



**HAL**  
open science

# Investigations expérimentales du transport thermique et électronique dans des nanofils hétérostructurés 3C/2H

Aymen Ben Amor

► **To cite this version:**

Aymen Ben Amor. Investigations expérimentales du transport thermique et électronique dans des nanofils hétérostructurés 3C/2H. Physique [physics]. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0113 . tel-03228285

**HAL Id: tel-03228285**

**<https://theses.hal.science/tel-03228285>**

Submitted on 18 May 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 présentée pour obtenir le GRADE de

**DOCTEUR**  
**DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE  
SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par **Aymen BEN AMOR**

**Investigations expérimentales du transport  
thermique et électronique dans des nanofils  
hétérostructurés 3C/2H**

Sous la direction du Professeur Stéphane GRAUBY

Soutenue le 30 mars 2021

Membres du jury :

Mme. Séverine GOMES	Directrice de recherche	Univ. Lyon	<b>Rapporteure</b>
M. Olivier BOURGEOIS	Directeur de recherche	Univ. Grenoble Alpes	<b>Rapporteur</b>
Mme. Touria COHEN-BOUHACINA	Professeur	Univ. Bordeaux	<b>Présidente</b>
Mme. Laetitia VINCENT	Chargée de recherche	Univ. Paris-Saclay	<b>Examinatrice</b>
M. Gilles PERNOT	Maître de conférences	Univ. Lorraine	<b>Examineur</b>
M. Stéphane GRAUBY	Professeur	Univ. Bordeaux	<b>Directeur de thèse</b>



*À mes chers parents ...*



# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA) UMR 5798 sous la tutelle du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et l'Université de Bordeaux. Ce travail de recherche de trois ans est rendu possible grâce à la collaboration entre le Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N) de l'Université Paris-Saclay et le LOMA, dans le cadre du projet HEXSIGE (ANR-17-CE30-0014) financé par l'Agence National de la Recherche (ANR). Cette expérience fut très positive et riche scientifiquement et humainement. Je tiens donc à remercier toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de ce projet.

J'exprime tout d'abord toute ma reconnaissance et ma grande estime à mon directeur de thèse, M. Stéphane GRAUBY, Professeur à l'Université de Bordeaux, qui m'a donné l'opportunité de travailler au sein de son équipe de recherche. Merci également pour son entière disponibilité durant ces trois années, sa totale confiance, ses grandes qualités scientifiques ainsi qu'humaines, les solutions originales et les conseils qui m'ont généreusement prodigué. Cette thèse n'aurait pu être réalisée sans cette qualité, sa contribution, ainsi que ses nombreuses relectures et corrections du manuscrit.

Je remercie également le responsable d'équipe M. Stefan DILHAIRE, Professeur à l'Université de Bordeaux, pour son accueil et toutes nos discussions scientifiques pour l'avancement du projet.

Ensuite, je tiens à remercier sincèrement mon jury de thèse d'avoir accepté de juger mes travaux de thèse. Vos questions, commentaires et suggestions de correction m'ont été constructives. C'était un plaisir de vous rencontrer, malheureusement en visioconférence à cause de la crise sanitaire de la COVID-19, et d'avoir échangé avec vous mon travail de thèse.

Toute ma gratitude s'adresse à tous les membres des Services Gestion Administrative et Financière, Informatique et Électronique du LOMA. Merci également à Mme. Béatrice MANIEU, Assistante Ressources Humaines au CNRS-RH15, pour son professionnalisme et réactivité.

## *Remerciements*

---

J'adresse mon vif remerciement à toute l'équipe enseignante de l'IUT de Bordeaux avec laquelle j'ai passé deux années d'enseignement agréables.

Je n'oublie pas tous les amis que j'ai gagnés durant ces années. Merci Benjamin, Ahmad, Thomas, Hao, Hugo, ... d'avoir rendu cette expérience mémorable.

Enfin, je tiens bien évidemment à remercier mon cher papa et ma chère maman ainsi que ma sœur pour leur soutien et encouragement durant tout mon parcours universitaire malgré la distance qui nous sépare. Je vous aime !

# Table de matières

Liste des figures .....	v
Liste des tableaux .....	xiii
<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1</b> .....	3
<b>Généralités sur les nanofils : de la théorie vers les applications</b> .....	3
Introduction.....	3
1. Présentation générale des structures nanométriques 1D : les nanofils.....	4
2. Description du projet « HEXSIGE » et la collaboration avec le C2N .....	6
2.1. Contrôle des mécanismes de transformation de phase (WP.1) .....	8
2.2. Compréhension des propriétés physiques des nanofils hétérostructurés 3C/2H (WP.2) .....	8
2.3. Défis de l'exploration du transport dans les nanofils 3C/2H et le développement d'un outil d'imagerie unique (WP.3) .....	9
3. Intérêt des structures à basse dimensionnalité : propriétés du transport dans les nanofils	10
3.1. Transport électrique .....	10
3.2. Transport thermique .....	12
3.3. Transport thermoélectrique .....	15
3.4. Autres applications des nanofils .....	22
3.4.1. Les cellules solaires à base de nanofils .....	22
3.4.2. Les nanofils pour le stockage de l'énergie .....	25
3.4.3. Les photodétecteurs à base de nanofils .....	27
3.4.4. Le rôle des nanofils dans le secteur médical.....	28
4. Motivations et objectifs du projet de thèse .....	31
5. Conclusion.....	33
<b>Chapitre 2</b> .....	35
<b>Étude expérimentale du transport thermique dans des nanofils de Si et Ge hétérostructurés 3C/2H</b> .....	35
Introduction.....	35
<b>PARTIE A</b> .....	37
<b>Technique d'imagerie thermique de nanofils par <math>3\omega</math>-SthM</b> .....	37
1. Le microscope à force atomique .....	39
2. Principe de fonctionnement du SThM.....	42



2.1. Les sondes SThM à thermocouple .....	43
2.2. Les sondes SThM thermo-résistives.....	44
2.3. Autres types de sondes SThM .....	48
3. Dispositif expérimental du $3\omega$ -SThM.....	50
4. La sonde thermorésistive utilisée.....	52
5. Étalonnage de la sonde thermo-résistive .....	53
5.1. Calibration du coefficient de température du Pd .....	53
5.2. Calibration du rayon d'échange thermique de la sonde.....	56
5.3. Étalonnage fréquentiel de la sonde.....	58
6. Estimation de la conductivité thermique des nanofils .....	61
7. Conclusion.....	63
<b>PARTIE B</b> .....	65
<b>Exploration du transport thermique dans des nanofils hétérostructurés 3C/2H</b> .....	65
1. Caractérisation thermique de nanofils de Ge hétérostructurés 3C/2H.....	67
2. Caractérisation thermique de nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H .....	72
2.1. Influence de la température de recuit.....	72
2.2. Influence du dopage .....	82
3. Conclusion.....	84
<b>Chapitre 3</b> .....	87
<b>Imagerie électrique et thermo-électrique à l'échelle nanométrique</b> .....	87
<b>PARTIE A</b> .....	89
<b>Présentation et validation du prototype</b> .....	89
1. Mesure du coefficient Seebeck des nanofils .....	91
1.1. Dispositif mésoscopique.....	91
1.2. Dispositif suspendu micro-fabriqués .....	93
1.3. Micro-dispositif avec thermocouples .....	94
1.4. Mesure avec un film de référence .....	95
1.5. Synthèse .....	96
2. Mesure de la conductivité électrique de nanofils .....	98
2.1. Mesures par micro-systèmes.....	99
2.2. Microscopie à sonde locale.....	100
3. Prototype de la nouvelle technique de mesure des propriétés électrique, thermique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique.....	103
3.1. Principe de mesure du coefficient Seebeck.....	103
3.2. Principe de mesure de la conductivité électrique .....	112
4. Tests et validation du prototype .....	115

4.1. Test et validation de la carte électronique fabriquée.....	116
4.2. Simulation du nouveau montage par TINA.....	119
5. Conclusions .....	120
<b>PARTIE B</b> .....	123
<b>Imagerie de résistivité électrique et du coefficient Seebeck de nanofils de Si et Ge hétérostructurés 3C/2H</b> .....	123
1. Validation expérimentale du prototype.....	125
1.1. Choix de sonde thermorésistive .....	125
1.2. Validation du prototype sur un échantillon de référence.....	128
1.2.1. Validation de mesure de la résistance électrique par le prototype .....	131
1.2.2. Validation de mesure du coefficient Seebeck par le prototype.....	133
2. Vérification de l'imagerie électrique.....	138
3. Nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H.....	140
3.1. Imagerie de résistivité électrique.....	142
3.1.1. Approche qualitative .....	142
3.1.2. Vers une approche quantitative .....	144
3.2. Imagerie du coefficient Seebeck .....	147
3.2.1. Approche qualitative .....	147
3.2.2. Vers une approche quantitative .....	149
4. Nanofils de Ge hétérostructurés 3C/2H.....	151
4.1. Imagerie de résistivité électrique.....	152
4.1.1. Approche qualitative .....	152
4.1.2. Vers une approche quantitative .....	154
4.2. Imagerie du coefficient Seebeck .....	156
4.2.1. Approche qualitative .....	156
4.2.2. Vers une approche quantitative .....	158
5. Conclusions .....	158
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	161
Annexe A .....	167
Annexe B.....	169
Annexe C .....	173
<b>Communications scientifiques au cours de la thèse</b> .....	175
Bibliographie .....	177



# Liste des figures

**Figure 1** : Images de microscopie électronique à balayage de nanofils de Si (a) et de ZnO (b). 4

**Figure 2** : Graphique montrant le nombre d'articles publiés par an de 1995 à 2020 en utilisant le mot clé « nanofils » dans Scopus. .... 5

**Figure 3** : Schéma de structure et champs d'application des électrodes à base de nanofils semi-conducteurs. .... 5

**Figure 4** : Images STEM des nanofils de Ge (à gauche) et Si (à droite) hétérostructurés 3C/2H. .... 7

**Figure 5** : Représentation schématique du transport électrique dans un nanofil. (a) Transport diffusif pour un nanofil avec des dimensions grandes par rapport au libre parcours moyen des électrons. (b) Transport balistique pour un nanofil avec des dimensions plus courtes que le libre parcours moyen des électrons. .... 11

**Figure 6** : Comportement I-V d'une matrice 4(p) par 1(n) de jonction p-Si/n-GaN (la figure au centre). Les quatre courbes représentent la réponse I-V pour chacune des quatre jonctions et mettent en évidence la reproductibilité des éléments de l'appareil assemblés. La barre d'échelle de longueur entre les deux jonctions du milieu est de 2  $\mu\text{m}$ . Les nanofils de p-Si et de n-GaN mesurent respectivement 10 -25 et 10-30 nm de diamètre..... 12

**Figure 7** : Pourcentage d'accumulation de conductivité thermique dans le silicium à 300 K et 1000 K en fonction du libre parcours moyen des phonons. .... 13

**Figure 8** : Dispositif micro-fabriqués pour la mesure des propriétés thermique et thermoélectrique des nanofils individuels. (a) est une vue à faible grossissement de toute la longueur de l'appareil à l'échelle microscopique. (b) est une vue à fort grossissement d'un nanofil suspendu. .... 14

**Figure 9** : Données expérimentales (symboles) et théoriques (lignes) de la conductivité thermique en fonction de la température dans le cas de nanofils de Si de diamètre 22, 37, 56 et 115 nm. .... 15

**Figure 10** : a) présente les sources d'énergie totale mondiale consommée en 2015. b) présente la consommation d'énergie mondiale statistique et estimée pour 2005, 2015 et 2040. c) est un schéma d'un module typique pour la génération thermoélectrique..... 15

**Figure 11** : Dépendance qualitative des paramètres thermoélectriques sur la concentration de porteurs n..... 17

**Figure 12** : Représentation schématique du transport de chaleur dans des matériaux solides, dans lesquels la chaleur est transportée par des phonons (flèche noire). (A) est un matériel massif avec un libre parcours moyen non limité par les bords. (B) présente un nanofil, avec un libre parcours moyen limité par les bords. La distance totale parcourue par le phonon en (B) est quatre fois plus élevée par rapport à celle parcourue par le phonon en (A), ce qui signifie que la conductivité thermique de (B) est réduite par le même facteur. .... 20

**Figure 13** : Différents types de diffusion de phonons avec les bords. (A) est le mode de Casimir, purement spéculaire ( $p=1$ ). (B) est le modèle de Casimir purement diffusif ( $p=0$ ). Ici, la direction est randomisée à chaque collision. (C) présente la diffusion dans un nanofil rugueux avec une structure périodique. Avec  $p=1$ , le nanofil rugueux est capable de produire des conductivités inférieures à la limite diffusive de Casimir. .... 20

<b>Figure 14</b> : Données du facteur de mérite (ZT) de nanofils à température ambiante, (a) par ordre chronologique et (b) en fonction du diamètre du nanofil.....	22
<b>Figure 15</b> : (a) est une coupe transversale d'une cellule solaire à base de deux nanofils à deux jonctions. La longueur du nanofil (L), le diamètre (D) et la période (P) sont indiqués. (b) présente un nanofil axial p-i-n.....	23
<b>Figure 16</b> : Présentation des rendements records des cellules solaires. Ce graphique a été adapté par N. I. Goktas et al. pour inclure des cellules solaires à base de nanofils.....	24
<b>Figure 17</b> : (a) Diagramme schématique de la structure de la batterie Li-O <sub>2</sub> photo-assistée. (b) Potentiel de charge conventionnel, potentiel de charge théorique et potentiel de charge photo-assistée.....	26
<b>Figure 18</b> : Schéma de conception d'une plate-forme intégrée pour une capture efficace et une détection sensible des CTC dans les échantillons de sang. (1) : les MUNP conjugués aux anticorps sont incubés avec des échantillons de sang. (2) : les MUNP reconnaissent spécifiquement les CTC dans le sang. (3) : l'écoulement de la solution d'échantillon à travers un dispositif micro-fluidique contenant des réseaux nanofils de Si. Un aimant est placé en dessous. (4) : les cellules capturées peuvent être analysées par des signaux UCL via un système d'imagerie Maestro in vivo modifié. (5) : une simple étape de lavage du substrat en l'absence de l'aimant permet de recycler les cellules capturées à partir de la micropuce pour une analyse plus approfondie. ....	29
<b>Figure 19</b> : Matrices de nanofils de silicium (Si) greffés par molécule d'adhésion cellulaire anti-épithéliale dense (anti-EpCAM) pour obtenir une capture d'immuno-affinité hautement efficace et reproductible des VE d'origine tumorale.....	30
<b>Figure 20</b> : Diagramme illustrant comment les composants des biopsies liquides peuvent être détectés ou enrichis grâce à un réseau de nanofils de Si alignés verticalement : (1) nanofil de Si fonctionnalisé pour détecter la tumeur circulante, (2) nanofil de Si fonctionnalisé anti EpCAM pour détecter l'ADN de la tumeur, et (3) nanofil de Si fonctionnalisé anti-EpCAM pour capturer les CTC. Les nanofils de Si peuvent également être fonctionnalisés avec un anticorps anti-CD45 pour éliminer les leucocytes des échantillons. ....	31
<b>Figure 21</b> : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM. ....	39
<b>Figure 22</b> : Images MEB de sondes AFM. (a) est une sonde pyramidale en Nitrure de Silicium et (b) est une sonde conique en Silicium. ....	41
<b>Figure 23</b> : Représentation schématique d'une différenciation simple entre les modes de fonctionnement SThM. ....	43
<b>Figure 24</b> : Image MEB d'une sonde SThM à thermocouple en oxyde de silicium : une jonction Au-Cr à l'extrémité de la pointe (à gauche) et une vue de dessus (à droite). ....	43
<b>Figure 25</b> : Image MEB d'une sonde SThM de type Wollaston. ....	45
<b>Figure 26</b> : Image MEB d'une sonde thermo-résistive en Pd. ....	47
<b>Figure 27</b> : Image MEB du levier et la pointe d'une sonde en Si.....	47
<b>Figure 28</b> : Image MEB d'une sonde fabriquée avec résonateur bimétallique .....	48
<b>Figure 29</b> : Image MEB d'un exemple de pointe avec une particule fluorescente. ....	49
<b>Figure 30</b> : Photographies de l'AFM utilisé au LOMA. ....	50
<b>Figure 31</b> : Photographie de la détection synchrone utilisée : modèle SR830 DSP (Stanford Research Systems). ....	51
<b>Figure 32</b> : Schéma du système d'acquisition du signal thermique du SThM. ....	52
<b>Figure 33</b> : Description de la sonde KNT.....	52
<b>Figure 34</b> : Images MEB de la sonde SThM utilisée : (a) et (b) présentent les résistances de NiCr. (c) et (d) présentent le film résistif de Pd. ....	53

<b>Figure 35</b> : Courbe d'étalonnage du coefficient de température de la sonde. ....	54
<b>Figure 36</b> : (a) représente « l'élimination » des limiteurs de courants avec la laque d'argent et (b) est la courbe d'étalonnage de la sonde sans NiCr.....	54
<b>Figure 37</b> : Mesures expérimentales de l'amplitude de la sonde thermorésistive en Pd en fonction de la pulsation, avec et sans les limiteurs du courant. ....	56
<b>Figure 38</b> : Illustration du rayon d'échange thermique d'une sonde SThM en contact avec un échantillon .....	57
<b>Figure 39</b> : Procédure expérimentale de mesure du rayon d'échange thermique de la sonde SThM. (a) représente les profils topographique et thermique de la sonde en balayant la marche, et (b) représente une vue de côté schématique de la sonde et une vue schématique de dessus de la surface d'échange thermique. ....	58
<b>Figure 40</b> : Ajustement des courbes théorique (les traits) du module et de la phase de la tension $V_{3\omega}$ sur les courbes expérimentales (les cercles) réalisées sous atmosphère et sous vide.....	61
<b>Figure 41</b> : Amplitude de la tension aux bornes de la sonde en $3\omega$ en fonction de la résistance thermique équivalente.....	62
<b>Figure 42</b> : Vue schématique de la sonde SThM en contact avec l'échantillon (à gauche) et modélisation des résistances thermiques qui influencent sur le flux thermique passant de la pointe vers le nanofil (à droite). ....	62
<b>Figure 43</b> : Présentation de l'échantillon de Ge : il contient huit zones lithographiées contenant des piliers de différentes tailles. ....	67
<b>Figure 44</b> : (a) est une image MEB inclinée d'un échantillon montrant les nanofils incorporés dans la résine HSQ après polissage de surface, (b) est une vue de côté à faible grossissement de 3 nanofils de Ge (réalisée par un MET). De telles lamelles ont été obtenues par gravure autour d'une rangée de nanofils comme illustré par l'encadré orange en (a). (c) est une image MET à fond clair de la partie inférieure du nanofil localisée par le carré bleu en (b). La barre d'échelle en (a) et (b) est de 1 $\mu\text{m}$ . La barre d'échelle en (c) est de 100 nm.....	68
<b>Figure 45</b> : Nanofils de Ge transformés. Les domaines 2H se forment quasi périodiquement le long de la phase 3C du fil. Une relation d'orientation spécifique est mise en évidence, fournissant un argument pour la transformation martensitique. Notez que la même orientation a déjà été observée dans les domaines formés sous indentation à chaud. ....	68
<b>Figure 46</b> : Images $3\omega$ -SThM (5 $\mu\text{m}$ $\times$ 5 $\mu\text{m}$ ) de nanofils de Ge transformés 3C/2H : (a) image topographique de nanofils 400 nm de diamètre, (b) image topographique de nanofils de 220 nm de diamètre, (c) image de contraste de conductivité thermique de nanofils de 400 nm de diamètre et (d) image de contraste de conductivité thermique de nanofils de 220 nm de diamètre.....	69
<b>Figure 47</b> : Illustration du mouvement de la pointe de la matrice vers le sommet du nanofil. (a) présente le contact entre le côté de la pointe et le nanofil. (b) présente l'échange thermique entre l'extrémité de la pointe et le sommet du nanofil.....	70
<b>Figure 48</b> : Résistance thermique évaluée sur des nanofils de Ge hétérostructurés 3C/2H en fonction du diamètre.....	71
<b>Figure 49</b> : Conductivité thermique de nanofils de Ge hétérostructurés 3C/2H et homogènes 3C en fonction du diamètre. Les lignes en pointillés sont tracées pour guider l'œil. ....	72
<b>Figure 50</b> : Photographie d'un échantillon contenant de nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H. ....	73
<b>Figure 51</b> : Conductivités thermiques des nanofils de Si cubiques (lignes noires) et hexagonaux (lignes rouges) en fonction de leurs diamètres à T=200, 300 et 400 K. Le cadre inséré représente le rapport des conductivités entre les nanofils hexagonaux et cubiques. ....	73

<b>Figure 52</b> : Images MET de nanofils de Si transformés à 500 °C, 700 °C, 900 °C et 1100 °C. Sur ces images, les épaisseurs des domaines 2H sont respectivement de 10 nm, 12–25 nm, 13–34 nm et 13–70 nm à 500 °C, 700 °C, 900 °C et 1100 °C. ....	75
<b>Figure 53</b> : Données de mesures sur des nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H : (a) est le nombre normalisé de domaines (nombre de domaines 2H divisé par la longueur du nanofil) en fonction de la température de recuit. (b) est la fraction volumique en fonction de la température de recuit. Les lignes en pointillés sont tracées pour guider l'œil. ....	76
<b>Figure 54</b> : Images 3 $\omega$ -SThM (5 $\mu$ m $\times$ 5 $\mu$ m) de nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H de diamètre 150 nm, recuits à 700 °C et 900 °C. (a) et (c) sont des images topographiques, (b) et (d) sont des images de contraste de conductivité thermique. ....	77
<b>Figure 55</b> : Courbe d'évolution de la résistance thermique de nanofils hétérostructurés 3C/2H en fonction de la température de recuit. ....	79
<b>Figure 56</b> : Données de mesures sur des nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H : (a) montre la conductivité thermique et la fraction volumique en fonction de la température de recuit, (b) est l'inverse de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique, (c) est le nombre normalisé de domaines (nombre de domaines 2H divisé par la longueur du nanofil) en fonction de la température de recuit et (d) est l'inverse de la conductivité thermique en fonction du nombre normalisé de domaines. Les lignes pointillées sur ces figures sont dessinées pour guider l'œil. ....	80
<b>Figure 57</b> : Image thermique 3 $\omega$ -SThM de nanofils hétérostructurés 3C/2H dopés N et recuits à 500 °C. ....	83
<b>Figure 58</b> : Nanofils de Si 3C/2H : (a) est la résistance thermique en fonction de la température de recuit et (b) est la conductivité thermique en fonction de la température de recuit. ....	84
<b>Figure 59</b> : Présentation schématique (a) et image de microscopie électronique à balayage (b) d'un dispositif pour les mesures du facteur de puissance thermoélectrique de nanofils. ....	92
<b>Figure 60</b> : (a) est une image MEB du micro-dispositif suspendu utilisé pour la mesure du coefficient Seebeck de nanofils. (b) est une image MEB d'un nanofil suspendu. ....	94
<b>Figure 61</b> : Dispositif comprenant deux réchauffeurs (H <sub>1</sub> et H <sub>2</sub> ) et deux thermocouples (TC <sub>1</sub> et TC <sub>2</sub> ) Ag/Ni pour la mesure de S et $\sigma$ de réseaux de nanofils. La région bleue est un réseau de nanofils de PbTe de 60 nm $\times$ 200 nm $\times$ 200 $\mu$ m orientés horizontalement. Les deux lignes verticales proches du centre de l'image de droite, espacées de 200 $\mu$ m, sont les thermocouples Ag/Ni, qui ont une largeur de 4 $\mu$ m. Enfin, un seul nanofil « orphelin » qui est séparé latéralement du réseau de nanofils par $\sim$ 100 $\mu$ m est montré en haut. ....	95
<b>Figure 62</b> : Dispositif pour la mesure du coefficient Seebeck d'un nanofil avec un fil de référence. ....	96
<b>Figure 63</b> : Les principaux types de micropuces utilisées pour la mesure des propriétés du transport (électrique, thermique ou thermoélectrique) dans les nanofils. ....	100
<b>Figure 64</b> : Schéma du positionnement de la pointe AFM au-dessus d'un réseau de nanofils de Si pour la caractérisation électrique. ....	100
<b>Figure 65</b> : Prototypage pour la mesure du coefficient Seebeck. ....	103
<b>Figure 66</b> : Schéma électrique de la sonde en contact avec la surface de l'échantillon dans le cas où la générateur Seebeck est retiré. T <sub>c</sub> et T <sub>f</sub> sont respectivement les points situés au niveau de la zone chaude et la zone froide de l'échantillon. Sur ce schéma, la tension qu'on cherche entre la sonde et le bas de l'échantillon est V <sub>Bf</sub> = -V <sub>Tf</sub> . Rappelons que la tension au point B est imposée à 0V et celle au point A est sinusoïdale. Sur ce schéma VA correspond à une période négative. ....	106

<b>Figure 67</b> : Schéma électrique de la sonde en contact avec la surface de l'échantillon dans le cas où le générateur de fonction est retiré ( $E_0=0$ ). Dans ce cas, les tensions au point A et B sont nulles. Sur ce schéma, la tension entre la sonde et le bas de l'échantillon est $V_{BTf} = -V_{Tf}$ .....	107
<b>Figure 68</b> : Courbe d'étalonnage du coefficient de température et de la résistance de la sonde thermorésistive de type Wollaston. ....	108
<b>Figure 69</b> : (a) est un modèle de géométrie de contact cylindrique plat et (b) est un modèle des résistances thermique en série au moment du contact pointe-échantillon.....	109
<b>Figure 70</b> : (a) est l'évolution du rapport $\Delta T_{éch2\omega}/\Delta T_{pointe2\omega}$ en fonction de la conductivité thermique de l'échantillon. (b) est les tracés de $\Delta T_{éch2\omega}$ en fonction de $\Delta T_{pointe2\omega}$ pour 4 exemples d'échantillons de conductivité thermique différentes (1, 10, 100 et 1000 W/m.K). ....	110
<b>Figure 71</b> : Courbe d'évolution de la variation de température de la surface de l'échantillon en fonction de celle de la pointe. Courbe prise de l'article de K. Q. Xu et al. [ <a href="https://doi.org/10.1007/s00339-016-0050-7">https://doi.org/10.1007/s00339-016-0050-7</a> ] .....	111
<b>Figure 72</b> : (a) est le principe de mesure de la résistivité électrique de l'échantillon. (b) est l'évolution de la tension $V_{éch1\omega}$ en fonction de la résistance $R_4$ obtenue par le logiciel de simulation TINA.....	113
<b>Figure 73</b> : Présentation schématique du prototype développé au cours de ce projet de thèse pour l'imagerie simultanée des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique. ....	114
<b>Figure 74</b> : Photographie de la carte électronique du prototype développé au LOMA. Deux connecteurs BNC sont disponibles pour la mesure de chaque tension. ....	116
<b>Figure 75</b> : Vérification expérimentale de l'équation (3.27) avec une résistance $R_4$ fixée à 100 k $\Omega$ (a) puis à 82 $\Omega$ (b). Il convient de préciser que ces courbes ont été tracées pour des valeurs $E_0$ différentes de celles indiquées dans le <b>Tableau 12</b> et le <b>Tableau 13</b> . ....	118
<b>Figure 76</b> : Simulation du prototype développé au LOMA avec le logiciel TINA. ....	119
<b>Figure 77</b> : Courbes de $V_{éch1\omega}$ en fonction de $E_0$ (a) et $V_{sonde1\omega}$ en fonction de $I_0$ (b) obtenues par simulation TINA.....	120
<b>Figure 78</b> : Représentation schématique des dimensions de l'échantillon test. La couche de Au est d'environ 100 nm. ....	125
<b>Figure 79</b> : Principe de fonctionnement du prototype développé au LOMA pour l'imagerie thermique, électrique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique.....	126
<b>Figure 80</b> : Images MEB de pointe en Pd avant et après trempage dans une goutte de laque d'argent. (a) est une image d'une pointe neuve. (b) est une image de la pointe après une première tentative. (c) est une image de la pointe après une seconde tentative. (d) est un agrandissement de la pointe (c).....	127
<b>Figure 81</b> : Évaluation de la résistance électrique entre une électrode de la sonde et la partie inférieure de l'échantillon avec un ohmmètre, en dehors du circuit électrique. ....	129
<b>Figure 82</b> : Schéma du principe des mesures de propriétés électrique et thermoélectrique de l'échantillon test. ....	130
<b>Figure 83</b> : Mesures expérimentales de $V_{sonde1\omega}$ (a) et $V_{éch1\omega}$ (b), en fonction de l'amplitude du courant exciteur $I_0$ sur l'échantillon test Au/Si dopé P. Toutes ces mesures en été réalisées en contact, à température ambiante et sous air. ....	132
<b>Figure 84</b> : Courbe d'évolution de $R_{éch}$ en fonction de $I_0$ déduite à partir de la <b>Figure 83</b> . ....	132
<b>Figure 85</b> : Évolution de $V_{éch1\omega}$ en fonction de la résistance $R_4$ .....	133



<b>Figure 86</b> : Mesures expérimentales de $V_{éch2\omega}$ (a), $\Delta T_{pointe2\omega}$ (b) et $V_{pont3\omega}$ (c) en fonction de l'amplitude du courant exciteur $I_0$ sur l'échantillon test Au/Si dopé P. Toutes ces mesures ont été réalisées en contact, à la température ambiante et sous air.....	134
<b>Figure 87</b> : Évolution de $V_{éch3\omega}$ en fonction de $I_0$ sur l'échantillon test Au/Si dopé P. ....	134
<b>Figure 88</b> : (a) présente l'évolution du coefficient Seebeck de l'échantillon de Au/Si dopé P en fonction de l'amplitude maximale du courant exciteur. Le rectangle en orange sur le graphique correspond aux valeurs de S perturbées par la sensibilité de mesure. (b) est l'évolution de l'amplitude de $V_{éch2\omega}$ en fonction de l'élévation de température de la pointe. La pente de la courbe nous permet la confirmation de la valeur de S de cet échantillon avec un écart de ~2%. Le paramètre P est ~10,3.....	135
<b>Figure 89</b> : Présentation schématique du principe de mesure du coefficient Seebeck avec notre nouveau montage.....	136
<b>Figure 90</b> : Présentation schématique des différents cas de figure possibles pour la mesure du coefficient Seebeck.....	136
<b>Figure 91</b> : Présentation schématique de l'échantillon de calibration du rayon d'échange thermique de la pointe thermorésistive. La couche de SiO <sub>2</sub> est d'environ 200 nm d'épaisseur.....	138
<b>Figure 92</b> : Images AFM 50 $\mu$ m×50 $\mu$ m obtenues par notre nouvel outil d'imagerie. (a) est une image topographique et (b) est image de contraste de résistance électrique. Les zones sombre dans les deux images correspondent au substrat de Si. Images réalisées avec une pointe de Wollaston.....	139
<b>Figure 93</b> : Évolution de la résistance électrique évaluée sur la couche de Si par notre nouvel outil de caractérisation en fonction du courant.....	140
<b>Figure 94</b> : Images STEM d'un nanofil de Si transformé à 900 °C.....	140
<b>Figure 95</b> : Prototype d'imagerie thermique, électrique et thermoélectrique appliqué sur des nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H.....	142
<b>Figure 96</b> : (a) sont des mesures expérimentales de $V_{éch1\omega}$ en fonction de l'amplitude du courant exciteur en se positionnant sur un nanofil et (b) est l'image 5 $\mu$ m×5 $\mu$ m de contraste de résistivité électrique obtenue par notre nouvelle technique d'imagerie avec un courant de 80 mA. Les cercles sombres sur l'image (b) sont les nanofils de Si hétérostructurés. ....	143
<b>Figure 97</b> : Évolution de l'amplitude de la tension aux bornes de la sonde en 1 $\omega$ (a) et de la résistance électrique de l'échantillon (b) en fonction du courant. Toutes ces mesures ont été réalisées en contact avec un nanofil sans balayage et dans les conditions atmosphériques. ....	144
<b>Figure 98</b> : Représentation schématique de la sonde posée sur un nanofil. La résistance de l'échantillon correspond à la somme de la résistance de contact et de la résistance du fil en série. Ici, la résistance du support de l'échantillon est négligeable devant celle de l'échantillon (0,002%).....	145
<b>Figure 99</b> : (a) est une image AFM 6 $\mu$ m×6 $\mu$ m de contraste du coefficient Seebeck des nanofils de Si hétérostructurés de type N réalisée par notre prototype avec un courant de 84 mA. (b) correspond à l'évolution de $V_{éch2\omega}$ en fonction du courant exciteur. Sur l'image (a), on distingue 3 nanofils qui sont encadrés en couleur bleu. Cette figure a été obtenue sous atmosphère et en utilisant une sonde de type Wollaston.....	147
<b>Figure 100</b> : Mesures expérimentales de $\Delta T_{pointe2\omega}$ (a) et $V_{pont3\omega}$ (b) en fonction de l'amplitude du courant exciteur $I_0$ . Ces mesures sont obtenues en contact avec un nanofil de Si hétérostructuré dopé N, à la température ambiante et sous air, en utilisant une sonde de type Wollaston.....	148

<b>Figure 101</b> : Évolution de $S$ de l'échantillon contenant des nanofils de Si hétérostructurés de type N en fonction de $I_0$ à 300 K. Le signe négatif de $S$ est causé par la phase de la tension $V_{éch2\omega}$ .	149
<b>Figure 102</b> : Présentation schématique du modèle utilisé pour évaluer l'ordre de grandeur du coefficient Seebeck des nanofils.	149
<b>Figure 103</b> : Images MEB d'un nanofil de Ge hétérostructuré 3C/2H.	151
<b>Figure 104</b> : (a) et (b) sont des images AFM de contraste de résistivité électrique des nanofils de Ge hétérostructurés de diamètre 400 nm, réalisées par notre prototype d'imagerie avec un courant de 3 mA. (c) est l'évolution du signal $V_{éch1\omega}$ en fonction de $I_0$ .	152
<b>Figure 105</b> : Évolution de l'amplitude de la tension aux bornes de la sonde en $1\omega$ en fonction du courant.	153
<b>Figure 106</b> : Évolution de la résistance électrique de l'échantillon de nanofils de Ge 3C/2H en fonction du courant.	153
<b>Figure 107</b> : (a) est une image AFM de contraste du coefficient Seebeck des nanofils de Ge hétérostructurés de type N, réalisée avec un courant de 3 mA. Le signal correspondant est celui de $V_{éch2\omega}$ . (b) montre l'évolution de $V_{éch2\omega}$ en fonction du courant exciteur. L'image (a) a été obtenue sous atmosphère et en utilisant une sonde de type Wollaston.	156
<b>Figure 108</b> : Mesures expérimentales de $V_{pont3\omega}$ (a) et de la variation de température de la sonde (b) en fonction de l'amplitude du courant exciteur $I_0$ . Ces mesures sont obtenues en contact avec un nanofil de Ge hétérostructurés dopés N, à la température ambiante et sous air, en utilisant une sonde de type Wollaston.	157
<b>Figure 109</b> : Évolution de $S_{éch}$ de l'échantillon contenant des nanofils de Ge hétérostructurés de type N en fonction de $I_0$ à 300 K.	157
<b>Figure 110</b> : Imagerie MET de nanofils de Si 3C/2H recuit à 500 °C.	169
<b>Figure 111</b> : Imagerie MET de nanofils de Si 3C/2H recuits à 600 °C.	170
<b>Figure 112</b> : Imagerie MET de nanofils de Si 3C/2H recuits à 700 °C.	170
<b>Figure 113</b> : Imagerie MET de nanofils de Si 3C/2H recuits à 900 °C.	171
<b>Figure 114</b> : Imagerie MET de nanofils de Si 3C/2H recuits à 1000 °C.	171
<b>Figure 115</b> : Simulation de la coupe réalisée par FIB sur la pointe de Wollaston.	173
<b>Figure 116</b> : Sonde de Wollaston avant de faire la coupe.	173
<b>Figure 117</b> : Images MEB de la sonde de type Wollaston après amincir.	174



# Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Propriétés de la sonde de type Wollaston.....	46
<b>Tableau 2</b> : Comparaison de différents types de sondes SThM. ....	50
<b>Tableau 3</b> : Spécifications techniques de l'AFM utilisé au LOMA.....	51
<b>Tableau 4</b> : Intervalles des paramètres à identifier .....	60
<b>Tableau 5</b> : Paramètres thermiques et électriques de la sonde .....	61
<b>Tableau 6</b> : Paramètres identifiés .....	61
<b>Tableau 7</b> : Propriétés structurales des nanofils pour chaque température de recuit.....	74
<b>Tableau 8</b> : Valeurs de $R_{eq}$ et de $R_c$ des nanofils de Si 3C/2H déduites à partir de l'amplitude de la tension aux bornes de la sonde pour chaque température de recuit.....	78
<b>Tableau 9</b> : Échantillons de nanofils 3C/2H utilisés pour l'étude de l'effet du dopage.....	82
<b>Tableau 10</b> : Les avantages et les inconvénients des techniques de caractérisation du coefficient Seebeck des nanofils décrites précédemment. ....	98
<b>Tableau 11</b> : Ordres de grandeurs des résistances choisies en fonction du type de sonde utilisée. ....	104
<b>Tableau 12</b> : Conditions de mesure pour le test de la carte électronique fabriquée.....	117
<b>Tableau 13</b> : Conditions de mesure pour la validation de la deuxième méthode de mesure de la résistance électrique de l'échantillon par notre prototype. ....	117
<b>Tableau 14</b> : Paramètres évalués par un multimètre avant les mesures des différentes amplitudes de tensions en fonction de $I_0$ . Rappelons que, d'après l'équation de $V_{éch}1\omega$ et pour des sensibilités de mesure, la résistance $R_4$ est toujours de même ordre de grandeur de $R_{éch}$ . ....	131
<b>Tableau 15</b> : Conditions de mesure de la résistance électrique des nanofils hétérostructurés par le nouveau montage.....	142
<b>Tableau 16</b> : Bilan de l'encadrement de $R_{nanofil}$ , $\rho_{nanofil}$ ainsi que $\sigma_{nanofil}$ évaluées par notre nouvel outil d'imagerie. ....	146
<b>Tableau 17</b> : Conditions de mesures pour la caractérisation de la résistance électrique et du coefficient Seebeck de nanofils de Ge 3C/2H. ....	153
<b>Tableau 18</b> Bilan de l'encadrement de $R_{nanofil}$ , $\rho_{nanofil}$ ainsi que $\sigma_{nanofil}$ évaluées par notre nouvel outil d'imagerie. ....	155
<b>Tableau 19</b> : Paramètre $\beta$ en fonction du rapport $r_{éch}/r_{nanofil}$ .....	167



# Introduction Générale

Aujourd'hui, nous vivons dans un monde dominé par les nanotechnologies. Les nanostructures font partie de nombreux produits, allant des écrans solaires aux particules invisibles qui combattent les cellules cancéreuses, en passant par les ordinateurs et batteries, etc... Ce ne sont là que quelques-unes des nombreuses applications des nanotechnologies, une recette avec tous les ingrédients pour exploser la prochaine révolution industrielle. La miniaturisation des appareils électroniques vise à fabriquer des produits toujours plus petits, de la taille mésoscopique à la taille nanoscopique. Par contre, cela nécessite une meilleure compréhension des phénomènes du transport thermique et électronique dans les petits volumes. Cependant, caractériser ces derniers est un vrai défi vu leur faible taille qui peut atteindre jusqu'à quelques dizaines de nanomètre. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce projet de thèse, où nous allons explorer le transport de chaleur dans des nanofils de Si et Ge hétérostructurés 3C/2H, et développer un prototype original d'imagerie simultanée des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique. Ces nanofils 3C/2H ont été transformés pour avoir une structure de diamant standard 3C et de diamant hexagonal, appelée allotrope 2H. Cette transformation a abouti à des hétérostructures quasi-périodiques sans précédent 3C/2H le long du nanofil. Ces hétérostructures 3C/2H peuvent modifier remarquablement les propriétés de transport des nanofils, et donc pourront avoir des conséquences avantageuses en termes de production d'énergie.

Ce projet de thèse est financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et s'est réalisé au sein du Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA-CNRS) de l'université de Bordeaux, en collaboration avec le Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N-CNRS) de l'université de Paris-Saclay.

Dans ce manuscrit de doctorat, nous présentons les différents résultats obtenus durant ces trois années de recherche. Il est composé de trois chapitres et cinq grandes parties, et est organisé de la manière suivante :

Le **Chapitre 1** présentera une description générale des systèmes unidimensionnels (1D) dont les nanofils font partie, le projet « HEXSIGE » dans lequel s'inscrit cette thèse, une étude bibliographique de l'influence des dimensions sur les propriétés du transport dans les nanofils, et des exemples de champs d'application des nanofils.

Le **Chapitre 2** est divisé en deux grandes parties A et B. Dans la partie A, nous détaillerons le principe de fonctionnement de  $3\omega$ -SThM utilisé pour l'étude du transport thermique dans des nanofils de Si et Ge hétérostructurés 3C/2H, ainsi que les différentes étapes nécessaires pour passer de l'imagerie thermique à l'estimation de la conductivité thermique des nanofils. La deuxième partie B exposera les résultats de nos investigations expérimentales de l'influence des allotropes 2H et du dopage sur le freinage de la conductivité thermique des nanofils transformés 3C/2H.

Le **Chapitre 3** constitue le dernier chapitre de ce manuscrit, et sera dédié au nouveau prototype développé au cours de cette thèse permettant l'imagerie simultanée et en temps réel des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique. Ce chapitre est composé de deux parties A et B. Dans la partie A, nous décrirons le principe de fonctionnement de ce prototype original et les différents tests réalisés pour valider la carte électronique par simulation. La seconde partie B exposera d'abord la validation expérimentale du nouveau montage sur des échantillons composés d'une couche mince d'or déposée sur un substrat de silicium dopé, et dévoilera ensuite quel type de sonde thermorésistive est adaptée à notre prototype. Nous appliquerons aussi notre nouvel outil d'imagerie sur des nanofils de Si et Ge transformés 3C/2H et tenterons, en utilisant des modèles simples, d'estimer un ordre de grandeur de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck de ces nanofils.

Nous terminerons ce manuscrit par une **conclusion générale** de nos résultats clés de l'exploration du transport thermique dans les nanofils hétérostructurés 3C/2H et du développement de notre outil original d'imagerie, et les **perspectives** envisagées pour la suite de ce travail de doctorat.

# Chapitre 1

## Généralités sur les nanofils : de la théorie vers les applications

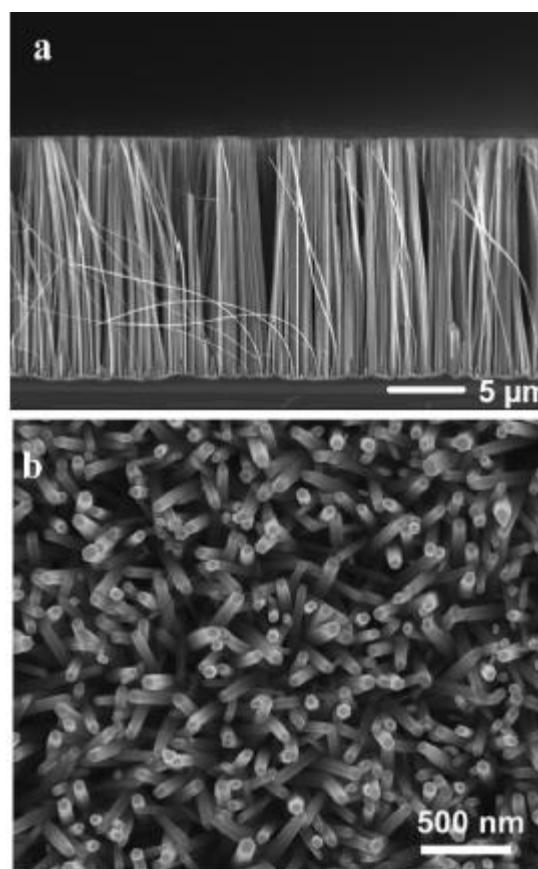
### *Introduction*

Ce chapitre a pour rôle de positionner l'orientation de ce travail de thèse et fournir les bases nécessaires pour la compréhension des résultats obtenus. Dans un premier temps, nous décrivons quelques généralités des systèmes unidimensionnels dont les nanofils font partie. Ensuite, nous présentons le projet HEXSIGE et les différents partenaires impliqués. L'influence de la taille sur les mécanismes du transport thermique et électronique dans les nanofils sera également décrite. Puis, le rôle des nanofils dans le développement des nanotechnologies sera présenté à travers quelques exemples de leurs champs d'application. En dernière partie de ce chapitre, nous allons exposer les objectifs et les ambitions de ce projet de thèse.



## 1. Présentation générale des structures nanométriques 1D : les nanofils

Le terme « nanofil » est généralement utilisé pour décrire une tige de grand format de 1 à 500 nm de diamètre (**Figure 1** [1]). Les nanofils semi-conducteurs constituent un domaine de recherche important depuis près de trois décennies grâce à leur aspect 1D. En effet, contrairement à d'autres systèmes de faible dimension, les nanofils ont deux directions confinées quantiques mais une direction non confinée disponible pour la conduction électrique. Cela permet aux nanofils d'être utilisés dans des applications où la conduction électrique est requise. En raison de leur densité d'états électroniques, les nanofils devraient présenter des propriétés optiques, électriques et magnétiques significativement



**Figure 1** : Images de microscopie électronique à balayage de nanofils de Si (a) et de ZnO (b).

différentes de celles des matériaux massifs tridimensionnels (3D). Ces nanofils semi-conducteurs, qui présentent des dimensions transversales accordables de 1 à 500 nm et des longueurs allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs micromètres, sont des nano-systèmes avantageux en termes d'utilisation potentielle et de fonctionnalités avancées requises pour une variété d'applications (par exemple, biomédical, électronique et dispositifs de conversion et stockage d'énergie). Plus important encore, les nanofils semi-conducteurs limitent le transport de l'électron et du photon à une seule dimension. Toutes ces caractéristiques devraient permettre d'obtenir des performances améliorées.

Au cours des dernières décennies, des progrès significatifs ont été réalisés dans la compréhension du mécanisme de croissance des nanofils semi-conducteurs [2]. Ces connaissances ont permis aux scientifiques d'avoir un contrôle précis de leurs propriétés physiques (par exemple, diamètre, longueur, composition, morphologie et direction de croissance) [3].

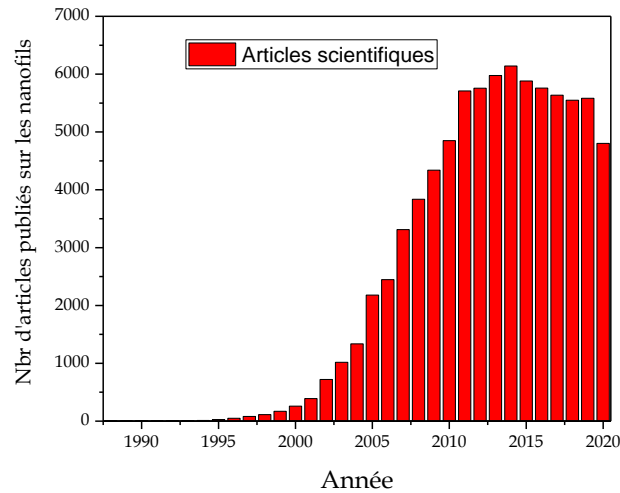


Figure 2 : Graphique montrant le nombre d'articles publiés par an de 1995 à 2020 en utilisant le mot clé « nanofils » dans Scopus.

Toute cette séquence de résultats montre que les nanofils suscitent beaucoup d'intérêt de la part de ceux qui cherchent à appliquer la nanotechnologie et étudier les nanosciences. Cela se traduit par un grand nombre d'articles publiés sur les nanofils au cours des trois dernières décennies, qui a augmenté de façon exponentielle jusqu'au 2011. Depuis, le nombre de publications dans ce domaine s'est stabilisé autour d'environ 6000 par an. La Figure 2 présente un graphique du nombre de publications publiées chaque année dans le domaine des « nanofils » depuis environ trois décennies selon Scopus, la plupart des activités et du développement se produisant au cours des dix dernières années.

Aujourd'hui, les nanofils servent de pont entre les mondes macroscopique et nanoscopique en raison de rapports d'aspect élevés et de mécanismes de transport de charge accordables.

Les nanofils semi-conducteurs, en particulier Si et Ge, de dimensions micrométriques ont été

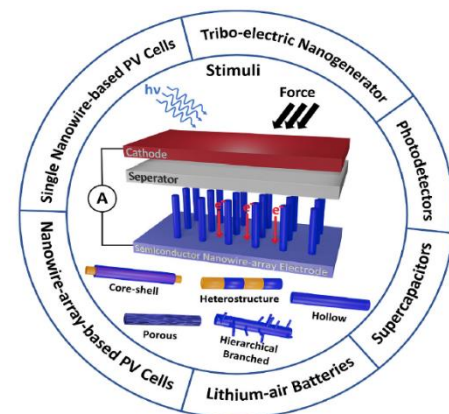


Figure 3 : Schéma de structure et champs d'application des électrodes à base de nanofils semi-conducteurs.

initialement reconnus comme les principaux éléments constitutifs de la photonique nanométrique sous la forme de guides d'ondes et d'interconnexions [4], [5]. Ce type de nanofils présente des applications utiles dans le développement de dispositifs tels que, les

nano-générateurs, les émetteurs de champ laser, la conversion, le stockage d'énergie et les biocapteurs, etc...

Dans les applications liées à l'énergie (**Figure 3** [6]), les structures à base de nanofils se sont révélées être des nanostructures 1D prometteuses et souhaitées pour obtenir un transport d'électrons facile à mobilité élevée. Quelques applications utilisant des nanofils seront décrites dans le paragraphe 3.

## ***2. Description du projet « HEXSIGÉ » et la collaboration avec le C2N***

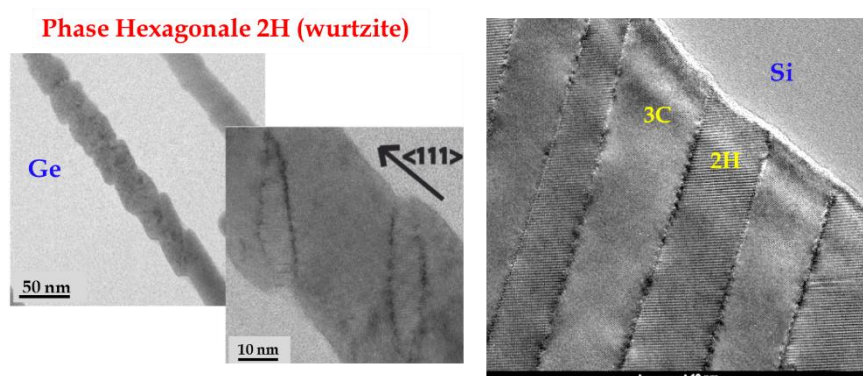
Le Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), le centre de recherche Synchrotron SOLEIL (acronyme de Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE<sup>1</sup>), le Laboratoire de Physique des Solides, l'Institut des Nanotechnologies de Lyon et le Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA) se sont intéressés, en 2017, à l'investigation des propriétés des nanofils et leurs applications, et c'est dans ce cadre que s'inscrit le projet HEXSIGÉ « What hexagonal-2H Si and Ge can offer ? » (<https://anr.fr/Project-ANR-17-CE30-0014>), financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR).

En effet, L. Vincent et al. [7], [8] ont mis au point, au milieu des années 2010, une méthode originale pour créer des transformations de phase dans des nanofils de germanium et de silicium (**Figure 4**). Il en résulte une transformation de phase induite par la déformation dans les nanofils sous des contraintes de cisaillement externes. Les nanofils orientés  $\langle 111 \rangle$  avec une structure de diamant standard (3C) subissent une transformation de phase vers la phase de diamant hexagonale appelée allotrope 2H. Le processus aboutit à des hétérostructures quasi-périodiques sans précédent 3C/2H le long du nanofil. La transformation est activée thermiquement à 500 °C pour les nanofils de Ge [7] et au-dessus de 500 °C pour les nanofils de Si [8]. Les hétérostructures 3C/2H peuvent modifier remarquablement les propriétés des nanofils (bande interdite, réponse optique, processus de diffusion, conductivités thermique, électrique...), en raison de la présence de discontinuités structurelles, et ouvrir de nouvelles opportunités en termes d'ingénierie de bande interdite.

---

<sup>1</sup> LURE : Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique, laboratoire pionnier dans le domaine du rayonnement synchrotron, situé sur le site de l'université d'Orsay. SOLEIL a pris le relais du LURE, fermé en 2003.

Ce nouveau type de nanofils de Ge et Si peut ouvrir la voie à des applications passionnantes en tant que matériau innovant du groupe IV pour les dispositifs de nouvelle génération. Bien que Ge-2H et Si-2H aient été observés depuis 30 ans [9], [10], leurs propriétés physiques restent largement inexplorées. Ceci est principalement dû au fait que dans les matériaux massifs transformés, les domaines 2H ont été observés parmi d'autres phases et de nombreuses dislocations, ce qui empêche la caractérisation physique de la phase 2H uniquement. Les hétérostructures polytypes stables et quasi-périodiques dans les nanofils de Ge et Si peuvent être une opportunité pour étudier les propriétés physiques de ces domaines 2H.



**Figure 4 :** Images STEM des nanofils de Ge (à gauche) et Si (à droite) hétérostructurés 3C/2H.

Ainsi, le projet HEXSIGE est un projet scientifique avec un double objectif :

- (i) étudier les propriétés mécaniques liées à la taille, l'identification de la force motrice de la transformation et la compréhension des mécanismes de transformation de phase dans les nanofils de Si et Ge. Cette étude doit permettre l'optimisation du procédé de synthèse des hétérostructures 3C/2H.
- (ii) fournir une connaissance exhaustive des propriétés physiques de base des structures Ge-2H et Si-2H et sur les nanofils hétérostructurés résultants afin d'identifier leurs applications potentielles.

La synthèse des nanofils hétérostructurés 3C/2H est réalisée au C2N et tous les aspects des propriétés électrique, thermique, thermoélectrique, optiques et vibratoires seront étudiés avec des approches expérimentales approfondies associées à des calculs théoriques. Une attention particulière est portée à la détermination de la bande interdite

des phases 2H et à l'évaluation des données de conductivités thermique et électrique et du pouvoir thermoélectrique (objectifs de cette thèse) dans les nanofils hétérostructurés.

Les travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse sont réalisés au LOMA : les investigations du transport thermique dans les nanofils hétérostructurés ont été faites par la technique  $3\omega$ -SThM, et celles du transport électrique et thermoélectrique ont été effectuées grâce à un prototype unique d'imagerie développé au cours de cette thèse.

Notons que le développement de ce dispositif original est apparu comme nécessaire pour le projet et sera donc considéré comme un objectif spécifique.

### ***2.1. Contrôle des mécanismes de transformation de phase (WP.1)***

La compréhension des mécanismes de transformation de phase est la tâche principale de notre partenaire et coordinateur C2N. En effet, les effets de taille à l'échelle nanométrique devraient tenir compte de la transformation de phase observée dans les nanofils enrobés. Ainsi, le premier défi pour ce collaborateur est d'étudier les propriétés mécaniques dans les nanofils telles que la formation de dislocations, la transformation de phase, etc... Au C2N, les études précédentes ont montré que la transformation 3C vers 2H peut être cohérente avec une transformation martensitique au-dessus d'un seuil de température. D'autres expériences sont nécessaires pour confirmer ce processus et pour identifier les mécanismes exacts de transformation de phase. Enfin, la question est de savoir quel est le moteur de cette transformation de phase. Cela suppose de comparer la transformation impliquée dans les nanofils avec la transformation dans le bulk sous compression. On peut noter que les voies de transformation sous décompression dans le bulk sont encore controversées. Par conséquent, le projet HEXSIGE pourrait aider à atteindre une vision unifiée des mécanismes impliqués. Une compréhension de la transformation de phase pourrait aider à optimiser la synthèse des hétérostructures 3C/2H dans les nanofils. La stabilité de la phase 2H (par rapport à la température ou à la pression) doit également être prise en compte pour les futures applications.

### ***2.2. Compréhension des propriétés physiques des nanofils hétérostructurés 3C/2H (WP.2)***

L'étude des propriétés physiques est une mission partagée entre le centre de recherche Synchrotron SOLEIL, le Laboratoire de Physique des Solides et l'Institut des

Nanotechnologies de Lyon. En effet, les données fondamentales des phases Ge-2H et Si-2H sont encore largement inconnues. Par exemple, en ce qui concerne les structures électroniques de Ge-2H, différents calculs ont donné soit un caractère métallique faible, soit un caractère semi-conducteur avec une petite bande interdite directe, alors qu'aucune valeur expérimentale n'avait été rapportée au moment du commencement du projet en 2017. Alors, il existe un besoin urgent de réaliser des mesures expérimentales pour évaluer le potentiel de ces phases pour des applications technologiques. Tous les aspects des propriétés électroniques, optiques et thermiques doivent être explorés. Une attention particulière sera accordée à la détermination expérimentale de la bande interdite. La connaissance de ce paramètre permettra la validation des simulations précédentes et l'interprétation des mesures de transport. La bande interdite directe du Ge-2H peut en particulier améliorer l'émission optique et l'absorption dans la gamme infra-rouge.

Dans cette partie du projet HEXSIGE, les calculs théoriques porteront sur les spectres d'absorption optique. Pour Si et Ge, une absorption accrue vers le spectre solaire est attendue dans les phases non cubiques ainsi qu'une augmentation de la valeur du coefficient d'absorption par rapport au 3C-Ge. Enfin, une partie des expériences sera également axée sur l'étude des dispersions de phonons dans le Ge-2H et le Si-2H.

### ***2.3. Défis de l'exploration du transport dans les nanofils 3C/2H et le développement d'un outil d'imagerie unique (WP.3)***

L'étude expérimentale du transport thermique, électrique et thermoélectrique dans les nanofils hétérostructurés constitue l'objectif de cette thèse réalisée au LOMA. Dans un travail précédent, notre équipe au LOMA a réussi à développer une technique d'imagerie de conductivité thermique nommée  $3\omega$ -SThM et à l'appliquer sur des nanofils homogènes de Si et SiGe [11], [12]. Cette technique sera utilisée dans le cadre de ce projet pour comprendre les phénomènes du transport de chaleur au sein des nanofils hétérostructurés 3C/2H. Concernant le transport électrique et thermoélectrique, un challenge important consiste à développer un outil original permettant l'imagerie simultanée et en temps réel des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique. Cet outil unique sera appliqué sur les nanofils de Si et Ge hétérostructurés.

En effet, la création des hétérostructures 3C/2H peut modifier remarquablement les propriétés des nanofils en raison de la présence d'une discontinuité structurelle entre les

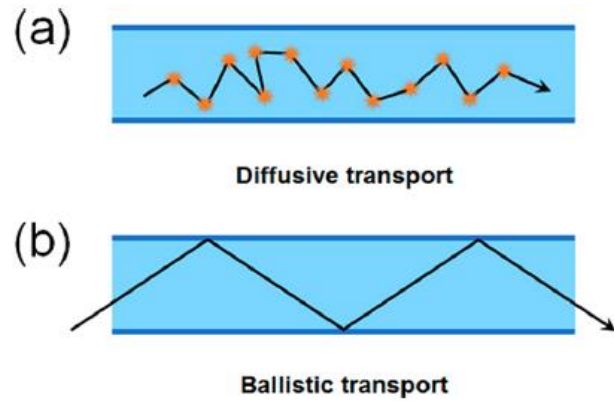
deux phases, entraînant des processus de diffusion de phonons réduisant la conductivité thermique de ces nanofils. Notre challenge est d'évaluer la relation entre les propriétés structurales et de transport dans des nanofils hétérostructurés. Ces derniers peuvent constituer de très bons candidats pour diverses applications, telle que la thermoélectricité, en raison de l'altération de leurs propriétés de transport. En effet, le rendement thermoélectrique doit être évalué à travers leur facteur de mérite  $ZT = (S^2 \sigma T) / \lambda$  où  $S$  est le coefficient de Seebeck,  $\sigma$  la conductivité électrique et  $\lambda$  la conductivité thermique. Mais mesurer la conductivité thermique et électrique ainsi que le coefficient Seebeck des nanofils individuels enrobés dans leur matrice n'est pas une mission facile en raison de leur faible taille. Jusqu'à présent, les configurations existantes mesurent la conductivité thermique ou la conductivité électrique de réseaux de nanofils. Par contre, il n'existe aucune configuration expérimentale d'imagerie capable de mesurer simultanément  $\sigma$ ,  $\lambda$  et  $S$  des nanofils individuels dans leur matrice. Dans le cadre de ce projet HEXSIGE et de la thèse, le développement d'un nouveau prototype est donc pertinent et constitue un véritable défi expérimental. Les applications de ce nouveau dispositif peuvent également intéresser diverses communautés impliquées dans la micro et la nanoélectronique, l'électronique organique, ...

### ***3. Intérêt des structures à basse dimensionnalité : propriétés du transport dans les nanofils***

#### ***3.1. Transport électrique***

L'étude des propriétés de transport électrique dans les nanofils est importante pour la caractérisation des nanofils, les applications des dispositifs électroniques et l'étude des phénomènes de transport inhabituels. Plusieurs facteurs importants déterminent les propriétés de transport dans les nanofils, tels que le diamètre, la composition du matériau, les conditions de surface, méthode de synthèse, etc... Les phénomènes de transport électronique dans les systèmes de faible dimension peuvent être grossièrement divisés en deux catégories : le transport balistique et le transport diffusif. La [Figure 5](#) [13] schématise ces deux phénomènes dans le cas d'un nanofil. Les phénomènes de transport balistique se produisent lorsque les électrons peuvent traverser le nanofil sans aucune diffusion. Dans ce cas, la conduction est principalement déterminée par les contacts entre le nanofil et le circuit externe, et la conductance est quantifiée en un nombre entier d'unité universelle de

conductance  $G_0 = 2e^2/h$  [14], où  $e$  est la charge de l'électron et  $h$  est la constante de Planck. En revanche, pour des nanofils de dimensions inférieures ou égales au libre parcours moyen des porteurs de charges, ces derniers subissent de nombreux événements de diffusion lorsqu'ils se déplacent le long du nanofil. Dans ce cas, le transport est en régime diffusif et la conduction est dominée par la diffusion des électrons avec les bords des nanofils et avec des atomes d'impuretés.



**Figure 5 :** Représentation schématique du transport électrique dans un nanofil. (a) Transport diffusif pour un nanofil avec des dimensions grandes par rapport au libre parcours moyen des électrons. (b) Transport balistique pour un nanofil avec des dimensions plus courtes que le libre parcours moyen des électrons.

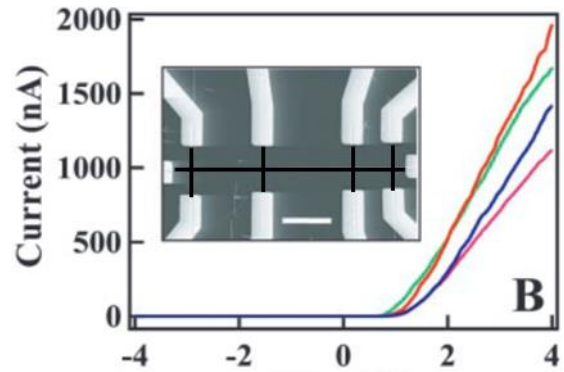
Le comportement du transport électronique des nanofils peut être catégorisé en fonction des amplitudes relatives des deux échelles de longueur : le libre parcours moyen des électrons  $l_e$  (par exemple  $\sim 10-20$  nm à 300 K pour les semi-conducteurs) et le diamètre du nanofil  $d_{\text{fil}}$ .

Pour des nanofils de diamètre beaucoup plus grand que le libre parcours moyen ( $d_{\text{fil}} \gg l_e$ ), les nanofils présentent des propriétés de transport électronique similaires aux matériaux massifs, qui sont indépendantes du diamètre du fil, car la diffusion avec les bords du nanofil est négligeable par rapport à d'autres mécanismes de diffusion. Par contre, lorsque le diamètre des nanofils est comparable ou inférieur au libre parcours moyen des électrons ( $d_{\text{fil}} \leq l_e$ ), le transport dans les nanofils est dans le régime de taille finie classique, où les phénomènes de diffusion avec les bords du nanofil modifient leur comportement de transport. Par conséquent, les propriétés de transport dans les nanofils dépendent fortement de ses dimensions.

