



**HAL**  
open science

# Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés thermoélectriques du silicium mésoporeux : apport de l'insertion de nanographène

Sibel Nar

► **To cite this version:**

Sibel Nar. Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés thermoélectriques du silicium mésoporeux : apport de l'insertion de nanographène. Autre. Université d'Orléans; Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2023. Français. NNT : 2023ORLE1027 . tel-04433510

**HAL Id: tel-04433510**

**<https://theses.hal.science/tel-04433510>**

Submitted on 2 Feb 2024

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers**

[Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI) / Laboratoire  
Nanotechnologies et Nanosystèmes (LN2)]

**THÈSE EN COTUTELLE INTERNATIONALE** présentée par :

**Sibel NAR**

Soutenue le : 5 septembre 2023

pour obtenir le grade de :

**Docteur de Université d'Orléans et de l'Université de Sherbrooke**

Discipline/ Spécialité : Sciences et Technologies Industrielles

**Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés  
thermoélectriques du silicium mésoporeux : apport de  
l'insertion de nanographène**

**THÈSE dirigée par :**

**M. SEMMAR Nadjib**

Professeur, GREMI, Université d'Orléans

**M. BOUCHERIF Abderraouf**

Professeur, LN2, Université de Sherbrooke

**RAPPORTEURS :**

**Mme HÉBERT Sylvie**

Directrice de Recherche, CRISMAT, Université de Caen

**M. ZIOUCHE Katir**

Professeur, Université de Lille

**JURY :**

**Mme THOMANN Anne-Lise**

Directrice de Recherche, GREMI, Université d'Orléans, Présidente  
du jury

**Mme HAMON Gwenaëlle**

Professeure Adjointe, Université de Sherbrooke

**Mme HEBERT Sylvie**

Directrice de Recherche, CRISMAT, Université de Caen

**M. ZIOUCHE Katir**

Professeur, Université de Lille

**M. STOLZ Arnaud (Co-encadrant)**

Maître de Conférences, GREMI, Université d'Orléans

**M. MACHON Denis (Co-encadrant)**

Maître de Conférences-HDR, LN2, Université Claude Bernard Lyon  
1

**M. SEMMAR Nadjib**

Professeur, GREMI, Université d'Orléans

**M. BOUCHERIF Abderraouf**

Professeur, LN2, Université de Sherbrooke

**M. KUSIAK Andrzej (Invité)**

Maître de Conférences-HDR, I2M, Université de Bordeaux



Hz. Muhammed (Sav)

مَنْ سَلَكَ طَرِيقًا يَبْتَغِي فِيهِ عِلْمًا سَهَّلَ اللَّهُ لَهُ طَرِيقًا إِلَى الْجَنَّةِ

Kim ilim yolunda ilerlerse, ALLAH ona cennet yolunu kolaylaştırır.

Whoever leads a path to knowledge, ALLAH facilitates him a path to paradise.

Celui qui mène un chemin vers la connaissance, ALLAH lui facilite un chemin pour le paradis.





# Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein des laboratoires GREMI, Groupe de Recherches sur l'Énergie des Milieux Ionisés (Orléans, France) et LN2, Laboratoire Nanotechnologies et Nanosystèmes (Sherbrooke, Canada).

En premier lieu, je tiens à remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont rendu cette thèse réalisable. Dans ce contexte, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes chers superviseurs, Pr. Nadjib SEMMAR, Pr. Abderraouf BOUCHERIF, Arnaud STOLZ et Denis MACHON, pour leur incroyable pédagogie et leur précieux soutien tout au long de ma thèse. Votre engagement envers mon développement académique a été inestimable.

Je tiens à exprimer également, mon profond remerciement à Gwenaëlle HAMON, Sylvie Hébert et Katir ZIOUCHE pour avoir accepté de consacrer leur temps et leur expertise à l'évaluation de ma thèse. Votre contribution à ce processus est inestimable, et je suis honorée que vous ayez accepté cette tâche. Un remerciement tout particulier à Anne-Lise THOMANN, d'avoir accepté de présider le jury : c'était un réel plaisir d'avoir travaillé au GREMI, sous ta direction.

Un grand merci à Nicolas DUMUIS, Sébastien DOZIAS, Loïc GIMENEZ et Julien LEMAIRE pour leur contribution au développement du banc de mesure au GREMI ainsi que pour leur disponibilité.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Andrzej KUSIAK et Jean-Luc Battaglia pour leur précieuse aide dans la compréhension des mesures photothermiques, ainsi que pour leur contribution à l'avancement de ma thèse. Vos connaissances et votre soutien ont été d'une grande importance pour ma recherche. Un merci tout particulier à Andrzej pour avoir pris le temps de lire mon manuscrit et pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués.

Par la suite, je souhaite remercier tout le personnel technique du LCSM et du LNN du 3IT pour leur bonne humeur, leur service et leur aide. Tout particulièrement, je tiens à remercier Marie-

Josée, Etienne, René, Khalid, Abdelatif, Chantal et Julie pour leur écoute, leur disponibilité et leur aide tout au long de ma thèse en présentiel ou à distance.

Je remercie aussi mes amis-collègues avec qui j'ai passé beaucoup de temps pour la compréhension de certains mécanismes (le côté « fun » de la thèse) mais aussi des discussions plus personnelles : Noussaïba, Abdel, Hala, Lamiae, Soumiya, Sara, Charaf et Rubenson. Spéciale mention au Dr. Wael KARIM, collègue de base mais devenu un très bon ami. Je n'oublierais pas ton soutien et les nombreux conseils que tu m'as donné. Abed El Baset TALEB, merci à toi aussi pour ta bonne humeur et ton soutien, je te souhaite beaucoup de belles choses ! Je ne vais pas oublier Tian TIAN, qui m'a supporté pendant ma dernière année de thèse, merci pour TOUT ma belle. Je suis reconnaissante de vous avoir tous comme collègues et amis proches, et je n'oublierai jamais la manière dont vous avez été présents pour moi lorsque j'en avais le plus besoin. Votre soutien a été un élément clé de ma réussite académique, et je vous en suis profondément reconnaissante.

Merci à tous mes collègues du 3IT qui m'ont apporté des discussions scientifiques riches et aussi de belles amitiés. Merci à toutes les personnes que j'ai pu croiser durant ce projet qui ont contribué de près ou de loin.

Je vous remercie également, Büsra APAYDIN BAYHAN et Rabia KÖSE BAY, pour le soutien inestimable que vous m'avez apporté, même à distance et malgré les défis de nos emplois du temps chargés et du décalage horaire. Vous avez été bien plus que mes meilleures amies. Savoir que je pouvais compter sur vous, même à des milliers de kilomètres de distance, a fait toute la différence.

Spéciale mention aux membres du groupe « Les fous du monde » (Zahya, Hannah, Nourhan, Amine, Paul, Mehdi, Ahmed): votre amitié précieuse m'a donné la motivation nécessaire pour persévérer, et je suis profondément reconnaissante de vous avoir à mes côtés. Vous êtes bien plus que des amis, vous êtes ma famille choisie, et je ne pourrais pas demander de meilleurs alliés dans la vie. Vous êtes adorables et surtout « ADOPTABLES ».

Ma sœur, Meral, je tiens à t'exprimer ma plus profonde gratitude pour tout le soutien inestimable que tu m'as apporté tout au long de ma thèse, et bien au-delà. Tu as été bien plus qu'une sœur pour moi ; tu as été une source constante d'inspiration, de réconfort et de force. Ta présence inconditionnelle, tes mots d'encouragement et ta capacité à comprendre les hauts et les bas de cette aventure académique ont été d'une valeur inestimable pour moi. Merci !

Merci du fond du cœur à ma famille pour leur patience et pour leur bienveillance. Particulièrement, je veux remercier mon papa et ma maman d'avoir cru en leur fille. Votre amour, votre confiance et votre soutien indéfectible ont été les piliers de ma réussite. Je sais que mes accomplissements sont en partie le reflet de votre éducation, de vos valeurs et de l'amour que vous m'avez donné. Je suis immensément reconnaissante pour tout ce que vous avez fait pour moi. Merci PAPA, merci MAMAN ! Je vous aime profondément.

Le chemin de la thèse peut être parsemé de défis, de doutes et d'incertitudes, mais savoir que vous étiez là pour me soutenir à chaque étape a rendu cette aventure beaucoup plus supportable. UN GRAND MERCI À TOUS !



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Contexte général</b>	<b>2</b>
<b>Problématique</b>	<b>4</b>
<b>Question de recherche</b>	<b>4</b>
<b>Objectifs</b>	<b>4</b>
<b>Approche de travail proposée</b>	<b>5</b>
<b>Plan du manuscrit</b>	<b>6</b>
<b>Références bibliographiques de l'introduction</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 1</b>	<b>9</b>
<b>État de l'art</b>	<b>9</b>
<b>1. Conversion et matériaux thermoélectriques</b>	<b>10</b>
1.1 Description phénoménologique des effets thermoélectriques	10
1.2 Propriétés intrinsèques de la figure de mérite en thermoélectricité	13
<b>2. Matériaux de la thermoélectricité</b>	<b>18</b>
2.1 Choix judicieux du silicium mésoporeux	21
2.2 Inclusion de nanographène pour la conduction électrique	29
<b>3. Métrologie</b>	<b>32</b>
3.1 Banc de mesures adapté aux couches minces	33
3.2 Banc de mesure adapté aux matériaux poreux	36
3.3 Banc de mesure adapté à la mesure transversale	36
<b>4. Conclusion du Chapitre 1</b>	<b>38</b>
<b>5. Références bibliographiques du Chapitre 1</b>	<b>38</b>
<b>Chapitre 2</b>	<b>45</b>
<b>Synthèse et caractérisation physico-chimique des matériaux poreux et des nanocomposites</b>	<b>45</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>46</b>
<b>2. Synthèse des nanocomposites</b>	<b>47</b>
2.1 Synthèse du silicium mésoporeux (PSi)	48
2.2 Synthèse du silicium mésoporeux nanographénisé (G-PSi)	50
<b>3. Caractérisation des nanocomposites : PSi et G-PSi</b>	<b>54</b>
3.1 Caractérisation morphologique et structurale du silicium mésoporeux	54
3.2 Détermination de la porosité par FTIR et ImageJ	59
3.3 Caractérisation morphologique du silicium mésoporeux nanographénisé	62

3.4	Analyses TEM-EDS vs EDX : orientation cristalline et composition chimique	64
3.4.1	Préparation de l'échantillon	64
3.4.2	Observation du silicium mésoporeux nanographénisé	65
<b>4.</b>	<b>Caractérisation spectroscopique de PSi et G-PSi</b>	<b>67</b>
4.1	Caractérisation Raman	67
4.2	Caractérisation XPS	69
<b>5.</b>	<b>Conclusion du Chapitre 2</b>	<b>71</b>
<b>6.</b>	<b>Références bibliographiques du Chapitre 2</b>	<b>71</b>
<b>7.</b>	<b>Annexe du Chapitre 2</b>	<b>75</b>
<b>Chapitre 3</b>		<b>77</b>
<b>Conception de dispositifs expérimentaux pour l'estimation du coefficient Seebeck</b>		<b>77</b>
<b>1.</b>	<b>Introduction</b>	<b>78</b>
<b>2.</b>	<b>Analyse UPS pour la détermination du coefficient Seebeck</b>	<b>80</b>
2.1	Étude des spectres UPS au niveau de Fermi	80
2.2	Détermination du coefficient Seebeck S par UPS	83
<b>3.</b>	<b>Mesure du coefficient Seebeck : ZT-mètre</b>	<b>85</b>
3.1	Dispositif ZT-mètre (prototype I)	86
3.2	Conception d'un ZT-mètre amélioré capable d'effectuer des mesures sur matériaux complexes (prototype II)	88
3.2.1	Modélisation de la réponse du coefficient Seebeck par Comsol Multiphysics®	88
3.2.2	Conception d'un dispositif vertical pour des mesures de S en profondeur	89
<b>4.</b>	<b>Protocole de mesure du coefficient Seebeck</b>	<b>92</b>
4.1	Configurations pour les mesures du coefficient Seebeck	92
4.2	Calibration du dispositif	94
4.3	Coefficient Seebeck des matériaux de référence	97
4.4	Coefficient Seebeck de PSi et G-PSi	98
4.5	Prototype III : mesures de coefficient Seebeck in-plane	105
<b>5.</b>	<b>Conclusion du Chapitre 3</b>	<b>108</b>
<b>6.</b>	<b>Références Bibliographiques du Chapitre 3</b>	<b>109</b>
<b>Chapitre 4</b>		<b>113</b>
<b>Caractérisation électrique et thermique des matériaux poreux et des nanocomposites</b>		<b>113</b>
<b>1.</b>	<b>Introduction</b>	<b>114</b>
<b>2.</b>	<b>Mesures électriques sur PSi et G-PSi</b>	<b>116</b>
2.1	Mesures deux pointes	117
2.2	Préparation de l'échantillon	118
2.3	Résultats et discussions	119
2.3.1	Mesures électriques deux pointes	119
2.3.2	Mesures spectroscopiques	123

<b>3. Mesures thermiques</b>	<b>126</b>
3.1 Méthode à gradient de température	126
3.2 Méthode radiométrique	131
3.2.1 Mesures radiométriques par PPT	131
3.2.2 Mesures radiométriques par MPTR	133
Mesures thermiques sur couches mésoporeuses PSi non recouvertes de nanographène	135
Mesures thermiques sur couches mésoporeuses G-PSi recouvertes de nanographène	142
Cas du germanium poreux	145
<b>4. Conclusion du Chapitre 4</b>	<b>149</b>
<b>5. Références bibliographiques du Chapitre 4</b>	<b>150</b>
<b>6. Annexe du Chapitre 4</b>	<b>154</b>
<b><i>Conclusion générale et Perspectives</i></b>	<b>155</b>





# Liste des figures

Figure 1 - Consommation mondiale des différentes énergies [1].....	2
Figure 2 - Schématisation de la possibilité de récupération de chaleur par le biais de la thermoélectricité.....	3
Figure 3 - Personnalités clés de la thermoélectricité [1] .....	10
Figure 4 - Bilan thermoélectrique de l'ensemble des effets Peltier, Seebeck et Thomson. « T » représentent les différentes températures imposées au système.....	12
Figure 5 - Rendement atteint en génération d'électricité par rapport à la température [5] ..	13
Figure 6 - Mesures électriques par la méthode des quatre pointes.....	14
Figure 7 - Stratégies d'optimisation du facteur de mérite .....	16
Figure 8 – a) Densité électronique d'état en fonction de la dimension du système : état massif (3D), super-réseau (2D), fil quantique (1D) et plots quantiques (0D) ; b) Évolution du facteur de mérite ZT selon la dimensionnalité du matériau [5] .....	17
Figure 9 - Étude des spectres UPS de films obtenus par polymérisation in situ (IPP) et en phase vapeur (VPP) (a) Détermination de la fonction de travail (b) Bande de valence du matériau montrant le comportement semi-métallique (c) Ajustements gaussiens [12].....	18
Figure 10 - Exemples de matériaux thermoélectriques : représentation de ZT en fonction de la température d'utilisation [5].....	19
Figure 11 - Variation des paramètres thermoélectriques des différentes catégories de matériaux : I isolant, SC semi-conducteur et M métal [30] .....	21
Figure 12 – a) Image MEB du silicium poreux de porosité 31% [34] et b) image MEB du germanium mésoporeux (10 $\mu$ m) [35] .....	22
Figure 13 - Schéma d'une cellule d'anodisation pour la porosification de la surface du silicium [37] .....	23
Figure 14 - Mécanisme de dissolution du silicium lors de la gravure électrochimique [37] – Illustration tirée de la thèse de Stéphanie Sauze [38] : a) Gravure bivalente en présence d'une solution électrolytique composé de HF concentré et b) Gravure bivalente et tétravalente impliquant l'électropolissage du matériau [37-39].....	23
Figure 15 - Zone de formation du poreux et l'électropolissage .....	24
Figure 16 – Morphologie de la couche poreuse pour une densité de courant constante : a) concentration en HF forte (gravure anisotrope au fond des pores) et b) concentration en HF faible (gravure isotrope des pores) [40-41] .....	26
Figure 17 - Évolution de la a) conductivité thermique et b) électrique en fonction respectivement de l'épaisseur de la couche mésoporeuse et du taux de porosité [42-43] ...	26
Figure 18 - Valeurs de la conductivité thermique du silicium poreux obtenu par gravure électrochimique en fonction de la porosité. Les mesures sont effectuées par différentes techniques. Le graphique est tiré de la thèse de Pascal Newby [46]. Les différentes valeurs de conductivité thermique sont tirées des références [47-56] .....	27
Figure 19 - Mesures électriques par la méthode quatre pointes pour a) Germanium poreux et b) Silicium poreux [38] .....	29
Figure 20 - Différentes formes allotropiques du graphène [73-74].....	30
Figure 21 - Voies d'obtention de graphène [73] .....	30

