble. Une étude de développement d'un microdispositif pour la mesure des propriétés thermoélectriques des nanofils a été effectuée en collaboration avec l'IES de Montpellier.

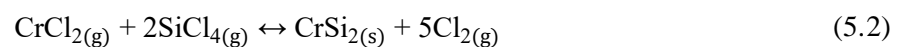
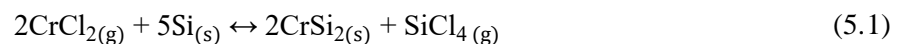
I. Elaboration du disiliciure de chrome sous forme de nanofils

I.1. Etat de l'art

Le disiliciure de chrome sous forme de nanofils a été très peu étudié dans la littérature et n'a été obtenu que par dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition) [111, 145, 160, 161, 276-283].

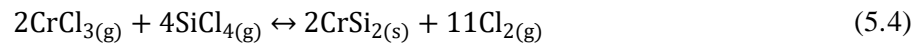
Le principe de la technique CVD repose sur le transport de précurseurs gazeux de chrome et/ou de silicium et leur réaction chimique avec un substrat solide de silicium porté à une température de 700 à 900°C. Trois méthodes, différenciées par le type de précurseur, ont été utilisées selon les auteurs (Tableau 18). La première consiste à introduire le chrome sous forme de poudre de chlorure de chrome (CrCl_2 ou CrCl_3) et à le porter en phase vapeur entre 700°C et 950°C sous flux d'argon [111, 161, 276, 277, 280]. La seconde se base sur la réaction de CrSi_2 sous forme de poudre avec I_2 gazeux, afin d'assurer le transport simultané de chrome et de silicium sous formes $\text{CrI}_{2(g)}$ et $\text{SiI}_{4(g)}$ vers le substrat Si [145, 160]. Enfin, une dernière solution consiste à former le chlorure de chrome *in situ* par la réaction solide-solide entre Cr et NiCl_2 [281, 282, 284].

Dans les cas où le précurseur est un chlorure de chrome (méthodes 1 et 3), par exemple CrCl_2 , deux réactions sont mises en jeu simultanément [161, 277, 279, 280] :



Dans un premier temps, le transport du chlorure de chrome, CrCl_2 , vers le substrat Si conduit à la formation de la phase CrSi_2 et de gaz, SiCl_4 . Ce dernier peut alors également réagir avec CrCl_2 pour former CrSi_2 . Le substrat Si joue donc le rôle de source d'atomes de silicium pour CrSi_2 et SiCl_4 .

Dans le cas du précurseur CrCl_3 [111, 281, 284], le mécanisme de réaction est identique avec les réactions suivantes :



Dans la majorité des cas, les nanofils sont obtenus sous forme de faisceaux perpendiculaires à la surface, droits, non rugueux et de section hexagonale, donc probablement monocristallins avec une direction de croissance (001). La première méthode, avec précurseurs CrCl_2 ou CrCl_3 , permet d'obtenir des nanofils de diamètre de 10 à 120 nm et de longueur de plusieurs dizaines de micromètres. Les nanofils issus de la deuxième méthode, avec précurseurs $\text{CrSi}_2 / \text{I}_2$, présentent des diamètres de 20 à 300 nm pour des longueurs pouvant atteindre plusieurs centaines de micromètres. Cependant la formation de microcristaux est également observée. Enfin, dans le cas de la troisième méthode, le choix de précurseurs $\text{Cr} / \text{NiCl}_2$ conduit à l'obtention de nanofils de 50 à 250 nm de diamètre pour des longueurs de 1 μm environ ou de peignes de nanofils de 15 à 50 nm de diamètre (Figure 125). Selon certains auteurs [276, 284], la structure cristalline $P6_222$ de CrSi_2 contient des plans $[10\bar{1}0]$ chargés, ce qui conduit à la formation de faisceaux de nanofils par attraction des parois de nanofils de charge opposée (Figure 126). Par cet effet, Wang *et al.* [276] ont obtenu des nano-toiles hexagonales, la direction de croissance des nanofils s'opérant de façon à minimiser leur énergie d'interaction.

Tableau 18 : Conditions d'élaboration de nanofils de $CrSi_2$ reportées dans la littérature (Φ et L représentent respectivement le diamètre et la longueur des nanofils et T , D_{Ar} , P et t sont la température, le débit d'argon, la pression et le temps de réaction).

	Réf.	Morphologie obtenue	$T_{précurs.}$ (°C)	$T_{substrat}$ (°C)	D_{Ar} (sccm)	P (mbar)	t (min)
Précurseur $CrCl_2$ ou $CrCl_3$	[161]	Nanofils droits Φ 60 - 120 nm L dizaines de μm	750	900	300	667	10
	[276]	Nanofils droits	700-950	850	100	20	20
		Nano-toiles hexagonales	700-950	850	400	3	20
	[277, 285]	Faisceaux de nanofils dendritiques (Φ 100 nm) sur micro-tiges (Φ 5 μm , L 30 μm)	872	750	4500	Patm	10
	[111]	Nanofils denses (Φ 10-50 nm, L 20 μm) sur particules	700	700	120		1,5-12 h
	[279]	Nanofils droits (Φ 76 nm, L 13 μm)	900	700	100	Patm	2-2,5 h
	[280]	Nanofils (Φ 20 nm-1 μm , L centaines μm)	900	900	900	667	20
Précurseur $CrSi_2 + I_2$	[145, 160]	Nanofils longs et denses (Φ 20-300 nm, L plusieurs centaines de μm) + microcristaux	900	700-875	7		2.5-3h
Précurseur $Cr + NiCl_2$	[281]	Nanofils (Φ 50 – 250 nm, L 1 μm)		700	100		40
	[282]	Peignes de nanofils (Φ 15-50 nm, L 12 μm)		900	100		10
	[283]	Faisceaux de nanofils horizontaux (Φ 10-50 nm, L 100-200 μm)		750	20		90

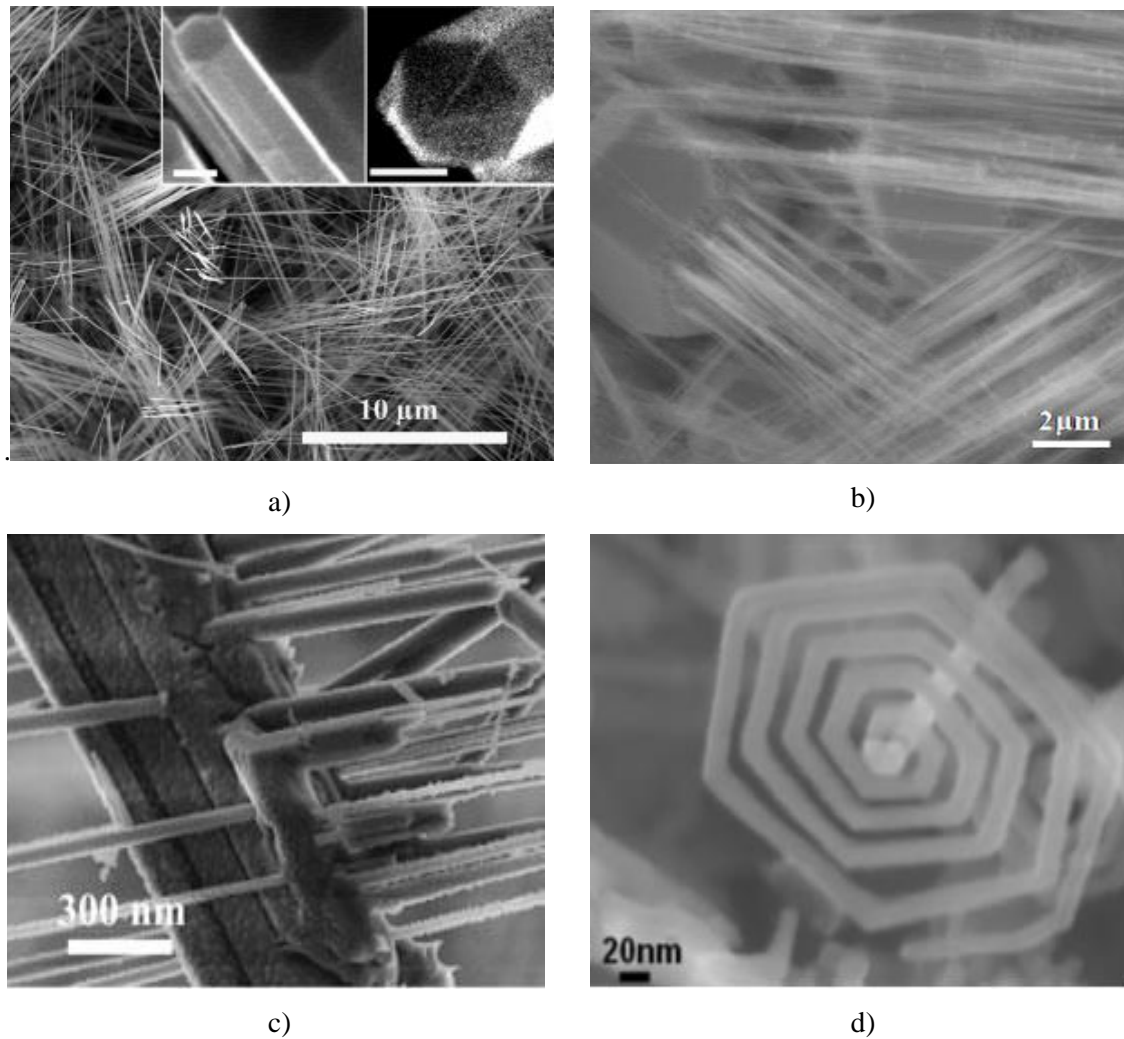


Figure 125: Images MEB de nanofils CrSi_2 obtenus sous différentes formes
 a) nanofils droits [161] b) nanofils sur particules [111] c) peigne [111] d) nano-toile [276]

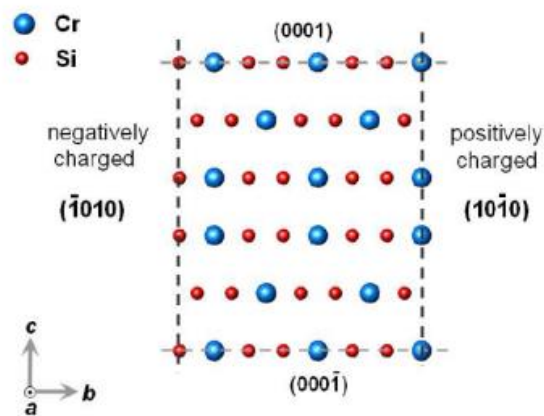


Figure 126 : Structure de CrSi_2 le long de l'axe a montrant les plans chargés $(10\bar{1}0)$ et $(\bar{1}010)$ [276]

Afin d'étudier l'influence du substrat sur la morphologie du matériau obtenu, Zhang *et al.*[284] ont effectué des synthèses sur substrats de silicium et d'alumine à partir d'un précurseur CrCl_3 formé par

réaction entre Cr et NiCl_2 . Par réaction entre ce précurseur et un substrat Si à 750°C , les auteurs observent des nanofils incurvés, des faisceaux de nanofils droits et des nanoparticules. Cependant, sur un substrat Al_2O_3 , uniquement des faisceaux de nanofils droits sont présents. Ils en déduisent que les nanofils incurvés et les particules sont formées seulement par la réaction gaz-solide, selon la réaction (5.3), alors que la réaction en phase gazeuse (5.4) est à l'origine de la formation des faisceaux de nanofils. Li *et al.* [277] ont montré que par diminution de la pression partielle de précurseur (température plus élevée (750°C) ou masse de CrCl_2 moins importante), la réaction gaz-solide (5.1) est prépondérante. Dans ce cas, le chrome est déposé à la surface du substrat et des micro-bâtonnets de siliciure de chrome d'environ $10\ \mu\text{m}$ de diamètre se forment. Pour des pressions plus élevées de gaz précurseur, une plus grande quantité de gaz, SiCl_4 , est dégagée ce qui permet la formation de nanofils de CrSi_2 aux extrémités des micro-bâtonnets. Cependant, il semblerait également que lorsque la pression partielle de précurseur est trop importante à proximité du substrat, des nanoparticules ou des films sont obtenus en raison d'une germination accélérée. Par abaissement de la température du substrat de 750 à 700°C , il a été montré que les nanofils deviennent dendritiques [277]. La modification de la pression partielle du précurseur est obtenue par le contrôle de la pression ou du débit de gaz [111, 160, 161] mais également par l'augmentation de la température dans l'enceinte [160, 161] ou par la diminution de la température du substrat Si [277, 282]. La croissance des nanofils est donc réalisable pour un degré de sursaturation des gaz précurseurs inférieur à celui nécessaire à la formation des nanoparticules. Szczech *et al* [160] ont également observé que la présence de nickel sous forme $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ semble permettre l'obtention d'une plus grande quantité de nanofils à partir de la seconde méthode.

Le concept de sursaturation est régulièrement utilisé en CVD pour prédire la morphologie des matériaux élaborés, morphologie qui est le résultat d'une compétition entre germination et croissance. La sursaturation peut se définir comme le rapport de la pression partielle du gaz réactif à proximité du substrat et de celle à l'équilibre thermodynamique [286]. Le degré de sursaturation augmente avec un débit de gaz réactifs plus élevé ou une température plus faible. Une sursaturation du gaz à proximité de la surface du substrat est indispensable afin de former des germes stables. Elle a donc une influence sur la concentration en espèces adsorbées à la surface et ainsi son augmentation induira une germination plus importante [287]. La croissance est liée, quant à elle, à la mobilité des espèces et donc à la température. Le contrôle de la combinaison de ces paramètres est donc important afin de maîtriser la morphologie du matériau élaboré (Figure 127).

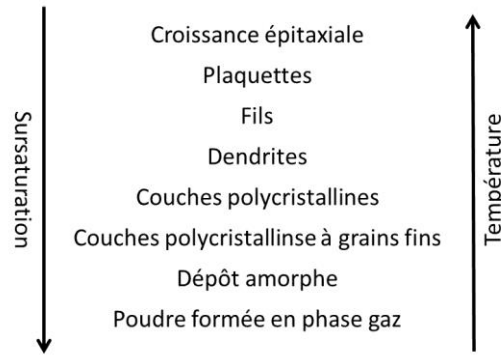


Figure 127 : Microstructure de matériaux obtenus par CVD selon les conditions de sursaturation et de température (adapté de [287])

En conclusion, les études de la littérature montrent que les nanofils CrSi_2 peuvent être obtenus sous des formes diverses en fonction des paramètres de synthèse. La croissance de nanofils droits est favorisée pour un faible degré de sursaturation des gaz précurseurs et il semble important de favoriser la réaction gaz-gaz. Cependant des morphologies très variées sont obtenues pour des conditions de synthèse relativement proches, ce qui suggère que la gamme de paramètres conduisant à la croissance de nanofils est assez étroite.

I.2. Synthèse des nanofils par CVD

Selon la littérature, la réaction gaz-gaz semble favoriser l'obtention de nanofils. C'est pourquoi deux approches sont mises en œuvre dans le cadre de cette étude : une réaction solide-gaz, entre le substrat de silicium et le précurseur de chrome gazeux (chlorure de silicium fabriqué *in-situ*) (stage de C. Saillet [288]), et une réaction gaz-gaz en utilisant un précurseur gazeux de silicium (silane). Afin d'optimiser les conditions de synthèse, les températures de chloruration et de dépôt, les débits de gaz, la pression de gaz dans l'enceinte et la composition de la charge doivent être adaptés. Il est également possible de faire varier l'état de surface et la nature du substrat.

Les résultats de synthèse de nanofils présentés ici constituent une base de travail obtenue lors d'une mission au laboratoire SIMaP de Grenoble et le procédé a été optimisé lors du stage de Yishen Li encadré par Frédéric Mercier [289].

I.2.1. Dispositif expérimental

Le réacteur « Belledonne » du laboratoire SIMaP est composé de deux zones chauffées indépendamment (Figure 128). La zone de chloruration permet la réaction du chrome (1) avec le gaz Cl_2 afin de former le précurseur. Cette réaction se déroule dans le chlorurateur en quartz chauffé par four à lampe (2). La température dans le chlorurateur en fonction de la puissance des lampes a été

calibrée préalablement. Le précurseur ainsi formé est transporté par flux d'argon sur le substrat (3) placé sur un suscepteur de graphite (4) chauffé par induction à une température pouvant aller jusqu'à 1700°C. Entre ces deux zones, une bande chauffante (6) est fixée afin de limiter la condensation des espèces en phase gazeuse. Elle est chauffée par effet Joule à environ 200°C.

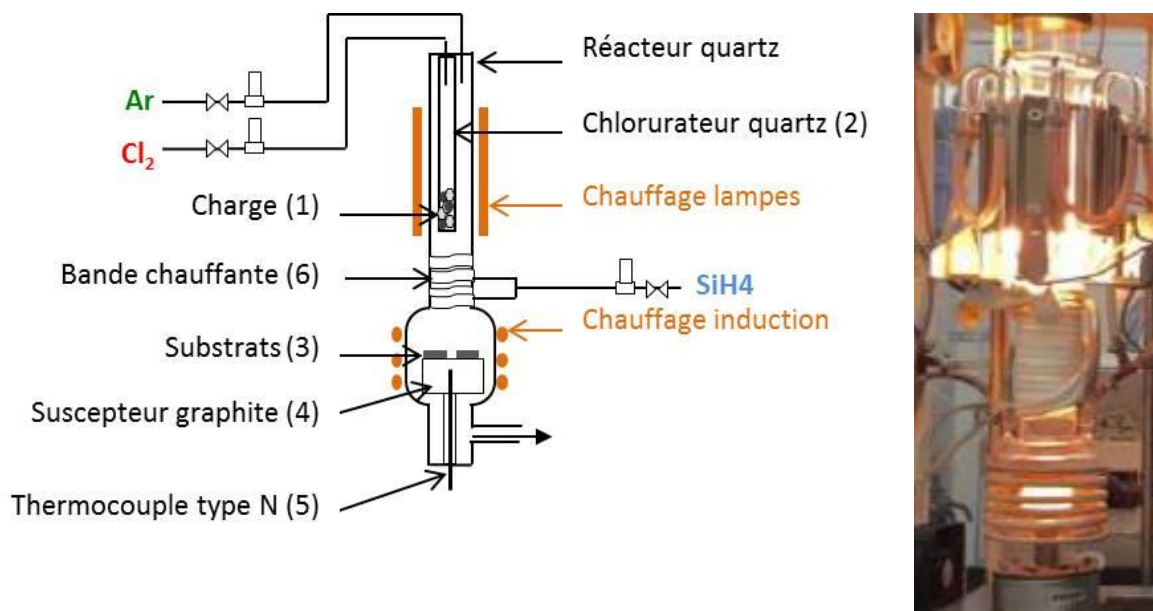


Figure 128 : Bâti CVD « Belledone »

1.2.2. Mode opératoire

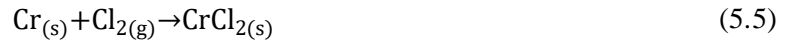
Dans le cas d'une synthèse avec précurseur de chlorure de chrome sur substrat Si, une masse de 0,90 g de Cr (99,999%) est introduite dans le chlorurateur. Les substrats Si (100) et/ou Si (111) sont placés sur le suscepteur. Une fois l'ensemble du dispositif fermé, plusieurs purges à l'argon sont réalisées dans le réacteur et les lignes de gaz. La charge est ensuite nettoyée sous flux H₂ de 200 sccm à 1,6 mbar à une puissance des lampes de 50 % (~700 °C) pendant 20 min. La réaction est ensuite mise en œuvre par introduction de Cl₂, 10 sccm, dans le chlorurateur chauffé à une puissance de 60 % (~730 °C). Un flux d'argon (200 sccm) transporte les précurseurs jusqu'au suscepteur chauffé à 720 ou 750 °C sous une pression de 100 mbar pendant 15 ou 60 min.

Lors des expériences réalisées avec le silane, la préparation du chlorurateur de chrome et la réduction de la surface de la charge sont identiques aux cas précédents. Le silane étant pyrophorique, une attention particulière doit être apportée sur les purges à l'argon du réacteur et des lignes de gaz. La réaction est effectuée par introduction de gaz Cl₂ (2 ou 10 sccm, puissance de lampes de 60 % (~730 °C)) dans le chlorurateur et du mélange de gaz H₂ 97%/SiH₄ 3% (50 sccm). Le gaz porteur Ar est introduit par le haut du réacteur à 1000 sccm. Les substrats Si (100) et SiO₂ sont maintenus à 710°C et la pression est fixée à 100 mbar pendant 30 ou 60 min.

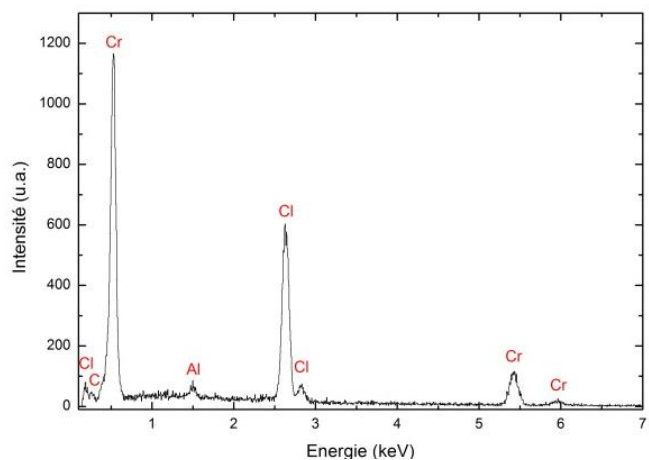
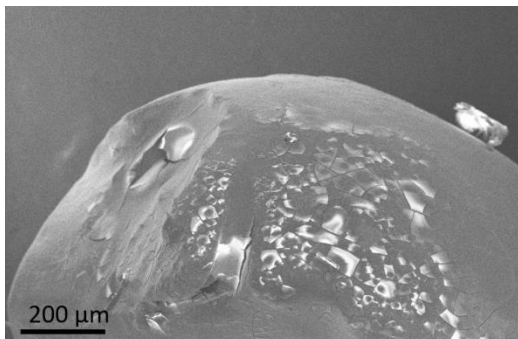
I.3. Synthèse par réaction du chlorure de chrome avec le substrat silicium

I.3.1. Chloruration du chrome

L'étape de chloruration *in-situ* est réalisée à 20 mbar et 730°C environ (puissance des lampes 60%). Celle-ci conduit à la formation du chlorure de chrome $\text{CrCl}_3(\text{g})$ par une synthèse en deux étapes d'après des calculs thermodynamiques réalisés au SIMaP :



Expérimentalement un gaz violet, couleur de CrCl_3 anhydre, est obtenu dans le chlorurateur. Les échantillons massifs de chrome sont, quant à eux, recouverts d'une couche verte devenant bleue en contact avec l'eau, couleurs de CrCl_2 anhydre et hydraté. La formation du chlorure de chrome solide dans une première étape de synthèse est confirmée par les observations et analyses en microscopie électronique à balayage (Figure 129).



a)

b)

Figure 129 : Echantillon de chrome du chlorurateur après réaction image MEB b) spectre EDS de la surface de l'échantillon

I.3.2. Réaction avec le substrat silicium

Après la synthèse *in-situ* du précurseur de chrome par chloruration, la seconde étape du procédé consiste en l'élaboration des nanofils de CrSi_2 par réaction entre $\text{CrCl}_3(\text{g})$ et Si. Des simulations thermodynamiques réalisées au SIMaP ont montré la possibilité de former CrSi_2 quelles que soient la

pression, entre 10 et 100 mbar, et la température du substrat, entre 600 et 1000°C, sous atmosphère neutre (Ar) ou réductrice (H₂) [288].