Les scientifiques ont étudié les propriétés de transport de divers nanofils semi-conducteurs, et ont démontré leurs potentiels pour divers dispositifs électroniques, tels que les diodes p-n [15], les transistors à effet de champ [16], les cellules de mémoire et les commutateurs [17]. Jusqu'à présent, les nanofils étudiés dans ce contexte ont généralement été fabriqués à partir de matériaux semi-conducteurs conventionnels, tels que les semi-



conducteurs composés des groupes IV et III-V, via la méthode de croissance VLS. Les propriétés de ces nanofils par rapport au matériau massif ont été comparées. Les principes physiques pour décrire les dispositifs à base de semi-conducteurs massifs s'appliquent également aux dispositifs basés sur ces nanofils semi-conducteurs de diamètre d'environ une dizaine de nanomètres. Par exemple, la **Figure 6** [16] montre le comportement courant-tension (I-V) d'un réseau de jonctions croisées 4 par 1 de p-Si/n-GaN à température ambiante [16]. Sur cette figure, le long fil horizontal correspond au nanofil de Si type P de diamètre entre 10 et 25 nm et les quatre courts fils verticaux sont les nanofils de GaN type N dont le diamètre est entre 10 et 30 nm. Chacun des quatre points de croisement à l'échelle nanométrique forme indépendamment une jonction p-n avec un comportement de redressement du courant, comme le montrent les courbes I-V de cette figure.



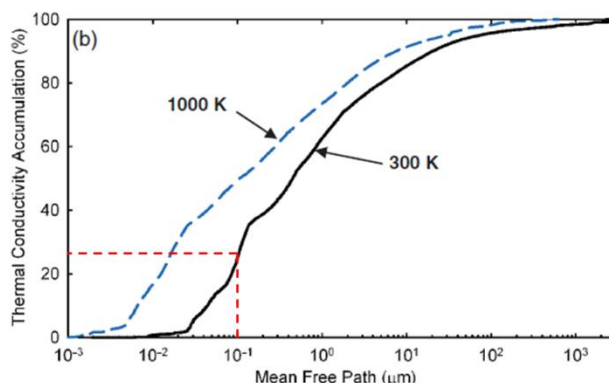
**Figure 6** : Comportement I-V d'une matrice 4(p) par 1(n) de jonction p-Si/n-GaN (la figure au centre). Les quatre courbes représentent la réponse I-V pour chacune des quatre jonctions et mettent en évidence la reproductibilité des éléments de l'appareil assemblés. La barre d'échelle de longueur entre les deux jonctions du milieu est de 2  $\mu\text{m}$ . Les nanofils de p-Si et de n-GaN mesurent respectivement 10-25 et 10-30 nm de diamètre.

### 3.2. Transport thermique

Comme dans le cas du transport électrique, une voie qui permet de réduire considérablement la conductivité thermique dans les nanofils est de modifier les dimensions de ces deniers pour qu'elles soient comparables au libre parcours moyen des phonons (par exemple  $\sim 230$  nm et  $\sim 274$  nm à 300 K pour Ge et Si respectivement [18]). En effet, le confinement au sein du nanofil peut modifier la densité d'états phonon-phonon, tandis que les défauts dans le nanofil améliorent la diffusion.

Une réduction très importante de la conductivité thermique des nanofils est obtenue lorsque plusieurs mécanismes agissent pour empêcher le transport des phonons à différentes échelles de longueur : les défauts ponctuels atomiques dispersent les phonons à haute fréquence, et les interfaces et les joints de grains diffusent principalement les phonons à basses et moyennes fréquences. La **Figure 7** [19] montre que le pourcentage de la conductivité thermique en fonction du libre parcours moyen donne un aperçu de la

réduction possible avec des effets de taille, où environ 70% de la contribution provient de phonons dont le libre parcours moyen est supérieur à 100 nm.



*Figure 7 : Pourcentage d'accumulation de conductivité thermique dans le silicium à 300 K et 1000 K en fonction du libre parcours moyen des phonons.*

Des nanofils de Si ayant des surfaces lisses et rugueuses [20], [21], des nanofils segmentés Si/SiGe [22] et des nanofils d'Indium gallium zinc oxide [23] ont été sélectionnés comme bancs d'essai pour des études fondamentales. L'amélioration d'un nouveau mécanisme de diffusion des phonons dans les nanofils a été mis en évidence par la moindre conductivité thermique et par le changement de sa dépendance à la température [24].

Des mesures de conductivité thermique de nanofils ont été réalisées sur des réseaux de nanofils et des nanofils individuels. Le premier cas fournit des données pertinentes pour les performances du dispositif, tandis que seul le second cas peut fournir des données plus fiables qui ne sont pas influencées par le transport thermique via la matrice ou le substrat et par la polydispersité de l'échantillon. Les mesures thermiques de nanofils individuels sont très difficiles et sont désormais possibles grâce aux développements technologiques dans la micro et la nano-fabrication de capteurs thermiques, et à l'utilisation de sondes thermiques à balayage de taille nanométrique (c'est le cas de ce travail de thèse). La **Figure 8** [25] présente un exemple où un nanofil est suspendu à travers un espace entre deux membranes de SiN<sub>x</sub> supportées par de longs faisceaux. Sur les membranes, des lignes métalliques forment des éléments chauffants, des capteurs de température résistifs et des électrodes. En utilisant un modèle de flux thermique, la conductivité thermique des nanofils individuels peut être extraite. D'autres exemples de ce type de microsystèmes seront donnés en début du chapitre 3.

Les expériences de Venkatasubramanian et al. [26] montrent que la conductivité thermique des nanofils homogènes de petit diamètre peut être réduite d'un ordre de grandeur par rapport à celle du matériau massif, principalement en raison de l'effet d'une forte diffusion des phonons avec les bords. Les effets de confinement des phonons peuvent éventuellement devenir importants dans les nanofils avec des diamètres encore plus petits. Les mesures expérimentales de conductivité thermique ( $\lambda$ ) les plus poussées ont été effectuées sur des nanofils de Si [21], où des mesures de  $\lambda(T)$  ont été effectuées sur des nanofils de diamètres entre 22 et 115 nm. Lorsque le diamètre des nanofils diminue, on observe une forte diminution du pic de  $\lambda(T)$ , indiquant une importance croissante des mécanismes de diffusion avec les bords et une importance décroissante correspondante de la diffusion phonon-phonon (Figure 9 [21], [27]). On

constate que pour les nanofils ayant le diamètre le plus petit (22 nm), une dépendance  $\lambda(T)$  linéaire a été trouvée expérimentalement, cohérente avec une dépendance linéaire de la chaleur spécifique pour un système 1D. D'autre part, les nanofils composés d'alliage, comme dans le cas de Si/SiGe, présentent une conductivité thermique encore plus faible [22]. Plus impressionnant encore, la rugosité de surface, observée dans certains nanofils de Si fabriqués par gravure chimique, réduit également la conductivité thermique, de sorte que les nanofils Si rugueux de 50 nm de diamètre atteignent des valeurs de conductivité thermique inférieures à  $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à température ambiante [20].

En plus des expériences, Dames et Chen [27] ont utilisé des modèles théoriques pour la mesure de conductivité thermique des nanofils de Si. Leurs résultats montrent que le comportement de la conductivité thermique prédit pour les nanofils de Si est similaire à celui observé expérimentalement pour des diamètres entre 37 et 115 nm en ce qui concerne à la fois l'allure de  $\lambda(T)$  et l'ampleur de la diminution relative du maximum de conductivité

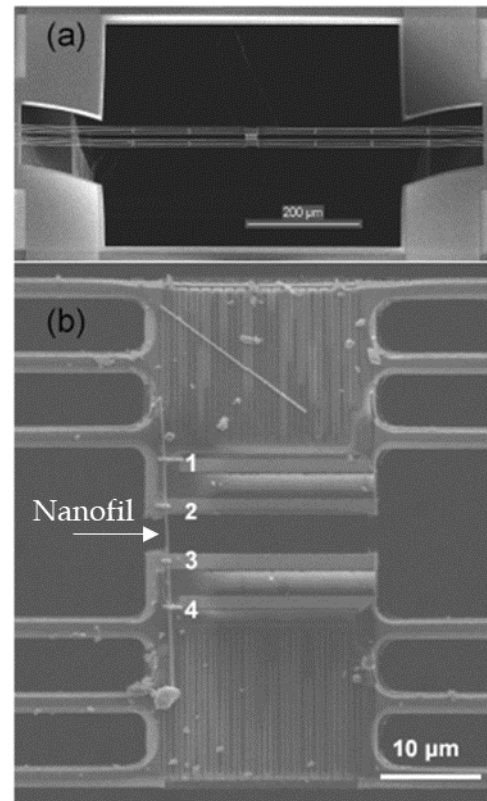


Figure 8 : Dispositif micro-fabriqués pour la mesure des propriétés thermiques et thermoélectriques de nanofils individuels. (a) est une vue à faible grossissement de toute la longueur de l'appareil à l'échelle microscopique. (b) est une vue à fort grossissement d'un nanofil suspendu.

thermique en fonction du diamètre des nanofils. Les modèles théoriques (Figure 9) ne reproduisent pas la dépendance linéaire de la conductivité en fonction de T observée expérimentalement pour les nanofils de faible diamètre (22 nm), mais prédisent plutôt un comportement 3D pour la densité d'états et la chaleur spécifique pour ces petits nanofils [27].

Bien que ce transport de phonons ne soit pas aussi bien compris que les phénomènes électroniques à l'échelle nanométrique, ces résultats suggèrent que la conduction thermique dans les systèmes de faible taille est un domaine d'étude relativement inexploré et complexe.

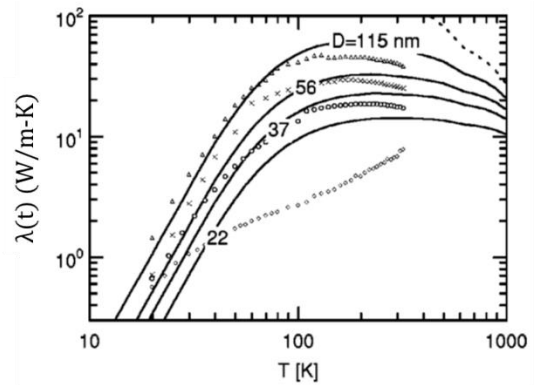


Figure 9 : Données expérimentales (symboles) et théoriques (lignes) de la conductivité thermique en fonction de la température dans le cas de nanofils de Si de diamètre 22, 37, 56 et 115 nm.

### 3.3. Transport thermoélectrique

Les générateurs thermoélectriques sont des dispositifs qui convertissent la chaleur en électricité. Ces dispositifs n'ont pas de pièce mobile, ce qui les rend silencieux, robustes et fiables. Les générateurs thermoélectriques peuvent être utilisés pour la récupération de la chaleur perdue dans les automobiles et les installations industrielles pour produire de l'électricité.

La Figure 10 (a) [28] montre que près de 90% de l'approvisionnement total en énergie dépend encore des combustibles fossiles, et la Figure 10 (b) [28] montre que la demande d'énergie a considérablement augmenté. En outre, environ 70% de la consommation d'énergie des combustibles fossiles [29] a été gaspillée sous forme de chaleur par les moteurs ou les systèmes d'usine. Cette énergie résiduelle est énorme, étant donné que la consommation totale d'énergie équivaut à 13 milliards de tonnes d'équivalent pétrole en 2015 (Figure 10 (b)).

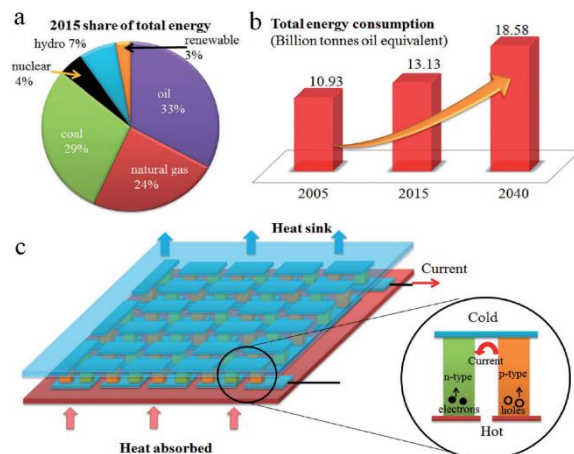


Figure 10 : a) présente les sources d'énergie totale mondiale consommée en 2015. b) présente la consommation d'énergie mondiale statistique et estimée pour 2005, 2015 et 2040. c) est un schéma d'un module typique pour la génération thermoélectrique.

Par conséquent, il est urgent de rechercher des sources d'énergie alternatives ou d'appliquer des solutions durables pour accroître l'efficacité énergétique des combustibles fossiles. Ainsi, la thermoélectricité pourrait être une des solutions à travers les générateurs thermoélectriques. En effet, ces générateurs sont des appareils à base de semi-conducteurs qui convertissent la chaleur en électricité en utilisant l'effet Seebeck. Ils sont constitués de matériaux de type p et n, placés en série électriquement et en parallèle thermiquement comme le montre la **Figure 10 (c)**. Lorsqu'un gradient de température,  $\Delta T$ , est appliqué entre ces deux matériaux, les porteurs de charge diffuseront du côté chaud,  $T_h$ , vers le côté froid,  $T_c$ , et une différence de potentiel,  $\Delta V = S \times \Delta T$ , apparaîtra à travers le matériau, où  $S$  est le coefficient Seebeck, qui est positif pour le type p et négatif pour la conduction de type n.

Cependant, les générateurs thermoélectriques présentent actuellement des rendements très faibles, ce qui interdit leur déploiement à grande échelle pour une utilisation terrestre, y compris la récupération de la chaleur perdue. Malgré les rendements relativement faibles des dispositifs thermoélectriques, ils ont été utilisés comme sources d'énergie dans les sondes spatiales où les cellules photovoltaïques sont inefficaces [29]. Plus précisément, des générateurs thermoélectriques à radio-isotopes (RTG) ont été utilisés pour alimenter plusieurs missions spatiales, notamment les missions Voyager, Pioneer, Ulysses et Cassini de la NASA (acronyme de **N**ational **A**eronautics and **S**pace **A**dministration en anglais). Dans certains cas, les RTG fonctionnent en continu depuis plus de 30 ans, ce qui témoigne de la fiabilité et de la longévité des dispositifs thermoélectriques [30].

L'efficacité d'un matériau thermoélectrique est donnée par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_c}{T_h}} \quad [31]$$

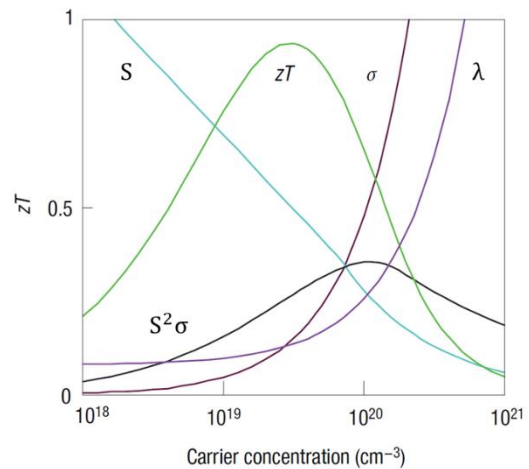
où  $T$  est la température moyenne de la température d'extrémité chaude ( $T_h$ ) et de la température d'extrémité froide ( $T_c$ ). Ainsi,  $\eta$  est contrôlée par le facteur de mérite  $ZT$  sans unité, qui est défini comme [32] :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda_e + \lambda_{ph}} T \quad (1.1)$$

où  $T$  est la température absolue,  $S$  est le coefficient Seebeck (en  $V.K^{-1}$ ),  $\sigma$  est la conductivité électrique ( $S.m^{-1}$ ) et  $\lambda$  est la conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ). Cette dernière est la somme de la conductivité thermique des phonons  $\lambda_{ph}$  et la conductivité thermique des électrons  $\lambda_e$ . Le coefficient Seebeck est une propriété intrinsèque d'un matériau et correspond à une mesure de la tension générée en réponse à une différence de température de 1 K.

Une efficacité thermoélectrique élevée nécessite une valeur de  $ZT$  élevée des matériaux, ce qui est essentiel pour rendre les générateurs thermoélectriques compétitifs par rapport aux autres sources d'énergie alternatives et étendre la portée de l'application. Pour obtenir une valeur  $ZT$  élevée, un facteur de puissance ( $S^2\sigma$ ) élevé et un faible  $\lambda$  doivent être garantis. En effet, un bon matériau thermoélectrique se comporte comme un matériau «verre phononique/cristal électronique», avec d'excellentes propriétés électriques comme un matériau cristallin, et de mauvaises propriétés thermiques comme un matériau amorphe ou semblable au verre.

Cependant, comme le montre la **Figure 11** [33],  $S$ ,  $\sigma$  et  $\lambda$  sont fortement couplés à la concentration de porteurs ( $n$ ), de sorte qu'ils interagissent et sont en conflit les uns avec les autres, d'où la difficulté d'obtenir un  $ZT$  élevé. Jusqu'à présent, les deux approches pour explorer les matériaux thermoélectriques hautement efficaces sont la recherche de nouveaux matériaux avec un  $ZT$  intrinsèquement élevé et l'optimisation des paramètres thermoélectriques. Pour cela les meilleurs candidats sont les matériaux semi-conducteurs puisque les métaux possèdent un coefficient Seebeck trop faible et les isolants ont une faible conductivité électrique (**Figure 11**).



**Figure 11** : Dépendance qualitative des paramètres thermoélectriques sur la concentration de porteurs  $n$ .

Les matériaux thermoélectriques avec un  $ZT \sim 2$  seraient capables de fournir des rendements de conversion de chaleur en électricité de plus de 15% et des scientifiques pensent que des matériaux avec  $ZT \sim 4$  pourraient être obtenus dans un proche avenir [34], [35]. Par exemple, d'après N.S. Lewis et al. [35], un générateur d'énergie solaire

thermoélectrique composé de matériaux thermoélectriques avec  $ZT \sim 4$  aurait un rendement de 35% lorsqu'il fonctionne entre la température ambiante et 1000 °C. Aujourd'hui, certains scientifiques ont réussi à optimiser les paramètres thermoélectriques des matériaux pour avoir un  $ZT > 1$ . À titre d'exemple, Duong et al. et Zhao et al. ont réussi à mesurer un  $ZT$  de 2,2 à 733 K [36] et un  $ZT$  de 2,6 à 923 K [37] pour des cristaux de SnSe de type n et de type p respectivement. Aussi, Yu et al. ont estimé grâce à leurs calculs, un  $ZT$  de 3,35 à 800 K [38] pour des couches minces de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  de type n. Plus impressionnant encore, les performances thermoélectriques d'une couche mince d'alliage Heusler ont été étudiées par Hinterleitner et al. Selon ces chercheurs, un  $ZT$  d'environ 5 [39] peut être obtenu entre 300 et 400 K pour une couche mince de  $\text{Fe}_2\text{V}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{Al}$ .

Le coefficient Seebeck pour les métaux et les semi-conducteurs dégénérés s'écrit de la façon suivante :

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

où  $n$  est la concentration de porteur de charge,  $m^*$  est la masse effective de porteur de charge,  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $e$  est la charge élémentaire. Le coefficient Seebeck et la conductivité électrique sont respectivement inversement et directement proportionnels à la concentration de porteurs. On trouve que le facteur de puissance est le plus élevé lorsque la concentration de porteurs est comprise entre  $10^{19}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (Figure 11), ce que l'on trouve généralement dans les semi-conducteurs fortement dopés.

De plus, la conductivité thermique électronique est directement liée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann–Franz suivante :

$$\lambda_e = L\sigma T$$

où  $L$  définit le facteur de Lorentz.

Par conséquent, une meilleure stratégie pour réduire la conductivité thermique des matériaux sans altérer le transport électrique, et donc maximiser le  $ZT$ , consiste à réduire uniquement la conductivité thermique phononique,  $\lambda_{ph}$ , à l'aide de la nanostructuration. Pour cette raison, sous leur forme monocristalline, les nanofils présentent un transport de charge amélioré, qui a été avantageusement utilisé pour la fabrication de nombreux

dispositifs de conversion d'énergie. En effet, à partir de la théorie cinétique, le  $\lambda_{ph}$  des matériaux peut s'écrire de la manière suivante :

$$\lambda_{ph}(T) = \frac{1}{3} \int C(\lambda, T)v(\lambda)L(\lambda, T)d\lambda$$

où  $C(\lambda, T)$  est la chaleur spécifique du matériau,  $v(\lambda)$  est la vitesse du groupe et  $L(\lambda, T)$  est le libre parcours moyen des phonons. La réduction de la conductivité thermique dans les nanofils peut être réalisée par la réduction des deux premiers termes de l'intégrale de l'équation précédente, c'est-à-dire  $C_{\lambda}(\lambda, T)$  et  $v(\lambda)$ , grâce au confinement des phonons. Une deuxième possibilité consiste à utiliser la diffusion des phonons et à réduire le terme  $L(\lambda, T)$ . Ces stratégies pourraient être mises en œuvre en fabriquant des matériaux sous forme de nanofils. La réduction de  $C_{\lambda}(\lambda, T) v(\lambda)$  par confinement des phonons n'est efficace que si les dimensions des nanostructures sont proches de la longueur d'onde des phonons. Cela nécessite de synthétiser des nanofils de dimensions de l'ordre de 1 à 2 nm, ce qui est pratiquement très difficile à réaliser. Par contre, réduire le terme  $L(\lambda, T)$  est beaucoup plus pratique puisque la diffusion de phonons avec les bords et aux interfaces est plus efficace pour réduire la conductivité thermique phononique des matériaux.

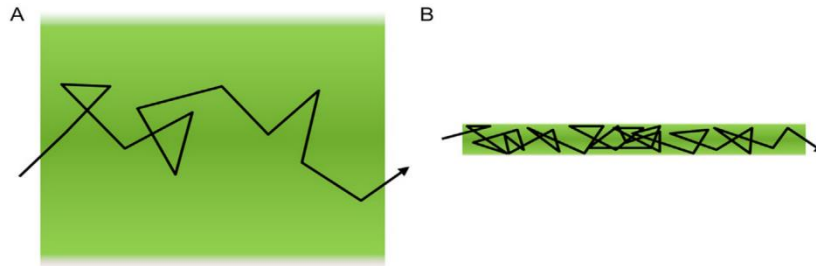
Pour développer, les contributions des différents mécanismes de diffusion sont ajoutées par la règle de Matthiessen :

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_{impuretés}} + \frac{1}{L_{des\ bords}} + \frac{1}{L_{phonon-phonon}}$$

Une approche pour réduire le libre parcours moyen,  $L$ , des phonons et donc la conductivité thermique d'un semi-conducteur est de forcer l'augmentation des événements avec les bords en diminuant la dimension du matériau. Comme illustré sur la [Figure 12](#) [40], ceci est accompli dans des structures de faible dimension sous forme de nanofils.

L'ampleur de cette réduction peut être quantifiée par le modèle de Casimir. Ce modèle suppose que le nanofil a une section constante de diamètre  $d$  et que les phonons se diffusent aux frontières avec un certain degré représenté par un paramètre  $p$ . Un mode totalement spéculaire est trouvé pour  $p = 1$ , tandis que  $p = 0$  signifie un mode totalement diffusif.

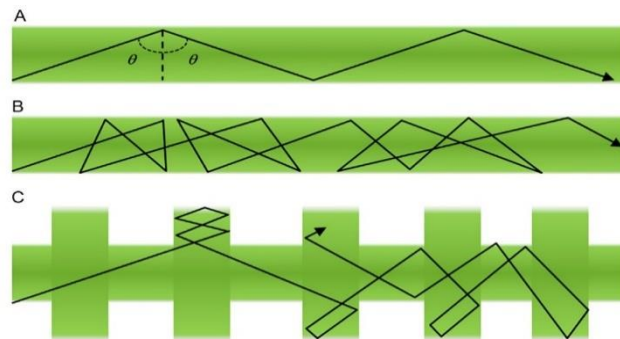




**Figure 12 :** Représentation schématique du transport de chaleur dans des matériaux solides, dans lesquels la chaleur est transportée par des phonons (flèche noire). (A) est un matériel massif avec un libre parcours moyen non limité par les bords. (B) présente un nanofil, avec un libre parcours moyen limité par les bords. La distance totale parcourue par le phonon en (B) est quatre fois plus élevée par rapport à celle parcourue par le phonon en (A), ce qui signifie que la conductivité thermique de (B) est réduite par le même facteur.

Dans le mode spéculaire comme présenté sur la **Figure 13 (A)** [40], la diffusion avec les bords est négligeable devant la diffusion phonon-phonon et phonon-impureté, ce qui ne contribue pas à réduire la conductivité thermique. Inversement, dans le mode totalement diffusif, la dynamique est totalement aléatoire à la frontière, ce qui signifie que les phonons se disperseront à partir de là dans toutes les directions, y compris vers l'arrière.

Par conséquent, un libre parcours moyen  $L_{\text{des bords}}$  dominant avec un mode totalement diffusif est le meilleur scénario, qui envisage une réduction maximale de la conductivité thermique dans ce modèle, également connu sous le nom de limite de Casimir.



**Figure 13 :** Différents types de diffusion de phonons avec les bords. (A) est le mode de Casimir, purement spéculaire ( $p=1$ ). (B) est le modèle de Casimir purement diffusif ( $p=0$ ). Ici, la direction est randomisée à chaque collision. (C) présente la diffusion dans un nanofil rugueux avec une structure périodique. Avec  $p=1$ , le nanofil rugueux est capable de produire des conductivités inférieures à la limite diffusif de Casimir.

Selon, D. Li et al. [21], les données expérimentales de la conductivité thermique de nanofils de Si lisses de différents diamètres correspondent bien à ce modèle avec un paramètre de

diffusion  $p$  de 0. Cela indique que même sur des surfaces lisses, les effets des bords contribuent à réduire la conductivité thermique. Inversement, à 4 K, un mode purement spéculaire, comme sur la **Figure 13 (A)**, est observée, par J. Maire et al. [41] pour des

nanofils de Si suite à un libre parcours moyen des phonons élevé dû à une réduction de l'interaction phonon-phonon, ce qui entraîne un transport thermique balistique.

Un autre facteur plus important pour l'optimisation de la conductivité thermique phononique  $\lambda_{ph}$  est la rugosité de surface des nanofils [42], [43]. Dans les nanofils rugueux, la diffusion des phonons est importante (contrairement au mode spéculaire) et conduit à une réduction de  $\lambda_{ph}$ . Cet effet est observé d'autant plus marqué que le diamètre des nanofils est petit [20], [42], [43]. Par exemple, dans les nanofils de Si de moins de 100 nm de diamètre, la conductivité thermique se révèle dépendante de  $(d/\Delta)^2$ , où  $d$  est le diamètre du nanofil et  $\Delta$  est la rugosité moyenne de surface. Ce modèle proposé par Martin et al. [43] a été utilisé avec succès pour expliquer les conductivités thermiques ultra-basses de  $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  rapportées dans des nanofils de Si rugueux de 50 nm de diamètre par Hochbaum et al [20].

De plus, en 2010, ce modèle a été étendu pour prédire une conductivité thermique de 0,1 et  $0,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [42], pour des nanofils de Ge et de GaAs respectivement de 50 nm de diamètre et de rugosité de surface de l'ordre de 3 nm. Comme le diamètre [44] et la rugosité de surface [45] des nanofils peuvent être contrôlables indépendamment, il est possible d'obtenir des conductivités thermiques les plus basses possibles en utilisant des nanofils. Des chercheurs ont même réalisé une gravure post-synthèse de nanofils pour faire varier à la fois leur diamètre et leur rugosité de surface [45], [46].

Concernant le coefficient Seebeck  $S$ , le confinement quantique ou la transition semi-métal-semi-conducteur aideront également à l'améliorer. Enfin, la modification de la densité d'état électronique dans les matériaux lors de la nanostructuration implique également que  $S$  dépend du niveau de dopage. Dans les nanofils semi-conducteurs,  $S$  peut être maximisé en s'assurant que le dopage est optimisé [47], [48].

Enfin, un certain nombre de tentatives ont été faites au cours de la dernière décennie pour étudier, optimiser et améliorer les performances thermoélectriques des matériaux en les transformant sous forme de nanofils et en modifiant à la fois leur structure et leur dimension. La plupart de ces tentatives ont démontré que, comme prévu, la réduction de la conductivité thermique est possible en fabriquant des matériaux sous forme de nanofils. Cela sera confirmé au cours de ce projet de thèse. Cependant, les démonstrations de valeurs de  $ZT$  améliorées des nanofils sont rares (**Figure 14** [49]). Dans certains cas, le

manque de données requises empêche de tirer une conclusion sur la question de savoir si les formes de nanofils de matériaux sont idéales pour la fabrication de dispositifs thermoélectriques.

À cet égard, les dispositifs thermoélectriques à base de nanofils se situent loin derrière, non seulement les dispositifs à base de couches minces et de nanoparticules, mais également derrière les matériaux thermoélectriques massifs [37].

Plusieurs raisons peuvent être attribuées à cet inconvénient, notamment le manque de méthodes de synthèse de nanofils et surtout la difficulté associée à la mesure des performances thermique et thermoélectriques de nanofils individuels (nature fastidieuse des stratégies de fabrication des dispositifs). C'est pourquoi durant ce travail, un dispositif expérimental a été développé permettant l'imagerie, et qui devrait permettre à terme l'estimation simultanée des paramètres thermique, électrique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique. Ce nouveau dispositif innovant promet des impacts en physique fondamentale et appliquée à l'échelle nanométrique, et il sera très attractif pour de nombreux chercheurs dans le domaine de la thermoélectricité.

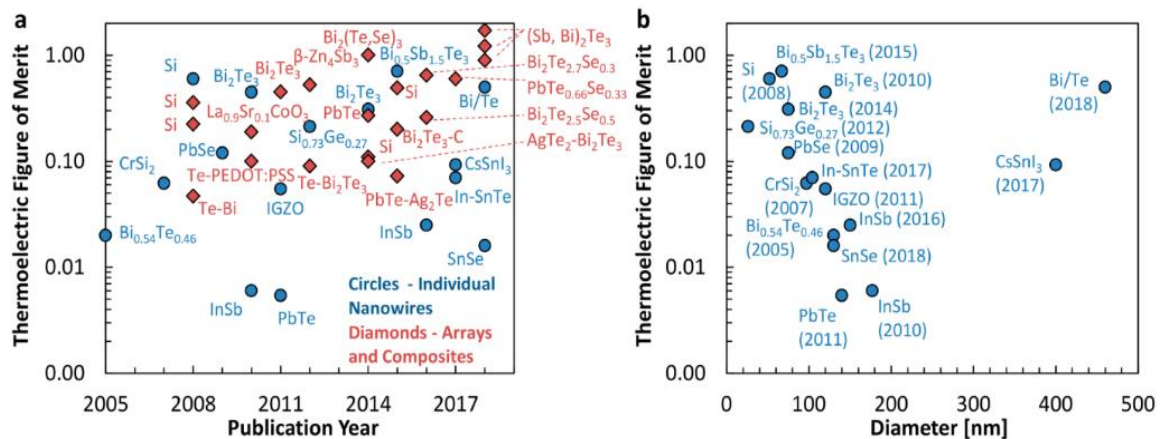


Figure 14 : Données du facteur de mérite ( $ZT$ ) de nanofils à température ambiante, (a) par ordre chronologique et (b) en fonction du diamètre du nanofil.

### 3.4. Autres applications des nanofils

#### 3.4.1. Les cellules solaires à base de nanofils

Les nanofils semi-conducteurs ont été étudiés comme candidats prometteurs pour les applications solaires en raison de leur bande interdite directe, de leur taille nanométrique

et de leurs propriétés optiques et électriques uniques liées à leur géométrie. N. Anttu et al. [50] et S. Mokkalapati et al. [51] ont réalisé des calculs théoriques montrant que la limite d'efficacité d'une cellule solaire à base d'un réseau de nanofils d'InP avec une longueur, un diamètre et un espacement optimisés peut atteindre  $\sim 32,5\%$ , dépassant celle d'une cellule solaire massive dont le rendement est de 31%. En effet, les cellules solaires se comportent comme des LED, montrant une émission de photons dépendant de la tension sous polarisation directe, limitant ainsi considérablement leur efficacité. Étant donné que la cellule solaire à base de nanofils émet moins de photons que la cellule massive à l'équilibre thermique, en particulier dans le substrat, elle permet une tension de circuit ouvert plus élevée, et donc une limite d'efficacité plus grande malgré un courant de court-circuit plus faible [50]. Ces rapports prédisent que les cellules solaires fabriqués de nanofils d'InP peuvent avoir un rendement potentiellement élevé avec une utilisation et un coût réduit des matériaux. Au cours de la dernière décennie, les cellules solaires à base de nanofils semi-conducteurs ont été activement étudiées avec une efficacité de conversion de puissance (PCE) augmentant rapidement de moins de 5% à 17,8% [52], [53].

Les nanofils se comportent comme des antennes optiques piégeant la lumière. Cela a conduit Anttu et al. [54] à la démonstration d'une cellule solaire de nanofils de GaAs verticaux avec une densité de courant extrêmement élevée (dépassant  $180 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et un rendement atteignant 40%.

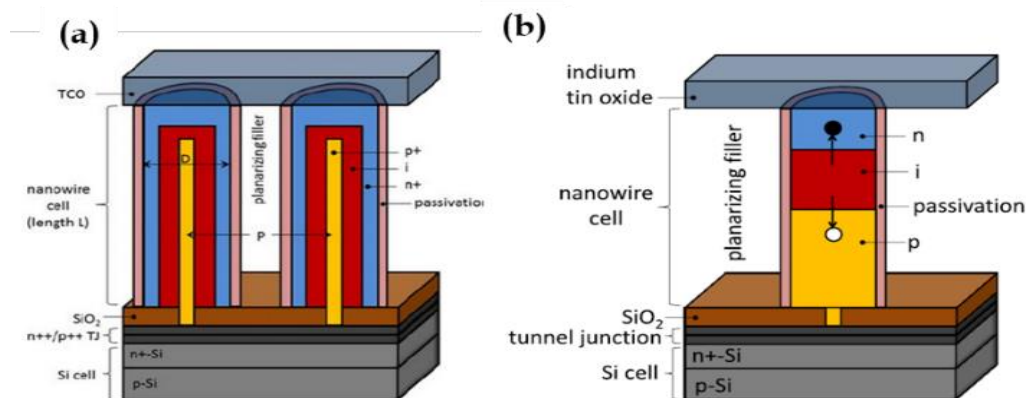


Figure 15 : (a) est une coupe transversale d'une cellule solaire à base de deux nanofils à deux jonctions. La longueur du nanofil ( $L$ ), le diamètre ( $D$ ) et la période ( $P$ ) sont indiqués. (b) présente un nanofil axial p-i-n.

Un exemple de conception de dispositif pour une cellule photovoltaïque à base d'un nanofil est illustré sur la Figure 15 [55], [56] pour les jonctions cœur-coquille (a) et axiale

p-i-n (b). R. R. LaPierre et al. [57] ont montré, à travers leurs travaux théoriques, que l'efficacité de ce type de cellule est optimisée pour une bande interdite directe de 1,7 eV pour la cellule à base de nanofil supérieure et de 1,1 eV pour la cellule inférieure (c'est-à-dire Si). La bande interdite du nanofil de 1,7 eV peut être obtenue en utilisant, par exemple, un matériau type  $\text{GaAs}_{0.77}\text{O}_{0.23}$  [58], [59]. Pour connecter électriquement la cellule à base de nanofil supérieure à la cellule Si inférieure, une jonction tunnel a été utilisée.

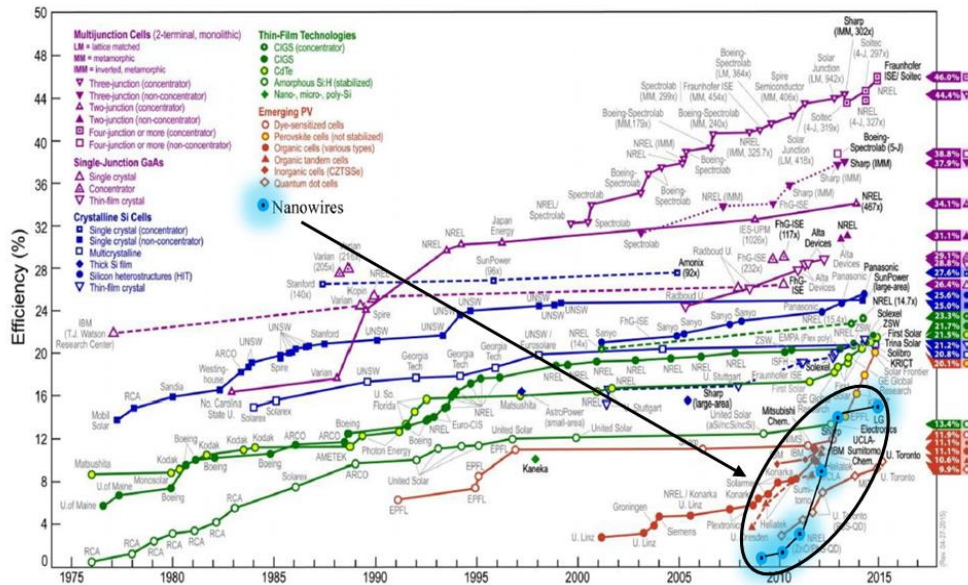


Figure 16 : Présentation des rendements records des cellules solaires. Ce graphique a été adapté par N. I. Goktas et al. pour inclure des cellules solaires à base de nanofils.

Selon les travaux de Y. Hu et al. [60] l'efficacité la plus élevée se produit lorsque le courant provenant des sous-cellules inférieures et supérieures est égal.

Malgré la réussite de la fabrication des cellules solaires à base de nanofils, le rendement le plus élevé au monde pour ces cellules solaires est toujours inférieur aux attentes théoriques, et inférieur à la plupart des cellules solaires à base de couches minces. Cela est à cause, en grande partie, des défis de synthèse des nanofils et de la fabrication des dispositifs.

La Figure 16 [55] illustre les meilleurs rendements annuels des cellules solaires atteints depuis 1976 pour diverses technologies. N. I. Goktas et al. [55] ont ajouté sur cette figure des rendements records des cellules solaires à base de nanofil, pour la période de 2009 à 2015.

Les différents résultats de performance des cellules solaires à base de nanofils peuvent être trouvés dans les tableaux d'efficacité des références [56], [61]. À titre d'exemple, l'efficacité record pour une cellule solaire à base de réseau de nanofils de GaAsP sur un substrat de Si est de 3,3% sous 1 éclairage solaire [61], [62].

### **3.4.2. Les nanofils pour le stockage de l'énergie**

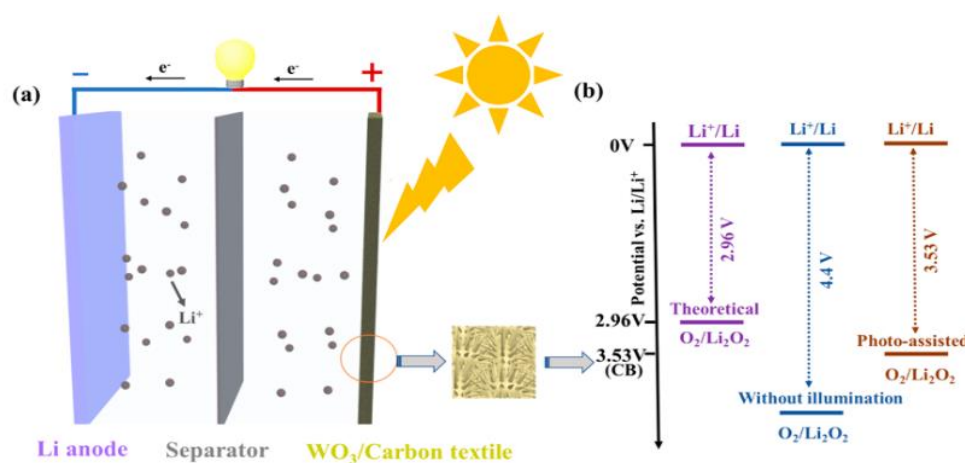
Les électrodes à base de nanofils ont été largement explorées pour développer des dispositifs de stockage d'énergie (par exemple, des supercondensateurs, des batteries lithium-air...) pour atteindre à la fois une densité d'énergie et une densité de puissance élevées. Les nanofils jouent un rôle important dans le développement de systèmes de stockage d'énergie électrochimique car ils offrent un transfert d'électrons et une diffusion ionique efficaces en incorporant d'autres nanomatériaux actifs [63], [64]. Les performances des dispositifs de stockage d'énergie devraient répondre aux demandes du marché en termes de performances de débit plus élevées, de temps de charge plus courts, et de durées de vie plus longues.

- **Les Batteries au lithium-air à base de nanofils**

Parmi plusieurs techniques de stockage d'énergie électrochimique, les batteries au lithium (Li)-ion sont les dispositifs les plus largement explorés pour alimenter les téléphones mobiles, les ordinateurs personnels, les véhicules électriques et autres. Cependant, une faible densité d'énergie de  $160 \text{ Wh.kg}^{-1}$  par rapport à l'essence ( $13\,000 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ) entraîne un besoin d'alternative pour atteindre des densités d'énergie plus élevées [65]. En 2012, les batteries Li-air sont apparues comme une alternative viable et efficace [66]. En effet, elles présentent une densité d'énergie théorique relativement élevée jusqu'à  $11680 \text{ Wh.kg}^{-1}$  [67], [68]. Cependant, les batteries Li-air présentent de faibles capacités de décharge, un cycle de vie court et des capacités de faible puissance [69]. En 2020, des efforts de recherche importants ont été consacrés au développement d'électrodes à air stables, d'électrolytes appropriés et de catalyseurs efficaces [70], [71]. Généralement, les batteries Li-air nécessitent une tension de recharge élevée (entre 4 et 4,5 V) pour la décomposition des produits de décharge typiques ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) en raison d'une insolubilité défavorable et d'une mauvaise conductivité électrique [72]. Cette procédure réduit l'efficacité de la charge/décharge et raccourcit les cycles de vie en raison de la décomposition des

électrolytes organiques. La stabilité des anodes, cathodes et électrolytes au lithium est la préoccupation la plus immédiate affectant la capacité de recharge.

Les électrodes à base de nanofils semi-conducteurs offrent des voies de transport continues pour les électrons et l'oxygène tout en améliorant les propriétés catalytiques des batteries Li-air. En effet, comme le montre la **Figure 17 (a)** [73], sous un éclairage en lumière visible, les nanofils de  $\text{WO}_3$  peuvent générer des trous et des électrons. Les électrons photoexcités des nanofils de  $\text{WO}_3$  se déplacent vers l'anode, ce qui peut réduire  $\text{Li}^+$  en Li. Pendant ce temps, la tension photovoltaïque générée est utilisée pour abaisser la tension de charge requise. De plus, les trous photoexcités peuvent favoriser la décomposition du produit de décharge  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . La **Figure 17 (b)** [73] montre que la tension de charge photo-assistée théorique de la batterie Li- $\text{O}_2$ , avec les nanofils de  $\text{WO}_3$  comme photo-catalyseur, peut être réduite à 3,53 V.



**Figure 17 :** (a) Diagramme schématique de la structure de la batterie Li- $\text{O}_2$  photo-assistée. (b) Potentiel de charge conventionnel, potentiel de charge théorique et potentiel de charge photo-assistée.

Les photo-électrodes semi-conductrices favorisent la décomposition du  $\text{Li}_2\text{O}_2$  à un potentiel plus faible, assurant une performance à haut débit des batteries Li-air [6]. En 2019, des chercheurs ont fabriqué un système de batterie Li-air photo-assistée à base de nanofils de  $\text{WO}_3$  avec un faible potentiel de charge de 3,53 V après 100 cycles (**Figure 17**) [73]. Un réseau de nanofils de  $\text{WO}_3$  sur des textiles de carbone a servi à la fois de photo-catalyseur et de cathode à air. Parallèlement à un transport d'électrons efficace, la présence de grands espaces ouverts entre les nanofils voisins a facilité leur contact avec l'électrolyte

et l'O<sub>2</sub>, conduisant à un dépôt de Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plus important. Zhang et al. [65] ont fabriqué des électrodes à base de nanofils composites V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NiO, pour les batteries lithium-air, qui offrent une stabilité de cyclage supérieure à 200 fois et un rendement énergétique relativement élevé de 68%.

### **3.4.3. Les photodétecteurs à base de nanofils**

Récemment, les nanofils semi-conducteurs sont à l'étude en tant que matériau électro-actif prometteur pour les photodétecteurs à large spectre en raison de leur bonne absorption de la lumière, leur photo-génération supplémentaire ainsi que leur piégeage des porteurs de charge. Pour une absorption efficace de la lumière, les propriétés optiques des nanofils, qui dépendent de la fonction diélectrique du matériau massif sont d'une grande importance. Cependant, la faible dimensionnalité et la géométrie des nanofils peuvent donner lieu à des effets supplémentaires tels que la diffusion de la lumière, la biréfringence optique et la canalisation de la lumière [74], [75]. De plus, la géométrie et la taille du nanofil peuvent affecter la distribution des porteurs via la variation du potentiel de surface et de la stabilité de l'énergie de Fermi, qui font finalement varier les courants d'obscurité dans les nanofils [76]. Les nanofils individuels [77] et les réseaux de nanofils [78] (que ce soit alignés le long d'une direction préférentielle ou distribués de manière aléatoire) ont été explorés dans le domaine des photodétecteurs. Le silicium est le matériau le plus couramment utilisé pour la détection de la lumière visible en raison de ses propriétés bien étudiées et de sa facilité de fabrication [79]. Das et al. [80] ont rapporté un seul photodétecteur métal-semiconducteur-métal à base de nanofils de Si (avec un diamètre d'environ 80 à 100 nm). Ce photodétecteur à base de nanofil individuel offrait une haute responsivité de  $\sim 10^4$  A. W<sup>-1</sup> à polarisation nulle avec un pic dans la région proche de l'infrarouge. Le photodétecteur offre une performance dépendante du diamètre du nanofil : une responsivité croissante avec un diamètre réduit.

Tous ces progrès contribuent à la conception de photodétecteurs à base de nanofils individuels très sensibles en contrôlant différents paramètres du nanofil tels que la densité d'états, la bande interdite, et l'ingénierie des électrodes. Plus d'exemples sur les applications des nanomatériaux dans le domaine des photodétecteurs peuvent être trouvés dans les références [6], [81].



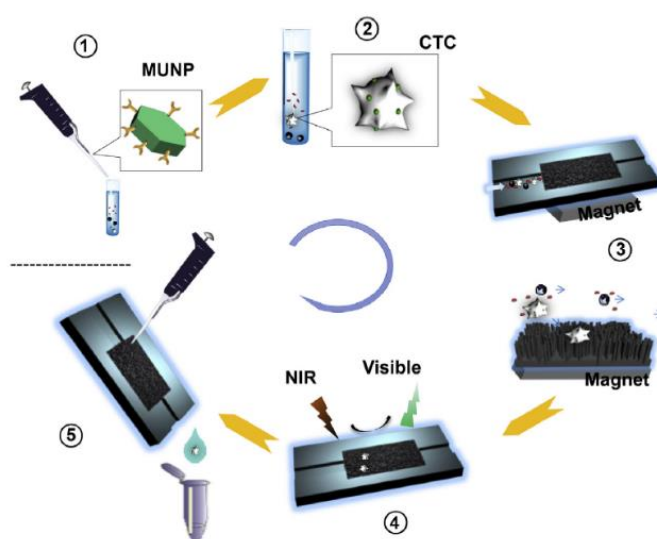
### **3.4.4. Le rôle des nanofils dans le secteur médical**

- ***Les nanofils pour la détection du cancer***

La détection précoce du cancer est souvent difficile, car les cellules tumorales peuvent passer des semaines à des mois à se répliquer et à échapper aux points de contrôle immunitaires avant de devenir détectables par des moyens conventionnels [82]. De plus, le profil moléculaire peut être une solution pour déterminer la gravité potentielle du cancer. Malgré cela, les biopsies de la tumeur à ce stade sont pratiquement impossibles en raison de sa taille infime. Les cellules cancéreuses sont connues pour émettre une proportion statistiquement distincte de composés organiques volatils (COV), et la détection et la quantification de ces divers COV ont été utilisées pour diagnostiquer les cancers gastriques, pulmonaires et hépatiques [83], [84]. Traditionnellement, la détection des COV chez les patients est effectuée en utilisant la spectrométrie de masse par chromatographie en phase gazeuse (GS-MS) ou un nez électronique. Les nez électroniques sont des capteurs à base de nanotubes de carbone ou de nanoparticules métalliques utilisés pour identifier des mélanges complexes de composés organiques [84]. Shehada et al. [85] ont démontré que les transistors à effet de champ (FET) à base de nanofils de Si dopés de type p, synthétisés par « bottom-up », étaient capables de distinguer les échantillons d'haleine expirée de patients provenant de cancers gastriques par rapport à des volontaires sains. Ce résultat est particulièrement impressionnant en raison de sa capacité à différencier entre la maladie et les facteurs de confusion tels que d'autres COV naturels et le fait de ne pas être affecté par les conditions du patient (fumer des cigarettes ou être infecté par H.pylori) [85]. Actuellement, il n'y a pas de COV universel émis par les plus de 200 types différents de tumeurs malignes définies par le cancer. Au contraire, la composition des COV varie selon les types de cancer et des recherches supplémentaires sont nécessaires pour quantifier et documenter ces différences [84]. Le diagnostic du cancer via les COV en est encore à ses débuts en tant qu'outil de dépistage du cancer avec des lignes directrices pour la conduite d'études sur les biomarqueurs du cancer à l'aide de l'haleine expirée. Cependant, l'utilisation de détecteurs basés sur des nanofils de Si peut permettre une détection multiplexée précise de ces analytes sans l'utilisation d'équipements coûteux tels que GC-MS ou nez électroniques, ce qui pourrait accélérer le développement de ce domaine.

Les nanofils de Si ont été utilisés pour la première fois pour détecter les antigènes du cancer en 2001, ce qui était par coïncidence la première introduction de nanofils de Si-FET en tant que biocapteurs [86]. Dans une étude de suivi, des nanofils de Si dopés p ont été fonctionnalisés avec des anticorps antiPSA (prostate antigène spécifique) et utilisés pour effectuer une détection en temps réel de la PSA avec une limites de détection (LOD) de 0,01 pg/mL [87].

Des progrès significatifs ont été accomplis en utilisant les nanofils de Si pour le développement de méthodes sensibles et pratiques pour la détection, l'enrichissement et l'analyse des cellules tumorales circulantes (CTC). Ces progrès servent d'indicateur diagnostique important pour la progression métastatique du cancer. En effet, C. Wang et al. [88] ont développé une nouvelle approche caractéristique de la capture et de la détection simultanées de CTC en intégrant un réseau de nanofils de silicium microfluidique avec des nanoparticules magnétiques à conversion ascendante (MUNP). Le principe de fonctionnement de cette approche est présenté sur la **Figure 18** [88].

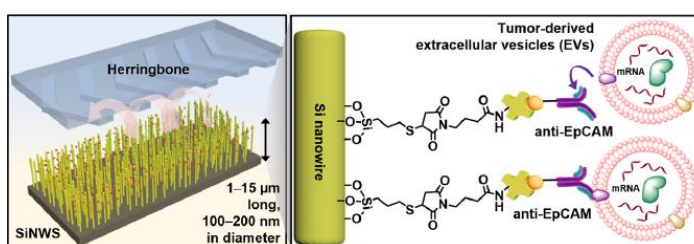


**Figure 18** : Schéma de conception d'une plateforme intégrée pour une capture efficace et une détection sensible des CTC dans les échantillons de sang. (1) : les MUNP conjugués aux anticorps sont incubés avec des échantillons de sang. (2) : les MUNP reconnaissent spécifiquement les CTC dans le sang. (3) : l'écoulement de la solution d'échantillon à travers un dispositif microfluidique contenant des réseaux nanofils de Si. Un aimant est placé en dessous. (4) : les cellules capturées peuvent être analysées par des signaux UCL via un système d'imagerie Maestro *in vivo* modifié. (5) : une simple étape de lavage du substrat en l'absence de l'aimant permet de recycler les cellules capturées à partir de la micropuce pour une analyse plus approfondie.

Ces MUNP ont été conjugués avec un anticorps anti-EpCAM (epithelial cell adhesion molecule), ce qui les rendre capables de reconnaître spécifiquement les cellules tumorales dans les échantillons de sang et de les capturer sous un champ magnétique externe. L'efficacité de capture des cellules tumorales circulantes a été encore améliorée par l'intégration de réseau de nanofils de Si [88]. Cette approche permet une détection très

sensible de petits nombres de cellules tumorales, qui pourraient ensuite être collectées pour une analyse plus approfondie. Aussi, les auteurs de l'article ont démontré que cette approche peut être appliquée pour détecter les cellules tumorales circulantes dans des échantillons cliniques de sang de patients atteints de cancer du poumon. Ils ont obtenu des résultats cohérents en analysant les signaux de luminescence à conversion ascendante (UCL pour upconversion luminescence en anglais) et les résultats cliniques métastases du cancer du poumon. Par conséquent, cette technique basée sur les nanofils de Si représente une plate-forme prometteuse dans la capture et la détection de CTC avec une utilisation clinique potentielle dans le diagnostic du cancer.

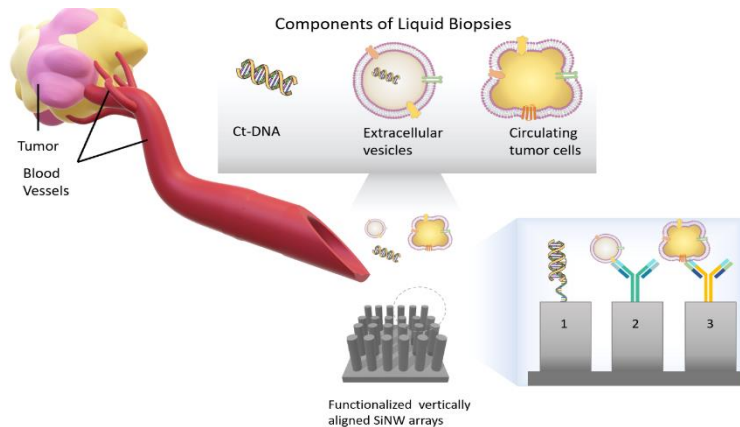
De plus, les nanofils de Si ont montré une efficacité dans la détection des vésicules extracellulaires (VE) d'origine tumorale. En effet, Jiantong Dong et al. [89] ont développé un dispositif à base de nanofils de Si capable de capturer l'immuno-affinité



**Figure 19** : Matrices de nanofils de silicium (Si) greffés par molécule d'adhésion cellulaire anti-épithéliale dense (anti-EpCAM) pour obtenir une capture d'immuno-affinité hautement efficace et reproductible des VE d'origine tumorale.

hautement efficace et reproductible des VE d'origine tumorale à partir d'échantillons de plasma sanguin (Figure 19 [89]). Les réseaux de nanofils de silicium greffés anti-EpCAM ont été conçus pour imiter les structures distinctives des microvillosités intestinales, augmentant considérablement la surface et améliorant la capture des VE. L'ARN (acide ribonucléique) dans les VE capturées peut être récupéré pour des analyses moléculaires en aval par transcription inverse Droplet Digital PCR.

En plus des progrès significatifs qui ont été accomplis pour la capture et l'enrichissement des cellules tumorales circulantes et des vésicules extracellulaires, les nanofils de Si alignés verticalement peuvent être utilisés pour enrichir les entités de biopsie liquide, comme le montre la Figure 20 [90]. Enfin, les biocapteurs à base de nanofils de Si représentent une opportunité pour la surveillance et le traitement du cancer. Ces progrès peuvent fournir aux cliniciens plus d'informations dans un laps de temps plus court sur l'état des patients atteints de cancer, ce qui peut mieux éclairer les lignes directrices de traitement du cancer.



**Figure 20 :** Diagramme illustrant comment les composants des biopsies liquides peuvent être détectés ou enrichis grâce à un réseau de nanofils de Si alignés verticalement : (1) nanofil de Si fonctionnalisé pour détecter la tumeur circulante, (2) nanofil de Si fonctionnalisé anti EpCAM pour détecter l'ADN de la tumeur, et (3) nanofil de Si fonctionnalisé anti-EpCAM pour capturer les CTC. Les nanofils de Si peuvent également être fonctionnalisés avec un anticorps anti-CD45 pour éliminer les leucocytes des échantillons.

#### 4. Motivations et objectifs du projet de thèse

Aujourd'hui, les nanomatériaux et nanostructures sont devenus un domaine de recherche passionnant et en pleine expansion dans les secteurs stratégiques tel que l'énergie, l'électronique, la médecine...etc. Une grande partie de cette excitation est née de la découverte de nouveaux phénomènes physiques et de la multifonctionnalité accrue due aux effets de taille. Les nanofils sont l'une des nanostructures les plus prometteuses qui offrent un potentiel multifonctionnel couvrant un large éventail de développements nanotechnologiques. Ils adoptent des organisations structurales très différentes des matériaux massifs conduisant à des propriétés inattendues et des applications étonnantes. En particulier, de nouvelles hétérostructures polytypes, sont devenues possibles pendant la croissance des nanofils. Un contrôle précis de la croissance des hétérostructures dans les directions axiale et radiale déterminera les propriétés optiques et électriques de ces nanofils pour des applications spécifiques. De plus, le contrôle de la structure cristalline dans les nanofils offre de nouvelles possibilités dans l'ingénierie de la bande interdite. Les mécanismes de déformation peuvent provoquer des réorganisations structurales sans précédent dans les atomes, induisant la création de nouvelles hétérostructures et ainsi de nouveaux matériaux fonctionnels. De plus, ces hétérostructures sont importantes pour la réduction du transport thermique dans les nanofils. En effet, elles peuvent se comporter comme des barrières thermiques empêchant ainsi le transport de chaleur. Par conséquent, l'optimisation du transport électronique et le freinage du transport thermique, laisse espérer un rendement thermoélectrique plus élevé.

Notre contribution dans le projet HEXSIGE à travers ces travaux de thèse consiste en l'étude expérimentale des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique des nanofils hétérostructurés 3C/2H afin de contribuer à une meilleure compréhension de ces nanostructures originales. Dans un premier temps, l'étude du transport thermique dans les nanofils 3C/2H a été effectuée par la technique  $3\omega$ -SThM déjà existante au sein de l'équipe. Ensuite, nous nous sommes principalement investis dans le développement d'un prototype d'imagerie unique pour l'étude du transport électrique et thermoélectrique dans ces nanofils. Ce prototype permet l'évaluation simultanée des paramètres thermique, électrique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique. Il permettra ainsi à terme une imagerie en temps réel du ZT des nanofils.

Les études bibliographiques présentées précédemment, nous laisse espérer une réduction significative de la conductivité thermique des nanofils hétérostructurés 3C/2H sans altérer significativement leurs propriétés électroniques. De plus, elles ont révélé plusieurs interrogations sur les propriétés du transport dans ces nanofils transformés : est-ce que les allotropes 2H présents dans ces nanofils peuvent contribuer à freiner plus leur transport thermique ? Faut-il avoir des domaines 2H plutôt nombreux ou larges pour réduire la conductivité thermique dans les nanofils ? Le type de dopage (P ou N) peut-il avoir des conséquences sur les propriétés thermiques ? Qu'en est-il du transport électrique et thermoélectrique ? Quels sont les outils expérimentaux qui permettent ce type de mesures sur des nanofils dont le diamètre est de l'ordre de 100 nm ?

Par conséquent, pour répondre à ces interrogations, nos objectifs consistent en :

- L'exploration du transport de chaleur dans des nanofils de Si et Ge hétérostructurés
  - Mesures expérimentales de conductivité thermique par  $3\omega$ -SThM
    - Influence du diamètre des nanofils sur la conductivité thermique
  - L'investigation de près des structures 3C/2H présentes dans les nanofils
    - Influence de la température de recuit sur le transport thermique
    - Compréhension du rôle des interfaces 3C/2H et de la taille des domaines 2H sur la conductivité thermique
    - Effet de dopage sur la conductivité thermique
- L'imagerie des propriétés électrique et thermoélectrique des nanofils 3C/2H

- Développement, test et validation d'un prototype expérimental unique d'imagerie thermique, électrique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique
- Application de ce nouveau montage sur des nanofils de Si et Ge hétérostructurés

Nos ambitions sont aussi :

- Imagerie en temps réel du facteur de mérite ZT à l'échelle nanométrique
- Métrologie du transport électrique et thermoélectrique dans les nanofils de Si et Ge transformés 3C/2H

## **5. Conclusion**

Ce chapitre présente le projet « HEXSIGÉ » ainsi que les challenges des différents partenaires. Il présente aussi un résumé de l'état de l'art concernant l'influence de la taille sur le transport thermique, électrique et thermoélectrique dans les nanofils semi-conducteurs. Enfin, quelques exemples du champ d'applications des nanofils ont été également cités. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse, où nous allons détailler d'abord, dans le chapitre 2, la technique  $3\omega$ -SThM utilisée pour l'étude du transport thermique dans les nanofils 3C/2H et les différents résultats obtenus. Ensuite, dans le chapitre 3, le nouveau prototype d'imagerie thermique, électrique et thermoélectrique sera présenté et testé non seulement sur des échantillons tests mais aussi sur les nanofils de Si et Ge 3C/2H.



## Chapitre 2

# Étude expérimentale du transport thermique dans des nanofils de Si et Ge hétérostructurés 3C/2H

### *Introduction*

Dans ce chapitre, la caractérisation thermique de nanofils hétérostructurés 3C/2H a été réalisée grâce à la technique  $3\omega$ -SThM (Microscopie Thermique à Balayage). Les nanofils étudiés sont composés de phases cristallines hexagonales 2H et cubiques 3C successives le long de l'axe  $\langle 111 \rangle$ , et sont intégrés dans une matrice de silice. Ce chapitre comporte deux grands axes, présentés en deux parties A et B.

Dans la partie A, nous rappelons d'abord le principe de fonctionnement de la technique de caractérisation thermique par  $3\omega$ -SThM, ensuite les différentes étapes de calibration nécessaires pour la réalisation de cette étude, et enfin la démarche de modélisation de la sonde thermorésistive utilisée.

La partie B sera consacrée aux résultats de mesure de la conductivité thermique obtenus sur des nanofils de Ge et aussi de Si hétérostructurés. Dans cette partie, nous montrerons d'abord que le transport thermique dans de tels nanofils hétérostructurés dépend fortement de leur diamètre. Ensuite, nous montrerons que la température de transformation de phase, qui influence la taille et le nombre de domaines 2H, peut constituer un paramètre efficace pour moduler la conductivité thermique. Enfin, l'influence du dopage de ces nanofils sur la conductivité thermique sera aussi discutée.

Cette étude est la première preuve expérimentale de la réduction de la conductivité thermique dans de tels types de nanofils, et elle a fait l'objet de l'article [91] publié en 2019.





## **PARTIE A**

### **Technique d'imagerie thermique de nanofils par $3\omega$ -SThM**



## 1. Le microscope à force atomique

En 1981, Binnig et Rohrer ont fait une découverte révolutionnaire par l'invention du microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscopy en anglais) [92]. Cela a permis d'élargir les possibilités qu'offraient jusqu'alors les techniques de microscopies optiques limitées en terme de résolution spatiale à la moitié de la longueur d'onde, soit 200 nm au mieux pour une source ultraviolette [93]. Le STM est le premier instrument qui permet de caractériser en trois dimensions une surface avec une résolution atomique. Par contre, cette technique qui est basée sur la physique de l'effet tunnel, n'est capable de caractériser que des échantillons électriquement conducteurs. Ce problème de limitation a conduit au développement du microscope à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscope en anglais) par Binnig et ses collègues cinq ans plus tard en 1986 [94].