Figure 22 - Représentation de la conductivité électrique en fonction de la conductivité thermique pour le graphène dans différentes formes. Illustration tirée de la thèse de Stéphanie Sauze [38] et adaptée à partir de celle illustrée par Thiyagarajan et al. [81].....	31
Figure 23 – Les différentes étapes de CVD pour incorporer du graphène dans les pores du silicium et germanium poreux [38] .....	32
Figure 24 – Illustration des différentes configurations de mesures du coefficient Seebeck...	33
Figure 25 – a) Dispositif de mesures TE – Linseis, b) Vue d’intérieur et c) Prototype de puce pour mesures TE [84] .....	34
Figure 26 - Méthode Laser flash à grande vitesse [84] .....	34
Figure 27 - Laser CO <sub>2</sub> pulsé et principe schématique de mesure [85] .....	35
Figure 28 - Mesures du coefficient Seebeck [85] .....	35
Figure 29 – a) Représentation schématique de la configuration utilisée pour les mesures du coefficient Seebeck et b) Coefficient Seebeck en fonction de la porosité [86] .....	36
Figure 30 - Schéma d'un dispositif thermoélectrique en configuration sandwich [88].....	37
Figure 31 - Schéma illustrant l'étape de gravure électrochimique pour l’obtention de silicium mésoporeux ainsi que l'incorporation de nanographène dans les pores du silicium mésoporeux.....	47
Figure 32 - Cellules électrochimiques utilisées pour graver les substrats de silicium. Design développé par le laboratoire, LN2-3IT au sein du Groupe de recherche « Nanomaterials For Sustainable Devices ». [5].....	48
Figure 33 - Illustration des temps de pulses de gravure et des temps de repos dans le cas de la gravure électrochimique du silicium. Les temps de pulses et de gravure sont de 10 s. Les cinquante premières secondes du cycle sont représentées. La densité de courant est de 100 mA/cm <sup>2</sup> et la surface gravée est de 1x1 cm <sup>2</sup> . .....	49
Figure 34 - Illustration des étapes de désoxydation .....	50
Figure 35 - Photo du four tubulaire utilisé pour l'insertion de graphène dans les structures poreuses (réacteur CVD) .....	51
Figure 36 - Étapes de dépôt de graphène dans la structure mésoporeuse à base de silicium par CVD à partir du four tubulaire Carbolite. Les annotations correspondent à chaque étape de la procédure. Les trois températures clés sont indiquées sur l'axe des ordonnées. La température de 750°C pour l’incorporation de nanographène a été sélectionnée après plusieurs essais et de caractérisations du nanographène inséré. Inspirée du schéma de [5]. .....	51
Figure 37 - Images AFM du silicium mésoporeux dont l’épaisseur est de 50 µm. La différence entre les 2 images est l’échelle. ....	53
Figure 38 - Images MEB de surface P <sub>Si</sub> pour différentes épaisseurs : (a) P <sub>Si</sub> -2 (10 min), (b) P <sub>Si</sub> -3 (25 min), (c) P <sub>Si</sub> -5 (35 min) (d) P <sub>Si</sub> -7 (50 min) et (e) P <sub>Si</sub> -8 (60 min) avec une densité de courant de 100 mA/ cm <sup>2</sup> et distribution des pores pour chaque échantillon. La limitation (tirets foncés) indique la frontière entre les mésopores et les macropores. La représentation de la loi normale montre le mode pour chaque histogramme. L'analyse a été réalisée deux fois : (1) en rouge et (2) en bleu sont représentés pour chaque échantillon.....	55
Figure 39 - Images de microscopie électronique à balayage en coupe sur silicium mésoporeux pour quatre temps de gravure : a) 10 min b) 25 min c) 35 min et d) 60 min .....	57
Figure 40 – Zoom sur la modulation visible en profondeur pour des échantillons jusqu'à 115 µm d'épaisseur sous différentes conditions de durées d'impulsions avec une tension	

accélératrice de 15 kV : (a) et (c) 1s et (b) et (d) 10s pour respectivement un grandissement de 30x et 10x. ....	58
Figure 41 - Spectres FTIR du MePSi pour la détermination de l'indice de réfraction de la couche poreuse.....	60
Figure 42 - Focus sur des échantillons de faible et forte épaisseur de poreux : comparaison des structures en surface et en profondeur .....	62
Figure 43 – G-PSi : a) Images en microscopie électronique réalisées en surface et b) en profondeur pour un grossissement de 50 Kx avec une tension d'accélération de 15 kV.....	63
Figure 44 - Distribution de pores dans le cas d'un échantillon de poreux nanographénisé. La courbe rouge et la courbe bleue représentent la loi Normale permettant d'estimer une moyenne de la distribution des diamètres pores. ....	63
Figure 45 - Analyses TEM réalisées sur un échantillon de Si et G-PSi-3.....	65
Figure 46 - Cartographie EDS du G-PSi-3 révélant la présence de Cu, C, O et Si en surface et dans les pores du mésoporeux.....	66
Figure 47 - Analyses EDX pour détecter les éléments dans G-PSi-8 tels que le Si, C, O et Cu. 66	
Figure 48 - Spectre Raman du nanocomposite G-PSi-8 contenant du nanographène obtenu par CVD à 750°C avec une longueur d'onde du laser de 532 nm.....	68
Figure 49 - Spectres XPS de G-PSi-8 .....	70
Figure 50 - a) Spectres UPS de Si, PSi-8 et G-PSi-8 ; b) Zoom sur l'énergie de liaison inférieure ( $E_B$ ) : $E_B$ égal à 0 représente le niveau de Fermi. ....	81
Figure 51 - Méthodologie pour l'ajustement et la détermination de la valeur S de Si par UPS. Cette méthodologie a été répétée dans le cas de PSi et G-PSi.....	82
Figure 52 – Prototype 1 du ZT-mètre : a) Première version du dispositif thermoélectrique conçu au GREMI avec une vue générale du banc de mesure ainsi que le module Peltier et les fluxmètres et b) Photos des deux blocs avec les plaques d'aluminium [15] .....	86
Figure 53 - Simulation via COMSOL Multiphysics de l'établissement du gradient de température dans le silicium mésoporeux à différentes épaisseurs .....	88
Figure 54 - Simulation via COMSOL Multiphysics de l'évolution du potentiel électrique dans le silicium mésoporeux à différentes épaisseurs .....	89
Figure 55 - ZT-mètre conçu pour des mesures de coefficient Seebeck hors-plan: a) une vue d'ensemble du dispositif, b) Vue du dispositif durant la mesure, c) Focus sur le bloc du haut et d) Focus sur le bloc du bas .....	90
Figure 56 - Évolution de la source froide du ZT-mètre : a) un bloc en polymère, b) un bloc en aluminium avec des ailettes et c) un bloc en aluminium sans ailettes.....	91
Figure 57 - Schémas des différentes configurations testées pour la mesure du coefficient Seebeck: le bloc rouge correspond au bloc chaud et le bloc bleu au bloc froid. La taille de l'échantillon n'est pas à l'échelle. Le rectangle noir correspond à la couche poreuse et le rectangle gris au substrat de silicium.....	92
Figure 58 - Schémas explicatifs des configurations adoptées pour les mesures de S ainsi que les modes de chauffage et refroidissement.....	93
Figure 59 - Schéma récapitulatif du banc de mesure conçu pour des mesures de S in-depth avec tous les éléments nécessaires pour la mesure du S et des mesures de conductivité thermique. Comme évoqué précédemment, les résultats pour ces derniers seront évoqués dans le chapitre suivant. ....	93

Figure 60 - Gradient de température établi pour $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Le cycle n'est pas représenté dans sa totalité. ....	94
Figure 61 - Différence de potentiel créée suite au gradient de température imposé au $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Le cycle n'est pas représenté dans sa totalité. ....	95
Figure 62 - Exemple de séquence de refroidissement dans le cas de P-Si-7 et de chauffage dans le cas de Si pour établir un $\Delta T$ dans une plage de température de 30 à 70°C.....	96
Figure 63 - Les valeurs de coefficient Seebeck obtenues durant les calibrations pour $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [28-30], Cu [31-32] et Si [20-22] ainsi que des valeurs de référence citées dans l'état de l'art avec les références respectives. ....	97
Figure 64 - Coefficient Seebeck obtenu pour le silicium poreux obtenu à partir de différents temps de gravure .....	98
Figure 65 - Coefficient Seebeck pour le silicium poreux obtenu à partir de différents temps de gravure. Les valeurs en noir sont tirées de la Figure 64 et correspondent aux mesures effectuées après porosification, sans traitement (sans désoxydation). Les valeurs en rouge représentent les mesures effectuées après désoxydation des échantillons. Les étapes de désoxydation sont décrites dans le chapitre 2. P-Si (1) à (3) signifie que les échantillons désoxydés ont été soumis aux mesures de S trois fois.....	100
Figure 66 - Coefficient Seebeck de Si, P-Si et G-P-Si à $T = 343 \text{ K}$ . En augmentant le temps de gravure électrochimique, la couche mésoporeuse devient de plus en plus épaisse avec une densité de courant fixe de $100 \text{ mA/cm}^2$ , ce qui a un faible impact sur la porosité. En revanche, les valeurs de $S(\text{P-Si})$ [4], présentées dans la Figure par des carrés noirs, sont obtenues à des temps de gravure et des densités de courant différents, ce qui explique la grande variation de porosité. ....	101
Figure 67 - Photographie du dispositif permettant d'effectuer des mesures in-plane de coefficient Seebeck .....	105
Figure 68 - Coefficient Seebeck in-plane pour a) Cuivre et pour b) P-Si-2, P-Si-5 et P-Si-8. Une régression linéaire est effectuée pour déterminer le coefficient Seebeck.....	106
Figure 69 - Schéma de la configuration deux pointes pour les mesures électriques I-V sur les échantillons de P-Si et G-P-Si. I représente le courant et V la tension. Les flèches représentent le sens de l'injection de courant. ....	117
Figure 70 - Mesures en configuration deux pointes mobiles.....	118
Figure 71 – Configurations pour les mesures électriques : Position des pointes pour les mesures électriques sur un système bicouche substrat (B)-poreux(P). La taille des pointes est de.....	118
Figure 72 - Méthode de désoxydation pour les mesures électriques .....	119
Figure 73 - Polarité des mesures B-P : a) injection de courant via la partie bulk (Si) et b) injection du courant via la partie poreuse (P-Si). Les flèches représentent le passage du courant soit la position des pointes. ....	120
Figure 74 - Courbe I-V obtenue pour P-Si-2 d'épaisseur $30 \mu\text{m}$ .....	120
Figure 75 – Conductivité électrique de P-Si et G-P-Si.....	122
Figure 76 – Spectres UPS du Si, P-Si-8 et G-P-Si-8 .....	123
Figure 77 - Spectres UPS de Si, P-Si-8 et G-P-Si-8: évaluation de la fonction de travail .....	124

Figure 78 - Bloc ZT-meter avec positionnement des pins électriques et fluxmètres. La photographie correspond à la partie froide du ZT-mètre. Une vue d'ensemble du dispositif est présentée dans le Chapitre 3. ....	127
Figure 79 - Illustration de la mesure thermique via ZT-mètre décrit complètement dans [33]. Les blocs rouges et bleus sont respectivement la partie chaude et la partie froide de l'appareil afin de créer le flux de chaleur. L'échantillon est illustré en noir et entouré par des fluxmètres de chaleur. Le $\Delta T$ est la différence de température entre les blocs chauds et froids. ....	127
Figure 80 – Détermination de la résistance de contact sur Cu et Si .....	129
Figure 81 - Principe de la radiométrie photothermique pulsée [14] .....	132
Figure 82 - Images SEM illustrant PSi ablaté suite aux mesures par PPT sur PSi-3. L'énergie du laser atténuée est de 4.5 mJ. ....	133
Figure 83 - Montage MPTR : Radiométrie Photothermique Modulée [39]. Ce montage a été développé à l'Institut I2M-Université de Bordeaux, Laboratoire TREFLE, en France.....	134
Figure 84 - Illustration du déphasage.....	135
Figure 85 - Schéma de l'échantillon testé - Couche d'intérêt PSi .....	136
Figure 86 - Géométrie de l'échantillon étudié avec R le rayon de l'échantillon, $r_0$ le rayon d'excitation et $r_m$ le rayon de mesure .....	136
Figure 87 – Représentation de la propagation du faisceau laser selon les directions 1D et 2D effectuée sur une image MEB obtenue pour PSi après dépôt de la couche de chrome. ....	138
Figure 88 - Comparaison des modèles 1D et 2D axisymétrique pour différentes épaisseurs de PSi .....	138
Figure 89 - Sensibilités du modèle 2D axisymétrique pour les échantillons respectivement de 30 $\mu\text{m}$ (PSi-2) et 150 $\mu\text{m}$ (PSi-9). ....	139
Figure 90 - Estimation de la conductivité thermique de PSi-2 et PSi-9 : représentations des phases mesurées et calculées avec la valeur optimale de la conductivité thermique de PSi	141
Figure 91 - Estimation de la conductivité électrique de G-PSi-2 et G-PSi-9 : représentations des phases mesurées et calculées avec la valeur optimale de la conductivité thermique de G-PSi .....	142
Figure 92 - Comparaison des modèles 1D et 2D axisymétrique pour différentes épaisseurs de germanium poreux.....	145
Figure 93 - Mesures thermiques sur a) P-Ge-1 et b) P-Ge-2.....	146
Figure 94 - Résumé de toutes les propriétés de PSi et G-PSi. Le rectangle délimite la zone avec un PF et ZT forts. ....	148
Figure 95 - Comparaison des conductivités thermiques obtenues par méthode à gradient (TG) et par MPTR.....	150



# Liste des tableaux

Tableau 1 - Matériaux thermoélectriques émergents et leurs propriétés .....	20
Tableau 2 - Classification des structures poreuses selon IUPAC.....	25
Tableau 3 - Caractéristiques du substrat de silicium utilisé pour la gravure électrochimique	48
Tableau 4 - Conditions pour l'insertion de graphène par CVD via un four tubulaire .....	53
Tableau 5 – Distribution des tailles des pores .....	56
Tableau 6 - Récapitulatif des conditions de porosification et des épaisseurs mesurées .....	61
Tableau 7 - Teneur atomique des éléments présents dans G-PSi-8 .....	67
Tableau 8 - Caractéristiques des pics identifiés par XPS.....	70
Tableau 9- Résumé des caractéristiques d'ajustement polynomial. ....	82
Tableau 10 - Détermination de S par UPS.....	83
Tableau 11 - Valeurs des constantes utilisées pour le calcul de S par UPS.....	83
Tableau 12 - Coefficient Seebeck et l'erreur sur la valeur du coefficient pour Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , Cu et Si .....	95
Tableau 13 - Caractéristiques des échantillons testés pour des mesures de coefficient Seebeck .....	99
Tableau 14 - Valeurs de S pour PSi pour T <sub>m</sub> = 343 K* .....	100
Tableau 15 - Valeurs de S pour G-PSi pour T <sub>m</sub> = 343 K.....	102
Tableau 16 - Récapitulatif de toutes les caractéristiques des matériaux cités dans le manuscrit .....	104
Tableau 17 - Synthèse des caractéristiques des échantillons PSi-2, PSi-5 et PSi-8.....	107
Tableau 18 - Caractéristiques des conductivités électriques du PSi et G-PSi .....	114
Tableau 19 - Caractéristiques des conductivités thermiques du PSi et G-PSi.....	115
Tableau 20 - Données sur les mesures électriques I-V pour PSi.....	121
Tableau 21 –Détermination de l'énergie de liaison et fonction de travail du Si, PSi-8 et G-PSi-8 par UPS .....	124
Tableau 22 - Facteur de puissance de PSi et G-PSi.....	125
Tableau 23 - Conductivité thermique de PSi et G-PSi déterminées via ZT-mètre .....	130
Tableau 24 - Conditions expérimentales pour le dépôt de chrome .....	132
Tableau 25 - Jeu de paramètres représentatif de l'étude et utilisé pour le calcul de phase. ....	137
Tableau 26 – Conductivités thermiques de PSi et G-PSi déterminés par MPTR.....	142
Tableau 27 - Comparaison des deux méthodes : méthode par gradient de température et méthode MPTR.....	144
Tableau 28 - Détermination de la résistance thermique et de la conductivité thermique de P-Ge-1 et P-Ge-2.....	146
Tableau 29 – Propriétés du Germanium poreux : P-Ge-1 et P-Ge-2.....	147
Tableau 30 - Récapitulatif des propriétés thermoélectriques de PSi et de G-PSi.....	148



# Glossaire

## Laboratoires

3IT	Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique
GREMI	Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés
ICMN	Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures
I2M	Institut de Mécanique et d'Ingénierie
LN2	Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes

## Techniques de caractérisation

AFM	Microscopie à force atomique
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRX	Détection des Rayons X
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
MPTR	Modulated PhotoThermal Radiometry method
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PPT	PhotoThermal Pulsed method
TEM	Microscopie électronique à transmission
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
XPS	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

## Sigles

Autoporté ou autoportant	Désigne une membrane (matériau sans son substrat)
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Tellure de Bismuth
Bulk	Matériau massif/cristallin/non poreux
Configuration in-plane	Nom de la configuration attribué aux mesures de coefficient Seebeck dans le plan
Configuration « sandwich » ou in-depth (transverse)	Nom de la configuration attribué aux mesures de coefficient Seebeck en profondeur (hors plan)
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
DoS	Densité d'états
HF	Acide fluorhydrique
Ge	Germanium
G-PSi	Nanocomposite à base de silicium mésoporeux avec incorporation de nanographène
Gr	Graphène
PEDOT: PSS	Poly (3,4-éthylènediioxythiophène): Poly (styrene sulfonate) de sodium
P-Ge	Germanium poreux

PSi	Silicium mésoporeux
SC	Semi-conducteur
Si	Silicium/Silicium bulk/Silicium non porosifié
Si NCs	Nanocristaux de silicium
SEE	Secondary Electrons Edge
TE	Thermoélectricité
TOS	Tosylate
ZT-mètre	Appareil de mesure du coefficient Seebeck

### Nomenclature

$\overline{Dp}$	Diamètre moyen des pores (nm)	Unités
$\Delta U$ ou $\Delta V$	Différence de potentiel électrique	$\mu V$
$E_B$	Énergie de liaison	eV
$E_C$	Énergie cinétique	eV
$E_F$	Énergie au niveau de Fermi	eV
$\phi$	Densité de flux thermique	$W/m^2$
$k$	Conductivité thermique	$W/m.K$
$k_B$	Constante de Boltzmann	J/K
$\mu$	Mobilité des électrons	$cm^2 V^{-1} s^{-1}$
$P_d$	Densité des pores	pores/ $\mu m^2$
$PF$	Facteur de puissance ( $=\sigma S^2$ )	$\mu W/m.K^2$
$P_n$	Nombre de pores	pores
$q$	Charge élémentaire	C ou A.s
$\sigma$	Conductivité électrique	S/m
$S$	Coefficient Seebeck (pouvoir thermoélectrique)	$\mu V/K$
$S(II)$	Coefficient Seebeck mesuré via le prototype II	$\mu V/K$
$S(III)$	Coefficient Seebeck mesuré via le prototype III	$\mu V/K$
$Se$	Sensibilité des fluxmètres	$\mu V/(W/m^2)$
$S(Si)$	Coefficient Seebeck du Si	$\mu V/K$
$S(PSi)$	Coefficient Seebeck du PSi	$\mu V/K$
$S(G-PSi)$	Coefficient Seebeck du G-PSi	$\mu V/K$
$S_d$	Coefficient Seebeck lié à la diffusion des porteurs	$\mu V/K$
$S_{ph}$	Coefficient Seebeck lié à la traînée des phonons	$\mu V/K$
$T_C$	Température de la source froide	K
$T_H$	Température de la source chaude	K
$\tau_{ph}$	Durée de vie des phonons	s
ZT	Facteur de mérite	adimensionnel

# Introduction

---

## Contexte général

L'énergie électrique est une ressource étudiée depuis les premiers temps de l'humanité. Elle est aujourd'hui au centre des préoccupations dans le contexte du changement climatique et des enjeux environnementaux. Le besoin en énergie est – pour le moment – en croissante augmentation, en particulier du fait de l'accroissement de la population mondiale [1]. Pour satisfaire ces besoins, il existe différentes sources d'énergie primaires comme les énergies fossiles (charbon, gaz naturel, etc.), l'énergie nucléaire ou les énergies renouvelables (énergie éolienne et l'hydroélectricité par exemple). De nos jours, 80% de cette consommation est d'origine fossile, comme l'illustre la Figure 1. L'exploitation des différentes énergies fossiles implique de graves conséquences sur l'environnement et la santé, comme l'augmentation de l'effet de serre avec la production de gaz parfois toxiques. L'utilisation excessive de ces énergies carbonées souligne le risque d'un épuisement futur et d'un réel problème environnemental et sanitaire à l'échelle mondiale, bien visible aujourd'hui.