Expérimentalement, la réaction a été étudiée dans un premier temps sur un substrat de silicium par transport des précurseurs gazeux sous flux d'argon de 1000 sccm à 750°C et sous une pression de 100 mbar. Après une durée de réaction de 15 min, on observe la présence de pores à la surface du substrat, d'un diamètre de 100 à 300 µm (figure 130a). Des nanoparticules de différentes formes géométriques sont obtenues à l'intérieur de ces pores (figure 130b). Sur certaines d'entre elles, une rugosité importante s'apparentant à des nanofils en début de croissance peut être observée. Ces observations sont indépendantes de l'orientation (100) ou (111) du silicium. Après une heure de réaction l'aspect est relativement similaire. Les pores recouvrent une surface plus importante du silicium (figure 130c) et leur formation est accompagnée, comme précédemment, de celle de nanoparticules. Cependant, dans ce cas, les nanoparticules sont lisses et très peu de nanofils sont présents (figure 130d).

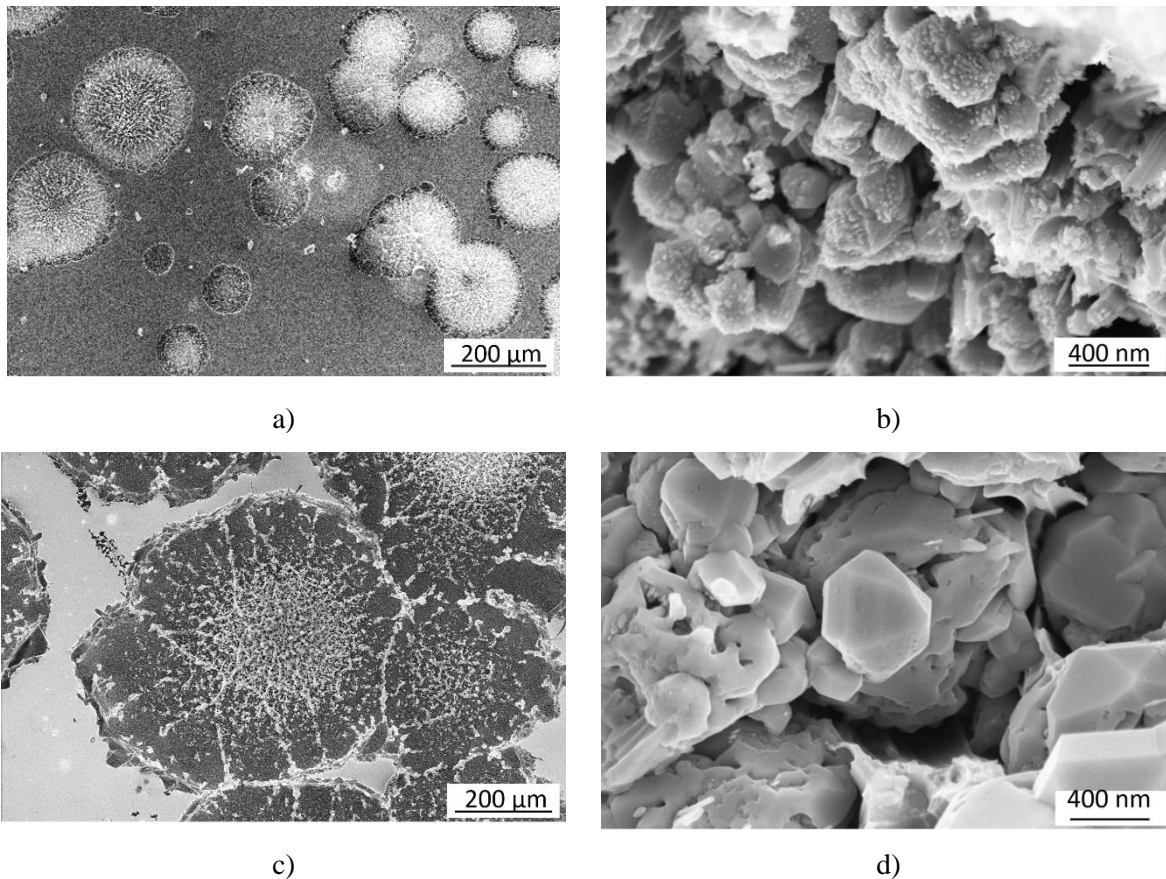


Figure 130 : Images MEB du matériau obtenu par CVD a) Surface du silicium après 15 min à 750°C b) Nanoparticules formées dans l'un des pores observé en a) après 15 min à 750°C c) Surface du silicium après 60 min à 750°C d) Nanoparticules formées dans l'un des pores observé en c) après 60 min à 750°C

Une analyse EDS des pores confirme la présence de chrome et donc le bon transport du précurseur gazeux. De plus l'analyse par diffraction des rayons X montre la formation de CrSi_2 et donc la réaction entre le précurseur et le silicium (Figure 131).

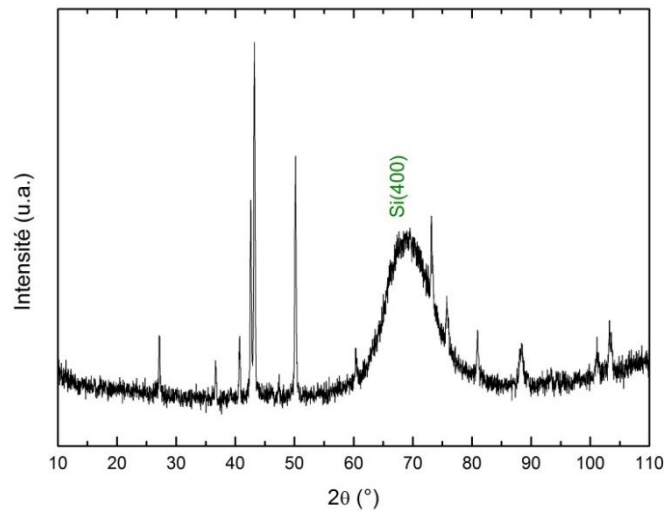


Figure 131 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon réalisé sur Si (100) à 750 °C pendant 15 min. L'ensemble des pics sont attribués à CrSi_2 sauf la "bosse" entre 60 et 80° due au substrat Si (100)

Par abaissement de la température à 720°C des nanofils parallèles se forment à la surface des nanoparticules Figure 132. Ceci est en accord avec les observations de différents auteurs [111, 160, 161, 277] et le concept de sursaturation donné sur la Figure 127. Celui-ci prévoit la formation de nanofils pour un degré de sursaturation supérieur et une température de dépôt inférieure à celle des nanoparticules. En effet, par réduction de la température, la germination est prépondérante par rapport à la mobilité des atomes. Les nanofils formés restent cependant très courts, de quelques dizaines de nanomètres de longueur, et minoritaires, ce qui rend impossible leur extraction pour une utilisation ultérieure.

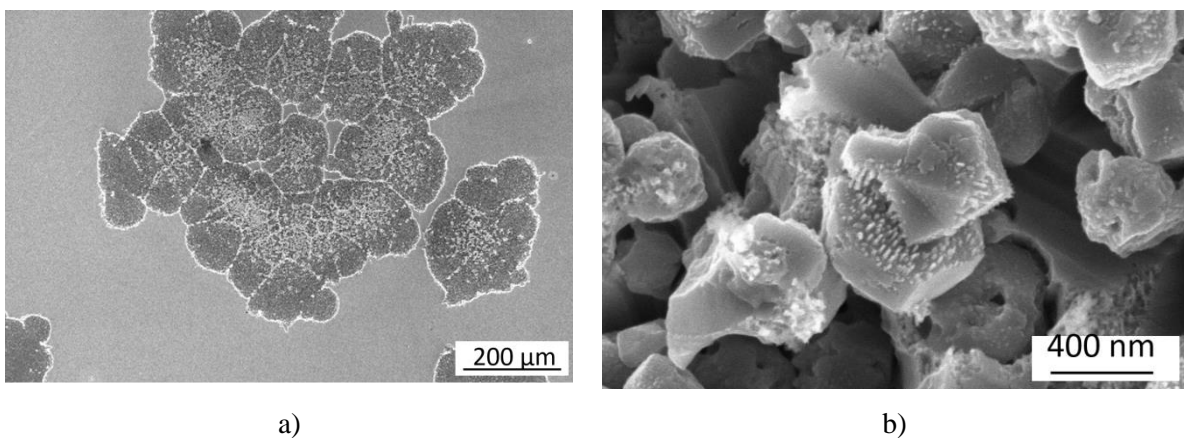


Figure 132: Images MEB du matériau obtenu à 720°C pendant 1h
a) surface et b) nanoparticules formées dans un pore.

Enfin le rôle de la couche d'oxyde natif du substrat de silicium a été étudié. Pour cela une réduction de la surface du substrat a été réalisée sous H_2 à haute température ($1030^\circ C$) pendant 10 min. Puis la réaction a été menée à une température de $750^\circ C$ pendant 15 min. Un comportement similaire au cas précédent est observé : des nanoparticules sont formées dans des pores et quelques nanofils commencent à se former à leur surface. La densité de pores est cependant plus élevée et leur taille est divisé par un facteur ~ 10 , avec une valeur de 5 à 30 μm (Figure 133). Le nombre de nanofils observés est très faible comme cela avait été le cas à $750^\circ C$ en présence de la couche d'oxyde. L'effet de la température et du temps sur la densité et la longueur des nanofils obtenus n'a pas été testée après réduction de la couche d'oxyde.

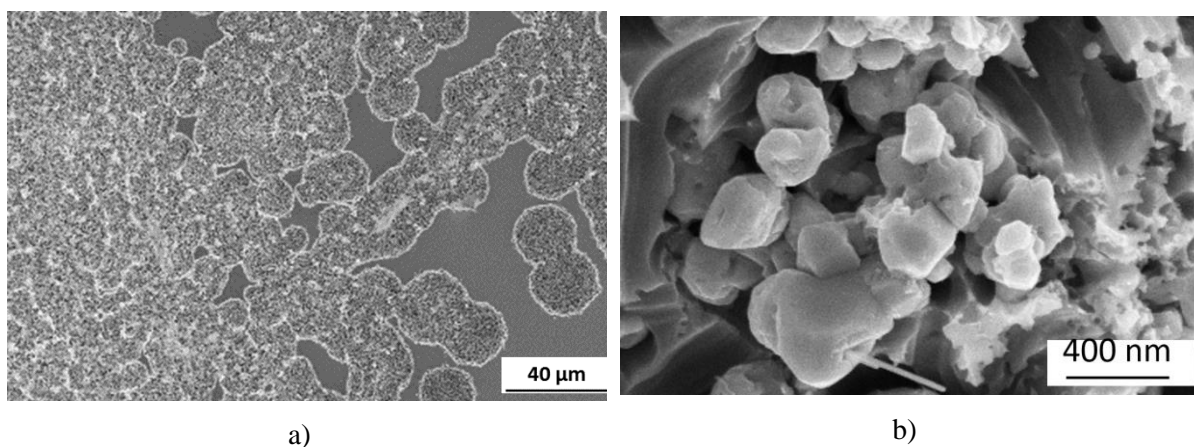


Figure 133 : Images MEB du matériau obtenu à $750^\circ C$ pendant 15 min après réduction de l'oxyde natif a) vue d'ensemble, b) grossissement au niveau d'une zone poreuse

Ainsi, par réaction entre le chlorure de chrome précurseur et le substrat Si, il a été possible d'obtenir des nanofils de quelques dizaines de nanomètres de longueur. Une réduction de la température de synthèse, de 750 à $720^\circ C$, favorise la formation de nanofils par augmentation du degré de sursaturation alors qu'une augmentation du temps de réaction de 15 à 60 min favorise l'obtention de nanoparticules. L'ensemble de ces nano-objets est formé dans des pores à la surface du substrat de silicium ce qui rend leur extraction délicate. Il semble donc que cette méthode ne permette pas de répondre aux objectifs fixés, soit l'obtention de nanofils $CrSi_2$ de longueur micrométrique.

I.4. Synthèse par réaction avec le silicium en phase gazeuse

Il existe de nombreux précurseurs gazeux de silicium dont SiI_4 , $SiCl_4$ ou encore le silane SiH_4 . Pour former SiI_4 , Szczech *et al.* [160] ont procédé à l'évaporation de gaz I_2 en four tubulaire en amont de $CrSi_2$. Par cette technique, les auteurs ont obtenu une grande quantité de nanofils droits et lisses de longueur atteignant quelques centaines de micromètres. Toutefois, ce procédé n'étant pas réalisable avec le dispositif « Belledonne », la voie SiH_4 a été mise en œuvre.

La synthèse par CVD de nanofils CrSi_2 à partir de CrCl_3 et SiH_4 n'a jamais été reportée dans la littérature. Afin de déterminer les conditions de réactivité des deux précurseurs, des diagrammes CVD ont été réalisés par calculs thermodynamiques au SIMaP [289] en fonction de la température (entre 700 et 900°C) et de la pression (20 ou 200 mbar). Les diagrammes prennent en compte la présence de H_2 avec le silane. Le diagramme déterminé à 900°C et 20 mbar est présenté sur la Figure 134. Dans chacun des cas il est remarqué que le rapport atomique Si/Cr nécessaire à l'obtention du seul solide CrSi_2 est supérieur à 2 du fait de la formation de phases secondaires. L'optimisation de la réaction passe donc par la diminution de ce rapport.

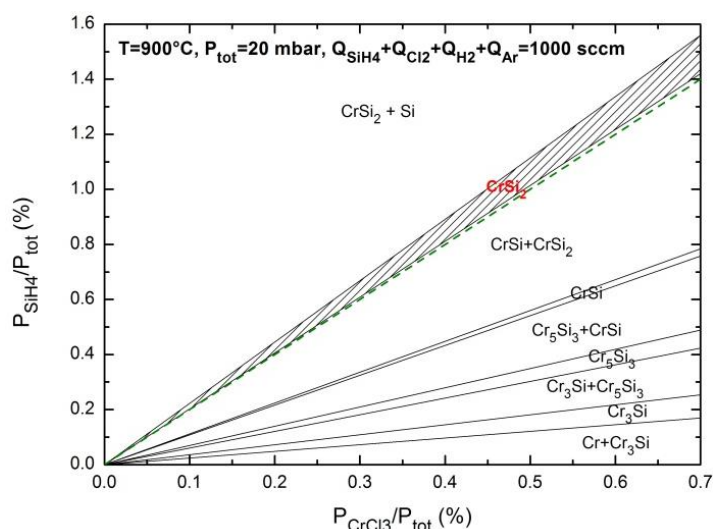


Figure 134 : Diagramme CVD obtenu par calcul thermodynamique selon les conditions de pressions partielles SiH_4 et de CrCl_3 à 900°C et 20 mbar. En vert est tracée la ligne correspondant à la stœchiométrie $\text{Si}/\text{Cr}=2$ [289]

Deux synthèses avec silane ont été réalisées. La première a été effectuée avec un débit de Cl_2 de 2 sccm pendant 60 min et la seconde avec un débit de 10 sccm pendant 30 min. Ces débits constituent les limites accessibles par l'appareil pour ce gaz. Dans chacune de ces expériences le débit du mélange gazeux H_2 97 % / SiH_4 3 % est fixé à 50 sccm, la pression à 100 mbar et la température du substrat à environ 710°C. Le débit du gaz vecteur, Ar, est de 1000 sccm et les conditions de chloruration sont identiques à celles utilisées précédemment. Le rapport atomique des quantités de chrome et de silicium, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Cr}}$, est donné par :

$$\frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Cr}}} = \frac{P_{\text{SiH}_4}}{P_{\text{Cr}}} = \frac{1,5 \times 3 Q_{\text{SiH}_4/\text{H}_2}}{100 Q_{\text{Cl}_2}} \quad (5.7)$$

avec P_{SiH_4} et P_{Cr} , les pressions partielles de silane et de chrome, et $Q_{\text{SiH}_4/\text{H}_2}$ et Q_{Cl_2} , les débits de gaz H_2/SiH_4 et Cl_2 . Les coefficients 1,5 et 3 proviennent de la stœchiométrie de la réaction de chloruration et de la composition du gaz H_2/SiH_4 .

Les deux expériences sont ainsi réalisées pour des rapports n_{Si}/n_{Cr} respectivement de 1,13 et 0,225, soit en sur-stœchiométrie de chrome.

1.4.1. Etude de l'influence du débit de chlore

1.4.1.1. Synthèse avec débit de Cl_2 de 2 sccm

Lors de la première expérience à $Q_{Cl_2} = 2$ sccm, il est remarqué que la coloration rose, caractéristique de la condensation de $CrCl_3$ généralement présente sur l'ensemble des parois du dispositif, est seulement observé au niveau du chlorureur. Un dépôt blanc dû au silane est visible sur les parois du réacteur.

Les images MEB de la surface du substrat sont très différentes de celles obtenues précédemment. Des nanoparticules de diamètre 130 – 180 nm environ sont présentes sur l'ensemble du substrat (Figure 135a). L'analyse EDS démontre la présence seule de silicium avec absence de chrome (Figure 135b). Le dépôt sur la paroi du chlorureur présente quant à lui une morphologie de nanofils de quelques centaines de nanomètres de longueur (Figure 135c) et est constitué de silicium et de chrome (Figure 135d). Ainsi, dans ces conditions expérimentales, le chlorure de chrome réagit avec le silane directement dès sa sortie du chlorureur et n'atteint pas le substrat.

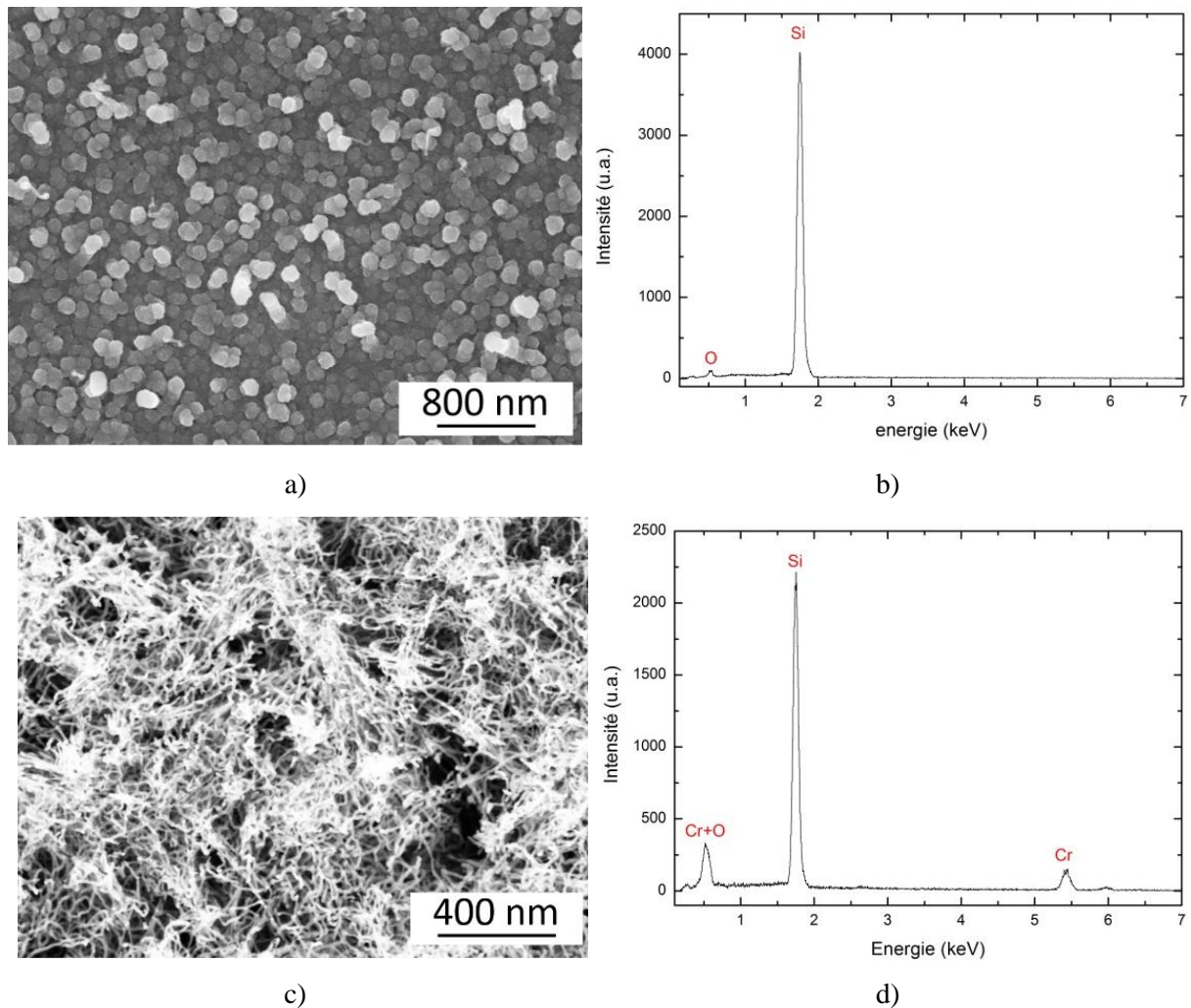


Figure 135 : Matériau élaboré par réaction entre CrCl_3 et SiH_4 ($Q_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ sccm}$)
 a) à la surface du substrat Si (100) et b) spectre EDS correspondant,
 c) sur la paroi du chlorurateur et d) spectre EDS correspondant

1.4.1.2. Synthèse avec débit de Cl_2 de 10 sccm

Avec un débit $Q_{\text{Cl}_2} = 10 \text{ sccm}$ une coloration rose est observable dans tout le réacteur ce qui démontre un bon transport du précurseur de chrome. Sur les images MEB (Figure 136a), la présence de nanoparticules et de nanofils est observée à la surface du substrat. Les nanofils possèdent une longueur de 3 à 5 μm pour un diamètre variable de 60 – 70 nm.

Les analyses par diffraction des rayons X montrent que le matériau formé est constitué de la phase Cr_5Si_3 (Figure 136b). Un excès de chrome est donc présent lors de la formation des nano-objets.

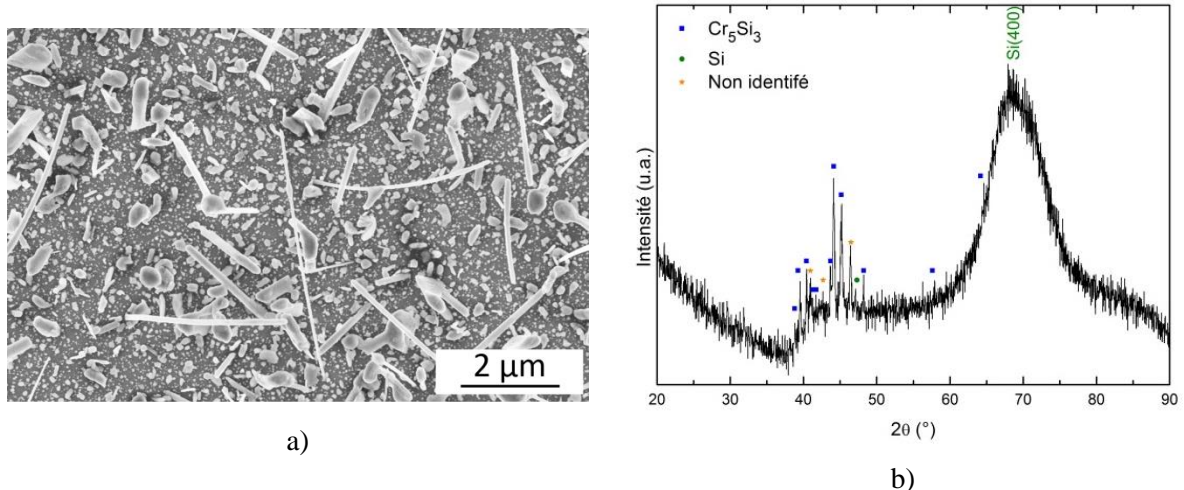


Figure 136 : Matériau élaboré par réaction entre CrCl_3 et SiH_4 ($Q_{\text{Cl}_2} = 10 \text{ sccm}$) a) à la surface du substrat Si (100) et b) diffractogramme de rayons X du substrat Si (100) après réaction

Cette dernière expérience a ainsi démontré la possibilité d'élaborer des nanofils de longueur micrométrique de siliciure de chrome par CVD à partir de chloruration *in-situ* du chrome et de la réaction du précurseur avec SiH_4 . Les débits limites de gaz Cl_2 de 2 et 10 sccm ont permis l'obtention de Si et Cr_5Si_3 , respectivement, soit d'un défaut et d'un excès de chrome. Par cette voie, de nombreux paramètres (température, débit, pression) sont ajustables. La méthode est donc très prometteuse pour la synthèse de nanofils CrSi_2 .