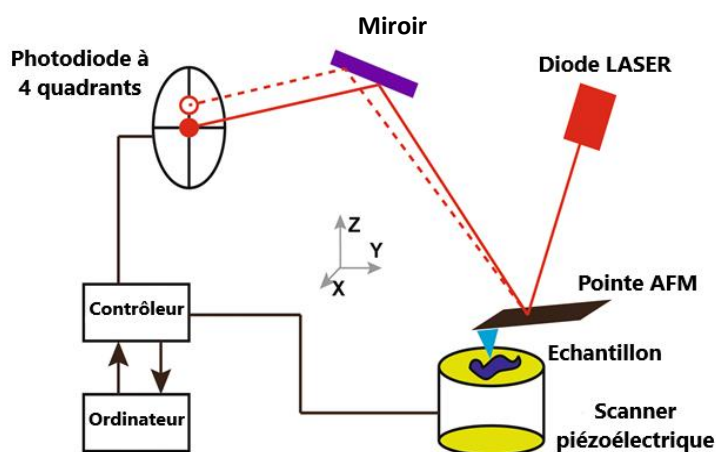


Figure 21 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.

L'AFM est un outil essentiel dans plusieurs domaines comme en chimie, en science des matériaux, en biologie, etc... Cela est dû à sa haute résolution, à sa polyvalence et à sa flexibilité. Le microscope à force atomique présente plusieurs avantages par rapport à d'autres techniques microscopiques de caractérisation de surface. En effet, des informations quantifiables et précises sur la hauteur de surface, avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre, peuvent être obtenues en utilisant le microscope à force atomique, contrairement aux autres techniques qui ne peuvent pas fournir de topographies tridimensionnelles. De plus, l'AFM permet de réaliser de l'imagerie sous

atmosphère, dans l'eau ou même sous vide sur une large gamme de température. Enfin, les préparations des échantillons sont considérablement plus faciles par rapport aux microscopies électroniques à transmission (MET) ou balayage (MEB).

Le principe de fonctionnement de l'AFM, présenté sur la **Figure 21** [95], repose sur la détection des forces mises en jeu lors de l'approche et du balayage d'une pointe, dont l'extrémité est de dimension atomique, au-dessus de l'échantillon à imager. Par conséquent, la pointe est l'élément de base de l'AFM.

La microscopie à force atomique se décline sous trois principaux modes qui sont :

- *Le mode contact*

Il est le mode le plus simple pour faire fonctionner un AFM. Il est aussi le mode le plus populaire et fréquemment utilisé dans de nombreux microscopes à force atomique. Dans ce mode, la sonde est constamment en contact avec la surface de l'échantillon. Généralement, toute variation de la topographie de l'échantillon est détectée à l'aide d'une photodiode à quatre quadrants qui détecte la déviation du levier de la sonde au travers de la variation des forces d'interaction entre l'extrémité de la pointe et l'échantillon. Des forces de frottement sont générées lorsque la pointe balaye la surface de l'échantillon en raison de la force appliquée dans la direction verticale. Parmi les inconvénients de ce mode, on trouve l'endommagement possible de certains échantillons fragiles ainsi que l'usure rapide de certains revêtements de pointes causées par les forces de frottement.

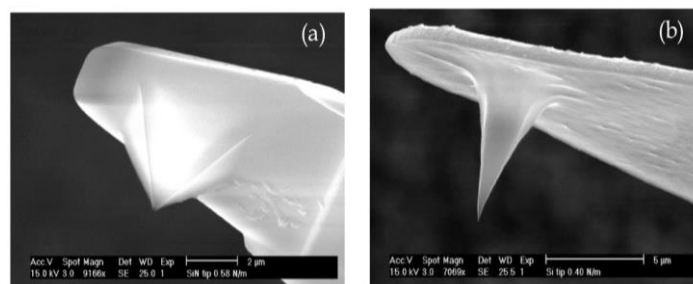
- *Le mode contact intermittent ou mode tapping*

Lorsque l'AFM fonctionne en mode tapping, le levier oscille à sa fréquence de résonance près de la surface de l'échantillon. En utilisant une électronique de rétroaction, la distance entre l'échantillon et le levier de la sonde est contrôlée en maintenant constante l'amplitude ou la phase du levier oscillant. Puisque les forces latérales pointe-échantillon sont évitées par cette technique, la résolution est généralement plus élevée par rapport au mode contact classique où la pointe et l'échantillon sont en contact mécanique direct. De plus, cela évite l'usure rapide des pointes et permet une plus grande diversité d'échantillons mesurables.

- *Le mode non contact*

Dans ce mode, le levier oscille au-dessus de la surface de l'échantillon à une vitesse de balayage prédéfinie sans que la pointe touche la surface. Pendant le balayage, la pointe et la surface de l'échantillon doivent être maintenues à une distance constante pendant toute la période de balayage. Ceci est rendu possible par le suivi des changements de phase, d'amplitude ou de fréquence du levier induits par les forces d'attraction de l'ordre de pN. Cette force d'interaction est utilisée dans la boucle de rétroaction. Les faibles forces d'interaction offrent la possibilité de caractériser des échantillons mous sans les endommager. En outre, à moins que la pointe ne s'écrase sur la surface de l'échantillon, la sonde reste intacte pendant toute l'opération de balayage, augmentant ainsi la durée de vie opérationnelle de la sonde.

Dans ce manuscrit, tous les travaux de caractérisation avec l'AFM ont été réalisés en mode contact. Ce mode consiste à utiliser les forces répulsives ; en effet, la pointe appuie sur la surface de l'échantillon, et elle est repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue donc sur la mesure de la déviation. Pour mesurer cette dernière, il existe plusieurs méthodes. La plus utilisée est la mesure via réflexion d'un laser. En effet, la pointe est montée sur un levier réfléchissant. Un faisceau laser se réfléchit sur un miroir situé sur le levier au-dessus de la pointe. Si le faisceau laser dévie, c'est que le levier s'est infléchi (dans un sens ou dans l'autre). La mesure de la déviation du levier passe donc par celle de la position du faisceau laser réfléchi, grâce à une photodiode à quatre quadrants. Un contrôleur permet donc de contrôler cette déflexion via le scanner piézoélectrique contrôlant l'axe z. La force de contact entre la pointe et l'échantillon est ainsi maintenue constante lors du balayage.



*Figure 22* : Images MEB de sondes AFM. (a) est une sonde pyramidale en Nitrure de Silicium et (b) est une sonde conique en Silicium.

La sonde utilisée est couramment réalisée en Nitrure de Silicium ou en Silice, présentant des allures tantôt pyramidales, tantôt coniques (voir [Figure 22](#) extraite de [96]) et l'échantillon peut être conducteur ou isolant.

## 2. Principe de fonctionnement du SThM

Aujourd'hui, le microscope thermique à balayage (SThM pour **Scanning Thermal Microscopy** en anglais), est principalement utilisé en configuration AFM ce qui permet, contrairement à un AFM classique et à d'autres configurations, d'avoir simultanément des images topographiques et thermiques de la surface de l'échantillon avec une résolution spatiale submicronique. Les sondes SThM les plus utilisées en configuration AFM sont les sondes thermo-résistives et les sondes thermocouples. Plusieurs types de sondes thermo-résistives ont été mis en œuvre, en particulier les sondes métalliques, et les sondes dopées en silicium.

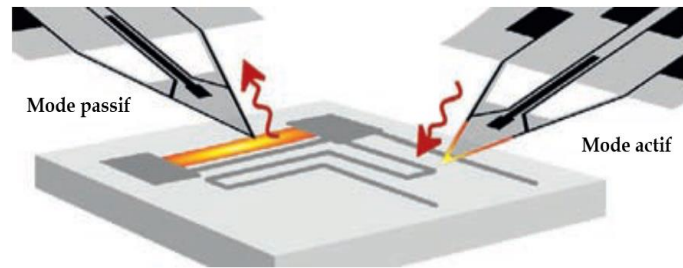
Toutes les sondes SThM, quels que soient leurs types, peuvent être utilisées en mode passif et/ou actif :

- a. Le mode passif (P-SThM) (dit « pointe froide ») : c'est un mode qui permet d'avoir une imagerie en contraste de température.

Dans ce mode, l'échantillon est chauffé localement et la sonde joue le rôle d'un thermomètre. Donc le flux de chaleur étudié passe de l'échantillon vers la sonde.

- b. Le mode actif (A-SThM) (dit « pointe chaude ») : c'est un mode qui permet d'avoir une imagerie de contraste de conductance thermique.

Dans ce mode, la sonde est chauffée par effet Joule et la mesure simultanée de sa température nous permet d'évaluer le flux de chaleur qui passe, par contact, de la sonde vers l'échantillon. Par conséquent, la sonde joue non seulement le rôle de source de chaleur, mais aussi le rôle de capteur. Ce flux de chaleur dépend, entre autres, de la conductance thermique de l'échantillon, d'où l'appellation d'imagerie en contraste de conductance thermique. La différence entre ces deux modes est schématisée sur la [Figure 23](#) [97].



**Figure 23 :** Représentation schématique d'une différenciation simple entre les modes de fonctionnement S $ThM$ .

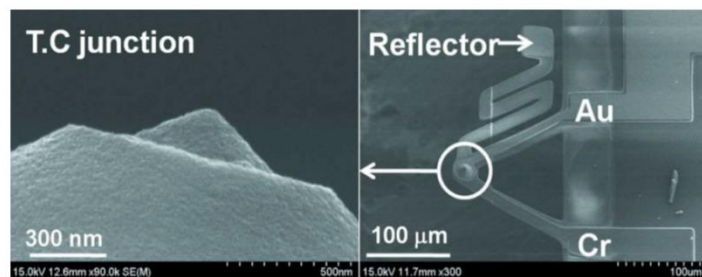
Outre le choix entre le mode passif et le mode actif, les utilisateurs du S $ThM$  peuvent choisir le mode d'alimentation du circuit de mesure. La sonde S $ThM$  peut être alimentée en courant continu [98] ou alternatif [99]. En effet, dans la plupart des systèmes S $ThM$  commerciaux, une simple tension continue est utilisée pour permettre des mesures de résistance de sonde. Cela permet un fonctionnement de base en modes passif et actif. Cependant, d'autres modes de fonctionnement utilisent une tension alternative. Cette dernière est requise pour le fonctionnement du «  $3\omega$ -S $ThM$  », quel que soit en mode actif ou passif. Elle permet d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont tous été effectués dans le mode actif et en régime alternatif.

### 2.1. Les sondes S $ThM$ à thermocouple

Historiquement, le fonctionnement des premières sondes S $ThM$  était basé sur l'effet thermoélectrique [100]. L'élément principal de ces sondes était un thermocouple à couche mince placé aussi près que possible de la pointe de mesure. En utilisant un tel capteur, l'information sur la température de pointe est obtenue en enregistrant la tension de l'effet Seebeck au niveau de la jonction.

Dans les solutions les plus récentes, les sondes S $ThM$  à thermocouple sont fabriquées selon des processus de traitement micro-électronique avancés. Ces sondes offrent une résolution spatiale comparable aux sondes



**Figure 24 :** Image MEB d'une sonde S $ThM$  à thermocouple en oxyde de silicium : une jonction Au-Cr à l'extrémité de la pointe (à gauche) et une vue de dessus (à droite).



AFM standards (inférieure à 50 nm) et une résolution relativement bonne de la mesure de la température ( $\sim 15$  mK). Cependant, bien que ce type de sondes permette l'obtention simultanée d'images topographique et thermique avec une bonne résolution spatiale, elles sont difficiles à fabriquer. La **Figure 24** [101] présente un exemple de sonde S $T$ hM à thermocouple.

## 2.2. Les sondes S $T$ hM thermo-résistives

### 2.2.1. Principe de fonctionnement

Comme l'indique son nom, la résistance électrique de la sonde thermo-résistive varie en fonction de la température et s'écrit sous la forme suivante :

$$R_s(T) = R_0(1 + \alpha \Delta T) \quad (2.1)$$

où  $R_s(T)$ ,  $R_0$ ,  $\alpha$  et  $\Delta T$  sont la résistance électrique de la sonde à la température  $T$  (en  $\Omega$ ), la résistance de la sonde à température ambiante (en  $\Omega$ ), le coefficient de température de la sonde (en  $K^{-1}$ ), et la variation de température par rapport à l'ambiante (en K), respectivement.

Dans le mode actif, nous avons travaillé en configuration dite  $3\omega$ . En effet, un courant alternatif de pulsation  $\omega$  traverse la sonde qui s'échauffe par effet Joule. La puissance dissipée sous forme de chaleur s'écrit :

$$P_{\text{Joule}} = R_s(T) \times \frac{I_0^2}{2} [1 + \cos(2\omega t)] \quad (2.2)$$

où  $I_0$  est l'amplitude du courant exciteur (en A).

L'élévation de température de la sonde  $\Delta T$  par effet Joule, par rapport à l'ambiante, possède une composante statique  $T_{DC}$  et une composante  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  à  $2\omega$  :

$$\Delta T = T_{DC} + \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega} \cos(2\omega t + \phi_{Th}) \quad (2.3)$$

où  $\phi_{Th}$  est le déphasage du signal thermique par rapport à l'excitation électrique (en rad).

Par conséquent, la tension  $V_{\text{sonde}}(\omega)$  aux bornes de la sonde s'écrit :

$$V_{\text{sonde}}(\omega) = R_s(T) \times I(\omega)$$

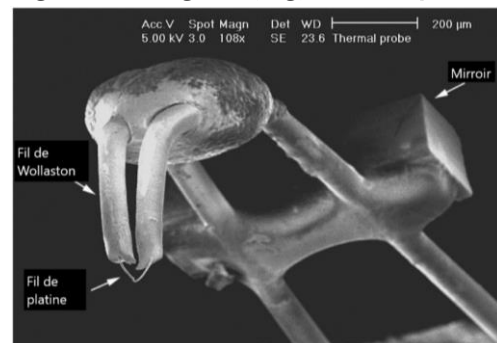
$$V_{\text{sonde}}(\omega) = R_0 [1 + \alpha(T_{\text{DC}} + \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega} \cos(2\omega t + \phi_{\text{Th}}))] \times I_0 \cos(\omega t) \quad (2.4)$$

$$V_{\text{sonde}}(\omega) = R_0(1 + \alpha T_{\text{DC}}) I_0 \cos(\omega t) + \frac{R_0 I_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2} \cos(\omega t + \phi_{\text{Th}}) + \frac{R_0 I_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2} \cos(3\omega t + \phi_{\text{Th}}) \quad (2.5)$$

Un système d'acquisition du signal thermique du S $T$ hM nous permet de mesurer la tension  $V_{3\omega}$  du signal à l'harmonique 3 afin d'évaluer les variations de température de la sonde à  $2\omega$ . Ces variations de température dépendent entre autres des propriétés thermiques de l'échantillon avec lesquelles la sonde est en contact. En effet, plus l'échantillon est conducteur thermique, plus le flux de chaleur transmis de la sonde vers l'échantillon sera important, et donc plus la variation de température de la sonde va diminuer. Par conséquent, pendant le balayage de la sonde sur la surface de l'échantillon, le relevé simultané de sa tension à  $3\omega$ , permet d'effectuer une image en contraste de conductance thermique, d'où le nom de la technique «  $3\omega$ -S $T$ hM ». Notons que la pointe et l'échantillon ne sont pas nécessairement à la même température, car une forte chute de température peut se produire au niveau de la jonction pointe-échantillon en raison de la résistance de contact thermique entre la pointe et l'échantillon [102]. Cette partie sera détaillée dans la suite de ce chapitre.

### 2.2.2. Les sondes S $T$ hM de type Wollaston

La sonde de type Wollaston est la toute première sonde thermo-résistive utilisée en configuration S $T$ hM. La **Figure 25** [103] présente une image MEB d'une pointe S $T$ hM de type Wollaston. Ce type de sonde en forme de « V » est constitué d'un cœur de platine rhodié (Pt/Rh) de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre recouvert d'une gaine d'Argent (Ag) de 250  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le fil de platine rhodié a volontairement été dénudé à l'extrémité de la pointe sur une longueur de 200  $\mu\text{m}$ . La partie apparente du fil de Pt/Rh joue alors le rôle de capteur thermorésistif. Le fil de Wollaston remplace le levier couramment utilisé en microscopie, par exemple pour l'AFM. Il est donc nécessaire d'ajouter un miroir permettant de réfléchir le faisceau laser de contrôle.



**Figure 25** : Image MEB d'une sonde S $T$ hM de type Wollaston.

La constante de raideur du levier de la sonde est d'environ  $5 \text{ N.m}^{-1}$ , son coefficient de température  $\alpha$  vaut  $\sim 1,66 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  et sa constante de temps selon nos estimations est d'environ  $0,5 \text{ ms}$  à l'ambiante. Le **Tableau 1** [104] ci-dessous regroupe quelques propriétés de la sonde de Wollaston.

L'obtention d'une résolution spatiale latérale de  $\sim 1 \mu\text{m}$  à ce moment-là était une avancée décisive, tout en permettant le balayage sur la surface de l'échantillon non conducteur, ce qui n'était pas possible avec le STM. Cependant, ses limites étaient également apparentes : sa résolution spatiale était loin d'être nanométrique et le processus de fabrication est difficile à adapter pour la fabrication par lots, avec des variations significatives entre sondes, ce qui rend l'étape de caractérisation de la sonde nécessaire avant toute expérience de S $T$ hM [97].

Sonde	Longueur du fil thermorésistif ( $\mu\text{m}$ )	Diamètre de fil thermorésistif ( $\mu\text{m}$ )	Rayon de courbure de l'apex ( $\mu\text{m}$ )	Constante de raideur ( $\text{N.m}^{-1}$ )	Fréquence de coupure (Hz)
Sonde de type Wollaston	$\sim 200$	$\sim 5$	$\sim 10$	$\sim 5$	$\sim 300$

**Tableau 1** : Propriétés de la sonde de type Wollaston.

### 2.2.3. Les sondes S $T$ hM en Palladium

Pour améliorer les performances de la sonde thermorésistive, en particulier en termes de résolution spatiale, plusieurs méthodes ont été utilisées. L'une d'entre elles est la fabrication d'une sonde constituée d'une couche mince de Palladium servant de résistance et de pistes en or déposées sur le levier de la sonde, comme illustrée sur la **Figure 26**. Le levier a d'abord été fabriqué de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), puis remplacé par du nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). La longueur, la largeur et l'épaisseur du levier sont respectivement de  $150 \mu\text{m}$ ,  $60 \mu\text{m}$  et  $0,4 \mu\text{m}$ . Le levier possède une constante de raideur faible de l'ordre de  $0,35 \text{ N.m}^{-1}$ . Le rayon de courbure de la pointe, schématisé sur la **Figure 26**, est d'environ

50 nm. Son coefficient de température  $\alpha$  est de l'ordre de  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$  et sa constante de temps a été estimée à quelques dizaines de microsecondes.

Nous reviendrons plus en détail sur ce type de sonde dans la suite de ce chapitre.

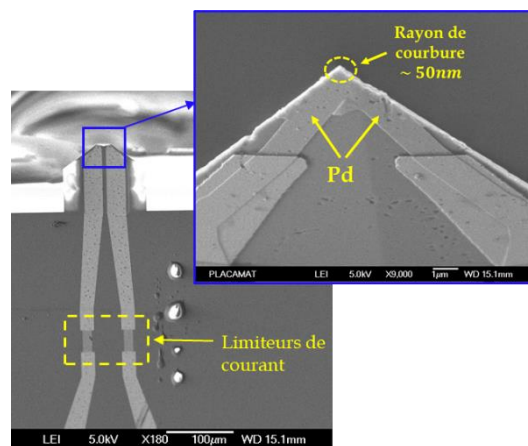


Figure 26 : Image MEB d'une sonde thermo-résistive en Pd.

#### 2.2.4. Les sondes S $T$ hM dopées en silicium

Les sondes en silicium (Si) ont été développées par IBM (pour Millipede International Business Machines Corporation en anglais) pour les dispositifs de stockage de données et la nanolithographie ultra-rapide [105], puis la conception de la sonde a été utilisée dans les configurations S $T$ hM pour mesurer la température de l'échantillon [106]. Ce type de sonde peut également être utilisé pour d'autres applications, par exemple la caractérisation de polymères [107]. Plus tard, Nelson et King ont développé des sondes en silicium similaires mais avec des pointes pyramidales [108].

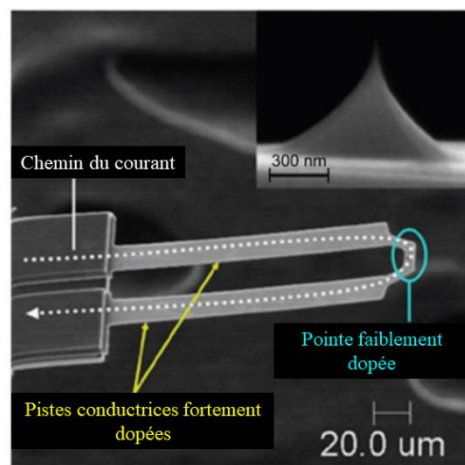


Figure 27 : Image MEB du levier et la pointe d'une sonde en Si

Comme on le voit sur la Figure 27 [108], cette sonde en forme de U est constituée d'une région semi-conductrice fortement dopée formant le levier (les deux branches micrométriques sur la figure) et d'une région de pointe faiblement dopée formant le capteur (la pointe). Une pointe conique avec un rayon de courbure d'environ 10 nm et une

hauteur micrométrique a été fabriquée au-dessus de l'élément résistif dopé inférieur. Il est à noter que la variation de la résistance électrique de cette pointe ne dépend pas linéairement de la température.

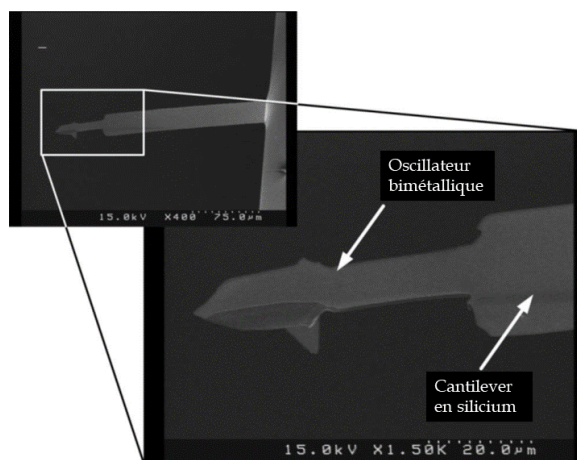
Plus de détails sur ce type de sonde ainsi que ses applications sont donnés dans la référence [109].

### 2.3. Autres types de sondes S $T$ hM

- *Les sondes bimétalliques*

L'idée d'utiliser des micro-leviers bimétalliques remonte à 1994, lorsqu'une microstructure silicium-aluminium était utilisée dans les laboratoires IBM pour mesurer la température de la solution dans laquelle une réaction chimique s'était produite [110]. En raison de la longueur (qui peut atteindre jusqu'au millimètre) et de la détection très sensible de la position du levier bimétallique, de très faibles variations de la température moyenne de ce dernier peuvent être observées.

Kim et al. [111] ont fabriqué un levier bimétallique pour une pointe AFM standard en gravant partiellement une sonde AFM commerciale grâce à un faisceau d'ions focalisé (FIB pour Focused Ion Beam en anglais). Une couche d'Al de 500 nm d'épaisseur est déposée sur la face supérieure de la sonde par évaporation par faisceau d'électrons et partiellement éliminée à l'aide d'un FIB. La **Figure 28** [111] est une image MEB de la sonde

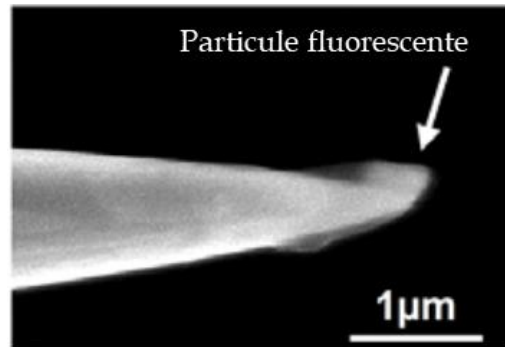


**Figure 28** : Image MEB d'une sonde fabriquée avec résonateur bimétallique

fabriquée. La longueur, la largeur et l'épaisseur du résonateur bimétallique sont respectivement de 45 et 2  $\mu\text{m}$ . Le film bimétallique est composé de couches de Si et d'Al d'épaisseur 1,5 et 0,5  $\mu\text{m}$  respectivement. Sa masse et son volume sont d'environ 200 mg et  $0,72 \times 10^{-9} \text{cm}^3$  respectivement. La longueur, la largeur et l'épaisseur du cantilever en silicium sont respectivement de 180, 28 et 3  $\mu\text{m}$ .

- **Les sondes fluorescentes**

En 2005, Aigouy et al. [112] ont proposé un nouvel outil S<sub>Th</sub>M basé sur la fluorescence en collant une petite particule fluorescente (à base d'Er) sur l'apex d'une pointe AFM classique. La température de la pointe est ensuite assimilée à la température de la particule fluorescente. Les auteurs ont montré que le rapport d'intensité lumineuse de deux pics de photoluminescence dépend de la température. Il peut donc être utilisé pour la détection de la température. Dans des travaux ultérieurs, une telle sonde a été utilisée pour cartographier la température sur des lignes métalliques avec une résolution spatiale atteignant 250 nm [113]. Ils ont également réussi à effectuer des mesures en mode passif dans un environnement liquide avec une résolution meilleure que 1  $\mu$ m [114]. La **Figure 29** présente un exemple d'une pointe avec une particule fluorescente déposée à son extrémité.



**Figure 29** : Image MEB d'un exemple de pointe avec une particule fluorescente.

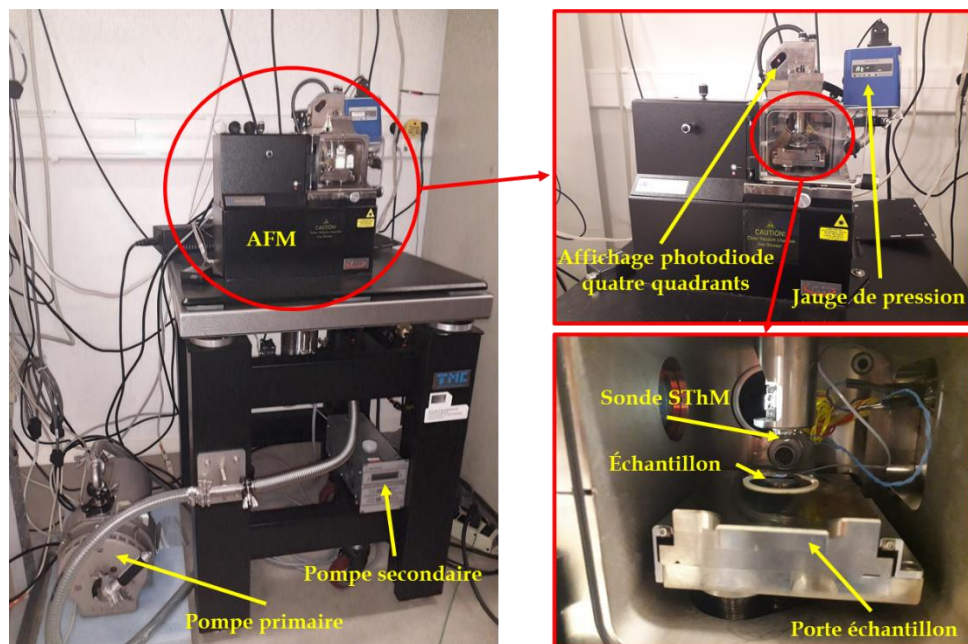
Enfin, le **Tableau 2** [97] présente et compare les différents types de sondes S<sub>Th</sub>M que nous avons discutés précédemment. Plus de détails sur ces sondes ainsi que d'autres types sont donnés dans les références [97], [102], [103].

Type de la sonde	Thermocouple	Thermorésistive	Bimétallique	Fluorescente
Type de capteur de la pointe	Chromel-Alumel	Pt	Al/Si	Er/Yb dopé
	Au-Cr	Pd		
	Pt-Cr	Si		
Principe de mesure du changement de température	Electrique (effet Seebeck)	Electrique (résistance)	Changement de fréquence	Optique
Mode passif	Disponible	Disponible	Disponible	Disponible
Mode actif	Disponible	Disponible	Indisponible	Indisponible
Environnement liquide	Indisponible	Disponible	Inconnu	Disponible

Rayon de courbure	< 50 nm	50 nm – 5 $\mu$ m	< 20 nm	~ 200 nm
Résolution spatiale	< 20 nm	50 nm – 1 $\mu$ m	Inconnue	< 1 $\mu$ m
Durée de vie	Moyenne	Elevée	Inconnue	Inconnue
Constante de temps	~ 150 $\mu$ s	~ 50 – 200 $\mu$ s	~ 3 $\mu$ s	Inconnue

**Tableau 2** : Comparaison de différents types de sondes S $ThM$ .

### 3. Dispositif expérimental du $3\omega$ -S $ThM$



**Figure 30** : Photographies de l'AFM utilisé au LOMA.

L'AFM utilisé pour faire cette expérience est un « EnviroScope » dont le fabricant est Veeco (Digital Instruments). La **Figure 30** donne des photographies de l'AFM utilisé au laboratoire ainsi que ses équipements. Ce microscope est équipé d'une enceinte fermée et deux pompes (primaire et secondaire) qui permettent de réaliser des mesures sous vide (environ  $10^{-3}$  Pa).

Dimensions maximales de l'échantillon	Zone de mesure	Pression de mesure	Niveau de bruit	Dimensions de balayage	Modes d'opération	Signaux additionnels disponibles pendant le balayage
X-Y : 50 mm Z : 12 mm	Région centrale de 6×6 mm <sup>2</sup>	$10^{-3} - 10^5$ Pa	~ 0,1 nm rms en Z avec la pompe turbo en marche	X-Y : 90 μm Z : 4 μm	- Contact - Tapping	- Friction (en mode contact) - Phase (en mode tapping)

**Tableau 3** : Spécifications techniques de l'AFM utilisé au LOMA.

Les spécifications techniques de cet AFM sont présentées dans le **Tableau 3**. Il est adapté pour appliquer plusieurs techniques avancées comme la microscopie à force électrostatique (EFM) ou magnétique (MFM) et la microscopie à sonde de Kelvin (détection du potentiel de surface).

Le module d'acquisition du signal que nous présentons dans ce paragraphe n'est pas un module commercial, il a été développé au LOMA au sein du groupe dans les années 2000.

Afin de mesurer la tension à l'harmonique 3 du signal excitateur (équation (2.5)), la sonde est incluse dans un pont de Wheatstone connecté à un système d'amplification afin de réduire l'influence de la première harmonique et d'amplifier le signal  $3\omega$ . Ensuite, grâce à une détection synchrone (**Figure 31**) nous pouvons obtenir l'amplitude de la tension  $V$  en question à  $3\omega$ . La **Figure 32** montre le système d'acquisition du signal du S<sub>Th</sub>M utilisé pour la caractérisation thermique.

Deux conditions sont nécessaires pour le bon fonctionnement de ce montage. La première est que l'amplitude du courant traversant la sonde doit être constante. Autrement dit, il faut que la tension  $V_{\text{sonde}}(\omega)$  mesurée en sortie du pont varie uniquement en fonction de la résistance de la



**Figure 31** : Photographie de la détection synchrone utilisée : modèle SR830 DSP (Stanford Research Systems).



sonde  $R_s$ . La deuxième condition est que, quelle que soit la température de la sonde, la puissance dissipée par effet Joule doit être constante au cours de la mesure.

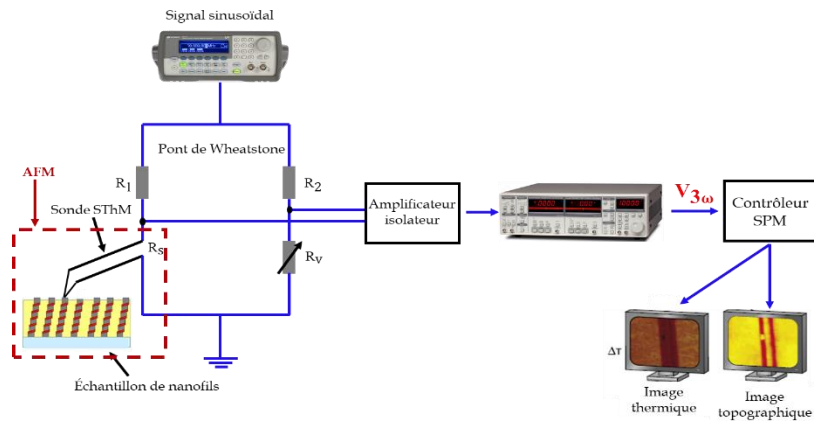


Figure 32 : Schéma du système d'acquisition du signal thermique du SThM.

#### 4. La sonde thermorésistive utilisée

Les sondes utilisées dans cette partie de la thèse pour la caractérisation thermique des échantillons sont de type Palladium. Ce type de sondes a été décrit dans le sous paragraphe 2.2.3 (p.46) de ce chapitre. Elles ont été fabriquées par Kelvin Nanotechnology (KNT) et fournies par Bruker (référence VITA-DM-GLA-1). La Figure 33 donne une

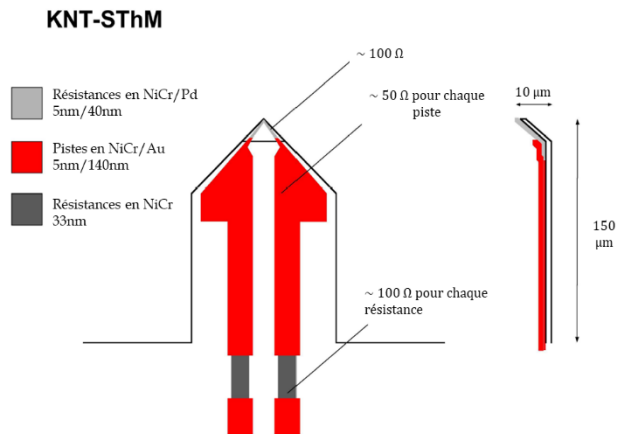
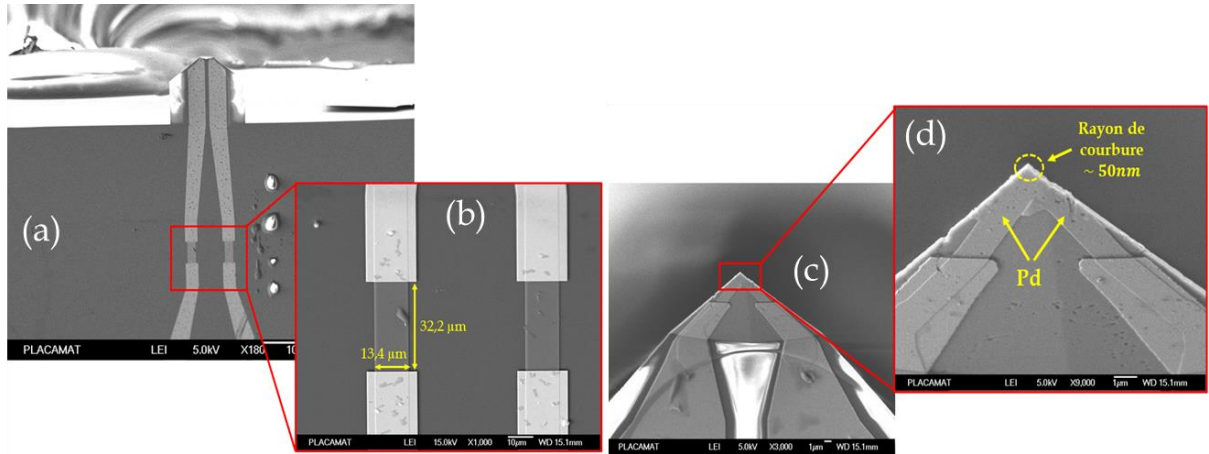


Figure 33 : Description de la sonde KNT.

description de la géométrie de cette sonde. En effet, ce type de sondes est adaptés à l'imagerie AFM en mode contact. Comme on le voit sur les images MEB de la Figure 34, la pointe est constituée d'un film résistif de Palladium (Pd) dont le rayon de courbure de l'apex est d'environ 50 nm. Le levier de la sonde est en nitrure de silicium (SiN) de dimensions  $150 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m} \times 0,4 \mu\text{m}$ . Sur les deux pistes en Or, deux blocs de Nickel Chrome (NiCr) ont été déposés jouant le rôle de limiteurs de courant (Figure 34). La constante de raideur de la sonde vaut  $0,25 \text{ N/m}$  et sa résistance électrique varie entre  $250 - 400 \Omega$  selon la sonde.



**Figure 34** : Images MEB de la sonde SThM utilisée : (a) et (b) présentent les résistances de NiCr. (c) et (d) présentent le film résistif de Pd.

Afin d'obtenir la variation de température de la sonde à partir de la mesure de la tension en harmonique 3, plusieurs séries de calibrations doivent être réalisées. Ces calibrations doivent être faites systématiquement pour chaque nouvelle sonde utilisée. Nous détaillons les différents processus de calibration dans le paragraphe suivant.

## 5. Étalonnage de la sonde thermo-résistive

### 5.1. Calibration du coefficient de température du Pd

Rappelons l'expression totale de la tension aux bornes de la sonde qui s'écrit d'après l'équation (2.5) de la façon suivante :

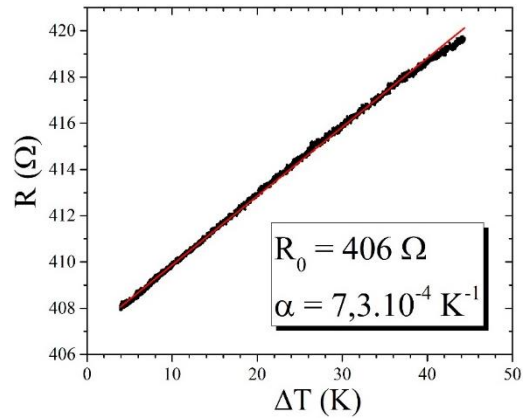
$$V_{\text{sonde}}(\omega) = R_0(1 + \alpha T_{\text{DC}})I_0 \cos(\omega t) + \frac{R_0 I_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2} \cos(\omega t + \phi_{\text{Th}}) + \frac{R_0 I_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2} \cos(3\omega t + \phi_{\text{Th}})$$

Sa composante à la troisième harmonique s'écrit donc :

$$V_{3\omega} = \frac{R_0 I_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2} \cos(3\omega t + \phi_{\text{Th}})$$

Afin de calculer la variation de température de la sonde au cours de son balayage (à partir de la mesure de  $V_{3\omega}$ ), il faut impérativement connaître la résistance électrique du film de palladium  $R_{\text{Pd}}$  ainsi que son coefficient de température  $\alpha_{\text{Pd}}$ . Ces deux paramètres ne sont pas fournis par le fabricant. La sonde est donc placée dans un four dont la température est élevée à environ 100 °C. Une fois cette valeur de température atteinte, le chauffage est

stoppé pour que l'enceinte puisse se thermaliser à l'ambiante progressivement. Pendant la phase de refroidissement de la pointe, la résistance électrique de la sonde ainsi que sa température sont relevées toutes les 2 secondes. Nous avons tracé sur la **Figure 35** l'évolution de la résistance de la sonde en fonction de sa variation de température.

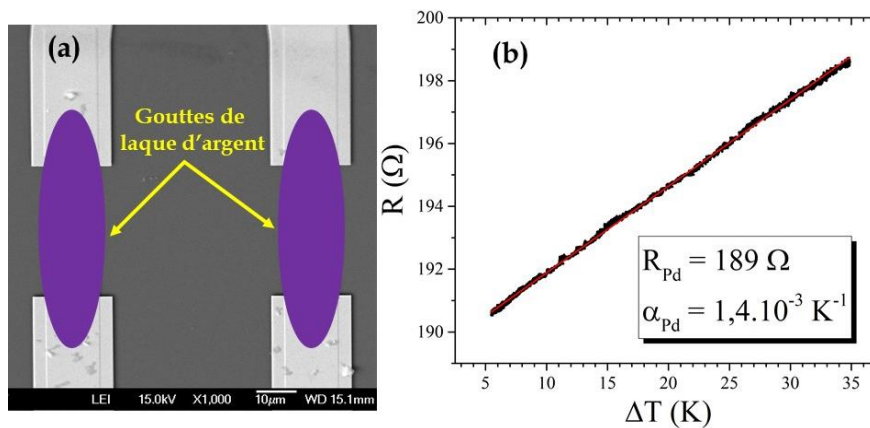


**Figure 35** : Courbe d'étalonnage du coefficient de température de la sonde.

Selon ce graphe, la résistance électrique de la sonde varie linéairement en fonction de la température. Il convient de rappeler que ce type de sonde est composé des blocks de NiCr et d'un film de Pd (**Figure 34**). Donc, cette courbe d'étalonnage correspond à la superposition des résistances et coefficients de température de NiCr et Pd :

$$R_s(T) = R_0(1 + \alpha\Delta T) = R_{NiCr}(1 + \alpha_{NiCr}\Delta T) + R_{Pd}(1 + \alpha_{Pd}\Delta T) \quad (2.9)$$

Notons que la contribution des pistes d'or peut être négligée puisque la résistance électrique de ces dernières (quelques ohms) est très faible par rapport à celle de NiCr et Pd.



**Figure 36** : (a) représente « l'élimination » des limiteurs de courants avec la laque d'argent et (b) est la courbe d'étalonnage de la sonde sans NiCr.

En revanche, dans ces conditions, nous ne pouvons pas directement extraire  $R_{Pd}$  et  $\alpha_{Pd}$  car nous n'avons pas d'informations précises sur les résistances de NiCr. Par conséquent, une

fois les mesures de  $V_{3\omega}$  réalisées, nous enlevons les limiteurs de courant en les court-circuitant avec de la laque d'argent comme indiqué sur la **Figure 36 (a)**.

La laque utilisée pour cette expérience est un polymère polyvalent flexible rempli d'argent, conçu pour être utilisé comme conducteur sur des substrats à basse température. Ce conducteur argenté peut être utilisé dans la fabrication d'écrans tactiles résistifs analogiques à quatre et cinq fils, pour les antennes imprimées, et comme conducteurs dans les cellules solaires flexibles (voir [site web](#) référence 1901-S).

L'idée consiste à couvrir chaque bloc de NiCr avec deux petites gouttes de laque sans que ces dernières ne se touchent. Malgré l'extrême difficulté de l'expérience, nous avons réussi à « éliminer » les blocks de NiCr. La sonde est ensuite placée dans un four à la température 100 °C pendant environ 20-30 minutes dans le but de sécher la laque et la fixer correctement. Suite à cela, la résistance électrique de la sonde chute d'environ 217  $\Omega$ . Cette dernière correspond à la valeur de la résistance électrique totale des deux blocks de NiCr éliminés. Ensuite, nous refaisons la calibration du coefficient de température de la sonde comme expliqué précédemment. La **Figure 36 (b)** représente la courbe d'étalonnage de la sonde sans résistances de NiCr. Enfin, nous pouvons évaluer la résistance électrique et le coefficient de température de Pd pour chaque sonde utilisée.

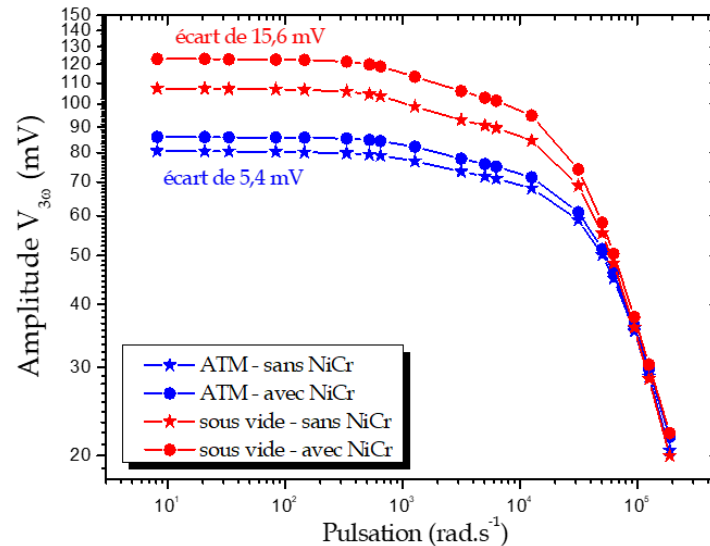
Outre l'évaluation de  $R_{Pd}$  et  $\alpha_{Pd}$ , cette méthode nous permet d'estimer la valeur du coefficient de température des blocks de NiCr grâce à l'équation (2.9) :

$$\alpha_{NiCr} = \frac{R_0\alpha - R_{Pd}\alpha_{Pd}}{R_{NiCr}} \approx 1,56 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord celle de  $1,65 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  évaluée par A. Assy [115].

De plus, nous avons pu évaluer l'influence des limiteurs de NiCr sur la tension de la sonde  $V_{3\omega}$  mesurée. En effet, nous avons mesuré, sous atmosphère et sous vide, l'évolution de l'amplitude de la tension de la sonde en fonction de la pulsation à la fois dans le cas d'une sonde avec limiteurs et d'une sonde où les limiteurs sont éliminés. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la **Figure 37**. Sous atmosphère, les deux courbes présentent un décalage pour des valeurs de  $\omega$  inférieures à  $\sim 1 \times 10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ , (soit  $f \sim 1,5 \text{ kHz}$ ) qui peut être expliqué par le fait que la résistance de la sonde n'est pas la même, puis elles se superposent. Le même phénomène est constaté pour les courbes sous vide. De plus, que

ce soit sous atmosphère ou sous vide, on constate que les blocks de NiCr ont bien une contribution au niveau de la tension globale mesurée comme montrée sur la **Figure 37**. Cette contribution est faible sous atmosphère (~6%) et plus élevée sous vide (~12%), ce qui peut s'expliquer par un chauffage plus important sous vide. Enfin, les allures de toutes les courbes sont similaires à un filtre passe bas avec une pulsation de coupure autour de  $\sim 1 \times 10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ . Cela est cohérent avec l'hypothèse de E. Puyoo [116].



**Figure 37** : Mesures expérimentales de l'amplitude de la sonde thermorésistive en Pd en fonction de la pulsation, avec et sans les limiteurs du courant.

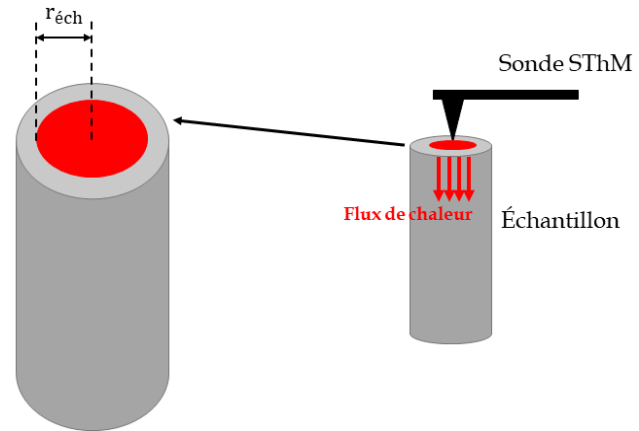
Pendant ses travaux de thèse, Anas Metjari [117] a réalisé des études de modélisation par éléments finis du comportement d'une sonde thermorésistive similaire. Dans le chapitre 4 de son manuscrit, il a observé le même comportement que nous avons décrit précédemment. Il a montré que le changement de comportement de l'amplitude de la tension de la sonde pour des pulsations inférieures à  $10^4 \text{ rad.s}^{-1}$  est principalement causé par le micro-levier de la sonde. En effet, le coefficient d'échange de ce dernier perturbe les mesures de  $V_{3\omega}$ , en particulier au niveau de l'amplitude, pour des pulsations  $< 10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ .

## 5.2. Calibration du rayon d'échange thermique de la sonde

La détermination du rayon d'échange thermique de la sonde est un élément indispensable pour la mesure quantitative de la conductivité thermique. En effet, le rayon d'échange thermique correspond au rayon de la surface de l'échantillon chauffée par la pointe S<sub>Th</sub>M lorsqu'elle est en contact avec l'échantillon. La **Figure 38** illustre un exemple d'une sonde

S $T$ hM en contact avec un échantillon et chauffe sa surface. Dans cet exemple,  $r_{\text{éch}}$  représente le rayon d'échange thermique de cette sonde.

La procédure expérimentale de mesure du rayon d'échange thermique de la sonde a été développée au sein du groupe [118]. Elle consiste à balayer la sonde en contact et à pression atmosphérique sur un échantillon de référence, constitué d'une marche abrupte d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) sur un substrat de silicium (Si).



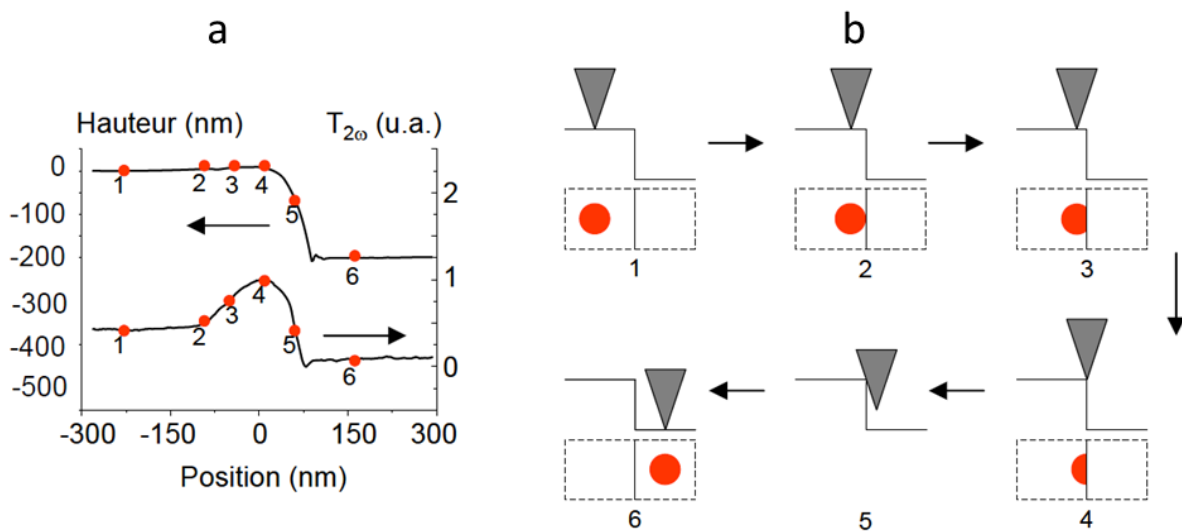
*Figure 38 : Illustration du rayon d'échange thermique d'une sonde S $T$ hM en contact avec un échantillon*

La **Figure 39** [118] présente les profils topographique et thermique de la sonde S $T$ hM ainsi qu'une illustration schématique de son mouvement le long de la marche. Sur la **Figure 39 (a)**, les points en couleur rouge représentent les positions de la sonde balayant la marche d'oxyde.

Ces mêmes positions sont représentées sur la **Figure 39 (b)**. Les cercles en rouge constituent une représentation schématique de la surface d'échange thermique pour différentes positions de la sonde. La surface d'échange est un élément propre à chaque sonde thermorésistive. La partie haute de la marche correspond à la couche de  $\text{SiO}_2$ , et la partie basse correspond au substrat de Si, d'où la différence de variation de température de la sonde entre la position 1 et la position 6.

La sonde se déplace d'abord de la position 1 vers la position 2. Elle se situe toujours sur la couche de  $\text{SiO}_2$  et se rapproche de la marche. Par conséquent, les profils topographique et thermique restent constants. Ensuite, en position 3, la sonde est à proximité de la marche. Dans ces conditions, la surface d'échange thermique est réduite et la résistance de contact augmente. C'est pourquoi on observe une augmentation de la variation de température de la sonde à ce stade-là. En position 4, la sonde est toujours sur la marche mais au bord de celle-ci. Ainsi, la résistance de contact augmente de plus en plus, et la variation de température atteint sa valeur maximale.

Pour notre part, nous considérons que l'étalement des lignes de flux dans l'échantillon est confiné dans le volume d'une demi-sphère de rayon égal au rayon d'échange thermique [116]. Partant de ce fait, on peut considérer que la différence entre les positions 4 et 2 nous fournit une estimation de la valeur du rayon d'échange thermique. Ensuite, en position 5, le contact sonde-échantillon s'effectue par la partie latérale de la sonde. Dans ces conditions, le signal thermique n'est plus utilisable puisque le point de contact ne s'effectue plus au niveau du centre de symétrie de la sonde. En dernier lieu, en position 6, la sonde est en contact avec le substrat de Si. Ainsi, les profils topographique et thermique se stabilisent. Vu que le Si est plus conducteur que le  $\text{SiO}_2$ , la variation de température de la sonde est plus faible à la position 6 qu'à la position de départ.



**Figure 39** : Procédure expérimentale de mesure du rayon d'échange thermique de la sonde SThM. (a) représente les profils topographique et thermique de la sonde en balayant la marche, et (b) représente une vue de côté schématique de la sonde et une vue schématique de dessus de la surface d'échange thermique.

Toutes les mesures thermiques effectuées dans ce chapitre ont été réalisées avec des sondes thermorésistives en Pd. Nous avons mesuré, pour ce type de sonde, un rayon d'échange thermique entre 100 et 200 nm selon la sonde et son degré d'usure. Néanmoins, ce rayon devient plus élevé pour des sondes très usées. Cela a des conséquences remarquables sur la qualité des images topographique et thermique.

### 5.3. Étalonnage fréquentiel de la sonde

Dans cette partie, nous nous intéressons au comportement thermique de la sonde thermorésistive utilisée dans la technique  $3\omega$ -SThM. Le modèle présenté ici est basé sur

celui utilisé dans les travaux de thèse d'E. Puyoo [116]. Pendant sa thèse, pour le développement de son modèle, il a utilisé le même type de sonde thermorésistive avec une légère différence : le levier de la sonde était en dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Aujourd'hui les fabricants ont décidé de remplacer le  $\text{SiO}_2$  par le  $\text{SiN}$  en raison de ses bonnes propriétés élastiques [119] (comme c'est le cas avec la sonde utilisée dans ce manuscrit). Cependant, le modèle restera toujours valable sur ce nouveau type de sondes pour des pulsations supérieures à  $\sim 1 \times 10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ , avec une légère modification au niveau des paramètres du levier de la sonde.

Le but de cet étalonnage est l'obtention des propriétés thermique, électrique ainsi que la géométrie de la sonde ce qui nous permettra par la suite d'estimer la conductivité thermique des nanofils. En effet, l'expression totale de la tension aux bornes de la sonde prend en compte deux types de contribution en plus de celle de la pointe : celle des blocs de NiCr de la sonde et celle de la distorsion du générateur de fonction. Leurs expressions sont :

$$(V_{3\omega})_{\text{Distorsion}} = V_D \exp(i\phi_D)$$

$$(V_{3\omega})_{\text{Limiteurs}} = \frac{G}{1 + i \frac{\omega}{\omega_c}}$$

où  $V_D$  et  $\phi_D$  sont respectivement l'amplitude (en V) et le déphasage (en rad) du signal de distorsion à l'harmonique 3.  $G$  et  $\omega_c$  correspondent respectivement aux composante statique (en V) et pulsation de coupure (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) de la contribution des limiteurs de courant en  $3\omega$ . Par conséquent, la tension globale de  $V_{3\omega}$  contient certains paramètres inconnus dont l'identification est indispensable pour l'évaluation de la résistance thermique de nos échantillons. Ces paramètres sont :

- La longueur de la pointe «  $L$  » (en m)
- La largeur de la pointe «  $l$  » (en m)
- La composante statique des limiteurs de courant «  $G$  » (en V)
- La pulsation de coupure des limiteurs de courant «  $\omega_c$  » (en  $\text{rad.s}^{-1}$ )
- Le module de la distorsion du générateur «  $V_D$  » (en V)
- La phase de la distorsion du générateur «  $\phi_D$  » (en rad)
- Le coefficient de pertes par convection «  $h_{\text{air}}$  » (en  $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )



L	l	G	$\omega_c$	$V_D$	$\phi_D$	$h_{air}$
[7 ;8]	[1 ;2]	[0,01 ;0,03]	[1000 ;3000]	[0,001 ;0,01]	$[-\pi ;+ \pi]$	[5000 ;30000]
$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	V	$\text{rad.s}^{-1}$	V	rad	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$

**Tableau 4** : Intervalles des paramètres à identifier

Notons que la tension globale de  $V_{3\omega}$  dépend principalement du paramètre L. En effet, A. Metjari [117] ont montré à travers un logiciel de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis (COMSOL Multiphysics), que la réponse fréquentielle de la sonde de Pd et sa fréquence de coupure sous vide dépendent des propriétés géométriques du film en Pd. Il a ainsi réussi à ajuster la courbe de fit en jouant seulement sur le paramètre L (figure 3.14 de la référence [117]).

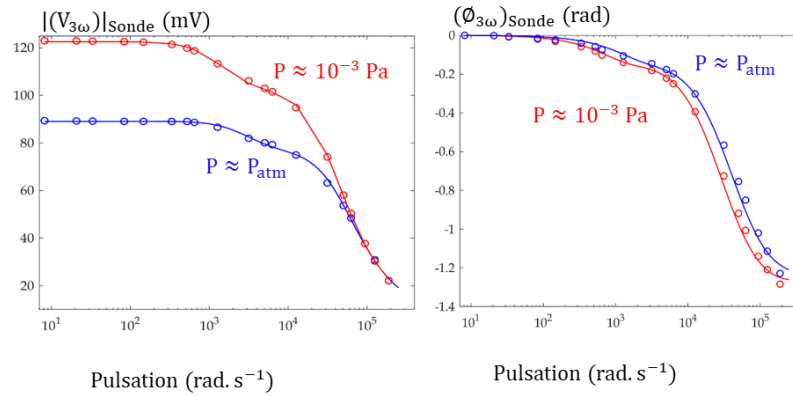
L'identification de ces paramètres se fait à travers Matlab à la fois sous atmosphère et sous vide. En premier lieu, nous fixons les intervalles de valeurs, données dans le **Tableau 4** pour chaque paramètre à identifier. En second lieu, nous commençons par tracer, sur le même graphe, les données expérimentales et théoriques de l'amplitude et de la phase de la tension  $V_{3\omega}$  en fonction de la pulsation  $\omega$  sous vide ( $P \approx 10^{-3}\text{Pa}$ ). Ensuite en jouant sur les paramètres à identifier, nous ajustons les courbes théoriques sur les courbes expérimentales. Finalement, nous refaisons cette opération à pression atmosphérique dont le but de déterminer le paramètre de perte par convection dans l'air  $h_{air}$ . Il est à noter que les deux paramètres G et  $\omega_c$  sont réajustés sous air.

- *Un exemple sur une sonde de Pd*

La **Figure 40** représente l'ajustement des courbes théoriques sur les courbes expérimentales pour une sonde donnée, et le **Tableau 5** représente les paramètres thermiques et électriques utilisés dans cette étape d'étalonnage pour cette même sonde. Enfin, les paramètres identifiés sont présentés dans le **Tableau 6**.

e	Epaisseur de la sonde (m)	$0,4 \times 10^{-6}$
$\lambda_2$	Conductivité thermique de SiN ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	13
$a_2$	Diffusivité thermique de SiN ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$15 \times 10^{-7}$
$I_0$	Amplitude du courant exciteur (A)	$0,5 \times 10^{-3}$

$R_{Pd}$	Résistance du Pd ( $\Omega$ )	189
$\alpha_{Pd}$	Coefficient de température du Pd ( $K^{-1}$ )	$1,4 \times 10^{-3}$

**Tableau 5** : Paramètres thermiques et électriques de la sonde

**Figure 40** : Ajustement des courbes théorique (les traits) du module et de la phase de la tension  $V_{3\omega}$  sur les courbes expérimentales (les cercles) réalisées sous atmosphère et sous vide.

Paramètre	Sous atmosphère	Sous vide
L ( $\mu\text{m}$ )	7,6	
l ( $\mu\text{m}$ )	1,54	
G (mV)	10	18
$\omega_c$ (rad.s $^{-1}$ )	1200	1200
$V_D$ (mV)	4	
$\phi_D$ (rad)	-0,5	
$h_{\text{air}}$ (W.m $^{-2}$ .K $^{-1}$ )	21000	0

**Tableau 6** : Paramètres identifiés

## 6. Estimation de la conductivité thermique des nanofils

Cette dernière étape se fait en contact avec la surface de l'échantillon. En effet, une fois les paramètres inconnus identifiés, on les injecte dans l'expression de la tension aux bornes de la sonde. Nous pouvons ainsi tracer l'amplitude de la tension en  $3\omega$ ,  $|V_{3\omega}|_{\text{sonde}}$ , en fonction du seul paramètre inconnu  $R_{\text{eq}}$  qui correspond à la résistance thermique équivalente entre la pointe et la surface de l'échantillon (en  $K.W^{-1}$ ). La **Figure 41** représente la courbe en question. Ainsi, la mesure en contact nous donne accès à la résistance

thermique équivalente. Notons que toutes les mesures de propriétés thermiques effectuées dans ce chapitre sont réalisées dans des conditions atmosphériques et avec une fréquence d'excitation d'environ 3 kHz, où la mesure est très peu sensible à la contribution des limiteurs de courant et à celle de la distorsion du générateur (Figure 37).

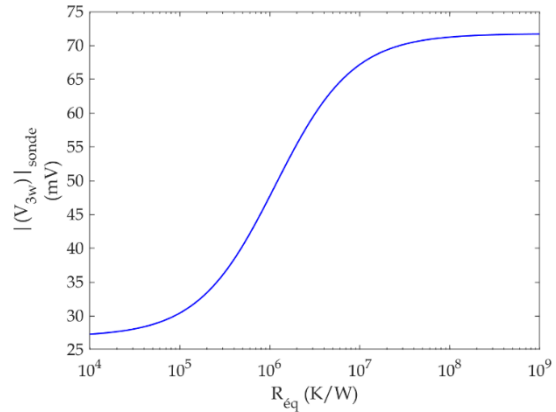


Figure 41 : Amplitude de la tension aux bornes de la sonde en  $3\omega$  en fonction de la résistance thermique équivalente.

Il convient à préciser que dans notre cas, la

résistance thermique équivalente est l'association en série de la résistance de contact  $R_c$  avec la résistance de constriction entre la pointe et l'échantillon  $R_{\text{Pt-éch}}$  et la résistance intrinsèque de l'échantillon  $R_{\text{éch}}$  comme le montre la Figure 42. Nous ne prenons pas en compte la résistance de constriction entre le nanofil et le substrat car elle est négligeable par rapport aux autres résistances thermiques [12].

Pour développer, considérons un nanofil au-dessus duquel la pointe est positionnée pour effectuer une mesure  $3\omega$ -SThM (Figure 42). La résistance thermique équivalente  $R_{\text{eq}}$  peut être modélisée par trois résistances thermiques en série. Concernant la résistance thermique de constriction pointe-nanofil  $R_{\text{Pt-nanofil}}$ , elle dépend du rapport diamètre nanofil/diamètre d'échange thermique [120], et doit être évaluée pour chaque pointe et chaque échantillon (voir Annexe A).

Les échantillons que nous analysons sont classiquement constitués de nanofils enrobés dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  dont la conductivité thermique est connue. La résistance de contact  $R_c$  dépend de la pointe et de l'échantillon étudié, mais aussi des conditions atmosphériques.

Une procédure spécifique est donc nécessaire pour évaluer  $R_c$

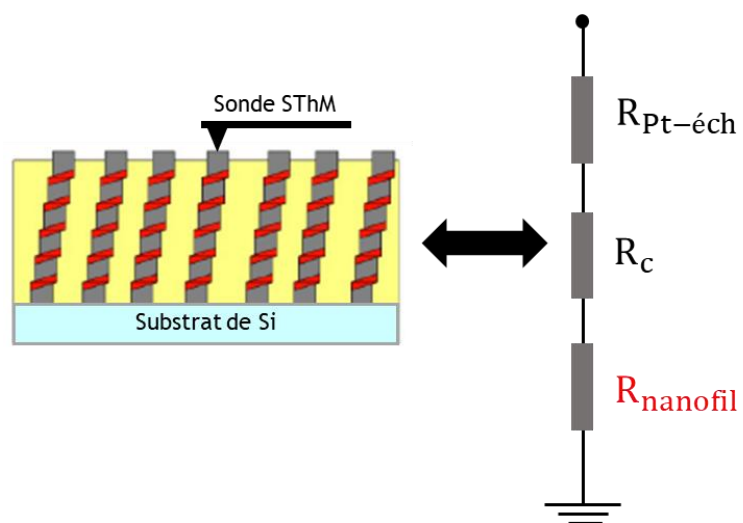


Figure 42 : Vue schématique de la sonde SThM en contact avec l'échantillon (à gauche) et modélisation des résistances thermiques qui influencent sur le flux thermique passant de la pointe vers le nanofil (à droite).

pour chaque échantillon. Une possibilité consiste à l'évaluer expérimentalement sur la partie  $\text{SiO}_2$  de l'image thermique et donc déduire la résistance thermique ce contact.