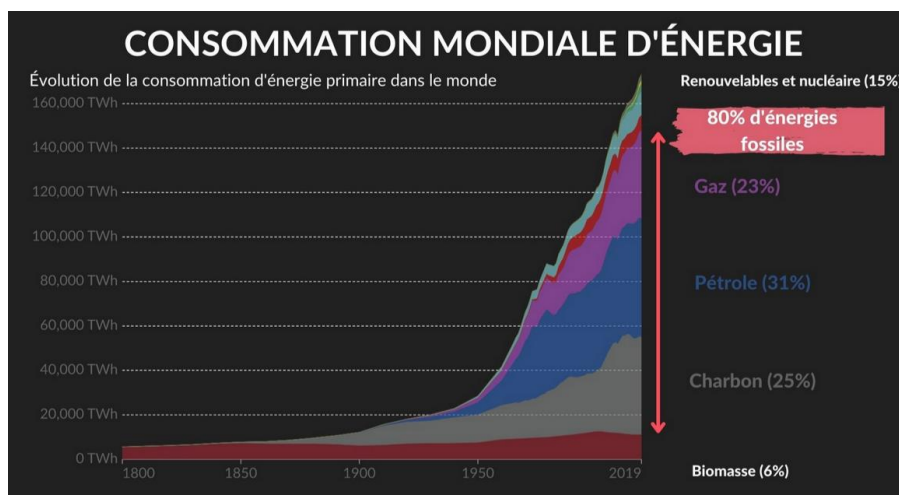
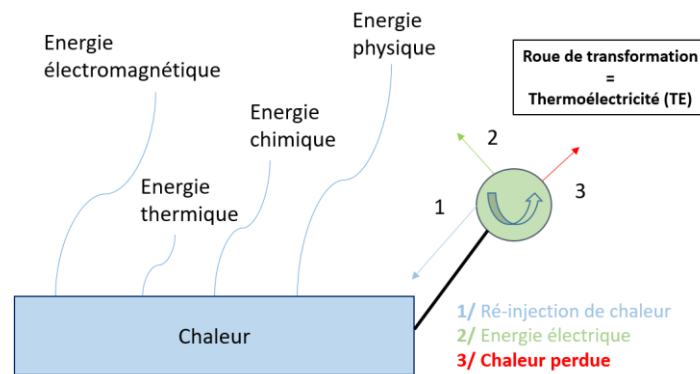


Figure 1 - Consommation mondiale des différentes énergies [1]

Même si les énergies fossiles sont nocives et par nature éphémères, elles procurent la plus grande densité d'énergie volumique et massique. De nos jours, les politiques environnementales et énergétiques tentent à se diriger vers les ressources renouvelables, impliquant un rejet de CO<sub>2</sub> moindre et donc vers des énergies dites plus « propres ». La thermoélectricité fait partie de ces énergies dites renouvelables et est basée sur la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique et vice-versa. Il devient donc possible de récupérer l'énergie perdue par l'utilisation de générateurs et refroidisseurs

thermoélectriques. Un schéma est présenté ci-dessous pour représenter cette réutilisation de la chaleur (Figure 2) :



*Figure 2 - Schématisation de la possibilité de récupération de chaleur par le biais de la thermoélectricité*

Tout système de conversion d'énergie possède un rendement inférieur à 100% et donc admet des pertes. La conversion de toutes les formes d'énergie (électromagnétique, thermique, chimique, nucléaire...) implique toujours une dégradation finale sous forme de chaleur (réceptacle finale), qui selon la demande peut être utilisée de manière utile et efficace. La roue de transformation illustrée dans la Figure 2 permettrait, par le biais de la thermoélectricité, de récupérer cette chaleur résiduelle obtenue suite aux différents procédés de conversion énergétiques pour la valoriser sous forme d'énergie électrique dans les systèmes de type générateur thermoélectriques comme les  $\mu$ TEG (microgénérateurs thermoélectriques) pouvant être déployés dans des capteurs autonomes. C'est pourquoi, il devient vital d'améliorer les performances thermoélectriques des dispositifs par l'amélioration des procédés, mais également par l'innovation des matériaux pour la thermoélectricité.

Parmi les matériaux thermoélectriques entrant dans la fabrication de ces thermogénérateurs, les matériaux semi-conducteurs sont de bons candidats car déjà très utilisés dans le domaine de la microélectronique et l'optoélectronique ; comme le germanium et le silicium. Le silicium est un semi-conducteur abondant avec un coût de fabrication désormais bien maîtrisé. De même la nanostructuration de ce matériau, réalisée de façon reproductible depuis au moins deux décennies, lui confère des propriétés très prometteuses pour la thermoélectricité par effet de confinement qui se traduit notamment par une dégradation significative de la conduction thermique. D'autres techniques telles que le dopage ou l'incorporation de matériaux [2-3] permettent d'influer sur une ou plusieurs propriétés intrinsèques également.

Ce projet se focalise donc essentiellement sur la nanostructuration du silicium et sa qualification pour des applications thermoélectriques futures. Une des voies originales explorées dans ce travail consiste à étudier l'effet de l'incorporation du graphène sur les trois grandeurs fondamentales thermoélectriques : le coefficient Seebeck, la conductivité thermique et la conductivité/résistivité électrique.

## *Problématique*

L'utilisation de matériaux toxiques et non disponibles peut limiter les avancées technologiques en thermoélectricité. C'est pourquoi, les recherches se focalisent sur des matériaux organiques hybrides disponibles (abondance des éléments composant le matériau), moins toxiques et simples à synthétiser [4].

Serait-il possible de synthétiser des matériaux respectueux de l'environnement en contribuant à la maximisation de leur coefficient de Seebeck ainsi que leur conductivité électrique tout en limitant leur conductivité thermique ?

## *Question de recherche*

Quelles propriétés morphologiques et physico-chimiques doit-on modifier pour réussir à optimiser le facteur de mérite « ZT » d'une couche mésoporeuse nanographénisée obtenue à partir du silicium ?

## *Objectifs*

Cette étude se donne plusieurs objectifs, notamment:

- Vérifier par des analyses physico-chimiques la morphologie et la nanostructure après la synthèse par voie électrochimique des substrats de silicium dopés p+

- Concevoir un banc de mesure ZT-meter capable de créer un gradient thermique stationnaire (avec une température maximale de la source chaude de 70°C) et d'effectuer des mesures simultanées du coefficient Seebeck et de la conductivité thermique.
- Améliorer le facteur  $PF = \sigma S^2$  qui représente le facteur de puissance thermoélectrique d'un matériau, grâce à l'incorporation de nanographène.
- Atteindre une valeur du facteur de mérite  $ZT > 0.01$  à température ambiante, à partir de laquelle la fabrication d'un microgénérateur est envisageable [5].

### *Approche de travail proposée*

L'approche proposée est de permettre la caractérisation thermoélectrique des matériaux poreux reposant sur leur substrat avec ou sans incorporation de nanographène afin d'optimiser leur performance thermoélectrique.

Les hypothèses pour parvenir aux objectifs désignés dans le paragraphe précédent sont les suivantes :

- L'amélioration du facteur de puissance et du facteur de mérite ZT du silicium passera par une nanostructuration de sa matrice (confinement des phonons) ; donc l'obtention d'un matériau poreux dont il faudra caractériser les propriétés physico-chimiques (morphologie, liaisons chimiques) et thermoélectriques,
- La diminution potentielle de conductivité électrique par la nanostructuration pourra être compensée par l'insertion de nanographène pour atteindre des paramètres thermoélectriques adaptés aux microsystèmes.

A notre connaissance, aucune étude complète, de la synthèse jusqu'à la caractérisation thermoélectrique du silicium mésoporeux ou du silicium mésoporeux nanographénisé n'a été réalisée. L'originalité de cette étude repose donc sur la caractérisation des matériaux composites via un banc de mesure thermoélectrique pour déterminer simultanément le coefficient Seebeck et la conductivité thermique des matériaux.

## *Plan du manuscrit*

La synthèse de l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse est décrit suivant quatre chapitres principaux.

- Dans le premier chapitre, nous illustrerons l'état de l'art sur les principes généraux de la thermoélectricité et la détermination des grandeurs physiques qui la caractérise. Nous aborderons également les procédés de synthèse connus à travers la littérature concernant le silicium mésoporeux. Nous soulignerons enfin les techniques de caractérisation électrique et thermique usuelles dans le cas de ces substrats complexes. Une section supplémentaire portera sur l'effet attendu de l'insertion du graphène dans les nanostructures.
- Nous présenterons dans le chapitre 2, le procédé de gravure électrochimique du silicium utilisé dans cette étude pour obtenir des substrats mésoporeux. L'insertion de nanographène réalisée par technique CVD (Chemical Vapor Deposition) est également décrite. Les caractérisations morphologiques et structurales via différentes techniques microscopiques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopiques comme le Raman et XPS [6] sont détaillées à la fin de ce chapitre.
- Par la suite, dans le chapitre 3, nous discuterons du comportement thermoélectrique du (nano)matériau par la mesure du coefficient Seebeck de ce dernier. Également, pour réaliser ces mesures du coefficient Seebeck, nous développerons la méthodologie de travail conduisant à la conception du dispositif thermoélectrique final réalisé au laboratoire GREMI.
- Enfin, nous présenterons dans le chapitre 4, les propriétés électriques en configuration deux pointes, et thermiques à travers la méthode dite « à gradient de température », via le dispositif ZT-mètre. Pour consolider la mesure via cette approche, des mesures



thermiques par radiométrie photothermique ont été également abordées. Une partie de ces mesures thermiques a été réalisée en collaboration avec l'Institut de mécanique et d'ingénierie (I2M) de l'Université de Bordeaux. Grâce à cette collaboration, nous avons pu également étudier les propriétés thermiques du germanium poreux non envisagé au début de ce travail.

Dans la conclusion générale de ce manuscrit, nous reprendrons les résultats les plus marquants de notre travail sous forme de tableau synthétique permettant la comparaison des performances thermoélectriques de l'ensemble des substrats étudiés.

### *Références bibliographiques de l'introduction*

- [1] Vaclav Smil (2017) & BP Statistical Review of World Energy – OurWorldInData.org/energy.
- [2] Granitzer, P.; Rumpf, K. Porous Silicon—A Versatile Host Material. *Materials* **2010**, *3*, 943-998. <https://doi.org/10.3390/ma3020943>
- [3] Lysenko, Vladimir & Alekseev, S. & Botsoa, J. & Barbier, Daniel. (2007). Incorporation of hydrogen in porous silicon nanocrystallites. *Physica Status Solidi (a)*. 204. 1307-1311. 10.1002/pssa.200674322.
- [4] Caballero-Calero, O.; Ares, J.R.; Martín-González, M. Environmentally Friendly Thermoelectric Materials: High Performance from Inorganic Components with Low Toxicity and Abundance in the Earth. *Adv. Sustain. Syst.* **2021**, *5*, 2100095.
- [5] Ferrando-Villalba P, Pérez-Marín AP, Abad L, Dalkiranis GG, Lopeandia AF, Garcia G, Rodriguez-Viejo J. Measuring Device and Material ZT in a Thin-Film Si-Based Thermoelectric Microgenerator. *Nanomaterials (Basel)*. 2019 Apr 24;9(4):653. doi: 10.3390/nano9040653. PMID: 31022893; PMCID: PMC6523325.
- [6] Nar, S.; Stolz, A.; Machon, D.; Bourhis, E.; Andreatza, P.; Boucherif, A.; Semmar, N. Effect of Nanographene Coating on the Seebeck Coefficient of Mesoporous Silicon. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 1254. <https://doi.org/10.3390/nano13071254>



# **Chapitre 1**

## **État de l'art**

---

La thermoélectricité, qui regroupe un ensemble d'effets physiques, peut offrir des alternatives permettant d'éviter les rejets de gaz à effet de serre. C'est pourquoi son intérêt accroît spécifiquement pour la récupération d'énergie perdue sous forme de chaleur. Dans les paragraphes suivants nous évoquerons les différents effets ainsi que les matériaux thermoélectriques.

## 1. Conversion et matériaux thermoélectriques

### 1.1 Description phénoménologique des effets thermoélectriques

L'effet thermoélectrique permet la transformation d'une énergie thermique en énergie électrique (et inversement). Ce phénomène physique est à l'origine de dispositifs suscitant un grand intérêt pour des applications industrielles (capteurs autonomes, montres Seiko), médicales (glacières pour transport d'organes, appareils biomédicaux), spatiales (générateur thermoélectrique à radioisotope) etc. Trois effets thermoélectriques ont ainsi été définis par la contribution de plusieurs scientifiques depuis le 19<sup>ème</sup> siècle (Figure 3).

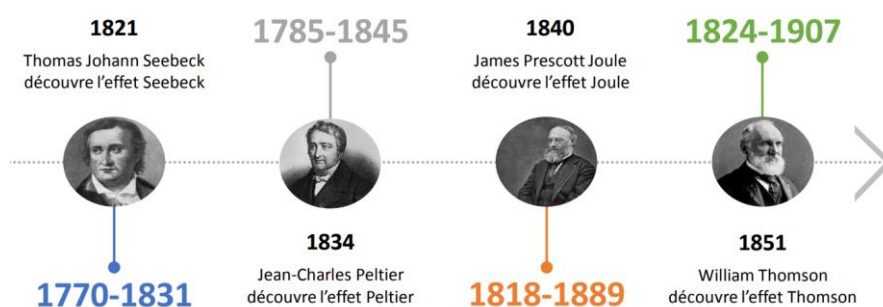


Figure 3 - Personnalités clés de la thermoélectricité [1]

C'est avec Thomas Johann Seebeck, en 1821, que le domaine prend naissance. Il réalisa une expérience avec une aiguille métallique entre deux conducteurs métalliques différents, liés entre eux, par des jonctions à des températures différentes, et nota une déviation de l'aiguille. Il lia alors ce phénomène au champs magnétique. En 1825, Oersted démontre que ceci est dû à l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température. Cet effet prend alors le nom d'effet Seebeck, ou pouvoir thermoélectrique. L'influence des propriétés est évaluée par le coefficient de Seebeck (pouvoir thermoélectrique) qui est défini donc par la formation d'une différence de potentiel

suite à la soumission du matériau à un gradient de température et s'écrit  $dU/dT$  s'exprime généralement en  $\mu V/K$ , avec  $dU$  représentant la différence de potentiel électrique générée par la différence de température,  $dT$ . Dans le cas de deux matériaux conducteurs A et B, connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle si les jonctions sont maintenues à différentes températures, une diffusion des porteurs de charges de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide entraînera l'apparition d'une différence de potentiel. En 1834, Jean Charles Peltier découvre que la soumission d'un gradient de potentiel électrique à un couple de matériaux (A et B) en contact à une température homogène implique un flux de chaleur au niveau de la jonction. Le déplacement des porteurs de charge d'une extrémité à l'autre provoque le flux de chaleur (refroidissement d'un côté et réchauffement de l'autre). Cet effet est en quelque sorte l'inverse de l'effet Seebeck où l'on crée une différence de potentiel grâce à une hétérogénéité des températures aux extrémités du couple. Il nomma alors cet effet : l'effet Peltier. Dans ces conditions, le flux de chaleur induit peut se noter comme dans l'équation suivante, avec  $I$  le courant et  $\pi$  le coefficient de Peltier.

$$q = \pi I$$

En 1851, William Thomson met en évidence un transfert de chaleur entre le matériau et l'environnement auquel il est soumis lorsqu'il est parcouru par un courant électrique en présence d'un gradient de température (pas d'homogénéité). Le flux de chaleur échangée «  $\Phi$  » (W) est alors noté selon l'équation suivante, avec  $I$  le courant (A),  $\tau$  le coefficient de Thomson (V/K) et  $\nabla T$  le gradient de température.

$$\Phi = -\tau I \nabla T$$

Pour résumer, la Figure 4 regroupe l'ensemble des effets thermoélectriques définis précédemment.

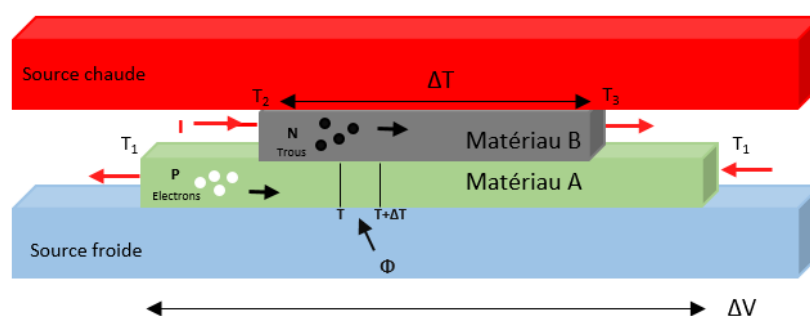


Figure 4 - Bilan thermoélectrique de l'ensemble des effets Peltier, Seebeck et Thomson. « T » représentent les différentes températures imposées au système.

Pour un réfrigérateur, la performance est évaluée par le coefficient de performance COP, qui est le rapport entre la puissance thermique  $Q_f$ , sur la puissance électrique P fournie par la source de courant [2-3].

$$\text{COP}_{\text{max}} = \frac{Q_f}{P} = \left( \frac{T_h}{T_h - T_c} \right) \frac{\left( \sqrt{1 + Z_{pn} T_m} - \frac{T_h}{T_c} \right)}{1 + \sqrt{1 + Z_{pn} T_m}}$$

Pour un générateur thermoélectrique, on parle d'efficacité maximale, notée  $\eta_{\text{max}}$  correspondant au rapport entre la puissance électrique  $P_u$  et le flux thermique traversant le matériau  $Q_c$ .

$$\eta_{\text{max}} = \frac{P_u}{Q_c} = \left( \frac{T_h - T_c}{T_h} \right) \frac{\left( \sqrt{1 + Z_{pn} T_m} \right) - 1}{\left( \sqrt{1 + Z_{pn} T_m} \right) + \frac{T_c}{T_h}}$$

Ces deux paramètres dépendent des températures d'utilisation (chaudes et froides) et également du facteur de mérite adimensionnel  $Z_{pn} T_m$  (d'un couple pn) avec  $T_m = \frac{T_c + T_h}{2}$ , fonction des paramètres intrinsèques aux matériaux. Plus de détails sur ces paramètres seront fournis dans la suite du manuscrit. On peut constater que le rendement s'améliore lorsque la température de la source chaude augmente. Dans le domaine spatial par exemple, où les températures peuvent être extrêmes, la récupération d'énergie par thermoélectricité a tout son sens [4]. A l'inverse, la récupération d'énergie par thermoélectricité pour l'alimentation de microsystèmes autonomes à température ambiante sera plus compliquée (Figure 5) et donc le facteur de mérite, ZT, nécessaire sera plus faible. La Figure 5 illustre l'évolution du rendement en fonction de la température chaude du système.

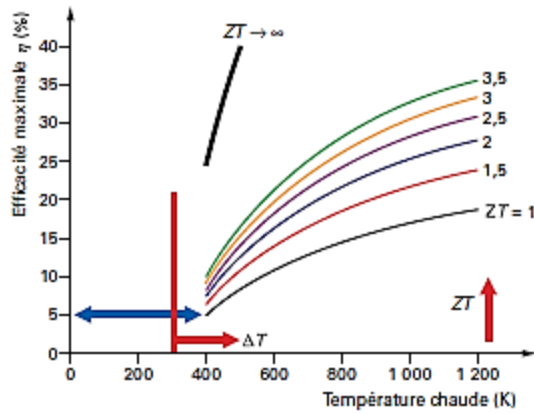


Figure 5 - Rendement atteint en génération d'électricité par rapport à la température [5]

Dans le domaine de l'internet des objets (Internet of Things en anglais, ou IoT), les capteurs modernes sans fils doivent consommer peu d'énergie et donc nécessitent des faibles puissances électriques. Leur fonctionnement exige une puissance de l'ordre de 100  $\mu$ W à 10 mW maximum [6]. Pour de telles puissances, on peut considérer l'utilisation d'un matériau thermoélectrique pour de la récupération d'énergie, même avec un facteur de conversion thermique vers électrique faible.

### 1.2 Propriétés intrinsèques de la figure de mérite en thermoélectricité

L'un des enjeux majeurs réside dans l'amélioration de l'efficacité de la conversion thermoélectrique. Pour mesurer et comparer le potentiel thermoélectrique d'un matériau, un facteur de mérite « ZT » a été établi. Il s'agit d'une grandeur sans dimension qui dépend directement de différents paramètres intrinsèques tels que le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et la conductivité thermique (k). La température T est donnée en Kelvin (K).

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T$$

Pour augmenter ce facteur de mérite, il faut donc d'une part augmenter la conductivité électronique du matériau et son coefficient Seebeck tout en limitant sa conductivité thermique. Pour rappel, la conductivité électrique «  $\sigma$  » correspond à la capacité d'un matériau à conduire le courant électrique. Elle s'exprime en  $S.m^{-1}$  et est définie selon

l'équation ci-dessous avec  $\mu$  la mobilité des porteurs de charge,  $n$  la concentration de porteurs et  $e$  la charge élémentaire.

$$\sigma = ne\mu$$

La conductivité, ou plutôt la résistivité électrique, peut se mesurer par une méthode à deux pointes [7] : on mesure la résistance d'une couche mince de matériau sur son substrat (de préférence isolant électrique) dont on connaît l'épaisseur. On applique un courant continu circulant entre les deux pointes dont la distance est connue et on mesure la différence de potentiel résultante entre ces deux mêmes pointes. En évaluant la section transversale perpendiculaire  $A$  au flux de courant (en  $\text{cm}^2$ ) selon les dimensions de l'échantillon testé, la résistivité électrique est extraite de l'équation ci-dessous où  $R$  est la résistance du matériau (en  $\Omega$ ) et  $L$  est la distance entre les deux pointes (en cm). L'unité de la grandeur obtenue est donc le  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

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

Pour s'affranchir des résistances de contact inhérentes entre la pointe et l'échantillon, il est possible de réaliser la mesure avec quatre pointes [7-8]. Dans ce cas, les pointes utilisées pour l'injection du courant continu sont différentes de celles utilisées pour la mesure de la différence de potentiel comme l'illustre le schéma de la Figure 6. La géométrie la plus courante est la disposition des sondes en ligne avec un espacement égal des sondes  $s$ . La mesure de la différence de potentiel est donc effectuée directement là où les lignes de champs de courant se propagent.