1.1.1. Paramètres de synthèse optimisés

A partir de ces résultats, l'optimisation des paramètres de synthèse des nanofils CrSi_2 a fait l'objet d'une étude ultérieure au SIMaP réalisée par Y.Li et F. Mercier [289]. Il a été démontré que l'obtention des nanofils CrSi_2 est optimale pour une chloruration à une puissance de lampes de 50 % et un débit de gaz Cl_2 de 5 sccm. La réaction est réalisée à 900°C sous une pression de 20 mbar, un débit de H_2/SiH_4 de 70 sccm, un débit Ar de 1000 sccm et un temps de 30 min. Le type de substrat n'a pas d'influence et il est montré que cette synthèse est reproductible.

Les nanofils obtenus dans ces conditions optimales présentent un diamètre d'environ 50 nm et une longueur d'environ 7 μm.(Figure 137) [289].

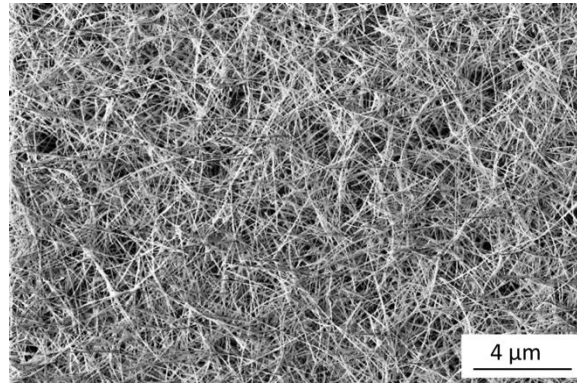


Figure 137 : Nanofils CrSi_2 élaborés dans les conditions optimales sur substrat saphir [289]

Ces nanofils ont été caractérisés par MET couplée à la méthode ASTAR [289]. Les images de composition et d'orientation cristalline d'un nanofil de $7\ \mu\text{m}$ sont données respectivement sur la Figure 138a et b. Dans les deux cas l'analyse est effectuée aux deux extrémités et au centre du nanofil. Il est observé que le nanofil est composé de la phase CrSi_2 exclusivement. Il est monocristallin, comme observé dans la littérature pour des nanofils obtenus par d'autres voies de synthèse [111, 160, 161, 277, 284], mais a vrillé ce qui explique la différence d'orientation observée entre les trois zones analysées.

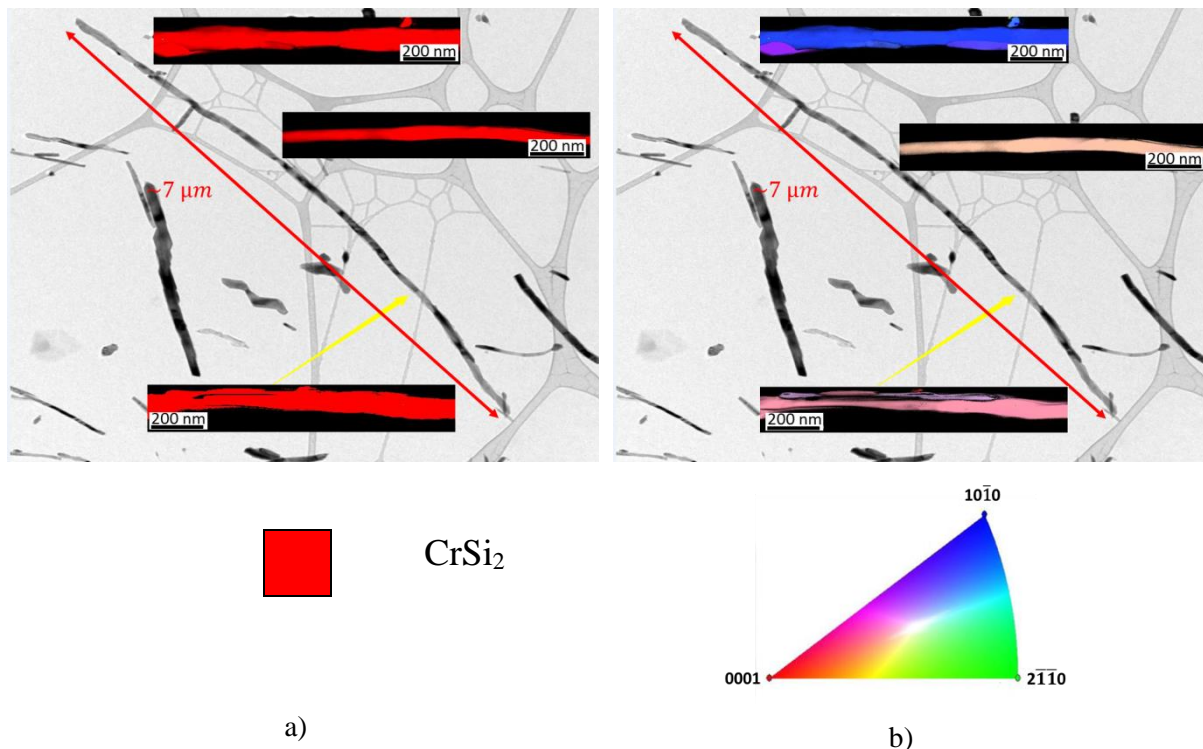


Figure 138 : Images MET / ASTAR de nanofils CrSi_2
a) Composition chimique et b) orientation cristalline le long d'un nanofil [289].

Ainsi une méthode de CVD inédite avec chloruration *in-situ* du chrome a été mise en œuvre au SIMaP et a permis l'élaboration de nanofils de CrSi_2 monocristallins. La méthode est reproductible et a montré l'absence de sélectivité du substrat, ce qui démontre la réaction entre les deux gaz CrCl_3 et SiH_4 .

L'obtention de nanofils a nécessité un chauffage à 900°C. Une grande variété de nano-objets a été obtenue selon les conditions de synthèse telle que des nano-particules, nano-plaquettes, nano-dendrites ou encore des « nano-oursins ». Cette voie de synthèse peut donc être intéressante pour étudier de nouvelles morphologies du disiliciure de chrome. Enfin, l'avantage de cette méthode est de permettre un ajustement simple de la stœchiométrie par modification des débits de gaz. Différentes phases de siliciures de chrome peuvent donc être envisagées.

Afin de déterminer les propriétés thermoélectriques des nanofils ainsi obtenus, une étude a été menée en collaboration avec l'IES de l'Université de Montpellier afin de développer un microdispositif de mesure de ces propriétés sur un nanofil isolé.

II. Microdispositif de mesures thermoélectriques d'un nanofil isolé

Afin de mesurer les propriétés thermoélectriques d'un nanofil, soit la résistivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique, un microdispositif doit être conçu. Différentes étapes sont nécessaires : l'extraction d'un nanofil du substrat, la conception du microdispositif, le positionnement du nanofil sur le microdispositif et la réalisation des contacts électriques.

II.1. Etat de l'art

La mesure des propriétés thermoélectriques sur un nanofil unique est un défi complexe sur plusieurs points. Il est en effet nécessaire de développer un système micrométrique sur lequel il sera possible de connecter électriquement un nanofil et de lui appliquer un gradient thermique. Cela requière des compétences techniques de micro-électronique et la mise au point de méthode de manipulation des échantillons à l'échelle micrométrique. Différentes méthodes de mesures de ρ , α et κ sur nanofil isolé ont été développées dans la littérature et seront décrites brièvement ci-dessous. Elles serviront de bases à la conception du microdispositif utilisé pour la caractérisation des nanofils de CrSi₂.

II.1.1. Mesure de résistivité électrique et coefficient Seebeck sur nanofil isolé

Les mesures de résistivité électrique sont principalement réalisées par une méthode à 4 électrodes le long du nanofil [10, 145, 160, 161, 280, 290, 291]. Des mesures par AFM polarisée sont parfois décrites mais non applicables dans notre cas [292]. Le microdispositif doit également permettre la mise en place d'un gradient de température pour mesurer le coefficient Seebeck.

Pour effectuer les contacts entre 4 électrodes deux possibilités sont rencontrés. La première consiste à disperser les nanofils sur un substrat, à effectuer leur repérage par AFM puis à déposer quatre électrodes d'or ou de platine par un procédé lift-off utilisant la lithographie électronique. (Figure 139a).

Cette méthode a été mise en œuvre par exemple sur des nanofils de ZnO [290] ou sur CrSi₂ [160, 161]. Bien qu'elle permette de s'affranchir de la manipulation fastidieuse des nanofils, elle ne permet pas de mesurer la conductivité thermique comme nous le verrons par la suite (II.1.2). La deuxième possibilité consiste à déposer des nanofils sur des électrodes initialement réalisées par lift-off (Figure 139b). Par cette technique il est possible de réaliser des microdispositifs complexes et de mesurer l'ensemble des propriétés thermoélectriques, cependant le défi consiste en la manipulation des nanofils et leur connexion. [10, 145, 280, 291].

Pour obtenir le gradient de température nécessaire à la mesure de coefficient Seebeck les auteurs déposent une ou deux résistances chauffantes par photolithographie aux extrémités du nanofil (Figure 139c) puis mesurent la différence de potentiel entre les électrodes [10, 145, 280, 293]. Il est important de prendre garde dans ce cas d'utiliser un substrat peu conducteur thermique afin de maintenir le gradient thermique sur les quelques micromètres séparant les résistances.

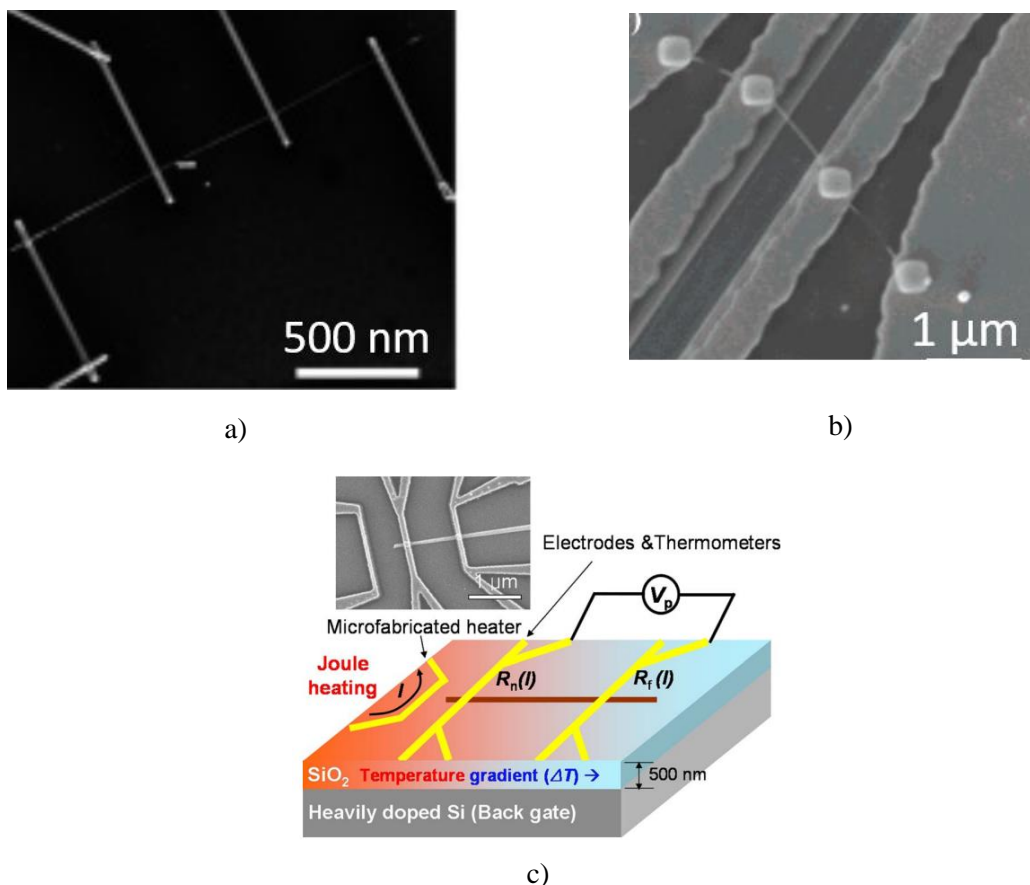


Figure 139 : Exemples de dispositifs de mesures de résistivité électrique dans la littérature a) sur nanofil CrSi₂ par dépôt des électrodes sur l'échantillon [161] et b) sur nanotube de carbone posé sur les électrodes [291] c) Schéma d'un microdispositif de mesure du coefficient Seebeck sur nanofil ZnO [293]

II.1.2. Mesure de conductivité thermique sur nanofil isolé

Deux méthodes de mesure de conductivité thermique sont rencontrées dans la littérature. La première est une méthode stationnaire consistant à mesurer un flux de chaleur Q transféré par le nanofil [89, 277, 294]. Le nanofil est ici suspendu entre deux membranes isolées l'une de l'autre (Figure 140a), un flux de chaleur est imposé d'un côté du nanofil par l'intermédiaire d'une résistance chauffante. Les membranes suspendues n'étant reliées que par le nanofil, seul le flux de chaleur passant à travers celui-ci entrainera l'élévation de température de la seconde membrane. La conductivité thermique est déduite par :

$$Q = K\Delta T \quad (5.8)$$

avec K la conductance thermique liée à κ par un facteur géométrique. Cependant l'application de cette méthode n'est valable que si toutes les pertes thermiques autres que celles dues au nanofil sont maîtrisées. Il est ainsi important de mesurer tous les flux de chaleur dans chacun des haubans suspendant les membranes. De plus cela nécessite un travail sous vide afin d'éviter les pertes thermiques par conduction et convection avec l'atmosphère. C'est donc une méthode longue et difficile à mettre en place. C'est par cette méthode que Zhou *et al.* [145] ont réalisé l'unique mesure de conductivité thermique sur un nanofil de CrSi_2 .

La seconde méthode rencontrée, transitoire, est une adaptation de la méthode 3ω mise au point par Lu *et al.* en 2001 [295] pour le cas des nanofils [186, 291, 296, 297] (Figure 140b). Comme lors des mesures sur couche mince, le nanofil sert ici à la fois de résistance chauffante et de capteur de température. Si le nanofil est isolant électriquement, un transducteur peut également être déposé sur celui-ci [298]. Un courant sinusoïdal est appliqué sur le nanofil ou sur le transducteur entrainant son échauffement par effet Joule. La tension est alors mesurée afin d'en déduire la conductivité thermique et la capacité calorifique par un traitement mathématique (voir Annexe 4). Pour mettre en œuvre la méthode il est indispensable que le nanofil soit suspendu entre les deux électrodes. La mesure doit également être effectuée sous vide.

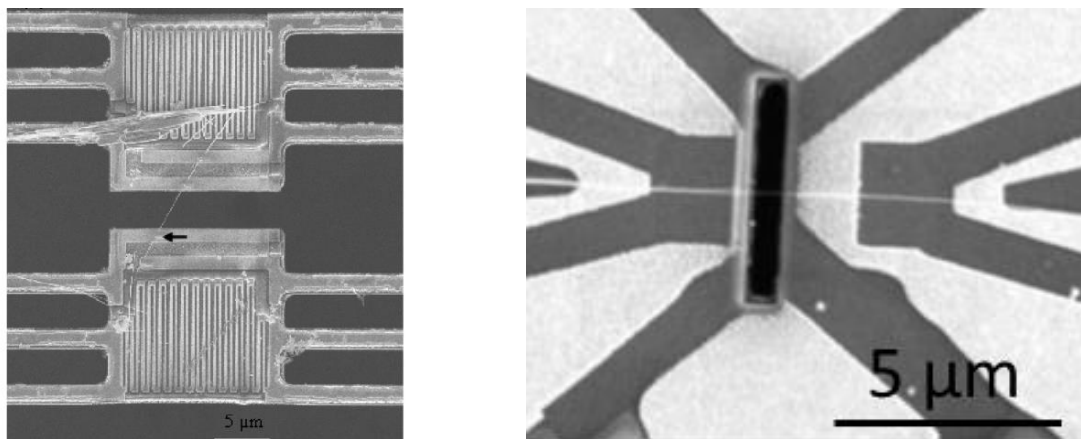


Figure 140 :a) Dispositif de mesure des propriétés thermoélectriques d'un nanofil CrSi_2 . La conductivité thermique est déterminée par méthode stationnaire [145] b) Dispositif de mesure 3ω sur nanofil SiC [296]

II.2. Réalisation des microdispositifs

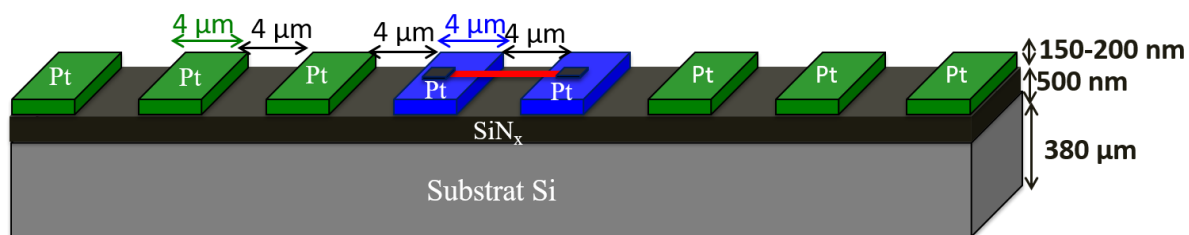
II.2.1. Choix de la géométrie

Au vue des avantages et inconvénients des méthodes énoncées précédemment, les propriétés thermoélectriques d'un nanofil isolé seront déterminées par la méthode 4 pointes (ρ), par gradient de température (α) et par la méthode 3ω (κ). Cette dernière est en effet préférée à la méthode stationnaire car il n'est pas nécessaire de déterminer les flux de chaleur dissipés dans les haubans. Les contraintes géométriques du microdispositif à respecter sont données dans le tableau suivant (Tableau 19) :

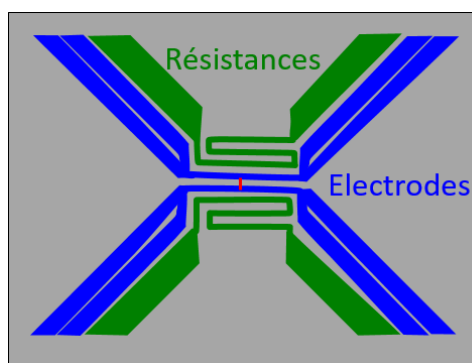
Tableau 19 : Contraintes géométriques à respecter pour chaque propriété mesurée lors de la conception du microdispositif

ρ	α	κ
	2 résistances chauffantes	Nanofil suspendu → Pas de pertes thermiques dans le substrat
	Maintien du gradient de température → substrat / sous-couche à faible conductivité thermique	Mesure sous vide → convection négligeable
- Mesure 4 pointes sur électrodes et résistances - Distance inter-électrode $\geq 4 \mu\text{m}$ (dimensions du nanofil) - Contact électrique ohmique (nanofil / électrodes)		

La géométrie du microdispositif sélectionnée est schématisée sur la Figure 141. Sur un substrat Si isolé par une couche SiN_x (500 nm) deux électrodes de platine d'épaisseur environ 420 nm (ici en bleu) de largeur $4 \mu\text{m}$ sont séparées de $4 \mu\text{m}$. Celles-ci sont constituées de 4 branches de façon à pouvoir réaliser des mesures 4 pointes de leur résistance ($\sim 7 \Omega$). De part et d'autre de ces électrodes, une résistance chauffante en platine (schématisée en vert) est réalisée, de largeur $4 \mu\text{m}$ et d'une longueur totale de $200 \mu\text{m}$.



a)



b)

Figure 141 : Schéma du microdispositif réalisé pour la mesure des propriétés thermoélectriques des nanofils a) vu en coupe et b) vu de dessus (non à l'échelle)

Par cette géométrie l'ensemble des propriétés nécessaires à la mesure du facteur de mérite d'un nanofil peut être mesuré sur le même échantillon. Les mesures ont été réalisées dans l'enceinte KaSA (Figure 142) qui permet de travailler en température (300 - 675K), sous un vide de 8.10^{-5} mbar. Les branchements des différents appareils pour déterminer ρ , α et κ sont donnés sur la Figure 143. La résistivité électrique (Figure 143a) est mesurée par application d'un courant dans le nanofil entre les bornes 1 et 7 et la mesure de la tension entre les deux extrémités (bornes 6 et 12). Un appareil Keithley 2400 est utilisé pour cela. La détermination du coefficient Seebeck (Figure 143b) est obtenue en appliquant un gradient de température de part et d'autre du nanofil. Pour cela, un courant est appliqué sur les résistances chauffantes (bornes 3 - 4 et 9 - 10) à l'aide d'un générateur Keithley 6220 et la tension entre les extrémités du nanofil est mesurée à l'aide d'un nanovoltmètre Keithley 2182A (bornes 6 et 12). Pour connaître le gradient de température, la résistance des électrodes est mesurée en quatre pointes et est reliée à leur coefficient de température de résistance ($TCR = 1/R \cdot dR/dT$). Enfin pour appliquer la méthode 3ω et mesurer la conductivité thermique (Figure 143c) un courant sinusoïdal est appliqué au

nanofil (générateur Keithley 6221 connecté entre les bornes 1 et 7) et la tension est mesurée entre les bornes 6 et 12. La composante $V_{3\omega}$ est déduite par un montage de suppression du mode commun identique à celui utilisé sur couche mince et décrit au Chapitre 2.

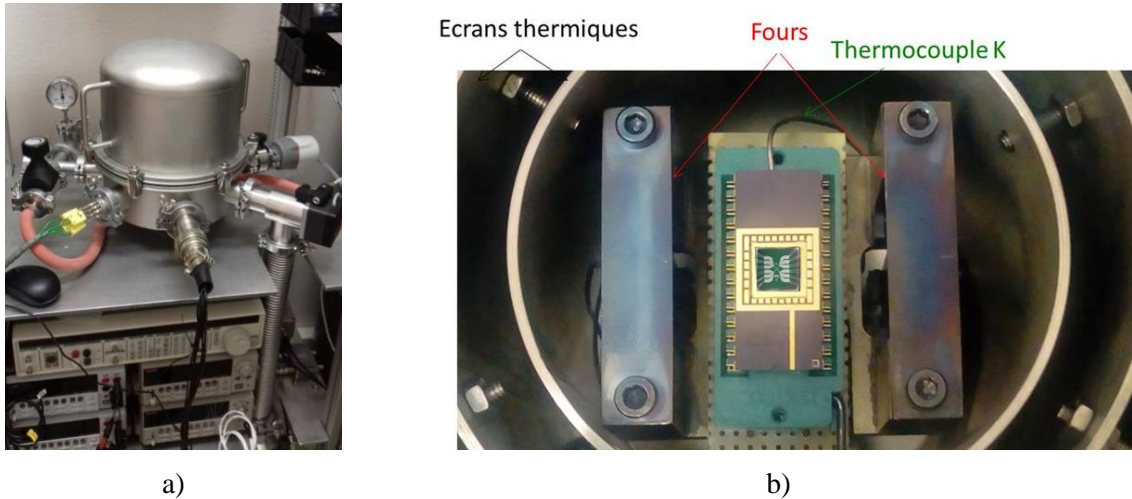


Figure 142 :a) exterieur et b) interieur de l'enceinte KaSA dans laquelle les mesures ont été réalisées

La connaissance du coefficient de température de résistance des deux électrodes nécessite une étape de calibration pour chaque microdispositif. Le montage utilisé est représenté à l'aide de la Figure 143d. Pour cela le microdispositif est placé dans un four et la résistance des deux électrodes est mesurée en fonction de la température à l'aide d'un multimètre Keithley 2400.