Dans le cas des échantillons étudiés ici, la conductivité thermique du nanofil devrait être supérieure à celle de la matrice. Le substrat est de Si épais hautement conducteur thermique, qui peut être considéré comme un milieu semi-infini et qui se comportant comme un dissipateur de chaleur. Enfin, un modèle de conduction 1D simple peut être appliqué au transport thermique le long du nanofil, avec  $R_{\text{nanofil}} = \frac{1}{\lambda_{\text{nanofil}}} \times \frac{L}{S}$ .

où  $L$  et  $S$  sont respectivement la longueur du nanofil et sa section. Ainsi, la conductivité thermique du nanofil s'écrit :

$$\lambda_{\text{nanofil}} = \frac{L}{S} \times \frac{1}{R_{\text{éq}} - R_{\text{Pt-nanofil}} - R_c} \quad (2.32)$$

Cette technique a été appliquée avec succès au sein du groupe dans l'évaluation de la conductivité thermique de nanofils de Si ou SiGe [12], [121].

Soulignons que, pour un échantillon constitué de plusieurs nanofils, cette méthode expérimentale permet de mesurer simultanément  $R_{\text{éq}}$  de chaque nanofil depuis l'image thermique. Dans la deuxième partie de ce chapitre, les valeurs des résistances thermiques équivalentes sont déduites de la valeur moyenne mesurée sur 30 à 50 emplacements, soit sur la surface de la matrice (pour évaluer  $R_c$ ), soit sur la surface supérieure des nanofils (pour évaluer  $R_{\text{nanofil}}$ ). Cela permet ensuite d'effectuer un traitement statistique des données, et déduire enfin une conductivité thermique moyenne et l'écart type associé, une fois la valeur de la résistance thermique de contact  $R_c$  déterminée. L'incertitude sur les résistances thermiques est évaluée à partir de l'écart type de la tension  $3\omega$  mesurée sur les 30 à 50 emplacements, alors que l'incertitude sur la conductivité thermique des nanofils prend également en compte la dispersion sur la longueur et la section des nanofils.

## 7. Conclusion

Dans cette partie de ce chapitre, nous avons rappelé en premier lieu le principe de fonctionnement du  $3\omega$ -SThM ainsi que les types de sondes thermorésistives adaptées à cette technique de mesure. Ensuite, les différentes étapes de calibration de la sonde utilisée et les démarches de modélisation de cette dernière ont été présentées. Enfin, nous avons

détaillé les étapes permettant de déduire, à partir de l'image thermique obtenue, une évaluation de la conductivité thermique de nanofils individuels. Notons que toutes les calibrations, ainsi que les étapes d'identification de paramètres ont été systématiquement effectuées pour chaque nouvelle sonde thermorésistive utilisée.

Dans la suite de ce chapitre (partie B, p.65), nous présenterons les images de contraste de la conductivité thermique obtenues sur des nanofils hétérostructurés de Ge et de Si, et nous déduirons une estimation comparative de leur conductivité thermique.

## **PARTIE B**

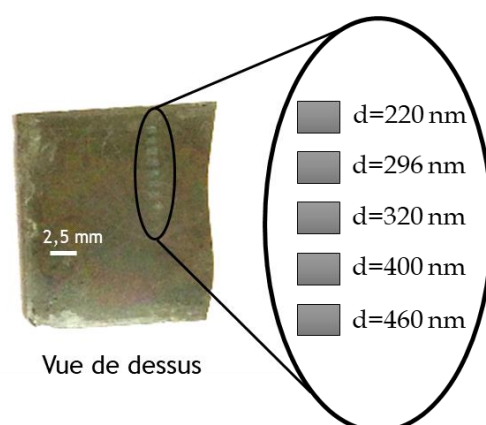
### **Exploration du transport thermique dans des nanofils hétérostructurés 3C/2H**



## 1. Caractérisation thermique de nanofils de Ge hétérostructurés 3C/2H

Les échantillons étudiés dans toute la partie B de ce chapitre ont été élaborés au sein de l'équipe Intégration Hétérogène à l'Echelle Nanométrique (HETERNA) du Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N-CNRS) rattaché à l'université Paris-Saclay.

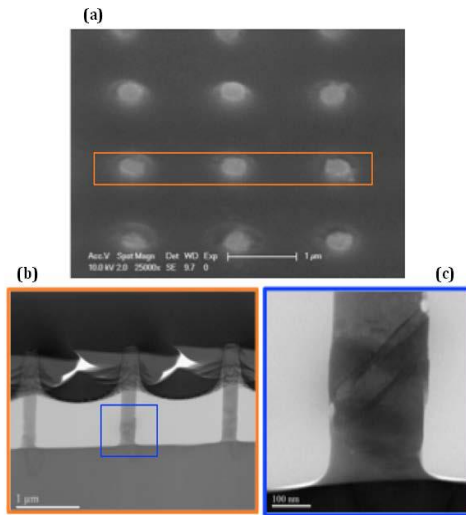
Le premier type d'échantillon est un réseau ordonné de nanofils de Ge obtenu via l'approche « top-down » sur un substrat de Ge. Les nanofils <111> ont été obtenus en combinant la lithographie électronique et la gravure ionique réactive. Les motifs sont constitués d'une matrice de  $330 \times 120 \mu\text{m}^2$ . La gravure profonde du substrat à motifs a été réalisée par la technique RIE-ICP (pour **Reactive Ion Etching Inductance Coupled Plasma** en anglais) jusqu'à  $1 \mu\text{m}$  de profondeur. Ce processus permet d'obtenir des zones lithographiées (huit zones) contenant des piliers de diamètres différents allant de 220 à 460 nm. La **Figure 43** présente l'échantillon en question.



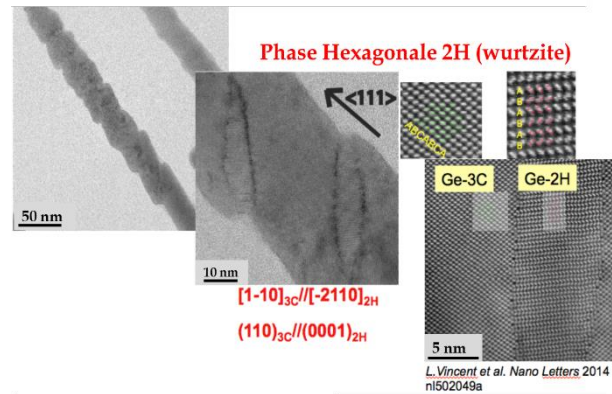
**Figure 43** : Présentation de l'échantillon de Ge : il contient huit zones lithographiées contenant des piliers de différentes tailles.

Les nanostructures ont finalement été nettoyées avec de l'acétone chaude ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pendant quelques minutes pour éliminer tous les résidus. Différents diamètres de nanofils sont disponibles sur un échantillon unique en faisant varier la dose d'électrons, offrant la possibilité d'étudier l'effet du diamètre de ces nanofils sur la conductivité thermique (les autres paramètres étant égaux). Après la synthèse, les nanofils de Ge sont incorporés dans une résine durcissant d'hydrogène silsesquioxane « HSQ » (pour **Hydrogen SilsesQuioxane** en anglais) suivie d'une cuisson à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . La HSQ utilisée pour le





**Figure 44** : (a) est une image MEB inclinée d'un échantillon montrant les nanofils incorporés dans la résine HSQ après polissage de surface, (b) est une vue de côté à faible grossissement de 3 nanofils de Ge (réalisée par un MET). De telles lamelles ont été obtenues par gravure autour d'une rangée de nanofils comme illustré par l'encadré orange en (a). (c) est une image MET à fond clair de la partie inférieure du nanofil localisée par le carré bleu en (b). La barre d'échelle en (a) et (b) est de 1  $\mu\text{m}$ . La barre d'échelle en (c) est de 100 nm.



**Figure 45** : Nanofils de Ge transformés. Les domaines 2H se forment quasi périodiquement le long de la phase 3C du fil. Une relation d'orientation spécifique est mise en évidence, fournissant un argument pour la transformation martensitique. Notez que la même orientation a déjà été observée dans les domaines formés sous indentation à chaud.

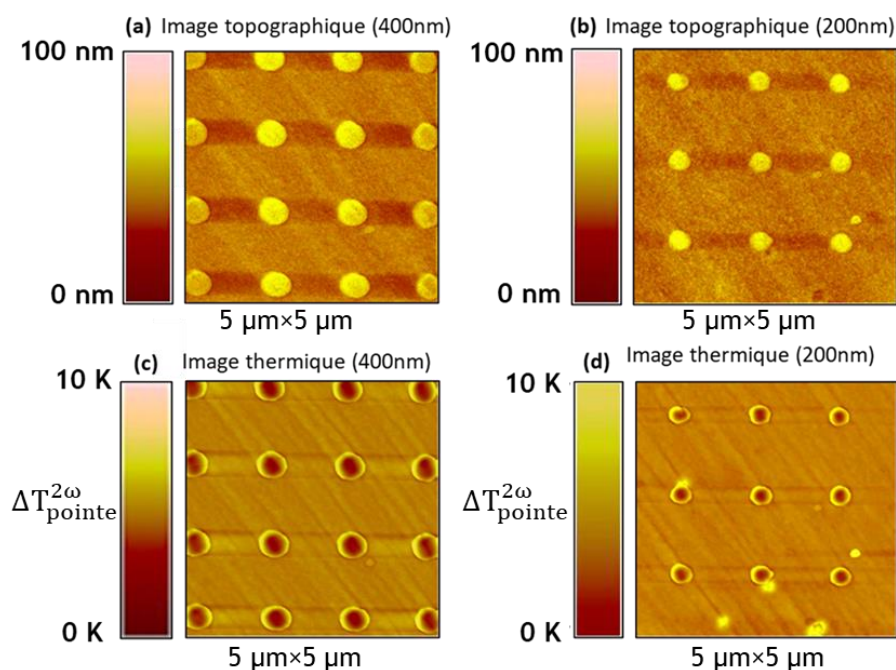
processus est un oxyde fluide, qui a été initialement choisi en raison de sa capacité à durcir en films de type  $\text{SiO}_2$  et de ses caractéristiques technologiques : dureté, bon comportement à la température, et surtout sa

faible viscosité qui permet de combler parfaitement le vide entre les nanofils. La résine HSQ est ensuite durcie par recuit thermique pour dissocier les liaisons Si-H et former un film de silice. Ces changements de structure et chimiques s'accompagnent d'une densification, qui à leur tour impliquent une forte contrainte intrinsèque à l'intérieur du film. Les nanofils enrobés dans leur matrice sont présentés sur la **Figure 44** [91]. Avec ce processus décrit dans les références [7] et [8], une transformation de phase se produit de manière hétérogène le long du nanofil, sur les bandes de cisaillement (115), c'est-à-dire à  $39^\circ$  du plan de surface (111). Les nanofils présentent plusieurs domaines 2H avec une relation d'orientation spécifique entre la phase naturelle 3C et les domaines 2H avec  $(110)_{3C} // (0001)_{2H}$ . La **Figure 45** [7] présente un exemple de nanofils de Ge hétérostructurés.

Notons que les mesures de  $3\omega$ -SThM ont été réalisées avec une amplitude du courant d'environ 1 mA, une fréquence de 3 kHz et dans des conditions atmosphériques. Le temps d'acquisition à chaque position dépend de la constante du temps de la détection synchrone, qui dépend elle-même de la fréquence du générateur. En règle générale, avec

une fréquence de 3 kHz, le temps d'acquisition d'une image de  $256 \times 256$  points est inférieur à 10 minutes.

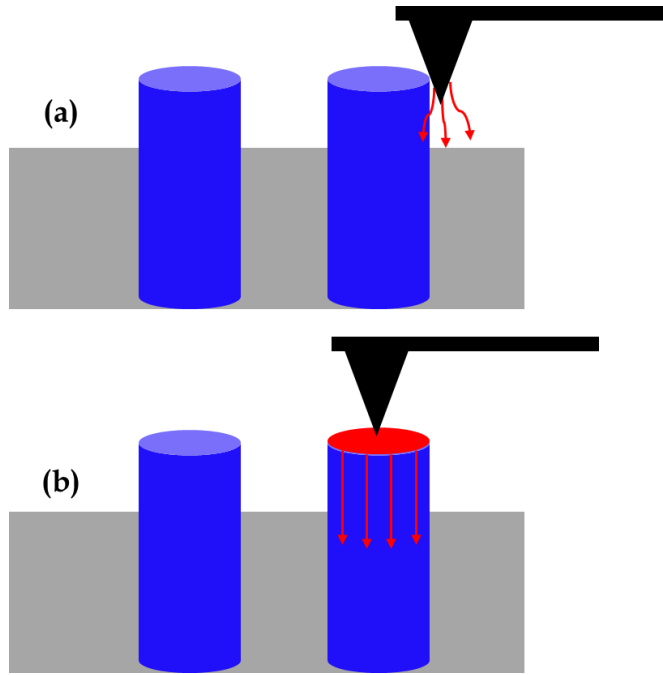
Jérôme Larroque et al. [122] ont présenté des études théoriques de la conductance thermique interfaciale dans les interfaces polytype de germanium 3C/2H sur des matériaux massifs. Ils ont conclu que de telles interfaces allotropes devraient être une option prometteuse pour réduire la conductance thermique, en particulier dans les systèmes avec de nombreuses interfaces telles que les nanofils décrits dans ce chapitre. De plus, parmi les quatre orientations d'interface différentes qu'ils ont étudiées, la conductance la plus faible a été obtenue pour l'orientation d'interface identique à celle de nos nanofils ((001) et (115)).



**Figure 46** : Images  $3\omega$ -SThM ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) de nanofils de Ge transformés 3C/2H : (a) image topographique de nanofils 400 nm de diamètre, (b) image topographique de nanofils de 220 nm de diamètre, (c) image de contraste de conductivité thermique de nanofils de 400 nm de diamètre et (d) image de contraste de conductivité thermique de nanofils de 220 nm de diamètre.

Le principal avantage de l'échantillon étudié dans cette partie est la possibilité d'évaluer différents diamètres sur le même échantillon. Un exemple d'images  $3\omega$ -SThM topographiques et thermiques obtenues sur des nanofils de Ge de 400 et 220 nm de diamètre est présenté sur la [Figure 46](#).

Grâce à ces figures, nous pouvons facilement localiser les nanofils en raison d'un contraste thermique différent entre les nanofils et la matrice. Le cercle lumineux qui entoure les nanofils sur la [Figure 46 \(c\) et \(d\)](#) peut-être expliqué par le fait que cet échantillon en particulier n'était pas parfaitement poli. Par conséquent, les nanofils dépassent la matrice comme on le constate sur les images topographiques ([Figure 46 \(a\) et \(b\)](#)).



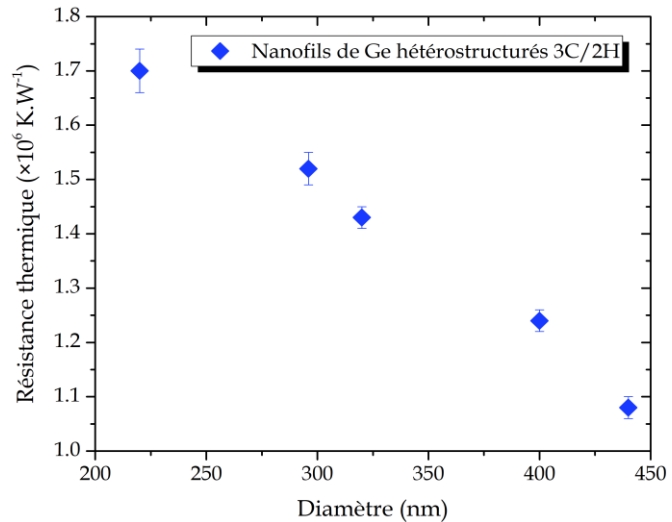
*Figure 47 : Illustration du mouvement de la pointe de la matrice vers le sommet du nanofil. (a) présente le contact entre le côté de la pointe et le nanofil. (b) présente l'échange thermique entre l'extrémité de la pointe et le sommet du nanofil.*

Donc, lors du passage de la matrice vers un nanofil, la pointe commence à entrer en contact avec le nanofil par son côté et non par son extrémité. Dans ces

conditions, l'échange thermique est alors totalement différent et ne correspond plus à notre modèle thermique de la pointe. Ainsi, sur les images thermiques, nous ne considérons pas cette partie du nanofil dans la mesure de tension à  $3\omega$  et donc dans les mesures de résistance thermique. La [Figure 47](#) illustre ce cas particulier.

Les tensions relevées permettent dans un premier temps d'estimer la résistance thermique équivalente selon le processus décrit dans la partie A de ce chapitre (p.61). Rappelons que le rayon d'échange thermique de la pointe a été estimé expérimentalement, dans la première partie de ce chapitre (§, p.56), à environ 100 nm. En conséquence, pour chaque diamètre de nanofil, nous pouvons évaluer la résistance thermique de constriction entre la pointe et le nanofil  $R_{pt-nanofil}$  [12]. Ensuite, à partir des images thermiques de  $3\omega$ -SThM, on peut estimer la valeur de la résistance de contact  $R_c$  mesurée sur la matrice :  $R_c = (0,91 \pm 0,04) \times 10^6 \text{ K.W}^{-1}$ . On peut alors en déduire la résistance thermique  $R_{nanofil}$  à partir de la tension en  $3\omega$  mesurée sur toute la section du nanofil (à l'exclusion de la partie du cercle lumineux) qui augmente de  $(1,08 \pm 0,02) \times 10^6$  à  $(1,69 \pm 0,04) \times 10^6 \text{ K.W}^{-1}$  lorsque le diamètre des nanofils diminue de 440 à 220 nm.

La **Figure 48** présente l'évolution de  $R_{\text{nanofil}}$  en fonction du diamètre. Notons que les mesures ont été réalisées sur environ 30 nanofils, et que la résistance thermique a été estimée en moyennant toutes les données de mesures sur chaque nanofil. Les barres d'erreur sur la **Figure 48** correspondent aux valeurs maximales et minimales de toutes les mesures réalisées. Plus de détails sur le passage de la tension  $V_{3\omega}$  mesurée vers l'estimation de la conductivité thermique est décrit dans la partie A (p.61).



**Figure 48** : Résistance thermique évaluée sur des nanofils de Ge hétérostructurés 3C/2H en fonction du diamètre.

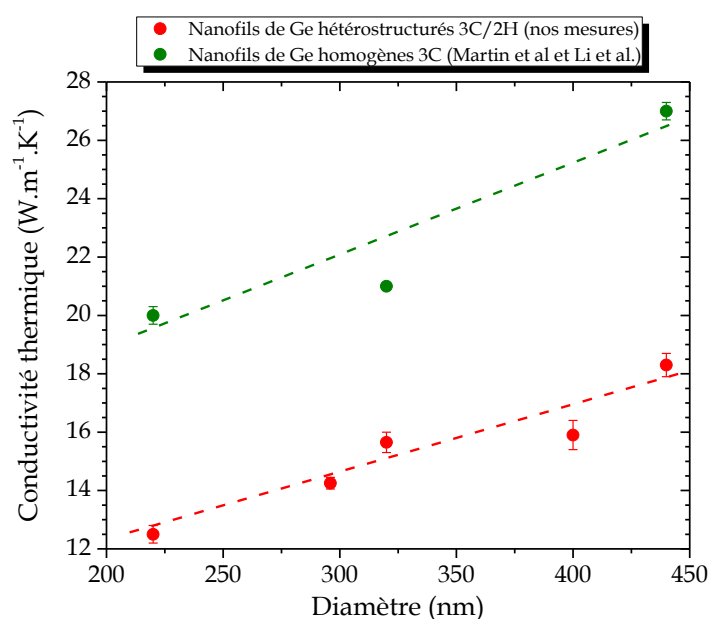
On peut enfin estimer la valeur de la conductivité thermique pour chaque diamètre. Notons que l'écart type sur la valeur de conductivité thermique est faible car la dispersion sur la résistance thermique des nanofils mesurée est faible, mais aussi parce que la longueur ( $\sim 500$  nm) et la section des nanofils sont homogènes. Nos résultats expérimentaux sont comparés sur la **Figure 49** avec des valeurs théoriques obtenues pour des nanofils de Ge non transformés 3C, fabriqués par VLS [42] et [123].

Premièrement, les résultats obtenus mettent en évidence une réduction de la conductivité thermique des nanofils par rapport au Ge massif, dont la conductivité thermique est d'environ  $60 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Deuxièmement, que ce soit pour les nanofils homogènes ou hétérogènes, nous observons également une réduction de la conductivité thermique lors de la réduction du diamètre. Ce comportement était bien connu pour les nanofils homogènes [11], [20], [42], [123]-[125], mais nous avons voulu vérifier expérimentalement que nous observons le même comportement pour nos nanofils hétérostructurés. Enfin, la comparaison entre les deux types de nanofils (3C/2H et 3C) montre clairement une réduction significative de la conductivité thermique lorsque les nanofils sont hétérostructurés, jusqu'à 66% pour les plus petits.

Cette réduction peut être attribuée à l'hétérostructuration mais aussi à d'autres phénomènes tels que la rugosité ou la porosité [42]. En effet, les nanofils homogènes

présentent une faible rugosité, ce qui n'est pas en faveur d'une réduction de la conductivité thermique [20], [45], [126]. Dans les nanofils 3C/2H, la transformation de phase augmente localement la rugosité, induite par les contraintes de cisaillement, et cet effet est d'autant plus prononcé quand le diamètre du nanofil est petit. C'est pourquoi dans cette étude, la réduction de la conductivité thermique peut être en partie attribuée à une rugosité croissante lorsque le diamètre du nanofil est réduit.

Dans la partie suivante, nous allons fixer le diamètre des nanofils dans le but d'étudier l'influence des hétérostructures, puis du dopage sur la conductivité thermique de nanofils.



**Figure 49 :** Conductivité thermique de nanofils de Ge hétérostructurés 3C/2H et homogènes 3C en fonction du diamètre. Les lignes en pointillés sont tracées pour guider l'œil.

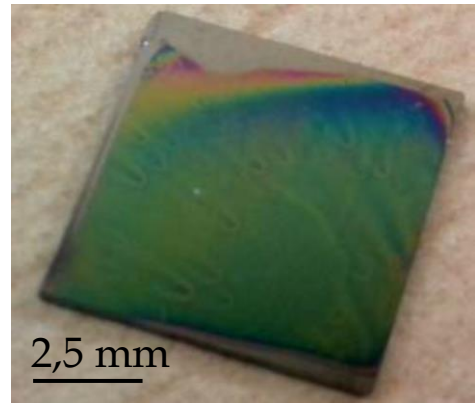
## 2. Caractérisation thermique de nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H

### 2.1. Influence de la température de recuit

- *Analyses par microscopie électronique en transmission (MET)*

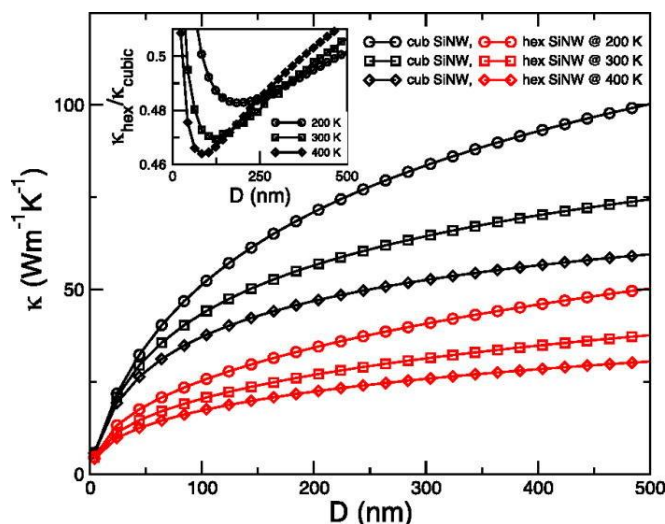
Dans cette partie, nous avons réalisé notre étude sur des nanofils de Si transformés 3C/2H. Notons que le processus de transformation de phase peut être appliqué sur ce type de nanofils jusqu'à 1000 °C. Le nombre et la taille des domaines 2H évoluent en fonction de la température. L'effet de l'hétérostructuration a donc été étudié sur des nanofils de Si

transformés après gravure aléatoire à différentes températures ce qui les rend plus difficiles à localiser par AFM, contrairement aux nanofils de Ge pour lesquels le motif est périodique. Les nanofils de Si présentent un diamètre d'environ 150 nm et une longueur initiale de 1  $\mu\text{m}$ . La **Figure 50** montre un des échantillons de nanofils transformés en question. Après polissage mécano-chimique (CMP), les longueurs finales mesurées variaient de 220 à 380 nm (voir **Tableau 7**).



**Figure 50** : Photographie d'un échantillon contenant de nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H.

Raya-Moreno et al. [125] ont estimé la conductivité thermique de deux types de nanofils de Si homogènes : des nanofils 100% cubiques et des nanofils 100% hexagonaux (voir **Figure 51**). D'après leurs résultats théoriques, les nanofils homogènes 2H présentent une conductivité thermique environ 2 fois plus faible que les nanofils homogènes 3C. Ce facteur 2 varie légèrement (entre 1,9 et 2,1) selon le diamètre des nanofils. La réduction de la conductivité thermique des nanofils hexagonaux 2H est plus significative pour des diamètres compris entre 100 et 150 nm. Ainsi, les nanofils hétérostructurés que nous étudions devraient alors être de très bons candidats car ils offrent divers avantages pour réduire de manière optimale la conductivité thermique, à savoir un diamètre d'environ 150 nm, des domaines 2H et des interfaces 3C/2H.



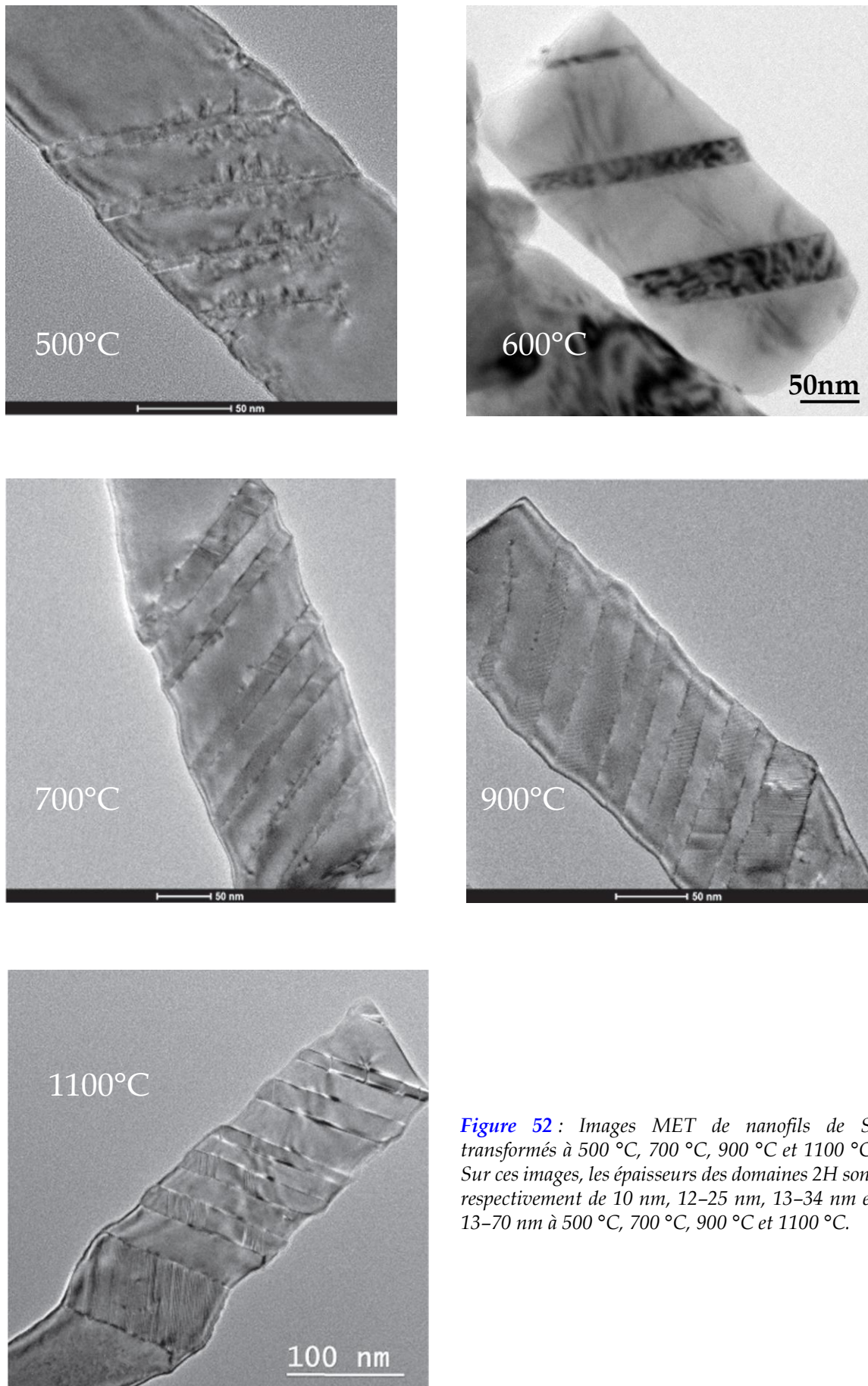
**Figure 51** : Conductivités thermiques des nanofils de Si cubiques (lignes noires) et hexagonaux (lignes rouges) en fonction de leurs diamètres à  $T=200, 300$  et  $400$  K. Le cadre inséré représente le rapport des conductivités entre les nanofils hexagonaux et cubiques.

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4985278>]

Temperature de recuit (°C)		500	600	700	900	1000
		(Référence)				
$L_{\text{nanofil}}$ (nm)	Longueur totale du nanofil	340	380	220	320	250
$L_{2\text{H}}$ (nm)	Longueur totale de la phase 2H	~0	44	46	75	68
$n_{2\text{H}}$	Nombre moyen de domaines 2H/nanofil	~0	1,61	1,23	2,13	2,56
% 2H/nanofil	Fraction volumique	~0%	~12%	~21%	~23%	~27%
$n^*_{2\text{H}}$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$n_{2\text{H}}/L_{\text{nanofil}}$	~0	4,23	5,59	6,66	10,24

**Tableau 7** : Propriétés structurales des nanofils pour chaque température de recuit.

Après avoir effectué les mesures  $3\omega$ -SThM, les échantillons ont été analysés par microscopie électronique en transmission (MET) pour évaluer la longueur totale des nanofils (après polissage), ainsi que la longueur moyenne et le nombre de domaines 2H. La **Figure 52** [8] présente des images MET de nanofils de Si transformés à différentes températures. Les résultats des analyses de ces images sont présentés dans le **Tableau 7**. Nous présentons également le rapport longueur 2H/longueur nanofil en % qui correspond à la fraction volumique du 2H et un nombre normalisé  $n^*_{2\text{H}}$  de domaines 2H. Ce dernier correspond au nombre de domaines 2H divisé par la longueur du nanofil ( $n^*_{2\text{H}} = n_{2\text{H}}/L_{\text{nanofil}}$ ). En effet, le nombre de domaines 2H pour les différents échantillons ne peut être comparé que si les nanofils ont des longueurs différentes, ce qui est le cas après polissage.

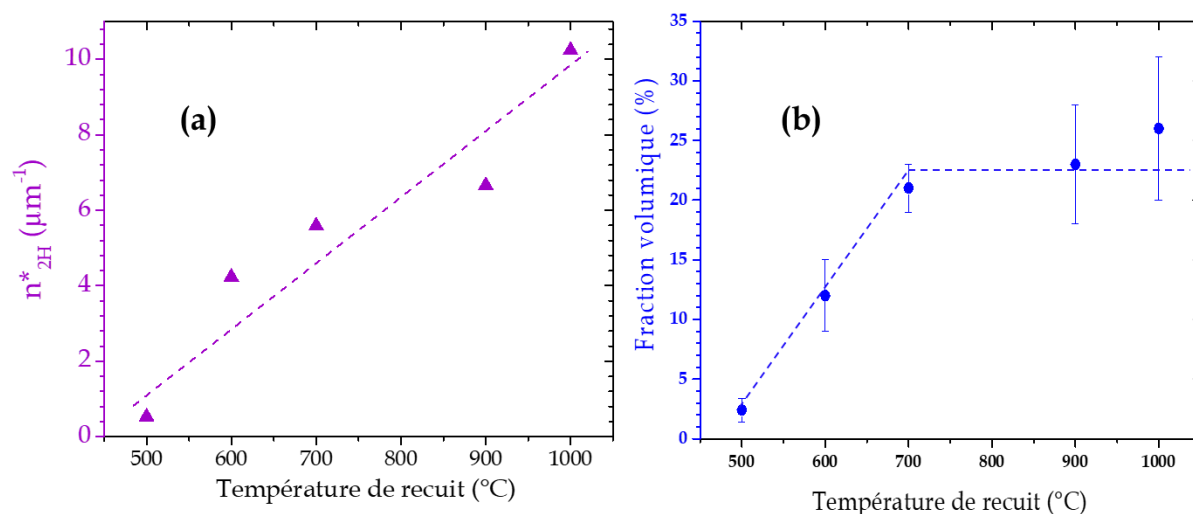


**Figure 52 :** Images MET de nanofils de Si transformés à 500 °C, 700 °C, 900 °C et 1100 °C. Sur ces images, les épaisseurs des domaines 2H sont respectivement de 10 nm, 12-25 nm, 13-34 nm et 13-70 nm à 500 °C, 700 °C, 900 °C et 1100 °C.



L'échantillon traité à 500 °C ne présente pratiquement pas de transformation de phase et la plupart des nanofils (plus de 90%) sont alors des nanofils homogènes 3C. Dans cet échantillon, les rares nanofils transformés ne présentent que 1 ou 2 domaines qui sont très fins et ne s'étendent pas sur tout le diamètre des nanofils. Cet échantillon recuit à 500 °C peut alors être considéré comme une référence d'échantillon de nanofils 3C de 150 nm de diamètre. Pour les échantillons traités à 600 °C, plus de 65% des nanofils sont transformés et la phase 2H couvre en moyenne 12% de la longueur des fils. À 700 °C, presque tous les nanofils sont transformés.

Ces nanofils sont assez courts ; si on les compare aux nanofils recuits à 600 °C, la longueur absolue de 2H est comparable mais le pourcentage de la fraction volumique de 2H ( $L_{2H}/L_{NW}$  en %) est beaucoup plus élevé, passant de 12% à 21%, comme indiqué dans le **Tableau 7**. De même, le nombre de domaines est plus faible mais il augmente si l'on considère sa valeur normalisée  $n_{2H}^*$ .



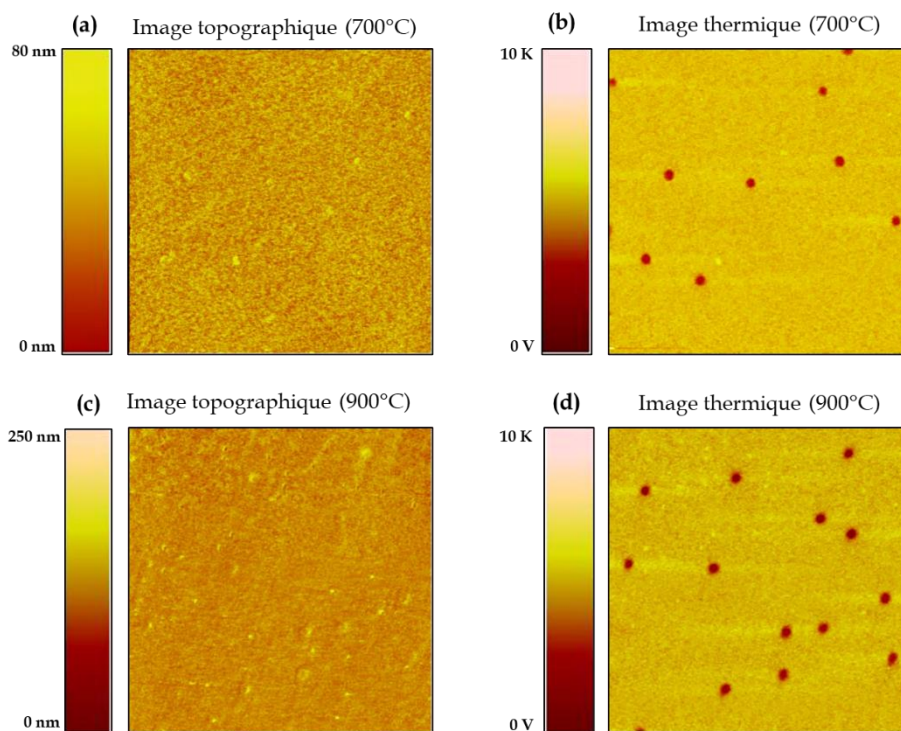
**Figure 53** : Données de mesures sur des nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H : (a) est le nombre normalisé de domaines (nombre de domaines 2H divisé par la longueur du nanofil) en fonction de la température de recuit. (b) est la fraction volumique en fonction de la température de recuit. Les lignes en pointillés sont tracées pour guider l'œil.

Enfin, pour les températures de recuit de 900 °C et 1000 °C, la fraction volumique du 2H augmente légèrement et le nombre normalisé relatif de domaines  $n_{2H}^*$  augmente de manière plus significative. Plus d'images MET des différents échantillons sont données dans l'**annexe B**.

Par conséquent, lors de l'augmentation de la température de recuit, le nombre normalisé de domaines 2H augmente continuellement (**Figure 53 (a)**), tandis que la fraction volumique 2H augmente rapidement entre 500 °C et 700 °C, mais reste alors relativement constante pour des températures de recuit supérieures à 700 °C (**Figure 53 (b)**).

- **Analyse  $3\omega$ -S $\omega$ ThM**

La **Figure 54** présente les images topographiques et thermiques des échantillons pour une température de recuit de 700 °C et 900 °C. Les nanofils sont peu visibles sur l'image topographique ce qui indique que, contrairement aux nanofils de Ge (**Figure 46**), les nanofils de Si ne dépassent pas la matrice. Par contre, dans les images thermiques, les nanofils de 150 nm de diamètre se distinguent clairement, avec un bon contraste de conductivité thermique par rapport à la matrice. À partir des images thermiques obtenues pour les différents échantillons (500 °C, 600 °C, 700 °C, 900 °C et 1000 °C), nous avons pu déduire la conductivité thermique des nanofils. Pour ces échantillons, le rayon d'échange thermique a été évalué expérimentalement à environ 175 nm.



**Figure 54** : Images  $3\omega$ -S $\omega$ ThM ( $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ ) de nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H de diamètre 150 nm, recuits à 700 °C et 900 °C. (a) et (c) sont des images topographiques, (b) et (d) sont des images de contraste de conductivité thermique.

En effet, grâce aux images thermiques des nanofils réalisées par SThM, nous avons mesuré l’amplitude de la tension  $V_{3\omega}$ , sur les nanofils et sur la matrice, pour chaque température de recuit et ainsi nous avons déduit la résistance thermique équivalente et la résistance thermique de contact. Les valeurs moyennes de ces dernières sont présentées dans le **Tableau 8**. Les valeurs des résistances de contact évaluées dans le cadre de cette étude sont en accord avec celle de  $\sim 2,3 \times 10^6$  W/K, évaluée par l’équipe de S. Gomès sur un substrat de Si avec le même type de sonde [127].

T (°C)	$ V_{3\omega} $ (mV)	$R_{\text{éq}}$ ( $10^5$ K/W)	$R_c$ ( $10^5$ K/W)
500	63,46	50,2	46,1
600	63,39	49,7	43,4
700	62,66	44,8	37,2
900	60,15	32,7	23,4
1000	49,11	11,3	1,5

**Tableau 8** : Valeurs de  $R_{\text{éq}}$  et de  $R_c$  des nanofils de Si 3C/2H déduites à partir de l’amplitude de la tension aux bornes de la sonde pour chaque température de recuit.

Rappelons que lorsque la pointe thermorésistive est en contact avec un nanofil, la résistance thermique équivalente  $R_{\text{éq}}$  peut être modélisée par trois résistances thermiques en série :

$$R_{\text{éq}} = R_{\text{Pt-nanofil}} + R_c + R_{\text{nanofil}}.$$

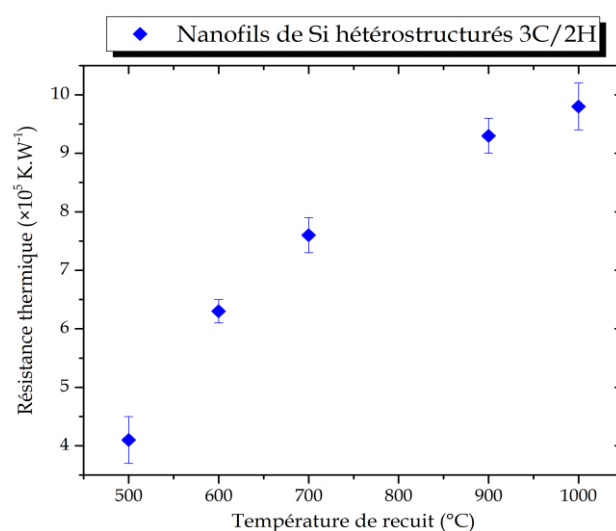
La résistance thermique des nanofils évaluée s’écrit sous la forme suivante :

$$R_{\text{nanofil}} = \frac{1}{\lambda_{\text{nanofil}}} \times \frac{L}{S}.$$

Vu que dans notre cas, les nanofils ont un diamètre de 150 nm (plus faible que le diamètre d’échange thermique de la pointe), la résistance thermique de constriction entre la pointe et le nanofil  $R_{\text{Pt-nanofil}}$  peut être négligée (voir **Annexe A**). Quant à la résistance thermique de contact, elle a été évaluée sur la matrice.

Par conséquent, la résistance thermique du nanofil  $R_{\text{nanofil}}$  a ensuite été déduite. Cette dernière augmente de  $(4,1 \pm 0,4) \times 10^5$  à  $(9,8 \pm 0,4) \times 10^5$  K.W<sup>-1</sup> lorsque la température

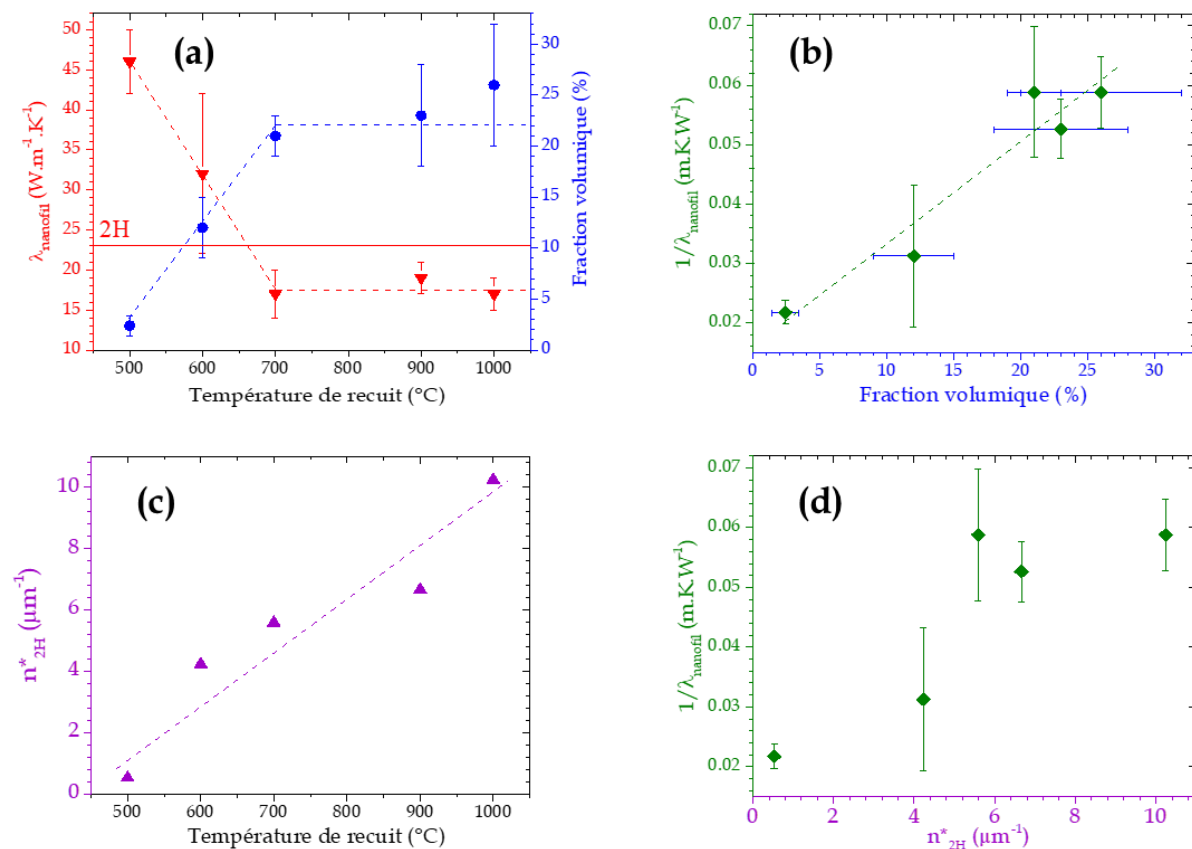
de recuit passe de 500 °C à 1000 °C. La **Figure 55** présente l'évolution de  $R_{\text{nanofil}}$  en fonction de la température de recuit. Cette courbe ne nous permet pas d'interpréter facilement les résultats en termes de conductivité thermique de nos nanofils puisqu'à la fin du processus de polissage les longueurs finales varient de 220 à 380 nm selon les nanofils (voir **Tableau 7**). Donc, pour chaque température de recuit, outre la longueur des nanofils mesurée, nous présentons, sur la **Figure 56 (a)**, la conductivité thermique moyenne évaluée sur une trentaine de nanofils. Notons que l'écart type sur la valeur de conductivité thermique est plus élevé que pour les nanofils de Ge, principalement en raison d'une dispersion plus importante sur la longueur et la section des nanofils.



**Figure 55** : Courbe d'évolution de la résistance thermique de nanofils hétérostructurés 3C/2H en fonction de la température de recuit.

Pour l'échantillon recuit à 500 °C, pour lequel les nanofils ne présentent pratiquement aucune transformation de phase, et qui est alors considéré comme un échantillon de référence, nous avons identifié une valeur de conductivité thermique de  $46 \pm 4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cette valeur identifiée par imagerie  $3\omega$ - SThM est en bon accord avec les valeurs obtenues par simulation pour des nanofils de Si homogènes 3C de diamètre 150 nm de diamètre [123], ou par d'autres mesures expérimentales sur des nanofils non transformés de même diamètre [128], et offre une forte réduction ( $\sim 70\%$ ) par rapport au silicium massif dont la valeur est de  $150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Lorsque la température de recuit passe de 500 °C à 1000 °C, on observe d'abord une forte réduction de la conductivité thermique (entre 500 °C et 700 °C) atteignant plus de 60%. Puis, en augmentant à nouveau la température de recuit de 700 °C à 1000 °C, la conductivité thermique devient relativement constante, et sa valeur identifiée est inférieure à 20 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Dans la publication de Martí Raya-Moreno [125], les auteurs ont évalué le rapport de conductivités thermiques  $\lambda_{2H}/\lambda_{3C}$  pour des nanofils de Si de différents diamètres (**Figure 51**). Ainsi, en utilisant la conductivité thermique  $\lambda_{3C}$  mesurée sur l'échantillon recuit à 500 °C, nous pouvons retrouver la valeur  $\lambda_{2H}$  simulée pour des nanofils de 150 nm de diamètre et qui vaut  $\lambda_{2H} \approx 23$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Notons que la conductivité thermique que nous avons identifiée pour les échantillons 3C/2H traités à 700 °C, 900 °C et 1000 °C est légèrement inférieure à la valeur théorique estimée pour les nanofils homogènes 2H.



**Figure 56** : Données de mesures sur des nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H : (a) montre la conductivité thermique et la fraction volumique en fonction de la température de recuit, (b) est l'inverse de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique, (c) est le nombre normalisé de domaines (nombre de domaines 2H divisé par la longueur du nanofil) en fonction de la température de recuit et (d) est l'inverse de la conductivité thermique en fonction du nombre normalisé de domaines. Les lignes pointillées sur ces figures sont dessinées pour guider l'œil.

À travers l'hétérostructuration, deux phénomènes peuvent être responsables de la réduction de la conductivité thermique : le nombre croissant de barrières thermiques le long du nanofil et la longueur de la zone 2H (ou fraction volumique) en raison de la faible conductivité thermique du Si-2H par rapport au Si-3C [125].

La **Figure 56 (a)** présente, en plus de la conductivité thermique, la fraction volumique 2H pour les différentes températures de recuit. On observe une bonne corrélation entre la conductivité thermique et la fraction volumique 2H. En effet, entre 500 °C et 700 °C, la fraction volumique 2H augmente fortement tandis que la conductivité thermique est fortement réduite. Par contre, pour une température de recuit plus élevée (au-delà de 700 °C), les deux quantités restent relativement constantes. Nous avons donc tracé, sur la **Figure 56 (b)**,  $1/\lambda_{\text{nanofil}}$  en fonction de la fraction volumique. Le comportement linéaire confirme la corrélation entre les deux quantités.

Quant au nombre moyen normalisé de domaines 2H,  $n_{2H}^*$ , il augmente constamment lorsque la température de recuit augmente comme illustré sur la **Figure 56 (c)**. Étant donné que la valeur de conductivité thermique de nanofils est quasi constante pour des températures de recuit supérieures à 700 °C, il semble que la fragmentation des domaines 2H ne soit pas un paramètre clé dans la réduction de la conductivité thermique. La **Figure 56 (d)** présente  $1/\lambda_{\text{nanofil}}$  en fonction du nombre moyen normalisé des domaines 2H et ne montre aucune corrélation évidente entre ces paramètres.

Cette observation conduit à la conclusion suivante : même si le nombre de domaines 2H (c'est à dire le nombre de barrières thermiques) peut être responsable de la diffusion des phonons, ce qui explique le fait qu'on peut atteindre une valeur de conductivité thermique inférieure à celle des nanofils homogènes 2H de diamètre 150 nm ( $23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), la longueur des domaines 2H est le facteur majeur qui contrôle la réduction de la conductivité thermique liée à une conductivité thermique plus faible de la phase 2H comme estimée dans la référence [125]. Autrement, la fragmentation des domaines 2H n'influence pas autant la réduction de la conductivité thermique que la longueur des domaines 2H.

Enfin, si l'on modélise la résistance thermique des nanofils  $R_{\text{nanofil}}$  par trois résistances en série (la résistance thermique du domaine 2H, la résistance thermique du domaine 3C et la résistance d'interface du polytype), on a alors :

$$R_{\text{nanofil}} = R_{2\text{H}} + R_{3\text{C}} + R_{3\text{C}/2\text{H}}$$

En utilisant la conductivité thermique de  $23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  du domaine 2H prédite dans [125] et  $\lambda_{3\text{C}}$  mesuré sur notre échantillon recuit à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , nous pouvons ainsi estimer la conductance d'interface du polytype dans la plage de  $150 - 400 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ . Cette valeur est en bon accord avec l'ordre de grandeur de la conductance identifiée par l'étude théorique de Jérôme Larroque et ses collaborateurs [122].

## 2.2. Influence du dopage

Nous avons étudié dans les paragraphes précédents l'effet du diamètre et de l'hétérostructuration sur la conductivité thermique de nanofils transformés 3C/2H. Nous avons également montré que ces hétérostructures jouent un rôle majeur dans la réduction de la conductivité thermique. Ce sous paragraphe sera dédié à l'étude de l'effet du dopage sur le comportement de la conductivité thermique de ces mêmes nanofils 3C/2H. Pour réaliser cette étude, deux séries d'échantillons ont été sélectionnées :

- Nanofils de Si 3C/2H dopés N.
- Nanofils de Si 3C/2H dopés P.

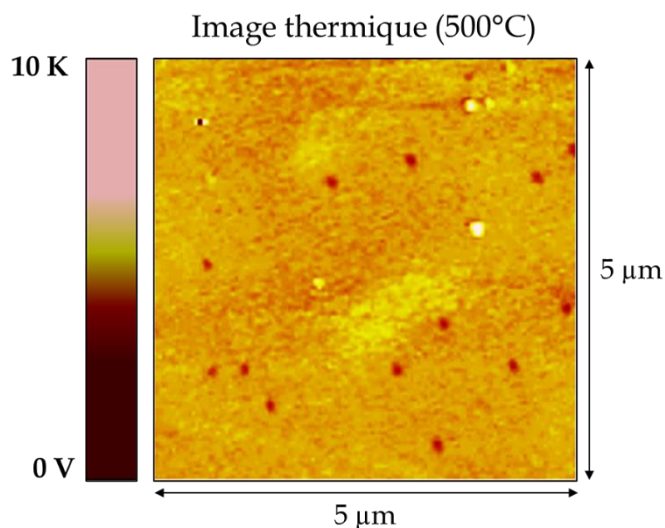
Ces séries sont présentées dans le **Tableau 9**. Pour chaque type de dopage, nous avons un échantillon recuit à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  pouvant servir de référence car non transformé ainsi qu'un échantillon recuit à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , température pour laquelle nous avons précédemment observé une forte réduction de conductivité thermique et enfin un échantillon à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  où une stabilisation de la conductivité thermique a été observée. Notons que les valeurs de résistivité indiquées dans le **Tableau 9** sont données par le fournisseur.

Série	Type du dopage	T de recuit ( $^\circ\text{C}$ )	Résistivité du wafer ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
<b>Pilben 24</b>	N (Phosphore)	500, 700 et 900	0,1 – 0,5
<b>Pilben 32</b>	P (Bore)	500, 700 et 900	0,8 – 1,2

**Tableau 9** : Échantillons de nanofils 3C/2H utilisés pour l'étude de l'effet du dopage.

Pour cette étude, les nanofils ont été élaborés dans les mêmes conditions que ceux utilisés pour l'étude de l'influence de la température de recuit (p.72), mais uniquement avec un type de dopage différent. La caractérisation par  $3\omega$ -SThM a été réalisée pour chaque série d'échantillons (Pilben 24 et Pilben 32). La **Figure 57** montre un exemple d'une image de contraste de conductivité thermique de nanofils de Si 3C/2H de la série « Pilben 24 » recuit à 500 °C. Malgré quelques amas d'impuretés sur la surface de l'échantillon, nous avons un bon contraste de conductivité par rapport à la matrice.

Pour chaque image thermique réalisée, nous mesurons la tension  $V_{3\omega}$  sur les nanofils mais aussi sur la matrice. Pour ces échantillons, le rayon d'échange thermique de la pointe a été estimé à 180 nm et le diamètre des nanofils est d'environ 150 nm. Par conséquent, la résistance thermique de constriction  $R_{Pt-nanofil}$  est négligeable. La résistance de contact a été évaluée sur la matrice et ainsi, la résistance thermique des nanofils 3C/2H dopés P et N et leur conductivité thermique ont été évaluées. La **Figure 58** présente ces dernières en fonction de la température de recuit. Rappelons que plus la température de recuit augmente, plus les domaines 2H sont larges et nombreux, et que plus de 90% des nanofils traités à 500 °C ne présentent aucune transformation 2H.



**Figure 57** : Image thermique  $3\omega$ -SThM de nanofils hétérostructurés 3C/2H dopés N et recuits à 500 °C.

Nous remarquons que pour les nanofils dopés N et P, la conductivité thermique diminue entre 500 °C et 700 °C, puis au-delà de 700°C elle reste stable. Cela nous a conduit à conclure que quel que soit le type de dopage des nanofils, le comportement de la



conductivité est bien conservé et toujours dominé par les domaines 2H et les interfaces 3C/2H.

Cette conclusion peut avoir des conséquences avantageuses pour les applications thermoélectriques. En effet, le dopage ne semble pas affecter la conductivité thermique mais peut laisser espérer une optimisation de la conductivité électrique. En même temps, la réduction de la conductivité thermique est maintenue grâce à l'hétérostructuration. Par conséquent, nos nanofils transformés 3C/2H peuvent avoir les propriétés d'un matériau de type « cristal électronique et verre photonique » : être à la fois bon conducteur électrique et mauvais conducteur thermique.

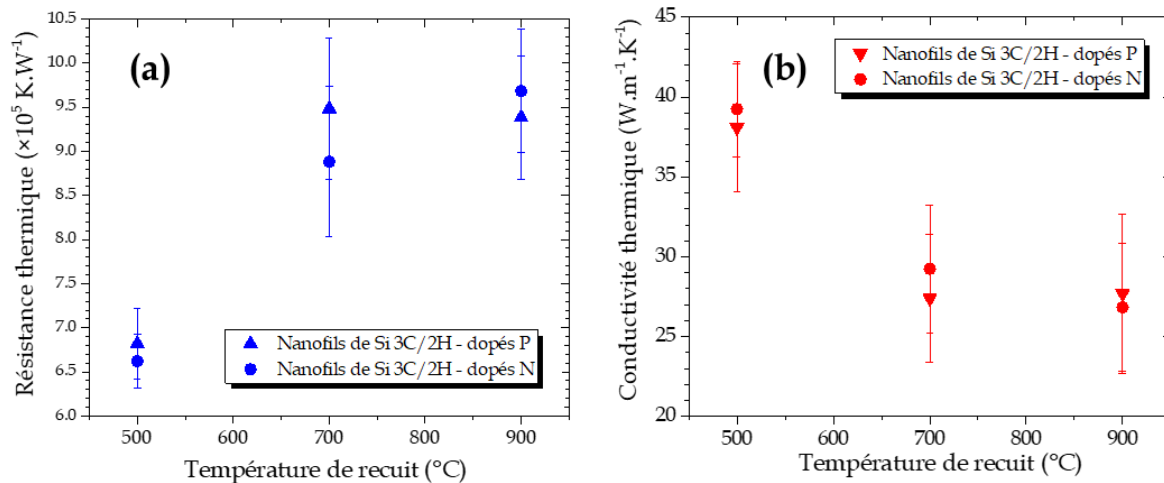


Figure 58 : Nanofils de Si 3C/2H : (a) est la résistance thermique en fonction de la température de recuit et (b) est la conductivité thermique en fonction de la température de recuit.

### 3. Conclusion

Nous avons démontré expérimentalement que l'hétérostructuration des nanofils peut réduire leur conductivité thermique. Cet effet a été observé dans les hétérostructures 2H/3C de nanofils de Ge et confirmé dans les nanofils de Si. Nous avons également démontré une corrélation entre la température de recuit du processus de fabrication, qui influence le nombre et la taille des domaines 2H, et la réduction de la conductivité thermique. De plus, le dopage de ces nanofils, que ce soit de type N ou P, n'a pratiquement pas d'influence sur le comportement de la conductivité thermique. Sa réduction reste toujours dominée par l'hétérostructuration. En conséquence, les nanofils hétérostructurés

allotropes semi-conducteurs du groupe IV semblent être de très bons candidats pour les applications thermoélectriques, d'autant plus que ces matériaux inorganiques sont largement utilisés en électronique et peuvent être dopés. Il est donc nécessaire de trouver un moyen d'évaluer la conductivité électrique et le coefficient Seebeck des nanofils 3C/2H dans le but d'avoir accès à leur facteur de mérite ZT.

Dans le chapitre suivant, une technique originale d'imagerie va être présentée, permette l'obtention simultanée et en temps réel des trois propriétés thermique, électrique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique.



# Chapitre 3

## Imagerie électrique et thermo-électrique à l'échelle nanométrique

### *Introduction*

Dans le chapitre précédent, la caractérisation thermique de nanofils hétérostructurés 3C/2H a été réalisée par la technique  $3\omega$ -SThM. La mesure de la conductivité thermique a montré une dépendance entre la proportion de domaines 2H au sein des nanofils et la conductivité. En effet, ces domaines 2H ont permis la réduction de la conductivité thermique des nanofils. Ce comportement a été observé également sur des nanofils 3C/2H dopés. Le dopage de nanofils permet a priori d'améliorer la conductivité électrique alors que la conductivité thermique reste faible. Cette situation serait avantageuse pour l'optimisation du facteur de mérite  $ZT = (\sigma \cdot S^2 / \lambda) T$ . Nous devons alors évaluer la conductivité électrique ainsi que le coefficient Seebeck des nanofils 3C/2H afin d'estimer par la suite leur ZT. Il existe dans la littérature des méthodes de caractérisation thermoélectrique pour un réseau de nanofils dans leur matrice [129], [130] mais aussi pour des nanofils individuels en dehors de la matrice [20], [131]. En revanche, il n'existe aucune méthode d'imagerie pour réaliser ce type de mesures sur des nanofils individuels dans leur matrice, d'où le challenge expérimental de développer un prototype pour réaliser ce type de mesures. En effet, comme notre AFM a été transformé en SThM pour réaliser des mesures de conductivité thermique, nous avons réadapté ce microscope en créant un prototype original qui permet une imagerie simultanée et en temps réel des paramètres thermoélectriques (coefficient Seebeck, conductivité électrique et thermique) à l'échelle nanométrique, dans le but de l'appliquer à l'étude de nanofils hétérostructurés fabriqués par le C2N. Le principe de mesure de la conductivité thermique via le nouveau montage reste le même qu'avec le SThM présenté dans le chapitre précédent, c'est-à-dire à travers la mesure de la tension en troisième harmonique aux bornes de la sonde.

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties : la première partie A est consacrée à la présentation et la validation (expérimentale et par simulation) du nouveau prototype ainsi qu'aux principes de mesure du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique. Dans la seconde partie B, nous allons appliquer notre nouvel outil d'imagerie sur un échantillon test composé d'une couche mince déposée sur un substrat de Si dopé et aux imageries de résistivité électrique et du coefficient Seebeck de nanofils de Si et Ge hétérostructurés.

Enfin, nous présenterons une ébauche de modèle afin d'extraire un ordre de grandeur de  $\rho_{\text{nanofil}}$  et  $S_{\text{nanofil}}$  grâce à notre prototype.

Cette étude est la première preuve d'imagerie simultanée des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique des nanofils, et elle a fait l'objet de l'article [132] publié en 2021.

# **PARTIE A**

## **Présentation et validation du prototype**



Avant de présenter notre prototype d'imagerie, nous allons dans un premier temps exposer, à partir de la littérature, quelques exemples de techniques de caractérisation thermoélectrique et électrique des nanofils, différentes de celle utilisée dans ce projet de thèse. Les avantages et les inconvénients de ces techniques seront également discutés.

Notons que notre prototype se base sur la microscopie à force atomique (AFM).

## **1. Mesure du coefficient Seebeck des nanofils**

Une mesure précise du coefficient Seebeck, noté  $S$ , est essentielle dans le but d'étudier et d'évaluer les propriétés thermoélectriques des nouveaux matériaux. Le coefficient de Seebeck est défini comme le rapport entre la tension produite et le gradient de température aux bornes de l'échantillon :

$$S = \pm \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

où  $\Delta V$  est la variation de tension produite par l'effet Seebeck et  $\Delta T$  la différence de température. Si ces deux derniers sont mesurables, le coefficient Seebeck peut être donc évalué. Le signe de  $S$  dépend des caractéristiques des matériaux : positif pour les semi-conducteurs de type p et négatif pour les semi-conducteurs de type n. Cependant, la mesure de  $S$  d'un nanofil individuel est très difficile à réaliser car il faut maîtriser précisément la tension Seebeck produite  $\Delta V$ , et la variation de température imposée  $\Delta T$  à travers le nanofil.

Il existe néanmoins plusieurs techniques de caractérisation du coefficient Seebeck des nanofils. Yang Liu et al. ont détaillé ces techniques dans leur publication [133], nous donnons quelques exemples dans les sous-paragraphes suivants.