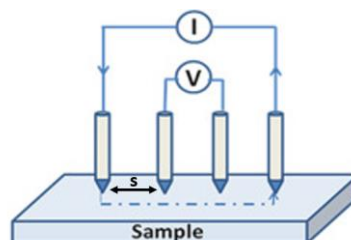


Figure 6 - Mesures électriques par la méthode des quatre pointes.

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur suite au gradient thermique provoqué. Elle s'exprime en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Ce transfert est rendu possible par



la contribution de la conductivité thermique électronique  $k_e$  et la conductivité thermique de réseau  $k_r$  :

$$k = k_e + k_r$$

La conductivité thermique électronique provient des déplacements des charges, quand celle du réseau est due aux vibrations des phonons. La conductivité thermique est l'une des principales propriétés thermiques qui est relié au flux thermique par la relation selon la loi de Fourier :

$$\vec{\varphi} = -k \overrightarrow{\text{grad}T}$$

Pour des flux se transmettant selon une direction, l'équation devient :

$$\varphi = -k \frac{dT}{dx}$$

Avec  $\phi$  le flux de chaleur en  $\text{W.m}^{-2}$ ,  $T$  la température en  $\text{K}$  et  $x$  la direction de propagation de la chaleur. L'effusivité thermique, notée  $e$ , traduit la capacité d'un matériau à absorber de la chaleur. Elle résulte de la contribution de la conduction thermique  $k$  ou  $\lambda$  et le stockage de l'énergie  $C_p$ . Elle s'exprime en  $\text{J.m}^2.\text{s}^{-1/2}.\text{K}^{-1}$ .

$$e = \sqrt{\lambda(\rho C_p)}$$

Si la conductivité thermique est importante, l'apport de chaleur vers le matériau sera également important. Ce paramètre intervient notamment lorsque deux matériaux ayant des températures différentes sont mis en contact. La diffusivité thermique, notée  $D$ , correspond au coefficient de diffusion intervenant dans l'équation de la chaleur et s'exprime en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ . Elle décrit la rapidité avec laquelle la chaleur diffuse dans le matériau, avec  $\rho C_p$  la capacité thermique du matériau.

$$D = \frac{\lambda}{\rho C_p}$$

Enfin, le coefficient Seebeck «  $S$  » correspond au rapport de la différence de potentiel créée suite à l'application d'un gradient thermique dans un matériau. Il s'exprime généralement en  $\mu\text{V/K}$  et représente le pouvoir thermoélectrique. Il se note comme suivant avec  $\Delta U$ , la différence de potentiel et  $\Delta T$ , la différence de température.

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Selon la nature des porteurs de charge, « S » peut être négatif (électrons) ou positif (trous). Le modèle de Boltzmann permet de mettre en évidence les paramètres à cibler pour maximiser un coefficient Seebeck dans le cas des matériaux semi-conducteurs dégénérés avec  $k_B$  représentant la constante de Boltzmann,  $e$  la charge élémentaire,  $h$  la constante de Planck,  $T$  la température,  $m^*$  la masse effective de la charge et  $n$  la concentration de porteurs.

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

Cette dernière relation montre la dépendance du coefficient  $S$  avec les propriétés intrinsèques du matériau dont la concentration des porteurs des charges.

Lorsque l'on parle de jonction thermoélectrique, un matériau de type N et en contact avec un matériau de type P. C'est la jonction entre ces deux matériaux thermoélectriques qui engendre un flux de charges et donc un courant. Ziouche [9] a montré qu'au niveau de cette jonction, le coefficient Seebeck peut être écrit sous la forme :

$$S_{tot} = \frac{S_N \sigma_N e_N + S_P \sigma_P e_P}{\sigma_N e_N + \sigma_P e_P}$$

Plusieurs stratégies ont été mises en place afin d'améliorer le facteur de mérite  $ZT$  en modifiant les propriétés des matériaux, dont quelques-unes sont énumérées en Figure 7.

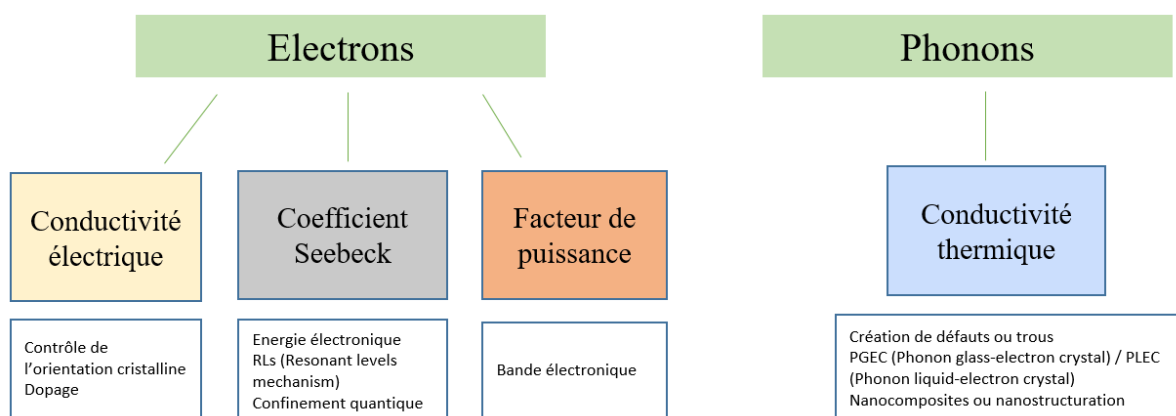


Figure 7 - Stratégies d'optimisation du facteur de mérite

La réduction de la conductivité thermique du réseau est un premier levier. Cela peut passer par la création de défauts ou d'une structuration du matériau. Ce paramètre ne dépend pas

directement de la concentration en porteurs de charge; à l'inverse de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck qui sont donc liés.

Minnich *et al.* [10] a démontré le lien entre nanostructuration et performances thermoélectriques des matériaux notamment en jouant sur la conductivité thermique. Des études ont été menées par la suite pour évaluer le facteur de mérite ZT en fonction des tailles des matériaux nanostructurés obtenus (Figure 8).

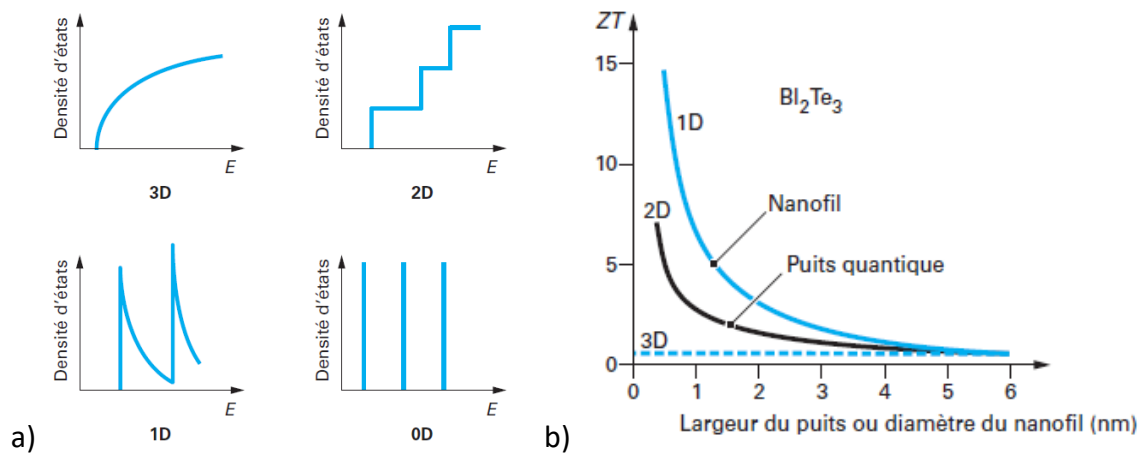


Figure 8 – a) Densité électronique d'état en fonction de la dimension du système : état massif (3D), super-réseau (2D), fil quantique (1D) et plots quantiques (0D) ; b) Évolution du facteur de mérite ZT selon la dimensionnalité du matériau [5]

L'étude des densités d'états peut également s'effectuer par méthode spectroscopique. En effet, d'après la formule de Mott, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique sont liés [11] par la formule suivante, où S est le coefficient Seebeck,  $k_B$  la constante de Boltzmann, q la charge élémentaire,  $\sigma$  la conductivité électrique, T la température ambiante E l'énergie de liaison et  $E_F$  l'énergie au niveau de Fermi :

$$S(E, T) = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2 T}{q} \cdot \left( \frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E} \right)_{E = E_F}$$

Il est à noter que cette expression est liée à la densité de porteurs de charge (DoS ou Density of State en anglais) [11]. En particulier, le terme  $\left( \frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E} \right)_{E = E_F}$  est lié à la forme de celle-ci et décrit sa tangente au niveau de Fermi. La spectroscopie de photoélectrons ultraviolets (UPS ou Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy en anglais) est une technique d'analyse de surface capable de sonder les états occupés de la bande de valence d'un film mince. Sous irradiation

par des photons UV produits par une lampe à décharge à plasma d'hélium, des photoélectrons sont éjectés dans toutes les directions. Une partie de ces photoélectrons sont collectés et indexés en fonction de leur énergie cinétique. Seuls ces photoélectrons atteignent le détecteur. En mesurant l'intensité en termes de coups pendant une certaine période avec le détecteur, il est possible d'obtenir un spectre de coups en fonction de l'énergie cinétique. Cette valeur permettra de remonter à l'énergie de liaison ( $E_B$ ) des photoélectrons émis à partir de l'équation suivante où  $h\nu$  est la source d'énergie :

$$E_C = h\nu - E_B$$

Perrot [12] a étudié les propriétés électroniques des films de PEDOT:Tos pouvant également être sondés par UPS. La formule de Mott montre que la pente de la DoS au niveau de Fermi est proportionnelle au coefficient Seebeck. Les travaux suggèrent donc de comparer deux spectres UPS (Figure 9) du même matériau obtenu soit par polymérisation in-situ soit par polymérisation en phase vapeur pour choisir celui dont le coefficient de Seebeck sera le plus élevé. Cette méthode peut être complémentaire des méthodes conventionnelles permettant de déterminer le  $S$  via des dispositifs qui comprennent les dispositifs à gradient de température [13] ou les lasers [14-15].

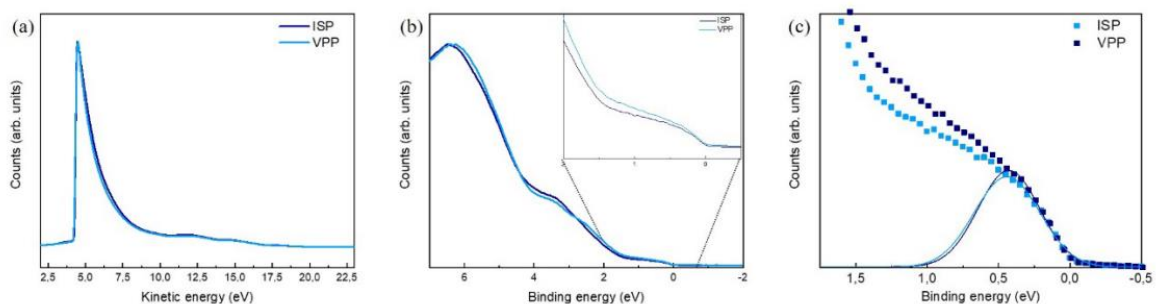


Figure 9 - Étude des spectres UPS de films obtenus par polymérisation in situ (IPP) et en phase vapeur (VPP) (a) Détermination de la fonction de travail (b) Bande de valence du matériau montrant le comportement semi-métallique (c) Ajustements gaussiens [12]

## 2. Matériaux de la thermoélectricité

Les matériaux thermoélectriques émergents regroupent différents matériaux dopés N et P. La Figure 10 illustre le facteur de mérite attendu pour plusieurs de ces matériaux. Dans la plupart

des cas, pour les faibles températures (300-450K), la valeur de facteur de mérite ZT est d'environ 0,1 (seuil délimité en rouge). L'un des plus connus est le tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

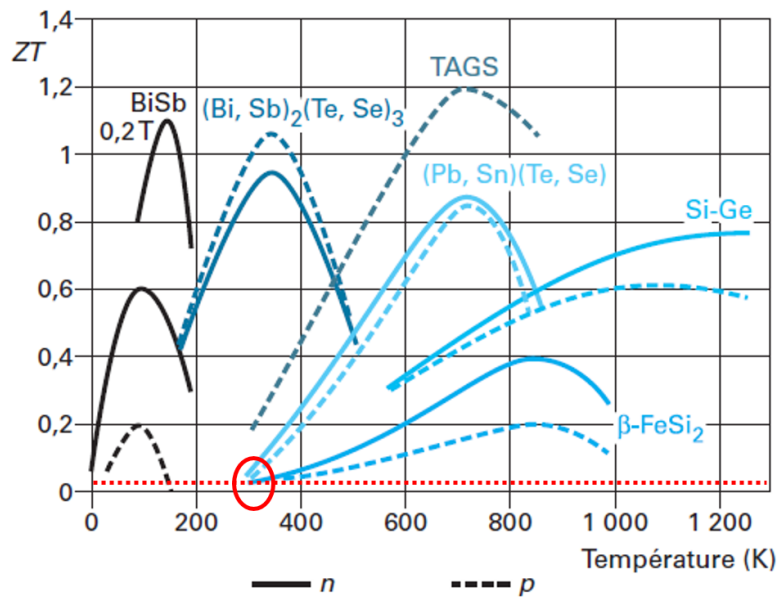


Figure 10 - Exemples de matériaux thermoélectriques : représentation de ZT en fonction de la température d'utilisation [5]

Le Tableau 1 ci-dessous dresse une liste non exhaustive pour souligner les différentes familles de matériaux sollicitées dans des applications thermoélectriques. Certaines filières ont permis des avancées significatives dans les recherches en thermoélectricité comme le PbTe. Cependant, des contraintes comme la toxicité ou la non-disponibilité massive des éléments chimiques ont poussé à s'intéresser à l'étude d'autres matériaux.

Tableau 1 - Matériaux thermoélectriques émergents et leurs propriétés

Matériaux	Intérêts pour la thermoélectricité	Réf.
<b>Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b> (Matériau semi-conducteur massif)	ZT = 1 à 500K Toxique/ Élément non-disponible (difficultés lors de la synthèse)	[16-18]
<b>PbTe</b> (Matériau semi-conducteur massif)	Structure simple → dopage facile ZT = 1.5 à 500K Toxique/Élément non disponible	(19-22)
<b>Skuterrudites</b>	Atome « M » (Co, Rh, Ir) + atome « X » (Pb, As, Sb) « Vide » permet l'insertion d'espèces favorisant la diminution de la conductivité thermique	[23]
<b>Clathrates</b>	Composés d'atomes lourds (terres rares, alcalino terreux) Solides périodiques avec des cages permettant d'avoir une diminution de la conductivité thermique	[23]
<b>Oxydes</b>	Stabilité chimique Coefficient Seebeck élevé	[23]
<b>Demi-Heusler</b> (Intermétalliques ternaires)	Stabilité thermique Coefficient Seebeck élevé à 700K ZT = 0.5 pour un alliage de Ti, Sb et Zr Conductivité thermique difficile à gérer	[23-25]
<b>Polymères</b> (Isolants)	Isolants Augmentation de la conduction électronique par conjugaison ZT (PEDOT-TOS) = 0.25 à température ambiante	[26]

La Figure 11 montre que les meilleurs pouvoirs thermoélectriques théoriques concernent les matériaux à faible densité de porteurs tels que les isolants mais ces derniers présentent peu d'intérêt dans le domaine de la thermoélectricité en raison de leur résistivité électrique élevée (soit une faible conduction électrique). Les faibles résistivités correspondent aux matériaux à forte concentration de porteurs : les métaux. Cependant, ils ont un coefficient de Seebeck faible et une conductivité thermique élevée, c'est pourquoi il est difficile de les utiliser pour des applications thermoélectriques. Le meilleur choix est donc d'opter pour un matériau semi-conducteur dont le dopage permettra une variation des propriétés intrinsèques et donc améliorer la Figure de mérite ZT [27-29]. Les matériaux semi-conducteurs dopés dont la densité des porteurs est de l'ordre de  $10^{18}$  à  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> sont les mieux placés pour relever ce défi.

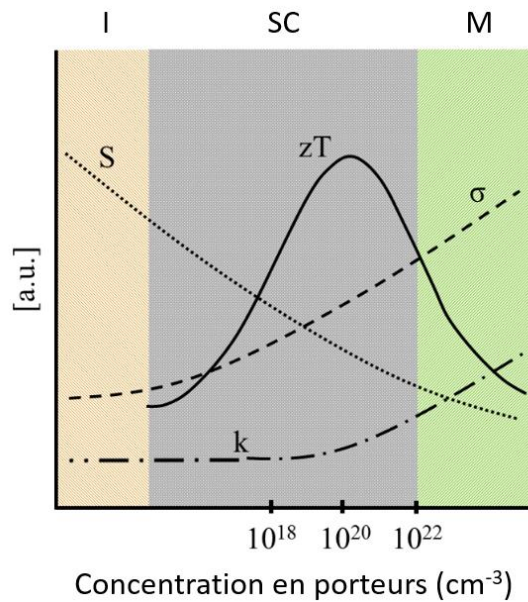


Figure 11 - Variation des paramètres thermoélectriques des différentes catégories de matériaux : I isolant, SC semi-conducteur et M métal [30]

## 2.1 Choix judicieux du silicium mésoporeux

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement car il possède de très bonnes propriétés électroniques et est très abondant. Le germanium a montré et montre également un grand intérêt dans le domaine de la microélectronique malgré son coût comparé au silicium. Dans le cas d'un dopage de type p de  $10^{-19}$  cm<sup>-3</sup>, le silicium peut présenter un bon coefficient de Seebeck autour de 600  $\mu$ V/K. Cependant, sa conductivité thermique étant élevée (de l'ordre de 149 W/m.K), le facteur de mérite reste très faible, de l'ordre de 0,003 [31]. Si l'on souhaite améliorer la conductivité électrique (en améliorant le dopage par exemple), le coefficient Seebeck diminuera fortement comme vu dans la formule de Mott ( $\sigma$  inversement proportionnel à S). Une réduction de la conductivité thermique peut alors être envisagée par nanostructuration, au moyen de plusieurs procédés : la porosification du silicium effectuée par gravure électrochimique.

Le silicium et le germanium poreux ont été découverts en 1956 par Arthur Uhlir et Ingeborg Uhlir au Bell Labs aux États-Unis par l'intermédiaire de polissage des surfaces de silicium et de germanium [32]. En 1990, une photoluminescence intense de Si poreux nanostructuré à température ambiante a été découverte [32]. À partir de celle-ci, les matériaux poreux ont

suscité l'intérêt des chercheurs notamment dans une large gamme d'applications comme la nanoélectronique ainsi que le domaine de conversion d'énergie. Uhlir a montré en 1956 [32] que le silicium poreux (obtenu par gravure électrochimique) possède une grande surface spécifique pour une porosité de 55%. Cette propriété permet au silicium poreux d'être efficace dans des domaines comme l'électronique ou la récupération d'énergie. Des études ont été réalisées très récemment avec l'intégration de nanographène dans le germanium poreux [33] ce qui a permis de constater des potentielles applications de ces matériaux composites en électronique.