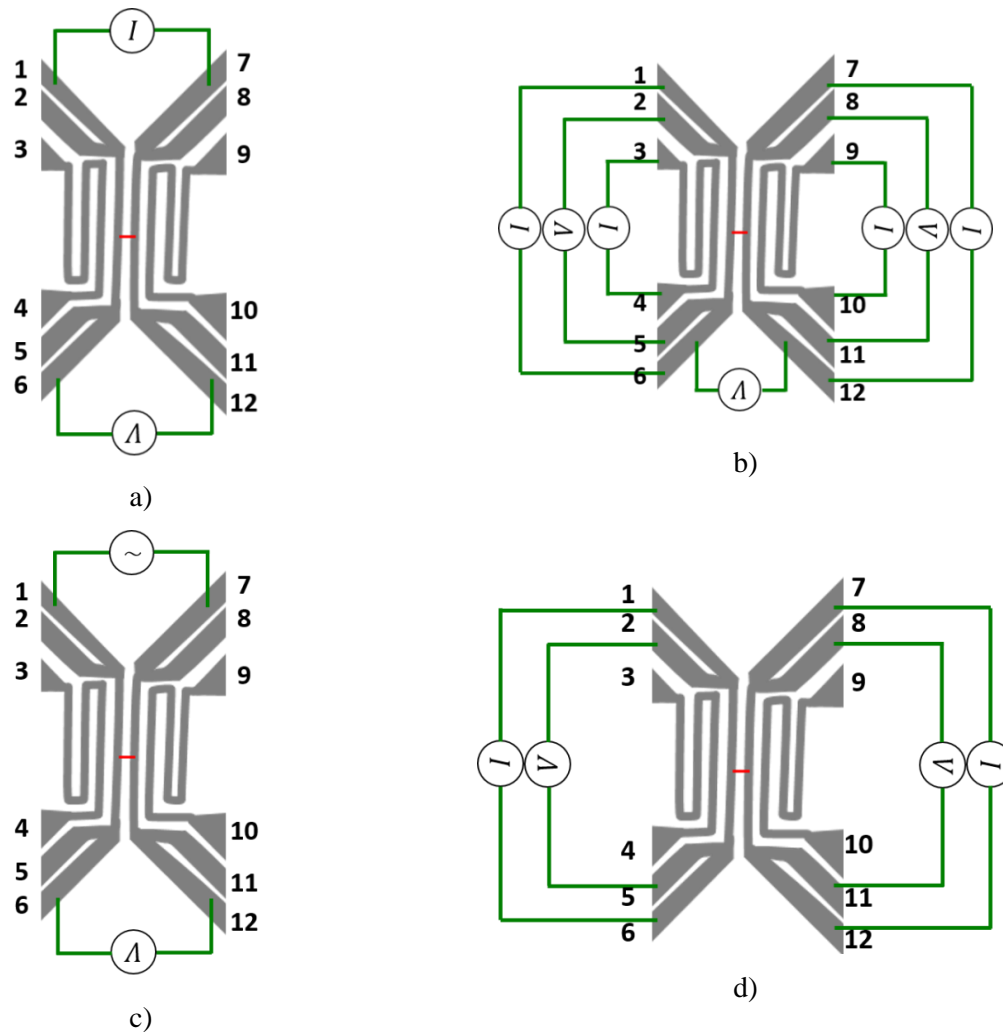


Figure 143 : Schémas du montage pour les mesures a) de résistivité électrique, b) de coefficient Seebeck et c) de conductivité thermique. d) Schéma du montage pour la calibration de résistance des électrodes en fonction de la température et du courant injecté dans les résistances chauffantes. En rouge sont représentés les nanofils.

II.2.2. Procédé de fabrication

L'élaboration des microdispositifs est réalisée par un procédé lift-off schématisé sur la Figure 144. Une couche Ti/Pt de 150 à 200 nm est déposée sur le substrat Si/SiN_x. Une résine positive (AZ1518) est placée par spin coating (4000 rpm, 30 s) puis est insolée 3 s. Le masquage est développé 1 min au développeur (AZ726). Enfin le platine est éliminé par gravure plasma (Ar⁺) et la résine nettoyée par gravure ionique réactive (RIE) sous oxygène. Les échantillons sont ensuite câblés sur DIL 28 par fils d'aluminium ou or.

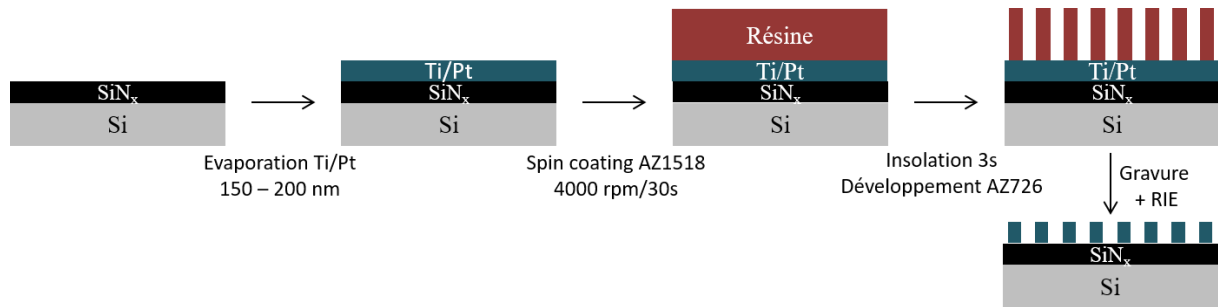


Figure 144 : Procédé de réalisation des microdispositifs

Le microdispositif réalisé est donné sur la Figure 145.

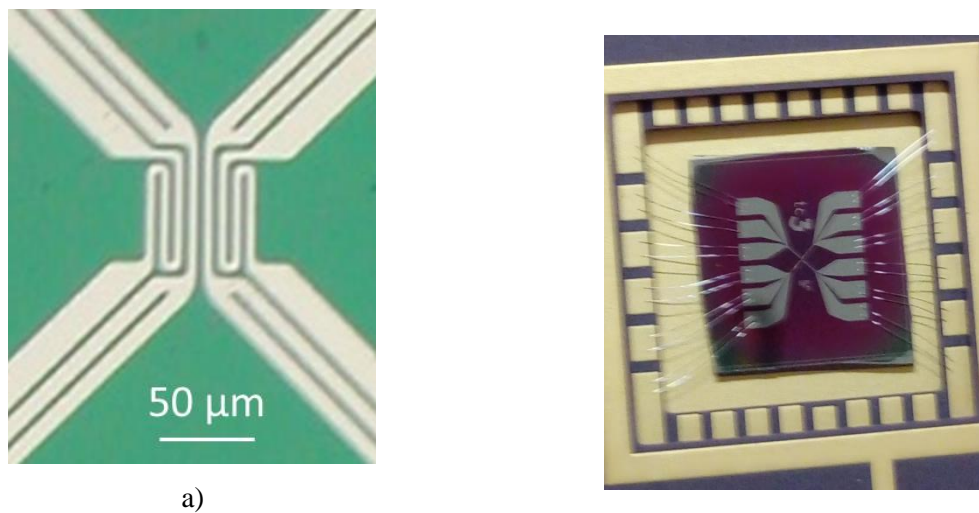


Figure 145 : a) Observation au microscope optique d'un microdispositif. b) Câblage sur DIL 28

Afin de connaître le coefficient de température de résistance des électrodes, qui servent de capteur de température lors des mesures de coefficient Seebeck, une calibration est effectuée. Un exemple de mesure de résistance en fonction de la température est donné sur la Figure 146.

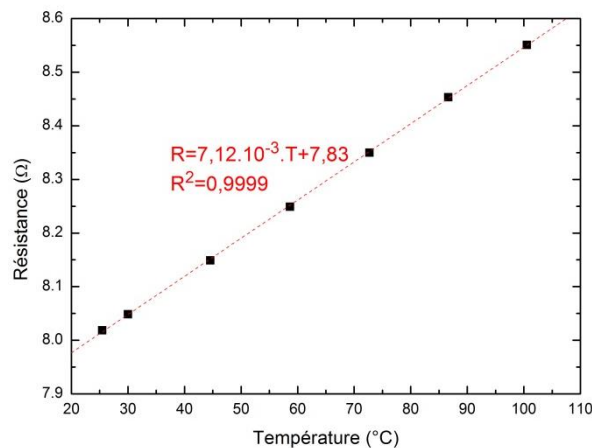


Figure 146: Variation de la résistance d'une électrode en fonction de la température.

II.3. Placement des nanofils

II.3.1. Manipulation des nanofils

La manipulation de nanofils de quelques micromètres est la principale difficulté de l'étude des structures monodimensionnelles. Deux stratégies ont été mises en œuvre dans la littérature : l'utilisation d'un micromanipulateur ou la dispersion des nanofils avec ou sans contrôle par diélectrophorèse.

Le micromanipulateur est une pointe généralement en tungstène de quelques micromètres de diamètre dont le déplacement est finement contrôlé par effet piézoélectrique. Le nanofil de morphologie désirée peut ainsi être sélectionnée puis placé entre les électrodes [161, 280, 296, 299]. Si l'appareil est équipé d'un système de dépôt de platine, des contacts électriques peuvent également être réalisés entre le nanofil et les électrodes. Cette technologie est cependant lourde et coûteuse et plusieurs heures peuvent être nécessaires afin de placer un nanofil.

Plus simple mais plus aléatoire, la dispersion des nanofils par drop-casting est utilisée par certains auteurs [10, 88, 160, 294, 300]. C'est comme cela que la seule étude complète des propriétés thermoélectriques de CrSi_2 a été effectuée [145]. Les nanofils sont décrochés de leur substrat (par ultrasons ou grattage) et dilués dans un solvant avant de déposer une goutte sur les dispositifs de mesure en espérant qu'un unique nanofil se dépose sur les électrodes. La probabilité de succès est assez faible et un grand nombre de microdispositifs doit être réalisé en série. Le risque est aussi que des nanofils soient en contact avec les résistances chauffantes et les court-circuitent.

Un contrôle plus précis est possible par application de la diélectrophorèse. Cette méthode souvent utilisée dans la manipulation de micro et nano-objets est largement développée pour le cas de nanotubes de carbone mais également étendue à d'autres matériaux tels que le silicium [291, 301, 302]. Elle consiste à créer un champ électrique entre les électrodes par application d'une tension sinusoïdale. Le champ électrique non-uniforme dans le liquide induit un moment dipolaire dans le matériau s'il est polarisable et l'attire vers la région de gradient de champ maximum. Dans le cas de matériaux très allongés comme les nanofils la force peut être décrite par un modèle ellipsoïdal dépendant maintenant du diamètre D et la longueur L [303, 304]:

$$f_{DEP}(\text{nanofil}) = \frac{\pi D^2 L}{24} \varepsilon_m \text{Re} \left(\frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^*} \right) \nabla E^2 \quad (5.9)$$

où les indices p et m correspondent respectivement à la particule et au milieu, ∇E est le gradient du champ électrique, ε est la permittivité diélectrique, et $\text{Re}(\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*/\varepsilon_m^*)$, est la partie réelle de la fonction de Clausius-Mossotti dont l'expression dépend de la géométrie du matériau. Ici $\varepsilon^* = \varepsilon - i(\sigma/\omega)$, avec

σ , la conductivité électrique et ω la fréquence angulaire du champ appliquée [301]. Cependant du fait de la forme anisotrope des nanofils, leur polarisabilité et donc leur fonction de Clausius-Mossotti, est différente selon la direction. Il peut être montré que dans un nanofil la fonction est largement supérieure selon la longueur que selon la largeur (pour des conditions optimales de diélectrophorèse) [305].

D'après l'équation (5.9) on comprend que le choix du solvant, et particulièrement sa valeur de ϵ_m , est critique pour l'application de cette méthode. Dans la littérature l'eau déionisée ($\epsilon_m = 77,25$), l'éthanol ($\epsilon_m = 25,3$) et l'isopropanol ($\epsilon_m = 18,3$) sont généralement utilisés. La force est plus importante dans le cas d'isopropanol, ce qui est confirmé expérimentalement sur nanofils de SiC [306].

L'optimisation de la géométrie du système, de la permittivité diélectrique des solvants utilisés et de la tension appliquée requière le calcul du champ électrique en tout point. Cela est possible par méthode des éléments finis mais ne sera pas réalisé dans le cadre de cette étude. Sur silicium la diélectrophorèse peut être faite dans des conditions très différentes (par exemple : couples fréquence/tension de 1 MHz/0,3 V [307], 500 Hz/0,350 V [305] ou 50 kHz/3,2 Vpp [301]).

La sélection et le positionnement des nanofils seront réalisés par deux méthodes, micromanipulation et drop-casting associé à la diélectrophorèse dont les protocoles seront détaillés ci-dessous.

II.3.2. Micromanipulation et connexion des nanofils

La micromanipulation des nanofils a été réalisé à l'aide d'un instrument de marque Carl ZEISS, modèle NVISION 40. Cet instrument est équipé d'une double colonne permettant d'avoir un faisceau d'électrons focalisé (MEB) pour imager et un faisceau d'ions focalisé (FIB) avec une source Galium pour usiner à fort grandissement. Afin de pouvoir prélever et déplacer des objets in situ, un micromanipulateur, de marque KLEINDIEK et de modèle MM3A-EM, intégré dans la chambre du MEB-FIB a été utilisé. Ce micromanipulateur est équipé de deux mouvements de rotation Haut-Bas et Gauche-Droite ainsi que d'une translation Avant-Arrière réalisés par des éléments piézoélectriques. Ce micromanipulateur permet d'actionner une pointe fine en tungstène. Cette dernière servira au décollement et au déplacement du nanofil sélectionné. Différentes méthodes peuvent être utilisées, par transfert électrostatique ou par connexion au carbone (voir Figure 147a). Il peut ensuite être déplacé et déposé entre les deux électrodes. Des contacts électriques sont effectués entre le nanofil et les électrodes par craquage d'un précurseur de platine à l'aide du faisceau électronique du MEB (Figure 147b). Le nanofil est enfin détaché de la pointe par abrasion ionique grâce au faisceau d'ions.

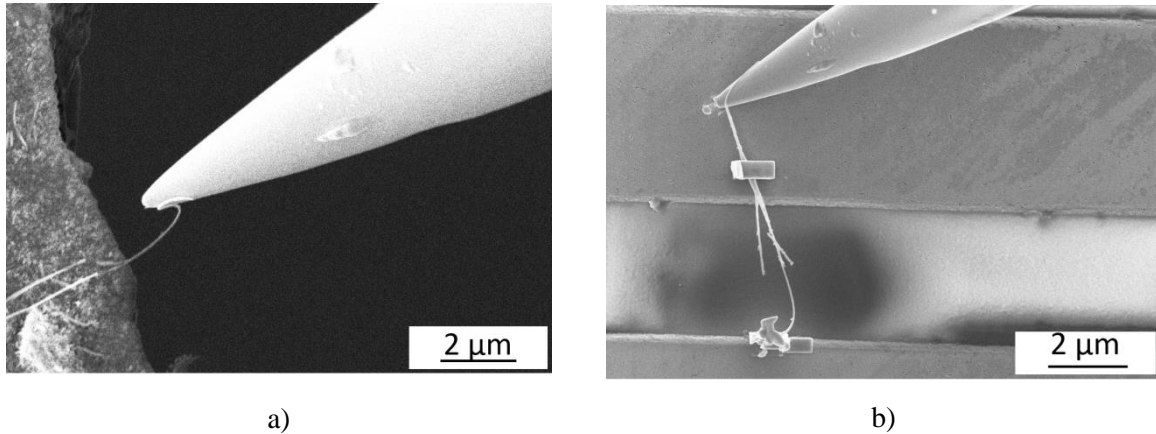


Figure 147 : Micromanipulation d'un nanofil CrSi_2 . a) décollage du nanofil de son substrat. Le nanofil est connecté à la pointe par un dépôt de carbone. b) Placement du nanofil entre les électrodes du microdispositif et réalisation des contacts au platine

Cette technologie possède l'avantage de permettre la sélection du nanofil analysé. Cependant une journée de micromanipulation est nécessaire pour réaliser chacune de ces étapes sans casse ou perte du nanofil. Elle est donc longue et coûteuse et n'est pas adaptée pour l'étude de plusieurs échantillons. De plus il est remarqué que l'exposition prolongée au faisceau électronique détruit la couche d'isolation SiN_x comme nous pouvons l'observer sur la Figure 148.

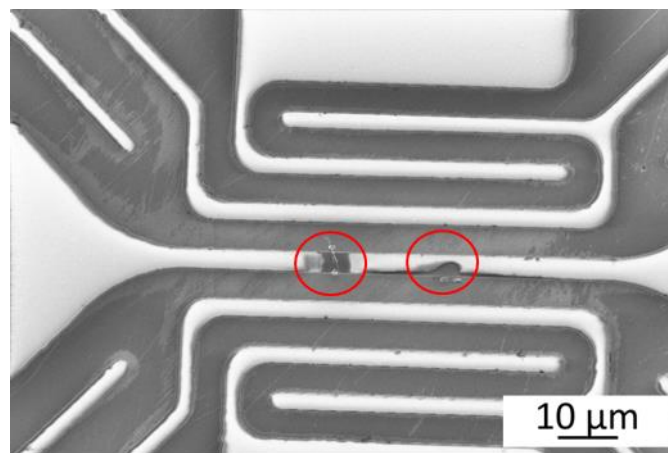


Figure 148 : Image MEB du microdispositif après micromanipulation. Des zones sur lesquelles la couche d'isolation est détruite par le faisceau électronique sont entourées en rouge.

II.3.3. Drop casting et diélectrophorèse

Pour effectuer la méthode de drop-casting associée à la diélectrophorèse les nanofils de CrSi_2 sont décrochés de leur substrat par grattage sur une zone d'environ 1 mm de diamètre puis dispersés dans 5 mL d'isopropanol en salle blanche. Un tube à hémolyse préalablement nettoyé à l'isopropanol est utilisé et la solution est agitée dans un bain ultrasons (modèle Fisher Scientific FB15049, 37 kHz) 2 à 3 min. La proportion de nanofils prélevés par cette méthode est très aléatoire et leur concentration est

ajustée par dilution de façon à minimiser le nombre de nanofil pouvant être positionné au cours de la diélectrophorèse.

Le dépôt est réalisé sous microscope optique à l'aide d'un générateur de tension sinusoïdale Keithley 3390. Tout d'abord une goutte de la solution ($< 0,25 \text{ mm}^3$) contenant les nanofils est déposée sur le microdispositif. De forts mouvements convectifs sont observés et font circuler les nanofils. Une tension sinusoïdale est ensuite appliquée entre les deux électrodes, comprise entre 0,5 et 10 Vpp et d'une fréquence entre 1 et 100 kHz. Ainsi dès qu'un nanofil, entraîné par les mouvements de convection, s'approche des électrodes, il est attiré par le champ électrique et se positionne entre elles.

Par cette méthode un grand nombre de nanofils peut être attiré (Figure 149). Ils se positionnent le long des électrodes et certains peuvent occasionner des courts-circuits avec les résistances chauffantes. Par conséquent, il est nécessaire de limiter le nombre de nanofils attirés. Dans ce but la surface disponible pour la diélectrophorèse doit être réduite et les résistances doivent être isolées par une couche isolante, comme par exemple SiO_2 ou encore par SiN_x .

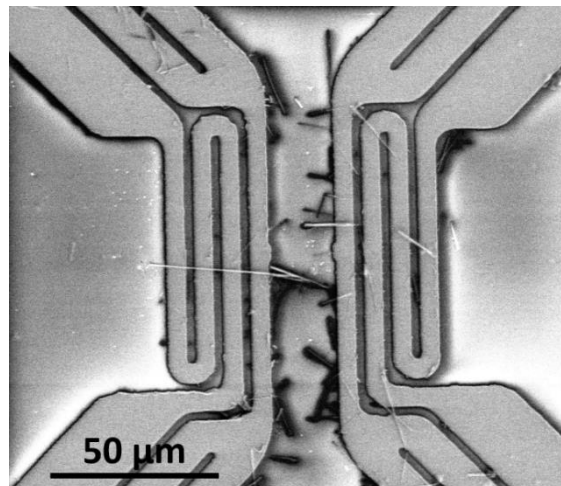
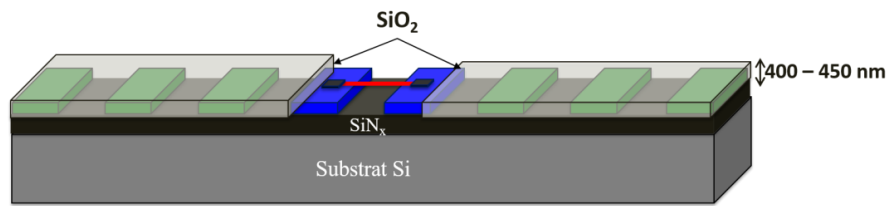
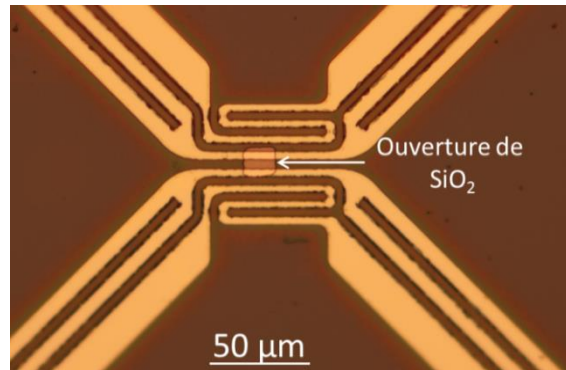


Figure 149 : Dépôt de nanofils par diélectrophorèse

Un dépôt de SiO_2 d'environ 420 nm d'épaisseur est réalisé sur le microdispositif par PECVD à 280 °C (Figure 150). Une ouverture de $12 \times 12 \text{ µm}$ est réalisée au niveau des électrodes par photolithographie puis gravure ionique réactive (RIE) de SiO_2 par CHF_3 .



a)



b)

Figure 150 : Microdispositif avec couche isolante SiO_2 utilisée pour la diélectrophorèse. a) Schéma en coupe du montage non à l'échelle. b) Observation au microscope optique.

Comme aucune simulation du champ électrique n'a été effectuée, le choix des paramètres de diélectrophorèse a été réalisé qualitativement. Les différents essais ont montré qu'une fréquence élevée favorise le dépôt des nanofils. Cependant pour une fréquence supérieure à 20 kHz les nanofils tendent à se positionner sur une seule des deux électrodes. Il semble ainsi que la diélectrophorèse effectuée à la tension 7 Vpp et la fréquence 20 kHz soit optimale.

Finalement des contacts électriques sont réalisés au platine par FIB sur chaque extrémité du nanofil (Figure 151).