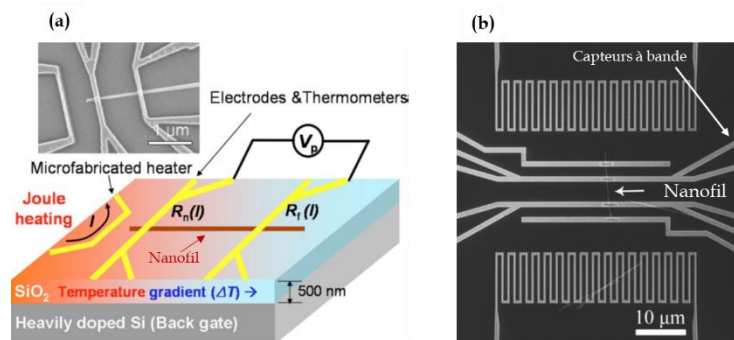
### **1.1. Dispositif mésoscopique**

Le principe de cette technique consiste à placer un nanofil individuel sur un substrat d'oxyde de silicium/silicium ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) puis à déposer deux fils métalliques (par exemple en platine) en contact avec les deux extrémités du nanofil, comme présenté sur la [Figure 59 \(a\)](#) [134]. Ces fils métalliques, dans une configuration de mesure quatre fils, servent à la fois d'électrodes et de thermomètres. Akram I. Boukai et al. ont utilisé cette technique en 2008 [131]. Pour générer de la chaleur par effet Joule, un micro-appareil de chauffage a été



placé à côté de l'une des extrémités du nanofil. Un courant continu (DC),  $I$ , a été appliqué à cet appareil de chauffage. Cela induit une augmentation de la température localement autour de la zone de contact voisine. Le gradient de température  $\Delta T$  peut être mesuré à partir des résistances des deux thermomètres,  $R_n$  et  $R_f$ , sur la base de leur coefficient de température ( $CTR = (dR/dT)/R$ ) qui doit être étalonné au préalable.

La **Figure 59 (b)** [135] montre un autre dispositif similaire. En effet, il est composé essentiellement d'un substrat isolant avec des films métalliques minces, généralement du platine de quelques centaines de nm d'épaisseur, déposés sur le dessus. Les structures hautement résistives en zigzag servent de chauffage, tandis que les bandes droites servent de contacts électriques. Ce dispositif permet : (i) d'imposer un  $\Delta T$  à l'aide de radiateurs en zigzag ; (ii) mesurer le  $\Delta T$  en lisant l'incrément de résistance dans les capteurs à bande ; (iii) mesurer le  $\Delta V$  généré aux extrémités du nanofil pour déterminer la tension en circuit ouvert aux extrémités du nanofil [136].



**Figure 59** : Présentation schématique (a) et image de microscopie électronique à balayage (b) d'un dispositif pour les mesures du facteur de puissance thermoélectrique de nanofils.

De même que dans le cas du premier dispositif, le principe de lecture de la température est lié à l'augmentation linéaire de la résistance des bandes métalliques avec la température. Ainsi, un étalonnage doit être effectué pour déterminer le coefficient de température de résistance des bandes.

Le principe de mesure du coefficient Seebeck dans les deux dispositifs présentés sur la **Figure 59** reste quasiment le même : il repose sur le chauffage pour fournir une différence de température à travers le nanofil. Une fois qu'un courant continu,  $I$ , traverse le réchauffeur comme illustré schématiquement sur la **Figure 59 (a)** pour le premier dispositif, la température autour de la zone de contact adjacente augmente par effet Joule.

Une partie de la chaleur « s'écoule » à travers le nanofil, créant un gradient de température le long du nanofil. Ensuite, des appareils de mesure (voltmètres et ampèremètres) permettent de lire les résistances des thermomètres ainsi que la tension thermoélectrique résultante,  $\Delta V$ , simultanément. Puis, le gradient de température,  $\Delta T$ , entre les deux thermomètres est évalué à partir de l'étalonnage en température des résistances. Enfin, le coefficient Seebeck peut être déduit :

$$S = \pm \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

- **La technique  $2\omega$**

Le schéma du dispositif pour la mesure du coefficient Seebeck en  $2\omega$  est illustré sur la **Figure 59 (a)**. Cette technique a été utilisée par K. Kirihara et al. en 2011 [137]. Elle consiste à utiliser un courant alternatif à une fréquence  $\omega$  pour alimenter le chauffeur, ce qui entraîne un chauffage par effet Joule à une fréquence  $2\omega$ . Cette diffusion de chaleur provoque une oscillation de température qui se propage jusqu'au nanofil. Par conséquent, une différence de température est établie. Les températures aux deux extrémités du nanofil,  $T_c(2\omega)$  et  $T_f(2\omega)$ , peuvent être déterminées à travers la mesure de la résistance des fils de Pt. Par conséquent, la différence de température  $\Delta T_{2\omega}$ , peut être obtenue par :

$$\Delta T_{2\omega} = T_c(2\omega) - T_f(2\omega)$$

Ensuite grâce à des détections synchrones, qui permettent d'isoler les différentes harmoniques de la tension  $\Delta V$ , la tension Seebeck  $\Delta V(2\omega)$  peut être mesurée. Enfin, le coefficient Seebeck  $S$ , du nanofil est calculé comme suit :

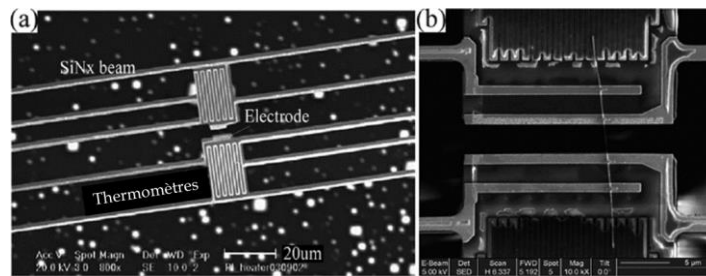
$$S = - \frac{\Delta V(2\omega)}{\Delta T(2\omega)}.$$

## 1.2. Dispositif suspendu micro-fabriqu

Le dispositif de microstructure suspendu est composé de deux plateformes adjacentes épaisses en nitrure de Si à très faible contrainte ( $\text{SiN}_x$ ), chacune d'environ  $15 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ , suspendues par plusieurs  $\text{SiN}_x$  longs ( $200\text{--}400 \mu\text{m}$ ) et étroits ( $2\text{--}4 \mu\text{m}$ ), comme indiqué sur la **Figure 60** [133], [138]. Sur chaque plateforme, un thermomètre à résistance a été déposé qui agit comme un appareil de chauffage, pour générer une différence de température, et comme un thermomètre. De plus, deux électrodes ont été modelées par lithographie pour

connecter le nanofil. Une fois qu'un nanofil est placé sur l'appareil et fixé sur les deux électrodes, il sera connecté aux pistes extérieures via des fils de Pt déposés sur chaque plateforme de SiN<sub>x</sub>.

Dans ce dispositif suspendu, lorsqu'un courant continu traverse un des thermomètres à résistance, la température à une extrémité du nanofil augmente grâce à l'effet Joule. Une partie de la chaleur traverse le nanofil et crée un gradient de température le long du nanofil.



**Figure 60** : (a) est une image MEB du micro-dispositif suspendu utilisé pour la mesure du coefficient Seebeck de nanofils. (b) est une image MEB d'un nanofil suspendu.

La tension Seebeck  $\Delta V$  est alors induite par le gradient de température et peut être mesurée à travers les plots de contact qui connectent le nanofil. De plus, la différence de température  $\Delta T$  peut être obtenue grâce au coefficient de température de résistance du thermomètre. Le coefficient Seebeck, par conséquent, peut être déterminé :

$$S = \pm \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

### 1.3. Micro-dispositif avec thermocouples

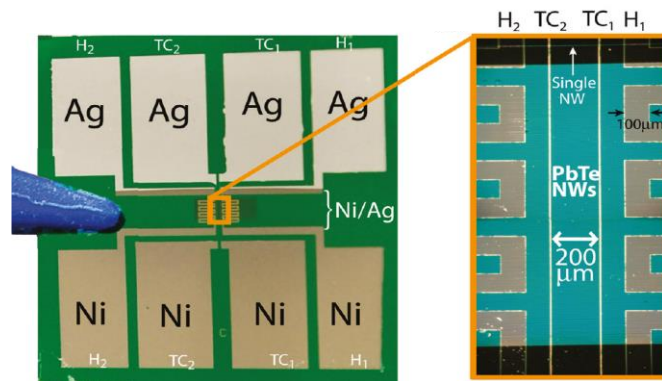
Une structure de dispositif micro-fabriquée avec des thermocouples pour la mesure du coefficient Seebeck est représentée sur la **Figure 61** [139]. Ce dispositif permet la mesure du coefficient Seebeck moyen d'un réseau de nanofils. Il se compose de deux radiateurs micro-fabriqués extérieurs et de deux micro-thermocouples déposés sur une couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Les nanofils individuels sont placés entre les deux éléments chauffants pour caractériser les propriétés thermoélectriques. Afin d'évaluer le coefficient Seebeck, les nanofils sont chauffés en injectant un courant dans le radiateur de chaque côté. Par conséquent, un

gradient de température est ensuite généré le long des nanofils. À partir des deux contacts électriques, la tension Seebeck et les températures aux deux extrémités du nanofil sont mesurées individuellement. Plus précisément, la différence de température  $\Delta T$ , des nanofils peut être obtenue à partir des deux micro-thermocouples ( $TC_1$  et  $TC_2$ ) et la tension Seebeck  $\Delta V$ , peut être mesurée à partir des deux contacts électriques. Enfin, à partir de la différence de température  $\Delta T$  et de la tension Seebeck  $\Delta V$ , le coefficient Seebeck à une température spécifique peut être estimé comme par la relation suivante [140] :

$$S = \left[ \frac{\Delta V}{\Delta T} \right] + S_{\text{métal}}$$

où  $S_{\text{métal}}$  est le coefficient Seebeck du métal en contact avec les nanofils qui doit être connu.

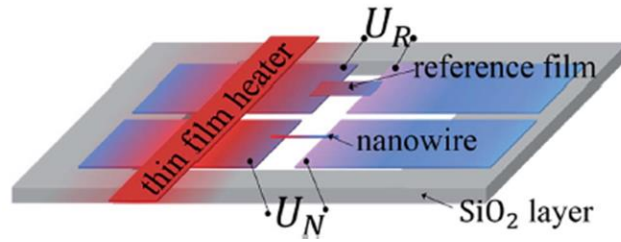


**Figure 61** : Dispositif comprenant deux réchauffeurs ( $H_1$  et  $H_2$ ) et deux thermocouples ( $TC_1$  et  $TC_2$ ) Ag/Ni pour la mesure de  $S$  et  $\sigma$  de réseaux de nanofils. La région bleue est un réseau de nanofils de PbTe de  $60 \text{ nm} \times 200 \text{ nm} \times 200 \text{ }\mu\text{m}$  orientés horizontalement. Les deux lignes verticales proches du centre de l'image de droite, espacées de  $200 \text{ }\mu\text{m}$ , sont les thermocouples Ag/Ni, qui ont une largeur de  $4 \text{ }\mu\text{m}$ . Enfin, un seul nanofil « orphelin » qui est séparé latéralement du réseau de nanofils par  $\sim 100 \text{ }\mu\text{m}$  est montré en haut.

#### 1.4. Mesure avec un film de référence

F. Völklein et al. ont utilisé cette technique en 2010 afin de caractériser des nanofils de bismuth et de composé de bismuth [141]. La micro-puce, représentée sur la **Figure 62** [133], est composée de deux paires identiques de contacts métalliques ancrés sur une couche de  $\text{SiO}_2$ . Un nanofil est suspendu sur une paire d'entre eux, et une couche métallique dont le coefficient de Seebeck est connu déposée entre les contacts de l'autre paire. Cette couche

est considérée comme référence. Pour générer un gradient de température, un mini-radiateur est placé à côté de l'échantillon.



**Figure 62** : Dispositif pour la mesure du coefficient Seebeck d'un nanofil avec un fil de référence.

Comme le montre la **Figure 62**, le réchauffeur permet de générer une différence de température identique  $\Delta T$ , sur les deux paires de couche de contact. Grâce à la couche de référence, la différence de température entre deux extrémités du nanofil peut être déterminée par la tension Seebeck de référence  $V_R$  :

$$V_R = (S_R - S_C) \times \Delta T$$

où  $S_R$  et  $S_C$  sont les coefficients Seebeck connus de la couche la référence et des contacts métalliques, respectivement. Par conséquent, lorsque la tension Seebeck  $V_N$  du nanofil est mesurée, le coefficient Seebeck  $S_N$  du nanofil peut être obtenu selon la relation suivante [141] :

$$S_N - S_C = \frac{V_N}{\Delta T} = V_N \frac{(S_R - S_C)}{V_R}$$

### 1.5. Synthèse

Le **Tableau 10** [133] montre un résumé les différents avantages et inconvénients des 5 techniques présentées précédemment. Plus de détails peuvent être trouvés dans l'article de Y. Liu et al [133].

Ces micro-dispositifs sont intéressants pour étudier les propriétés thermoélectriques des nanofils. Certains de ces micro-outils, tel que le dispositif suspendu micro-fabriqués, permet la mesure du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique et de la conductivité thermique d'un même nanofil. Cependant, ces méthodes demandent des efforts de préparation supplémentaires et un placement difficile des échantillons. Des processus complexes et des équipements très spécifiques sont nécessaires pour fabriquer les

structures suspendues. Par exemple, plus de cinq étapes de processus et une lithographie par faisceau d'électrons ont été impliquées. De plus, ces dispositifs ont également rencontré des problèmes inévitables avec le placement des nanofils entre les deux électrodes Pt en raison de la faible taille des nanofils (<100 nm) et de la structure suspendue.

D'autre part, bien que certains de ces dispositifs possèdent des avantages en termes de la minimisation de la perte de chaleur par convection en travaillant sous vide, ils possèdent un inconvénient majeur en termes de contact ohmique. En effet, le contact à l'interface de l'électrode et du nanofil n'est généralement pas idéal en raison de la surface de contact extrêmement faible (<0,05  $\mu\text{m}^2$ ). Aussi, le fait d'isoler le nanofil de sa matrice, peut entraîner l'oxydation de sa surface.

Dans ce sens, la caractérisation des nanofils par AFM devient très avantageuse car les nanofils peuvent être caractérisés dans leur matrice. Plus de détails sur ces techniques ainsi que leur avantages et inconvénients par rapport aux micro-dispositifs seront discutés dans la suite de cette partie.

Rappelons que toutes les mesures (thermique, électrique et thermoélectrique) réalisées sur des nanofils durant ce projet de thèse ont été effectuées en utilisant un AFM.

Technique	Avantages	Inconvénients
<b>Dispositif mésoscopique</b>	-Placement facile des échantillons. - Dispositif simple.	- Longue période de stabilisation thermique. -Effort supplémentaire pour obtenir un contact ohmique.
<b>La technique de <math>2\omega</math></b>	-Rapport signal/bruit. - Dispositif simple.	Faible signal à haute fréquence.
	Stabilisation thermique en quelques secondes.	-Appareil complexe. -Placement difficile des échantillons.

<b>Dispositif suspendu micro-fabriqué</b>		-Effort supplémentaire pour obtenir un contact électrique.
<b>Micro-dispositif à thermocouples</b>	Obtention de la température trop près des contacts.	Difficulté de supprimer le bruit et de conception du circuit pour thermocouple.
<b>Mesure avec un film de référence</b>	Pas de mesure directe de la température.	Difficile d'obtenir un contact électrique.

**Tableau 10** : Les avantages et les inconvénients des techniques de caractérisation du coefficient Seebeck des nanofils décrites précédemment.

## 2. Mesure de la conductivité électrique de nanofils

Pour une structure d'aire en coupe transversale relativement constante comme dans un nanofil, la résistance électrique R est donnée par :

$$R = \frac{\rho L}{A}$$

où  $\rho$ , A et L sont la résistivité électrique du nanofil (en  $\Omega.m$ ), sa section (en  $m^2$ ) et sa longueur (en m) respectivement.

La conductivité électrique  $\sigma$  (c'est-à-dire l'inverse de la résistivité électrique  $\rho$ ) peut être ainsi obtenue grâce à l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{L}{A \times R}$$

Par conséquent, les mesures de conductivité peuvent être déterminées à partir des courbes I-V du nanofil en forçant la tension V et en mesurant le courant I (ou vice versa) afin d'obtenir  $R = dV/dI$  dans le cas d'un contact ohmique. De plus, une détermination précise des dimensions des nanofils, de la longueur L et de la section A est également requise.

Il existe deux grandes familles de caractérisation électrique des nanofils :

- Des techniques utilisant des microsystemes, sur le modèle de celles utilisées pour la mesure du coefficient Seebeck (telles que présentées précédemment).
- La caractérisation par microscopie à sonde locale.

Dans les prochains sous-paragraphes, nous allons donner un bref descriptif de ces deux types de mesure. Plus de détails peuvent être trouvés dans la référence [136].

### ***2.1. Mesures par microsystemes***

L'obtention de bons contacts électriques est la première exigence de toute mesure électrique. En ce sens, les stratégies imitent celles utilisées dans le domaine macroscopique, mais avec le besoin de résolution spatiale imposé par la faible dimensionnalité. Pour les nanofils placés sur des substrats isolants ou sur des substrats recouverts de fines couches d'isolants, les contacts électriques peuvent être réalisés de différentes manières, comme le montre la [Figure 63](#) [136].

La mesure la plus simple est la détermination de la résistance du nanofil à une certaine température. Cela peut se faire en injectant un courant très faible (afin d'éviter l'auto-échauffement par effet Joule) dans le nanofil via les contacts électriques et en mesurant la chute de tension ou en traçant des courbes I-V pour obtenir la résistance électrique. Une fois cette dernière connue, la conductivité électrique peut être déduite, à condition que la taille et la géométrie du nanofil soient mesurées avec une précision suffisante.

Il est important de noter qu'en raison de la grande impédance associée aux nanofils individuels, des sources de précision à faible courant et des voltmètres avec de grandes impédances d'entrée sont nécessaires pour des mesures très sensibles et précises. Les courbes I-V peuvent être obtenues à l'aide d'une mesure à deux sondes. Dans ce cas l'influence des résistances de contact peut affecter la validité des mesures. Une précision améliorée peut être obtenue en supprimant l'influence des contacts, des sondes et de la résistance d'étalement à l'aide de quatre contacts électriques au lieu de deux [142], [143]. Dans ce cas, le courant passe à travers l'échantillon avec deux sondes tandis que la tension est mesurée avec les deux autres sondes. Les mesures à quatre sondes peuvent être effectuées avec des sondes suspendues ou avec des conceptions spécifiques de sondes métalliques sur un substrat comme indiqué sur la [Figure 63](#) [136].



Bien que la conception de ce type de micropuces à quatre sondes puisse être assez complexe, une grande variété de nanofils a été entièrement caractérisée avec elles.

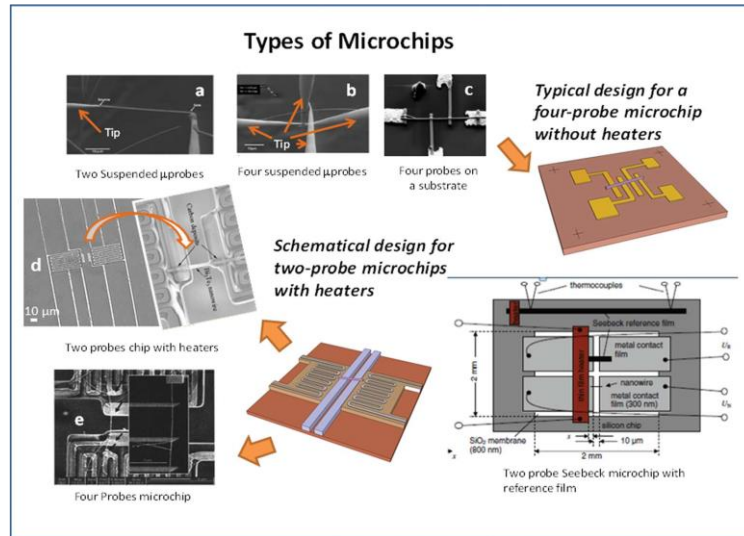


Figure 63 : Les principaux types de micropuces utilisées pour la mesure des propriétés du transport (électrique, thermique ou thermoélectrique) dans les nanofils.

## 2.2. Microscopie à sonde locale

Une alternative à la caractérisation de nanofils avec des micropuces, comme présenté dans les paragraphes précédents, est leur étude à l'aide de techniques de microscopie à sonde locale (SPM pour **Scanning Probe Microscopy** en anglais), où une sonde scanne les nanofils avec une résolution nanométrique.

Le principe de mesure consiste à positionner la pointe AFM en contact au-dessus d'un nanofil. Si la pointe est conductrice, on peut faire passer un courant à travers le nanofil et mesurer la tension à ses bornes (voir Figure 64). Les courbes I-V de différents nanofils fournissent des informations sur la résistance électrique des nanofils et, en connaissant leurs dimensions géométriques, il est possible de déterminer leur conductivité électrique.

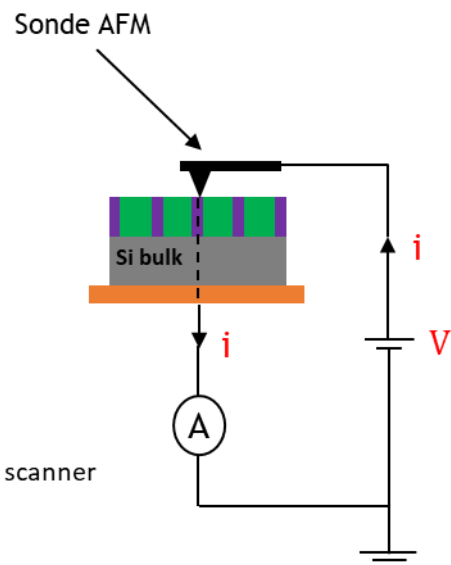


Figure 64 : Schéma du positionnement de la pointe AFM au-dessus d'un réseau de nanofils de Si pour la caractérisation électrique.

La taille de la pointe doit être correctement sélectionnée en fonction du diamètre des nanofils. Des diamètres plus petits rendent plus difficile le positionnement de la pointe au-dessus des nanofils. Une autre difficulté des techniques SPM est d'évaluer la résistance de contact entre la pointe et l'échantillon. Aussi, il est important d'établir un bon contact ohmique entre ces derniers.

Il existe plusieurs types de techniques SPM qui peuvent être utilisées dans ce contexte. Parmi ces techniques on trouve : la microscopie à effet tunnel (STM pour **Scanning Tunneling Microscopy** en anglais), la microscopie à force atomique en mode électrique (C-AFM pour **Conductive Atomic Force Microscopy**), le SSRM (pour **Scanning Spreading Resistance Microscopy** en anglais) et la microscopie à sonde locale en mode de force Kelvin (KPFM pour **Kelvin Force Scanning Probe Microscopy** en anglais).

Le premier type de microscope est capable d'imager des surfaces au niveau atomique en se basant sur le concept de tunnel quantique. Cet effet se produit lorsqu'une polarisation est appliquée entre la pointe et la surface à examiner (les deux doivent être conductrices) qui doivent être suffisamment rapprochées pour permettre aux électrons de traverser le vide entre elles. Le courant résultant de ces électrons dépend de la position de la pointe, de la tension appliquée et de la densité d'états électroniques. A partir de cette mesure, et en utilisant les dimensions géométriques du nanofil, sa conductivité électrique peut être déterminée. Parmi les inconvénients de la technique STM, on trouve la vitesse de balayage qui est plus lente par rapport à d'autres techniques.

Les techniques SSRM et C-AFM sont capables de forcer et de mesurer le courant qui traverse l'échantillon. En plus que la mesure avec ces techniques se fait en contact, contrairement au STM, l'autre différence est l'amplitude du courant utilisée : des nanoampères (nA) dans le cas du STM et des microampères ( $\mu$ A) dans le cas du C-AFM et SSRM. Quant à la technique KPFM, elle est capable de mesurer le potentiel de surface de l'échantillon, et donc les différences de tension entre différentes positions. Dans le mode électrique tel que le STM ou le C-AFM, une tension fixe  $V$  est établie entre la pointe et la partie inférieure de l'échantillon contenant les nanofils. Ensuite, la surface de l'échantillon est balayée, tandis que le courant  $I$  qui traverse les nanofils est enregistré. Cela permet d'évaluer la résistance électrique des nanofils grâce à l'équation  $R = V/I$ . Ces données ainsi que les dimensions des nanofils, peuvent être utilisées pour obtenir l'information sur la

conductivité électrique  $\sigma$ . Pour le KPFM, c'est la tension  $V$  plutôt que le courant qui est détectée. Un courant  $I$  fixé traverse le nanofil, et la sonde KPFM balaye le long de sa direction axiale, enregistrant simultanément  $V$  et la position  $x$ . Ensuite la résistance électrique  $R(x)$  correspondante est calculée et utilisée pour déterminer la conductivité électrique. Par conséquent, cette configuration n'est pas adaptée à des nanofils enrobés dans leur matrice. Plus de détails sur les techniques de microscopie à sonde locale sont disponibles dans les références [40], [136].

Ces techniques présentent certains avantages par rapport aux mesures effectuées avec des micropuces décrites en début de cette partie A. En effet, les techniques SPM fournissent une image morphologique de la surface de l'échantillon à partir de l'interaction entre la sonde et la surface. D'autre part, différentes caractéristiques physiques peuvent également être mesurées localement, en profitant de la haute résolution spatiale de ces techniques et en changeant le type de sonde utilisé. Dans ce but, l'utilisation de sondes thermiques et/ou conductrices qui sont disponibles dans le commerce, ainsi que de légères modifications à la configuration du microscope SPM, permet de mesurer les propriétés du transport dans des nanofils individuels à l'intérieur et à l'extérieur de leur matrice. Le fait que les nanofils puissent être mesurés à l'intérieur de la matrice est un avantage important par rapport aux micropuces car aucune oxydation n'est produite à la surface des nanofils et le nanofil n'est exposé à aucun produit chimique pouvant l'endommager.

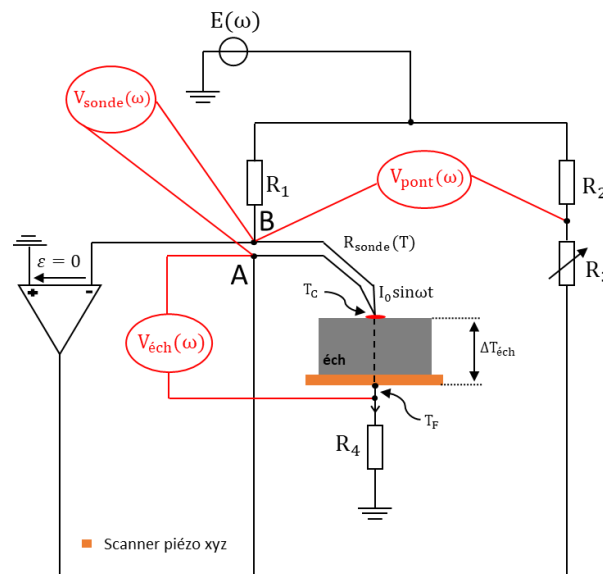
Tous ces avantages nous ont motivés à développer un prototype original, basé sur un AFM, permettant l'imagerie des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique des nanofils hétérostructurés individuels enrobés dans leur matrice. Ce nouvel outil d'imagerie sera le cœur de la suite de cette thèse. Notons que parmi les inconvénients potentiels des techniques de microscopie à sonde locale, on note la difficulté de mesurer des nanofils de diamètres bien inférieurs à la taille de la pointe.

### 3. Prototype de la nouvelle technique de mesure des propriétés électrique, thermique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique

#### 3.1. Principe de mesure du coefficient Seebeck

Le principe de mesure du coefficient Seebeck est présenté sur la [Figure 65](#). Pour développer, la pointe thermorésistive chaude (mode actif) est positionnée sur la surface de l'échantillon, ce qui implique une différence de température entre les extrémités haut et bas de l'échantillon, c'est-à-dire entre les points  $T_C$  et  $T_F$ .

Le montage du SThM, présenté dans le chapitre précédent, a été modifié afin d'avoir accès à la tension Seebeck  $V_{\text{éch}}(\omega)$  produite entre la pointe et la partie inférieure de l'échantillon. En effet, la sonde thermorésistive est toujours insérée dans un pont de Wheatstone. Ce dernier a été légèrement modifié afin que la tension à ses bornes soit parfaitement linéaire par rapport aux variations de résistance de la sonde. La résistance électrique  $R_4$  a pour rôle d'éliminer les décharges électrostatiques lors du contact de la pointe avec la surface de l'échantillon et ainsi la sécuriser. Rappelons que  $R_1 \approx R_2$  et  $R_3 \approx R_{\text{sonde}}$ . Les valeurs de  $R_1$  et  $R_2$  dépendent de celle de la sonde utilisée avec  $R_{\text{sonde}}/R_1$  est d'environ 3%. Le [Tableau 11](#) présente les ordres de grandeurs des résistances électriques choisies en fonction de la sonde thermorésistive utilisée. Concernant la résistance  $R_4$ , elle dépend de l'échantillon à caractériser, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.



**Figure 65** : Prototype pour la mesure du coefficient Seebeck.

Résistances	Sonde en Pd	Sonde de type Wollaston
$R_1$	$\sim 10 \text{ k}\Omega$	$\sim 100 \Omega$
$R_2$	$\sim 10 \text{ k}\Omega$	$\sim 100 \Omega$
$R_{\text{sonde}}$	$\sim 300 \Omega$	$\sim 3 \Omega$
$R_3$	$\sim 300 \Omega$	$\sim 3 \Omega$

**Tableau 11** : Ordres de grandeurs des résistances choisies en fonction du type de sonde utilisée.

Le circuit électronique est alimenté par une tension sinusoïdale qui s'écrit :

$$E(\omega) = E_0 \cos(\omega t) \quad (3.2)$$

Dans les conditions où la résistance  $R_4$  et celle de l'échantillon sont très grandes devant celle de la sonde (cette condition étant toujours vérifiée pour nos échantillons), la tension aux bornes de cette dernière en contact avec l'échantillon s'écrit :

$$V_{\text{sonde}}(\omega) = \frac{R_s(T)}{R_1} E(\omega) \quad (3.3)$$

où  $R_s(T)$  est la résistance électrique de la sonde thermorésistive (en  $\Omega$ ) qui varie en fonction de la température suivant l'équation suivante :

$$R_s(T) = R_0(1 + \alpha\Delta T) = R_0 + R_0\alpha[T_{\text{DC}} + \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega} \cos(2\omega t + \phi_{\text{Th}})] \quad (3.4)$$

$R_0$ ,  $\alpha$ ,  $T_{\text{DC}}$ ,  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  et  $\phi_{\text{Th}}$  sont respectivement la résistance de la sonde à température ambiante (en  $\Omega$ ), le coefficient de température de la sonde (en  $\text{K}^{-1}$ ), la composante statique de la variation de température de la sonde (en K), l'élévation de température de la sonde à  $2\omega$  (en K) et le déphasage du signal thermique à  $2\omega$  par rapport à l'excitation électrique (en rad).

Par conséquent, la tension aux bornes de la sonde devient :

$$V_{\text{sonde}}(\omega) = \frac{R_0 + R_0\alpha T_{\text{DC}}}{R_1} E_0 \cos(\omega t) + \frac{R_0\alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1} E_0 \cos(\omega t + \phi_{\text{Th}}) + \frac{R_0\alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1} E_0 \cos(3\omega t + \phi_{\text{Th}}) \quad (3.5)$$

D'autre part, la tension aux bornes du pont de Wheatstone peut s'écrire de la façon suivante :

$$V_{\text{pont}}(\omega) = E(\omega) \left[ 1 - \frac{R_2}{R_2 + R_3} \left( 1 + \frac{R_s(T)}{R_1} \right) \right] \quad (3.6)$$

Notons que lorsque la pointe est hors contact, et pour un pont équilibré ( $R_1 \approx R_2$  et  $R_3 \approx R_s(T) \approx R_0$ ), la valeur de  $V_{\text{pont}}(\omega)$  devient nulle.

L'expression de  $V_{\text{pont}}(\omega)$  développée est :

$$V_{\text{pont}}(\omega) = \left[ 1 - \frac{R_2}{R_2 + R_3} - \frac{R_2(R_0 + R_0\alpha T_{DC})}{R_1(R_2 + R_3)} \right] E_0 \cos(\omega t) - \frac{R_2 R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1(R_2 + R_3)} E_0 \cos(\omega t + \phi_{Th}) - \frac{R_2 R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1(R_2 + R_3)} E_0 \cos(3\omega t + \phi_{Th}) \quad (3.7)$$

On retrouve bien la même expression de la tension aux bornes du pont du SThM utilisée dans le chapitre précédent. Par conséquent, le processus de la mesure de conductivité thermique reste le même que par SThM ; c'est-à-dire à travers la mesure de la troisième harmonique de la tension  $V_{\text{pont}}(\omega)$ .

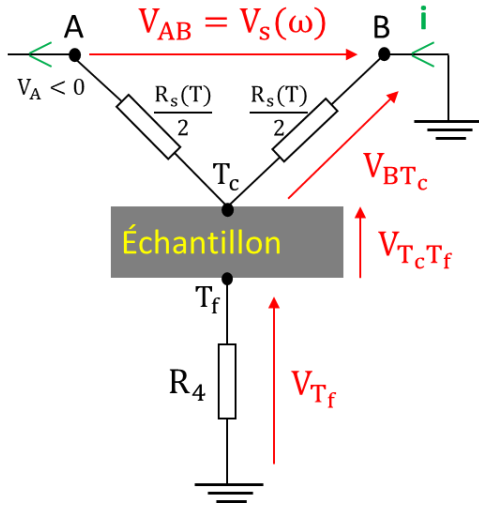
Enfin, pour obtenir l'expression de la tension  $V_{\text{éch}}(\omega)$  créée par l'effet Seebeck entre la sonde et le bas de l'échantillon, il faut utiliser le théorème de superposition car notre circuit linéaire est composé de deux sources de tensions : une source principale de tension alternative qui alimente tout le montage (notre générateur de fonction DS360) et une deuxième source qui produit la tension Seebeck au niveau de l'échantillon. Nous devons ainsi calculer la tension  $V_{\text{éch},1}(\omega)$  dans le cas où le générateur Seebeck est retiré puis calculer la tension  $V_{\text{éch},2}(\omega)$  dans le cas où le générateur de tension principal est retiré. Ce qui implique :

$$V_{\text{éch}}(\omega) = V_{\text{éch},1}(\omega) + V_{\text{éch},2}(\omega) \quad (3.8)$$

- *Cas où le générateur Seebeck est retiré du circuit*

La **Figure 66** présente une modélisation d'une partie du circuit ; celle où la sonde est en contact avec l'échantillon. Dans ce cas, l'unique source de tension est celle du générateur de fonction, qui produit la tension d'alimentation sinusoïdale  $E(\omega)$ . Sur la même **Figure 66**, la tension  $V_{\text{éch},1}(\omega)$  entre la sonde et le bas de l'échantillon, est la tension entre le point B et le point  $T_f$ . Rappelons que la tension au point B est imposée à 0V (cf. **Figure 65**). Dans ces conditions,  $V_{\text{éch},1}(\omega)$  s'écrit :

$$V_{\text{éch.1}}(\omega) = V_{BT_f} = -V_{T_f} = \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} \left[ \frac{E(\omega)R_s(T)}{2R_1} \right] = \frac{R_4}{2(R_4 + R_{\text{éch}})} V_{\text{sonde}}(\omega) \quad (3.9)$$



**Figure 66** : Schéma électrique de la sonde en contact avec la surface de l'échantillon dans le cas où la générateur Seebeck est retiré.  $T_c$  et  $T_f$  sont respectivement les points situés au niveau de la zone chaude et la zone froide de l'échantillon. Sur ce schéma, la tension qu'on cherche entre la sonde et le bas de l'échantillon est  $V_{BT_f} = -V_{T_f}$ . Rappelons que la tension au point B est imposée à 0V et celle au point A est sinusoïdale. Sur ce schéma  $V_A$  correspond à une période négative.

Par conséquent et d'après l'équation (3.5) :

$$V_{\text{éch.1}}(\omega) = \frac{R_4}{2(R_4 + R_{\text{éch}})} \left[ \frac{R_0 + R_0 \alpha T_{DC}}{R_1} E_0 \cos(\omega t) + \frac{R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1} E_0 \cos(\omega t + \phi_{Th}) + \frac{R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1} E_0 \cos(3\omega t + \phi_{Th}) \right] \quad (3.10)$$

- *Cas où le générateur de fonction est retiré du circuit*

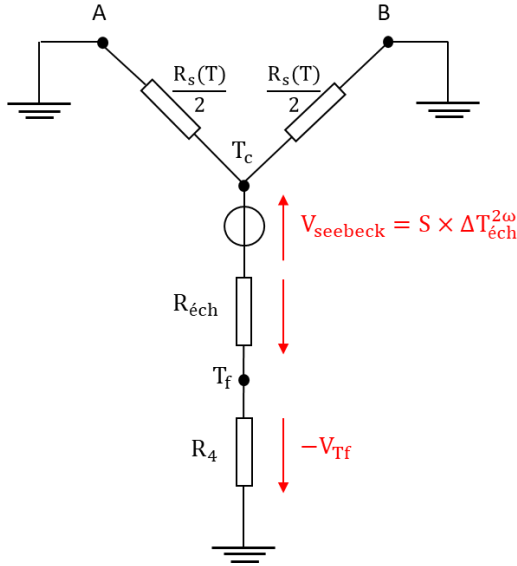
Le circuit électronique correspondant à cette configuration est présenté sur la **Figure 67**. La sonde est en contact avec la surface de l'échantillon et le générateur Seebeck produit une tension  $V_{\text{seebeck}} = S \times \Delta T_{\text{éch}}^{2\omega}$  entre les points  $T_c$  et  $T_f$ . Comme le générateur de fonction est retiré, il n'y a plus de tension  $E(\omega)$  et ainsi les tensions au point A et au point B sont nulles.

Dans ces conditions, la tension  $V_{\text{éch.2}}(\omega)$  entre la sonde et le bas de l'échantillon s'écrit :

$$V_{\text{éch.2}}(\omega) = V_{BT_f} = -V_{T_f} = \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}} + \frac{R_0}{4}} V_{\text{seebeck}} \quad (3.11)$$

Or, comme  $R_0$  est négligeable devant  $R_4$  et  $R_{\text{éch}}$ , le rapport  $R_0/4$  peut être négligé. Cette approximation dépend de la sonde utilisée et de l'échantillon à caractériser mais elle est toujours valable dans nos configurations expérimentales. Dans nos cas, généralement le

rapport  $R_0/R_{\text{éch}}$ , est d'environ 0,06% pour des échantillons de « forte » résistance électrique (supérieure à  $10^3 \Omega$ ) et 3% pour des échantillons de faible résistance (de l'ordre de  $10^1 \Omega$ ), qui est rarement le cas.



**Figure 67** : Schéma électrique de la sonde en contact avec la surface de l'échantillon dans le cas où le générateur de fonction est retiré ( $E_0=0$ ). Dans ce cas, les tensions au point A et B sont nulles. Sur ce schéma, la tension entre la sonde et le bas de l'échantillon est  $V_{BTf} = -V_{Tf}$ .

L'expression de  $V_{\text{éch},2}(\omega)$  devient alors :

$$V_{\text{éch},2}(\omega) = \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} S \times \Delta T_{\text{éch}}^{2\omega} \quad (3.12)$$

où  $S$  représente le coefficient Seebeck de l'échantillon et qui prend en compte plusieurs paramètres (celui de la pointe utilisée, la jonction pointe-échantillon...). Dans la suite de ce chapitre, un modèle sera développé et utilisé dans le but d'estimer uniquement le coefficient Seebeck de l'échantillon.

D'où, en injectant les équations (3.10) et (3.12) dans (3.8), l'expression totale de  $V_{\text{éch}}(\omega)$  est :

$$V_{\text{éch}}(\omega) = \frac{R_4}{2(R_4 + R_{\text{éch}})} \left[ \frac{R_0 + R_0 \alpha T_{\text{DC}}}{R_1} E_0 \cos(\omega t) + \frac{R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1} E_0 \cos(\omega t + \phi_{\text{Th}}) + \frac{R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1} E_0 \cos(3\omega t + \phi_{\text{Th}}) \right] + \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} S \times \Delta T_{\text{éch}}^{2\omega} \quad (3.13)$$

D'après cette équation, l'accès au coefficient Seebeck de l'échantillon, noté  $S$ , est donné par l'amplitude de la deuxième harmonique de la tension  $V_{\text{éch}}(\omega)$  :

$$|V_{\text{éch}}^{2\omega}| = \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} S \times \Delta T_{\text{éch}}^{2\omega} \quad (3.14)$$



Ainsi,  $S$ , peut être déduit par la mesure  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  en utilisant l'équation suivante :

$$S = \frac{R_4 + R_{\text{éch}}}{R_4} \frac{|V_{\text{éch}}^{2\omega}|}{\Delta T_{\text{éch}}^{2\omega}} \quad (3.15)$$

Selon cette équation, connaître la variation de température  $\Delta T_{\text{éch}}^{2\omega}$  aux bornes de l'échantillon est indispensable pour l'évaluation du coefficient Seebeck. Or, notre dispositif ne permet pas la mesure directe de  $\Delta T_{\text{éch}}^{2\omega}$ . Par contre, il permet plutôt la mesure de la variation de température de la pointe  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$ . En effet, l'amplitude de la troisième harmonique de la tension aux bornes du pont de Wheatstone s'écrit :

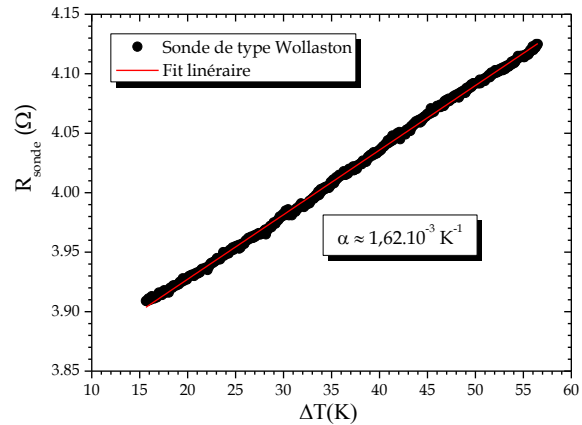
$$|V_{\text{pont}}^{3\omega}| = \frac{R_2 R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1(R_2 + R_3)} E_0 \approx \frac{R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1} E_0 \quad (3.16)$$

avec  $R_3$  négligeable devant  $R_2 = R_1$  ( $R_3/R_1 \sim 3\%$ ).

Par conséquent, la variation de température de la pointe  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  peut être exprimée en fonction de  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$  :

$$\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega} = \frac{2R_1}{R_0 \alpha E_0} |V_{\text{pont}}^{3\omega}| = \frac{2}{\alpha} \times \frac{|V_{\text{pont}}^{3\omega}|}{|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|} \quad (3.17)$$

Notons que dans l'expression de  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$  (équation (3.5)), les termes contenant  $\alpha$  peuvent être négligés ( $\sim 2\%$ ) puisque ce dernier est de l'ordre de  $1,6 \times 10^{-3}$ . Cette approximation, qui dépend aussi de  $T_{\text{DC}}$  et  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$ , sera confirmée par des mesures expérimentales dans la suite de ce chapitre. La courbe d'identification du coefficient de température de la sonde est présentée sur la [Figure 68](#).



**Figure 68** : Courbe d'étalonnage du coefficient de température et de la résistance de la sonde thermorésistive de type Wollaston.

D'autre part, d'après le modèle de G. R. McGee et al. présenté dans la [Figure 69](#) [144], une relation entre  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  et  $\Delta T_{\text{éch}}^{2\omega}$  peut être obtenue sous la forme suivante [144] :

$$\Delta T_{\text{éch}}^{2\omega} = \frac{R_{\text{éch}}^{\text{th}}}{R_c^{\text{th}} + R_{\text{éch}}^{\text{th}}} \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega} \quad (3.18)$$

où  $R_c^{th}$ ,  $R_{éch}^{th}$  sont respectivement la résistance thermique de contact et la résistance thermique de l'échantillon en  $K.W^{-1}$ .

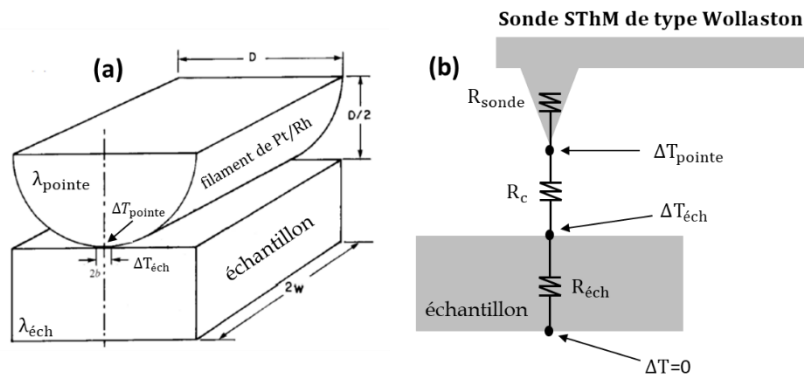
Selon G. R. McGee [144], la solution de cette équation est :

$$\Delta T_{éch}^{2\omega} = \frac{-\frac{1}{4w\pi\lambda_{éch}} \ln(4\pi N^*)}{\frac{1}{4w\pi\lambda_{pointe}} \ln\left(\frac{\pi}{N^*}\right) - \frac{1}{4w\lambda_{pointe}} - \frac{1}{4w\pi\lambda_{éch}} \ln(4\pi N^*)} \Delta T_{pointe}^{2\omega} \quad (3.19)$$

avec  $N^* = \pi\left(\frac{b^2}{4D^2}\right)$ , où  $2b$  et  $D$  représentent le diamètre d'échange thermique de la pointe et son diamètre de courbure respectivement. Alors :

$$\Delta T_{éch}^{2\omega} = \frac{1}{\frac{\lambda_{éch}}{\lambda_{pointe}} A + 1} \Delta T_{pointe}^{2\omega} \quad (3.20)$$

où  $A$  est une constante liée à la géométrie et aux propriétés mécaniques du système pointe-échantillon. Par conséquent, le rapport entre  $\Delta T_{éch}^{2\omega}$  et  $\Delta T_{pointe}^{2\omega}$  dépend de la conductivité thermique de l'échantillon à caractériser comme le montre la **Figure 70 (a)**.



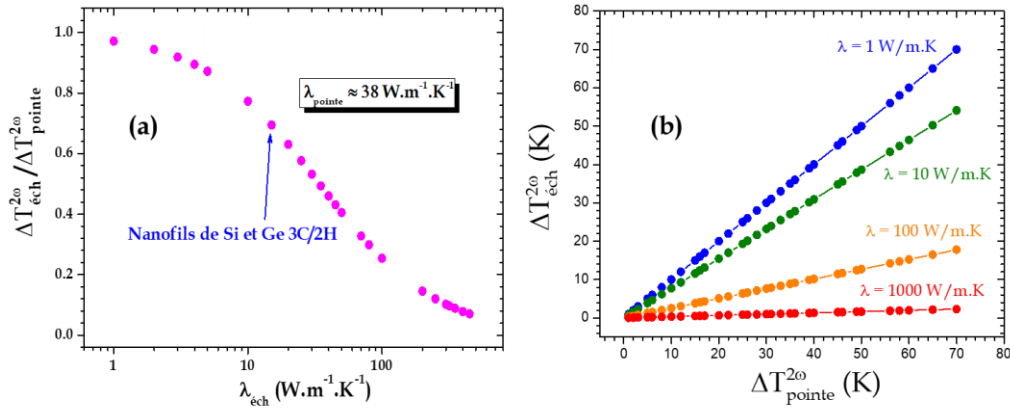
**Figure 69** : (a) est un modèle de géométrie de contact cylindrique plat et (b) est un modèle des résistances thermiques en série au moment du contact pointe-échantillon.

D'autre part, la **Figure 70 (b)** montre la dépendance de la différence de température aux bornes de l'échantillon à la conductivité thermique de ce dernier à travers 4 exemples (1, 10, 100 et 1000  $W.m^{-1}.K^{-1}$ ). Cette courbe a été tracée pour une pointe de Wollaston dont la conductivité thermique est de 38  $W.m^{-1}.K^{-1}$  [104] et donc un coefficient  $A$  de 1,115. En effet, plus l'échantillon est conducteur thermiquement, plus il sera difficile de maintenir un gradient de température élevé à ses bornes.

Dans ces conditions, l'équation (3.15) devient :

$$S = \left( \frac{\lambda_{\text{éché}}}{\lambda_{\text{pointe}}} A + 1 \right) \frac{R_4 + R_{\text{éché}}}{R_4} \frac{|V_{\text{éché}}^{2\omega}|}{\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}} = P \frac{R_4 + R_{\text{éché}}}{R_4} \frac{|V_{\text{éché}}^{2\omega}|}{\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}$$

Avec  $P = \frac{\lambda_{\text{éché}}}{\lambda_{\text{pointe}}} A + 1$  un paramètre à calculer pour chaque type de sonde utilisée et chaque échantillon à caractériser. Par exemple, pour une sonde de type Wollaston, nous avons trouvé une valeur de A d'environ 1,115. Les paramètres permettant de déduire cette valeur de A sont :  $2b=1,5 \mu\text{m}$  et  $D=24 \mu\text{m}$ . La valeur de b et D ont été estimées respectivement par notre méthode expérimentale (p.56) et de la littérature (**Tableau 1** [104]).



**Figure 70** : (a) est l'évolution du rapport  $\Delta T_{\text{éché}}^{2\omega} / \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  en fonction de la conductivité thermique de l'échantillon. (b) est les tracés de  $\Delta T_{\text{éché}}^{2\omega}$  en fonction de  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  pour 4 exemples d'échantillons de conductivité thermique différentes (1, 10, 100 et 1000 W/m.K).

Enfin, en injectant l'équation (3.17), dans l'équation de S ci-dessus, on obtient :

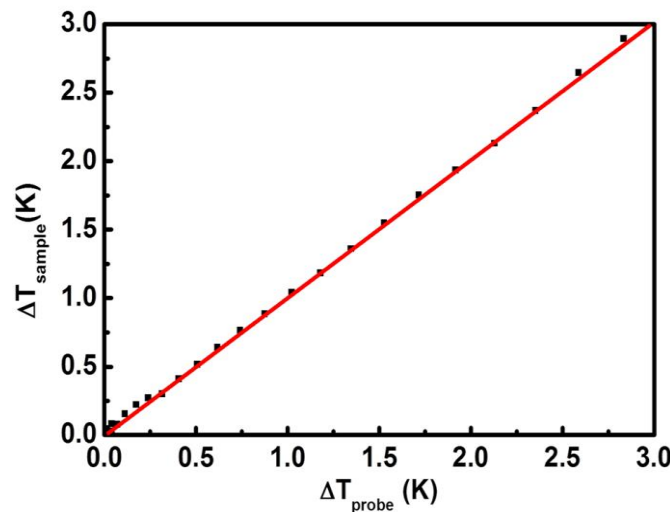
$$S = P \frac{R_4 + R_{\text{éché}}}{R_4} \times \frac{\alpha}{2} \times \frac{|V_{\text{éché}}^{2\omega}| \times |V_{\text{sonde}}^{1\omega}|}{|V_{\text{pont}}^{3\omega}|} \quad (3.21)$$

Ainsi, la mesure expérimentale des amplitudes de tensions de  $V_{\text{éché}}^{2\omega}$ ,  $V_{\text{sonde}}^{1\omega}$  et  $V_{\text{pont}}^{3\omega}$  est indispensable pour l'évaluation du coefficient Seebeck. Notons que ces différentes amplitudes de tensions sont mesurées grâce à des détections synchrones après une phase d'amplification. La résistance électrique de l'échantillon  $R_{\text{éché}}$  peut être mesurée simultanément avec la mesure des trois tensions précédentes. Le principe de mesure de  $R_{\text{éché}}$ , et ainsi l'évaluation de la résistivité électrique de l'échantillon, sont détaillés dans le paragraphe suivant.

K. Q. Xu et al. [145] ont développé une technique similaire nommé STeM (pour Scanning near-field Thermoelectric Microscopy, en anglais) en utilisant une sonde de type

Wollaston. Cette technique est basée sur le même principe que celui présenté dans ce chapitre pour la mesure de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck sur des couches minces. En revanche, le STeM ne permet pas la mesure simultanée et en temps réel des trois propriétés thermoélectriques (conductivités thermique et électrique et coefficient Seebeck) des nanomatériaux, contrairement au prototype que nous avons développé pendant ces travaux de thèse. D'autre part, le STeM n'a pas été adapté pour faire de l'imagerie à l'échelle nanométrique.

K. Q. Xu et al. ont étudié le comportement de la variation de température de la pointe  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  en fonction de celle de la surface de l'échantillon  $\Delta T_{\text{éch}}^{2\omega}$  (la zone de contact nanométrique avec la pointe). Les données obtenues sont présentées sur la **Figure 71** [145]. Ils ont observé, pour des échantillons de faible conductivité thermique ( $\sim 1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), un comportement parfaitement linéaire de pente égale à 1. Cela est parfaitement cohérent avec la **Figure 70 (b)** pour  $\lambda = 1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .



**Figure 71** : Courbe d'évolution de la variation de température de la surface de l'échantillon en fonction de celle de la pointe. Courbe prise de l'article de K. Q. Xu et al. [<https://doi.org/10.1007/s00339-016-0050-7>]

- *Deuxième approche pour la mesure de S*

A partir de l'équation (3.13), on peut déduire les amplitudes de  $V_{\text{éch}}^{2\omega}$  et  $V_{\text{éch}}^{3\omega}$  :

$$|V_{\text{éch}}^{2\omega}| = \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} S \Delta T_{\text{éch}}^{2\omega} \quad (3.22)$$

$$|V_{\text{éch}}^{3\omega}| = \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} \frac{R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{4R_1} E_0 \quad (3.23)$$

Par conséquent et dans l'hypothèse où  $\Delta T_{\text{éch}}^{2\omega} = \frac{1}{p} \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$ , l'équation (3.23) nous permet de déduire  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  et l'injecter dans l'équation (3.22). Le coefficient Seebeck ainsi peut s'écrire sous la forme suivante :

$$S = p \frac{\alpha}{4} \frac{|V_{\text{sonde}}^{1\omega}| \times |V_{\text{éch}}^{2\omega}|}{|V_{\text{éch}}^{3\omega}|} \quad (3.24)$$

L'avantage de cette équation par rapport à celle de (3.21) c'est qu'elle permet d'évaluer le coefficient Seebeck de l'échantillon non pas à travers la mesure de trois tensions différentes mais à travers deux : celle de  $V_{\text{sonde}}(\omega)$  et  $V_{\text{éch}}(\omega)$ . De plus, elle ne nécessite pas la connaissance de la valeur de la résistance électrique de l'échantillon. Elle pourra donc un élément de vérification.

### 3.2. Principe de mesure de la conductivité électrique

Le montage expérimental de la [Figure 65](#) permet de mesurer non seulement le coefficient Seebeck, mais aussi la résistance électrique de l'échantillon  $R_{\text{éch}}$ . Pour développer, à partir de l'équation (3.13) on peut écrire l'amplitude de la composante en  $1\omega$  de  $V_{\text{éch}}(\omega)$  comme suit :

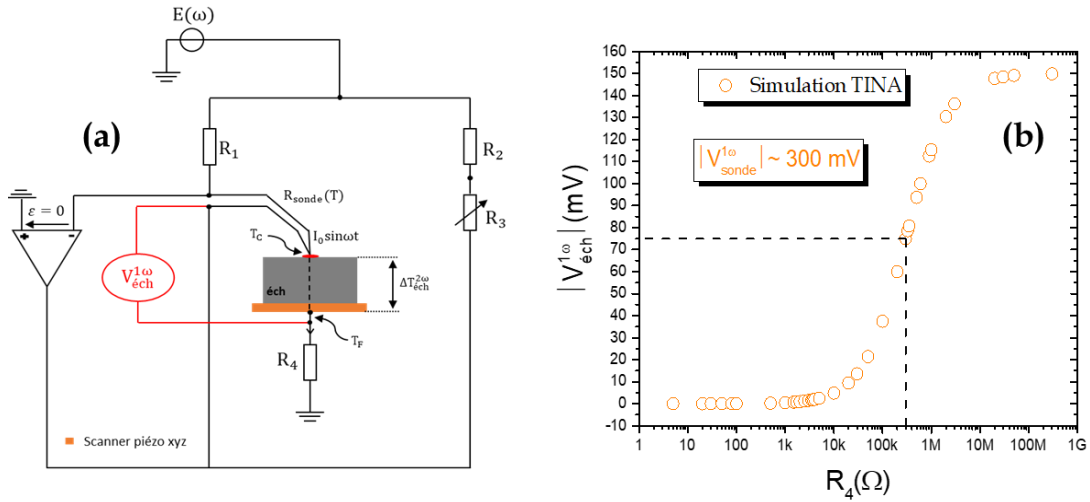
$$|V_{\text{éch}}^{1\omega}| = \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} \frac{R_0}{2R_1} E_0 \approx \frac{R_4}{2(R_4 + R_{\text{éch}})} |V_{\text{sonde}}^{1\omega}| \quad (3.25)$$

Avec  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}| = \frac{R_0}{R_1} E_0$ .

Par conséquent, on peut déduire la résistance électrique de l'échantillon qui s'écrit sous la forme suivante :

$$R_{\text{éch}} = \frac{R_4 E_0 R_0}{2R_1 |V_{\text{éch}}^{1\omega}|} - R_4 \approx R_4 \left( \frac{|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|}{R_1 |V_{\text{éch}}^{1\omega}|} - 1 \right) \quad (3.26)$$

La [Figure 72 \(a\)](#) présente le principe de mesure de  $V_{\text{éch}}^{1\omega}$  et donc de la résistance électrique de l'échantillon. Notons que la tension  $V_{\text{éch}}^{1\omega}$  est amplifiée puis mesurée grâce une détection synchrone. De plus, pour des raisons de sensibilité de mesure, la valeur de la résistance électrique  $R_4$  est choisie de même ordre de grandeur que  $R_{\text{éch}}$ .



**Figure 72** : (a) est le principe de mesure de la résistivité électrique de l'échantillon. (b) est l'évolution de la tension  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  en fonction de la résistance  $R_4$  obtenue par le logiciel de simulation TINA.

En effet, **Figure 72 (b)** présente l'évolution de la tension  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  en fonction de la résistance  $R_4$ . Les valeurs de  $E_0$ ,  $R_0$ ,  $R_1$  et  $R_{\text{éch}}$  sont fixés à 10 V, 300  $\Omega$ , 10 k $\Omega$  et 300 k $\Omega$  respectivement. On remarque que les valeurs idéales de  $R_4$ , pour une meilleure sensibilité de mesure de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$ , se situent entre 100 k $\Omega$  et 1 M $\Omega$ . Cela justifie notre choix de  $R_4$  pour qu'elle soit du même ordre de grandeur que  $R_{\text{éch}}$ . De plus, la courbe montre que lorsque  $R_4 \approx R_{\text{éch}} \approx 300$  k $\Omega$ ,  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}| \approx |V_{\text{sonde}}^{1\omega}|/4 \approx 75$  mV et lorsque  $R_4 \gg R_{\text{éch}}$ ,  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}| \approx |V_{\text{sonde}}^{1\omega}|/2 \approx 150$  mV. Ces constatations sont parfaitement cohérentes avec l'équation de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  :

$$|V_{\text{éch}}^{1\omega}| = \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} \frac{R_0}{2R_1} E_0 \approx \frac{R_4}{2(R_4 + R_{\text{éch}})} |V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$$

Les différentes équations des tensions présentées précédemment seront vérifiées expérimentalement sur des échantillons tests.

Enfin, on peut évaluer la conductivité thermique de l'échantillon par la relation suivante :

$$\sigma_{\text{éch}} = \frac{L}{R_{\text{éch}} \times S}$$

$L$  et  $S$  sont respectivement la longueur/épaisseur de l'échantillon (en m) et sa section (en m<sup>2</sup>).

## Bilan

Le prototype de mesure développé pendant ces travaux de thèse permet l'imagerie simultanée et en temps réel des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique, à partir des composantes fréquentielles de 3 tensions, à savoir  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$ ,  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$ ,  $|V_{\text{éch}}^{3\omega}|$ ,  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$  et  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$ .

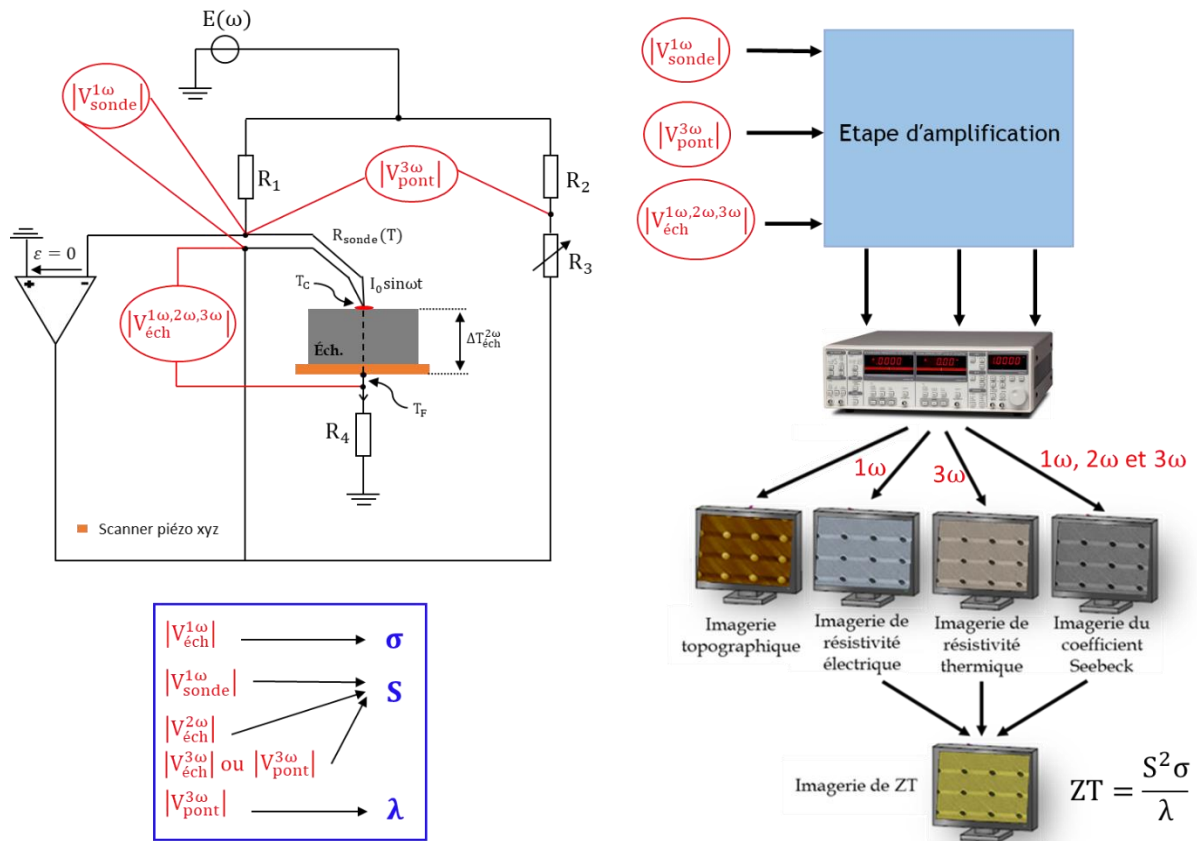


Figure 73 : Présentation schématique du prototype développé au cours de ce projet de thèse pour l'imagerie simultanée des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique.

En effet, l'évaluation de la résistivité électrique de l'échantillon est donnée par  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$ . La mesure du coefficient Seebeck peut être obtenue par  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  et  $|V_{\text{éch}}^{3\omega}|$  ou  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  et  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$ . Enfin, l'information sur la résistivité thermique de l'échantillon est déterminée par la mesure de  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$ .

Notons qu'une étape d'amplification a été utilisée afin d'amplifier les différents signaux et les rendre mesurables. En outre, trois détections synchrones sont nécessaires pour la

mesure simultanée de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$ ,  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$ ,  $|V_{\text{éch}}^{3\omega}|$  et  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$ . Notons que  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$  est constante tout le long du balayage de la pointe et donc sa mesure peut être effectuée une seule fois au début de l'expérience. La **Figure 73** présente une synthèse du principe de mesure des trois propriétés thermique, électrique et thermoélectrique de nanomatériaux par le nouveau montage d'imagerie.