La Figure 12 montre des images prises au microscope électronique à balayage (MEB) pour illustrer la morphologie du silicium et du germanium mésoporeux.

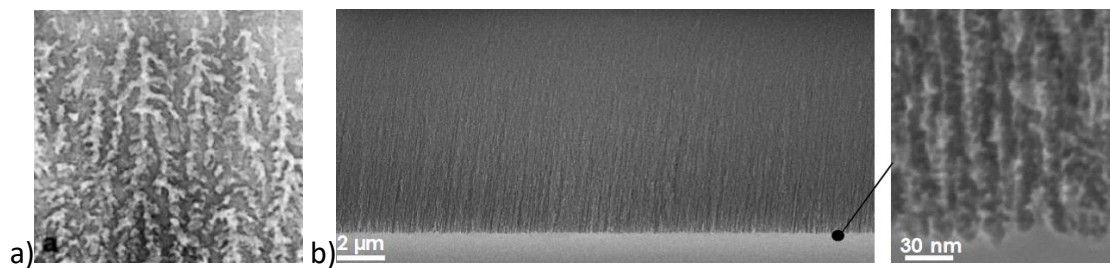


Figure 12 – a) Image MEB du silicium poreux de porosité 31% [34] et b) image MEB du germanium mésoporeux (10 μm) [35]

Le silicium poreux (Figure 10-a) est généralement obtenu par gravure électrochimique [34, 36]. Elle consiste en une polarisation électrique de sa surface en immersion dans une solution d'électrolyte à base de fluorure. L'électrolyte est généralement l'acide fluorhydrique (HF). Le degré d'anodisation défini par la porosité et la vitesse de formation de la couche poreuse dépend de plusieurs paramètres dont la résistivité du silicium, la densité et le temps de courant appliqués, ainsi que la concentration en HF [36]. Le schéma de principe du procédé de gravure est présenté dans la Figure 13.



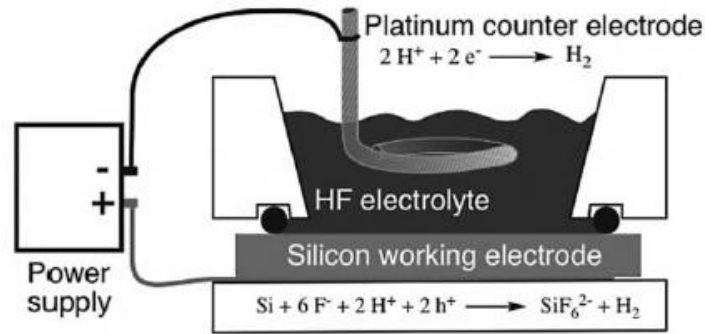


Figure 13 - Schéma d'une cellule d'anodisation pour la porosification de la surface du silicium [37]

La porosification électrochimique est un procédé en plusieurs étapes, dont Lehmann [37] a proposé le mécanisme réactionnel de la Figure 14. Les différents mécanismes de gravure du silicium se trouvant en contact avec une solution électrolytique à base d'acide fluorhydrique et d'éthanol, sous un champ électrique est ici décrit.

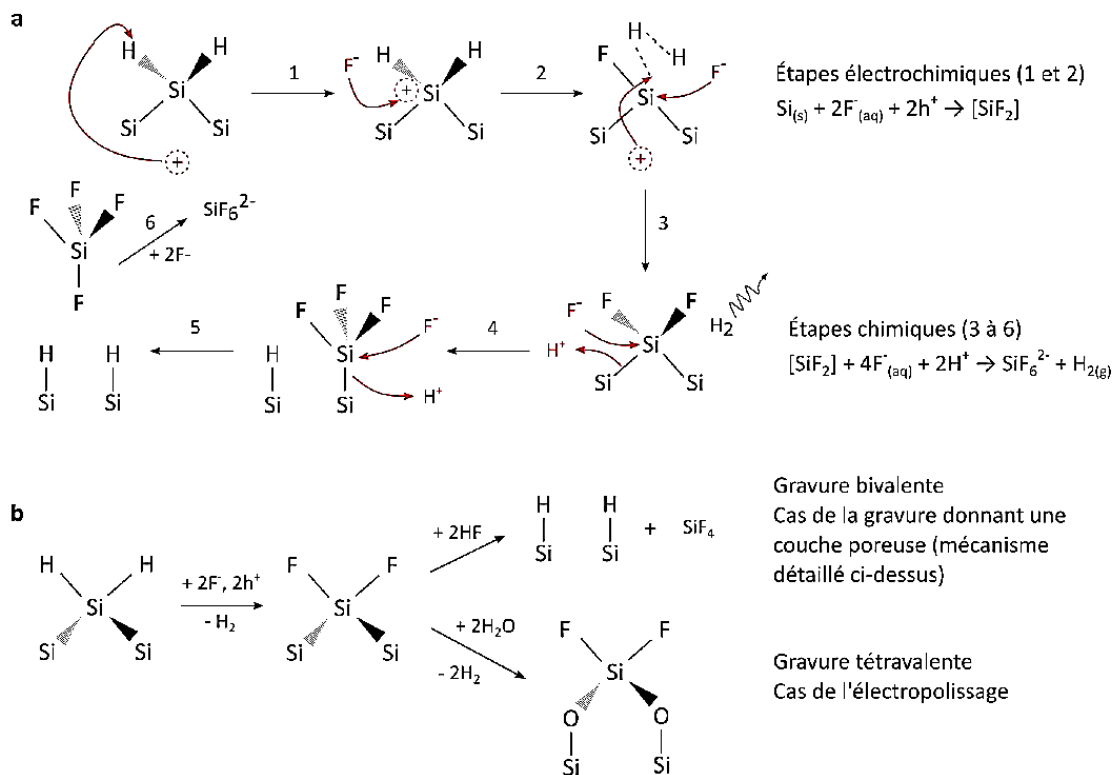


Figure 14 - Mécanisme de dissolution du silicium lors de la gravure électrochimique [37] – Illustration tirée de la thèse de Stéphanie Sauze [38] : a) Gravure bivalente en présence d'une solution électrolytique composé de HF concentré et b) Gravure bivalente et tétravalente impliquant l'électropolissage du matériau [37-39]

Ce champ assure la migration des trous de valence vers la surface. Les ions fluorure attaquent la molécule (attaque nucléophile) qui brise les liaisons Si-Si ; la formation de liaisons Si-F étant favorisée car ces liaisons sont très polarisées. D'autres attaques par des ions fluorure sont effectuées dû à la forte polarisation des ions F<sup>-</sup>. Ces nombreuses attaques conduisent au détachement de SiF<sub>4</sub>, mais des liaisons Si-O, Si-H et Si-F sont en réelle compétition lors de cette gravure. L'hydrogénation de la surface s'effectue par dissolution de l'oxyde au contact du silicium avec la solution contenant l'acide fluorhydrique. La liaison Si-F est la plus polarisée et la liaison Si-H, la plus stable. Cette dissolution impliquant la formation de la couche poreuse est bivalente. Cette attaque électrochimique dépend également de l'orientation du substrat de silicium. La Figure 12 résume les principales étapes ayant lieu lors de la gravure électrochimique du substrat de silicium d'orientation (100) :

- Le plan (111) est celui ayant la plus grande stabilité chimique. Les aspérités des pores dans le silicium (100) sont expliquées par cette différence.
- L'accumulation des charges au fond des pores augmente la concentration du champ électrique à ce niveau. Ceci limite le transport et favorise la gravure en profondeur.
- L'appauvrissement en ions fluorure F<sup>-</sup> implique la croissance d'oxyde. Cela implique un élargissement des pores et conduit à l'électropolissage. Ce phénomène est illustré dans les Figures 15 et 16. Il supprime totalement l'effet de nanostructuration une fois atteinte. Le temps de repos (courant pulsé et non continu) permet d'éviter ce processus et favorise la régénération locale d'ions fluorure.

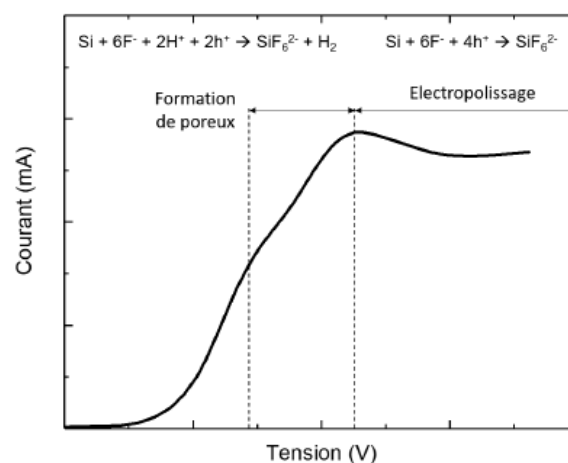


Figure 15 - Zone de formation du poreux et l'électropolissage

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a classifié les structures poreuses en fonction des différentes tailles de pores obtenues lors de la gravure électrochimique du silicium. Il distingue trois grandes familles qui sont détaillées dans le Tableau 2 [39] :

*Tableau 2 - Classification des structures poreuses selon IUPAC*

Morphologie	Diamètre des pores ( $D_p$ )
<b>Microporeux</b>	$D_p < 2 \text{ nm}$
<b>Mésoporeux</b>	$2 < D_p < 50 \text{ nm}$
<b>Macroporeux</b>	$D_p > 50 \text{ nm}$

Les principaux paramètres influençant les caractéristiques de la couche poreuse telles que la porosité, la morphologie et l'épaisseur de la couche sont :

- Le type de substrat, spécifiquement le dopage (p ou n), sa résistivité et son orientation cristalline
- L'illumination impliquant la migration des charges (n'écasaire pour les substrats type n)
- La densité de courant appliqué modifiant la porosité de surface et en profondeur de la structure poreuse
- Le temps de gravure impliquant l'obtention d'une couche plus ou moins épaisse
- La composition de l'électrolyte spécialement la concentration en HF, la présence d'additif, le ratio des différents composants de l'électrolyte.

Il est également rapporté dans la littérature qu'avec la profondeur de gravure, une augmentation de la porosité apparaît. Cette observation est liée à un changement de la structure des pores. Au début de la gravure, les pores sont étroits avec une pointe fine alors que les pores s'élargissent avec la profondeur de gravure [40-41]. Un schéma illustre ce phénomène dans la Figure 16. Cela est principalement lié à la concentration en acide fluorhydrique composant la préparation de la solution électrolytique qui sera utilisée durant la gravure électrochimique du silicium.

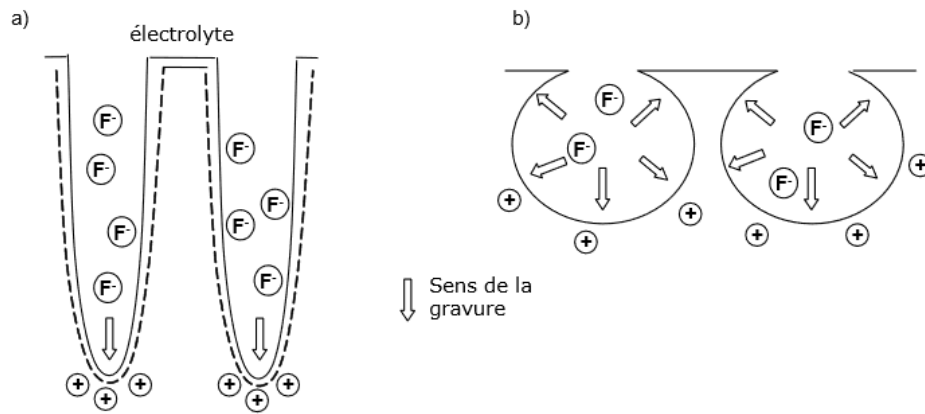


Figure 16 – Morphologie de la couche poreuse pour une densité de courant constante : a) concentration en HF forte (gravure anisotrope au fond des pores) et b) concentration en HF faible (gravure isotrope des pores) [40-41]

Dans le cas où la concentration en HF est forte, les pores sont fins. Avec des concentrations plus faibles en HF, les pores sont plus larges mais moins profonds ; de forme ronde. La gravure électrochimique du silicium est donc un procédé assez simple à mettre en œuvre avec un bon contrôle des morphologies, porosités et épaisseurs de la couche poreuse.

Les structures poreuses apportent beaucoup d'avantages en termes de propriétés électriques et thermiques. En effet, comme on l'a précisé précédemment, la porosification permet essentiellement de réduire la conductivité thermique du silicium [42]. Cependant elle cause également la diminution de la conductivité électrique, avec l'augmentation du taux de porosité. La Figure 17 illustre ces effets à la fois sur les propriétés thermiques (Figure 17-a) et électriques (17-b).

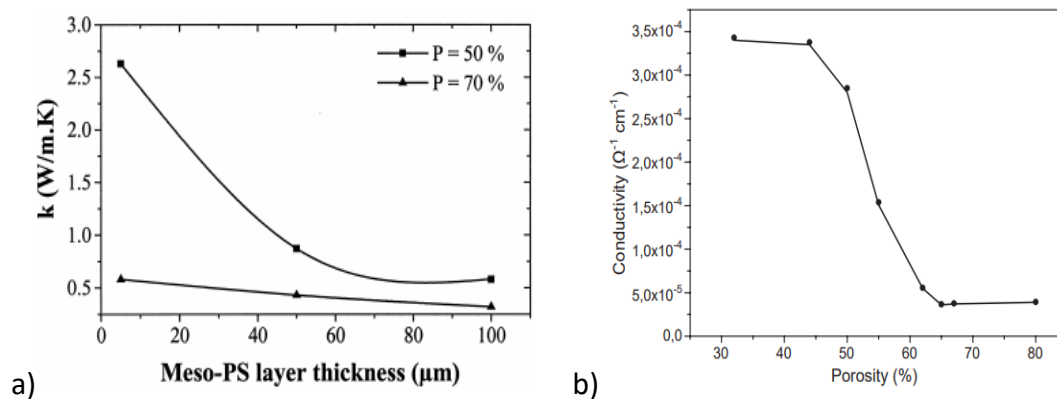


Figure 17 - Évolution de la a) conductivité thermique et b) électrique en fonction respectivement de l'épaisseur de la couche mésoporeuse et du taux de porosité [42-43]

Pour obtenir de bonnes propriétés thermoélectriques, il faut envisager une solution pour réduire la résistivité électrique (augmenter la conductivité électrique) de ces couches poreuses tout en gardant une conductivité thermique faible.

La Figure 18 résume toutes les valeurs de conductivité thermique que l'on peut obtenir par différentes techniques de mesures des propriétés thermiques pour du silicium mésoporeux en fonction de la porosité. La variation des tailles des pores montre une diminution de la conductivité thermique pour le silicium mésoporeux, de 2 à 3 ordres de grandeurs plus faible que le silicium cristallin dont la conductivité est d'environ 150 W/m.K [44]. La technique la plus commune pour déterminer les propriétés thermiques du silicium mésoporeux est la technique dite  $3\omega$  [45].

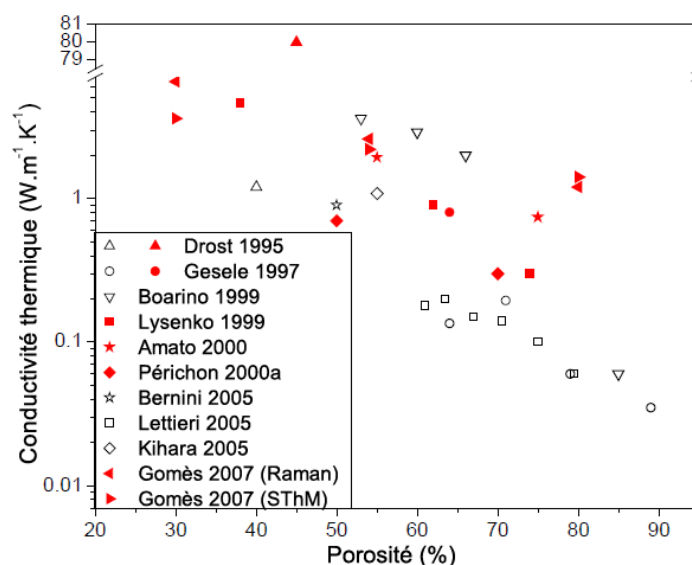


Figure 18 - Valeurs de la conductivité thermique du silicium poreux obtenu par gravure électrochimique en fonction de la porosité. Les mesures sont effectuées par différentes techniques. Le graphique est tiré de la thèse de Pascal Newby [46]. Les différentes valeurs de conductivité thermique sont tirées des références [47-56]

Le lien de cette diminution avec la porosité est assez triviale. En effet, un matériau poreux est composé de matière et d'air. La porosification implique le remplacement de matière par de l'air, qui a une conductivité thermique très faible, voir négligeable. Cette présence implique une diminution de la conductivité thermique du matériau d'un facteur  $1-P$ , où  $P$  représente la porosité. Cependant, pour un taux de porosité de 90% par exemple, la conductivité thermique n'est pas 10 fois plus faible : on note bien que la seule explication ne peut pas être la présence

de pores au sein de la structure. Gesele *et al.* [57] et Lysenko *et al.* [58] ont mis en place un modèle qui permettrait de relier la variation de la conductivité thermique du silicium mésoporeux à d'autres paramètres intrinsèques :

$$k_{pSi} = (1 - P)^3 \times \frac{k_{Si}}{1 + \frac{4}{3} \frac{\Lambda_{Si}}{r_{Cr}}}$$

où P est la porosité,  $k_{Si}$  la conductivité thermique du silicium massif,  $\Lambda_{Si}$  le libre parcours moyen des phonons et  $r_{Cr}$  le rayon moyen des cristallites formant le silicium poreux. Le facteur  $1 - P$  est retrouvé dans cette équation ; la puissance au cube décrit la percolation dans le matériau [56]. La taille des cristallites est de l'ordre de 10 nm pour le silicium mésoporeux. Quant au libre parcours moyen dans le silicium massif, à température ambiante, il prend la valeur de 43 nm [58]. On note donc que la conductivité thermique est drastiquement plus faible que la conductivité thermique du silicium non nanostructuré grâce à la porosité et au rayon moyen des cristallites formant le matériau poreux.

Quant aux propriétés électriques, les matériaux poreux possèdent une conductivité électrique beaucoup plus faible que leur semblable non poreux [59]. Dans le cas de structures mésoporeuses, les raisons expliquant cette différence de conduction électrique sont le confinement quantique et la déplétion en charges des cristallites, affectant la mobilité et la conductivité [60]. De plus, chaque étape de la gravure peut affecter le gradient de porosité qui influencera les propriétés électriques du matériau dépendamment des caractéristiques du substrat utilisé. La morphologie visée, les méthodes de mesure, la présence du substrat, la présence de résidus dû à l'électrolyte utilisé sont également des facteurs impactant les propriétés électriques.

Comme décrit précédemment, cette grandeur peut se mesurer à l'aide de la méthode des quatre pointes. Cependant, ce n'est pas la méthode la plus adaptée pour déterminer les propriétés électriques des couches poreuses reposant sur leur substrat. Sauze *et al.* [38] utilise la méthode quatre pointes mais avec une configuration différente telle qu'illustrée en Figure 19. Dans cette configuration, communément dite « sandwich », les lignes de champs sont parallèles à l'épaisseur de la couche poreuse [53]. Pour réduire la résistance de contact entre la pointe et le matériau, surtout poreux, Sauze *et al.* métallise ces surfaces au préalable.

L'échantillon métallisé (avec de l'or ou de l'aluminium) est posé sur un support conducteur ; deux pointes sont placées sur la couche métallique et deux pointes sur le porte-échantillon.