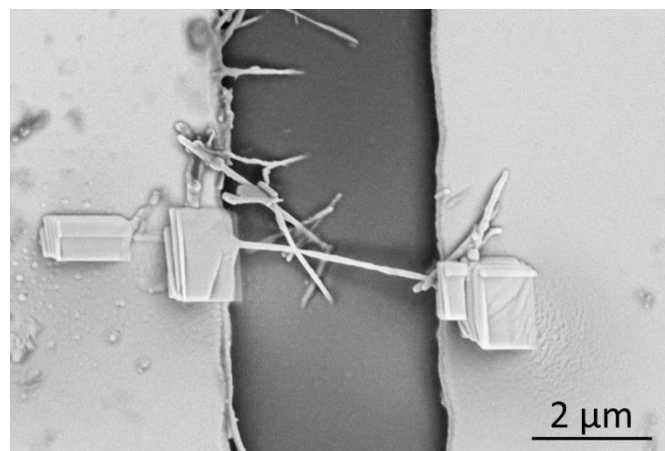


Figure 151 : Nanofil CrSi_2 avec contacts de platine obtenu par drop casting et diélectrophorèse

III. Propriétés des nanofils

III.1. Résistivité électrique d'un nanofil CrSi₂

La résistivité électrique a été mesurée à température ambiante sur le nanofil observé sur la Figure 151 de diamètre, D , et de longueur, L , entre les contacts respectivement de 98 nm et 3,4 μm . La variation de la tension en fonction de l'intensité est représentée sur la Figure 152. Elle est linéaire ce qui démontre un contact ohmique entre les électrodes et le nanofil. Une résistance très importante $R = 99,8 \text{ M}\Omega$ est mesurée. La résistivité est calculée selon la géométrie du nanofil par :

$$\rho = \frac{R\pi D^2}{4L} \quad (5.10)$$

On obtient alors $\rho = 22 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$. Cette valeur est 20000 fois plus élevée que sur CrSi₂ massif ou sous forme de couche mince, dont l'ordre de grandeur de ρ est de 1 m $\Omega\cdot\text{cm}$ (Chapitre 3 et 4). Dans la littérature des résistivités de 0,9 à 12 m $\Omega\cdot\text{cm}$ sont mesurées à température ambiante sur nanofils [145, 160, 161, 280]. Par ailleurs, une rupture du nanofil est observée pour une tension et intensité supérieures à 14 V et 140 nA ce qui démontre que la résistance mesurée est celle de l'échantillon et que le courant n'est pas transmis à travers le substrat.

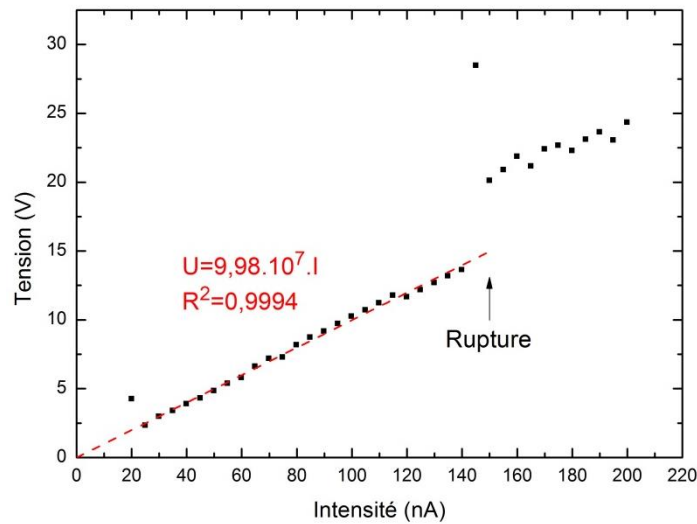


Figure 152 : Mesure de la tension en fonction de l'intensité pour le nanofil CrSi₂ observé sur la Figure 151

Cette résistivité très importante provient probablement d'une résistance de contact due à l'oxyde natif à la surface du nanofil. En effet par MET une couche d'oxyde de 10-15 nm entourant le nanofil a été observée (Figure 153). Ce problème a été rencontré sur nanofil CrSi₂ dans la littérature [145, 160]. Pour éliminer cet oxyde, un traitement HF de 5 s été mis en place par Szczech *et al.* [160] avant dépôt

des contacts mais n'a pu être réalisé dans le cadre de notre étude. L'oxyde peut également être dégradé par le faisceau FIB lors de la fabrication des contacts en platine par FIB [145, 280]. Seo *et al.* [161] ne rencontrent pas le problème mais explique cela par une possible contamination par le Ga du faisceau FIB. Différentes solutions sont données sur divers autres matériaux. Par exemple un recuit *in-situ* sous N_2 95% / H_2 5% a été fait sur Bi_2Te_3 [294]. Pour améliorer les contacts électriques, Leiterer *et al.* [307] proposent de réaliser une soudure entre le nanofil Si et l'électrode par plusieurs répétitions de 0,2 à 1 s d'application de tension de 5 V et 1 MHz. Une légère gravure ionique est également réalisable *in-situ* sur le nanofil avant dépôt des contacts.

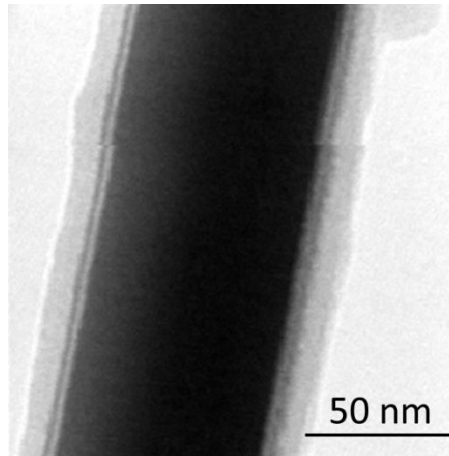


Figure 153 : Image MET d'un nanofil $CrSi_2$ mettant en évidence la couche d'oxyde natif

Du fait de ces problèmes de contact il n'a pas été possible de réaliser les mesures de résistivité électrique, coefficient Seebeck et de conductivité thermique. Une solution doit être trouvée pour éliminer la couche d'oxyde natif avant de continuer. Le plus simple dans notre cas semble être de la graver à l'aide du faisceau FIB. Cela sera à essayer par la suite.

III.2. Propriétés vibrationnelles

La spectroscopie Raman a été effectuée sur le substrat recouvert de nanofil. Le spectre obtenu est présenté sur la Figure 154 et comparé à un matériau massif polycristallin [163]. La position des pics est identique ce qui confirme la formation du matériau $CrSi_2$. Cependant la largeur des raies est relativement identique, ce qui signifie que le temps de relaxation des phonons est similaire [274]. Les diamètres des nanofils, d'environ 50 nm, semblent trop important pour observer un effet de confinement des phonons contrairement à ce que nous avons observé sur nanopoudre dans le Chapitre 3. Cela rejoint les observations de Zhou *et al.* qui ont montré que la conductivité thermique de nanofils de 78 à 103 nm de diamètre était relativement identique à celle d'un matériau massif. Le diamètre des nanofils doit ainsi encore être diminué pour observer un effet de diffusion des phonons. On peut cependant remarquer que

cette mesure constitue une moyenne sur tous les nano-objets formés sur le substrat et il n'est pas possible d'exclure la présence de nanofils de diamètre important ou d'objets de morphologies différentes.

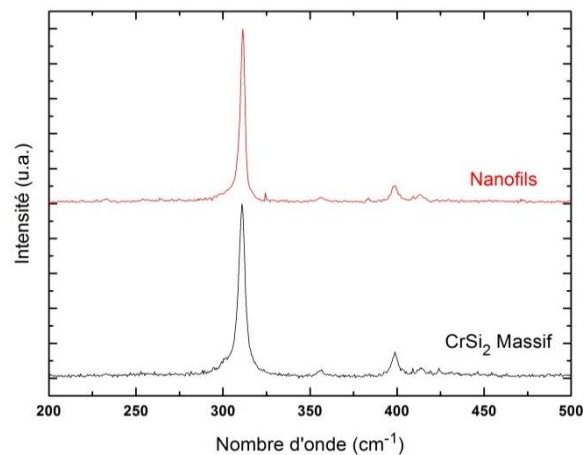


Figure 154 : Spectre Raman mesuré sur nanofils comparé à un matériau massif polycristallin [163]

Conclusion

Des nanofils CrSi_2 de diamètre et de longueur d'environ 50 nm et 10 μm respectivement ont été élaborés par une méthode CVD originale faisant intervenir une chloruration *in-situ* du chrome pour former CrCl_3 et réagir en phase gazeuse avec le silane SiH_4 . Ce procédé, optimisé par F. Mercier et Y. Li du laboratoire SIMaP est répétable et peut être adapté pour la réalisation de différents nano-objets et pour d'autres siliciures de chrome.

Afin de caractériser les propriétés de ces nanofils des microdispositifs ont été développés par des procédés de microélectronique. Un travail important a été réalisé sur la manipulation des nanofils afin de les placer entre les électrodes. Pour cela la diélectrophorèse semble être le procédé le plus simple à mettre en œuvre bien qu'il ne permette pas de sélectionner le nanofil à analyser. Cependant la couche d'oxyde natif présente à la surface du nanofil n'a pas permis de réaliser des contacts électriques, avec une faible résistance de contact, pour effectuer les mesures des propriétés thermoélectriques. Enfin le spectre Raman montre qu'à température ambiante de tels nanofils ne permettent pas d'observer un effet de confinement des phonons.

Ainsi il sera important pour la suite d'éliminer l'oxyde natif présent à la surface des nanofils afin de réaliser des contacts électriques dont la résistance sera négligeable par rapport à la résistance du nanofil. La méthode par érosion à l'aide d'un faisceau d'ions suivi de la réalisation de contact en Pt semble être la plus prometteuse.

Conclusion générale

Parmi les différents siliciures étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques, ce travail s'est concentré sur le disiliciure de chrome, CrSi_2 , matériau potentiel pour des applications dans une gamme de température de 600 à 800 K. Ce matériau présente un facteur de puissance similaire à celui de PbTe , l'un des matériaux actuellement commercialisés et utilisé dans la même gamme de température, mais sa conductivité thermique élevée réduit ses performances thermoélectriques. L'objectif de cette thèse a été d'étudier le matériau CrSi_2 sous différentes formes, monocristal, couche mince et nanofil, afin de mieux comprendre l'effet de la dimensionnalité sur les mécanismes de transport électronique et thermique et ainsi envisager des voies d'optimisation des propriétés thermoélectriques de CrSi_2 .

L'élaboration de CrSi_2 non dopé sous forme de monocristaux a été réalisée par la méthode Bridgman pour la première fois sans utilisation de flux. Pour cela un four de croissance a été conçu et une étape de mise au point du procédé a été effectuée en creuset de nitrure de bore pyrolytique (pBN). Après optimisation des paramètres de croissance, un monocristal de 7 mm de diamètre et environ 15 mm de longueur, présentant une mosaïcité de 0,5 à 2° a été obtenu. Une composition comprise entre $\text{CrSi}_{1,95}$ et $\text{CrSi}_{1,97}$, soit en excès de chrome, a été mise en évidence par microsonde de Casting.

A partir de ce monocristal, les propriétés du matériau ont pu être déterminées en limitant les contributions extrinsèques telles que les joints de grain ou les défauts. Le composé CrSi_2 est, comme décrit dans la littérature, semi-conducteur de type p , dégénéré jusqu'à 710 K puis intrinsèque. Cela est confirmé par la détermination de la concentration en porteurs de charge qui est constante dans le régime dégénéré (égale à $5,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et qui augmente ensuite avec la température en régime intrinsèque dans lequel les porteurs de charge sont thermiquement activés. Il est démontré que la diffusion des porteurs de charge est effectuée par interaction électron-électron à basse température puis par interaction électron-phonon, la température de transition entre les mécanismes dépendant de l'orientation. Du fait de la faible dimension de l'échantillon dans la direction parallèle à c , son coefficient Seebeck et sa conductivité thermique n'ont pu être déterminés que dans la direction perpendiculaire à c . La conductivité thermique, mesurée à basse température selon cette direction, a permis de décrire les mécanismes de diffusion des phonons par mise en œuvre du modèle de Callaway. Ainsi, entre 5 et 50 K, elle est croissante avec la température et due à des mécanismes de diffusion par interaction électron-phonon et par les impuretés. Une conductivité thermique maximale de $150 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est mesurée à 36 K puis elle diminue du fait d'interactions avec les impuretés et par processus umklapp. Un facteur de puissance, FP , de $8,2 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ est obtenu à température ambiante présentant une valeur maximale de $10,9 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ entre 460 et 560 K dans la direction perpendiculaire à c . Un facteur de mérite adimensionnel, ZT , de 0,043, similaire aux valeurs de la littérature, est ainsi mesuré à température ambiante dans cette direction. Il est attendu des valeurs plus élevées dans la direction parallèle à c .

Il a été montré que la contribution des électrons sur la conductivité thermique de CrSi_2 est d'environ 5 % à température ambiante. Une réduction du libre parcours moyen des phonons, devrait donc avoir un effet très important sur la conductivité thermique. Les calculs ont montré que la conductivité thermique est due à des phonons de libre parcours moyen inférieur à 60 nm. La mesure des densités d'états d'énergie des phonons mesurée par diffusion inélastique des neutrons sur nano-poudre élaborée par mécanosynthèse confirme une réduction de la vitesse du son de 10 % entre le matériau massif et une poudre constituée de cristallites de 14 nm. Cet effet est du à la nanostructuration et à la création de défauts et permet d'envisager une réduction de la conductivité thermique qui est directement proportionnelle à la vitesse du son.

Dans le cas du matériau sous forme de couche mince, le matériau CrSi_2 a été élaboré par pulvérisation cathodique, dans une gamme d'épaisseur de 10 à 480 nm. Les couches minces brutes de dépôt sont amorphes et il a été montré qu'une cristallisation du matériau se produit en température, à partir de 550-580 K dans les conditions étudiées. Après recuit de 1 h à 723 K sous vide, les couches minces sont composées de nanocristallites d'une taille de 5 à 10 nm réparties au sein d'une matrice amorphe. L'effet de l'état de cristallinité et de l'épaisseur des couches minces sur les propriétés de transport du matériau a ainsi été étudié.

Les couches minces amorphes présentent un comportement métallique. La résistivité électrique est proche de celle obtenue sur monocristal à température ambiante, avec une valeur de 0,47 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, et varie peu avec la température. Cependant cette faible résistivité, favorable pour les propriétés thermoélectriques, est associée à un faible coefficient Seebeck, de 13 à 16 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, ce qui limite le facteur de puissance à 0,33 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. Cet effet peut s'expliquer par la concentration élevée en porteurs de charge, estimée à 10^{21} cm^{-3} , soit trois fois plus importante que celle du monocristal. Toutefois ces couches minces amorphes présentent une conductivité thermique significativement plus faible que celle du matériau polycristallin. Une conductivité thermique de 4 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a été mesurée à température ambiante pour une couche mince amorphe de 84 nm d'épaisseur soit une valeur trois fois inférieure à celle du matériau massif. Cette valeur est en bon accord avec celle calculée par le modèle de la conductivité thermique minimale. Cet effet de réduction de la conductivité thermique ne compense cependant pas le facteur de puissance élevé, une valeur de ZT égale à 0,003 étant estimée à température ambiante.

La cristallisation en température des couches minces engendre une évolution des propriétés de transport du matériau, qui présente alors un comportement semi-conducteur de type p . Les nanocristallites formées au sein de la phase amorphe jouent le rôle de centres de diffusion des porteurs de charge et des phonons. Une variation de la concentration en porteurs de charge peut également être attendue en raison de la cristallisation du matériau. La résistivité électrique et le coefficient Seebeck augmentent par rapport à ceux du matériau amorphe et un facteur de puissance de 2,3 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ est

obtenu. Bien que la conductivité thermique n'ait pu être mesurée, les études Raman mettent en évidence un élargissement des raies et leur décalage vers les faibles énergies, ce qui permet d'envisager une diminution de la conductivité thermique.

Quant à l'épaisseur des couches minces, l'étude a montré, à basse température, une forte influence de cette épaisseur sur la résistivité électrique des couches à l'état amorphe mais peu d'effet à l'état cristallisé. Le mécanisme de diffusion des porteurs de charge par les nanocristallites semble alors prépondérant. D'après le modèle de Fuchs-Sondheimer, le libre parcours moyen des porteurs de charge peut alors être estimé à 3 nm, ce qui permet d'envisager un confinement des phonons pour les couches de plus faible épaisseur sans altération des propriétés électroniques.

Le matériau CrSi_2 sous forme de nanofils monocristallins, de diamètre inférieur à 100 nm et de longueur supérieure à 4 μm , a été obtenu par CVD. La caractérisation des propriétés électroniques et thermiques a nécessité le développement d'un microdispositif. Dans un premier temps, les nanofils ont dû être isolés afin de les positionner entre les électrodes du microdispositif de mesure. Deux techniques ont été envisagées, la micromanipulation sous MEB et la diélectrophorèse. La micromanipulation s'est avérée être plus délicate et difficile à mettre en œuvre que la diélectrophorèse. L'optimisation des paramètres de diélectrophorèse a permis de déterminer des conditions reproductibles afin de prélever des nanofils isolés. Les contacts électriques entre les nanofils et les électrodes du microdispositif ont ensuite été réalisés par dépôt de platine par la technique FIB. Il a été montré que la présence d'une couche d'oxyde natif à la surface des nanofils de CrSi_2 mène à une résistance de contact élevée et une optimisation de la technique de mesure est donc nécessaire.

Perspectives

Ainsi cette étude a permis d'étudier les propriétés thermoélectriques de CrSi_2 sous les formes de monocristaux, couches minces et nanofils à un stade plus ou moins avancé selon la dimensionnalité et donc la difficulté expérimentale de mesure des propriétés de transport.

La caractérisation de ces monocristaux sera poursuivie à haute température et dans la direction parallèle à c . Une mesure de la concentration en porteurs de charge par effet hall sera réalisée afin de confirmer la valeur estimée à partir des valeurs du coefficient Seebeck. Celle-ci pourra apporter de nouvelles informations sur le transport des porteurs de charge telles que la masse effective et le temps de relaxation. Par ailleurs, la méthode de croissance Bridgman, mise au point dans le cadre de cette étude, permettra d'envisager la croissance de monocristaux de siliciure de chrome dopé, par exemple avec des atomes lourds (W, Mo) afin de créer des défauts ponctuels et d'augmenter la diffusion des phonons. Il sera cependant important par la suite de limiter la contamination des matériaux par l'étude de croissance en creusets de composition différente telle que Al_2O_3 , ou encore BeO, pour améliorer la qualité des monocristaux.

La caractérisation des propriétés vibrationnelles sera également poursuivie et permettra prochainement d'obtenir une étude complète des phonons dans CrSi_2 . En effet, des doutes existent sur l'indexation des pics Raman à leur mode de phonons dans la littérature. La mesure de diffusion Raman polarisée sur monocristal sera donc réalisée afin d'identifier les modes polaires et les extinctions de modes en fonction de l'alignement du champ électrique avec la maille cristalline du matériau. L'étude vibrationnelle sera également complétée par diffusion inélastique des neutrons sur spectromètre 3-axes pour obtenir les courbes de dispersion des phonons jusqu'à 100 meV et ainsi mettre en évidence l'ensemble des modes acoustiques et sonder les modes optiques.

Pour ce qui concerne les couches minces, l'étude a montré que les couches minces nanocristallines présentent un comportement prometteur. Une amélioration du facteur de puissance peut être envisagée par optimisation de la concentration en porteurs de charge par dopage avec des atomes donneurs d'électrons (Mn ou Fe) tout en veillant à ne pas augmenter la contribution bipolaire qui réduirait le coefficient Seebeck. Egalement un meilleur contrôle de la cristallisation du matériau par une étude de l'influence du temps et de la température de recuit et une diminution de l'épaisseur des couches devraient permettre une optimisation des propriétés de transports électrique et thermique. Il serait intéressant d'étudier les contributions respectives de la phase amorphe et des nanocristallites sur les propriétés thermoélectriques du matériau.

Dans le cas des nanofils, compte tenu des difficultés liées à la faible dimensionnalité, la mesure des propriétés thermoélectriques a nécessité le développement de microdispositifs. Afin de poursuivre

ce développement, il sera important de limiter les résistances de contact entre le nanofil et les électrodes, par exemple par gravure préalable par faisceau d'ions de la surface du nanofil. Ce microdispositif devrait permettre la caractérisation rapide de nano-objets, facilité par l'utilisation de la diélectrophorèse qui est une méthode rapide à mettre en œuvre pour placer un nanofil entre les électrodes. Ce microdispositif pourra alors être utilisé pour la mesure des propriétés de nanofils de différents matériaux.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse ouvre donc différentes voies pour aborder l'amélioration des propriétés thermoélectriques de CrSi_2 .

Annexes

Annexe 1 : Validité des mesures par méthode 3ω différentielle sur couche mince	227
Annexe 2 : Conception de masque par photolithographie laser	228
Annexe 3 : Calcul de l'angle de désorientation entre deux grains	229
Annexe 4 : Méthode 3ω sur micro et nanofils.....	230

Annexe 1 : Validité des mesures par méthode 3ω différentielle sur couche mince

Les différentes conditions de validité de la mesure de conductivité thermique par méthode 3ω différentielle sur couche mince sont données dans le Tableau A1 d'après Dames [191].

Tableau A1 : Conditions de validité de la méthode 3ω différentielle sur couche mince [191]. L'indice « s » se réfère au substrat et « f » à la couche mince

	Approximation	Critère	Observation
I	Substrat isotherme ($\kappa_s \rightarrow \infty$)	Erreur $\approx (\kappa_f/\kappa_s)^2$	Généralement négligeable. Sinon utiliser un facteur de correction.
II	Flux de chaleur 1D dans la couche (négliger les effets de bord)	$\left(\frac{b}{e_f}\right)\left(\frac{\kappa_y}{\kappa_x}\right)^{\frac{1}{2}} > 5,5$ pour 5% d'erreur $\left(\frac{b}{e_f}\right)\left(\frac{\kappa_y}{\kappa_x}\right)^{\frac{1}{2}} > 30$ pour 1% d'erreur	Erreur ne pouvant être éliminée par méthode 3ω différentielle
III	Flux de chaleur quasi-statique dans la couche ($C \rightarrow \infty$)	$\delta/e_f > 2,5$ pour 5% d'erreur $\delta/e_f > 5,7$ pour 1% d'erreur	Problème possible avec des couches de κ_f très faible
IV	Substrat semi-infini ($e_s \rightarrow \infty$)	$e_s/\delta_s > 5$ pour 1% d'erreur $e_s/\delta_s > 2$ acceptable	e_s/δ_s plus faibles acceptables pour 3ω différentielle Solution exacte connue pour tout e_s/δ_s
V	Le substrat voit la ligne chauffante comme une ligne ($b \rightarrow 0$)	$\delta_s/b > 2,1$ pour 5% d'erreur $\delta_s/b > 5$ pour 1% d'erreur	δ_s/b plus faibles acceptables pour 3ω différentielle Solution exacte connue pour tout δ_s/b
VI	La ligne de chauffe est infiniment longue ($l \rightarrow \infty$)	$l/\delta_s > 4$ pour 1% d'erreur en 4 pointes $l/\delta_s > 15$ pour 1% d'erreur en 2 pointes	Méthode 4 pointes recommandée l/δ_s plus faibles acceptables
VII	La ligne chauffante est sans masse ($C_{p,ligne}e_{ligne} \rightarrow 0$)	Erreur $\approx (C_{p,ligne}/C_{p,f})(e_{ligne}e_f/\delta^2)$	Erreur souvent faible car généralement $\delta > e_f \gg e_{ligne}$
VII I	La ligne est une source de chauffage uniforme	Redistribution de chaleur latérale négligeable dans la ligne si $(e_{ligne}e_f/b^2)(\kappa_{ligne}/\kappa_f) \ll 1$	Généralement négligé
IX	Convection et radiation négligeables ($h \rightarrow 0$)	$Q_{rad+conv}/Q_{conv} \approx \max(h e_f/\kappa_f, h \kappa_s/2\kappa_s)$	Généralement satisfaisant

Annexe 2 : Conception de masque par photolithographie laser

laser

Le masque conçu pour la réalisation des mesures 3ω sur couche mince comporte différentes configurations de lignes de chauffe de 1 ou 4 mm de longueur pour des largeurs de bande de 4 à 50 μm . Il est fabriqué sur verre chromé par photolithographie laser. Afin de connaître les conditions d'écriture une calibration de la largeur de bande en fonction de la vitesse de balayage et de la puissance du laser est nécessaire, l'objectif étant d'insoler une largeur de 2 μm par passage de faisceau et d'obtenir une ligne droite et régulière. Les conditions sont optimales pour une puissance de laser de 3 % avec une vitesse d'écriture de 0,5 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour appliquer une puissance si faible un filtre atténuateur de 10 % sera utilisé afin que le laser ne soit pas dans ses conditions limites. Ces conditions d'écritures sont utilisées pour la conception des bandes chauffantes. Les autres composants du masque (plots de connexion, chiffres) sont écrits plus rapidement.