Un des points forts de cette nouvelle technique de mesure est qu'elle nous permet non seulement d'avoir trois images AFM de contraste de résistivité électrique, résistivité thermique et coefficient Seebeck de l'échantillon avec une résolution espérée d'environ 100 nm, mais aussi une image AFM de contraste de facteur de mérite ZT. À ce jour, aucune technique de mesure ne permet de réaliser ce genre d'imagerie.

#### 4. Tests et validation du prototype

La **Figure 74** montre une photographie de la carte électronique après fabrication<sup>2</sup>. Pour avoir accès à chaque tension, deux connecteurs BNC sont disponibles. Un générateur de fonction, une sonde thermorésistive, un échantillon ainsi que trois détecteurs synchrones sont branchés à la carte. Dans ces conditions, l'expérience est prête pour le démarrage.

Il convient de noter que nous pouvons mesurer la tension  $V_{\text{éch}}^{2\omega}$  des deux côtés de la sonde thermorésistive, ce qui nous a permis de vérifier sa symétrie. En effet, si on note  $V_{\text{éch}}^1(\omega)$  et  $V_{\text{éch}}^2(\omega)$  les tensions entre l'électrode de la sonde et le bas de l'échantillon, en utilisant une électrode différente pour chaque tension, on obtient :

$$V_{\text{éch}}^1(\omega) = \frac{R_4}{2(R_4 + R_{\text{éch}})} \left[ \frac{R_0 + R_0 \alpha T_{\text{DC}}}{R_1} E_0 \cos(\omega t) + \frac{R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1} E_0 \cos(\omega t + \varnothing) \right. \\ \left. + \frac{R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1} E_0 \cos(3\omega t + \varnothing) \right] + \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} S \Delta T_{\text{éch}}^{2\omega}$$

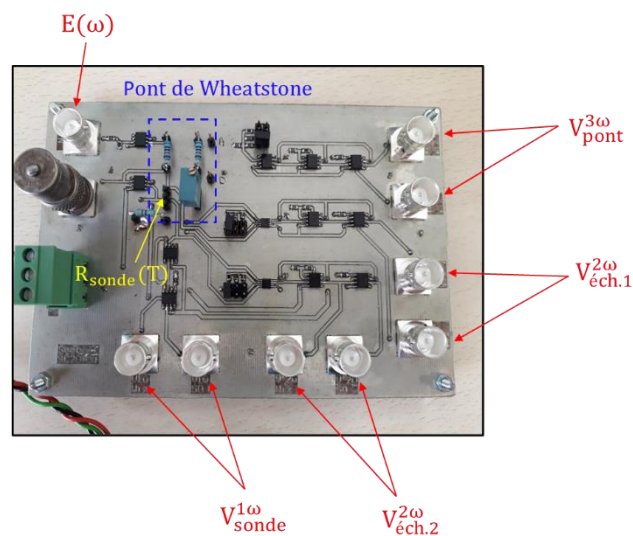
$$V_{\text{éch}}^2(\omega) = \left[ \frac{R_4}{2(R_4 + R_{\text{éch}})} - 1 \right] \left[ \frac{R_0 + R_0 \alpha T_{\text{DC}}}{R_1} E_0 \cos(\omega t) + \frac{R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1} E_0 \cos(\omega t + \varnothing) \right. \\ \left. + \frac{R_0 \alpha \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{2R_1} E_0 \cos(3\omega t + \varnothing) \right] + \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} S \Delta T_{\text{éch}}^{2\omega}$$

<sup>2</sup> La fabrication de la carte électronique du prototype a été réalisée en collaboration avec Bernard Tregon et Sébastien Cassagnère du service électronique et instrumentation du LOMA.



On remarque que ces expressions ne sont pas identiques. Cela est dû au fait que sur une des électrodes de la sonde la tension est imposée à 0V (contrairement à l'autre l'électrode), comme indiqué sur la **Figure 73**. Par contre que quelle que soit l'électrode de la sonde utilisée, l'expression de  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  (écrite en vert), qui nous donne accès au coefficient Seebeck, est toujours la même. Cela a été confirmé par des mesures expérimentales sur un échantillon test.

La suite de ce chapitre sera consacrée à la validation du nouveau prototype par la simulation et par des mesures expérimentales sur des échantillons de référence.



**Figure 74** : Photographie de la carte électronique du prototype développé au LOMA. Deux connecteurs BNC sont disponibles pour la mesure de chaque tension.

#### 4.1. Test et validation de la carte électronique fabriquée

Avant de commencer les mesures sur un échantillon de référence, il faut dans un premier temps s'assurer du bon fonctionnement de la carte électronique fabriquée. Pour cela, nous avons remplacé l'échantillon et la sonde par des résistances électriques dont leurs valeurs sont fixées auparavant. L'objectif de cette étape est de réaliser des mesures expérimentales de l'amplitude de tension  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  par la détection synchrone et retrouver la valeur de résistance de l'échantillon que nous avons fixée puisque  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  nous donne accès à  $R_{\text{éch}}$ . Le **Tableau 12** présente les conditions de mesure pour cette vérification.

$E_0$ (V)	$R_0$	$R_1 = R_2$	$R_4$	$R_{\text{éch}} \text{ imposée}$
5,67	300,4 $\Omega$	10,1 k $\Omega$	99,3 k $\Omega$	477,2 k $\Omega$

**Tableau 12** : Conditions de mesure pour le test de la carte électronique fabriquée.

Ces conditions ont permis de mesurer une amplitude maximale de  $V_{\text{éch}}^{1\omega}$  de 14,57 mV. Par conséquent, la résistance électrique expérimentale de l'échantillon est :

$$R_{\text{éch}}(\text{exp}) = \frac{R_4 R_0 E_0}{2R_1 |V_{\text{éch}}^{1\omega}|} - R_4 \approx 475,4 \text{ K}\Omega$$

Ainsi, nous avons bien retrouvé la valeur de  $R_{\text{éch}}$  (imposée) par la mesure expérimentale avec un écart d'environ 0,3% qui peut être attribué aux erreurs de mesure de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  et  $E_0$ . Ce résultat montre, en ce qui concerne la mesure de la résistance, le bon fonctionnement du circuit fabriqué et le très bon accord entre l'expérience et l'expression analytique de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$ .

Une autre approche peut être aussi utilisée pour l'évaluation expérimentale de la résistance électrique de l'échantillon. En effet, si on reprend l'équation de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  :

$$|V_{\text{éch}}^{1\omega}| = \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} \frac{R_0}{2R_1} E_0 \approx \frac{1}{2} \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} |V_{\text{sonde}}^{1\omega}| \quad (3.27)$$

Lorsque  $R_{\text{éch}} \approx R_4$ ,  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  devient :

$$|V_{\text{éch}}^{1\omega}| \approx \frac{1}{4} |V_{\text{sonde}}^{1\omega}| \quad (3.28)$$

Dans ces conditions, il suffit de (i) mesurer  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$  (qui est constante durant les mesures), (ii) ajuster la résistance  $R_4$  jusqu'à ce que l'équation (3.28) soit validée, iii) mesurer  $R_4$ . Dans ce cas,  $R_4 = R_{\text{éch}}$ , ce qui permet de déduire la valeur de  $R_{\text{éch}}$  par la mesure de  $R_4$ . Pour vérifier cette méthode, nous avons réalisé une mesure de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  et  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$  dans les conditions présentées dans le **Tableau 13**.

$E_0$	$R_0$	$R_1 = R_2$	$R_{\text{éch}} \text{ imposée}$
8,2 V	300,4 $\Omega$	10,1 k $\Omega$	477,2 k $\Omega$

**Tableau 13** : Conditions de mesure pour la validation de la deuxième méthode de mesure de la résistance électrique de l'échantillon par notre prototype.

- Lorsque  $R_4 \approx 477 \text{ k}\Omega$ , les valeurs expérimentales de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  et  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$  sont respectivement  $\sim 57,99 \text{ mV}$  et  $\sim 238,02 \text{ mV}$ . Ainsi l'équation (3.28) est vérifiée.

Nous pouvons aussi comparer la valeur expérimentale de  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$  avec sa valeur théorique :

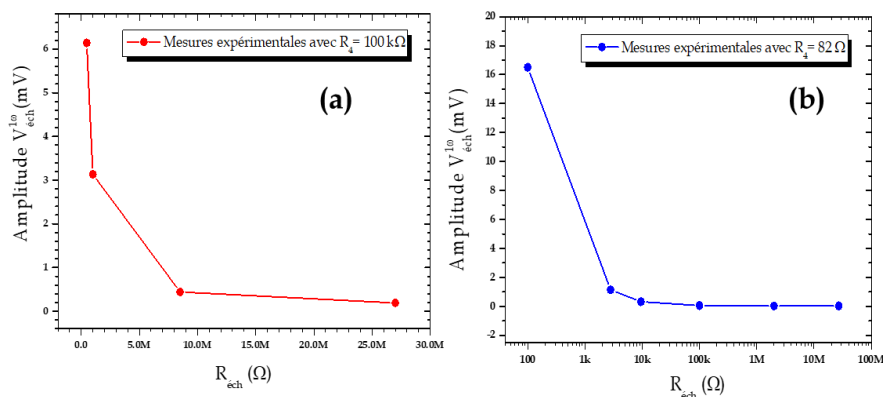
$$|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|_{\text{théorique}} = \frac{R_0}{R_1} E_0 = \frac{300,4}{10,10 \times 10^3} 8,2 = 243,88 \text{ mV}$$

Cette valeur théorique est cohérente avec celle mesurée par la détection synchrone avec un écart d'environ 2%, qui peut être causé par les erreurs de mesures de  $R_0$ ,  $E_0$  et  $R_1$ .

- Lorsque  $R_4 \approx 27,5 \text{ M}\Omega \gg R_{\text{éch}}$ , les valeurs expérimentales de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  et  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$  sont respectivement  $\sim 116,41 \text{ mV}$  et  $\sim 238,02 \text{ mV}$ . Dans ces conditions,  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}| \approx 2 \times |V_{\text{éch}}^{1\omega}|$ .

Ces mesures expérimentales sont parfaitement cohérentes avec la simulation présentée sur la [Figure 72 \(b\)](#).

Cette expérience a été également vérifiée pour des valeurs de  $R_0$ ,  $R_1$  et  $R_4$  différentes comme le montrent les courbes de la [Figure 75](#). Il convient de préciser que ces courbes ont été tracées pour des valeurs  $E_0$  différentes de celles indiquées dans le [Tableau 12](#) et le [Tableau 13](#). On constate que lorsque la résistance de l'échantillon est du même ordre de grandeur que  $R_4$ , l'amplitude  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  est mesurable. Tandis que quand  $R_{\text{éch}}$  devient très élevée par rapport à  $R_4$ ,  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  tend vers une valeur nulle. Cette observation est cohérente avec l'équation (3.27).

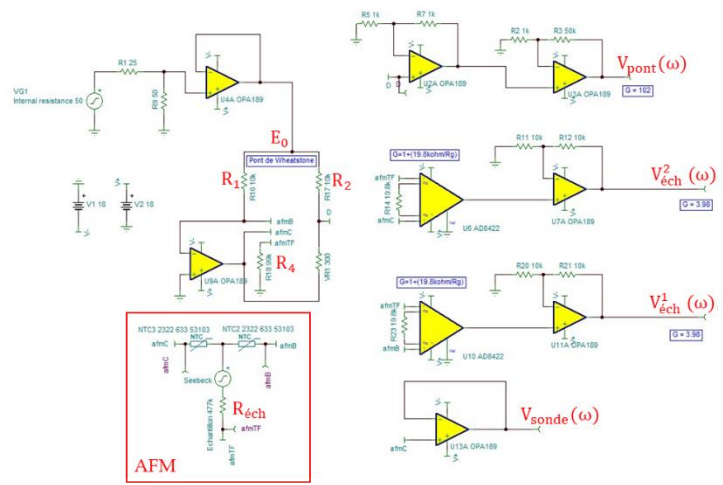


**Figure 75 :** Vérification expérimentale de l'équation (3.27) avec une résistance  $R_4$  fixée à  $100 \text{ k}\Omega$  (a) puis à  $82 \Omega$  (b). Il convient de préciser que ces courbes ont été tracées pour des valeurs  $E_0$  différentes de celles indiquées dans le [Tableau 12](#) et le [Tableau 13](#).

## 4.2. Simulation du nouveau montage par TINA

Une deuxième possibilité pour la simulation du prototype consiste à utiliser un logiciel informatique<sup>3</sup>. En effet, le simulateur utilisé s'appelle TINA (pour Toolkit for Interactive Network Analysis en anglais). C'est un logiciel de conception et de formation électronique basé sur SPICE (pour Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis) par DesignSoft de Budapest. Le circuit électronique complet est présenté sur la **Figure 76**. La sonde thermorésistive est modélisée par une thermistance métallique de  $300 \Omega$  et de coefficient de température d'environ  $1,6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Dans le but de vérifier la simulation par

des résistances fixes, présentées dans le paragraphe précédent, nous avons utilisé les mêmes conditions présentées dans le **Tableau 12**. Dans ces conditions, la mesure de l'amplitude maximale de  $V_{\text{éch}}(\omega)$  en première harmonique par TINA est de  $14,50 \text{ mV}$ . Ainsi on retrouve la même valeur obtenue précédemment par la détection



**Figure 76** : Simulation du prototype développé au LOMA avec le logiciel TINA.

synchrone, avec un écart d'environ  $0,4\%$ . De plus, nous avons tracé, grâce à TINA, l'évolution de l'amplitude de  $V_{\text{éch}}^{1\omega}$  en fonction de  $E_0$  ainsi que celle de  $V_{\text{sonde}}^{1\omega}$  en fonction de  $I_0$ . Les résultats sont présentés dans la **Figure 77**. Les courbes (a) et (b) présentent un comportement parfaitement linéaire et leurs pentes correspondent parfaitement aux valeurs théoriques attendues avec un écart d'environ  $0,1\%$  pour chacune. En effet, la valeur théorique de la pente de la courbe (a) est :

$$\frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} \frac{R_0}{2R_1} = \frac{99,3 \cdot 10^3}{99,3 \cdot 10^3 + 477,2 \cdot 10^3} \frac{300,4}{2 \times 10,1 \cdot 10^3} = 2,561 \cdot 10^{-3}$$

<sup>3</sup> Cette étape a été réalisée en collaboration avec Petra OSPITAL et Taous ALICHE, deux étudiants de Licence 3 qui ont fait leur stage de recherche au sein du groupe en 2019.

La pente de la courbe (b) représente la valeur de la résistance de la sonde qui vaut  $\sim 300,4 \Omega$  (Tableau 12).

La carte électronique fabriquée a été testée et validée avec succès. Le principe de mesure de la résistance électrique de l'échantillon par notre prototype a été vérifié et validé par simulation. La prochaine étape sera consacrée à la validation expérimentale du principe de mesure du coefficient Seebeck et de la résistance électrique sur un échantillon test puis sur des tapis de nanofils hétérostructurés.

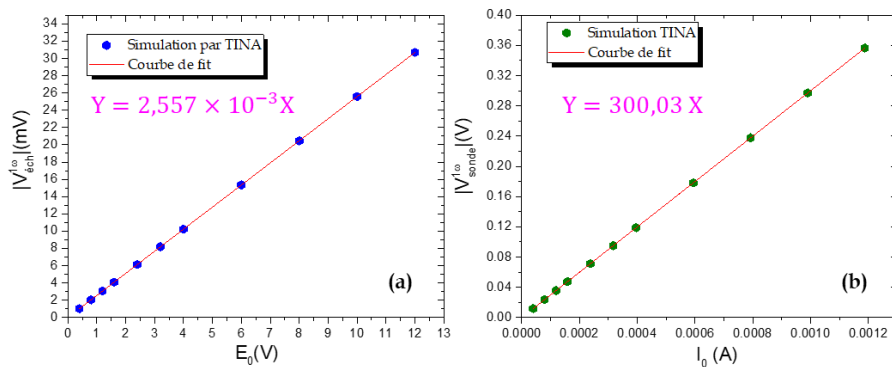


Figure 77 : Courbes de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  en fonction de  $E_0$  (a) et  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$  en fonction de  $I_0$  (b) obtenues par simulation TINA.

## 5. Conclusions

Cette partie A de ce chapitre a été consacrée à la présentation du nouveau prototype d'imagerie simultanée des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique des nanomatériaux. A ce stade, aucun outil expérimental ne permet ce type d'imagerie sur des nanofils individuels enrobés dans leur matrice.

Le principe de mesure du coefficient Seebeck  $S$  de la résistivité électrique  $\rho$  par notre nouveau dispositif a été décrit. Les différentes expressions des tensions nécessaires pour réaliser cette mesure ont été également analysées, simulées et validées.

Dans la partie B, notre prototype sera testé avec une sonde thermorésistive en Pd puis de type Wollaston. Aussi, la validation expérimentale du prototype sera réalisée sur des échantillons test composés d'une couche mince d'or sur un substrat de Si. Les différents signaux seront également validés expérimentalement.

Enfin, nous allons passer à l'imagerie de résistivité électrique et du coefficient Seebeck de nanofils de Si et Ge hétérostructurés par notre prototype dans le but d'estimer leur coefficient Seebeck et leur conductivité électrique.



## **PARTIE B**

# **Imagerie de résistivité électrique et du coefficient Seebeck de nanofils de Si et Ge hétérostructurés 3C/2H**





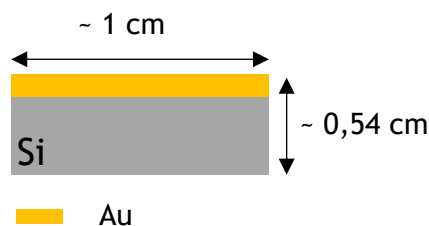
Dans la partie A de ce chapitre, nous avons présenté le prototype d'imagerie à l'échelle nanométrique développé au LOMA. Nous avons également vérifié le bon fonctionnement de la carte électronique par simulation.

Cette partie B sera consacrée à la validation expérimentale du nouveau prototype. Dans un premier temps, la validation sera effectuée sur des échantillons tests. Ensuite, nous allons montrer que l'imagerie électrique et thermoélectrique sur des nanofils de faible diamètre (140 nm et 400 nm) est réalisable avec une sonde de type Wollaston, malgré sa résolution spatiale supposée élevée ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) par rapport à celle en Pd. Enfin, les ordres de grandeur de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck des nanofils de Si et Ge seront estimés via des modèles très simples. Notons qu'un travail de modélisation reste à faire afin d'extraire des valeurs plus exactes de  $\sigma$  et S de ces nanofils.

## 1. Validation expérimentale du prototype

### 1.1. Choix de sonde thermorésistive

L'étape de vérification du bon fonctionnement de la carte électronique du nouveau montage est effectuée. L'étape suivante consiste à réaliser des mesures de résistivité électrique et du coefficient Seebeck sur des échantillons tests. Ces derniers ont été préparés par Geoffrey PRUNET<sup>4</sup>. Les échantillons sont composés d'une couche d'or (Au) d'épaisseur  $\sim 100$  nm déposée sur un substrat de silicium (Si) dopé ( $\sigma \sim 40 - 200 \times 10^2 \text{S.m}^{-1}$ ).



*Figure 78 : Représentation schématique des dimensions de l'échantillon test. La couche de Au est d'environ 100 nm.*

La **Figure 78** est une représentation schématique de l'un des échantillons test utilisé. Nous avons utilisé deux types d'échantillons :

---

<sup>4</sup> Geoffrey PRUNET est un ancien doctorant du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques à Bordeaux, et qui a soutenu sa thèse en novembre 2019.

- Un échantillon dont le substrat de Si est dopé P.
- Un échantillon dont le substrat de Si est dopé N.

Nous ne possédons pas l'information sur la valeur exacte du coefficient Seebeck de ces échantillons. Par contre, nous savons que celui de la couche de Au est très faible (de l'ordre de  $4\text{-}6 \mu\text{V.K}^{-1}$  à  $300 \text{ K}$  [146], [147]) et celui de Si est d'environ  $1000 \mu\text{V.K}^{-1}$  à  $300 \text{ K}$ . L'objectif d'avoir deux échantillons de type de dopage différent est la vérification du changement de signe de la deuxième harmonique de la tension  $V_{\text{éch}}(\omega)$ , causé par le signe du coefficient Seebeck (positif pour le type P et négatif pour le type N).

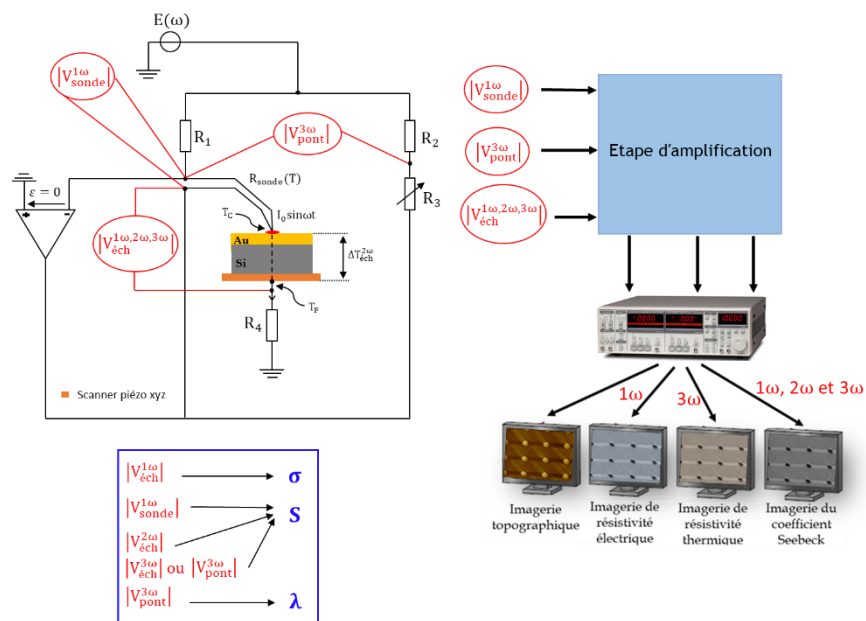


Figure 79 : Principe de fonctionnement du prototype développé au LOMA pour l'imagerie thermique, électrique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique.

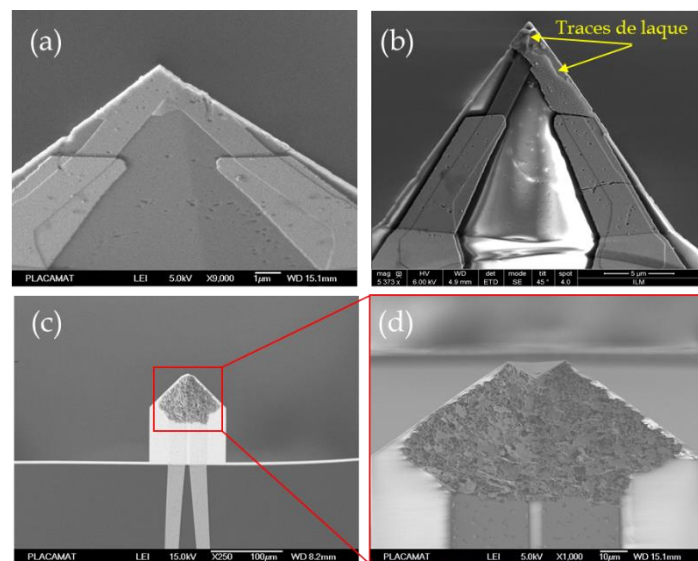
En utilisant le même type de pointe thermorésistive utilisée dans le cadre du SThM (cf. chapitre 2, p. 52), c'est-à-dire une pointe en Pd, nous avons tenté de réaliser des mesures de  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$ ,  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  et  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$  selon le montage présenté sur la Figure 79, dans le but d'évaluer  $\sigma$  et  $S$  des échantillons test. Les résultats de mesures montrent que, contrairement à  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$  et  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$ , la mesure de l'amplitude de la tension  $V_{\text{éch}}(\omega)$  a échoué. Cela a été observé pour les deux types d'échantillons. Puisque le fonctionnement de la carte fabriquée a été testé avec succès et ainsi validé, nous en avons déduit que le problème était causé par le mauvais contact électrique entre la pointe thermorésistive de Pd et la surface de l'échantillon.

Afin d'améliorer ce contact électrique, nous avons essayé de tremper la pointe dans une goutte de laque d'argent dans le but de créer une couche conductrice au niveau de l'apex (l'extrémité de la pointe). La laque utilisée dans cette expérience est un polymère polyvalent flexible rempli d'argent, conçu pour être utilisé comme conducteur sur des substrats à basse température (voir [site web](#) référence 1901-S). C'est le même produit utilisé dans le chapitre précédent pour court-circuiter les limiteurs de courant de la sonde (§ 5.1, p. 53).

Nous avons effectué une approche de la pointe sur une goutte de laque d'argent sans aucun balayage. Notons que pour ne pas déposer une grosse quantité de laque autour de l'apex de la pointe, cette dernière touche la goutte pendant moins d'une seconde puis la sonde est remontée. Une fois l'expérience terminée, et pour vérifier l'état de la pointe, nous l'avons caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) au PLACAMAT<sup>5</sup> ainsi qu'au Centre d'énergétique et de thermique de Lyon<sup>6</sup>. Les résultats de ces caractérisations sont présentés sur la **Figure 80**. Les images MEB montrent qu'à l'instant où la pointe touche la laque, cette dernière est aspirée pour couvrir une large partie de la pointe.

Plusieurs essais ont été réalisés, et à chaque fois nous avons observé ce même phénomène. Par conséquent, malheureusement ces pointes sont devenues non utilisables.

N'ayant pas de solution pour améliorer le contact électrique entre les pointes en Pd et les échantillons, nous avons décidé de changer de type de sonde thermorésistive et d'utiliser une sonde de type Wollaston.



**Figure 80** : Images MEB de pointe en Pd avant et après trempe dans une goutte de laque d'argent. (a) est une image d'une pointe neuve. (b) est une image de la pointe après une première tentative. (c) est une image de la pointe après une seconde tentative. (d) est un agrandissement de la pointe (c).

<sup>5</sup> La PLACAMAT est une plateforme de service spécialisée en techniques d'analyse par imagerie et spectrométries appliquée à la caractérisation des matériaux. Elle est rattachée à l'Université de Bordeaux et au CNRS ([site web](#)).

<sup>6</sup> Le CETHIL est une unité mixte de recherche de l'INSA Lyon, du CNRS et de l'Université Claude-Bernard Lyon 1 ([site web](#)).

Ce type de sonde a été décrit dans le chapitre précédent (§2.2.2, p.45). Ses caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 1**. L'inconvénient de ce type de sonde par rapport à celle en Pd est qu'elle possède a priori une résolution moins bonne (environ 1  $\mu\text{m}$ ).

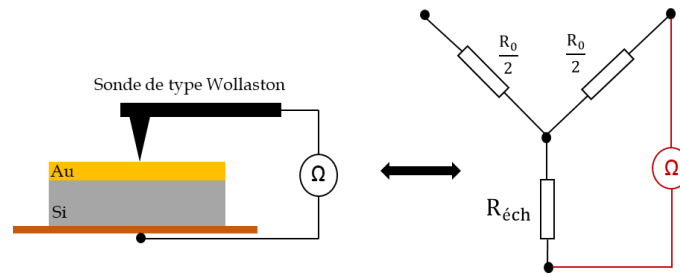
En testant la sonde de Wollaston sur l'échantillon de référence avec notre prototype, nous avons réussi à mesurer les trois tensions de  $V_{\text{sonde}}(\omega)$ ,  $V_{\text{éch}}(\omega)$  et  $V_{\text{pont}}(\omega)$ . Ainsi, contrairement à la sonde en Pd, la sonde de type Wollaston nous a permis d'avoir un contact électrique avec la surface de l'échantillon. Cela est peut-être expliqué par le fait que ce type de sonde en forme de « V » est constitué d'un cœur de Platine Rhodié (Pt/Rh) de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre recouvert d'une gaine d'Argent de 250  $\mu\text{m}$  de diamètre, et que son extrémité est beaucoup plus solide. Aussi, la constante de raideur de ce type de sonde est élevée par rapport à celle de Pd : 5  $\text{N.m}^{-1}$  contre 0,25  $\text{N.m}^{-1}$ . Pour cette raison, nous avons décidé d'utiliser ce type de sonde pour nos prochaines expériences. De plus, nous avons estimé, par une mesure expérimentale (voir chapitre 2, p.56), son rayon d'échange thermique qui est de l'ordre de 750 nm.

La suite de cette partie de ce chapitre sera consacrée à la validation expérimentale de notre technique d'imagerie des propriétés électrique et thermoélectrique avec une sonde de Wollaston.

## ***1.2. Validation du prototype sur un échantillon de référence***

Le bon fonctionnement de la carte électronique fabriquée pour les mesures électriques a été vérifié par simulation en utilisant le logiciel TINA, mais aussi expérimentalement en simulant la sonde et l'échantillon par des résistances électriques imposées. La prochaine étape de vérification est de faire des mesures sur l'échantillon test dont le substrat est de type P.

Avant de brancher la sonde et l'échantillon dans le circuit, nous avons dans un premier temps évalué la résistance électrique entre la sonde et le bas de l'échantillon. En effet, comme le montre la **Figure 81**, la résistance  $R_{\text{éch}}$  a été évaluée par un multimètre lorsque la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon. Notons que la pointe ne fait pas de balayage et que sa résistance électrique est d'environ 3  $\Omega$ . Le substrat de Si est dopé et sa conductivité électrique est comprise entre  $0,4 \times 10^4$  et  $2 \times 10^4 \text{ S.m}^{-1}$ .



**Figure 81** : Évaluation de la résistance électrique entre une électrode de la sonde et la partie inférieure de l'échantillon avec un ohmmètre, en dehors du circuit électrique.

L'appareil de mesure de résistance indique une valeur de 82  $\Omega$ . Par conséquent, comme la pointe est symétrique, la résistance de l'échantillon est évaluée à :

$$R_{\text{éch}} = R_{\text{mesurée}} - \frac{R_0}{2} \approx 82 - 1,5 \approx 80,5 \Omega$$

Afin de ne pas perturber la valeur de  $R_{\text{éch}}$  évaluée, la sonde et l'échantillon sont ensuite branchés au montage, comme présenté sur la **Figure 82**, sans soulever la pointe. Pour cette expérience, la fréquence du générateur utilisé est de 100,3 Hz. Les valeurs de  $R_4$ ,  $E_0$ ,  $R_0$  et  $R_1$  correspondent respectivement aux 51  $\Omega$ , 4,6 V, 3,1  $\Omega$  et 100,1  $\Omega$ .

L'amplitude de tension  $V_{\text{éch}}^{1\omega}$  aux bornes de la sonde et de l'échantillon est ainsi amplifiée et mesurée grâce à une détection synchrone :

$$|V_{\text{éch}}^{1\omega}| \approx 26,3 \text{ mV}$$

La résistance de l'échantillon est donc déduite :

$$R_{\text{éch}} = \frac{R_4 E_0 R_0}{2 R_1 |V_{\text{éch}}^{1\omega}|} - R_4 \approx 82,8 \Omega$$

On remarque qu'il y a environ 2% de différence entre la valeur mesurée par le multimètre et celle évaluée par notre prototype. Cette différence peut se justifier par les incertitudes lors de l'évaluation de  $R_1$ ,  $R_4$  et  $E_0$ .

D'autre part, en fixant  $R_4 \approx R_{\text{éch}} \approx 82 \Omega$ ,  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}| \approx 4 \times |V_{\text{éch}}^{1\omega}|$ . Ainsi l'équation (3.28) est bien vérifiée expérimentalement.

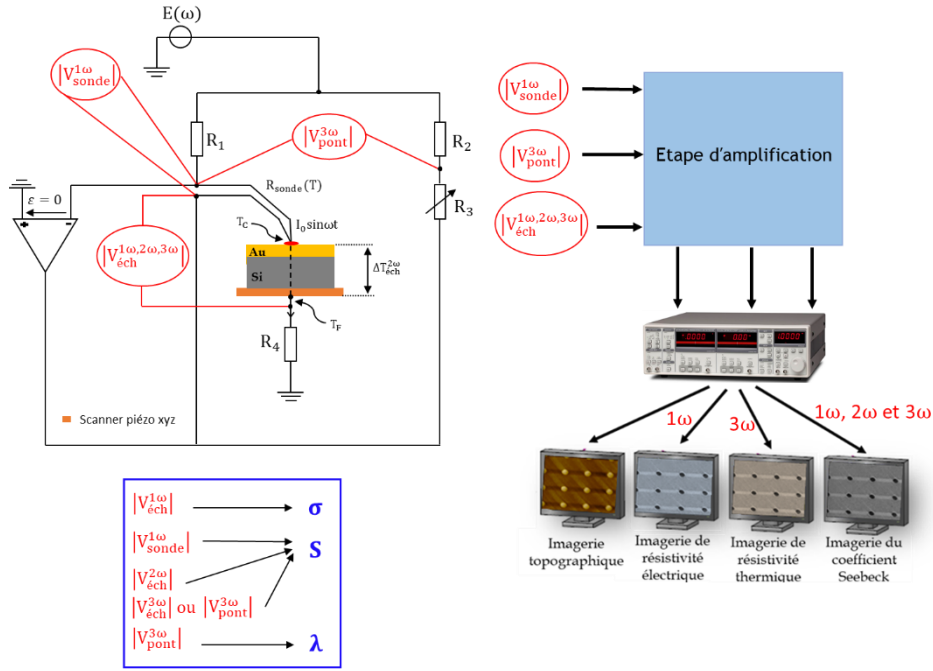


Figure 82 : Schéma du principe des mesures de propriétés électrique et thermoélectrique de l'échantillon test.

Rappelons les expressions de  $|V_{sonde}^{1\omega}|$ ,  $|V_{éch}^{1\omega}|$ ,  $|V_{éch}^{2\omega}|$ ,  $|V_{éch}^{3\omega}|$  et  $|V_{pont}^{3\omega}|$  :

$$|V_{sonde}^{1\omega}| = \frac{R_0}{R_1} E_0 = R_0 I_0 \propto I_0$$

$$|V_{éch}^{1\omega}| = \frac{R_4}{R_4 + R_{éch}} \frac{R_0}{2R_1} E_0 = \frac{R_4}{R_4 + R_{éch}} \frac{R_0}{2} I_0 \propto I_0$$

$$|V_{éch}^{2\omega}| = \frac{R_4}{R_4 + R_{éch}} S \times \Delta T_{éch}^{2\omega} \propto I_0^2$$

$$|V_{éch}^{3\omega}| = \frac{R_4}{R_4 + R_{éch}} \frac{\alpha R_0 \Delta T_{pointe}^{2\omega}}{4R_1} E_0 = \frac{R_4}{R_4 + R_{éch}} \frac{\alpha R_0 \Delta T_{pointe}^{2\omega}}{4} I_0 \propto I_0^3$$

$$|V_{pont}^{3\omega}| = \frac{\alpha R_0 \Delta T_{pointe}^{2\omega}}{2R_1} E_0 = \frac{\alpha R_0 \Delta T_{pointe}^{2\omega}}{2} I_0 \propto I_0^3$$

avec  $I_0 = E_0/R_1$  est l'amplitude maximale du courant exciteur.

Les expressions des amplitudes de la tension  $V_{éch}(\omega)$  en première et troisième harmonique nous permettent d'évaluer la variation de température de la pointe de Wollaston :

$$\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega} = \frac{2}{\alpha} \frac{|V_{\text{éch}}^{3\omega}|}{|V_{\text{éch}}^{1\omega}|} \propto I_0^2$$

On peut également déduire l'expression de la variation de température de la sonde à partir de  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$  :

$$\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega} = \frac{2}{\alpha} \frac{|V_{\text{pont}}^{3\omega}|}{R_0 I_0} \propto I_0^2$$

Pour la suite, nous allons dans un premier temps, tracer les différentes amplitudes de tensions ainsi que  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  en fonction de l'amplitude du courant  $I_0$ , afin de vérifier les expressions ci-dessus. Ensuite, les mesures de la résistance électrique et du coefficient Seebeck de l'échantillon test seront présentées. Les conditions de mesure pour cette expérience sont indiquées dans le **Tableau 14**.

Fréquence	$R_0$	$R_4$	$R_{\text{éch}}$	$R_1 = R_2$
100,3 Hz	$2,9 \pm 0,05 \Omega$	$137,7 \pm 0,1 \Omega$	$135,3 \pm 0,1 \Omega$	$100 \pm 0,1 \Omega$

**Tableau 14** : Paramètres évalués par un multimètre avant les mesures des différentes amplitudes de tensions en fonction de  $I_0$ . Rappelons que, d'après l'équation de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  et pour des sensibilités de mesure, la résistance  $R_4$  est toujours de même ordre de grandeur de  $R_{\text{éch}}$ .

### 1.2.1. Validation de mesure de la résistance électrique par le prototype

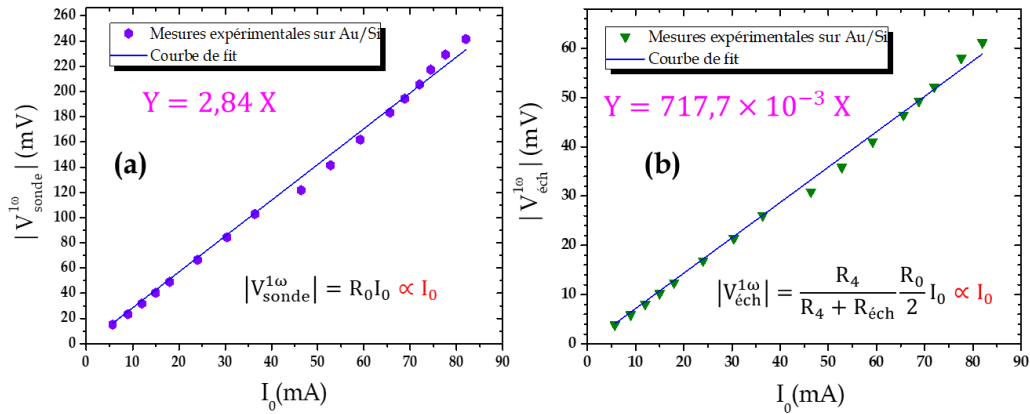
La courbe de  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$  en fonction de  $I_0$ , montrée sur la **Figure 83 (a)**, présente un comportement linéaire avec une pente de  $2,84 \Omega$ . Cette valeur est en accord avec celle de  $R_0$  indiquée dans le tableau ci-dessus, avec un très faible écart de 1%.

L'évolution de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  en fonction de  $I_0$ , présentée sur la **Figure 83 (b)**, est aussi linéaire, en accord avec l'expression analytique. D'après la formule de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$ , la pente calculée donne le facteur suivant :

$$\frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} \frac{R_0}{2} = \frac{137,7}{135,3 + 137,7} \frac{2,843}{2} = 717 \times 10^{-3} \Omega$$

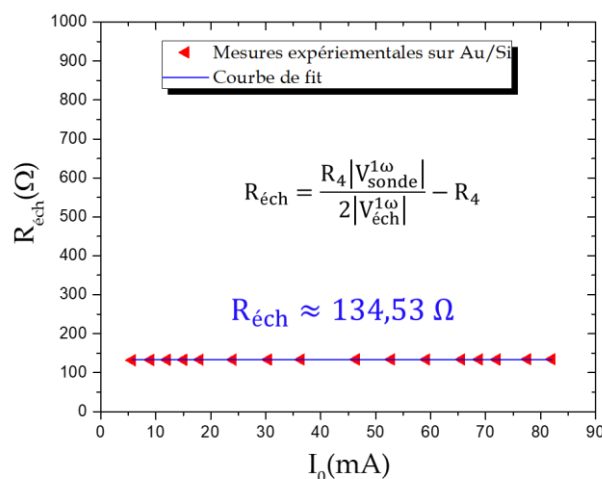
Cette valeur correspond quasi parfaitement à celle de  $717,7 \times 10^{-3} \Omega$ , obtenue graphiquement avec un écart inférieur à 0,1%.





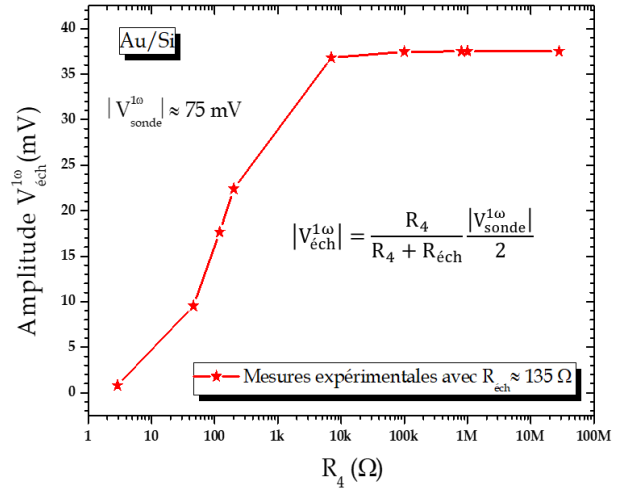
**Figure 83** : Mesures expérimentales de  $|V_{sonde}^{1\omega}|$  (a) et  $|V_{éch}^{1\omega}|$  (b), en fonction de l'amplitude du courant excitateur  $I_0$  sur l'échantillon test Au/Si dopé P. Toutes ces mesures en été réalisées en contact, à température ambiante et sous air.

Grâce aux amplitudes  $|V_{sonde}^{1\omega}|$  et  $|V_{éch}^{1\omega}|$  tracées sur la **Figure 83**, nous avons tracé l'évolution de la résistance électrique de l'échantillon par rapport à l'amplitude du courant  $I_0$  comme le montre la **Figure 84**. Comme attendu, nous constatons que quelle que soit l'amplitude du courant utilisée, la résistance  $R_{éch}$  restera stable autour d'une valeur d'environ 134,53  $\Omega$ . Cette valeur est parfaitement cohérente, avec 0,5% d'écart, avec celle identifiée par le multimètre avant de commencer l'expérience (cf. **Tableau 14**). La stabilité de  $R_{éch}$  pour différentes amplitudes de courant est expliquée par la stabilité de  $|V_{sonde}^{1\omega}|$  et  $|V_{éch}^{1\omega}|$  puisque ces dernières sont purement électriques.



**Figure 84** : Courbe d'évolution de  $R_{éch}$  en fonction de  $I_0$  déduite à partir de la **Figure 83**.

Nous avons aussi tracé sur la **Figure 85**, l'évolution de l'amplitude  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  en faisant varier la résistance  $R_4$ . On remarque que lorsque cette dernière est très faible ( $\sim 2\%$ ) par rapport la résistance de l'échantillon, l'amplitude  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  tend vers une valeur nulle. Dans le cas où,  $R_4$  et  $R_{\text{éch}}$  sont de même ordre de grandeur,  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  est mesurable ( $\neq 0$ ). Finalement, si  $R_4 \gg R_{\text{éch}}$ ,  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  se stabilise vers sa valeur maximale qui vaut la moitié de  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$ . Cette observation est cohérente avec l'équation analytique de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  et permet ainsi de la valider.



**Figure 85** : Évolution de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$  en fonction de la résistance  $R_4$ .

### 1.2.2. Validation de mesure du coefficient Seebeck par le prototype

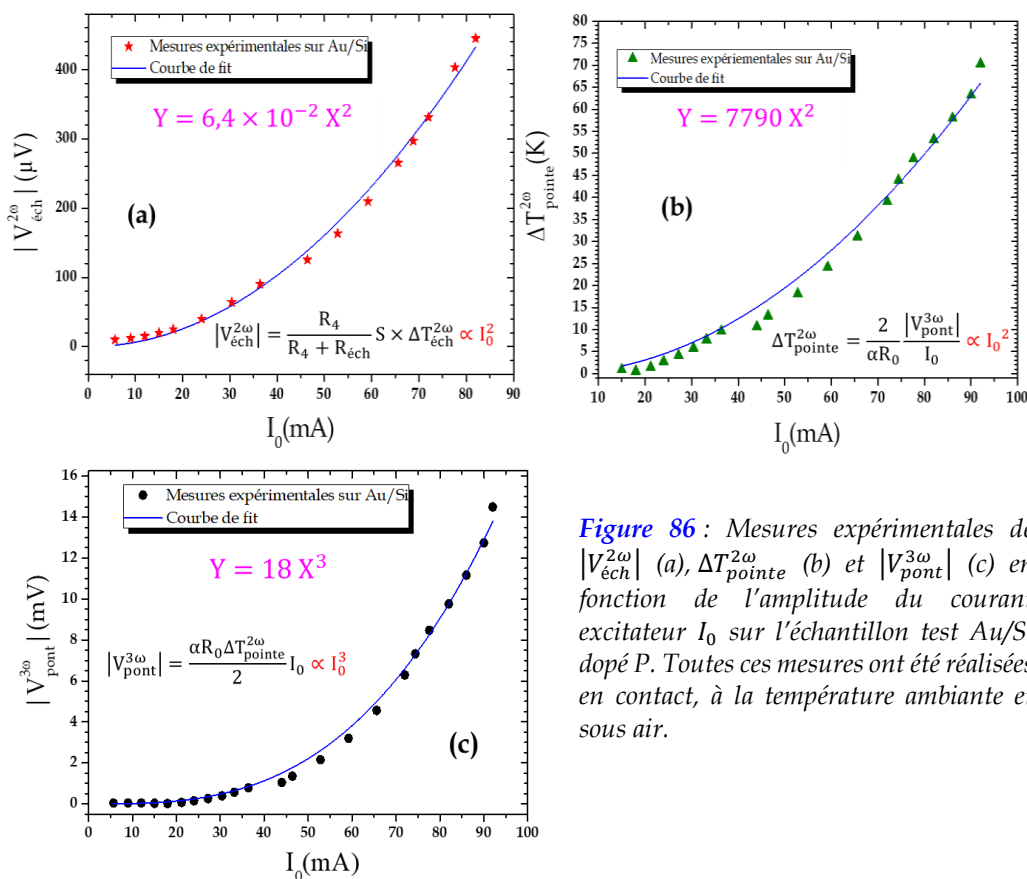
Nous avons tracé l'évolution de  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$  en fonction de  $I_0$  dont la courbe obtenue est montrée sur la **Figure 86 (c)**. Cette évolution est proportionnelle à  $I_0^3$ , cohérente avec l'expression analytique.

Les courbes de  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  et  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  en fonction de  $I_0$  sont représentées sur la **Figure 86 (a) et (b)** respectivement. Les allures obtenues correspondent aux équations analytiques. On remarque que chacune de ces courbes présente une légère perturbation pour des faibles amplitudes du courant (inférieure à 40 mA). L'amplitude  $|V_{\text{éch}}^{3\omega}|$  a également été tracée en fonction de  $I_0$  (voir **Figure 87**). L'allure est bien proportionnelle à  $I_0^3$ , cohérente avec son équation, avec aussi une légère perturbation remarquable pour des faibles  $I_0$ .

Par conséquent, le courant idéal pour obtenir une meilleure sensibilité pour ces mesures est au-dessus de 40 mA. Cela a été confirmé par la courbe du coefficient Seebeck en fonction de  $I_0$ , présentée sur la **Figure 88 (a)**.

En effet, pour les mesures effectuées avec un faible courant, en particulier entre 10 et 35 mA, les amplitudes  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  et  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$  sont de l'ordre de 10  $\mu\text{V}$  et peu stables. Par contre, pour des valeurs de courant au-delà de 40 mA, les valeurs de  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$ ,  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  et  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$  sont assez

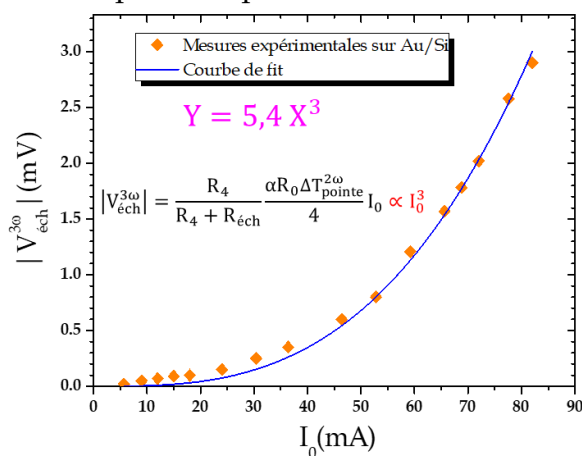
élevées et stables. Ainsi, on obtient une valeur du coefficient Seebeck stable de l'ordre de  $(179 \pm 2) \mu\text{V/K}$  en fonction de  $I_0$  comme le montre la **Figure 88 (a)**.



**Figure 86** : Mesures expérimentales de  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  (a),  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  (b) et  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$  (c) en fonction de l'amplitude du courant exciteur  $I_0$  sur l'échantillon test Au/Si dopé P. Toutes ces mesures ont été réalisées en contact, à la température ambiante et sous air.

Nous avons également étudié l'évolution de l'amplitude de la tension  $V_{\text{éch}}^{2\omega}$  produite par l'effet Seebeck en fonction de l'élévation de température de la pointe. Le résultat est montré sur la **Figure 88 (b)**. Nous avons constaté que, pour des valeurs de  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  inférieures à 13 K, il y a un faible décalage entre les points expérimentaux et la courbe d'ajustement. En effet, cette plage de mesures correspond à des valeurs de  $I_0$  au-dessous de 40 mA, comme le montre la **Figure 86 (b)**. De plus, la pente nous permet d'avoir un coefficient Seebeck cohérent avec celui de la **Figure 88 (a)**, avec 2% d'écart.

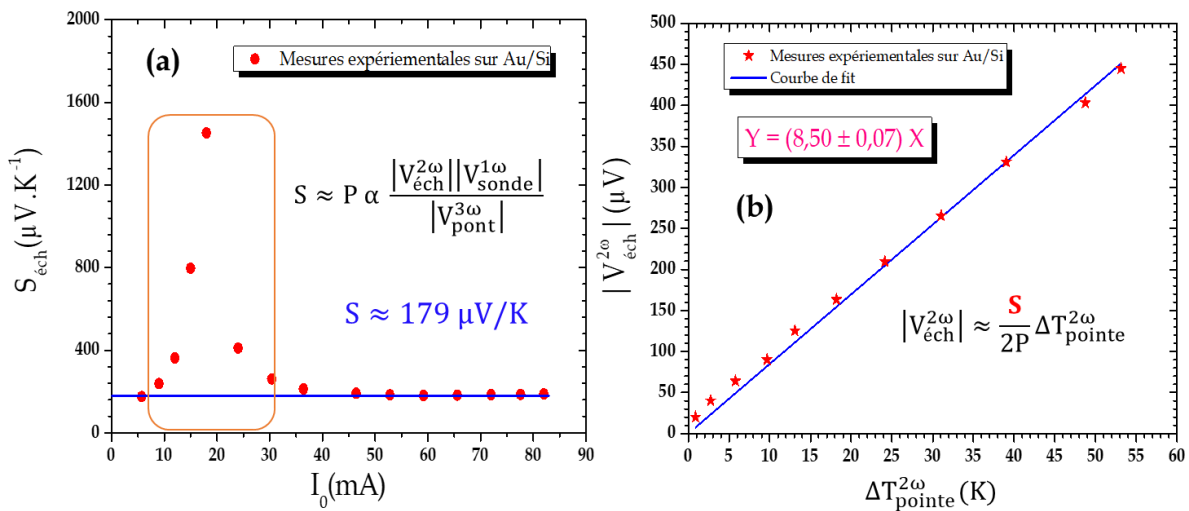
Cela montre encore une fois que pour des échantillons ayant un faible coefficient Seebeck et une conductivité thermique



**Figure 87** : Évolution de  $|V_{\text{éch}}^{3\omega}|$  en fonction de  $I_0$  sur l'échantillon test Au/Si dopé P.

élevée, comme c’est le cas avec notre échantillon test, les mesures doivent être réalisées avec une amplitude de courant élevée (au-dessus de 40 mA). Cela induit un chauffage important de l’extrémité de la pointe, et donc de la surface de l’échantillon, ce qui permet l’optimisation du gradient de température entre le haut et le bas de l’échantillon et ainsi une mesure du coefficient Seebeck stable.

Enfin, un changement de signe au niveau de la phase de la deuxième harmonique de la tension  $V_{\text{éch}}(\omega)$  a été détecté sur l’échantillon de type N. Cela est justifié par le signe négatif du coefficient Seebeck de ce dernier, ce qui confirme une nouvelle fois l’expression de l’amplitude  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$ .



**Figure 88 :** (a) présente l’évolution du coefficient Seebeck de l’échantillon de Au/Si dopé P en fonction de l’amplitude maximale du courant exciteur. Le rectangle en orange sur le graphique correspond aux valeurs de S perturbées par la sensibilité de mesure. (b) est l’évolution de l’amplitude de  $V_{\text{éch}}^{2\omega}$  en fonction de l’élévation de température de la pointe. La pente de la courbe nous permet la confirmation de la valeur de S de cet échantillon avec un écart de  $\sim 2\%$ . Le paramètre P est  $\sim 10,3$ .

- **Vers une approche quantitative du coefficient Seebeck**

Rappelons que le coefficient Seebeck de l’échantillon est donné par la mesure de l’amplitude de la tension  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  entre une électrode de la sonde thermorésistive et la partie inférieure de l’échantillon comme schématisée sur la **Figure 89**.

En effet, la valeur de  $S \approx 179 \mu\text{V/K}$  évaluée par notre prototype prend en compte les coefficients Seebeck de plusieurs paramètres, à savoir celui des fils de cuivre, de l’électrode de la sonde utilisée, la couche d’or, du substrat de silicium et de la jonction pointe-

échantillon. Dans notre cas, l'effet du porte échantillon est négligeable puisqu'il se trouve à la température ambiante durant toutes les mesures.

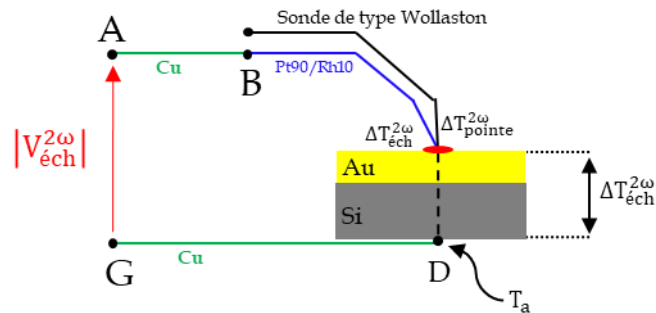


Figure 89 : Présentation schématique du principe de mesure du coefficient Seebeck avec notre nouveau montage.

D'autre part, on suppose que les points A, B, D et G se trouvent aussi à température ambiante  $T_a$ . Donc, l'effet des fils de cuivre peut être négligé. Cependant, lorsque la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon et à cause des résistances thermiques de contact, la température de la pointe peut être différente de celle de l'échantillon. Par conséquent, au niveau de la jonction pointe-échantillon, il y a non seulement une transition entre deux matériaux de nature différente (dans notre cas, Pt/Rh vers Au) mais aussi une transition entre deux températures différentes.

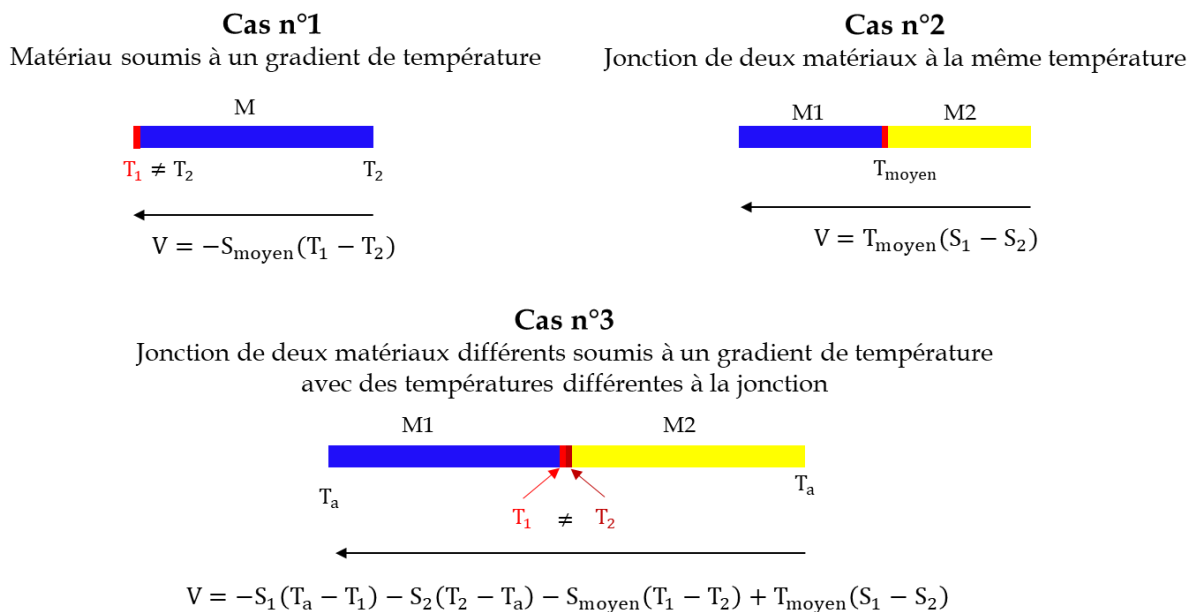


Figure 90 : Présentation schématique des différents cas de figure possibles pour la mesure du coefficient Seebeck.

La **Figure 90** illustre les différents cas de figure possibles et l'expression de la tension correspondante. Notre montage expérimental correspond au cas n° 3. C'est-à-dire dans le cas d'une transition entre deux matériaux de nature différente (M1 et M2) et d'une transition entre deux température différentes ( $T_1$  et  $T_2$ ). Ainsi, l'expression de la tension aux bornes de M1 et M2 doit tenir compte du coefficient Seebeck moyen et la température moyenne des matériaux 1 et 2 :

$$V = -S_1(T_a - T_1) - S_2(T_2 - T_a) - S_{\text{moyen}}(T_1 - T_2) + T_{\text{moyen}}(S_1 - S_2)$$

où  $S_1$  et  $S_2$  sont les coefficients Seebeck (en  $\mu\text{V}/\text{K}$ ) des matériaux M1 et M2 respectivement,  $S_{\text{moyen}}$  et  $T_{\text{moyen}}$  sont le coefficient Seebeck moyen (en  $\mu\text{V}/\text{K}$ ) et la température moyenne (en K) respectivement dont les expressions peuvent s'écrire comme suit [148] :

$$S_{\text{moyen}} = \frac{S_1 + S_2}{2}$$

$$T_{\text{moyen}} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Après simplification :

$$V = S_1 T_1 - S_2 T_2 + S_1 T_2 - S_2 T_1 = (S_1 - S_2)(T_1 + T_2)$$

Alors :

$$S_2 = S_1 - \frac{V}{T_1 + T_2}$$

Par analogie avec notre montage schématisée sur la **Figure 89** :  $S_2$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  et  $T_2$  sont respectivement  $S_{\text{Au/Si}}$ ,  $S_{\text{Pt90/Rh10}}$ ,  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$ ,  $\Delta T_{\text{éch}}^{2\omega}$ . Enfin  $V$  correspond à la tension mesurée  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  avec  $V = -|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$ .

Par conséquent :

$$S_{\text{Au/Si}} = S_{\text{Pt90/Rh10}} + \frac{|V_{\text{éch}}^{2\omega}|}{\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega} (1 + \frac{1}{P})}$$

où  $\Delta T_{\text{éch}}^{2\omega} = \Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}/P$  (voir équation (3.20), page **103**).

Or, nous avons montré que la relation entre  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  et le coefficient Seebeck  $S_{\text{éch}}$  évaluée par notre montage s'écrit :

$$|V_{\text{éch}}^{2\omega}| = \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} S_{\text{éch}} \times \Delta T_{\text{éch}}^{2\omega} = \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} S_{\text{éch}} \times \frac{\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}}{P}$$

Enfin, une approximation du coefficient Seebeck de Au/Si peut être donnée par la relation suivante :

$$S_{\text{Au/Si}} \approx S_{\text{Pt90/Rh10}} + \frac{\frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} \times \frac{S_{\text{éch}}}{P}}{1 + \frac{1}{P}}$$

Puisque le fil de Pt90/Rh10 est constitué de 90% de Pt et de 10% de Rh, alors :

$$S_{\text{Au/Si}} \approx (0,9 \times S_{\text{Pt}} + 0,1 \times S_{\text{Rh}}) + \frac{\frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} \times \frac{S_{\text{éch}}}{P}}{1 + \frac{1}{P}}$$

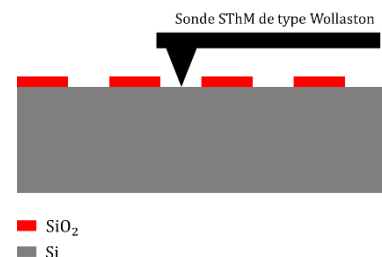
Notons que  $S_{\text{Rh}}$  et  $S_{\text{Pt}}$  sont de l'ordre de  $+0,8 \mu\text{V/K}$  et  $-5 \mu\text{V/K}$  [149] à 300 K.

En utilisant ces données, nous pouvons extraire une approximation du coefficient Seebeck de l'échantillon (Au/Si) qui est de l'ordre de  $5 \mu\text{V/K}$  à 300 K. Cette valeur est encourageante pour la validation de notre nouveau montage puisqu'il a été rapporté dans la littérature que le coefficient Seebeck d'une couche mince d'or a été évalué à  $\sim 4\text{-}5 \mu\text{V/K}$  à 300 K [146], [147].

## 2. Vérification de l'imagerie électrique

Grâce à nos échantillons de test, nous avons pu vérifier et valider notre nouveau prototype ainsi que les équations des différentes amplitudes de tensions. Par contre, pour vérifier notre technique d'imagerie, nous avons utilisé l'échantillon de calibration qui permet d'évaluer le rayon d'échange thermique de la pointe (cf. Chapitre 2, partie A, p. 56). Rappelons que cet échantillon est composé d'un substrat de Si sur lequel a été déposée une couche de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur  $\sim 200 \text{ nm}$ .

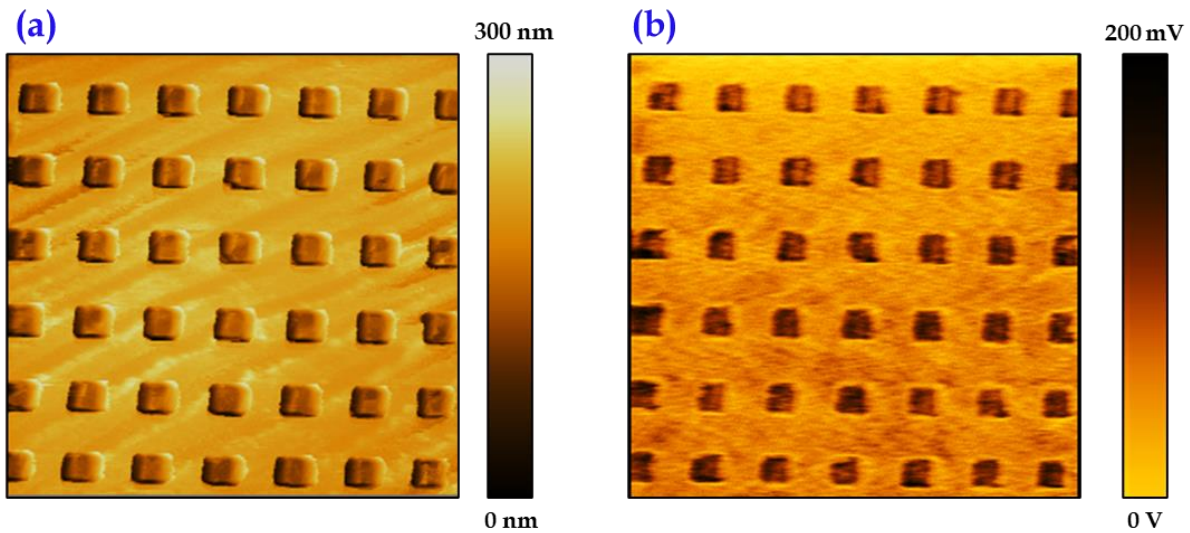
Plusieurs parties de la couche de  $\text{SiO}_2$  ont été supprimées de façon à créer un motif périodique (période  $\sim 5 \mu\text{m}$ ) de « puits » de Si séparés par du  $\text{SiO}_2$ . La **Figure 91** montre une vue schématique de l'échantillon en question. Cet échantillon



**Figure 91** : Présentation schématique de l'échantillon de calibration du rayon d'échange thermique de la pointe thermorésistive. La couche de  $\text{SiO}_2$  est d'environ  $200 \text{ nm}$  d'épaisseur.

est un bon candidat pour la vérification de notre nouvelle technique d'imagerie car le Si et le SiO<sub>2</sub> possèdent des résistivités électriques différentes et donc un contraste de résistance différent peut être observé sur les images AFM.