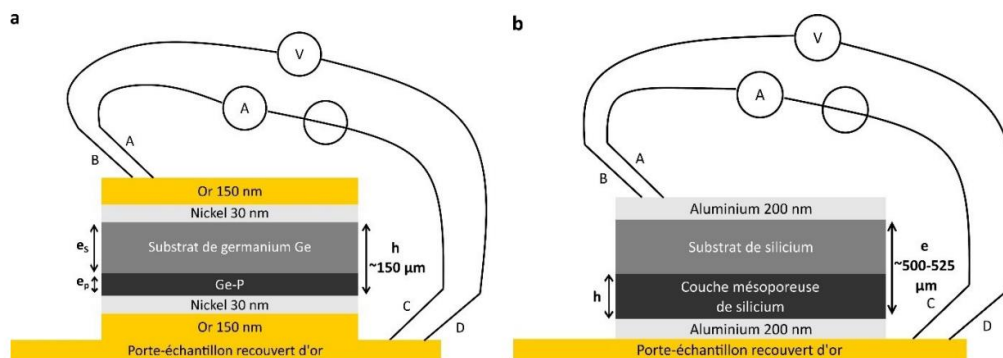


Figure 19 - Mesures électriques par la méthode quatre pointes pour a) Germanium poreux et b) Silicium poreux [38]

Si la porosification du silicium va bien dans le sens d'une réduction de la conductivité thermique – donc de l'amélioration du ZT, l'effet sur la conductivité électrique est malheureusement inverse puisque l'on désordonne le réseau cristallin. Il faut dès lors miser sur la formation d'un composite pour palier la baisse attendue de conductivité électrique.

## 2.2 Inclusion de nanographène pour la conduction électrique

Un matériau hybride ou composite est un assemblage constitué d'un premier matériau qui représente le cœur (la matrice) et d'un second matériau qui représente la charge ; laquelle peut prendre différentes formes : nanoparticules, nanotubes, nanofils, etc. La nature des interactions entre la matrice et le matériau de charge affecte les propriétés de transport. C'est dans cet optique que le graphène suscite ici un intérêt particulier. En effet, le graphène est une monocouche d'atomes de carbone tétravalents, présentant d'excellentes propriétés électroniques, thermiques et mécaniques [63-65]. Il a été le premier cristal en deux dimensions à être isolé et étudié [66-67]. Sa mobilité électronique peut atteindre une valeur  $\mu > 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}$  [68-70] et il peut montrer un coefficient de Seebeck de  $100 \mu\text{V}/\text{K}$  [71-72] à température ambiante.

Les formes allotropiques du graphène sont illustrées dans la Figure 20.

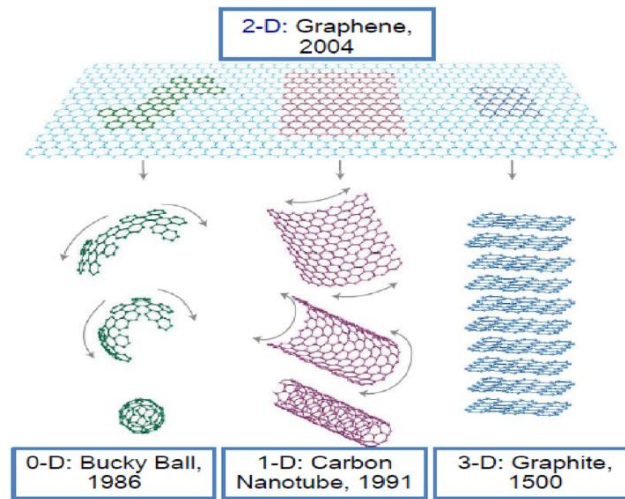


Figure 20 - Différentes formes allotropiques du graphène [73-74]

La Figure 21 synthétise les différentes voies d'obtention du graphène. On peut les regrouper selon deux voies principales : approche « Bottom-Up » (croissance sur substrat) et approche « Top-Down » (formation de poudre). Les plus connues et exploitées sont : l'exfoliation par clivage mécanique [63], l'exfoliation chimique [75-76], la synthèse chimique [77] ou bien la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur [78].

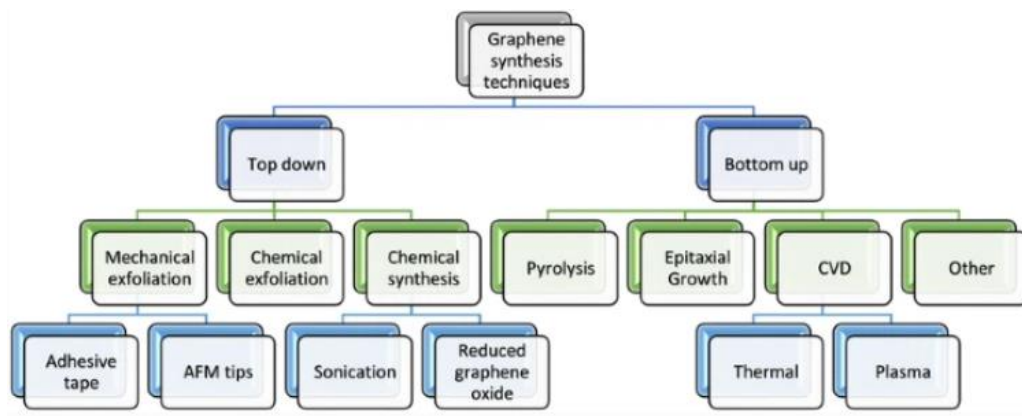


Figure 21 - Voies d'obtention de graphène [73]

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition) semble être l'une des meilleures techniques à envisager pour produire du graphène de haute qualité. Elle nécessite l'utilisation de précurseurs carbonés sur substrat métallique (notamment le cuivre et aussi du cobalt, nickel) [79]. L'avantage de cette méthode est son faible coût et sa reproductibilité. La surface spécifique du graphène synthétisé par cette méthode est de 2600



m<sup>2</sup>/g d'après la littérature, dépendant de la dimension du film métallique utilisé, de la température et de la pression qui sont des éléments clés pour sa croissance [80]. A température ambiante, le graphène présente une conductivité électrique de 10<sup>6</sup> S/cm et une grande mobilité des charges de 2x10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/V.s. Évidemment, selon la qualité du graphène synthétisé, ces propriétés seront impactées. Les contaminations présentes peuvent agir comme dopants et donc modifier ses bonnes propriétés notamment électriques et aussi la mobilité des charges et la conduction thermique. Les travaux de Thiyagarajan *et al.* [81] ont montré qu'un réseau nanométrique de graphène permettrait d'obtenir une conductivité électrique élevée de 5250 S.m<sup>-1</sup> et une conductivité thermique faible de 0.55 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 300 K (voir Figure 22).

Boucherif *et al.* [82] a décrit la possibilité de revêtir la surface du silicium mésoporeux par carbonisation thermique – relativement proche d'une croissance CVD. Une augmentation drastique de la conduction électrique en gardant une faible conduction thermique est donc envisageable. L'insertion de graphène à l'intérieur d'un solide (ici, dans les pores du silicium mésoporeux) peut impliquer de bonnes propriétés thermoélectriques car ces matériaux semi-conducteurs sont considérés comme des hôtes idéaux pour ce type d'applications notamment remarquée avec l'étude récente de Sauze *et al.* avec le germanium poreux [38].

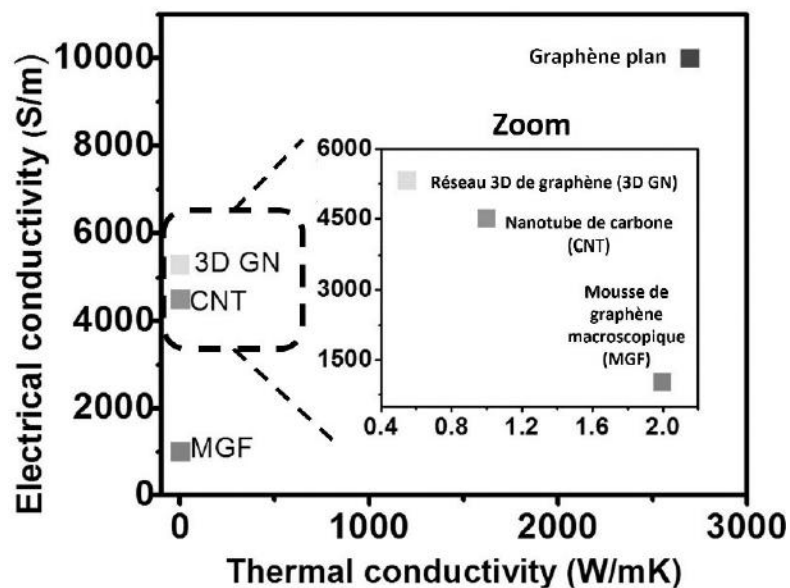


Figure 22 - Représentation de la conductivité électrique en fonction de la conductivité thermique pour le graphène dans différentes formes. Illustration tirée de la thèse de Stéphanie Sauze [38] et adaptée à partir de celle illustrée par Thiyagarajan *et al.* [81]

L'incorporation de graphène dans des structures poreuses a été réalisé par Sauze et al. [33] et Boucherif et al. [682] Le schéma suivant (Figure 23) décrit les étapes d'insertion de graphène dans le germanium poreux.

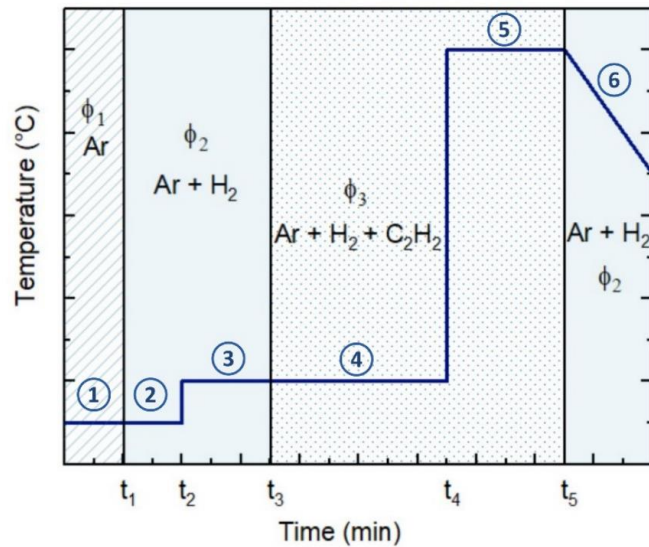


Figure 23 – Les différentes étapes de CVD pour incorporer du graphène dans les pores du silicium et germanium poreux [38]

Les étapes sont identiques pour le silicium poreux et le germanium poreux. Cependant, pour les dépôts sur silicium poreux, les températures utilisées par Sauze et al. sont comprises entre 600 et 750 °C, déterminées à partir des travaux de Share *et al.* [83] alors que pour la croissance sur germanium poreux, la température utilisée est de 500 °C.

Si cette ingénierie matériaux doit permettre d'améliorer la figure de mérite du silicium en thermoélectricité, il reste nécessaire d'avoir des outils capables d'évaluer ses propriétés élémentaires.

### 3. Métrologie

Différents appareils commerciaux, appelés ZT-mètres, sont disponibles pour caractériser plusieurs types de matériaux et de surfaces pour la mesure du coefficient de Seebeck  $S$ . On distingue parmi elles deux grandes familles : les méthodes lasers [84-85] et les dispositifs à gradient de température [86].

Il existe trois types de configurations pour mesurer le coefficient Seebeck comme illustré dans la Figure 24. Ces configurations diffèrent notamment par rapport au positionnement des sondes (ou thermocouples).

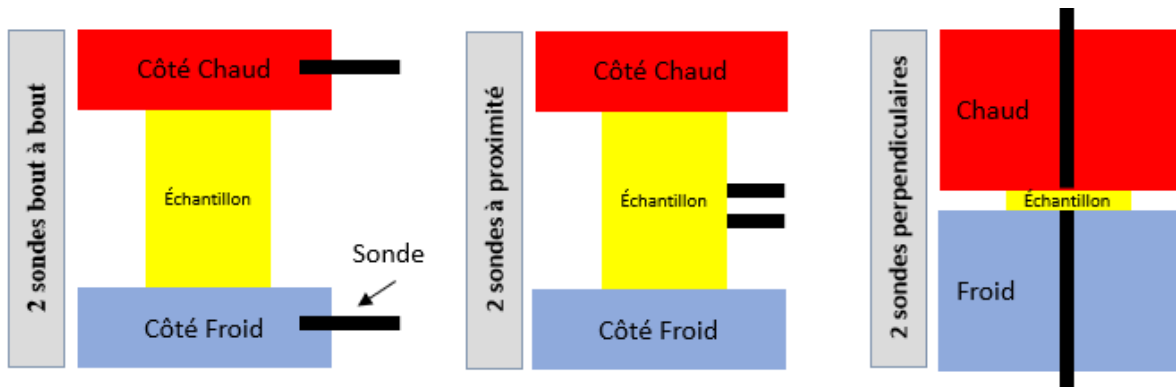


Figure 24 – Illustration des différentes configurations de mesures du coefficient Seebeck

La première configuration nommée « 2 sondes bout à bout » permettent de mesurer la tension et la température au même endroit par les thermocouples placés de part et d'autre (côté chaud et côté froid).

Pour la deuxième nommée « 2 sondes à proximité », les thermocouples sont en contact direct avec l'échantillon ce qui peut assurer une meilleure évaluation de la température permettant ainsi de diminuer les incertitudes de mesure.

Enfin la troisième qui représentent « 2 sondes perpendiculaires » permet de placer l'échantillon entre deux blocs soit en « sandwich ». Cette configuration permet d'avoir un gradient thermique perpendiculaire soit une meilleure précision des propriétés dans le cas des matériaux notamment anisotropes.

### 3.1 Banc de mesures adapté aux couches minces

Linseis [84] a développé un banc de mesure capable de déterminer simultanément les propriétés physiques des couches minces (allant de 5 nm à 25  $\mu\text{m}$ ), telles que le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et l'émissivité.



Figure 25 – a) Dispositif de mesures TE – Linseis, b) Vue d'intérieur et c) Prototype de puce pour mesures TE [84]

Pour la détermination du coefficient Seebeck, un thermomètre et un élément chauffant supplémentaires sont placés sur la puce à proximité de l'échantillon (Figure 25). Par le biais de ce dispositif, ils ont déterminé le coefficient Seebeck d'un film mince de  $\text{Bi}_{87}\text{Sb}_{13}$  de 84 nm qui est de  $S = -80 \mu\text{V/K}$  et d'un film mince de PEDOT: PSS de 15  $\mu\text{m}$  qui est de  $S = 15 \mu\text{V/K}$  à 300K. La méthode utilisée pour déterminer les propriétés est nommée « laser flash » (Figure 26). Le détecteur et le laser se trouvent sur les faces opposées des échantillons. L'une des exigences est que l'épaisseur de l'échantillon soit homogène et que la surface de l'échantillon soit uniformément fermée ; ce qui dans le cas de la détermination du Seebeck du matériau poreux (système ouvert en raison des pores) ne sera pas envisageable.

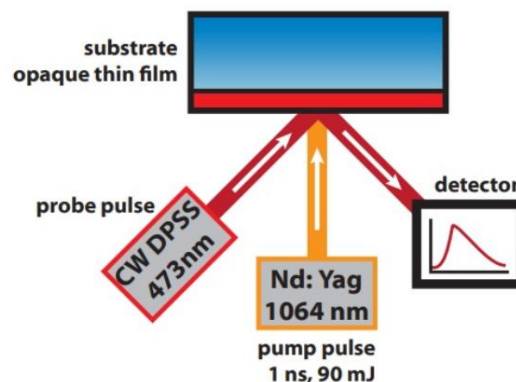


Figure 26 - Méthode Laser flash à grande vitesse [84]

Au GREMI, une première approche a été de concevoir un système de mesures simultanées du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique pour les matériaux thermoélectriques, y compris en couches minces [85]. La configuration du système est présentée dans la Figure 27.

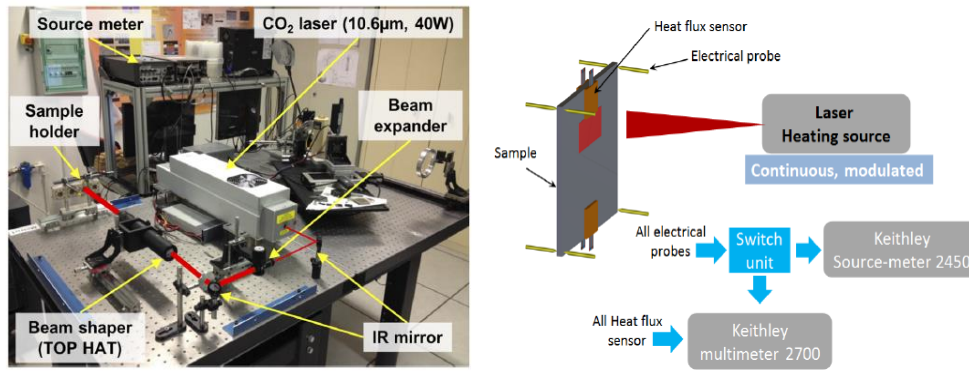


Figure 27 - Laser CO<sub>2</sub> pulsé et principe schématique de mesure [85]

Un faisceau laser CO<sub>2</sub> (source de chauffage) modulé (pouvant aller jusqu'à 1MHz) permet de sonder les propriétés citées à différentes profondeurs sous la surface du matériau. Un expanseur de faisceau agit sur le diamètre du faisceau laser (élargissement et homogénéisation de l'énergie). Une unité Source-Mesure (SMU ou Source Measure Unit en anglais) permet alors la mesure de la résistivité électrique, quand un multimètre Keithley 2700, équipé d'une carte à 20 canaux assure les mesures simultanées de la différence de potentiel et de la différence de température (pour le coefficient Seebeck). Les valeurs estimées ont montré une précision de 4µV/K pour le Seebeck de plusieurs matériaux tels que les membranes de silicium mésoporeux obtenues à partir de substrat dopé p (Figure 28), le TiO<sub>x</sub> et les films minces métalliques (cuivre et constantan). Cette configuration n'est cependant pas optimale pour la caractérisation des matériaux composites ou des membranes mésoporeuses autoportées (sans substrat) du fait de l'utilisation d'un laser CO<sub>2</sub>.

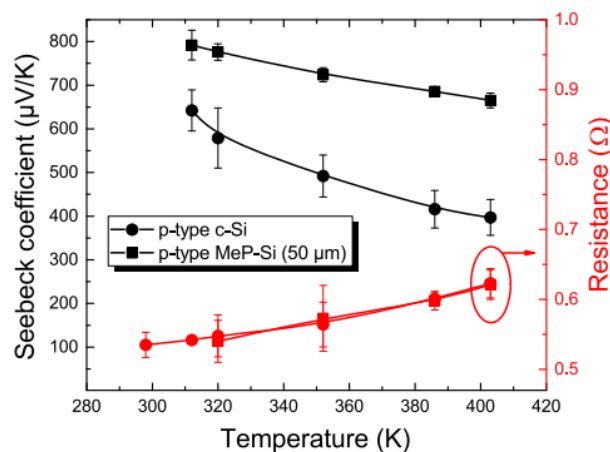


Figure 28 - Mesures du coefficient Seebeck [85]

### 3.2 Banc de mesure adapté aux matériaux poreux

Valalaki *et al.* [86] s'est basé sur un banc de mesure, dont la représentation schématique se trouve en Figure 29-a, pour déterminer le coefficient Seebeck de membranes poreuses de silicium (autosupportée, donc sans substrat).