Pour réaliser le masque le verre chromé est tout d'abord recouvert d'une résine négative AZ2020 par spin coating (3000 tpm, 30 s) puis séché 1 min à 110°C. L'écriture est ensuite réalisée selon les conditions suivantes :

- Plots de connexion : Puissance 60 %, filtre 10 %, vitesse 1 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Chiffres : Puissance 60 %, filtre 10 %, vitesse 1 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Bandes : Puissance 30 %, filtre 10 %, vitesse 0,5 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

Un recuit d'inversion (10 min, 110°C) est ensuite effectué puis le masque est développé à l'aide d'une solution AZ726 pendant 1 min avant gravure humide du chrome. Le masque ainsi obtenu est donné sur la Figure A1

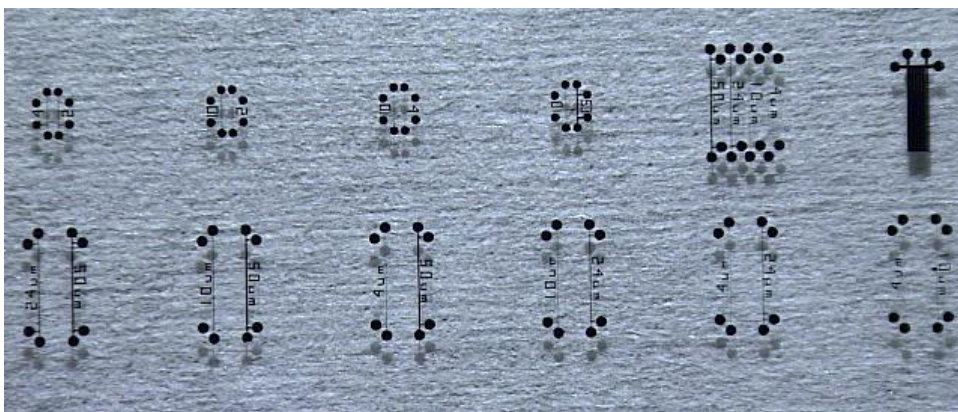


Figure A1 : Masque utilisé pour la réalisation des mesures 3ω sur couche mince

Annexe 3 : Calcul de l'angle de désorientation entre deux grains

La désorientation entre deux grains est l'angle de rotation minimal à appliquer à l'un des grains pour que leurs structures coïncident. Elle est déterminée à l'aide du logiciel Channel 5® à partir de la matrice de rotation, R_i , formée des angles d'Euler, $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$, mesurés par EBSD sur chaque grain i [308, 309] :

$$R_i = \begin{pmatrix} \cos(\varphi_1) \cdot \cos(\varphi_2) - \sin(\varphi_1) \cdot \sin(\varphi_2) \cdot \cos(\phi) & \sin(\varphi_1) \cdot \cos(\varphi_2) + \cos(\varphi_1) \cdot \sin(\varphi_2) \cdot \cos(\phi) & \sin(\varphi_2) \cdot \sin(\phi) \\ -\cos(\varphi_1) \cdot \sin(\varphi_2) - \sin(\varphi_1) \cdot \cos(\varphi_2) \cdot \cos(\phi) & -\sin(\varphi_1) \cdot \sin(\varphi_2) + \cos(\varphi_1) \cdot \cos(\varphi_2) \cdot \cos(\phi) & \cos(\varphi_2) \cdot \sin(\phi) \\ \sin(\varphi_1) \cdot \sin(\phi) & -\cos(\varphi_1) \cdot \sin(\phi) & \cos(\phi) \end{pmatrix}$$

La rotation entre deux grains a et b est donnée par :

$$R_{ab} = R_a R_b^{-1} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix}$$

Ainsi l'angle de désorientation, θ_{deso} , et l'axe de rotation, ϵ_{deso} sont :

$$\theta_{deso} = \cos^{-1} \left[\frac{1}{2} (r_{11} + r_{22} + r_{33} - 1) \right]$$

$$\epsilon_{deso} = \frac{1}{2 \sin(\theta_{deso})} [r_{32} - r_{23}, r_{13} - r_{31}, r_{21} - r_{12}]$$

Annexe 4 : Méthode 3ω sur micro et nanofils

La méthode 3ω a été adaptée pour la première fois pour la mesure de conductivité thermique et la capacité calorifique de fils ou filaments par Yi *et al.* en 1999 [310] sur une théorie développée par Lu *et al.* et qui n'a été publiée qu'en 2001 [295]. Dans ce cas, le courant électrique n'est plus introduit dans un matériau déposé à la surface de l'échantillon mais dans le fil lui-même. Le montage décrit par Lu *et al.* consiste en un substrat conducteur thermique sur lequel sont déposées quatre électrodes constituées d'un matériau conducteur électrique et thermique afin d'évacuer la chaleur de l'échantillon dans le substrat (Figure A2). Le fil est alors suspendu entre les électrodes afin de permettre les fluctuations de chaleur.

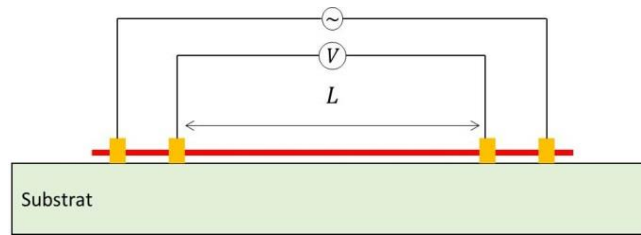


Figure A2 : Schéma du montage à réaliser pour la mesure de conductivité thermique d'un fil par 3ω

Un courant sinusoïdal de la forme $I_0 \sin(\omega t)$ est introduit dans le fil par les deux électrodes externes. Celui-ci conduira à son échauffement par effet Joule et une fluctuation de sa température en 2ω , entraînant ainsi une perturbation de la résistance en 2ω et de la tension en 3ω . La tension est alors mesurée par les deux électrodes internes afin d'en déduire la conductivité thermique et la capacité calorifique par un traitement mathématique [295] :

$$V_{3\omega}(t) \approx \frac{2I_0^3 L R R'}{\pi^4 \kappa S \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \sin(3\omega t - \phi)$$

avec κ , la conductivité thermique, R , la résistance électrique, $R' = (dR/dt)_{T_0}$, T_0 , la température du substrat, $\gamma = L^2/\pi^2 D$, la constante thermique de temps, $D = \kappa/(\rho C_p)$, la diffusivité thermique et ϕ , la phase. En moyenne quadratique, valeur généralement mesurée, cela correspond à :

$$V_{3\omega,RMS}(t) \approx \frac{4I_0^3 L R R'}{\pi^4 \kappa S \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} = \frac{4I_0^3 L \rho_e \rho'_e}{\pi^4 \kappa \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \left(\frac{L}{S}\right)$$

avec L , la longueur du fil, S , la section de l'échantillon, ρ_e , la résistivité électrique de l'échantillon, $\rho'_e = d\rho_e/dT$

Cette relation repose sur plusieurs approximations qu'il est important de vérifier. Il est supposé que les phénomènes de convection et de radiation n'entraînent pas de pertes de chaleur. Ceci est rendu

possible par l'utilisation d'un écran thermique à la température T_0 du substrat et au travail sous vide. De plus le fil doit être suspendu entre les deux électrodes de tension afin de permettre la fluctuation de chaleur sans contact avec le substrat. Les électrodes sont de bons conducteurs thermiques et permettent l'évacuation de la chaleur du fil vers le substrat. Elles doivent être maintenues à la température T_0 à tout moment et le dispositif est également à la température T_0 au début de l'expérience. On suppose enfin que l'inhomogénéité de puissance de chauffe causée par la fluctuation de résistance dans l'échantillon est bien inférieure à la puissance de chauffe totale $((I_0^2 R' L)/(\pi^2 \kappa S) \ll 1)$ et que la phase est telle que $\tan(\phi) \approx 2\omega\gamma$. Ces deux derniers points doivent être vérifiés expérimentalement avant toute mesure.

L'amplitude de la fluctuation de température dépend de ω et donc de la fréquence du courant introduit. Celle-ci est maximale quand $\omega\gamma \rightarrow 0$ ($\sqrt{\alpha/2\omega} \gg L$) et s'approche de 0 si $\omega\gamma \gg 1$ ($\sqrt{\alpha/2\omega} \ll L$). On comprend alors que lorsque le fil devient très fin et long, il devient nécessaire de travailler à très basse fréquence, avec $0 < 2\omega\gamma < 4$. Dans ce cas, la détermination de κ est effectuée avec une erreur de 3,5 % [295].

Pour réaliser la mesure de conductivité thermique par cette méthode, il est donc nécessaire dans un premier temps de mesurer $V_{3\omega}$ en fonction de la fréquence du courant introduit dans le fil à une température du substrat donnée. Il est alors possible de vérifier la proportionnalité de $V_{3\omega}$ avec I^3 et $1/\sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}$ et que $\tan(\phi) = 2\omega\gamma$. L'intensité I du courant doit être choisie assez élevée pour obtenir un bon signal mais doit rester assez faible pour satisfaire la condition de l'inhomogénéité de puissance de chauffe et éviter une trop grande variation de température. Cette forte variation induirait, en effet, des pertes par radiation et une accumulation de chaleur. Il est conseillé d'obtenir une variation de température de 1 K.

Par affinement par la méthode des moindres carrés des mesures de $V_{3\omega}$ en fonction de la fréquence, il est possible de déterminer κ et γ , et ainsi d'en déduire la capacité calorifique utilisant la relation $C_p = \pi^2 \gamma \kappa / \rho L^2$ (ρ étant la densité).

Bibliographie

- [1] International Energy Agency, Key world energy statistics, (2017).
- [2] International Energy Agency, World Energy Outlook, (2017).
- [3] X.F. Zheng, C.X. Liu, Y.Y. Yan, Q. Wang, A review of thermoelectrics research – Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32 (2014) 486-503.
- [4] B. Lenoir, J.-P. Michenaud, A. Dauscher, Thermoélectricité : des principes aux applications, in: T.I. (Ed.) *Techniques de l'ingénieur Propriétés électriques et électrochimiques*.
- [5] E.N. Nikitin, Electrical Conductivity and Thermal EMF of silicides of Transition Metals, *Soviet Physics-Technical Physics*, 3 (1958) 23-25.
- [6] R. Amatya, R.J. Ram, Trend for Thermoelectric Materials and Their Earth Abundance, *Journal of Electronic Materials*, 41 (2011) 1011-1019.
- [7] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.G. Yang, H. Lee, D.Z. Wang, Z.F. Ren, J.P. Fleurial, P. Gogna, New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials, *Adv Mater*, 19 (2007) 1043-1053.
- [8] C.J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M.G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics: big efficiency gains from small features, *Adv Mater*, 22 (2010) 3970-3980.
- [9] W. Kim, Strategies for engineering phonon transport in thermoelectrics, *Journal of Materials Chemistry C*, 3 (2015) 10336.
- [10] A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires, *Nature*, 451 (2008) 163-167.
- [11] M.C. Wingert, J. Zheng, S. Kwon, R. Chen, Thermal transport in amorphous materials: a review, *Semiconductor Science and Technology*, 31 (2016) 113003.
- [12] T.J. Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 265 (1822-1823) 265-373.
- [13] H.C. Oersted, *Experimenta circa effectum conflictus electrici in acum magneticam*, (1820).
- [14] J. Fourier, H.C. Oersted, Sur quelques nouvelles expériences thermo-électriques *Annales de Chimie et de Physique*, (1823) 375-389.
- [15] J.C. Peltier, Nouvelles expériences sur la calorité des courants électriques, (1834) 371-387.
- [16] H.F.E. Lenz, Über die Gesetze der Elektrizitätsleitung in Drahten von verschiedener Länge und Dicke, *Mem. Acad. St Petersburg*, (1838).
- [17] W. Thomson, On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents., *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 3 (1857) 91-98.
- [18] L. Rayleigh, On the thermodynamic efficiency of the thermopile, *Philosophical Magazine Series 5*, 20 (1885) 361-363.
- [19] E. Altenkirch, Über den Nutzeffekt der Thermosäule, *Physikalische Zeitschrift* 10 (1909) 560–580.
- [20] E. Altenkirch, Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung, *Physikalische Zeitschrift*, 12 (1911) 920.
- [21] A.F. Ioffe, *Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling*, Infosearch, London, (1957).
- [22] Y.P. Maslakovets, Heat energy conversion in electrical one by semiconductor thermocouples, D.Sc. thesis, in, Ioffe Physical-Technical Institute, 1949.
- [23] G.A. Slack, New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling, in: *CRC Handbook of Thermoelectricity*, 1995, pp. Chap 34.
- [24] H.B.G. Casimir, Note on the Conduction of Heat in Crystals, *Physica V*, 6 (1938).
- [25] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Physical Review B*, 47 (1993) 12727-12731.

- [26] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, *Physical Review B*, 47 (1993) 16631-16634.
- [27] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature*, 413 (2001).
- [28] J.M. Ziman, *Electrons and Phonons - The Theory of Transport Phenomena in Solids*, The Clarendon Press, Oxford, 1960.
- [29] H.J. Goldsmid, in: *Thermoelectric Refrigeration*, Springer Science+Business Media, LLC, 1964.
- [30] C. Kittel, in: Dunod (Ed.) *Physique de l'état solide*, 1998.
- [31] H. Mathieu, H. Fanet, in: Dunot (Ed.) *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 2009.
- [32] G.W. Webb, Low-Temperature Electrical Resistivity of Pure Niobium, *Physical Review*, 181 (1969) 1127-1135.
- [33] T.N. Morgan, *Bulletin of the American Physical Society*, 8 (1963) 224.
- [34] M.J. Katz, S.H. Koenig, A.A. Lopez, Low-Temperature Dependence of the Electrical Resistivity of Degenerated-Type Germanium, *Physical Review Letters*, 15 (1965) 828-830.
- [35] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, in: *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1984.
- [36] K.G. Lisunov, M. Guk, A. Nateprov, S. Levchenko, V. Tezlevan, E. Arushanov, Features of the acceptor band and properties of localized carriers from studies of the variable-range hopping conduction in single crystals of p-Cu₂ZnSnS₄, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 112 (2013) 127-133.
- [37] National Research Council (U.S.). Ad Hoc Committee on the Fundamentals of Amorphous Semiconductors, *Fundamentals of amorphous semiconductors : report*, Washington, National Academy of Sciences, 1972.
- [38] S.D. Baranovski, O. Rubel, Description of Charge Transport in Amorphous Semiconductors, in: S. Baranovski (Ed.) *Charge transport in disordered solids with applications in electronic*, 2006.
- [39] A. Moliton, B. Ratier, Propriétés électroniques et schémas de bandes dans les semi-conducteurs amorphes. II. Etude des phénomènes de transport, *Annales de Physique*, 16 (2004) 305-344.
- [40] K.V. Rao, Electrical Transport Properties, in: F.E. Luborsky (Ed.) *Amorphous Metallic Alloys*, 1983.
- [41] S.R. Nagel, Temperature dependence of the resistivity in metallic glasses, *Physical Review B*, 16 (1977) 1694-1698.
- [42] G.L. Tansonan, Electrical resistivity of amorphous Pd-Cu-P alloys. *Physics Letters A*, *Physics Letters A*, 54 (1975) 307-308.
- [43] H.V. Löhneysen, Low energy excitations in amorphous metals, *Physics Reports*, 79 (1981) 161-212.
- [44] T.M. Tritt, in: *Thermal Conductivity - Theory, Properties, and Applications*, 2004.
- [45] G. Dolling, Lattice Vibrations in Crystals with the Diamond Structure, in: *Proc. Symp. Inelastic Scattering Neutrons in Solids and Liquids*, Chalk River, IAEA, Vienna, 1963, pp. 7.
- [46] R. Tubino, L. Piseri, G. Zerbi, Lattice Dynamics and Spectroscopic Properties by a Valence Force Potential of Diamondlike Crystals: C, Si, Ge, and Sn, *Journal of Chemical Physics*, 56 (1972) 1022-1039.
- [47] P.G. Klemens, Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes, 7 (1958) 1-98.
- [48] C.J. Glassbrenner, G.A. Slack, Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point, *Physical Review*, 134 (1964) A1058-A1069.
- [49] M.G. Holland, Analysis of Lattice Thermal Conductivity, *Physical Review*, 132 (1963) 2461-2471.
- [50] A. AlShaikhi, G.P. Srivastava, Thermal conductivity of single crystal and ceramic AlN, *Journal of Applied Physics*, 103 (2008) 083554.
- [51] K.S. Dubey, R.H. Misho, Three-Phonon Scattering Relaxation Rate and Phonon Conductivity, *Physica status solidi (b)*, 84 (1977) 69-81.
- [52] E.S. Toberer, A. Zevalkink, G.J. Snyder, Phonon engineering through crystal chemistry, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 15843.
- [53] J. Zou, A. Balandin, Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire, *Journal of Applied Physics*, 89 (2001) 2932-2938.
- [54] J. Callaway, Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures, *Physical Review*, 113 (1959) 1046-1051.

- [55] A. Einstein, Elementare Betrachtungen über die thermische Molekularbewegung in festen Körpern, *Annalen der Physik*, 340 (1911) 679-694.
- [56] G.A. Slack, The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals, 34 (1979) 1-71.
- [57] D.G. Cahill, R.O. Pohl, Lattice vibrations and heat transport in crystals and glasses, *Annual review of physical chemistry*, 39 (1988) 93-121.
- [58] D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl, Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Physical Review B*, 46 (1992) 6131-6140.
- [59] M. Silva, J.F. Ribeiro, J. Carmo, L.M. Goncalves, J.H. Correia, Thin Films for Thermoelectric Applications, in: B. Bhushan (Ed.) *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 3*, Springer, 2013.
- [60] M. Cutler, N.F. Mott, Observation of Anderson Localization in an Electron Gas, *Physical Review*, 181 (1969) 1336-1340.
- [61] N.F. Mott, H. Jones, in: *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover Publications, New York, 1958.
- [62] J.P. Heremans, Low-Dimensional Thermoelectricity, *Acta Physica Polonica A*, 108 (2005).
- [63] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nature Materials*, 7 (2008) 105-114.
- [64] L.E. Bell, Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, *Science*, 321 (2008) 1457-1461.
- [65] D.M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook - Macro to Nano*, Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [66] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, New and old concepts in thermoelectric materials, *Angew Chem Int Ed Engl*, 48 (2009) 8616-8639.
- [67] G.D. Mahan, Good Thermoelectrics, *Solid State Physics*, 51 (1998).
- [68] C. C. Godart, A.P. Gonçalves, E.B. Lopes, B. Villeroy, Role of Structures on Thermal Conductivity in Thermoelectric Material, in: V. Zlatić, A.C. Hewson (Eds.) *Properties and Applications of Thermoelectric Materials*, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Dordrecht, 2009.
- [69] R.W. Keyes, High-Temperature Thermal Conductivity of Insulating Crystals: Relationship to the Melting Point, *Physical Review*, 115 (1959) 564-567.
- [70] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, E. Kaneshita, Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory, *Reviews of Modern Physics*, 86 (2014) 669-716.
- [71] Y. Wu, J. Nylén, C. Naseyowma, N. Newman, F.J. Garcia-Garcia, U. Häussermann, Comparative study of the thermoelectric properties of amorphous $Zn_{41}Sb_{59}$ and crystalline Zn_4Sb_3 , *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 151-155.
- [72] G.L. Tansonan, Electrical resistivity of amorphous Pd-Cu-P alloys, *Physics Letters A*, 54 (1975) 307-308.
- [73] A.P. Gonçalves, E.B. Lopes, G. Delaizir, J.B. Vaney, B. Lenoir, A. Piarristeguy, A. Pradel, J. Monnier, P. Ochin, C. Godart, Semiconducting glasses: A new class of thermoelectric materials?, *Journal of Solid State Chemistry*, 193 (2012) 26-30.
- [74] G.S. Nolas, H.J. Goldsmid, The figure of merit in amorphous thermoelectrics, 194, 1 (2002).
- [75] C. Godart, *Matériaux à Effets Thermoelectriques*, in: T.I. (Ed.) *Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents*, 2009.
- [76] H.J. Goldsmid, R.W. Douglas, The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration, *British Journal of Applied Physics*, 5 (1954) 386.
- [77] J.R. Szczech, J.M. Higgins, S. Jin, Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 4037-4055.
- [78] B. Qiu, Z. Tian, A. Vallabhaneni, B. Liao, J.M. Mendoza, O.D. Restrepo, X. Ruan, G. Chen, First-principles simulation of electron mean-free-path spectra and thermoelectric properties in silicon, *EPL (Europhysics Letters)*, 109 (2015) 57006.
- [79] L. Weber, E. Gmelin, Transport Properties of Silicon, *Applied Physics A*, 53 (1991) 136-140.
- [80] J. Mao, Z. Liu, Z. Ren, Size effect in thermoelectric materials, *npj Quantum Materials*, 1 (2016) 16028.