L'échantillon a été donc soumis à l'imagerie électrique et les images AFM de contraste de résistance électrique ont été obtenues avec succès et présentées sur la **Figure 92**.



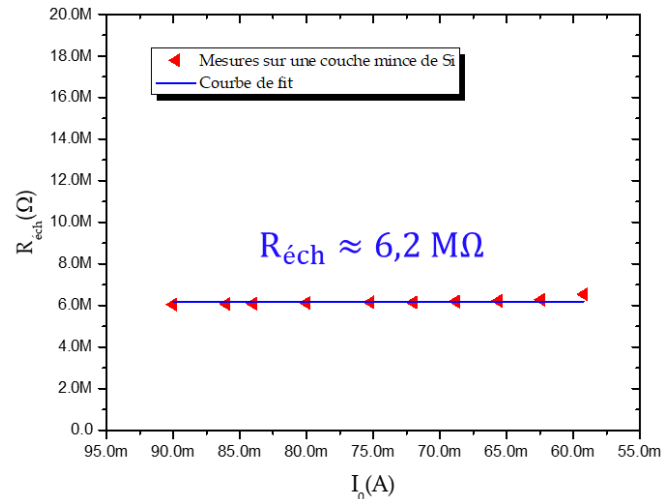
**Figure 92** : Images AFM 50µm×50µm obtenues par notre nouvel outil d'imagerie. (a) est une image topographique et (b) est image de contraste de résistance électrique. Les zones sombre dans les deux images correspondent au substrat de Si. Images réalisées avec une pointe de Wollaston.

Cette dernière est composée d'une image topographique (a) et d'une image électrique (b). Avec la sonde de type Wollaston, on constate que la qualité des images est moins bonne par rapport à celle obtenue par une sonde en Pd. Cela peut être justifié par la différence du rayon de courbure entre ces deux types de sondes (~50 nm pour la sonde en Pd contre 1 µm pour la sonde Wollaston). Pourtant, le contraste de conductance électrique a bien été visualisé et il est en accord avec celui de l'image topographique puisque la silice est un mauvais conducteur électrique par rapport au silicium.

La pointe a été ensuite placée sur la couche de Si et la résistance électrique de cette dernière a été évaluée en fonction de l'amplitude du courant. La courbe est présentée sur la **Figure 93**. Cette dernière montre une valeur stable autour de 6,1 MΩ. Malheureusement nous ne possédons pas d'informations sur la résistivité de cet échantillon pour comparer.

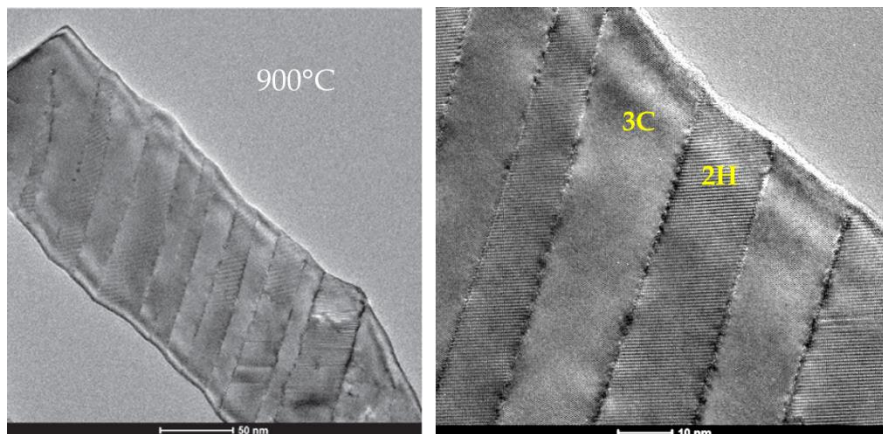


Grace à cette expérience, nous avons pu vérifier le bon fonctionnement de l'imagerie de contraste électrique de notre prototype. Cette technique d'imagerie sera également utilisée, dans la suite, pour identifier les nanofils de Si et Ge hétérostructurés 3C/2H et ainsi évaluer leurs propriétés électrique et thermoélectrique.



**Figure 93** : Évolution de la résistance électrique évaluée sur la couche de Si par notre nouvel outil de caractérisation en fonction du courant.

### 3. Nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H



**Figure 94** : Images STEM d'un nanofil de Si transformé à 900 °C.

L'échantillon étudié ici est composé de nanofils de Si 3C/2H transformés à 900°C et dopés N. La **Figure 94** [8] montre deux images STEM sur lesquelles on distingue les domaines 2H et 3C dans un nanofil recuit à 900 °C. Ce choix d'échantillon est basé sur notre étude du transport thermique que nous avons présentée dans la deuxième partie du chapitre 2

(p.72). En effet, nous avons étudié l'influence de la température de recuit sur le transport thermique de tels nanofils. Rappelons que plus la température de recuit augmente, plus les domaines 2H seront nombreux et larges.

Les résultats ont montré que les nanofils ayant la conductivité la plus faible sont ceux qui ont été recuits avec une température entre 700 °C et 1000 °C (cf. [Figure 56](#)). Nous avons également montré que le type de dopage (N ou P) n'a pratiquement pas d'influence sur le comportement de la conductivité par rapport à la température de recuit (cf. [Figure 58](#)). Cette séquence de résultats nous laisse espérer que les nanofils recuits à 900°C et dopés N sont des bons candidats pour avoir un ZT élevé par rapport à ceux recuit avec une température inférieure à 900 °C.

Pour rappel, le montage de cette expérience est schématisé sur la [Figure 95](#). L'information sur la conductivité électrique est donnée par la mesure de  $|V_{\text{éch}}^{1\omega}|$ . L'estimation du coefficient Seebeck est réalisable à travers la mesure simultanée de  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$ ,  $|V_{\text{sonde}}^{1\omega}|$  et  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$ . Enfin, l'évaluation de la conductivité thermique est possible grâce à la mesure de  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$  et en passant par le même processus du SThM, présenté dans le chapitre 2.

Rappelons que toutes les amplitudes de ces tensions sont mesurables simultanément. Par conséquent, les trois paramètres ( $\sigma$ ,  $S$  et  $\lambda$ ) peuvent être évalués simultanément et en temps réel. Nous savons que la résistivité des nanofils de Si étudiés dans ce chapitre est comprise entre 0,1 et 0,5  $\Omega \cdot \text{cm}$  (concentration des dopants en phosphore de l'ordre de  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ ). De plus, la longueur  $L$  et le diamètre de ces nanofils sont estimés à  $\sim 500 \text{ nm}$  et  $\sim 140 \text{ nm}$  respectivement. Grâce à ces données, nous pouvons calculer la valeur théorique de la résistance électrique des nanofils attendue :

$$R_{\text{nanofil}}(\text{théorique}) = \frac{\rho \times L}{\pi \times \text{rayon}^2} \approx 32 - 162 \text{ k}\Omega \quad (3.29)$$

Cette valeur théorique de  $R_{\text{nanofil}}$  nous permet, non seulement de vérifier la valeur mesurée expérimentalement, mais aussi de fixer l'ordre de grandeur de la résistance  $R_4$ , puisqu'elle doit être de même ordre de grandeur que  $R_{\text{nanofil}}$  pour une bonne sensibilité de mesure ([Figure 72 \(b\)](#)).

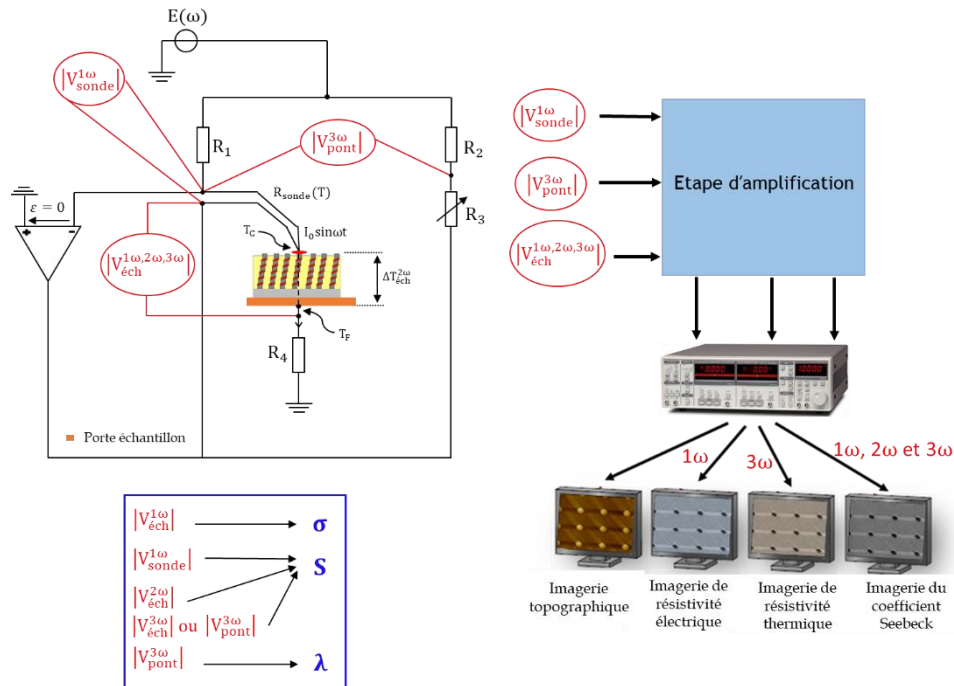


Figure 95 : Prototype d'imagerie thermique, électrique et thermoélectrique appliqué sur des nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H.

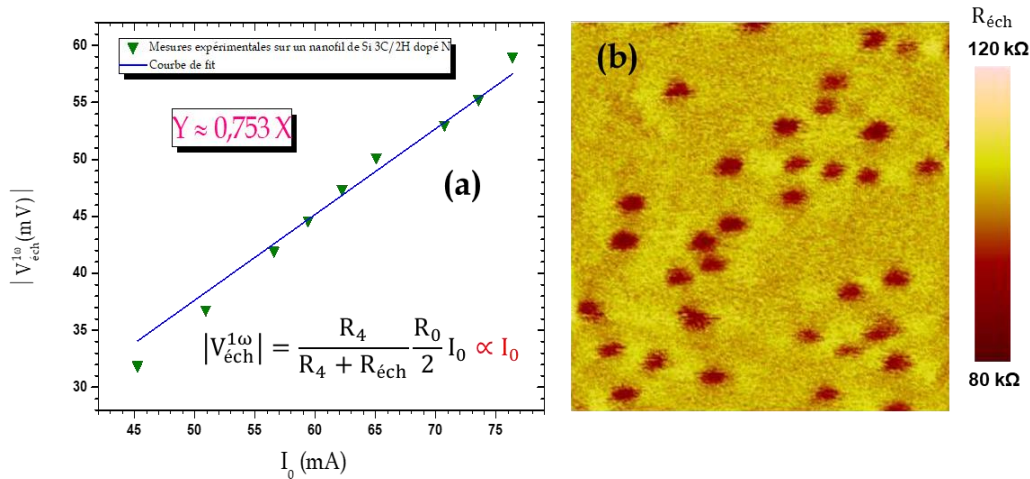
### 3.1. Imagerie de résistivité électrique

#### 3.1.1. Approche qualitative

Comme nous avons pu le constater au début de cette partie B (cf. p.125), jusqu'à présent la sonde thermorésistive la plus adaptée à notre prototype est celle de type Wollaston. Elle permet l'obtention d'un bon contact électrique avec les nanofils et la mesure de la tension aux bornes de ces derniers. Les conditions de mesure pour cette expérience sont données dans le **Tableau 15**. Grâce à notre nouvelle technique d'imagerie, nous avons réussi à obtenir des images AFM de contraste de résistivité électrique et du coefficient Seebeck des nanofils hétérostructurés, comme le montre la **Figure 96 (b)**.

$R_4$	$R_1 = R_2$	$I_0$	$R_0$	$\alpha$
$(100 \pm 0,1) \text{ k}\Omega$	$(100 \pm 0,1) \Omega$	79,1 mA	$(2,9 \pm 0,1) \Omega$	$1,6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

Tableau 15 : Conditions de mesure de la résistance électrique des nanofils hétérostructurés par le nouveau montage.



**Figure 96** : (a) sont des mesures expérimentales de  $|V_{éch}^{1\omega}|$  en fonction de l'amplitude du courant exciteur en se positionnant sur un nanofil et (b) est l'image  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$  de contraste de résistivité électrique obtenue par notre nouvelle technique d'imagerie avec un courant de 80 mA. Les cercles sombres sur l'image (b) sont les nanofils de Si hétérostructurés.

Contrairement à la caractérisation thermique par SThM qui a été faite en utilisant une sonde en Pd, cette expérience a été réalisée par une sonde de type Wollaston. Bien que cette dernière possède une résolution spatiale moins bonne par rapport à la sonde en Pd, nous avons réussi à localiser les nanofils. Ils sont les cercles sombres sur l'image AFM de la **Figure 96 (b)**. Le signal correspondant à cette image est celui de  $|V_{éch}^{1\omega}|$  dont l'évolution en fonction du courant  $I_0$ , en se positionnant sur un nanofil, est présentée sur la **Figure 96 (a)**. L'évolution linéaire de la courbe est en accord avec l'équation de  $|V_{éch}^{1\omega}|$ . Grâce à la pente, nous pouvons estimer la résistance électrique de l'échantillon  $R_{éch}$  :

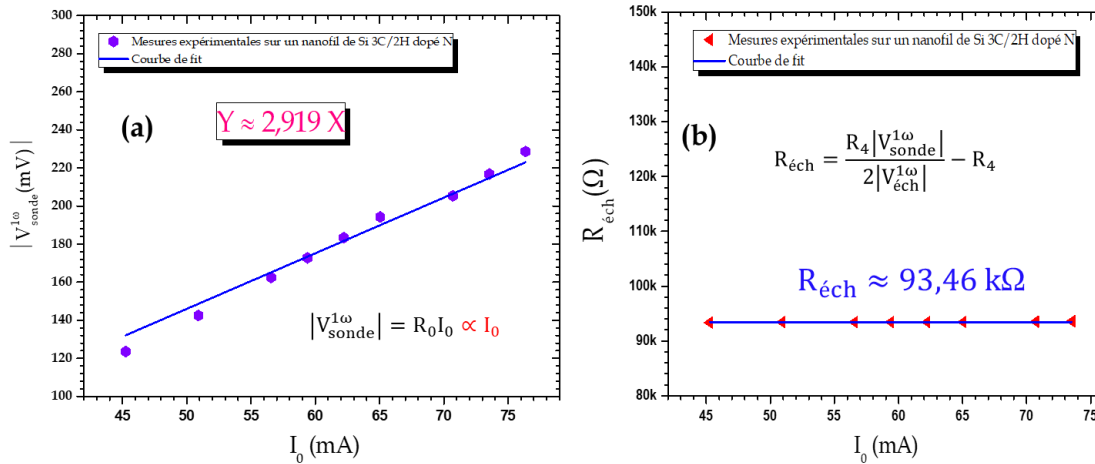
$$R_{éch} \approx \frac{R_4 R_0}{2 \times 0,753} - R_4 \approx 92,6 \text{ k}\Omega$$

Dans le but de vérifier le signal de la tension aux bornes de la sonde en première harmonique, nous l'avons tracé en fonction de  $I_0$ . On observe sur la courbe obtenue, représentée sur la **Figure 97 (a)**, un comportement linéaire confirmant l'expression analytique de  $|V_{sonde}^{1\omega}|$ . La pente déterminée est en accord avec la valeur de  $R_0$ , évaluée avant de démarrer l'expérience (cf. **Tableau 15**).

Enfin, la valeur de  $R_{éch}$  a été vérifiée et obtenue en mesurant à la fois  $|V_{éch}^{1\omega}|$  et  $|V_{sonde}^{1\omega}|$  :

$$R_{éch} = \frac{R_4 |V_{sonde}^{1\omega}|}{2 |V_{éch}^{1\omega}|} - R_4$$

La **Figure 97 (b)** présente l'évolution de  $R_{\text{éch}}$  obtenue en fonction de  $I_0$ . On constate, pour toutes valeurs de  $I_0$ , une stabilité de  $R_{\text{éch}}$  autour de 93 k $\Omega$ . Cette valeur est en accord avec celle déduite précédemment, grâce à la pente de la **Figure 96 (a)**, avec un écart d'environ 1%.



**Figure 97** : Évolution de l'amplitude de la tension aux bornes de la sonde en  $1\omega$  (a) et de la résistance électrique de l'échantillon (b) en fonction du courant. Toutes ces mesures ont été réalisées en contact avec un nanofil sans balayage et dans les conditions atmosphériques.

### 3.1.2. Vers une approche quantitative

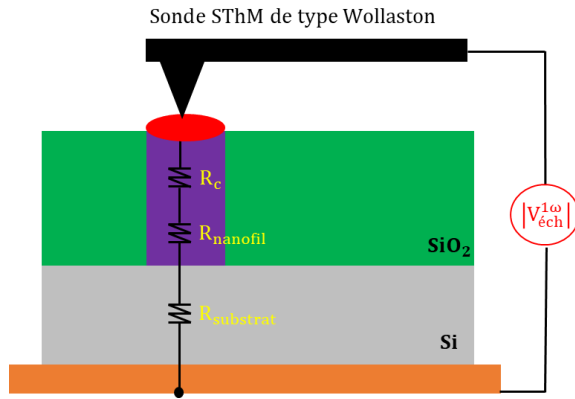
Rappelons que la tension  $V_{\text{éch}}(\omega)$  est mesurée entre une électrode de la sonde thermorésistive et le support de l'échantillon, comme indiqué sur la **Figure 98**. Par conséquent, la résistance électrique de l'échantillon évaluée correspond à la somme de la résistance de contact et la résistance du nanofil :

$$R_{\text{éch}}(\text{mesurée}) = R_c + R_{\text{nanofil}} \quad (3.30)$$

Notons que dans notre cas, la résistance de constriction électrique entre la pointe de Wollaston et l'échantillon peut être négligé puisque le diamètre de contact est trop élevé. De plus, la résistance du porte échantillon est de l'ordre de 1-2  $\Omega$ . Ainsi, elle peut être négligée devant  $R_{\text{éch}}$  ( $\sim 0,002\%$  de rapport). Enfin, on peut également négliger la résistance des fils ainsi que celle du substrat de Si. Ce dernier est très conducteur et sa section transversale est très grande par rapport à celle du nanofil.

Pour avoir accès à la résistance des nanofils, il faut connaître la valeur de la résistance de contact  $R_c$ . Malheureusement, nous ne possédons pas d'informations sur la résistivité

électrique de la silice de notre échantillon pour appliquer le même modèle utilisé dans le cadre du SThM, présenté dans le chapitre 2. Donc, la déduction de la valeur exacte de la résistivité des nanofils 3C/2H ne sera pas possible à ce stade.



**Figure 98 :** Représentation schématique de la sonde posée sur un nanofil. La résistance de l'échantillon correspond à la somme de la résistance de contact et de la résistance du fil en série. Ici, la résistance du support de l'échantillon est négligeable devant celle de l'échantillon (0,002%).

Cependant, grâce à la technique d'imagerie de résistance électrique des nanofils, l'image AFM, présentée sur la **Figure 96 (b)**, permet d'encadrer la résistance électrique moyenne des nanofils, et donc leur résistivité électrique. En effet, la borne inférieure de la résistance électrique des nanofils est évaluée lorsque la résistance de contact est totalement négligeable. Dans ces conditions :

$$R_{éch}(\text{moyenne}) = R_{nanofil} \approx 93,5 \text{ k}\Omega$$

Par conséquent, en connaissant les dimensions des nanofils, nous pouvons déduire leur résistivité électrique :

$$\rho = \frac{R_{nanofil} \times A}{L} \approx 0,3 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$$

Concernant la borne supérieure de la résistance électrique des nanofils, nous considérons que la résistance électrique de contact est dominante. C'est-à-dire, nous supposons que  $R_c$  correspond à la plus petite valeur de résistance  $R_{éch}$ , noté  $R_{éch.min}$ , d'un nanofil mesurée à partir de la **Figure 96 (b)**. Dans ce cas,  $R_{éch.min}$  vaut  $\sim 92 \text{ k}\Omega$ . Ainsi :

$$R_{nanofil} = R_{éch}(\text{moyenne}) - R_{éch.min} \approx 1,5 \text{ k}\Omega$$

Par conséquent, la résistivité électrique est :

$$\rho = \frac{R_{nanofil} \times A}{L} \approx 0,005 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$$

Enfin :

$$0,005 \Omega \cdot \text{cm} < \rho_{\text{nanofil de Si 3C/2H}} < 0,3 \Omega \cdot \text{cm}$$

Le **Tableau 16** regroupe les différents encadrements de  $R$ ,  $\rho$  et donc de  $\sigma$  des nanofils de Si hétérostructurés.

Nanofils de Si 3C/2H	Borne inférieure	Borne supérieure
$R_{\text{nanofil}}$ (k $\Omega$ )	~1,5	~93,5
$\rho_{\text{nanofil}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	~0,005	~0,3
$\sigma_{\text{nanofil}}$ (S.cm <sup>-1</sup> )	~3,3	~200

**Tableau 16** : Bilan de l'encadrement de  $R_{\text{nanofil}}$ ,  $\rho_{\text{nanofil}}$  ainsi que  $\sigma_{\text{nanofil}}$  évaluées par notre nouvel outil d'imagerie.

Les valeurs de  $R_{\text{nanofil}}$  estimées par notre prototype (cf. **Tableau 16**) sont en accord avec les valeurs de  $R_{\text{nanofil}}$ (théorique) estimées selon l'équation (3.29), à partir des données du fournisseur. Ce bon accord est encourageant en termes de bon fonctionnement de notre prototype.

De plus, à titre de comparaison avec la littérature, l'intervalle des valeurs de résistance électrique des nanofils de Si obtenue par notre prototype encadre les mesures expérimentales réalisées par C. Celle et al. sur des nanofils de Si homogènes de type N de diamètre ~100 nm [150] pour une concentration de dopage proche à notre échantillon.

Concernant les valeurs de conductivité électrique, elles sont inférieures aux valeurs de 385 S.cm<sup>-1</sup> [151], 263 S.cm<sup>-1</sup> [152] et 393 S.cm<sup>-1</sup> [153] mesurées sur des nanofils de Si homogènes de diamètre 80 nm, 50-250 nm et 80-140 nm respectivement, avec une concentration du dopage de  $2 - 5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Cela est cohérent puisque la concentration du dopage utilisée dans notre étude est de  $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , et donc les nanofils de Si 3C/2H sont moins conducteurs.

L'objectif de cette comparaison avec la littérature consiste à vérifier l'ordre de grandeur des résultats donnés par le nouveau montage développé, ce qui confirme ainsi son bon fonctionnement. Toutefois, l'évaluation de la résistance électrique de contact est

indispensable pour pouvoir conclure sur l'effet des hétérostructures sur la résistivité des nanofils.

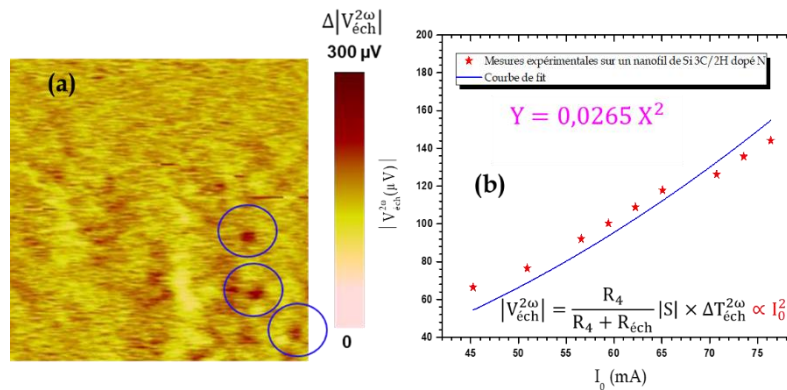
## 3.2. Imagerie du coefficient Seebeck

### 3.2.1. Approche qualitative

Comme nous l'avons montré dans la partie A de ce chapitre, notre prototype permet de mesurer à la fois la résistance électrique, la résistance thermique et le coefficient Seebeck. Pour ce dernier paramètre, la mesure expérimentale des amplitudes des tensions de  $V_{\text{éch}}^{2\omega}$ ,  $V_{\text{sonde}}^{1\omega}$  et  $V_{\text{pont}}^{3\omega}$  est indispensable pour pouvoir l'évaluer. Rappelons l'équation du coefficient Seebeck :

$$S = P \frac{R_4 + R_{\text{éch}}}{R_4} \times \frac{\alpha}{2} \times \frac{|V_{\text{éch}}^{2\omega}| \times |V_{\text{sonde}}^{1\omega}|}{|V_{\text{pont}}^{3\omega}|}$$

où P est un paramètre qui dépend de la conductivité thermique de l'échantillon et de la pointe utilisée, mais aussi sa géométrie (cf. p.103). Dans notre cas, les nanofils de Si hétérostructurés et la pointe de Wollaston présentent une conductivité thermique de l'ordre de  $19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (cf. chapitre 2, p.72) et  $38 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [104] respectivement. D'où, le paramètre P a été estimé à  $\sim 1,56$ .



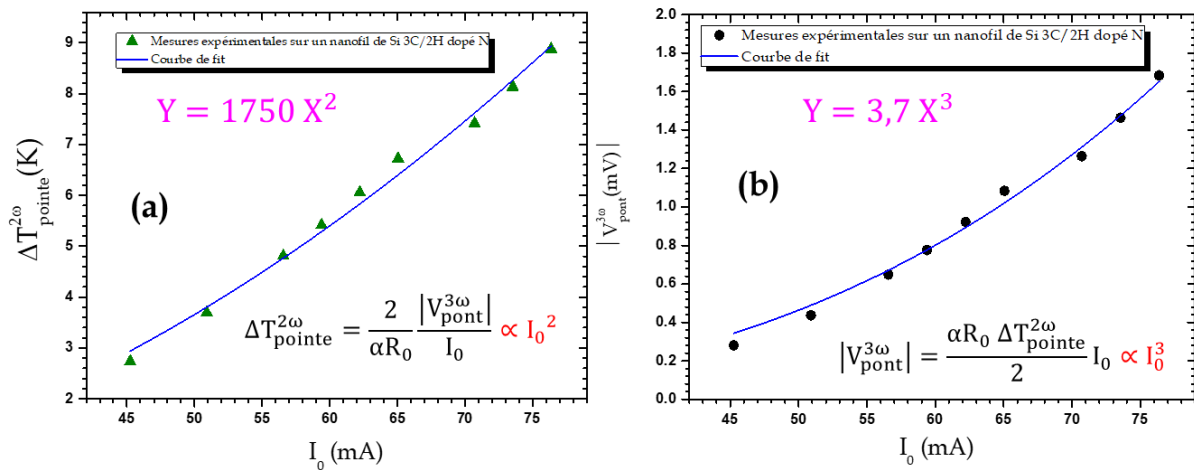
**Figure 99** : (a) est une image AFM  $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$  de contraste du coefficient Seebeck des nanofils de Si hétérostructurés de type N réalisée par notre prototype avec un courant de 84 mA. (b) correspond à l'évolution de  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  en fonction du courant excitateur. Sur l'image (a), on distingue 3 nanofils qui sont encerclés en couleur bleu. Cette figure a été obtenue sous atmosphère et en utilisant une sonde de type Wollaston.

L'échantillon a été placé pour imagerie du coefficient Seebeck et l'image obtenue est présenté sur la **Figure 99 (a)**. Sur cette image AFM, les petits cercles sombres représentent les nanofils de Si hétérostructurés, et le reste est la matrice de SiO<sub>2</sub>. Le signal correspondant



à cette image AFM est celui de  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$ , dont l'évolution en fonction de  $I_0$  est indiquée sur la **Figure 99 (b)**, selon les conditions du **Tableau 15** et en se positionnant sur 1 nanofil.

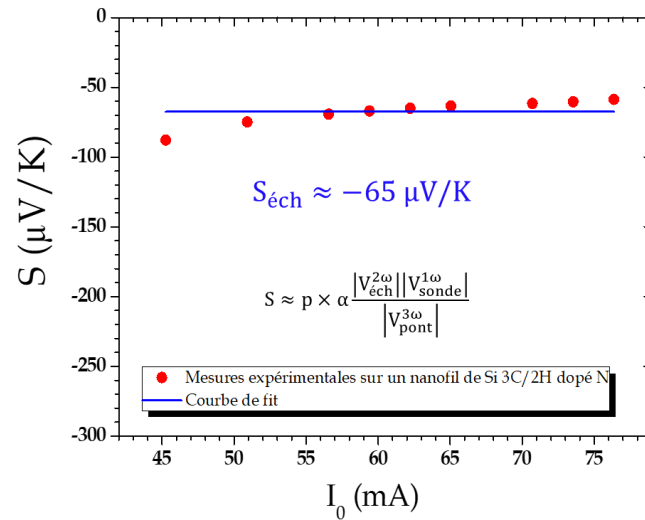
Nous avons choisi de tracer cette courbe pour des valeurs de  $I_0$  élevées (à partir de 45 mA), puisque nous avons constaté au début de cette partie que les mesures ne sont pas assez stables pour des valeurs de  $I_0$  au-dessous de 40 mA. Le comportement de  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  est proportionnel à  $I_0^2$ , cohérent avec son expression analytique. De plus, un changement de signe a été observé au niveau de la phase de la deuxième composante de la tension  $V_{\text{éch}}(\omega)$ , qui peut être justifié par le signe négatif du coefficient Seebeck de l'échantillon puisqu'il est de type N.



**Figure 100** : Mesures expérimentales de  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  (a) et  $|V_{\text{pointe}}^{3\omega}|$  (b) en fonction de l'amplitude du courant excitateur  $I_0$ . Ces mesures sont obtenues en contact avec un nanofil de Si hétérostructuré dopé N, à la température ambiante et sous air, en utilisant une sonde de type Wollaston.

Nous avons aussi tracé  $|V_{\text{pointe}}^{3\omega}|$  et  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  en fonction du courant excitateur  $I_0$  (**Figure 100**). Leurs comportements attendus, justifiés par leurs expressions analytiques, valident le bon fonctionnement du prototype. Rappelons que toutes les mesures ont été réalisées sans balayage, sous atmosphère, et à 300 K.

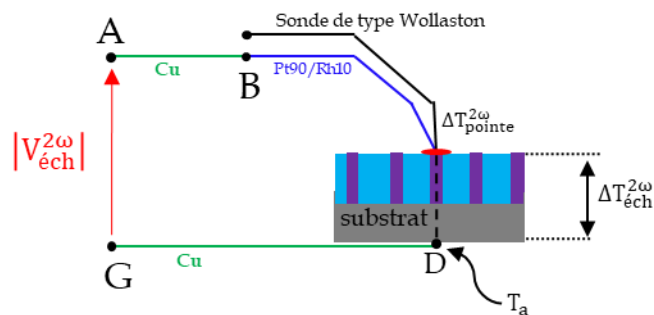
Enfin, le coefficient Seebeck de l'échantillon a été évalué et tracé en fonction de  $I_0$ . La courbe obtenue est présentée sur la **Figure 101**. La stabilité de  $S_{\text{éch}}$  en fonction du courant est encourageante pour notre prototype et valide son expression analytique.



**Figure 101** : Évolution de  $S$  de l'échantillon contenant des nanofils de Si hétérostructurés de type N en fonction de  $I_0$  à 300 K. Le signe négatif de  $S$  est causé par la phase de la tension  $V_{éch}^{2\omega}$ .

### 3.2.2. Vers une approche quantitative

Ici, nous allons appliquer le même modèle utilisé dans le cas de l'échantillon test. Rappelons que le coefficient Seebeck de l'échantillon est donné par la mesure de l'amplitude de la tension  $|V_{éch}^{2\omega}|$  entre une électrode de la sonde thermorésistive et la partie inférieure de l'échantillon comme schématisée sur la **Figure 102**.



**Figure 102** : Présentation schématique du modèle utilisé pour évaluer l'ordre de grandeur du coefficient Seebeck des nanofils.

En effet, la valeur de  $S_{éch} \approx -65 \mu\text{V/K}$  évaluée par notre prototype prend en compte les coefficients Seebeck de plusieurs paramètres, à savoir celui des fils de cuivre, de l'électrode de la sonde utilisée (Pt90/Rh10), du nanofil, du substrat de silicium et de la jonction

pointe-échantillon. L'effet du porte échantillon est négligeable puisqu'il se trouve à la température ambiante durant toutes les mesures.

Dans notre cas, les points A, B, D et G se trouvent quasiment à la même température ambiante  $T_a$ . Donc, l'effet des fils de cuivre peut être négligé. D'autre part, lorsque la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon et à cause des résistances thermiques de contact, nous avons montré que la température de la pointe est différente de celle de l'échantillon. Par conséquent, au niveau de la jonction pointe-échantillon, nous avons non seulement une transition entre deux matériaux de nature différente (dans notre cas, Pt/Rh vers Si) mais aussi une transition entre deux températures différentes (**Figure 90**).

À partir du modèle schématisé sur la **Figure 102**, nous pouvons déduire après simplification l'expression du coefficient Seebeck de l'ensemble de l'échantillon (nanofil/Si) comme suit :

$$S_{\text{nanofil/Si}} \approx S_{\text{Pt90/Rh10}} + \frac{\frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} \times \frac{S_{\text{éch}}}{P}}{1 + \frac{1}{P}}$$

Puisque le fil de Pt90/Rh10 est constitué de 90% de Pt et de 10% de Rh, alors :

$$S_{\text{nanofil/Si}} \approx (0,9 \times S_{\text{Pt}} + 0,1 \times S_{\text{Rh}}) + \frac{\frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} \times \frac{S_{\text{éch}}}{P}}{1 + \frac{1}{P}}$$

Notons que  $S_{\text{Rh}}$  et  $S_{\text{Pt}}$  sont de l'ordre de  $+0,8 \mu\text{V/K}$  et  $-5 \mu\text{V/K}$  [149] à 300 K.

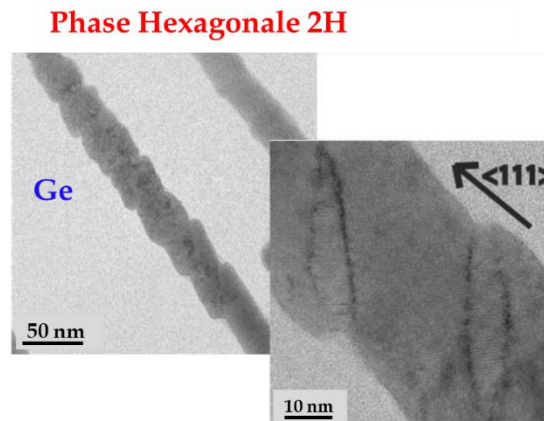
En utilisant ces données, nous pouvons extraire une approximation du coefficient Seebeck de l'ensemble nanofil et substrat,  $S_{\text{nanofil/Si}}$ , qui est de l'ordre de  $-18 \mu\text{V/K}$  à 300 K.

À titre de comparaison avec les travaux de la littérature, l'ordre de grandeur de  $S_{\text{nanofil/Si}}$ , estimé grâce à notre nouveau outil d'imagerie est encourageant, puisqu'il est proche de celui de  $-39 \mu\text{V/K}$  [151], obtenu sur des nanofils de Si homogènes fabriqués par lithographie, de diamètre plus faible (80 nm), avec un dopage plus élevé ( $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  contre  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ ). Aussi, une valeur de  $-80 \mu\text{V/K}$  [154] a été estimée à 300 K sur des nanofils de Si homogènes dopés N obtenus par lithographie, de diamètre 80 nm, et de longueur  $1 \mu\text{m}$  enrobés dans une matrice de polyimide.

Cette comparaison avec la littérature permet non seulement de s'assurer du bon ordre de grandeur de la valeur du coefficient Seebeck donnée par notre nouveau montage, mais également montre qu'a priori l'hétérostructuration 3C/2H a permis de réduire la conductivité thermique sans trop altérer les propriétés thermoélectriques.

#### 4. Nanofils de Ge hétérostructurés 3C/2H

Cette étude a été réalisée sur le même échantillon de germanium que nous avons utilisé pour l'étude du transport thermique dans partie B du chapitre 2 (p. 67). Rappelons qu'il est composé de nanofils de Ge hétérostructurés 3C/2H de type N, de diamètre allant de 220 à 460 nm. Ces derniers ont été transformés à 500 °C. Un exemple de ce type de nanofils est présenté sur la **Figure 103**.



**Figure 103** : Images MEB d'un nanofil de Ge hétérostructuré 3C/2H.

Il convient à préciser que les mesures ont été réalisées avec des nanofils de diamètre d'environ 400 nm, de longueur d'environ 500 nm, et de résistivité électrique entre 1 – 9  $\Omega$ .cm. Nous pouvons alors calculer la valeur théorique attendue de la résistance électrique des nanofils :

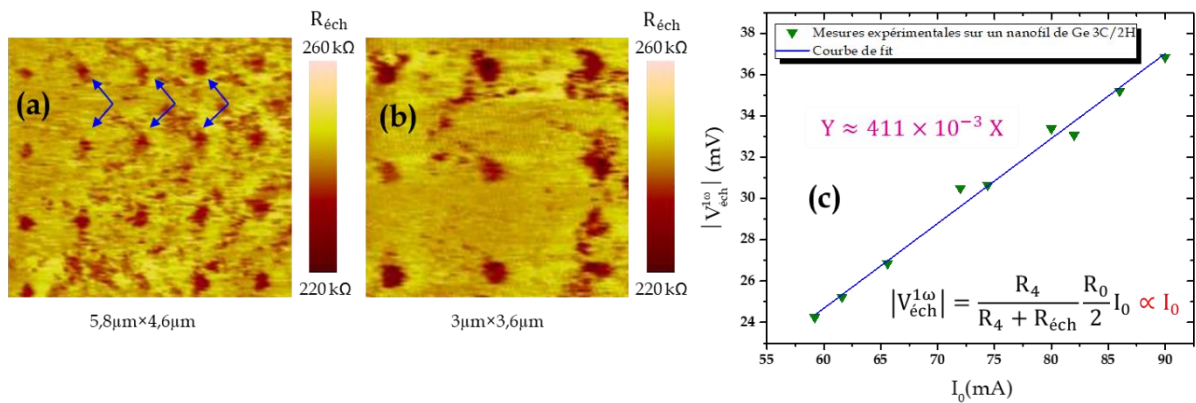
$$R_{\text{nanofil}}(\text{théorique}) = \frac{\rho \times L}{\pi \times \text{rayon}^2} \approx 40 - 360 \text{ k}\Omega \quad (3.30)$$

## 4.1. Imagerie de résistivité électrique

### 4.1.1. Approche qualitative

La résistance de la sonde de Wollaston utilisée est égale à  $\sim 3 \Omega$ , et les résistances  $R_4$  et  $R_1$  ont été fixées à  $\sim 100 \text{ k}\Omega$  et  $\sim 100 \Omega$  respectivement. Les images AFM de contraste de résistivité électrique des nanofils de Ge hétérostructurés sont présentées sur la **Figure 104 (a) et (b)**. Les flèches bleues indiquent la position de certains nanofils.

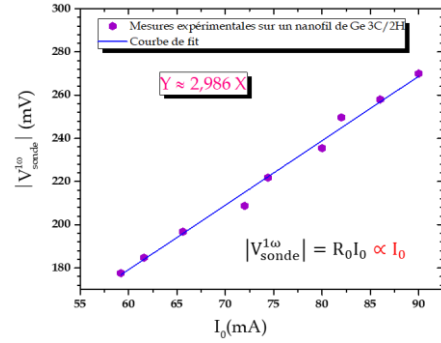
Les images obtenues sont pas de bonne qualité par rapport à celles obtenues pour les nanofils de Si car plusieurs amas se trouvent sur la surface à côté des nanofils. Cela peut être expliqué par le fait que l'échantillon de Ge a été fabriqué en début de l'année 2016, et que malheureusement son état a été dégradé depuis cette date. Aussi, un facteur très important qui peut influencer la qualité des images réalisées est celui de la sonde utilisée. Rappelons qu'avec notre nouveau montage, nous utilisons une sonde de type de Wollaston qui possède une résolution spatiale moins bonne par rapport à celle en Pd, avec laquelle nous avons obtenu des images de meilleure qualité dans le chapitre 2.



**Figure 104** : (a) et (b) sont des images AFM de contraste de résistivité électrique des nanofils de Ge hétérostructurés de diamètre 400 nm, réalisées par notre prototype d'imagerie avec un courant de 3 mA. (c) est l'évolution du signal  $|V_{éch}^{1\omega}|$  en fonction de  $I_0$ .

Malgré toutes ces contraintes, les nanofils de Ge ont été localisés et nous avons réussi à obtenir un contraste de résistivité électrique. Ce sont des motifs de diamètre  $\sim 400 \text{ nm}$  et espacés d'environ  $1,5 \mu\text{m}$ . Ils correspondent aux cercles sombres sur la **Figure 104 (a) et (b)**. Rappelons que le signal correspondant à ces deux images AFM est celui de  $|V_{éch}^{1\omega}|$ , dont l'évolution en fonction de  $I_0$  est présentée sur la **Figure 104 (c)**.

Afin de vérifier encore une fois la stabilité de notre nouvel outil d'imagerie sur cet échantillon,  $|V_{sonde}^{1\omega}|$  a été également tracée en fonction de  $I_0$  (cf. **Figure 105**). Précisons que les mesures de  $|V_{éch}^{1\omega}|$  et  $|V_{sonde}^{1\omega}|$  ont été réalisées en positionnant la pointe de Wollaston sur un nanofil sans balayage, et selon les conditions données dans le **Tableau 17**.

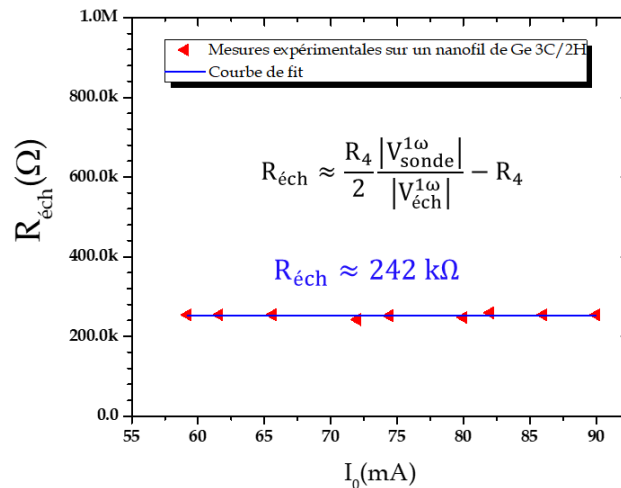


**Figure 105** : Évolution de l'amplitude de la tension aux bornes de la sonde en  $1\omega$  en fonction du courant.

On constate que  $|V_{éch}^{1\omega}|$  en fonction de  $I_0$  possède un comportement linéaire qui valide son équation. De plus, grâce à la pente, nous pouvons déduire  $R_{éch}$  qui est de l'ordre de 252 k $\Omega$ . Concernant l'évolution de  $|V_{sonde}^{1\omega}|$  en fonction de  $I_0$ , la courbe indique un comportement linéaire avec une pente de  $R_0$  en accord avec la valeur mesurée avant le démarrage de l'expérience (cf. **Tableau 17**).

Fréquence	$R_4$	$R_1 = R_2$	$R_0$	$\alpha$
100,3 Hz	(100±0,1) k $\Omega$	(100±0,1) $\Omega$	(2,9±0,1) $\Omega$	$\sim 1,6 \times 10^{-3}$ K $^{-1}$

**Tableau 17** : Conditions de mesures pour la caractérisation de la résistance électrique et du coefficient Seebeck de nanofils de Ge 3C/2H.



**Figure 106** : Évolution de la résistance électrique de l'échantillon de nanofils de Ge 3C/2H en fonction du courant.

Donc, la résistance électrique de l'échantillon  $R_{éch}$  a été déduite à partir de  $|V_{éch}^{1\omega}|$  et  $|V_{sonde}^{1\omega}|$  et tracée en fonction de  $I_0$  sur la **Figure 106**. L'évolution de  $R_{éch}$  est stable autour d'une

valeur d'environ 242 k $\Omega$  qui est cohérente avec celle obtenue précédemment grâce la pente de la **Figure 104 (d)**, avec un écart inférieur à 4%.

#### 4.1.2. Vers une approche quantitative

De même que dans le cas des nanofils de Si étudiés précédemment, nous ne pouvons malheureusement pas utiliser le modèle basé sur les données de la matrice SiO<sub>2</sub> pour déduire la résistance de contact.

Nous avons donc tenté d'encadrer les valeurs de résistivité électrique des nanofils de Ge hétérostructurés. La borne inférieure sera lorsque la résistance de contact est négligeable devant celle du nanofil :

$$R_{\text{éch}} = R_{\text{nanofil}} \approx 242 \text{ k}\Omega$$

Par conséquent, en connaissant les dimensions des nanofils, nous pouvons déduire leur résistivité électrique :

$$\rho = \frac{R_{\text{nanofil}}A}{L} \approx 6,1 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$$

Concernant la borne supérieure, nous considérons que la résistance électrique de contact est dominante. Dans ces conditions, nous supposons que  $R_c$  correspond à la plus petite valeur de résistance  $R_{\text{éch}}$ , notée  $R_{\text{éch.min}}$ , d'un nanofil mesurée à partir de la **Figure 104 (a) et (b)**. Dans ce cas,  $R_{\text{éch.min}}$  vaut  $\sim 160 \text{ k}\Omega$ . Ainsi :

$$R_{\text{nanofil}} = R_{\text{éch}} - R_{\text{éch.min}} \approx 82 \text{ k}\Omega$$

Alors, la résistivité électrique est :

$$\rho = \frac{R_{\text{nanofil}}A}{L} \approx 2,1 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$$

Finalement :

$$2,1 \text{ }\Omega \cdot \text{cm} < \rho_{\text{nanofil de Ge 3C/2H}} < 6,1 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$$

Le **Tableau 18** regroupe les différents encadrements de  $R$ ,  $\rho$  et donc  $\sigma$  des nanofils de Ge hétérostructurés.

Nanofils de Ge 3C/2H	Borne inférieure	Borne supérieure
$R_{\text{nanofil}}$ (k $\Omega$ )	$\sim 82$	$\sim 242$
$\rho_{\text{nanofil}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\sim 2,1$	$\sim 6,1$
$\sigma_{\text{nanofil}}$ ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\sim 0,16$	$\sim 0,47$

**Tableau 18** Bilan de l'encadrement de  $R_{\text{nanofil}}$ ,  $\rho_{\text{nanofil}}$  ainsi que  $\sigma_{\text{nanofil}}$  évaluées par notre nouvel outil d'imagerie.

L'intervalle de résistance électrique  $R_{\text{nanofil}}$  obtenue par notre prototype est compris dans l'intervalle de résistance  $R_{\text{nanofil}}$  (théorique) calculée à partir de l'équation (3.30).

En comparaison avec la littérature, les valeurs de résistivité  $\rho_{\text{nanofil}}$  sont environ 8 fois plus faible par rapport à celle du Ge massif ( $\sim 47 \Omega \cdot \text{cm}$ ), ce qui nous laisse espérer que l'hétérostructuration et la nanostructuration n'ont pas altéré la diffusion des électrons dans les nanofils. Ce résultat est attendu puisque le diamètre des nanofils de Ge 3C/2H (400 nm) est supérieur au libre parcours moyen des électrons ( $\sim 10 \text{ nm}$  à 300 K), et que le dopage de type N a augmenté la conductivité électrique. Cependant, avec les allotropes 2H dont les tailles sont comparables au libre parcours moyen des électrons, on aurait pu s'attendre à un effet négatif sur le transport électrique. Cela ne semble pas être a priori le cas. En revanche, cela reste à vérifier en comparant la résistivité électrique des nanofils non transformés 3C (recuit à 500 °C) et les nanofils transformés 3C/2H, ce qui fera une partie des perspectives.

De plus, les valeurs de  $\rho_{\text{nanofil}}$  sont nettement plus faibles par rapport aux valeurs de  $(80 - 1000) \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  [155] et de  $46 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  [156] évaluées sur des nanofils de Ge homogènes non dopés, de diamètre de 100 nm et 112 nm respectivement. Cela est cohérent puisque les nanofils de Ge utilisés pour cette étude sont dopés N, et donc moins résistifs.

Aussi, les valeurs de  $\rho_{\text{nanofil}} \approx 2,1 - 6,1 \Omega \cdot \text{cm}$ , évaluées par notre prototype, sont inférieures à celle de  $30 \Omega \cdot \text{cm}$  [157] évaluée sur des nanofils de Ge homogènes, de diamètre 120 nm, et avec un dopage inférieur ( $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) par rapport au dopage utilisé dans cette étude ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Cela confirme que le dopage élevé a rendu les nanofils étudiés dans le cadre de cette thèse plus conducteurs par rapport aux nanofils de la référence [157].



Cette comparaison avec la littérature montre a priori que les allotropes 2H présents dans les nanofils de Ge n'ont pas d'influence sur le transport électrique, contrairement au transport thermique.

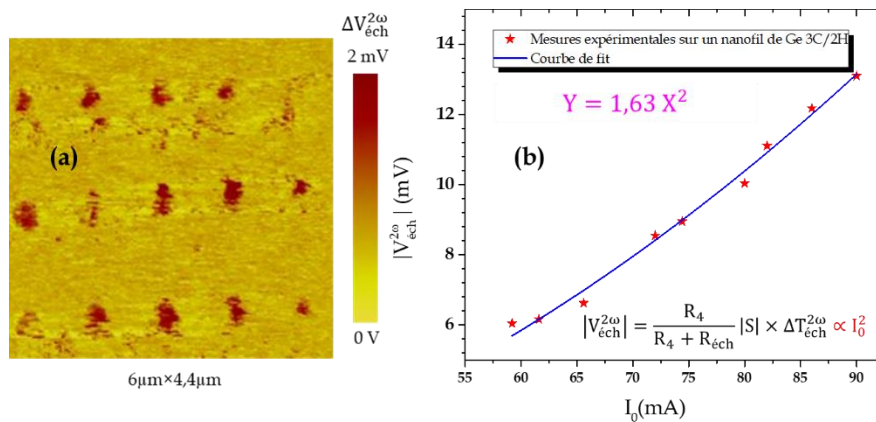
## 4.2. Imagerie du coefficient Seebeck

### 4.2.1. Approche qualitative

Rappelons que l'information sur le coefficient Seebeck est donnée par la mesure de  $V_{\text{éch}}^{2\omega}$ ,  $V_{\text{sonde}}^{1\omega}$  et  $V_{\text{pont}}^{3\omega}$  :

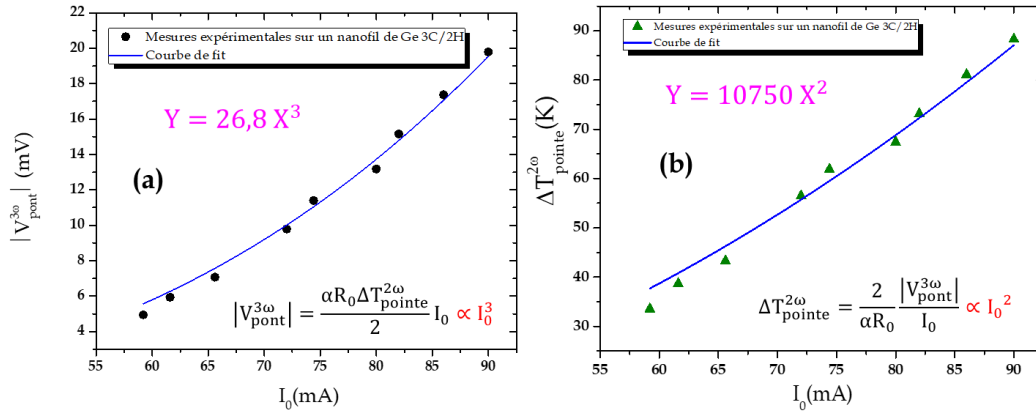
$$S = P \frac{R_4 + R_{\text{éch}}}{R_4} \times \frac{\alpha}{2} \times \frac{|V_{\text{éch}}^{2\omega}| \times |V_{\text{sonde}}^{1\omega}|}{|V_{\text{pont}}^{3\omega}|}$$

où  $P$  est un paramètre qui dépend de la conductivité thermique de l'échantillon, de la pointe utilisée, mais aussi de sa géométrie (cf. p.103). Dans notre cas, la conductivité thermique des nanofils de Ge hétérostructurés a été estimée à environ  $16 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (cf. chapitre 2, p.67). Alors, le paramètre  $P$  a été calculé à  $\sim 1,47$ .



**Figure 107** : (a) est une image AFM de contraste du coefficient Seebeck des nanofils de Ge hétérostructurés de type N, réalisée avec un courant de 3 mA. Le signal correspondant est celui de  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$ . (b) montre l'évolution de  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  en fonction du courant exciteur. L'image (a) a été obtenue sous atmosphère et en utilisant une sonde de type Wollaston.

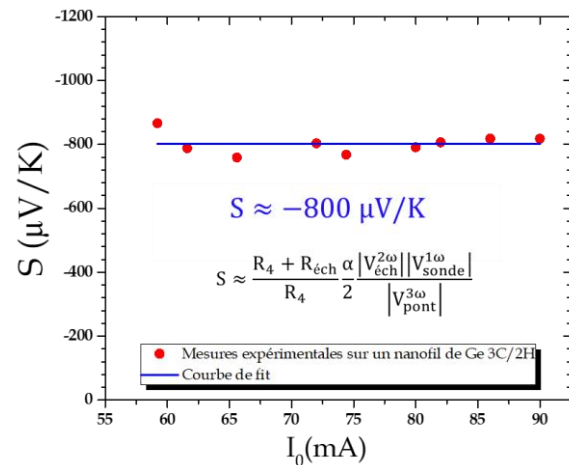
En utilisant une pointe de type Wollaston, l'imagerie du coefficient Seebeck a été réalisée sur les nanofils de Ge hétérostructurés. Le résultat obtenu est illustré sur la **Figure 107 (a)**. De même que dans le cas de l'imagerie de résistivité électrique, bien que l'image AFM est de moins bonne qualité, les nanofils ont été localisés avec succès.



**Figure 108** : Mesures expérimentales de  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$  (a) et de la variation de température de la sonde (b) en fonction de l'amplitude du courant excitateur  $I_0$ . Ces mesures sont obtenues en contact avec un nanofil de Ge hétérostructurés dopés N, à la température ambiante et sous air, en utilisant une sonde de type Wollaston.

En utilisant les conditions mentionnées dans le **Tableau 17**, et en se positionnant sur un nanofil de Ge, nous avons mesuré  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$ ,  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$  et  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  en variant l'amplitude du courant excitateur  $I_0$ . Les courbes obtenues sont montrées sur la **Figure 107 (b)** et la **Figure 108**.

L'évolution de  $|V_{\text{pont}}^{3\omega}|$  est proportionnelle à  $I_0^3$  alors que  $\Delta T_{\text{pointe}}^{2\omega}$  et  $|V_{\text{éch}}^{2\omega}|$  évoluent en  $I_0^2$ . Ces comportements sont très encourageants et valident encore une fois le bon fonctionnement du nouveau montage. Il convient à noter qu'un changement de signe a été observé au niveau de la mesure de  $V_{\text{éch}}^{2\omega}$  en raison du signe négatif du coefficient Seebeck de l'échantillon caractérisé qui est de type N.



**Figure 109** : Évolution de  $S_{\text{éch}}$  de l'échantillon contenant des nanofils de Ge hétérostructurés de type N en fonction de  $I_0$  à 300 K.

Cette expérience nous a permis d'estimer un coefficient Seebeck  $S$  de l'échantillon de nanofils de Ge hétérostructurés. Ce paramètre a été tracé en fonction de  $I_0$  sur la **Figure 109**. Les valeurs de  $S$  sont stables autour d'environ  $-802 \mu\text{V/K}$ .

#### 4.2.2. Vers une approche quantitative

Ici, nous allons tenter d'extraire un ordre de grandeur du coefficient Seebeck de l'échantillon des nanofils de Ge hétérostructurés. Pour cela, le même modèle que celui utilisé sur les nanofils de Si (cf. p.149) a été appliqué également dans le cas des nanofils de Ge.

Après simplification, une approximation du coefficient Seebeck de l'ensemble nanofil de Ge et substrat  $S_{\text{nanofil/Ge}}$  peut être donnée par la relation suivante :

$$S_{\text{nanofil/Ge}} \approx S_{\text{Pt90/Rh10}} + \frac{R_4}{R_4 + R_{\text{éch}}} \times \frac{S_{\text{éch}}}{P} \approx -105 \mu\text{V/K}$$

Au moment de la rédaction de ce manuscrit, il n'existe pas encore de mesures thermoélectriques réalisées sur des nanofils de Ge dans la littérature. Néanmoins, le coefficient Seebeck d'une couche mince de germanium a été évalué par W. L. C. Hui et J. P. Corra de l'ordre 150-400  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à 300 K [158]. P. Markowski et al. ont également étudié les propriétés thermoélectriques des couches mince de Ge dopés avec l'or et le vanadium à 300 K [159]. Le coefficient Seebeck est de 185  $\mu\text{V}/\text{K}$  pour le premier et de 225  $\mu\text{V}/\text{K}$  pour le deuxième.

### 5. Conclusions

Dans cette partie de ce chapitre, le prototype d'imagerie développé au cours de ce projet de thèse a été appliqué sur un échantillon test composé d'une couche mince d'or déposée sur un substrat de Si de type P. Les différents signaux, permettant la mesure simultanée de la résistivité électrique, thermique et du coefficient Seebeck, ont été validés expérimentalement.

Ensuite, notre prototype a été appliqué sur des échantillons contenant des nanofils de Si et de Ge hétérostructurés. Malgré l'utilisation d'une sonde de type Wollaston, qui possède une résolution spatiale moins bonne par rapport à celle de Pd, les imageries simultanées et en temps réel des deux paramètres  $\rho$  et  $S$  à l'échelle nanométrique ont pu être réalisées. Les nanofils Si et Ge, dont les diamètres sont  $\sim 140$  nm et  $\sim 400$  nm respectivement, ont été bien localisés sur les images AFM.

De plus, les différents signaux qui permettent de réaliser ces imageries ont été analysés également sur les nanofils. Les résultats obtenus montrent la cohérence de ces signaux avec leurs expressions analytiques, et donc le bon fonctionnement du prototype. Le coefficient Seebeck et la résistance électrique des échantillons de nanofils hétérostructurés évalués par notre nouvel outil ont montré une stabilité par rapport à la variation du courant exciteur. Cela confirme le bon fonctionnement du nouveau montage.

Enfin, des modèles très simples ont été utilisés afin d'extraire de façon approximative le coefficient Seebeck et la résistivité électrique des nanofils de Si et Ge hétérostructurés. Cela nous a permis de faire une comparaison avec quelques travaux de la littérature. Notons que les valeurs de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck évaluées sur les nanofils de Si et Ge 3C/2H sont les résultats des travaux préliminaires, et qu'il reste un travail approfondi de modélisation à réaliser pour extraire avec exactitude des valeurs de  $\rho$  et  $S$  de ces nanofils uniques. Cela permettra de conclure sur l'effet de l'hétérostructuration sur le transport électrique et thermoélectrique.



# Conclusion générale et perspectives

Ce travail de recherche a été consacré à l'étude expérimentale des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique de nanofils semiconducteurs de silicium (Si) et germanium (Ge) hétérostructurés 3C/2H. Ces nanofils ont été transformés par L. Vincent et al. [7], [8], nos partenaires dans ce projet de recherche, pour avoir une structure de diamant standard 3C et de diamant hexagonal appelée allotrope 2H. Le processus aboutit à des hétérostructures quasi-périodiques sans précédent 3C/2H le long des nanofils. Ces nouveaux matériaux hétérostructurés peuvent modifier remarquablement les propriétés du transport dans les nanofils, particulièrement le transport thermique. Les travaux de cette thèse ont été accomplis grâce à la combinaison de diverses techniques d'imagerie et de caractérisation aussi bien pour l'aspect morphologique que pour l'étude des propriétés physiques.

Nous avons commencé ce manuscrit par un premier chapitre décrivant les aspects généraux des structures nanométriques 1D dont les nanofils font partie, avec des applications potentielles dans différents domaines. Dans ce chapitre, nous avons aussi décrit le projet « HEXSIGÉ » dans lequel s'inscrit cette thèse, ainsi que la contribution des différents partenaires à ce projet. Nous avons également présenté l'influence de la taille des nanofils sur les propriétés du transport thermique et électronique à partir de précédents travaux de recherche de la littérature, ce qui a révélé plusieurs interrogations sur les propriétés du transport dans les nanofils de Si et Ge hétérostructurés 3C/2H : est-ce que les allotropes 2H présents dans ces nanofils peuvent contribuer à freiner plus le transport thermique dans ces derniers ? Faut-il avoir des domaines 2H plutôt nombreux ou larges pour réduire la conductivité thermique dans les nanofils ? Le type de dopage (P ou N) peut-il avoir des conséquences sur les propriétés thermiques ? Qu'en est-il du transport électrique et thermoélectrique ? Quels sont les outils expérimentaux qui permettent ce type de mesures, et en particulier en termes d'imagerie sur des nanofils dont le diamètre est de l'ordre de 100 nm ?

Pour répondre à toutes ces questions, qui ont constitué les objectifs de ce travail de thèse, nous nous sommes tout d'abord intéressés dans le [Chapitre 2](#) à l'exploration du transport de chaleur dans les nanofils de Si et Ge hétérostructurés 3C/2H. La caractérisation de la

conductivité thermique de ces nanofils a été réalisée par une technique d'imagerie, développée par un précédent doctorant au sein de l'équipe au LOMA, intitulée  $3\omega$ -SThM. Ce chapitre a été consacré d'abord au principe de fonctionnement de cet outil d'imagerie thermique en présentant les différentes étapes d'étalonnage nécessaires. Ensuite, nous avons détaillé le passage de l'image thermique obtenue vers l'estimation de la conductivité thermique des nanofils. Dans la deuxième partie, la technique  $3\omega$ -SThM a été appliquée sur les nanofils de Ge puis Si transformés 3C/2H. Tout d'abord, nous avons réussi à vérifier expérimentalement que la réduction de diamètre des nanofils impacte leur conductivité thermique. Ensuite, nous avons exploré l'influence des domaines 2H sur le transport thermique dans les nanofils. Nos résultats ont montré une corrélation entre la température de recuit du processus de fabrication, qui influence le nombre et la taille des domaines 2H, et la réduction de la conductivité thermique des nanofils : même si le nombre de domaines 2H peut être responsable de la diffusion des phonons, la taille des domaines 2H est le facteur majeur qui contrôle la réduction de la conductivité thermique. Enfin, le dopage des nanofils, que ce soit de type N ou P, n'a pratiquement pas d'influence sur le comportement de la conductivité thermique : sa réduction reste toujours dominée par l'hétérostructuration.

Pour répondre aux questions qui concernent le transport électrique et thermoélectrique dans les nanofils 3C/2H, deux outils expérimentaux paraissent nécessaires pour cette étude : un pour l'étude de la conductivité électrique et l'autre pour l'étude du coefficient Seebeck. Pour cette raison, nous nous sommes pleinement investis durant une grande partie de cette thèse pour développer un prototype unique permettant l'imagerie simultanée et en temps réel des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique. À ce stade, aucun outil expérimental ne permet ce type d'imagerie sur des nanofils dans leur matrice. Ce nouveau dispositif expérimental regroupe trois dispositifs en même temps. Il permet donc un gain considérable en termes de temps et de coût. Un seul montage avec une seule sonde thermorésistive permet d'imager et d'estimer les conductivités thermique, électrique et du coefficient Seebeck à l'échelle nanométrique.