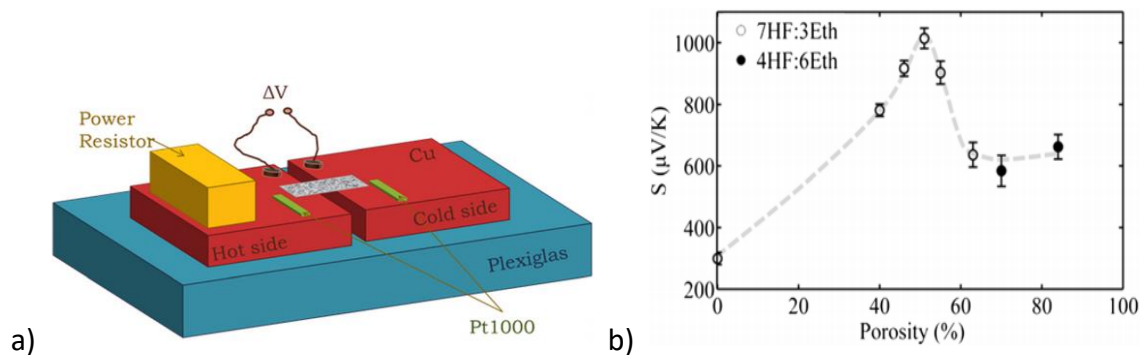


Figure 29 – a) Représentation schématique de la configuration utilisée pour les mesures du coefficient Seebeck et b) Coefficient Seebeck en fonction de la porosité [86]

Le banc est constitué de deux blocs de cuivre (l'un chaud, l'autre froid) montés sur du plexiglass. L'échantillon est placé en pont sur les deux blocs de cuivre. La mesure de tension (ou différence de potentiel) se fait grâce aux deux fils présents aux extrémités des blocs entre les contacts « chauds » et « froids ». La température côté chaud est assurée par une résistance de puissance. La sollicitation par un courant continu permettra alors de déterminer la différence de température  $\Delta T$ . Un détecteur résistif de température (ex. Pt1000) permet au système de mesurer avec plus de précisions les températures. Avec ce banc, Valalaki *et al.* [86] a mesuré le coefficient Seebeck d'échantillons de silicium mésoporeux de différentes porosités (Figure 29-b). Il montre un accroissement du coefficient Seebeck en fonction du taux de porosité de la couche poreuse formée et une baisse à partir de 50% de porosité [86]. En parallèle, Yamamoto *et al.* [87] avait noté une augmentation du coefficient Seebeck jusqu'à un taux de porosité correspondant à 69%.

### 3.3 Banc de mesure adapté à la mesure transversale

Kallaher *et al.* utilisent un dispositif dans une configuration dite « sandwich » pour des mesures à la fois de conductivité électrique/thermique et de coefficient Seebeck [88]. Les mesures sont possibles dans une plage de température allant de 25 à 400 °C. L'échantillon se retrouve entre deux cylindres de nitrure de bore (Figure 30). Le porte-échantillon est en cuivre poli ce qui permet de réduire les résistances thermiques et d'avoir un faible impact sur les mesures thermoélectriques car ces métaux présentent un coefficient Seebeck faible [88]. Les épaisseurs des échantillons testés peuvent aller jusqu'à 1 cm. La validation du dispositif a été faite sur du tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de type n [89-90]. L'échantillon a été mesuré entre 50 et 250 °C et a une épaisseur de 8,0 mm.

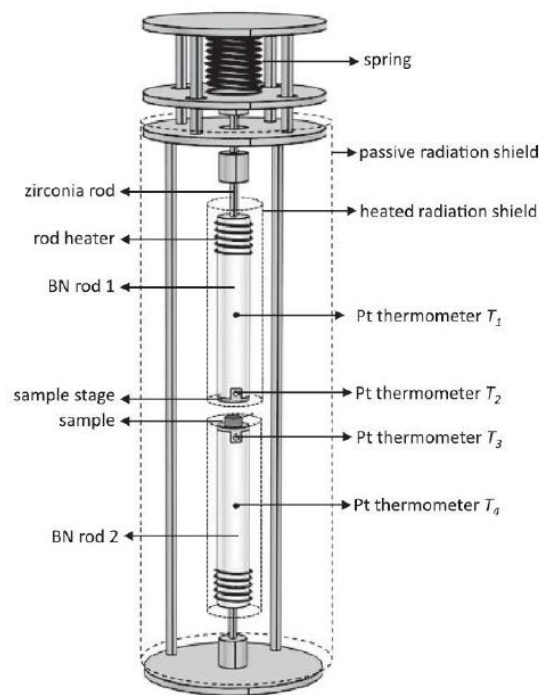


Figure 30 - Schéma d'un dispositif thermoélectrique en configuration sandwich [88]

Malgré la validation sur ce matériau, la conformité du dispositif reste à être déterminée pour des matériaux anisotropes et des couches minces, ainsi que sur des matériaux poreux.

L'ensemble de ces dispositifs est utilisé pour déterminer les propriétés thermoélectriques de matériaux souvent massifs et plutôt isotropes. Des dispositifs en configuration transversale existent mais ne sont pas commercialisés. La mesure et la métrologie des propriétés thermoélectriques des films minces – en particulier poreux – reste donc compliquée.

## 4. Conclusion du Chapitre 1

De nombreux matériaux thermoélectriques existent mais rares sont ceux abondants, non toxiques et peu coûteux. Ces dernières années, les recherches se sont focalisées sur des matériaux semi-conducteurs nanostructurés permettant de maximiser le pouvoir thermoélectrique des matériaux, notamment grâce à la diminution colossale de leur conductivité thermique.

L'abondance du silicium et la relative simplicité de synthèse du silicium mésoporeux offre à ce dernier des avantages pour une utilisation à plus grande échelle. Malgré la diminution de sa conduction électrique due à la nanostructuration, l'incorporation de graphène dans les pores, comme l'ont déjà démontré Boucherif *et al.* et Sauze *et al.*, semble être pertinente pour obtenir une bonne figure de mérite ZT.

Un tel composite silicium mésoporeux-graphène ne pourra malheureusement pas être caractérisé d'un point de vue thermoélectrique avec les techniques actuelles. Il est donc nécessaire de concevoir un dispositif pour déterminer le coefficient Seebeck d'un tel matériau en couche mince. La configuration « sandwich » (transversale) serait alors la plus adaptée pour ces matériaux présentant des pores colonnaires perpendiculaires en appliquant un flux de chaleur traversant le matériau dans sa profondeur. Cette mesure et son incertitude validée, nous pourrions envisager de déterminer d'autres propriétés simultanément au coefficient Seebeck.

Dans la suite du manuscrit, une étude du matériau composite silicium mésoporeux-graphène sera présentée avec les caractérisations matériaux adéquates. Les chapitres suivants détailleront les propriétés thermoélectriques mesurées ou extraites de caractérisations complémentaires dans le but d'évaluer la figure de mérite du composite.

## 5. Références bibliographiques du Chapitre 1

[1] Guazzagaloppa, J. Matériaux super-isolants thermiques à propriétés thermoélectriques intégrées, Doctorat en chimie et physico-chimie des matériaux, Université de Montpellier, Montpellier, France, **2020**, p. 239.



- [2] Zoui, M.A.; Bentouba, S.; Stocholm, J.G.; Bourouis, M. A Review on Thermoelectric Generators: Progress and Applications. *Energies* **2020**, *13*, 3606. <https://doi.org/10.3390/en13143606>.
- [3] E. Altenkirch *Physikalische Zeitschrift* **12**, p. 920, 1910.
- [4] R. R. Furlong et E. J. Wahlquist. US space missions using radioisotope power systems. *Nuclear News*, 1999, vol. 42, p. 26-35.
- [5] Godart, C. Matériaux à effets thermoélectriques », *Techniques de l'ingénieur*, **2009**, p. 24.
- [6] Champier, D. Générateurs thermoélectriques : de la conception aux applications, *Techniques de l'ingénieur*, **2018**, p. 31.
- [7] Singh, Yadunath. (2013). Electrical Resistivity Measurements: a Review. *International Journal of Modern Physics Conference Series*. 22. 745-756. 10.1142/S2010194513010970.
- [8] Montgomery, H. C. Method for Measuring Electrical Resistivity of Anisotropic Materials. *Journal of Applied Physics*, 42, **2003**, DO 10.1063/1.1660656
- [9] Ziouche, K. Contribution au développement de dispositifs thermoélectriques planaires en technologie silicium compatible CMOS », *Université de Lille I*, **2015**, p. 129.
- [10] Minnich, A.J., Dresselhaus, M.S., Ren, Z.F., Chen, G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, *Energy & Environmental Science.*, vol. 2, no 5, **2009**, p. 466-479.
- [11] Jonson, M.; Mahan, G.D. Mott's formula for the thermopower and the Wiedemann-Franz law. *Phys. Rev. B* 1980, 21, 4223–4229. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.4223>.
- [12] Perrot, S. Semi-Metallic Polymers for Thermoelectric Applications. Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux, Bordeaux, France, 2021.
- [13] Valalaki, K.; Benech, P.; Nassiopoulou, A.G. High Seebeck Coefficient of Porous Silicon: Study of the Porosity Dependence. *Nanoscale Res. Lett.* 2016, 11, 201. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1411-z>.
- [14] Linseis, V.; Völklein, F.; Reith, H.; Nielsch, K.; Woias, P. Advanced platform for the in-plane ZT measurement of thin films. *Rev. Sci. Instrum.* 2018, 89, 015110. <https://doi.org/10.1063/1.5005807>.
- [15] Melhem, A.; Rogé, V.; Dai Huynh, T.T.; Stolz, A.; Talbi, A.; Tchiffo-Tameko, C.; Lecas, T.; Boulmer-Leborgne, C.; Millon, E.; Semmar, N. Laser-based setup for simultaneous measurement of the Seebeck coefficient and electrical conductivity for bulk and thin film thermoelectrics. *Rev. Sci. Instrum.* 2018, 89, 113901. <https://doi.org/10.1063/1.5035154>.
- [16] C. Zhang et al., 2017, « Changing the Band Gaps by Controlling the Distribution of Initial Particle Size to Improve the Power Factor of N-Type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Based Polycrystalline Bulks », *Advanced Engineering. Materials*, vol. 19, no 8, p. 225-232.
- [17] A. Gaul et al., 2017, « Pressure-induced insulator-to-metal transitions for enhancing thermoelectric power factor in bismuth telluride-based alloys », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no 20, p. 12784-12793.

- [18] A.O. Antonenko et al., 2017, « NMR Studies of Single Crystals of the Topological Insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> at Low Temperatures », *Physics of the Solid State*, vol.59, no 5, p. 855-859.
- [19] A. D. LaLonde et al., **2011**, « Lead telluride alloy thermoelectrics », *Materials Today*, vol. 14, no 11, p. 526-532.
- [20] İ. Y. Erdoğan et al., 2009, « Characterization of size-quantized PbTe thin films synthesized by an electrochemical co-deposition method », *Thin Solid Films*, vol. 517, no 18, p. 5419-5424.
- [21] J. P. Heremans et al., 2018, « Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States », *Science*, vol. 321, no 5888, p. 554-557.
- [22] P. Yanzhong et al., 2010, « High Thermoelectric Performance in PbTe Due to Large Nanoscale Ag<sub>2</sub>Te Precipitates and La Doping », *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no 2, p. 241-249.
- [23] B. Cai et al., 2019, « Promising materials for thermoelectric applications », *Journal of Alloys and Compounds.*, vol. 806, p. 471-486.
- [24] W.J. Xie et al., 2010, « Simultaneously optimizing the independent thermoelectric properties in (Ti, Zr, Hf) (Co, Ni) Sb alloy by in situ forming InSb nanoinclusions », *Acta Materialia*, vol. 58, no 14, p. 4705-4713.
- [25] E. Lkhagvasuren et al., 2017, « Optimized thermoelectric performance of the n -type half-Heusler material TiNiSn by substitution and addition of Mn », *AIP Advances*, vol. 7, no 4, p. 045010.
- [26] J. Peron, **2014**, « Matériaux thermoélectriques polymères », *Techniques de l'ingénieur*, p. 16.
- [27] G. Snyder et E. Toberer, 2008, « Complex Thermoelectric Materials », *Nature Materials*, vol. 7, p. 105-114.
- [28] Y. Lan et al, **2010**, « Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by a Bulk Nanostructuring Approach », *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no 3, p. 357-376.
- [29] H. Ohta et al., **2007**, « Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO<sub>3</sub> », *Nature Materials*, vol. 6, no 2, p. 129-134.
- [30] Aikaterini Valalaki, Study of thermoelectric properties and thermal isolation of porous Si and nanocrystalline Silicon
- [31] J.-H. Lee et J. C. Grossman, **2009**, « Thermoelectric properties of nanoporous Ge », *Applied Physics Letters*, vol. 95, no 1, p. 013106.
- [32] A. Uhlir, **1956**, « Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon », *Bell System Technical Journal*, vol. 35, no 2, p. 333-347.
- [33] Sauze, S.; Aziziyan, M.; Brault, P.; Kolhatkar, G.; Ruediger, A.; Korinek, A.; Machon, D.; Arès, R.; Boucherif, A. Integration of 3D nanographene into mesoporous germanium. *Nanoscale* **2020**, 12, 23984-23994, doi: 10.1039/D0NR04937A.
- [34] G. Lerondel, **1997**, « Propagation de la lumière dans le silicium poreux : application à la photonique », *Doctorat en physique, Université Joseph Fourier, Grenoble, France*, p. 211.

- [35] Y. A. Bioud, **2018**, « Defects Engineering in Heteroepitaxial Growth of Ge-on-Si: Porous Germanium-based Virtual Substrates for High-Efficiency Photovoltaic Devices », Doctorat en génie électrique, Université de Sherbrooke, Canada, p. 206.
- [36] L. Canham, **2018**, « Handbook of Porous Silicon », 2ème édition, Springer Reference, p. 1578.
- [37] Sailor, M. J. Porous Silicon in Practice.
- [38] Stéphanie Sauze, Synthèse et Caractérisation de Nanocomposites à Base de Silicium ou de Germanium Mésoporeux Carbonisés pour des Applications Thermoélectriques. Ph.D. Thesis, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC, Canada, **2021**.
- [39] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing et K. K. Unger, « Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) », Pure and Applied Chemistry, vol. 66, no 8, 2012, p. 1739-1758 (DOI 10.1351/pac199466081739).
- [40] Lehmann V., Stengl R., Luigart A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. Materials science & Engineering B, 2000, 69-70, pp 11-22.
- [41] Thonissen M., Billat S., Kruger M., Luth H., Berger G. Depth inhomogeneity of porous silicon layers. JAP, 1996, 80, pp. 2990-2993.
- [42] S. Périchon et al., 2000, « Technology and micro-Raman characterization of thick mesoporous silicon layers for thermal effect microsystems », Sensors and Actuators A: Physical, vol. 85, no 1-3, p. 335-339.
- [43] K. Ziouche et al, 2021, « Thermoelectric properties of nanostructured porous-polysilicon thin films », Nano Energy, vol. 80, p. 105553.
- [44] Glassbrenner, C. J. et Slack, G. A. (1964). Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point. Physical Review, volume 134, numéro 4A, p. A1058–A1069.
- [45] Cahill, D. G. Thermal Conductivity Measurement from 30 to 750 K: The  $3\omega$  Method. Review of Scientific Instruments 1990, 61 (2), 802–808. <https://doi.org/10.1063/1.1141498>.
- [46] Pascal Newby, Fabrication de semi-conducteur poreux pour améliorer l'isolation thermique des MEMS, Thèse de doctorat, 2013.
- [47] Drost, A., Steiner, P., Moser, H. et Lang, W. (1995). Thermal conductivity of porous silicon. Sensors and Materials, volume 7, numéro 2, p. 111–120.
- [48] Gesele, G., Linsmeier, J., Drach, V., Fricke, J. et Arens-Fischer, R. (1997). Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon. Journal of Physics D : Applied Physics, volume 30, numéro 21, p. 2911–2916.
- [49] Boarino, L., Monticone, E., Amato, G., Lérondel, G., Steni, R., Benedetto, G., Rossi, A., Lacquaniti, V., Spagnolo, R., Lysenko, V. et Dittmar, A. (1999). Design and fabrication of metal bolometers on high porosity silicon layers. Microelectronics Journal, volume 30, numéro 11, p. 1149–1154.

- [50] Lysenko, V., Perichon, S., Remaki, B., Barbier, D. et Champagnon, B. (1999). Thermal conductivity of thick meso-porous silicon layers by micro-Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, volume 86, numéro 12, p. 6841–6846.
- [51] Amato, G., Angelucci, R., Benedetto, G., Boarino, L., Dori, L., Maccagnani, P., Rossi, A. M. et Spagnolo, R. (2000). Thermal characterisation of porous silicon membranes. *Journal of Porous Materials*, volume 7, numéro 1, p. 183–186.
- [52] Périchon, S., Lysenko, V., Roussel, P., Remaki, B., Champagnon, B., Barbier, D. et Pinard, P. (2000). Technology and micro-Raman characterization of thick meso-porous silicon layers for thermal effect microsystems. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 85, numéro 1-3, p. 335–339.
- [53] Bernini, U., Bernini, R., Maddalena, P., Massera, E. et Rucco, P. (2005). Determination of thermal diffusivity of suspended porous silicon films by thermal lens technique. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, volume 81, numéro 2, p. 399–404.
- [54] Lettieri, S., Bernini, U., Massera, E. et Maddalena, P. (2005). Optical investigations on thermal conductivity in n- and p-type porous silicon. *Physica Status Solidi (c)*, volume 2, numéro 9, p. 3414–3418.
- [55] Kihara, T., Harada, T. et Koshida, N. (2005). Precise thermal characterization of confined nanocrystalline silicon by 3 $\omega$  method. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 44, numéro 6A, p. 4084–4087.
- [56] Gomès, S., David, L., Lysenko, V., Descamps, A., Nychyporuk, T. et Raynaud, M. (2007). Application of scanning thermal microscopy for thermal conductivity measurements on meso-porous silicon thin films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, volume 40, numéro 21, p. 6677–6683.
- [57] Gesele, G.; Linsmeier, J.; Drach, V.; Fricke, J.; Arens-Fischer, R. Temperature-Dependent Thermal Conductivity of Porous Silicon. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1997**, 30 (21), 2911–2916. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/21/001>.
- [58] Lysenko, V.; Perichon, S. ; Remaki, B. et al. Thermal conductivity of thick meso-porous silicon layers by micro-Raman scattering *Journal of Applied Physics* 86, 6841–6846, **1999**, <https://doi.org/10.1063/1.371760>
- [59] Chen, G. (1996). Nonlocal and nonequilibrium heat conduction in the vicinity of nanoparticles. *Journal of Heat Transfer*, volume 118, p. 539–545.
- [60] Beale, M. I. J.; Benjamin, J. D.; Uren, M. J.; Chew, N. G.; Cullis, A. G. An Experimental and Theoretical Study of the Formation and Microstructure of Porous Silicon. *Journal of Crystal Growth* **1985**, 73 (3), 622–636. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(85\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(85)90029-6).
- [61] Bisi, O.; Ossicini, S.; Pavesi, L. Porous Silicon: A Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics. *Surface Science Reports* **2000**, 38 (1), 1–126. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00012-6).
- [62] Beattie, M. N.; Bioud, Y. A.; Hobson, D. G.; Boucherif, A.; Valdivia, C. E.; Drouin, D.; Arès, R.; Hinzer, K. Tunable Conductivity in Mesoporous Germanium. *Nanotechnology* **2018**, 29 (21), 215701, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aab3f7>.