- [81] Z.-G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, J. Zou, Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22 (2012) 535-549.
- [82] G.A. Slack, Thermal Conductivity of Pure and Impure Silicon, Silicon Carbide, and Diamond, *Journal of Applied Physics*, 35 (1964) 3460-3466.
- [83] L. Qiu, D.W. Tang, X.H. Zheng, G.P. Su, The freestanding sensor-based 3omega technique for measuring thermal conductivity of solids: principle and examination, *Rev Sci Instrum*, 82 (2011) 045106.
- [84] Y.S. Ju, K.E. Goodson, Process-dependent thermal transport properties of silicon-dioxide films deposited using low-pressure chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics*, 85 (1999) 7130-7134.
- [85] M. Asheghi, Y.K. Leung, S.S. Wong, K.E. Goodson, Phonon-boundary scattering in thin silicon layers, *Applied Physics Letters*, 71 (1997) 1798-1800.
- [86] M. Asheghi, M.N. Touzelbaev, K.E. Goodson, Y.K. Leung, S.S. Wong, Temperature-Dependent Thermal Conductivity of Single-Crystal Silicon Layers in SOI Substrates, *Transactions of the ASME*, 120 (1998) 30-36.
- [87] M. Von Arx, O. Paul, H. Baltes, Process-Dependent Thin-Film Thermal Conductivities for Thermal CMOS MEMS, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 9 (2000) 136-144.
- [88] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar, Thermal conductivity of individual silicon nanowires, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 2934.
- [89] A.I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.K. Yu, W.A. Goddard, 3rd, J.R. Heath, Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials, *Nature*, 451 (2008) 168-171.
- [90] S.M. Kauzlarich, S.R. Brown, G.J. Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices, *Dalton Transactions*, (2007) 2099-2107.
- [91] J.P. Fleurial, Design and discovery of highly efficient thermoelectric materials, in: 9th CIMTECH-World ceramics congress and forum on new materials, Florence, 1998, pp. 733-744.
- [92] H. Beyer, J. Nurnus, H. Böttner, A. Lambrecht, E. Wagner, G. Bauer, High thermoelectric figure of merit ZT in PbTe and Bi₂Te₃-based superlattices by a reduction of the thermal conductivity, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 13 (2002) 965-968.
- [93] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nature Materials*, 7 (2008).
- [94] C.M. Bhandari, Minimizing the Thermal Conductivity, in: D.M. Rowe (Ed.) *CRC Handbook of Thermoelectrics*, 1995.
- [95] A.D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, G. Jeffrey Snyder, Lead telluride alloy thermoelectrics, *Materials Today*, 14 (2011) 526-532.
- [96] F. Delorme, C.F. Martin, P. Marudhachalam, G. Guzman, D.O. Ovono, O. Fraboulet, Synthesis of thermoelectric Ca₃Co₄O₉ ceramics with high ZT values from a Co^{II}/Co^{III}-Layered Double Hydroxide precursor, *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 3287-3291.
- [97] T. Shishido, S. Okada, Y. Ishizawa, K. Kudou, K. Iizumi, Y. Sawada, H. Horiuchi, K. Inaba, T. Sekiguchi, J. Ye, S. Miyashita, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, M. Oku, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, N. Usami, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, Molten metal flux growth and properties of CrSi₂, *Journal of Alloys and Compounds*, 383 (2004) 319-321.
- [98] T. Dasgupta, J. Etourneau, B. Chevalier, S.F. Matar, A.M. Umarji, Structural, thermal, and electrical properties of CrSi₂, *Journal of Applied Physics*, 103 (2008) 113516.
- [99] J. Ma, Y. Gu, L. Shi, L. Chen, Z. Yang, Y. Qian, Synthesis and thermal stability of nanocrystalline chromium disilicide, *Journal of Alloys and Compounds*, 376 (2004) 176-179.
- [100] J. Lu, H. Yang, B. Liu, J. Han, G. Zou, Preparation and physical properties of nanosized semiconducting CrSi₂ powders, *Materials Chemistry and Physics*, 59 (1999) 101-106.
- [101] D. Stathokostopoulos, D. Chaliampalias, E. Tarani, A. Theodorakakos, V. Giannoulatou, G.S. Polymeris, E. Pavlidou, K. Chrissafis, E. Hatzikraniotis, K.M. Paraskevopoulos, G. Vourlias, Formation of the Thermoelectric Candidate Chromium Silicide by Use of a Pack-Cementation Process, *Journal of Electronic Materials*, 43 (2014) 3733-3739.
- [102] B. Paul, A.K. V. P. Banerji, Embedded Ag-rich nanodots in PbTe: Enhancement of thermoelectric properties through energy filtering of the carriers, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010) 064322.

- [103] I. Engström, B. Lönnberg, Thermal expansion studies of the group IV-VII transition-metal disilicides, *Journal of Applied Physics*, 63 (1988) 4476.
- [104] A.H. Reader, A.H. Van Ommen, P.J.W. Weijs, R.A.M. Wolters, D.J. Oostra, Transition metal silicides in silicon technology, *Reports on Progress in Physics*, 52 (1992) 1397-1467.
- [105] V. Bellani, G. Guizzetti, F. Marabelli, A. Piaggi, A. Borghesi, F. Nava, V.N. Antonov, V.N. Antonov, O. Jepsen, O.K. Andersen, V.V. Nemoshkalenko, Theory and experiment on the optical properties of CrSi₂, *Physical Review B*, 46 (1992) 9380-9389.
- [106] M.C. Bost, J.E. Mahan, An investigation of the optical constants and band gap of chromium disilicide, *Journal of Applied Physics*, 63 (1988) 839-844.
- [107] A. Simunek, G. Wiech, Si L-emission Band of CrSi₂, *Solid State Communications*, 98 (1996) 435-437.
- [108] C. Heck, M. Kusaka, M. Hirai, M. Iwami, Y. Yokota, Thin film silicon compound growth mechanisms: CrSi₂/ Si(001), *Thin Solid Films*, 281-282 (1996) 94-97.
- [109] K. Hieber, R. Dittmann, Structural and Electrical Properties of CrSi₂ Thin Film Resistors, *Thin Solid Films*, 36 (1976) 357-360.
- [110] X. Dong, J. Wu, L. Mao, The crystallization of Cr–Si–Ni–Al amorphous films—nucleation and growth of intermetallic phase Cr(Al,Si)₂, *Intermetallics*, 11 (2003) 779-785.
- [111] H.F. Hsu, P.C. Tsai, K.C. Lu, Single-crystalline chromium silicide nanowires and their physical properties, *Nanoscale Res Lett*, 10 (2015) 50.
- [112] M.I. Fedorov, G.N. Isachenko, Silicides: Materials for thermoelectric energy conversion, *Japanese Journal of Applied Physics*, 54 (2015) 07JA05.
- [113] Y. Du, J.C. Schuster, Experimental reinvestigation of the CrSi-Si partial system and update of the thermodynamic description of the entire Cr-Si system, *Journal of Phase Equilibria*, 21 (1999) 281-286.
- [114] H. Okamoto, Cr-Si (Chromium-Silicon), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 22 (2001) 593.
- [115] Y. Chang, Phase Relationships in the System Chromium-Silicon, *Transactions of The Metallurgical Society of AIME*, 242 (1968) 1509-1515.
- [116] A.B. Gokhale, G.J. Abbaschian, The Cr-Si (Chromium-Silicon) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (1987) 474-484.
- [117] H. Chen, Y. Du, J.C. Schuster, On the melting of Cr₅Si₃ and update of the thermodynamic description of Cr–Si, *Calphad*, 33 (2009) 211-214.
- [118] C.A. Coughanowr, I. Ansara, H.L. Lukas, Assessment of the Cr-Si system, *Calphad*, 18 (1994) 125-140.
- [119] B.K. Voronov, L.D. Dudkin, N.I. Kiryukhina, N.N. Trusova, A physicochemical Study of a Chromium Disilicide-Based Phase, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 4 (1968) 325-330.
- [120] L.D. Dudkin, E.S. Kuznetsova, Investigation of the electrophysical properties of alloys based on semiconductor disilicides of chromium and manganese., *Poroshkovaya Metallurgiya*, 6 (1962) 20-31.
- [121] B.K. Voronov, L.D. Dudkin, N.I. Kiryukhina, N.N. Trusova, Cr-Si Phase Diagram Refinement Based on Results of the Growth of Chromium Monosilicide and Disilicide Single Crystals, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 4 (1968) 58-61.
- [122] S. Perumal, S. Gorsse, U. Ail, M. Prakasam, B. Chevalier, A.M. Umarji, Thermoelectric properties of chromium disilicide prepared by mechanical alloying, *Journal of Materials Science*, 48 (2013) 6018-6024.
- [123] D. Shinoda, S. Asanabe, Y. Sasaki, Semiconducting properties of chromium silicides, *Journal of the Physical Society of Japan*, 19 (1964) 269-272.
- [124] K. Tanaka, K. Nawata, H. Inui, M. Yamaguchi, M. Koiwa, Refinement of crystallographic parameters in transition metal disilicides with the C11b, C40 and C54 structures, *Intermetallics*, 9 (2001) 603-607.
- [125] H. Lange, Electronic Properties of Semiconducting Silicides, *Physica status solidi (b)*, 201 (1997) 3-65.
- [126] M. Khalil, Investigation and optimization of semiconducting chromium disilicide based materials for thermoelectric applications, in, *Université de Montpellier, Thèse de doctorat*, 2015.

- [127] A. Franciosi, J.H. Weaver, D.G. O'Neill, F.A. Schmidt, O. Bisi, C. Calandra, Electronic structure of Cr silicides and Si-Cr interface reactions, *Physical Review B*, 28 (1983) 7000-7008.
- [128] S.V. Halilov, E.T. Kulatov, Electron and optical spectra in the indirect-gap semiconductor CrSi₂, *Semiconductor Science and Technology*, 7 (1992) 368-372.
- [129] A.B. Filonov, I.E. Tralle, N.N. Dorozhkin, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, G.V. Petrov, V.M. Anishchik, V.E. Borisenko, Semiconducting Properties of Hexagonal Chromium, Molybdenum, and Tungsten Disilicides, *physica status solidi (b)*, 186 (1994) 209.
- [130] M.P.C.M. Krijn, R. Eppenga, First-principles electronic structure and optical properties of CrSi₂, *Physical Review B*, 44 (1991) 9042-9044.
- [131] L.F. Mattheiss, Electronic structure of CrSi₂ and related refractory disilicides, *Physical Review B*, 43 (1991) 12549-12555.
- [132] A.V. Krivosheeva, V.L. Shaposhnikov, V.E. Borisenko, Electronic structure of stressed CrSi₂, *Materials Science and Engineering: B*, 101 (2003) 309-312.
- [133] I. Nishida, The crystal growth and thermoelectric properties of chromium disilicide, *Journal of Materials Science*, 7 (1972) 1119-1124.
- [134] I. Nishida, T. Sakata, Semiconducting properties of Pure and Mn-doped chromium disilicide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 39 (1978) 499-505.
- [135] T. Shishido, S. Okada, Y. Ishizawa, K. Kudou, K. Iizumi, Y. Sawada, H. Horiuchi, K. Inaba, T. Sekiguchi, J. Ye, S. Miyashita, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, Y. Murakami, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, N. Usami, M. Oku, Y. Yokoyama, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, High-Temperature Solution Growth and Characterization of Chromium Disilicide, *Japanese Journal of Applied Physics*, 42 (2003) 7292-7293.
- [136] F. Nava, T. Tien, K.N. Tu, Temperature dependence of semiconducting and structural properties of Cr-Si thin films, *Journal of Applied Physics*, 57 (1985) 2018-2025.
- [137] N.G. Galkin, A.M. Maslov, A.V. Konchenko, Optical and photospectral properties of CrSi₂ A-type epitaxial films on Si(111), *Thin Solid Films*, 311 (1997) 230-238.
- [138] W. Henrion, H. Lange, E. Jahne, M. Giehler, Optical properties of chromium and iron disilicide layers, *Applied Surface Science*, 70/71 (1993) 569-572.
- [139] K.H. Kim, J.-S. Kang, C.K. Choi, J.Y. Lee, C.G. Olson, The electronic structures of epitaxial CrSi₂ film prepared on Si(111) substrate, *Applied Surface Science*, 150 (1999) 8-12.
- [140] M. Lenzlinger, G. O'Keefe, Hall Effect in Silicon-Chromium Films, *Journal of Applied Physics*, 40 (1969) 4913-4919.
- [141] A.P. Caricato, G. Leggieri, A. Luches, F. Romano, G. Barucca, P. Mengucci, S.A. Mullenko, Morphological and structural characterizations of CrSi₂ nanometric films deposited by laser ablation, *Applied Surface Science*, 254 (2007) 1224-1227.
- [142] I.J. Ohsugi, T. Kojima, I.A. Nishida, Temperature dependence of the magnetic susceptibility of aCrSi₂ single crystal, *Physical Review B*, 42 (1990) 10761-10764.
- [143] B.K. Voronov, L.D. Dudkin, N.I. Niryuchina, N.N. Trusova, Investigation of the Cr-Si system in the disilicide region, *Soviet Powder Metallurgy and Metals Ceramics*, 6 (1967) 56-61.
- [144] V.A. Gasparov, V.A. Grazhulis, V.V. Bondarev, T.M. Bychkova, V.G. Lifshits, N.G. Galkin, N.I. Plusnin, Electron transport in the Si (111)-Cr ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°- α Si surface phase and in epitaxial films of CrSi, CrSi₂ on Si (111), *Surface science*, 292 (1993) 298-304.
- [145] F. Zhou, J.R. Szczech, M.T. Pettes, A.L. Moore, S. Jin, L. Shi, Determination of Transport Properties in Chromium Disilicide Nanowires via Combined Thermoelectric and Structural Characterizations, *Nano Letters*, 7 (2007) 1649-1654.
- [146] Z.J. Pan, L.T. Zhang, J.S. Wu, Effects of Al doping on the transport performances of CrSi₂ single crystals, *Scripta Materialia*, 56 (2007) 245-248.
- [147] V.I. Kaidanov, V.A. Tselishchev, A.P. Usov, L.D. Dudkin, B.K. Voronov, N.N. Trusova, Anisotropy of the Transport Properties of Chromium Disilicide, *Soviet Physics - Semiconductors*, 4 (1971) 1135-1141.
- [148] B.K. Voronov, L.D. Dudkin, N.N. Trusova, The features of physical chemical structure of chromium disilicide (in Russian), in: *Khimicheskaya Svyaz v Poluprovodnikah*, Nauka i Tekhnika, Minsk, 1969, pp. 291.

- [149] T. Hirano, M. Kaise, Electrical resistivities of single-crystalline transition-metal disilicides, *Journal of Applied Physics*, 68 (1990) 627-633.
- [150] J.C. Lasjaunias, U. Gottlieb, O. Laborde, O. Thomas, R. Madar, Transport and Low Temperature Specific Heat Measurements of CrSi₂ Single Crystals, *MRS Proceedings*, 402 (1996) 343-348.
- [151] A.O. Avetisyan, Y.M. Goryachev, B.A. Kovenskaya, E.I. Shvartsman, Preparation and Properties of Alloys Based on Chromium Disilicide and Alkaline Earth Hexaborides., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 15 (1979) 663-666.
- [152] S.F. Gong, X.H. Li, H.T.G. Hentzell, J. Strandberg, Electrical and structural properties of thin film of sputtered CrSi₂, *Thin Solid Films*, 208 (1992) 91-95.
- [153] C.-G. Kim, Electrical properties of CrSi_x, Cr/CrSi_x/Cr/CrSi_x, and CrSi_x/Si/CrSi_x/Si sputtered on alumina plates, *Thin Solid Films*, 479 (2005) 182-187.
- [154] L. Koudelka, N. Lustig, J.S. Lannin, Raman Scattering of Ni and Cr Amorphous Disilicides, *Solid State Communications*, 63 (1987) 163-166.
- [155] A. Luches, S.A. Mulenko, V.P. Veiko, A.P. Caricato, V.A. Chuiko, Y.V. Kudryavtsev, A.V. Lopato, A.A. Petrov, F. Romano, D. Valerini, Laser-assisted synthesis of semiconductor chromium disilicide films, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6512-6516.
- [156] M. Abd El Qader, R. Venkat, R. Kumar, T. Hartmann, P. Ginobbi, N. Newman, R. Singh, Structural, electrical, and thermoelectric properties of CrSi₂ thin films, *Thin Solid Films*, 545 (2013) 100-105.
- [157] S.V. Novikov, A.T. Burkov, J. Schumann, Enhancement of thermoelectric properties in nanocrystalline M-Si thin film composites (M=Cr, Mn), *Journal of Alloys and Compounds*, 557 (2013) 239-243.
- [158] N.G. Galkin, T.V. Velitchko, S.V. Skripka, A.B. Khrustalev, Semiconducting and structural properties of CrSi₂ A-type epitaxial films on Si(111), *Thin Solid Films*, 280 (1996) 211-220.
- [159] L.A. Dvorina, I.V. Kud', G. Beddis, V. Bretshneider, K. Khelms, Special features of the crystallization of thin films of silicides of some transition metals, *Soviet Powder Metallurgy and Metals Ceramics*, 26 (1987) 77-81.
- [160] J.R. Szczech, A.L. Schmitt, M.J. Bierman, S. Jin, Single-Crystal Semiconducting Chromium Disilicide Nanowires Synthesized via Chemical Vapor Transport, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 3238-3243.
- [161] K. Seo, K.S.K. Varadwaj, D. Cha, J. In, K. Jiyoung, J. Park, B. Kim, Synthesis and Electrical Properties of Single Crystalline CrSi₂ Nanowires, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 9072-9076.
- [162] V.S. Neshpor, The Thermal Conductivity of the Silicides of Transition Metals, *Journal of Engineering Physics*, 15 (1968) 750-752.
- [163] P. Hermet, M. Khalil, R. Viennois, M. Beaudhuin, D. Bourgogne, D. Ravot, Revisited phonon assignment and electro-mechanical properties of chromium disilicide, *RSC advances*, 5 (2015) 19106.
- [164] B.K. Voronov, L.D. Dudkin, N.N. Trusova, Solid-Phase Synthesis of some transition Metal Silicides, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 144 (1974) 13-17.
- [165] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The reflection of x-rays by crystals, *Proceedings of The Royal Society A*, 88 (1913) 428-438.
- [166] R. Delhez, T.H. de Keijser, J.I. Langford, D. Lour, E.J. Mittemeijer, S.E. J., The Rietveld Method, Young, R. A., International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 1993.
- [167] T.H. De Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels, Use of the Voigt Function in a Single-Line Method for the Analysis of X-ray Diffraction Line Broadening, *Journal of Applied Crystallography*, 15 (1982) 308-314.
- [168] J. Rodriguez-Carvajal, Fullprof Program, *Physica B*, 192 (1993) 55.
- [169] B. Ouladdiaf, J. Archer, G.J. McIntyre, A.W. Hewat, D. Brau, S. York, OrientExpress: A new system for Laue neutron diffraction, *Physica B: Condensed Matter*, 385-386 (2006) 1052-1054.
- [170] ILL, OrientExpress - Test Laue Neutron - Diffractometer, in.
- [171] O.J. Schumann, Cologne Laue Indexation Program, in.
- [172] Université de Montpellier, EBSD : Principe, in.
- [173] P. Klapetek, C. Necas, C. Anderson, Guide utilisateur de Gwyddion, 2016.

- [174] R. Gavrilă, A. Dinescu, D. Mardare, A Power Spectral Density Study of Thin Films Morphology Based on AFM Profiling, *Romanian Journal of Information Science and Technology*, 10 (2007) 291-300.
- [175] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and spectral interpretation*, Elsevier, 2011.
- [176] O. Chaix-Pluchery, G. Lucazeau, Vibrational Study of Transition Metal Disilicides, MSi_2 ($M = Nb, Ta, V, Cr$), *Journal of Raman Spectroscopy*, 29 (1998) 159-164.
- [177] J. Ollivier, J.M. Zanotti, Diffusion inélastique de neutrons par temps de vol, (2010) 379-423.
- [178] F. Hipper, E. Geissler, J.L. Hodeau, E. Lelièvre-Berna, J.R. Regnard, *Neutron and X-Ray Spectroscopy*, Springer, 2006.
- [179] H. Schober, Diffusion des neutrons par la matière cristalline ou amorphe non-magnétique, (2010) 159-336.
- [180] A. Frei, E. Gutmiedl, C. Morkel, A.R. Müller, S. Paul, M. Urban, H. Schober, S. Rols, T. Unruh, M. Hölzel, Density of states in solid deuterium: Inelastic neutron scattering study, *Physical Review B*, 80 (2009).
- [181] G.L. Squires, Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering, in, Cambridge University Press, Cambridge, 1978, pp. 57-59.
- [182] ILL, Thermal Neutron Time-of-Flight Spectrometer IN4C, in.
- [183] C. Candolfi, B. Lenoir, Communication privée, (2018).
- [184] D.G. Cahill, R.O. Pohl, Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau, *Physical Review B*, 35 (1987) 4067-4073.
- [185] D.G. Cahill, Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method, *Review of Scientific Instruments*, 61 (1990) 802.
- [186] C. Dames, G. Chen, 1ω , 2ω , and 3ω methods for measurements of thermal properties, *Review of Scientific Instruments*, 76 (2005) 124902.
- [187] F. Faghani, Thermal conductivity Measurement of PEDOT:PSS by 3-Omega Technique, in, Université de Linköping, 2010.
- [188] D.G. Cahill, H.E. Fischer, T. Klitsner, E.T. Swartz, R.O. Pohl, Thermal conductivity of thin films: Measurements and understanding, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 7 (1989) 1259-1266.
- [189] D.G. Cahill, M. Katiyar, J.R. Abelson, Thermal conductivity of a-Si:H thin films, *Physical Review B*, 50 (1994) 6077-6081.
- [190] M. Beaudhuin, Thermal conductivity measurement of thin layers by the 3ω method, Technical note TN-2006/00375, in, Koninklijke Philips Electronics, 2006.
- [191] C. Dames, Measuring the Thermal Conductivity of Thin Films: 3 Omega and Related Electrothermal Methods, in: *Annual Review of Heat Transfer*, 2013.
- [192] N. Al-Khudary, P.-Y. Cresson, T. Lasri, Measuring the thermal conductivity of substrates using the 3 omega method, in: *Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-nanoélectronique*, Marseille, 2012, pp. 1-4.
- [193] P. Peshev, M. Khristov, G. Gyurov, The growth of titanium, chromium and molybdenum disilicide crystals from high-temperature solutions, *Journal of the Less Common Metals*, 153 (1989) 15-22.
- [194] F.Y. Solomkin, V.K. Zaitsev, N.F. Kartenko, A.S. Kolosova, A.T. Burkov, O.N. Uryupin, A.A. Shabaldin, Structure and thermoelectric properties of $CrSi_2$ crystallized from a tin solution—melt, *Technical Physics*, 55 (2010) 750-752.
- [195] F.Y. Solomkin, V.K. Zaitsev, N.F. Kartenko, A.S. Kolosova, A.S. Orekhov, A.Y. Samunin, G.N. Isachenko, Crystallization and properties of $CrSi_2$ single crystals grown from a tin solution-melt, *Technical Physics*, 55 (2010) 151-153.
- [196] Z.J. Pan, L.T. Zhang, J.S. Wu, Effects of V doping on the transport performances of $CrSi_2$ single crystals, *Scripta Materialia*, 56 (2007) 257-260.
- [197] M. Nakamura, Elastic Constants of Some Transition-Metal-Disilicide Single Crystals, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25 (1994) 331-340.
- [198] T. Nishinaga, *Handbook of Crystal Growth: Fundamentals*, Elsevier, 2014.
- [199] P. Rudolph, *Handbook of Crystal Growth Bulk Crystal Growth: Basic Techniques*, 2015.