Ce nouveau prototype développé a fait l'objectif du **Chapitre 3**. Sa première partie a été dédiée au principe du fonctionnement de ce prototype, mais aussi aux tests et validation de la carte électronique fabriquée et du montage par simulation électrique. Les résultats de simulation sont très encourageants, et ont montré un très bon accord entre les différents

signaux et leurs équations analytiques. Dans la deuxième partie de ce même chapitre, nous avons d'abord validé expérimentalement notre prototype, non seulement sur des échantillons de référence, mais aussi sur les nanofils de Si et Ge 3C/2H. Il est à noter que les pointes thermorésistives en Pd utilisées dans le cadre du  $3\omega$ -SThM ne sont pas, pour le moment, adaptées à notre nouveau dispositif : ces pointes n'ont pas permis d'avoir un bon contact électrique avec la surface de l'échantillon malgré nos multiples tentatives pour l'optimiser. En revanche, une alternative a consisté à utiliser une sonde de type Wollaston. Elle nous a permis, non seulement un bon contact électrique avec l'échantillon, mais aussi de réaliser une imagerie de contraste de résistivité thermique, électrique et thermoélectrique des nanofils de Si et Ge 3C/2H, malgré sa résolution spatiale supposée moins bonne par rapport à celle du Pd. Ces images confirment le bon fonctionnement de notre nouvelle technique d'imagerie. Les différents signaux qui permettent de réaliser ces imageries ont été analysés également sur les nanofils. Les résultats obtenus montrent la cohérence de ces signaux avec leurs expressions analytiques, et donc le bon fonctionnement du prototype. Le coefficient Seebeck et la résistance électrique des échantillons de nanofils hétérostructurés, évaluées par notre nouvel outil, ont montré une stabilité par rapport à la variation du courant excitateur, ce qui confirme le bon fonctionnement du nouveau montage. Enfin, de très simples modèles ont été utilisés afin d'extraire un ordre de grandeur du coefficient Seebeck, et de la résistivité électrique des nanofils de Si et Ge hétérostructurés ce qui nous a permis de faire une comparaison avec quelques travaux de la littérature.

Le nouveau dispositif développé au cours de ce projet de thèse peut être appliqué à une large gamme de nanomatériaux pour comprendre les mécanismes physiques impliqués dans le transport électrique, thermique et thermoélectrique à l'échelle nanométrique. Un tel savoir-faire est indispensable pour une grande variété d'applications technologiques. Ce nouveau montage expérimental très innovant promet des impacts en physique fondamentale et appliquée autour des nano-objets. De nombreuses équipes françaises (l'université de Lorraine, C2N et CEA-LITEN) et étrangères (IMM de Madrid et l'université Georg-August de Göttingen) se sont intéressées au montage  $3\omega$ -SThM afin de caractériser leurs échantillons. La capacité de mesurer les propriétés électriques serait en outre très attractive pour de nombreux chercheurs dans le domaine de la thermoélectricité mais aussi de la micro et nanoélectronique, de l'électronique organique...etc.



Notons que les valeurs de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck évalués sur les nanofils de Si et Ge 3C/2H sont les résultats des travaux préliminaires, et qu'il reste beaucoup de travail à faire pour extraire avec une plus grande exactitude des valeurs de  $\rho$  et  $S$  de ces nanofils. Malheureusement, au cours de cette thèse, nous n'avons pas pu effectuer l'évaluation exacte de la résistivité et du coefficient Seebeck des nanofils hétérostructurés individuels, contrairement à la résistivité thermique (cf. [Chapitre 2](#)). À ce stade, l'évaluation du  $ZT$  de tels types de nanofils ne sera donc pas possible. Par conséquent, il reste encore quatre points à investiguer dans le prototype développé et l'étude des propriétés électronique et thermoélectrique des nanofils hétérostructurés, et qui s'inscrivent dans les perspectives de ce projet de recherche.

Le premier point concerne l'optimisation expérimentale du nouveau dispositif. Pour développer, l'amélioration des performances de la pointe thermorésistive en Pd, qui possède une très haute résolution spatiale, en termes d'imagerie électrique et thermoélectrique, peut se faire à travers deux options. La première consiste à déposer une couche métallique très fine au niveau de son apex, ce qui permettra d'avoir un bon contact ohmique entre la pointe et l'échantillon. La deuxième option repose sur l'augmentation de la constante de raideur du levier de la sonde ce qui la rendra plus rigide et donc permettra des forces d'appui plus importantes. Nous sommes en collaboration avec KNT, le fabricant de ce type de pointe, à propos de ces deux options. Concernant la sonde de type Wollaston, qui jusqu'à présent est la plus adaptée pour notre nouveau montage, une voie peut permettre d'améliorer sa résolution spatiale, et donc la qualité des images obtenues. L'explication réside dans le fait qu'en collaboration avec l'équipe de L. Vincent du C2N, un faisceau d'ions focalisés (FIB pour Focused ion beam en anglais) sera utilisé pour tenter de rendre l'extrémité de la pointe de Wollaston beaucoup plus mince ([annexe C](#)). Enfin, une autre perspective qui permet l'optimisation expérimentale du nouveau montage consiste à assembler les trois détecteurs synchrones et le boîtier d'instrumentation dans un rack de rangement car actuellement l'acquisition des images AFM se fait les unes après les autres en utilisant une seule détection synchrone.

Le deuxième point comme perspective repose sur le développement d'un programme informatique de pilotage (en utilisant LabVIEW par exemple) qui permettra de collecter, pendant le balayage, les données des différents signaux depuis les trois détecteurs synchrones. Ensuite, en connaissant les différents paramètres nécessaires (valeurs de

résistances, coefficient de température de la pointe...) ainsi que les équations liant les signaux mesurés aux grandeurs physique (résistances électrique et thermique et coefficient Seebeck), il permettra d'afficher simultanément et en temps réel les trois images de contraste de coefficient Seebeck, de résistance électrique et de résistance thermique à l'échelle nanométrique. À ce jour, aucun dispositif expérimental permet de réaliser ce type d'imagerie.

Le troisième point porte sur l'exploitation d'un nouveau modèle permettant de faire de la métrologie à travers l'évaluation, avec plus d'exactitude, de la conductivité électrique et le coefficient Seebeck de nanofils de Si et Ge hétérostructurés 3C/2H, et ainsi de déduire leur facteur de mérite  $ZT$ . Par exemple, connaître la résistivité électrique de la matrice permettra d'évaluer expérimentalement la résistance électrique de contact (comme dans le cas de  $3\omega$ -SThM), et donc d'estimer la résistivité des nanofils. Aussi, établir une relation entre le coefficient Seebeck ( $S$ ) du substrat et celui des nanofils, en connaissant les dimensions des nanofils et la surface d'échange thermique de la pointe, peut être une solution pour extraire  $S$  des nanofils. La vérification de cette relation se fera à travers des mesures sur des échantillons de couches minces dont les coefficients Seebeck sont connus.

Le quatrième point comme perspective repose sur l'investiguer expérimentale sur l'influence des allotropes 2H et du dopage sur les propriétés électrique et thermoélectrique ce qui permettra d'optimiser les performances thermoélectriques de ces nanofils. En effet, l'investigation sur l'influence de l'hétérostructuration se fera à travers une comparaison entre les résultats des mesures réalisées sur les nanofils recuit à  $500^{\circ}\text{C}$ , qui ne présentent quasiment aucunes transformations, et ceux recuit à  $700^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$  et  $1000^{\circ}\text{C}$ , qui sont tous transformés. Quant à l'influence du dopage, les résultats des mesures entre les nanofils dopés P et les nanofils dopés N, nous permettront de savoir si le type de dopage pourra modifier le transport électrique et thermoélectrique.



## Annexe A

# Évaluation de la résistance thermique de constriction pointe-nanofil

La résistance de constriction entre la pointe SThM et le nanofil a été évaluée par la relation suivante :

$$R_{\text{point\_nanofil}} = \frac{\beta}{\lambda_{\text{nanofil}} \sqrt{\pi} r_{\text{éch}}} \quad [120]$$

avec  $\lambda_{\text{nanofil}}$ ,  $r_{\text{éch}}$  et  $\beta$  sont la conductivité thermique du nanofil (en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), le rayon d'échange thermique de la pointe utilisée (en m) et un paramètre adimensionnel de constriction.

$r_{\text{éch}}/r_{\text{nanofil}}$	$\beta$
0	0,4789
0,1	0,4165
0,2	0,3548
0,3	0,2946
0,4	0,2365
0,5	0,1813
0,6	0,1301
0,7	0,0840
0,8	0,0447
0,9	0,0147

**Tableau 19** : Paramètre  $\beta$  en fonction du rapport  $r_{\text{éch}}/r_{\text{nanofil}}$ .

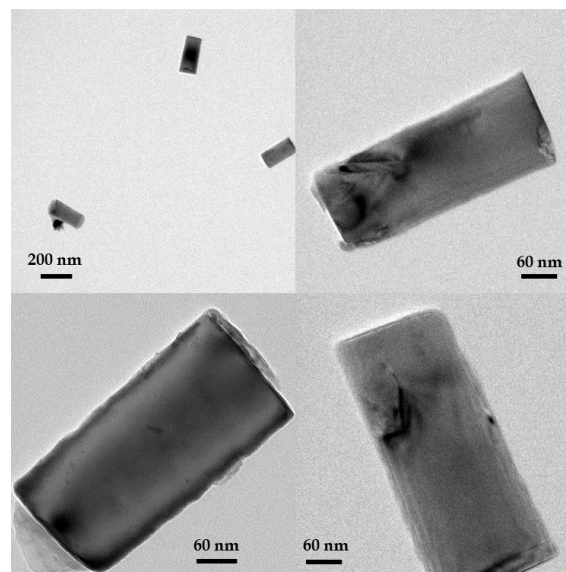


## Annexe B

# Analyse de domaine 2H par microscopie électronique à transmission

Ici nous proposons des images de microscopie électronique à transmission (MET) des nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H recuit à 500 °C, 600 °C, 700 °C, 900 °C et 1000 °C. Cette analyse MET nous a permis non seulement d'étudier le nombre et la largeur des domaines 2H présentés dans les nanofils en fonction de la température de recuit, mais également d'estimer la longueur des nanofils après polissage.

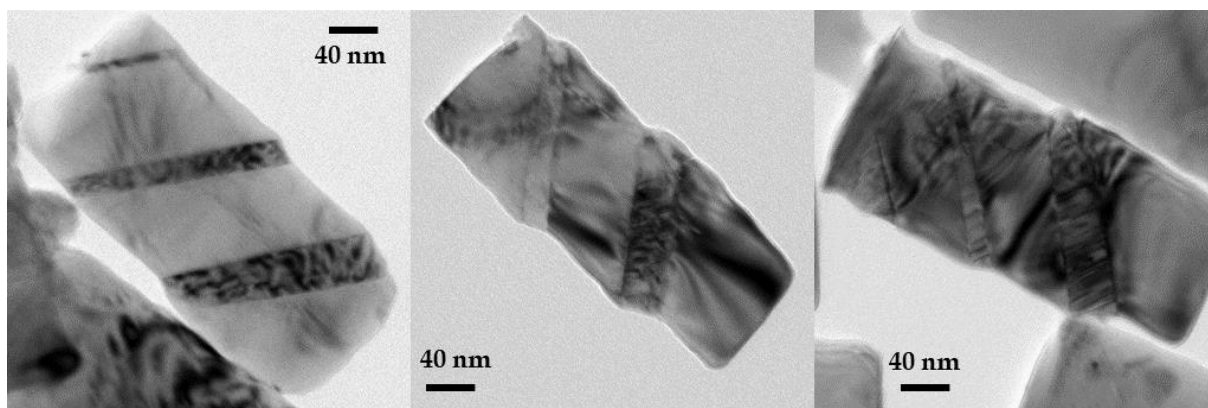
En effet, les nanofils recuits à 500 °C présentent quasiment aucune transformation de phase 2H comme le montre la [Figure 110](#). La longueur moyenne de ces nanofils est environ 330 nm.



**Figure 110** : Imagerie MET de nanofils de Si 3C/2H recuit à 500 °C.

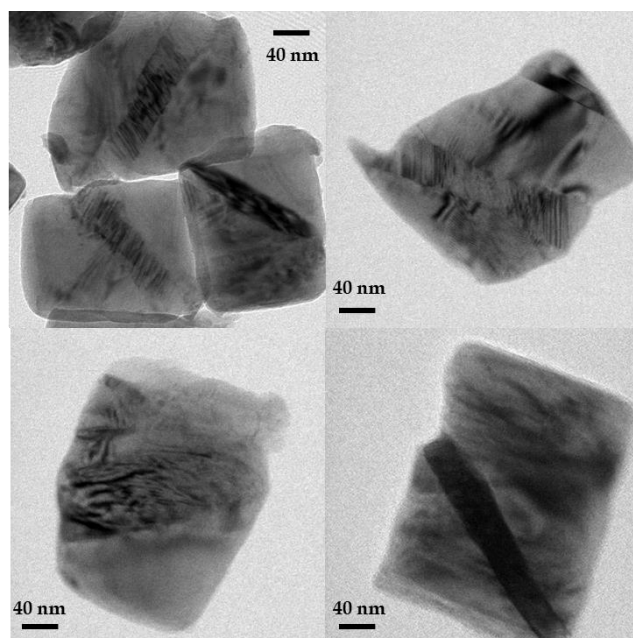
Contrairement à 500 °C, les nanofils de Si recuits à 600 °C présentent de nombreux domaines 2H comme le montre la [Figure 112](#). De plus, ces nanofils présentent une longueur moyenne de ~380 nm. On peut donc conclure que le phénomène de

transformation de phase dans les nanofils de Si commence à partir d'une température de recuit de 600 °C.



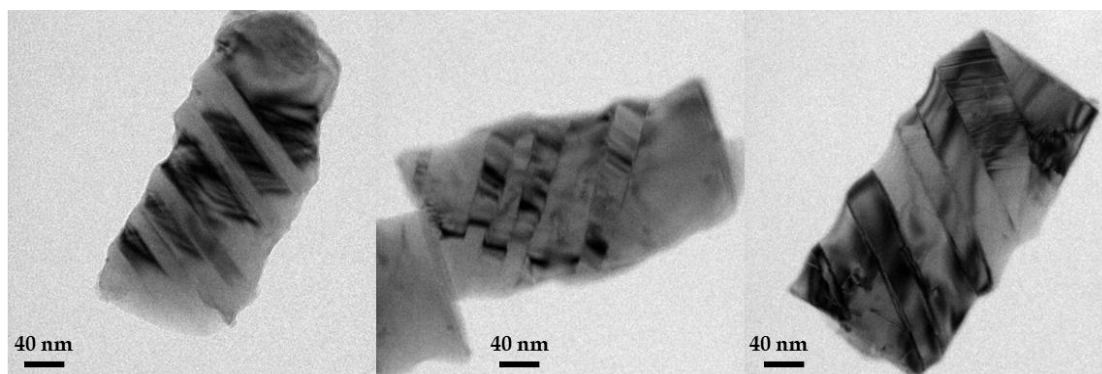
**Figure 111** : Imagerie MET de nanofils de Si 3C/2H recuits à 600 °C.

La **Figure 111** montre des nanofils de Si transformés à 700 °C. Ces nanofils sont très courts (~220 nm de longueur) à cause d'un polissage intensif. Dans ces conditions, chaque nanofil présente généralement un seul domaine 2H. Par contre, la faible longueur des nanofils a permis d'avoir un rapport longueur 2H/longueur nanofils plus élevé.



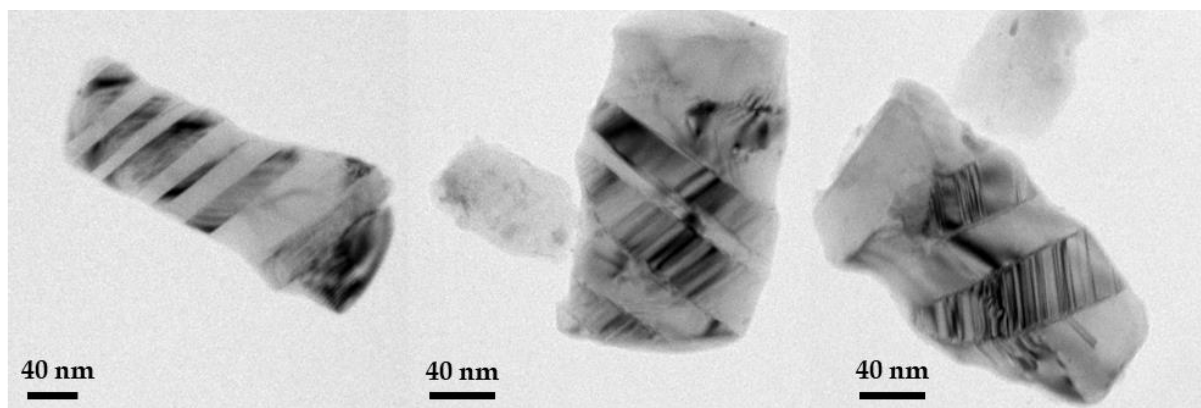
**Figure 112** : Imagerie MET de nanofils de Si 3C/2H recuits à 700 °C.

Les nanofils transformés à 900 °C sont de 320 nm de longueur et possèdent de nombreux domaines 2H comme présenté sur la [Figure 113](#).



[Figure 113](#) : Imagerie MET de nanofils de Si 3C/2H recuits à 900 °C.

Enfin, à 1000 °C, la structure des nanofils n'a quasiment pas changé par rapport à ceux recuit à 900 °C comme le montre la [Figure 114](#). La longueur moyenne des nanofils est d'environ 250 nm.



[Figure 114](#) : Imagerie MET de nanofils de Si 3C/2H recuits à 1000 °C.

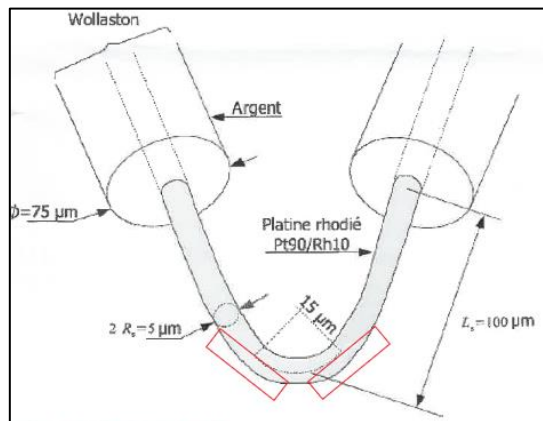




## Annexe C

# Tentative d'amincir la pointe de type Wollaston par FIB

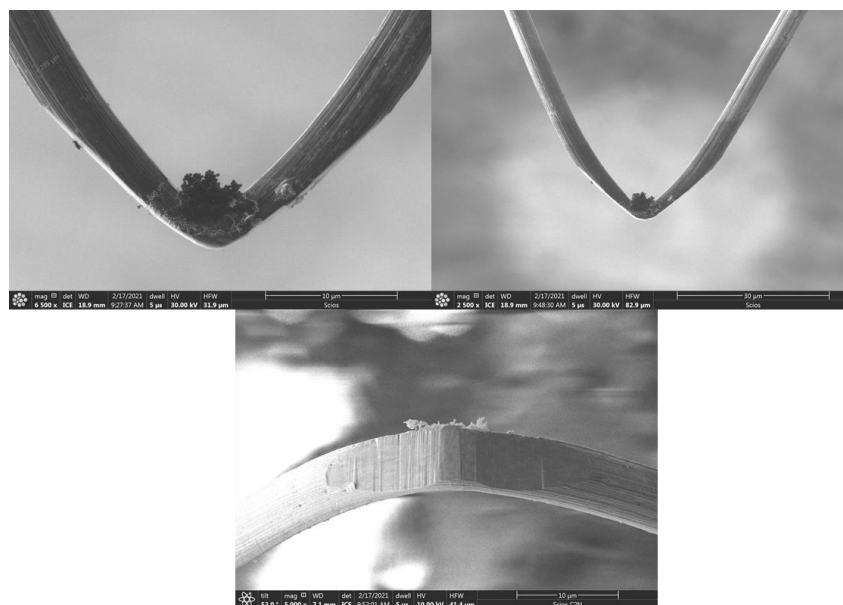
Cette expérience a été réalisée, quelques jours seulement avant la fin de ce projet de thèse, par Mme. Géraldine HALLAIS, notre collaboratrice du Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies. En effet, la pointe est bombardée en face du filament de Pt par un faisceau d'ions focalisés dans le but d'effectuer une coupe comme montrée sur la [Figure 115](#). Les résultats de la coupe sont illustrés sur les [Figure 116](#) et [Figure 117](#).



*Figure 115 : Simulation de la coupe réalisée par FIB sur la pointe de Wollaston.*



*Figure 116 : Sonde de Wollaston avant de faire la coupe.*



*Figure 117 : Images MEB de la sonde de type Wollaston après amincir.*

# Communications scientifiques au cours de la thèse

## *Articles scientifiques*

- A. Ben Amor, D. Djomani, M. Fakhfakh, S. Dilhaire, L. Vincent, et S. Grauby, « Si and Ge allotrope heterostructured nanowires: experimental evaluation of the thermal conductivity reduction », *Nanotechnology*, vol. 30, n° 37, p. 375704, juill. 2019. [<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/ab29a6>].
- Grauby, S.; Ben Amor, A.; Hallais, G.; Vincent, L.; Dilhaire, S. « Imaging Thermoelectric Properties at the Nanoscale », *Nanomaterials* **2021**, 11, 1199 [<https://doi.org/10.3390/nano11051199>].

## *Communications orales*

- A. Ben Amor, D. Djomani, S. Dilhaire, L. Vincent, S. Grauby, “**European Materials Research Society (E-MRS)**”, 14 – 17 septembre 2020, Strasbourg (France), *acceptée pour un oral* (annulée à cause de la pandémie de COVID-19).
- A. Ben Amor, D. Djomani, M. Fakhfakh, S. Dilhaire, L. Vincent, S. Grauby, **Journée de l'école doctorale**, 26 mars 2020, Bordeaux (France), *poster – classé deuxième meilleure présentation poster*.
- A. Ben Amor, M. Fakhfakh, C. Renard, S. Dilhaire, L. Vincent, S. Grauby, **Journées Nationales de la Thermoélectricité (JNTE)**, 06 – 08 décembre 2017, Montpellier (France), *oral*.
- A. Ben Amor, M. Fakhfakh, C. Renard, S. Dilhaire, L. Vincent, S. Grauby, **15th European Conference on Thermoelectrics (ECT)**, 25 – 27 septembre 2017, Padua (Italie), *oral*.
- A. Ben Amor, M. Fakhfakh, C. Renard, S. Dilhaire, L. Vincent, S. Grauby, **15e colloque de la Société Française des Microscopies**, 4 – 7 juillet 2017, Bordeaux (France), *poster* ([lien](#)).



# Bibliographie

- [1] A. I. Hochbaum et P. Yang, « Semiconductor Nanowires for Energy Conversion », *Chem. Rev.*, vol. 110, n° 1, p. 527-546, janv. 2010, doi: 10.1021/cr900075v.
- [2] R. Yan, D. Gargas, et P. Yang, « Nanowire photonics », *Nat. Photonics*, vol. 3, n° 10, Art. n° 10, oct. 2009, doi: 10.1038/nphoton.2009.184.
- [3] L. Güniat, P. Caroff, et A. Fontcuberta i Morral, « Vapor Phase Growth of Semiconductor Nanowires: Key Developments and Open Questions », *Chem. Rev.*, vol. 119, n° 15, p. 8958-8971, août 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00649.
- [4] P. D. Bhuyan, A. Kumar, Y. Sonvane, P. N. Gajjar, R. Magri, et S. K. Gupta, « Si and Ge based metallic core/shell nanowires for nano-electronic device applications », *Sci. Rep.*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, nov. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-35225-6.
- [5] I. Donmez Noyan et al., « SiGe nanowire arrays based thermoelectric microgenerator », *Nano Energy*, vol. 57, p. 492-499, mars 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.12.050.
- [6] M. Nehra et al., « 1D semiconductor nanowires for energy conversion, harvesting and storage applications », *Nano Energy*, vol. 76, p. 104991, oct. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104991.
- [7] L. Vincent et al., « Novel Heterostructured Ge Nanowires Based on Polytype Transformation », *Nano Lett.*, vol. 14, n° 8, p. 4828-4836, août 2014, doi: 10.1021/nl502049a.
- [8] L. Vincent et al., « Shear-driven phase transformation in silicon nanowires », *Nanotechnology*, vol. 29, n° 12, p. 125601, févr. 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aaa738.
- [9] P. Pirouz, R. Chaim, U. Dahmen, et K. H. Westmacott, « The martensitic transformation in silicon—I experimental observations », *Acta Metall. Mater.*, vol. 38, n° 2, p. 313-322, févr. 1990, doi: 10.1016/0956-7151(90)90061-K.
- [10] V. G. Eremenko et V. I. Nikitenko, « Electron microscope investigation of the microplastic deformation mechanisms of silicon by indentation », *Phys. Status Solidi A*, vol. 14, n° 1, p. 317-330, 1972, doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210140139>.
- [11] E. Puyoo, S. Grauby, J.-M. Rampnoux, E. Rouvière, et S. Dilhaire, « Scanning thermal microscopy of individual silicon nanowires », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 2, p. 024302, janv. 2011, doi: 10.1063/1.3524223.
- [12] S. Grauby, E. Puyoo, J.-M. Rampnoux, E. Rouvière, et S. Dilhaire, « Si and SiGe Nanowires: Fabrication Process and Thermal Conductivity Measurement by  $3\omega$ -Scanning Thermal Microscopy », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 17, p. 9025-9034, mai 2013, doi: 10.1021/jp4018822.
- [13] C. Jia, Z. Lin, Y. Huang, et X. Duan, « Nanowire Electronics: From Nanoscale to Macroscale », *Chem. Rev.*, vol. 119, n° 15, p. 9074-9135, août 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00164.
- [14] B. J. van Wees et al., « Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, n° 9, p. 848-850, févr. 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.60.848.
- [15] J.-R. Kim et al., « Schottky diodes based on a single GaN nanowire », *Nanotechnology*, vol. 13, n° 5, p. 701-704, sept. 2002, doi: 10.1088/0957-4484/13/5/333.
- [16] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K.-H. Kim, et C. M. Lieber, « Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks », *Science*, vol. 294, n° 5545, p. 1313-1317, nov. 2001, doi: 10.1126/science.1066192.
- [17] X. Duan, Y. Huang, et C. M. Lieber, « Nonvolatile Memory and Programmable Logic from Molecule-Gated Nanowires », *Nano Lett.*, vol. 2, n° 5, p. 487-490, mai 2002, doi: 10.1021/nl025532n.
- [18] V. Jean, « Modélisation du transport de phonons dans les semi-conducteurs nanostructurés », These de doctorat, Université de Lorraine, 2014.

- [19] A. S. Henry et G. Chen, « Spectral Phonon Transport Properties of Silicon Based on Molecular Dynamics Simulations and Lattice Dynamics », *J. Comput. Theor. Nanosci.*, vol. 5, n° 2, p. 141-152, févr. 2008, doi: 10.1166/jctn.2008.2454.
- [20] A. I. Hochbaum et al., « Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires », *Nature*, vol. 451, n° 7175, p. 163-167, janv. 2008, doi: 10.1038/nature06381.
- [21] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, et A. Majumdar, « Thermal conductivity of individual silicon nanowires », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 14, p. 2934-2936, sept. 2003, doi: 10.1063/1.1616981.
- [22] D. Li, Y. Wu, R. Fan, P. Yang, et A. Majumdar, « Thermal conductivity of Si/SiGe superlattice nanowires », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 15, p. 3186-3188, oct. 2003, doi: 10.1063/1.1619221.
- [23] S. C. Andrews et al., « Atomic-level control of the thermoelectric properties in polytypoid nanowires », *Chem. Sci.*, vol. 2, n° 4, p. 706-714, 2011, doi: 10.1039/C0SC00537A.
- [24] D. Li, S. T. Huxtable, A. R. Abramson, et A. Majumdar, « Thermal Transport in Nanostructured Solid-State Cooling Devices », *J. Heat Transf.*, vol. 127, n° 1, p. 108-114, janv. 2005, doi: 10.1115/1.1839588.
- [25] F. Zhou et al., « Effect of growth base pressure on the thermoelectric properties of indium antimonide nanowires », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 2, p. 025406, déc. 2009, doi: 10.1088/0022-3727/43/2/025406.
- [26] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, et B. O'Quinn, « Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit », *Nature*, vol. 413, n° 6856, Art. n° 6856, oct. 2001, doi: 10.1038/35098012.
- [27] C. Dames et G. Chen, « Theoretical phonon thermal conductivity of Si/Ge superlattice nanowires », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, n° 2, p. 682-693, déc. 2003, doi: 10.1063/1.1631734.
- [28] G. P. Office, *International Energy Outlook 2016, with Projections To 2040*. Government Printing Office, 2016.
- [29] K. Koumoto, I. Terasaki, et R. Funahashi, « Complex Oxide Materials for Potential Thermoelectric Applications », *MRS Bull.*, vol. 31, n° 3, p. 206-210, mars 2006, doi: 10.1557/mrs2006.46.
- [30] J.-P. Fleurial, « Thermoelectric power generation materials: Technology and application opportunities », *JOM*, vol. 61, n° 4, p. 79-85, avr. 2009, doi: 10.1007/s11837-009-0057-z.
- [31] Z.-G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, et J. Zou, « Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge », *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, n° 6, p. 535-549, déc. 2012, doi: 10.1016/j.pnsc.2012.11.011.
- [32] Y.-G. Deng et J. Liu, « Recent advances in direct solar thermal power generation », *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 1, n° 5, p. 052701, sept. 2009, doi: 10.1063/1.3212675.
- [33] G. J. Snyder et E. S. Toberer, « Complex thermoelectric materials », *Nat. Mater.*, vol. 7, n° 2, Art. n° 2, févr. 2008, doi: 10.1038/nmat2090.
- [34] T. Hendricks et W. T. Choate, « Engineering Scoping Study of Thermoelectric Generator Systems for Industrial Waste Heat Recovery », Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States), nov. 2006. doi: 10.2172/1218711.
- [35] N. S. Lewis et al., « Basic Research Needs for Solar Energy Utilization. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18-21, 2005 », DOESC (USDOE Office of Science (SC)), avr. 2005. doi: 10.2172/899136.
- [36] A. T. Duong et al., « Achieving ZT=2.2 with Bi-doped n-type SnSe single crystals », *Nat. Commun.*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, déc. 2016, doi: 10.1038/ncomms13713.
- [37] L.-D. Zhao et al., « Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals », *Nature*, vol. 508, n° 7496, Art. n° 7496, avr. 2014, doi: 10.1038/nature13184.
- [38] J. Yu et Q. Sun, « Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se nanosheet: An excellent high-temperature n-type thermoelectric material », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, n° 5, p. 053901, janv. 2018, doi: 10.1063/1.5017217.
- [39] B. Hinterleitner et al., « Thermoelectric performance of a metastable thin-film Heusler alloy », *Nature*, vol. 576, n° 7785, Art. n° 7785, déc. 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1751-9.

- [40] G. Gadea, A. Morata, et A. Tarancon, « Chapter Five - Semiconductor Nanowires for Thermoelectric Generation », in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 98, S. Mokkaapati et C. Jagadish, Éd. Elsevier, 2018, p. 321-407.
- [41] J. Maire, R. Anufriev, et M. Nomura, « Ballistic thermal transport in silicon nanowires », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, févr. 2017, doi: 10.1038/srep41794.
- [42] P. N. Martin, Z. Aksamija, E. Pop, et U. Ravaioli, « Reduced Thermal Conductivity in Nanoengineered Rough Ge and GaAs Nanowires », *Nano Lett.*, vol. 10, n° 4, p. 1120-1124, avr. 2010, doi: 10.1021/nl902720v.
- [43] P. Martin, Z. Aksamija, E. Pop, et U. Ravaioli, « Impact of Phonon-Surface Roughness Scattering on Thermal Conductivity of Thin Si Nanowires », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 12, p. 125503, mars 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.125503.
- [44] Y. Kang, L. Brockway, et S. Vaddiraju, « A simple phase transformation strategy for converting silicon nanowires into metal silicide nanowires: Magnesium silicide », *Mater. Lett.*, vol. 100, p. 106-110, juin 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.02.112.
- [45] J. Lim, K. Hippalgaonkar, S. C. Andrews, A. Majumdar, et P. Yang, « Quantifying Surface Roughness Effects on Phonon Transport in Silicon Nanowires », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 5, p. 2475-2482, mai 2012, doi: 10.1021/nl3005868.
- [46] L. Brockway, C. Pendyala, J. Jasinski, M. K. Sunkara, et S. Vaddiraju, « A Postsynthesis Decomposition Strategy for Group III–Nitride Quantum Wires », *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, n° 10, p. 4559-4564, oct. 2011, doi: 10.1021/cg200809k.
- [47] M. S. Dresselhaus et al., « New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 8, p. 1043-1053, 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200600527>.
- [48] J. Mao, Z. Liu, et Z. Ren, « Size effect in thermoelectric materials », *Npj Quantum Mater.*, vol. 1, n° 1, p. 1-9, déc. 2016, doi: 10.1038/npjquantmats.2016.28.
- [49] R. Chen, J. Lee, W. Lee, et D. Li, « Thermoelectrics of Nanowires », *Chem. Rev.*, vol. 119, n° 15, p. 9260-9302, août 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00627.
- [50] N. Anttu, « Shockley–Queisser Detailed Balance Efficiency Limit for Nanowire Solar Cells », *ACS Photonics*, vol. 2, n° 3, p. 446-453, mars 2015, doi: 10.1021/ph5004835.
- [51] S. Mokkaapati et C. Jagadish, « Review on photonic properties of nanowires for photovoltaics [Invited] », *Opt. Express*, vol. 24, n° 15, p. 17345-17358, juill. 2016, doi: 10.1364/OE.24.017345.
- [52] I. Åberg et al., « A GaAs Nanowire Array Solar Cell With 15.3% Efficiency at 1 Sun », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, n° 1, p. 185-190, janv. 2016, doi: 10.1109/JPHOTOV.2015.2484967.
- [53] C. Gutsche et al., « n-GaAs/InGaP/p-GaAs Core-Multishell Nanowire Diodes for Efficient Light-to-Current Conversion », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, n° 5, p. 929-936, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201101759>.
- [54] P. Krogstrup et al., « Single-nanowire solar cells beyond the Shockley–Queisser limit », *Nat. Photonics*, vol. 7, n° 4, Art. n° 4, avr. 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.32.
- [55] N. I. Goktas, P. Wilson, A. Ghukasyan, D. Wagner, S. McNamee, et R. R. LaPierre, « Nanowires for energy: A review », *Appl. Phys. Rev.*, vol. 5, n° 4, p. 041305, déc. 2018, doi: 10.1063/1.5054842.
- [56] R. R. LaPierre et al., « III–V nanowire photovoltaics: Review of design for high efficiency », *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 7, n° 10, p. 815-830, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/pssr.201307109>.
- [57] R. R. LaPierre, « Theoretical conversion efficiency of a two-junction III-V nanowire on Si solar cell », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 1, p. 014310, juill. 2011, doi: 10.1063/1.3603029.
- [58] P. K. Mohseni, C. Maunders, G. A. Botton, et R. R. LaPierre, « GaP/GaAsP/GaP core–multishell nanowire heterostructures on (111) silicon », *Nanotechnology*, vol. 18, n° 44, p. 445304, oct. 2007, doi: 10.1088/0957-4484/18/44/445304.
- [59] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, et L. R. Ram-Mohan, « Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, n° 11, p. 5815-5875, juin 2001, doi: 10.1063/1.1368156.



- [60] Y. Hu, M. Li, J.-J. He, et R. R. LaPierre, « Current matching and efficiency optimization in a two-junction nanowire-on-silicon solar cell », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 6, p. 065402, janv. 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/6/065402.
- [61] G. Otnes et M. T. Borgström, « Towards high efficiency nanowire solar cells », *Nano Today*, vol. 12, p. 31-45, févr. 2017, doi: 10.1016/j.nantod.2016.10.007.
- [62] J. P. Boulanger et al., « Characterization of a Ga-Assisted GaAs Nanowire Array Solar Cell on Si Substrate », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, n° 3, p. 661-667, mai 2016, doi: 10.1109/JPHOTOV.2016.2537547.
- [63] L. Han, P. Tang, et L. Zhang, « Hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PPy@MnO<sub>2</sub> core-shell-shell nanowire arrays for enhanced electrochemical energy storage », *Nano Energy*, vol. 7, p. 42-51, juill. 2014, doi: 10.1016/j.nanoen.2014.04.014.
- [64] H. Li, L. McRae, C. J. Firby, M. Al-Hussein, et A. Y. Elezzabi, « Nanohybridization of molybdenum oxide with tungsten molybdenum oxide nanowires for solution-processed fully reversible switching of energy storing smart windows », *Nano Energy*, vol. 47, p. 130-139, mai 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.02.043.
- [65] R. H. Zhang, T. S. Zhao, H. R. Jiang, M. C. Wu, et L. Zeng, « V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NiO composite nanowires: A novel and highly efficient carbon-free electrode for non-aqueous Li-air batteries operated in ambient air », *J. Power Sources*, vol. 409, p. 76-85, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.098.
- [66] H.-G. Jung, J. Hassoun, J.-B. Park, Y.-K. Sun, et B. Scrosati, « An improved high-performance lithium-air battery », *Nat. Chem.*, vol. 4, n° 7, p. 579-585, juill. 2012, doi: 10.1038/nchem.1376.
- [67] C. Selvaraj, N. Munichandraiah, et L. g. Scanlon, « Dilithium phthalocyanine as a catalyst for oxygen reduction in non-aqueous Li-O<sub>2</sub> cells », *J. Porphy. Phthalocyanines*, vol. 16, n° 03, p. 255-259, mars 2012, doi: 10.1142/S1088424612200015.
- [68] P. Tan, W. Kong, Z. Shao, M. Liu, et M. Ni, « Advances in modeling and simulation of Li-air batteries », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 62, p. 155-189, sept. 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2017.06.001.
- [69] N. Imanishi et O. Yamamoto, « Perspectives and challenges of rechargeable lithium-air batteries », *Mater. Today Adv.*, vol. 4, p. 100031, déc. 2019, doi: 10.1016/j.mtadv.2019.100031.
- [70] T. Liu, J. P. Vivek, E. W. Zhao, J. Lei, N. Garcia-Araez, et C. P. Grey, « Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium-Air Batteries », *Chem. Rev.*, vol. 120, n° 14, p. 6558-6625, juill. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00545.
- [71] F. Wang, X. Li, X. Hao, et J. Tan, « Review and Recent Advances in Mass Transfer in Positive Electrodes of Aprotic Li-O<sub>2</sub> Batteries », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, n° 3, p. 2258-2270, mars 2020, doi: 10.1021/acsaem.9b02237.
- [72] Y.-C. Lu et Y. Shao-Horn, « Probing the Reaction Kinetics of the Charge Reactions of Nonaqueous Li-O<sub>2</sub> Batteries », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, n° 1, p. 93-99, janv. 2013, doi: 10.1021/jz3018368.
- [73] Y. Feng et al., « Enhanced Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Decomposition in Rechargeable Li-O<sub>2</sub> Battery by Incorporating WO<sub>3</sub> Nanowire Array Photocatalyst », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, n° 6, p. 5931-5939, mars 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b05944.
- [74] C. Soci, A. Zhang, X.-Y. Bao, H. Kim, Y. Lo, et D. Wang, « Nanowire Photodetectors », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, n° 3, p. 1430-1449, mars 2010, doi: 10.1166/jnn.2010.2157.
- [75] O. L. Muskens, J. G. Rivas, R. E. Algra, E. P. A. M. Bakkers, et A. Lagendijk, « Design of Light Scattering in Nanowire Materials for Photovoltaic Applications », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 9, p. 2638-2642, sept. 2008, doi: 10.1021/nl0808076.
- [76] A. Costas et al., « Radial heterojunction based on single ZnO-Cu x O core-shell nanowire for photodetector applications », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, avr. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-42060-w.
- [77] S. Cuesta et al., « Effect of Bias on the Response of GaN Axial p-n Junction Single-Nanowire Photodetectors », *Nano Lett.*, vol. 19, n° 8, p. 5506-5514, août 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b02040.

- [78] T. He et al., « Broadband Ultraviolet Photodetector Based on Vertical Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN Nanowire Array with High Responsivity », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 7, n° 7, p. 1801563, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adom.201801563>.
- [79] L. Shen, E. Y. B. Pun, et J. C. Ho, « Recent developments in III–V semiconducting nanowires for high-performance photodetectors », *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, n° 4, p. 630-645, mars 2017, doi: [10.1039/C6QM00279J](https://doi.org/10.1039/C6QM00279J).
- [80] K. Das, S. Mukherjee, S. Manna, S. K. Ray, et A. K. Raychaudhuri, « Single Si nanowire (diameter ≤ 100 nm) based polarization sensitive near-infrared photodetector with ultra-high responsivity », *Nanoscale*, vol. 6, n° 19, p. 11232-11239, sept. 2014, doi: [10.1039/C4NR03170A](https://doi.org/10.1039/C4NR03170A).
- [81] Y. Yang et al., « Ferroelectric Enhanced Performance of a GeSn/Ge Dual-Nanowire Photodetector », *Nano Lett.*, vol. 20, n° 5, p. 3872-3879, mai 2020, doi: [10.1021/acs.nanolett.0c01039](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01039).
- [82] G. P. Dunn, A. T. Bruce, H. Ikeda, L. J. Old, et R. D. Schreiber, « Cancer immunoediting: from immunosurveillance to tumor escape », *Nat. Immunol.*, vol. 3, n° 11, Art. n° 11, nov. 2002, doi: [10.1038/ni1102-991](https://doi.org/10.1038/ni1102-991).
- [83] A. G. Dent, T. G. Sutedja, et P. V. Zimmerman, « Exhaled breath analysis for lung cancer », *J. Thorac. Dis.*, vol. 5, n° Suppl 5, p. S540-S550, oct. 2013, doi: [10.3978/j.issn.2072-1439.2013.08.44](https://doi.org/10.3978/j.issn.2072-1439.2013.08.44).
- [84] A. Krilaviciute, J. A. Heiss, M. Leja, J. Kupcinskas, H. Haick, et H. Brenner, « Detection of cancer through exhaled breath: a systematic review », *Oncotarget*, vol. 6, n° 36, p. 38643-38657, sept. 2015.
- [85] N. Shehada, G. Brönstrup, K. Funke, S. Christiansen, M. Leja, et H. Haick, « Ultrasensitive Silicon Nanowire for Real-World Gas Sensing: Noninvasive Diagnosis of Cancer from Breath Volatolome », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 2, p. 1288-1295, févr. 2015, doi: [10.1021/nl504482t](https://doi.org/10.1021/nl504482t).
- [86] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, et C. M. Lieber, « Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species », *Science*, vol. 293, n° 5533, p. 1289-1292, août 2001, doi: [10.1126/science.1062711](https://doi.org/10.1126/science.1062711).
- [87] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, et C. M. Lieber, « Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays », *Nat. Biotechnol.*, vol. 23, n° 10, Art. n° 10, oct. 2005, doi: [10.1038/nbt1138](https://doi.org/10.1038/nbt1138).
- [88] C. Wang et al., « Simultaneous isolation and detection of circulating tumor cells with a microfluidic silicon-nanowire-array integrated with magnetic upconversion nanoprobe », *Biomaterials*, vol. 54, p. 55-62, juin 2015, doi: [10.1016/j.biomaterials.2015.03.004](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.03.004).
- [89] J. Dong et al., « Bio-Inspired NanoVilli Chips for Enhanced Capture of Tumor-Derived Extracellular Vesicles: Toward Non-Invasive Detection of Gene Alterations in Non-Small Cell Lung Cancer », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 15, p. 13973-13983, avr. 2019, doi: [10.1021/acsami.9b01406](https://doi.org/10.1021/acsami.9b01406).
- [90] R. Smith, S. M. Geary, et A. K. Salem, « Silicon Nanowires and Their Impact on Cancer Detection and Monitoring », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, n° 9, p. 8522-8536, sept. 2020, doi: [10.1021/acsanm.0c01572](https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01572).
- [91] A. Ben Amor, D. Djomani, M. Fakhfakh, S. Dilhaire, L. Vincent, et S. Grauby, « Si and Ge allotrope heterostructured nanowires: experimental evaluation of the thermal conductivity reduction », *Nanotechnology*, vol. 30, n° 37, p. 375704, juill. 2019, doi: [10.1088/1361-6528/ab29a6](https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab29a6).
- [92] G. Binnig et H. Rohrer, « Scanning tunneling microscopy », *Surf. Sci.*, vol. 126, n° 1, p. 236-244, mars 1983, doi: [10.1016/0039-6028\(83\)90716-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90716-1).
- [93] A. Delvallée, « Métrologie dimensionnelle de nanoparticules mesurées par AFM et par MEB », thesis, Palaiseau, École nationale supérieure de techniques avancées, 2014.
- [94] G. Binnig, C. F. Quate, et Ch. Gerber, « Atomic Force Microscope », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, n° 9, p. 930-933, mars 1986, doi: [10.1103/PhysRevLett.56.930](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930).
- [95] X. Deng et al., « Application of atomic force microscopy in cancer research », *J. Nanobiotechnology*, vol. 16, n° 1, p. 102, déc. 2018, doi: [10.1186/s12951-018-0428-0](https://doi.org/10.1186/s12951-018-0428-0).

- [96] S. Kopta, « Nanometer scale friction and wear on self-assembled monolayers investigated by atomic force microscopy », Thesis, University\_of\_Basel, 2001.
- [97] G. Wielgoszewski et T. Gotszalk, « Chapter Four - Scanning Thermal Microscopy (SThM): How to Map Temperature and Thermal Properties at the Nanoscale », in *Advances in Imaging and Electron Physics*, vol. 190, P. W. Hawkes, Éd. Elsevier, 2015, p. 177-221.
- [98] S. Gomes, N. Trannoy, P. Grossel, F. Depasse, C. Bainier, et D. Charrat, « D.C. scanning thermal microscopy: Characterisation and interpretation of the measurement », *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 40, n° 11, p. 949-958, nov. 2001, doi: 10.1016/S1290-0729(01)01281-9.
- [99] S. Gomès, N. Trannoy, F. Depasse, et P. Grossel, « A.C. scanning thermal microscopy: Tip-sample interaction and buried defects modellings1Based on a paper presented as a plenary talk at Eurotherm Seminar No. 57 "Microscale Heat Transfer", Poitiers, France, July 8–10, 1998.1 », *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 39, n° 4, p. 526-531, avr. 2000, doi: 10.1016/S1290-0729(00)00232-5.
- [100] C. C. Williams et H. K. Wickramasinghe, « Scanning thermal profiler », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, n° 23, p. 1587-1589, déc. 1986, doi: 10.1063/1.97288.
- [101] K. Kim et al., « Quantitative scanning thermal microscopy using double scan technique », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 20, p. 203115, nov. 2008, doi: 10.1063/1.3033545.
- [102] S. Gomès, A. Assy, et P.-O. Chapuis, « Scanning thermal microscopy: A review », *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, n° 3, p. 477-494, 2015, doi: 10.1002/pssa.201400360.
- [103] Y. Zhang, W. Zhu, F. Hui, M. Lanza, T. Borca-Tasciuc, et M. M. Rojo, « A Review on Principles and Applications of Scanning Thermal Microscopy (SThM) », *Adv. Funct. Mater.*, vol. n/a, n° n/a, p. 1900892, doi: 10.1002/adfm.201900892.
- [104] Y. Zhang, W. Zhu, L. Han, et T. Borca-Tasciuc, « Quantitative temperature distribution measurements by non-contact scanning thermal microscopy using Wollaston probes under ambient conditions », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 91, n° 1, p. 014901, janv. 2020, doi: 10.1063/1.5099981.
- [105] P. Vettiger et al., « The "millipede" - nanotechnology entering data storage », *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 1, n° 1, p. 39-55, mars 2002, doi: 10.1109/TNANO.2002.1005425.
- [106] F. Menges, H. Riel, A. Stemmer, et B. Gotsmann, « Quantitative Thermometry of Nanoscale Hot Spots », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 2, p. 596-601, févr. 2012, doi: 10.1021/nl203169t.
- [107] B. Gotsmann et U. Dürig, « Thermally Activated Nanowear Modes of a Polymer Surface Induced by a Heated Tip », *Langmuir*, vol. 20, n° 4, p. 1495-1500, févr. 2004, doi: 10.1021/la036112w.
- [108] B. A. Nelson et W. P. King, « Measuring material softening with nanoscale spatial resolution using heated silicon probes », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, n° 2, p. 023702, févr. 2007, doi: 10.1063/1.2435589.
- [109] W. P. King et al., « HEATED ATOMIC FORCE MICROSCOPE CANTILEVERS AND THEIR APPLICATIONS », *Annu. Rev. Heat Transf.*, vol. 16, n° 1, p. 287-326, 2013, doi: 10.1615/AnnualRevHeatTransfer.v16.100.
- [110] R. Berger, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, et H. J. Güntherodt, « Thermal analysis using a micromechanical calorimeter », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, n° 1, p. 40-42, juill. 1996, doi: 10.1063/1.118111.
- [111] S.-J. Kim, T. Ono, et M. Esashi, « Thermal imaging with tapping mode using a bimetal oscillator formed at the end of a cantilever », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 80, n° 3, p. 033703, mars 2009, doi: 10.1063/1.3095680.
- [112] L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, et B. Charlot, « Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 18, p. 184105, oct. 2005, doi: 10.1063/1.2123384.
- [113] E. Saïdi et al., « Scanning thermal imaging by near-field fluorescence spectroscopy », *Nanotechnology*, vol. 20, n° 11, p. 115703, févr. 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/11/115703.
- [114] L. Aigouy, L. Lalouat, M. Mortier, P. Löw, et C. Bergaud, « Note: A scanning thermal probe microscope that operates in liquids », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 82, n° 3, p. 036106, mars 2011, doi: 10.1063/1.3567794.

- [115] A. Assy, « Development of two techniques for thermal characterization of materials : Scanning Thermal Microscopy (SThM) and  $2\omega$  method », thesis, Lyon, INSA, 2015.
- [116] E. Puyoo, « Caractérisation thermique de nanofils de silicium pour des applications à la thermoélectricité », thesis, Bordeaux 1, 2010.
- [117] A. Metjari, « Transferts et métrologie thermiques de nano-objets semi-conducteurs par microscopie thermique à balayage », These en préparation, Université de Lorraine, 2017.
- [118] E. Puyoo, S. Grauby, J.-M. Rampnoux, E. Rouvière, et S. Dilhaire, « Thermal exchange radius measurement: Application to nanowire thermal imaging », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 81, n° 7, p. 073701, juill. 2010, doi: 10.1063/1.3455214.
- [119] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*. Elsevier, 2001.
- [120] K. J. Negus, M. M. Yovanovich, et J. V. Beck, « On the Nondimensionalization of Constriction Resistance for Semi-infinite Heat Flux Tubes », *J. Heat Transf.*, vol. 111, n° 3, p. 804-807, août 1989, doi: 10.1115/1.3250755.
- [121] M. Muñoz Rojo, S. Grauby, J.-M. Rampnoux, O. Caballero-Calero, M. Martin-Gonzalez, et S. Dilhaire, « Fabrication of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowire arrays and thermal conductivity measurement by  $3\omega$ -scanning thermal microscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 5, p. 054308, févr. 2013, doi: 10.1063/1.4790363.
- [122] J. Larroque, P. Dollfus, et J. Saint-Martin, « Phonon transmission at Si/Ge and polytypic Ge interfaces using full-band mismatch based models », *J. Appl. Phys.*, vol. 123, n° 2, p. 025702, janv. 2018, doi: 10.1063/1.5007034.
- [123] W. Li et N. Mingo, « Alloy enhanced anisotropy in the thermal conductivity of SixGe<sub>1-x</sub> nanowires », *J. Appl. Phys.*, vol. 114, n° 5, p. 054307, août 2013, doi: 10.1063/1.4817523.
- [124] Z. Wang et N. Mingo, « Diameter dependence of SiGe nanowire thermal conductivity », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 10, p. 101903, sept. 2010, doi: 10.1063/1.3486171.
- [125] M. Raya-Moreno, H. Aramberri, J. A. Seijas-Bellido, X. Cartoixà, et R. Rurali, « Thermal conductivity of hexagonal Si and hexagonal Si nanowires from first-principles », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, n° 3, p. 032107, juill. 2017, doi: 10.1063/1.4985278.
- [126] H.-Y. Yang, Y.-L. Chen, W.-X. Zhou, G.-F. Xie, et N. Xu, « Ultra-low thermal conductivity of roughened silicon nanowires: Role of phonon-surface bond order imperfection scattering », *Chin. Phys. B*, vol. 29, n° 8, p. 086502, juill. 2020, doi: 10.1088/1674-1056/ab99af.
- [127] A. Assy et S. Gomès, « Heat transfer at nanoscale contacts investigated with scanning thermal microscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 4, p. 043105, juill. 2015, doi: 10.1063/1.4927653.
- [128] G. S. Doerk, C. Carraro, et R. Maboudian, « Single Nanowire Thermal Conductivity Measurements by Raman Thermography », *ACS Nano*, vol. 4, n° 8, p. 4908-4914, août 2010, doi: 10.1021/nn1012429.
- [129] M. Ben Khedim, « Etude de nanofils électrodéposés de Bi<sub>2</sub>-xSbxTe<sub>3</sub> et Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-xSex et de leur intégration dans des modules thermoélectriques », thesis, Grenoble Alpes, 2016.
- [130] J. Keyani, A. M. Stacy, et J. Sharp, « Assembly and measurement of a hybrid nanowire-bulk thermoelectric device », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 23, p. 233106, déc. 2006, doi: 10.1063/1.2400199.
- [131] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. G. Iii, et J. R. Heath, « Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials », *Nature*, vol. 451, n° 7175, p. 168-171, janv. 2008, doi: 10.1038/nature06458.
- [132] S. Grauby, A. Ben Amor, G. Hallais, L. Vincent, et S. Dilhaire, « Imaging Thermoelectric Properties at the Nanoscale », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 5, Art. n° 5, mai 2021, doi: 10.3390/nano11051199.
- [133] Y. Liu, M. Zhang, A. Ji, F. Yang, et X. Wang, « Measuring methods for thermoelectric properties of one-dimensional nanostructural materials », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 54, p. 48933-48961, mai 2016, doi: 10.1039/C5RA23634G.

- [134] C.-H. Lee, G.-C. Yi, Y. M. Zuev, et P. Kim, « Thermoelectric power measurements of wide band gap semiconducting nanowires », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 2, p. 022106, janv. 2009, doi: 10.1063/1.3067868.
- [135] H. S. Shin, J. S. Lee, S. G. Jeon, J. Yu, et J. Y. Song, « Thermopower detection of single nanowire using a MEMS device », *Measurement*, vol. 51, p. 470-475, mai 2014, doi: 10.1016/j.measurement.2014.02.032.
- [136] M. M. Rojo, O. C. Calero, A. F. Lopeandia, J. Rodriguez-Viejo, et M. Martín-Gonzalez, « Review on measurement techniques of transport properties of nanowires », *Nanoscale*, vol. 5, n° 23, p. 11526-11544, nov. 2013, doi: 10.1039/C3NR03242F.
- [137] K. Kirihaara, T. Sasaki, N. Koshizaki, et K. Kimura, « Seebeck Coefficient and Power Factor of Single-Crystalline Boron Nanobelts », *Appl. Phys. Express*, vol. 4, n° 4, p. 041201, mars 2011, doi: 10.1143/APEX.4.041201.
- [138] C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li, et A. Majumdar, « Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube », *Nano Lett.*, vol. 5, n° 9, p. 1842-1846, sept. 2005, doi: 10.1021/nl051044e.
- [139] Y. Yang, D. K. Taggart, M. H. Cheng, J. C. Hemminger, et R. M. Penner, « High-Throughput Measurement of the Seebeck Coefficient and the Electrical Conductivity of Lithographically Patterned Polycrystalline PbTe Nanowires », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, n° 20, p. 3004-3011, oct. 2010, doi: 10.1021/jz101128d.
- [140] T. Ono, C. Fan, et M. Esashi, « Micro instrumentation for characterizing thermoelectric properties of nanomaterials », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 15, n° 1, p. 1-5, sept. 2004, doi: 10.1088/0960-1317/15/1/001.
- [141] F. Völklein, H. Reith, M. C. Schmitt, M. Huth, M. Rauber, et R. Neumann, « Microchips for the Investigation of Thermal and Electrical Properties of Individual Nanowires », *J. Electron. Mater.*, vol. 39, n° 9, p. 1950-1956, sept. 2010, doi: 10.1007/s11664-009-1046-2.
- [142] Y. Long, J. Duvail, M. Li, C. Gu, Z. Liu, et S. P. Ringer, « Electrical Conductivity Studies on Individual Conjugated Polymer Nanowires: Two-Probe and Four-Probe Results », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, janv. 2010, doi: 10.1007/s11671-009-9471-y.
- [143] A. Boukai, K. Xu, et J. R. Heath, « Size-Dependent Transport and Thermoelectric Properties of Individual Polycrystalline Bismuth Nanowires », *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 7, p. 864-869, 2006, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200502194>.
- [144] McGEE, Schankula, et Yovanovich, « Thermal resistance of cylinder-flat contacts: Theoretical analysis and experimental verification of a line-contact model », *Nucl. Eng. Des.*, vol. 86, n° 3, p. 369-381, juin 1985, doi: 10.1016/0029-5493(85)90302-4.
- [145] K. Q. Xu, H. R. Zeng, K. Y. Zhao, G. R. Li, X. Shi, et L. D. Chen, « Scanning near-field thermoelectric microscopy for subsurface nanoscale thermoelectric behavior », *Appl. Phys. A*, vol. 122, n° 5, p. 521, avr. 2016, doi: 10.1007/s00339-016-0050-7.
- [146] S. J. Mason, A. Hojem, D. J. Wesenberg, A. D. Avery, et B. L. Zink, « Determining absolute Seebeck coefficients from relative thermopower measurements of thin films and nanostructures », *J. Appl. Phys.*, vol. 127, n° 8, p. 085101, févr. 2020, doi: 10.1063/1.5143447.
- [147] N. Wendling, J. Chaussy, et J. Mazuer, « Thin gold wires as reference for thermoelectric power measurements of small samples from 1.3 K to 350 K », *J. Appl. Phys.*, vol. 73, n° 6, p. 2878-2881, mars 1993, doi: 10.1063/1.353016.
- [148] N. Benazzi, « Contribution à l'étude des propriétés de transport électronique de métaux et d'alliages métalliques à l'état liquide et solide au voisinage du point de fusion », These de doctorat, Metz, 1991.
- [149] M. Kockert, R. Mitdank, A. Zykov, S. Kowarik, et S. F. Fischer, « Absolute Seebeck coefficient of thin platinum films », *J. Appl. Phys.*, vol. 126, n° 10, p. 105106, sept. 2019, doi: 10.1063/1.5101028.

- [150] C. Celle et al., « Controlled in Situ n-Doping of Silicon Nanowires during VLS Growth and Their Characterization by Scanning Spreading Resistance Microscopy », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 2, p. 760-765, janv. 2010, doi: 10.1021/jp9094326.
- [151] Y. Li, K. Buddharaju, N. Singh, G. Q. Lo, et S. J. Lee, « Chip-Level Thermoelectric Power Generators Based on High-Density Silicon Nanowire Array Prepared With Top-Down CMOS Technology », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 32, n° 5, p. 674-676, mai 2011, doi: 10.1109/LED.2011.2114634.
- [152] B. Xu et K. Fobelets, « Spin-on-doping for output power improvement of silicon nanowire array based thermoelectric power generators », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 21, p. 214306, juin 2014, doi: 10.1063/1.4881781.
- [153] G. Gadea, « Integration of Si/Si-Ge nanostructures in micro-thermoelectric generators », sept. 2017, Consulté le: janv. 27, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/119059>.
- [154] Y. Li, K. Buddharaju, B. C. Tinh, N. Singh, et S. J. Lee, « Improved Vertical Silicon Nanowire Based Thermoelectric Power Generator With Polyimide Filling », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 33, n° 5, p. 715-717, mai 2012, doi: 10.1109/LED.2012.2187424.
- [155] D. Erts et al., « High Density Germanium Nanowire Assemblies: Contact Challenges and Electrical Characterization », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 2, p. 820-826, janv. 2006, doi: 10.1021/jp055309p.
- [156] Y. Tao et al., « Germanium nanowires: Synthesis, electrical and “catalytic” properties », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 121, n° 1, p. 230-234, mai 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.01.025.
- [157] G. Gu et al., « Growth and electrical transport of germanium nanowires », *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 11, p. 5747-5751, nov. 2001, doi: 10.1063/1.1413495.
- [158] W. L. C. Hui et J. P. Corra, « Seebeck Coefficient of Thin-Film Germanium », *J. Appl. Phys.*, vol. 38, n° 9, p. 3477-3478, août 1967, doi: 10.1063/1.1710154.
- [159] P. Markowski, E. Prociów, et Ł. Urbaniak, « Thermoelectric properties of thin-film germanium-based layers », *Microelectron. Int.*, vol. 32, n° 3, p. 115-121, janv. 2015, doi: 10.1108/MI-02-2015-0014.

## Investigations expérimentales du transport thermique et électronique dans des nanofils hétérostructurés 3C/2H

**Résumé :** Ce projet de recherche présente une exploration expérimentale des propriétés thermique, électrique et thermoélectrique de nanofils de Si et Ge hétérostructurés 3C/2H. Ces nanofils étudiés sont fabriqués par le Centre de Nanosciences et Nanotechnologies de l'Université de Paris-Saclay, grâce à une méthode originale permettant de créer des transformations de phase dans ces nanofils. Il en résulte une hétérostructure 3C/2H le long des nanofils avec des interfaces abruptes, laissant espérer une réduction significative de leur conductivité thermique, sans altérer significativement leurs propriétés électroniques. Tout d'abord, nous avons montré la forte dépendance de diamètre sur le transport thermique de tels nanofils hétérostructurés. Ensuite, la température de recuit lors de la transformation de phase, qui influence la taille et le nombre de domaines 2H, peut constituer un paramètre efficace pour réduire la conductivité thermique. Cette étude constitue la première preuve expérimentale d'une conductivité thermique réduite dans de tels types de nanofils [91]. Enfin, afin d'évaluer les propriétés électrique et thermoélectrique des nanofils, un prototype original d'imagerie a été développé durant ce projet de thèse. Ce prototype permet l'imagerie simultanée et en temps réel des conductivités thermique et électrique et du coefficient Seebeck à l'échelle nanométrique [132].

**Mots-clés :** imagerie, nanofils, hétérostructures, Seebeck, conductivité thermique, thermoélectricité.

---

### Experimental investigations of thermal and electronic transport in heterostructured 3C/2H nanowires

**Abstract:** This research project presents an experimental exploration of thermal, electrical and thermoelectric properties of 3C/2H heterostructured Si and Ge nanowires. These studied nanowires are made by the Center for Nanosciences and Nanotechnologies of the University of Paris-Saclay, thanks to an original method which allows the creation of phase transformations in these nanowires. This results in a 3C/2H heterostructures along the nanowires with abrupt interfaces, giving hope for a significant reduction in their thermal conductivity without significantly altering their electronic properties. First, we showed the strong diameter dependence on thermal transport in such heterostructured nanowires. On the other hand, the annealing temperature during the phase transformation, which influences the size and the number of 2H domains, can constitute an effective parameter for reducing thermal conductivity. This study constitutes the first experimental evidence of reduced thermal conductivity in such types of nanowires [91]. Then, with the aim of evaluation the electrical and thermoelectric properties of nanowires, an original prototype was developed during this thesis. This prototype allows simultaneous and real-time imaging of thermal and electrical conductivities and the Seebeck coefficient at the nanometric scale [132].

**Keywords:** imaging, nanowires, heterostructures, Seebeck, thermal conductivity, thermoelectricity.

**Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA) – CNRS UMR 5798**

Université de Bordeaux, Bât. A4N, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France.

---