- [200] A. Hellawell, S. Liu, S.Z. Lu, Dendrite fragmentation and the effects of fluid flow in castings, *JOM*, 49 (1997) 18-20.
- [201] D.R. Liu, J.J. Guo, S.P. Wu, Y.Q. Su, H.Z. Fu, Stochastic modeling of columnar-to-equiaxed transition in Ti-(45–48at%) Al alloy ingots, *Materials Science and Engineering: A*, 415 (2006) 184-194.
- [202] K.A. Jackson, Liquid Metals and Solidification, in: *Growth and Perfection of Crystals*, ASM Cleveland, 1958.
- [203] M.R. Taylor, R.S. Fidler, R.W. Smith, Broken lamellar eutectic growth; Structure of the silver-bismuth eutectic, *Journal of Crystal Growth*, 3 (1968) 666-673.
- [204] K.A. Jackson, Constitutional supercooling surface roughening, *Journal of Crystal Growth*, 264 (2004) 519-529.
- [205] L. Topor, O.J. Kleppa, Standard enthalpy of formation of CrSi₂ by high-temperature mixing calorimetry, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 19 (1987) 69-75.
- [206] T. Abe, The growth of Si single crystals from the melt and impurity incorporation mechanisms., *Journal of Crystal Growth*, 24 (1974) 463-467.
- [207] A. Rouzaud, Influence des convections thermique et thermosolutale sur les ségrégations observées lors de la croissance cristalline d'alliages Ge-Si et Ge-Ga, Thèse de Doctorat, Grenoble, (1984).
- [208] D. Camel, J.J. Favier, A. Rouzaud, Four de cristallogénèse, Brevet Brevetome, n°8411386, (1986).
- [209] B. Angelier, Apport de la simulation numérique à la définition de la thermique d'un four spatial de cristallogénèse in, CNAM, Grenoble, Thèse de doctorat, 1994.
- [210] L. Arnberg, M. Di Sabatino, E.J. Øvrelid, State-of-the-art growth of silicon for PV applications, *Journal of Crystal Growth*, 360 (2012) 56-60.
- [211] G. Eranna, *Crystal Growth and Evaluation of Silicon for VLSI and ULSI*, CRC Press, 2015.
- [212] F. Schmid, C.P. Khattak, T.G. Digges, L. Kaufman, Origin of SiC Impurities in Silicon Crystals Grown from the Melt in Vacuum, *Journal of the Electrochemical Society*, 126 (1979) 935-938.
- [213] B.E. Warren, J. Bischof, The structure of silica glass by X-ray diffraction studies, *Journal of the American Ceramic Society*, 21 (1938) 49-54.
- [214] M. Beaudhuin, T. Duffar, M. Lemiti, K. Zaidat, One-dimensional model of the equiaxed grain formation in multi-crystalline silicon, *Journal of Crystal Growth*, 319 (2011) 106-113.
- [215] I.Y. Kelina, N.I. Ershova, Y.A. Drobinskaya, L.A. Plyasunkova, Chemical stability of a composite material based on silicon and boron nitrides, *Refractories and industrial ceramics*, 39 (1998) 404-410.
- [216] K. Niedenzu, J.W. Dawson, Boron Nitride, in: *Boron-nitrogen compounds*, Springer Science & Business Media, 1965.
- [217] D. Gobbels, G. Meyer, Production and decomposition of (NH₄)[BF₄] and H₃N-BF₃, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 628 (2002) 1799-1805.
- [218] J. Wheeler, D. Prior, Z. Jiang, R. Spiess, P. Trimby, The petrological significance of misorientations between grains, *Contributions to mineralogy and petrology*, 141 (2001) 109-124.
- [219] S.I. Wright, Random thoughts on non-random misorientation distributions, *Materials Science and Technology*, 22 (2013) 1287-1296.
- [220] R. Obbard, I. Baker, K. Sieg, Using electron backscatter diffraction patterns to examine recrystallization in polar ice sheets, *Journal of Glaciology*, 52 (2006) 546-557.
- [221] R. Obbard, I. Baker, The microstructure of meteoric ice from Vostok, Antarctica, *Journal of Glaciology*, 53 (2007) 41-62.
- [222] B. Gallien, T. Duffar, S. Lay, F. Robaut, Analysis of grain orientation in cold crucible continuous casting of photovoltaic Si, *Journal of Crystal Growth*, 318 (2011) 208-211.
- [223] V. Randle, O. Engler, *Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture and Orientation Mapping*, CRC Press 2014.
- [224] J.K. Mackenzie, M.J. Thomson, Some statistics associated with the random disorientation of cubes, *Biometrika*, 44 (1957) 205-210.
- [225] J.K. Mackenzie, Second paper on statistics associated with the random disorientation of cubes, *Biometrika*, 45 (1958) 229-240.

- [226] D. Prior, Problems in determining the misorientation axes, for small angular misorientations, using electron backscatter diffraction in the SEM, *Journal of Microscopy*, 195 (1999) 217-225.
- [227] T. Meeks, J.B. Krieger, Temperature Dependence of the Resistivity of Degenerately Doped Semiconductors at Low Temperatures, *Physical Review*, 185 (1969) 1068-1072.
- [228] D. Parker, D.J. Singh, Very heavily electron-doped CrSi₂ as a high-performance high-temperature thermoelectric material, *New Journal of Physics*, 14 (2012) 033045.
- [229] C. Herring, Theory of the Thermoelectric Power of Semiconductors, *Physical Review*, 96 (1954) 1163-1187.
- [230] J.H. Goldsmid, in: *Introduction to Thermoelectricity*, Springer Series in Materials Science, 2010.
- [231] R.W. Wright, The Variation with Temperature of the Electrical Properties of a Degenerate Electronic Semiconductor as exemplified by Cadmium Oxide, *Proceedings of the Physical Society a*, 64 (1951) 350-362.
- [232] S.J. Blundell, K.M. Blundell, *Concepts in Thermal Physics*, Oxford University Press, 2006.
- [233] M.M. Koza, Vibrational dynamics of amorphous ice structures studied by high-resolution neutron spectroscopy, *Physical Review B*, 78 (2008).
- [234] T.H.K. Barron, J.G. Collins, G.K. White, Thermal expansion of solids at low temperatures, *Advances in Physics*, 29 (1980) 609-730.
- [235] P. Hermet, Communication privée.
- [236] A.T. Burkov, S.V. Novikov, V.V. Khovaylo, J. Schumann, Energy filtering enhancement of thermoelectric performance of nanocrystalline Cr_{1-x}Si_x composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 691 (2017) 89-94.
- [237] G. Sobe, H. Schreiber, G. Weise, R. Voigtmann, G. Zies, J. Sonntag, R. Grötzschel, Deposition of Cr-Si thin films by reactive plasmatron-magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 128 (1985) 149-159.
- [238] X. Dong, J. Wu, Formation of an intermetallic phase by crystallization in the Cr-Si-Ni-Al amorphous film, *Journal of Alloys and Compounds*, 359 (2003) 256-260.
- [239] P.L. Tam, Y. Cao, L. Nyborg, XRD and XPS characterisation of transition metal silicide thin films, *Surface Science*, 606 (2012) 329-336.
- [240] U. Shreter, R. Fernandez, M.-A. Nicolet, Temperature-dependent ion mixing and diffusion during sputtering of thin films of CrSi₂ on silicon, *Applied Physics Letters*, 43 (1983) 247-249.
- [241] P.L. Tam, Y. Cao, L. Nyborg, Thin film characterisation of chromium disilicide, *Surface Science*, 609 (2013) 152-156.
- [242] V.I. Trofimov, J. Kim, S. Bae, Effect of deposition conditions on the structure, phase composition and electrical properties of the chromium silicide films, *Journal of Physics: Conference Series*, 100 (2008) 042015.
- [243] S. Agarwal, A. Jain, C. Lal, V. Ganesan, I.P. Jain, Surface morphology and the phase formation at Cr/Si system, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 4721-4726.
- [244] J.O. Olowolafe, M.-A. Nicolet, J.W. Mayer, Formation kinetics of CrSi₂ films on Si substrates with and without interposed Pd₂Si layer, *Journal of Applied Physics*, 47 (1976) 5182-5186.
- [245] P. Wetzal, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont, G. Gewinner, Formation of CrSi and CrSi₂ upon annealing of Cr overlayers on Si(111), *Physical Review B*, 35 (1987) 5880-5883.
- [246] F.Y. Shiau, H.C. Cheng, L.J. Chen, Epitaxial growth of CrSi₂ on (111)Si, *Applied Physics Letters*, 45 (1984) 524-526.
- [247] R.G. Long, J.P. Becker, A. Vantomme, M.-A. Nicolet, J.E. Mahan, Heteroepitaxial relationships for CrSi₂ thin films on Si(111), *Journal of Applied Physics*, 77 (1995) 3088-3094.
- [248] Y.F. Komnik, V.V. Andrievskii, I.B. Berkutov, I.G. Mirzoiev, N.G. Galkin, D.L. Goroshko, The 2D conducting system formed by nanocrystallites CrSi₂ in the (111) plane of silicon: New object, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 64 (2014) 165-168.
- [249] C.C. Hsu, B. Li, S. Ding, Electronic properties of the Cr-Si(111) interfaces, *Vacuum*, 41 (1990) 690-692.
- [250] C. Palacio, A. Arranz, Chromium silicide formation by argon irradiation of Cr/Si bilayers, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (2008) 035301.

- [251] L. Haderbache, P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont, G. Gewinner, Molecular beam epitaxy of monotype CrSi₂ on Si (111), *Surface Science*, 209 (1989) L139-L143.
- [252] O. Filonenko, A. Mogilatenko, H. Hortenbach, F. Allenstein, G. Beddies, H.J. Hinneberg, Epitaxial growth of CrSi₂ on Si(001) by template technique, *Journal of Crystal Growth*, 262 (2004) 281-286.
- [253] O. Filonenko, A. Mogilatenko, H. Hortenbach, F. Allenstein, G. Beddies, H.J. Hinneberg, Influence of ultrathin templates on the epitaxial growth of CrSi₂ on Si(001), *Microelectronic Engineering*, 76 (2004) 324-330.
- [254] E. Alfonso, J. Olaya, G. Cubillos, Thin film growth through sputtering technique and its applications, in: M. Andreetta (Ed.) *Crystallization-Science and Technology*, InTech, 2012.
- [255] B.A. Movchan, D. A.V., Study of structure and properties of thick vacuum condensates of Nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide, *Physics of Metals and Metallography-Ussr*, 28 (1969) 83-90.
- [256] J.A. Thornton, High rate thick film growth, *Annual review of materials science*, 7 (1977) 239-260.
- [257] M. Telkes, The efficiency of thermoelectric generators, *Journal of Applied Physics*, 18 (1947) 1116-1127.
- [258] A.R. Singh, V.D. Deshpande, Processing and characterization of extruded PET and its r-PET and MWCNT nanocomposite thin films by spin coating, *Bulletin of Materials Science*, 39 (2016) 167-175.
- [259] D. Caputo, G. de Cesare, M. Ceccarelli, A. Nascetti, M. Tucci, L. Meda, M. Losurdo, G. Bruno, Characterization of chromium silicide thin layer formed on amorphous silicon films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 2171-2175.
- [260] J. Finster, D. Schulze, F. Bechstedt, A. Meisel, Interpretation of XPS core level shifts and structure of thin silicon oxide layers, *Surface Science*, 152 (1985) 1063-1070.
- [261] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2717-2730.
- [262] H. Jiang, H.J. Whitlow, M. Östling, E. Niemi, F.M. d'Heurle, C.S. Petersson, A quantitative study of oxygen behavior during CrSi₂ and TiSi₂ formation, *Journal of Applied Physics*, 65 (1989) 567-574.
- [263] K. Fuchs, H.H. Wills, The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 34 (1938) 100-108.
- [264] E.H. Sondheimer, The mean free path of electrons in metals, *Advances in Physics*, 1 (1952) 1-42.
- [265] A.E. Yarimbiyik, H.A. Schafft, R.A. Allen, M.E. Zaghoul, D.L. Blackburn, Modeling and simulation of resistivity of nanometer scale copper, *Microelectronics Reliability*, 46 (2006) 1050-1057.
- [266] P.L. Rossiter, *The electrical resistivity of metals and alloys*, Cambridge university press, 1991.
- [267] R. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys*, Taylor & Francis LTD, Macklin Street, London WC2B 5NF, 1972.
- [268] K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, G.A. Voyiatzis, A.V. Kolobov, M. Ribes, J. Tominaga, Raman scattering study of the a-GeTe structure and possible mechanism for the amorphous to crystal transition, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (2006) 965-979.
- [269] A.T. Voutsas, M.K. Hatalis, J. Boyce, A. Chiang, Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics*, 78 (1995) 6999-7006.
- [270] H.F. Liu, A. Huang, D.Z. Chi, Anomalous temperature-dependency of phonon line widths probed by Raman scattering from β-FeSi₂ thin films, *Journal of Applied Physics*, 109 (2011) 083538.
- [271] S.Y. Mar, Chen, C. S., Huang, Y. S., & Tiong, K. K. , Characterization of RuO₂ thin films by Raman spectroscopy, *Applied surface science*, 90 (1995) 497-504.
- [272] Y. Duan, J.F. Kong, W.Z. Shen, Raman investigation of silicon nanocrystals: quantum confinement and laser-induced thermal effects, *Journal of Raman Spectroscopy*, 43 (2011) 756-760.
- [273] M. Künle, T. Kaltenbach, P. Löper, A. Hartel, S. Janz, O. Eibl, K.-G. Nickel, Si-rich a-SiC:H thin films: Structural and optical transformations during thermal annealing, *Thin Solid Films*, 519 (2010) 151-157.
- [274] D.A. Long, *The Raman effect: A unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*, John Wiley & Sons, LTD, 2002.

- [275] G. Lucazeau, Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: anharmonicity, *Journal of Raman Spectroscopy*, 34 (2003) 478-496.
- [276] H. Wang, J.-C. Wu, Y. Shen, G. Li, Z. Zhang, G. Xing, D. Guo, D. Wang, Z. Dong, W. Tom, CrSi₂ Hexagonal Nanowebs, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 15875-15877.
- [277] W. Li, E. Meng, T. Matsushita, S. Oda, D. Ishikawa, K. Nakane, J. Hu, S. Guan, A. Ishida, H. Tatsuoka, Syntheses and structural characterizations of CrSi₂ nanostructures using Si substrates under CrCl₂ vapor, *Journal of Crystal Growth*, 365 (2013) 11-18.
- [278] J. Li, M. Liu, Y. Tan, L. Wen, Effect of the Silicon Nitride Coating of Quartz Crucible on Impurity Distribution in Ingot-Cast Multicrystalline Silicon, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 10 (2013) 40-44.
- [279] T.-C. Hou, Y.-H. Han, S.-C. Lo, C.-T. Lee, H. Ouyang, L.-J. Chen, Room-temperature ferromagnetism in CrSi₂(core)/SiO₂(shell) semiconducting nanocables, *Applied Physics Letters*, 98 (2011) 193104.
- [280] L.A. Valentín, J. Carpena-Nuñez, D. Yang, L.F. Fonseca, Field emission properties of single crystal chromium disilicide nanowires, *Journal of Applied Physics* 113 (2013) 014308.
- [281] L. Yu, Y. Ma, J. Zhu, H. Feng, Q. Wu, Y. Lu, W. Lin, H. Sang, Z. Hu, An in-Situ Chloride-Generated Route to Various One-Dimensional Nanostructures of Chromium-Based Compounds, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 5865-5868.
- [282] Y. Hu, Z. Hu, L. Yu, Y. Li, M. Zhu, Q. Bai, Field emission of comb-like chromium disilicide nanowires prepared by an in situ chloride-generated route, *Applied Physics A*, 103 (2011) 67-72.
- [283] X.J. Zhang, Y.L. Yan, Y.X. Wang, Large anisotropy of electrical conductivity induced high thermoelectric performance of p-type CrSi₂, *Journal of Alloys and Compounds*, 581 (2013) 413-417.
- [284] Y. Zhang, Q. Wu, W. Qian, N. Liu, X. Qin, L. Yu, X. Wang, Z. Hu, Morphology-controlled growth of chromium silicide nanostructures and their field emission properties, *CrystEngComm*, 14 (2012) 1659-1664.
- [285] W. Li, D. Ishikawa, H. Tatsuoka, Synthesis of nanostructure bundles based on semiconducting metal silicides, *Functional Materials Letters*, 6 (2013) 1340011.
- [286] W.A. Bryant, The fundamentals of chemical vapour deposition, *Journal of Materials science*, 12 (1977) 1285-1306.
- [287] J.M. Blocher, Structure/property/process relationships in chemical vapor deposition CVD, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11 (1974) 680-686.
- [288] C. Sallet, Elaboration of ecocompatible silicon based nanowires for thermoelectric applications, in, *Rapport de stage, INP-SIMaP, Grenoble, 2015.*
- [289] Y. Li, Synthesis of CrSi₂ nanowires by 2-source CVD for thermoelectric application, in, *Rapport de stage, INP-SIMaP, Grenoble, 2017.*
- [290] W.-K. Hong, B.-J. Kim, T.-W. Kim, G. Jo, S. Song, S.-S. Kwon, A. Yoon, E.A. Stach, T. Lee, Electrical properties of ZnO nanowire field effect transistors by surface passivation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313-314 (2008) 378-382.
- [291] T.-Y. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, U. Sennhauser, Measurement of the thermal conductivity of individual carbon nanotube by the four-point three omega method, *Nano Letters*, 6 (2006) 1589-1593.
- [292] D.S. Choi, Y. Rheem, B. Yoo, N.V. Myung, Y.K. Kim, I-V characteristics of a vertical single Ni nanowire by voltage-applied atomic force microscopy, *Current Applied Physics*, 10 (2010) 1037-1040.
- [293] C.-H. Lee, G.-C. Yi, Y.M. Zuev, P. Kim, Thermoelectric power measurements of wide band gap semiconducting nanowires, *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 022106.
- [294] A. Mavrokefalos, A.L. Moore, M.T. Pettes, L. Shi, W. Wang, X. Li, Thermoelectric and structural characterizations of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires, *Journal of Applied Physics*, 105 (2009) 104318.
- [295] L. Lu, W. Yi, D.L. Zhang, 3ω method for specific heat and thermal conductivity measurements, *Review of Scientific Instruments*, 72 (2001) 2996.
- [296] K.M. Lee, T.Y. Choi, S.K. Lee, D. Poulikakos, Focused ion beam-assisted manipulation of single and double beta-SiC nanowires and their thermal conductivity measurements by the four-point-probe 3-omega method, *Nanotechnology*, 21 (2010) 125301.

- [297] A. Bosseboeuf, P. Etienne Allain, F. Parrain, X. Le Roux, N. Isac, S. Jacob, A. Poizat, P. Coste, S. Maaroufi, A. Walther, Thermal and electromechanical characterization of top-down fabricated p-type silicon nanowires, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (2015) 025001.
- [298] O. Bourgeois, T. Fournier, J. Chaussy, Measurement of the thermal conductance of silicon nanowires at low temperature, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 016104.
- [299] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen, Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes, *Phys Rev Lett*, 87 (2001) 215502.
- [300] J. Kang, J.W. Roh, W. Shim, J. Ham, J.S. Noh, W. Lee, Reduction of lattice thermal conductivity in single Bi-Te core/shell nanowires with rough interface, *Adv Mater*, 23 (2011) 3414-3419.
- [301] M. Collet, S. Salomon, N.Y. Klein, F. Seichepine, C. Vieu, L. Nicu, G. Larrieu, Large-scale assembly of single nanowires through capillary-assisted dielectrophoresis, *Adv Mater*, 27 (2015) 1268-1273.
- [302] Y.-H. Lin, Characterization of the Electrical Properties of Silicon Nanowire using the Dielectrophoretic Assembling Platform, *International Journal of Electrochemical Science*, (2017) 8651-8662.
- [303] A. Jamshidi, P.J. Pauzauskie, P.J. Schuck, A.T. Ohta, P.Y. Chiou, J. Chou, P. Yang, M.C. Wu, Dynamic manipulation and separation of individual semiconducting and metallic nanowires, *Nat Photonics*, 2 (2008) 86-89.
- [304] R. Khazaei, A. Kashaninia, R. Sabbaghi-Nadooshan, Control of CNT motion in Distilled water and IPA under dielectrophoresis force, in: *Electrotechnical Conference, (MELECON), 2012 16th IEEE Mediterranean*, 2012, pp. 175-178.
- [305] E.M. Freer, O. Grachev, X. Duan, S. Martin, D.P. Stumbo, High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis, *Nature Nanotechnology*, 5 (2010) 525-530.
- [306] L. Yao, Y. Cui, H. Cong, J. Zheng, M. Shang, Z. Yang, W. Yang, G. Wei, F. Gao, Study of Ac Dielectrophoretic Process of SiC Nanowires: A Universal Method for Alignment of Semiconductor Nanowires, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16 (2016) 3925-3929.
- [307] C. Leiterer, G. Broenstrup, N. Jahr, M. Urban, C. Arnold, S. Christiansen, W. Fritzsche, Applying contact to individual silicon nanowires using a dielectrophoresis (DEP)-based technique, *Journal of Nanoparticle Research*, 15 (2013).
- [308] A. Morawiec, *Orientations and rotations - Computations in crystallographic textures*, Springer-Verlag, 2004.
- [309] S.I. Baik, M.J. Olszta, S.M. Bruemmer, D.N. Seidman, Grain-boundary structure and segregation behavior in a nickel-base stainless alloy, *Scripta Materialia*, 66 (2012) 809-812.
- [310] W. Yi, L. Lu, Z. Dian-lin, Z.W. Pan, S.S. Xie, Linear specific heat of carbon nanotubes, *Physical Review B*, 59 (1999) R9015-R9018.

Résumé

La thermoélectricité est un phénomène physique permettant la conversion directe de l'énergie thermique en énergie électrique, ou inversement. Cependant l'augmentation du rendement des modules thermoélectriques passe par un défi de taille : optimiser les propriétés électroniques du matériau pour obtenir un coefficient Seebeck élevé et une résistivité électrique faible, tout en minimisant la conductivité thermique. Une des voies d'optimisation consiste à réduire la dimensionnalité des matériaux afin de diminuer la contribution des phonons dans le transport thermique. Les matériaux siliciures sont prometteurs en raison de leur faible toxicité et coût. Parmi eux, le disiliciure de chrome, CrSi_2 , possède des propriétés de transport électronique intéressantes, mais ses performances sont limitées par une conductivité thermique trop élevée. L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés thermoélectriques de ce composé sous différentes formes, monocristal, couche mince et nanofil.

Dans ce but, le disiliciure de chrome a été élaboré sous formes de monocristal par la méthode Bridgman, de couche mince par pulvérisation cathodique, et de nanofil par dépôt chimique en phase vapeur. Ces différentes techniques d'élaboration ont été associées à des techniques de caractérisation spécifiques à chacune de ces formes afin d'étudier la relation entre les propriétés physiques et la microstructure du matériau. En couplant des modèles théoriques aux mesures thermoélectriques, les mécanismes de transport électronique et thermique ont été mis en évidence. L'étude de dynamique du réseau a été complétée par la première mesure de diffusion inélastique des neutrons sur monocristal et sur poudre nanométrique de CrSi_2 . Dans le cas des couches minces, l'effet de l'état de cristallinité et de l'épaisseur a été étudié. Enfin, dans le cas des nanofils, un microdispositif de mesure des propriétés thermoélectriques sur nanofil isolé a été conçu. L'ensemble des résultats présentés ouvre des perspectives intéressantes pour aborder l'amélioration des propriétés thermoélectriques de CrSi_2 .

Mots clés : Thermoélectricité, Siliciures, Croissance cristalline, Pulvérisation cathodique, Microsystèmes, Diffusion inélastique des neutrons

Abstract

Thermoelectricity is a physical effect related to the direct conversion between thermal and electrical energy. To improve the thermoelectric efficiency, the electronic properties of the materials must be optimized to get a large Seebeck coefficient and a low electrical resistivity while lowering the thermal conductivity. One of the optimization ways is to reduce the dimensionality of the materials to decrease the phonon contribution to the thermal conductivity. Silicides are promising materials because of their low toxicity and cost. Among them, chromium disilicide, CrSi_2 , shows interesting electronic transport properties, but a too high thermal conductivity, limiting its performance. The objective of this thesis is to study the thermoelectric properties of this compound with various forms, single crystal, thin film and nanowire.

For this purpose, the chromium disilicide was elaborated in the forms of single crystal by the Bridgman method, thin film by sputtering, and nanowires by chemical vapor deposition. These elaboration routes have been associated with characterization techniques specific to each form in order to study the relationship between the physical properties and the microstructure of the material. By coupling theoretical models with thermoelectric measurements, the mechanisms of electronic and thermal transports have been determined. The vibrational study was completed by the first inelastic neutron scattering measurement on CrSi_2 single crystal and nano-powder. In the case of thin films, the effect of the crystallinity state and the thickness has been studied. Finally, in the case of nanowires, a micro-device has been designed to measure the properties of a single nanowire. The presented results open interesting perspectives to improve the thermoelectric properties of CrSi_2 .

Key words: Thermoelectricity, Silicides, Bridgman growth, Sputtering, Micro-device, Neutron inelastic scattering