- [63] Pop, E., Varshney, V., & Roy, A. K. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS bulletin*, 37(12), **2012**, 1273-1281.
- [64] Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Communications* **2008**, 146 (9), 351–355, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>.
- [65] Mayorov, A. S.; Gorbachev, R. V.; Morozov, S. V.; Britnell, L.; Jalil, R.; Ponomarenko, L. A.; Blake, P.; Novoselov, K. S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Geim, A. K. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano Lett.* **2011**, 11 (6), 2396–2399, <https://doi.org/10.1021/nl200758b>.
- [66] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A.: Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306(5696), 666–669, **2004**, doi:10.1126/science.1102896
- [67] Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-Dimensional Atomic Crystals. *PNAS* **2005**, 102 (30), 10451–10453. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- [68] Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* 6, 183–191, **2007**.
- [69] Yankowitz, M., Ma, Q., Jarillo-Herrero, P. & LeRoy, B. J. van der Waals heterostructures combining graphene and hexagonal boron nitride. *Nat. Rev. Phys.* 1, 112–125 (**2019**).
- [70] Pulizzi F, Bubnova O, Milana S, Schilter D, Abergel D, Moscatelli A. Graphene in the making. *Nat Nanotechnol.* **2019**, 14(10):914-918. doi: 10.1038/s41565-019-0552-5.
- [71] Yuki Anno, Yuki Imakita, Kuniharu Takei, Seiji Akita and Takayuki Arie. Enhancement of graphene thermoelectric performance through defect engineering. *2D Materials*, 4, **2017**, 025019 DOI 10.1088/2053-1583/aa57fc.
- [72] Skoblin, G., Sun, J. & Yurgens, A. Thermoelectric effects in graphene at high bias current and under microwave irradiation. *Sci Rep* **7**, 15542 (**2017**). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15857-w>
- [73] Md. S. A. Bhuyan et al., 2016, « Synthesis of graphene », *International Nano Letters*, vol. 6, no 2, p. 65-83.
- [74] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater.* 2007 Mar;6(3):183-91. doi: 10.1038/nmat1849. PMID: 17330084.
- [75] Allen, M.J., Tung, V.C., Kaner, R.B.: Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem. Rev.* 110(1), 132–145 (2010). doi:10.1021/cr900070d
- [76] Viculis, L.M., Mack, J.J., Kaner, R.B.: A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science* 299(5611), 1361 (2003). doi:10.1126/science.1078842
- [77] 21. Park, S., Ruoff, R.S.: Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* 4, 217–224 (2009). doi:10.1038/nnano.2009.58

- [78] Reina, A., Jia, X.T., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Mildred Dresselhaus, S., Kong, J.: Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett.* 9(1), 30–35 (2009). doi:10.1021/nl801827v
- [79] H. Sun et al., 2011, « Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites : One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants », *Nano Research*, vol. 4, no 6, p. 550-562.
- [80] M. Zhang et al., 2012, « A green and fast strategy for the scalable synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene with significantly enhanced Li-ion storage properties », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no 9, p. 3868-3874.
- [81] Thiyagarajan, P.; Oh, M.-W.; Yoon, J.-C.; Jang, J.-H. Thermoelectric Properties of Nanoporous Three-Dimensional Graphene Networks. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105 (3), 033905, <https://doi.org/10.1063/1.4883892>.
- [82] A. Boucherif et al, **2017**, Graphene-Mesoporous Si Nanocomposite as a Compliant Substrate for heteroepitaxy, *Small*, vol. 13, no 18, p. 1603269.
- [83] Share, K.; Carter, R. E.; Nikolaev, P.; Hooper, D.; Oakes, L.; Cohn, A. P.; Rao, R.; Poretzky, A. A.; Geohegan, D. B.; Maruyama, B.; Pint, C. L. Nanoscale Silicon as a Catalyst for Graphene Growth: Mechanistic Insight from in Situ Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (26), 14180–14186. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03880>.
- [84] Linseis, V.; Völklein, F.; Reith, H.; Nielsch, K.; Woias, P. Advanced platform for the in-plane ZT measurement of thin films. *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, 89, 015110. <https://doi.org/10.1063/1.5005807>.
- [85] Melhem, A.; Rogé, V.; Dai Huynh, T.T.; Stolz, A.; Talbi, A.; Tchiffo-Tameko, C.; Lecas, T.; Boulmer-Leborgne, C.; Millon, E.; Semmar, N. Laser-based setup for simultaneous measurement of the Seebeck coefficient and electrical conductivity for bulk and thin film thermoelectrics. *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, 89, 113901. <https://doi.org/10.1063/1.5035154>.
- [86] Valalaki, K.; Benech, P.; Nassiopoulou, A.G. High Seebeck Coefficient of Porous Silicon: Study of the Porosity Dependence. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, 11, 201. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1411-z>.
- [87] A. Yamamoto et al., **1999**, « Thermoelectric transport properties of porous silicon nanostructure », Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings.
- [88] Kallaher, R. L.; Latham, C. A.; Sharifi, F. An Apparatus for Concurrent Measurement of Thermoelectric Material Parameters. *Review of Scientific Instruments* 2013, 84 (1), 013907. <https://doi.org/10.1063/1.4789311>.
- [89] David Holbrook, R.; J. Choquette, S. Standard Reference Material 3451; SRM 3451; National Institute of Standards & Technology: Gaithersburg, MD 20899, 2021.
- [90] Lowhorn, N. D.; Wong-Ng, W.; Lu, Z.-Q.; Martin, J.; Green, M. L.; Bonevich, J. E.; Thomas, E. L.; Dilley, N. R.; Sharp, J. Development of a Seebeck Coefficient Standard Reference Material (TM). *Journal of Materials Research* 2011, 26 (15), 1983–1992. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2011.118>.

## **Chapitre 2**

### **Synthèse et caractérisation physico-chimique des matériaux poreux et des nanocomposites**

---

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, la synthèse des matériaux mésoporeux à base de silicium est présentée/détaillée ainsi que la méthode d'incorporation de nanographène dans une structure mésoporeuse. Leur caractérisation structurale par différentes techniques dont des moyens microscopiques (MEB-EDX, AFM et TEM-EDS) ainsi que spectroscopiques (FTIR, Raman, XPS et UPS) est détaillée.

Pour rappel, le choix de nanostructurer le silicium par gravure électrochimique est relié aux bonnes et prometteuses propriétés thermoélectriques que l'on peut obtenir via cette méthode notamment la minimisation de la conduction thermique [1-4]. En adoptant cette méthode, nous dégradons également la conductivité électrique du silicium massif [5-7], ce qui n'est pas souhaité pour les matériaux thermoélectriques. C'est pourquoi, l'une des voies intéressantes envisagée a été l'incorporation de graphène dans la structure mésoporeuse par CVD, Chemical Vapor Deposition, matériau connu pour ses excellentes propriétés électriques. Il s'agit d'une technique simple à mettre en œuvre et a été étudiée auparavant par Boucherif *et al.* [8] et Sauze *et al.* [9], respectivement pour la synthèse du silicium et du germanium poreux.

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'un article scientifique publié : **Nar, S.; Stolz, A.; Machon, D.; Bourhis, E.; Andreazza, P.; Boucherif, A.; Semmar, N. Effect of Nanographene Coating on the Seebeck Coefficient of Mesoporous Silicon. *Nanomaterials* 2023, 13, 1254. <https://doi.org/10.3390/nano13071254>.** Cette partie synthèse et caractérisation a été couplée aux mesures de coefficient Seebeck, qui seront présentés dans le chapitre suivant.



## 2. Synthèse des nanocomposites

La synthèse s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à graver la surface du silicium afin d'obtenir du silicium mésoporeux à partir de substrats dopés p+. Par la suite, par voie chimique, l'incorporation de nanographène est réalisée. Un schéma récapitulatif est présenté en Figure 31.

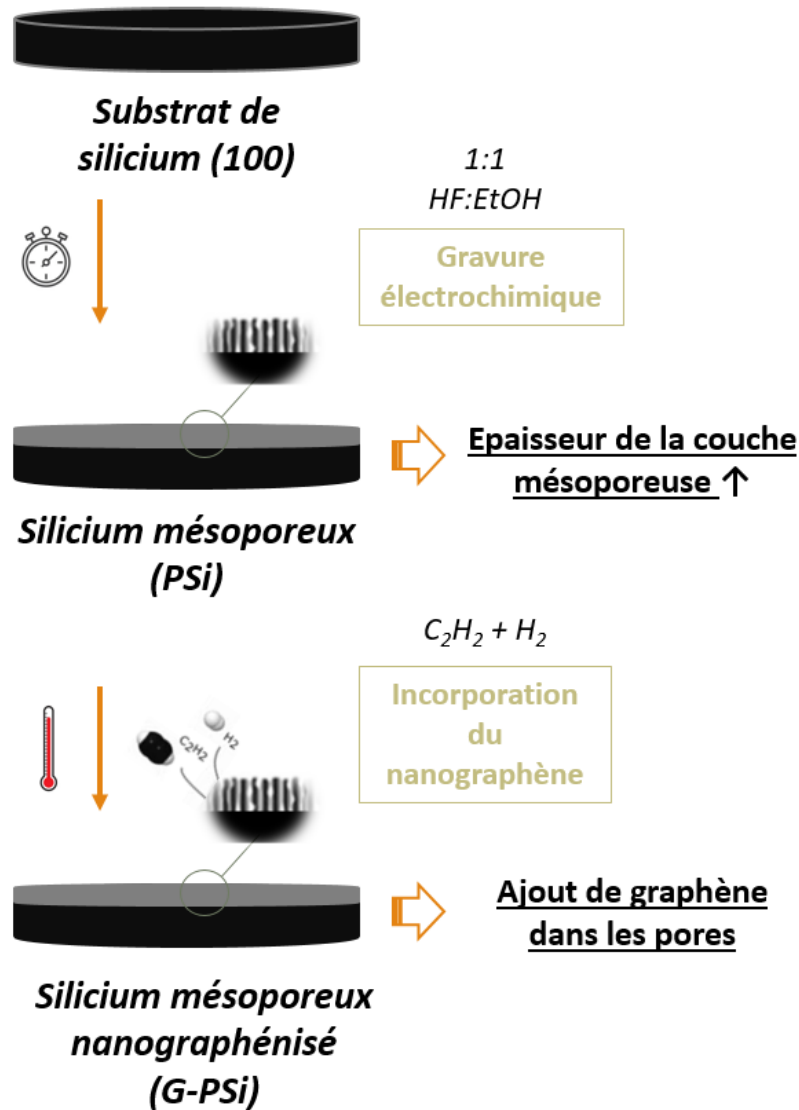


Figure 31 - Schéma illustrant l'étape de gravure électrochimique pour l'obtention de silicium mésoporeux ainsi que l'incorporation de nanographène dans les pores du silicium mésoporeux

Plus de détails concernant ces deux étapes de synthèse sont données dans les paragraphes suivants.

## 2.1 Synthèse du silicium mésoporeux (PSi)

La synthèse du silicium mésoporeux s'effectue par gravure électrochimique comme explicitée dans l'état de l'art (Chapitre 1). Des échantillons de Si mésoporeux ont été fabriqués par un processus d'anodisation de wafers de silicium dopé p+ (Si) dont la résistivité est  $\leq 0,005 \Omega \cdot \text{cm}$ . Le Tableau 3 illustre les caractéristiques du substrat utilisé pour la synthèse du poreux.

Tableau 3 - Caractéristiques du substrat de silicium utilisé pour la gravure électrochimique

Orientation cristalline	Type de dopage	Dopant	Taux de dopage ( $\text{cm}^{-3}$ )
100	p+	B	$10^{20} - 10^{21}$

L'orientation cristalline (100) permet d'obtenir des pores perpendiculaires à la surface. En revanche, l'épaisseur du substrat n'a pas d'impact sur la gravure électrochimique. La cellule électrochimique qui a été utilisée pour porosifier le substrat est présentée dans la Figure 32.

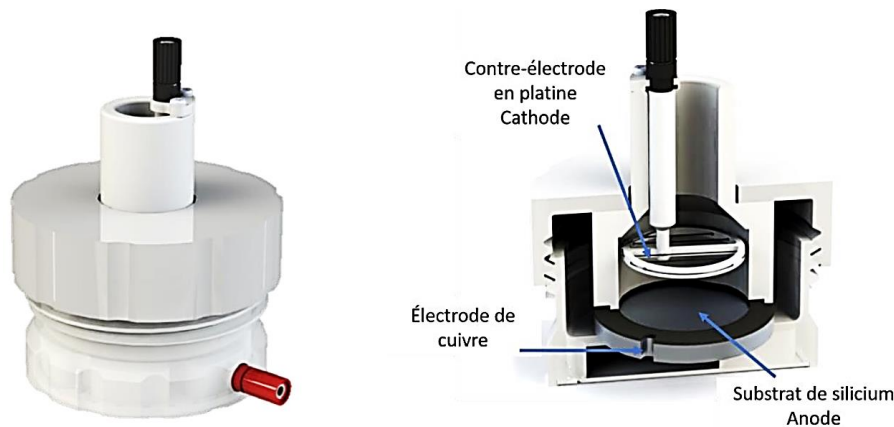


Figure 32 - Cellules électrochimiques utilisées pour graver les substrats de silicium. Design développé par le laboratoire, LN2-3IT au sein du Groupe de recherche « Nanomaterials For Sustainable Devices ». [5]

Cette cellule est en Téflon®, comprenant une électrode de cuivre comme contact arrière du wafer (isolée de l'électrolyte) et une contre-électrode en platine. Le design de la cellule électrochimique a été développé au laboratoire LN2-3IT, au sein du Groupe du Pr. Boucherif

et Pr. Machon pour synthétiser du silicium et/ou du germanium poreux pour différentes dimensions de substrat (pouvant aller jusqu'à 4 pouces). L'électrolyte utilisé est composé de l'acide fluorhydrique (49%) et de l'éthanol dans un rapport de 1:1 (v/v). La densité de courant utilisée était de 100 mA/cm<sup>2</sup>. Le temps total de gravure diffère d'un échantillon à un autre. En faisant varier cette durée totale de gravure, nous obtenons différentes épaisseurs de couches mésoporeuses. Lors de la fabrication des couches épaisses, l'électrolyte s'appauvrit en réactifs en traversant la couche poreuse pour arriver jusqu'à la profondeur de gravure visée. Cet appauvrissement est de plus en plus important lors de réalisation de couches très épaisses (supérieures à 100 µm). Cela affecte donc l'uniformité de la couche. Pour remédier à ce problème, une approche est mise en place permettant de travailler en courant pulsé, avec une alternance de temps de gravure et de temps de repos [10-13]. Cela laisse le temps à l'électrolyte de se régénérer. Ceci est illustré brièvement dans la Figure 33, les temps de pulses à courant nul (temps de repos) et à courant non nul (temps de gravure).

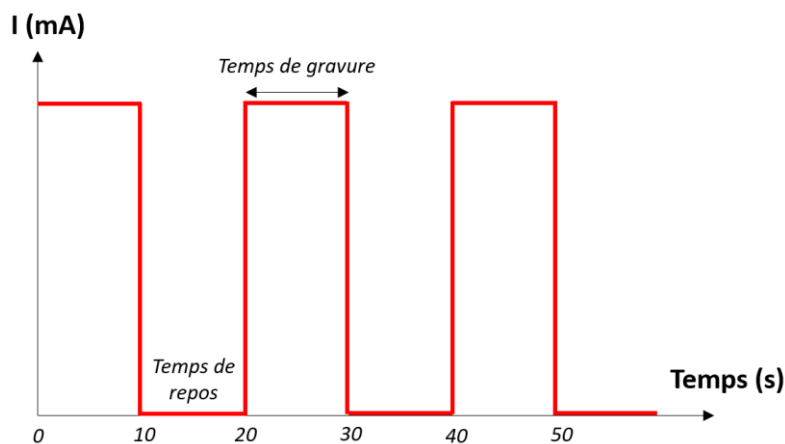


Figure 33 - Illustration des temps de pulses de gravure et des temps de repos dans le cas de la gravure électrochimique du silicium. Les temps de pulses et de gravure sont de 10 s. Les cinquante premières secondes du cycle sont représentées. La densité de courant est de 100 mA/cm<sup>2</sup> et la surface gravée est de 1x1 cm<sup>2</sup>.

Entre chaque séquence de gravure de 10s, un temps de repos (où aucun courant n'est imposé) de 10s est fixé (Figure 33). Ce temps de repos permet donc de restaurer la concentration de l'électrolyte en profondeur. Le courant est généré par Kepco BOP 100 4D et est contrôlé par un ordinateur permettant de travailler en courant pulsé. Le contrôle de l'intensité, c'est-à-dire la densité de courant imposée dépend de la porosité finale visée. La solution électrolytique va efficacement diffuser en profondeur en diminuant les effets de capillarité qui sont présents

beaucoup plus en profondeur qu'en surface. L'appauvrissement en ions fluorures sera également moindre [10-11]. Dans la référence [10], il est montré que pour un temps de repos de 2s imposé (à courant nul) et un temps de gravure de 2s également, l'homogénéité est bien assurée. Les temps de pulses et de repos sont donc nécessaires dans notre étude, surtout pour assurer une uniformité des couches épaisses.

## 2.2 Synthèse du silicium mésoporeux nanographénisé (G-PSi)

L'incorporation de nanographène suit l'étape de gravure électrochimique. Une désoxydation est réalisée juste avant pour assurer une bonne insertion du nanographène dans les pores. Elle est réalisée en plongeant l'échantillon dans un bécher contenant de l'acide fluorhydrique et de l'éthanol dans les mêmes proportions que celles utilisées pour la gravure (1 :1, v : v). L'intérêt de l'étape de désoxydation (Figure 34) est d'éliminer l'oxyde natif créé lors de la porosification sur la structure poreuse puis également l'oxyde qui se forme en surface suite à son exposition à l'air ambiant. Elle permet également d'éliminer l'hydrogénation de la surface. La structure ainsi formée après insertion de nanographène sera plus stable que la structure mésoporeuse sans infiltration car les pores seront remplis de structure carbonée.

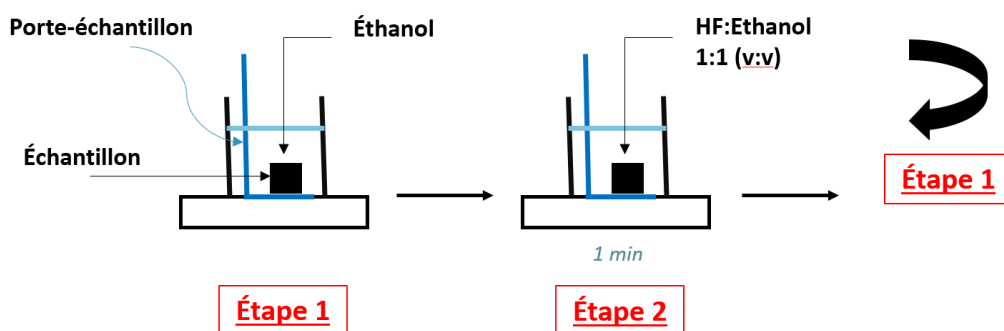


Figure 34 - Illustration des étapes de désoxydation

Après désoxydation, les échantillons sont gardés dans une solution d'éthanol afin d'éviter toute formation d'oxyde avant le dépôt. Ils seront introduits dans le réacteur une fois que le four sera prêt. Une étape d'évaporation d'éthanol, en atmosphère contrôlée (présence d'Ar), à 120°C, est présente dans le procédé de dépôt pour assurer une bonne incorporation du graphène en l'absence d'oxyde et des résidus d'éthanol. Une photo représentant le four tubulaire Carbolite est présente en Figure 35.



Figure 35 - Photo du four tubulaire utilisé pour l'insertion de graphène dans les structures poreuses (réacteur CVD)

L'ensemble du dépôt est effectué dans le Carbolite en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique. La température sera réglée à chaque étape en fonction du procédé. Des échantillons de silicium mésoporeux de petite taille, de l'ordre de 2 cm environ, sont nécessaires afin de bien accéder à toute la surface de la structure poreuse et également pour les placer sur le porte-substrat. Les étapes de dépôt sont illustrées en Figure 36.

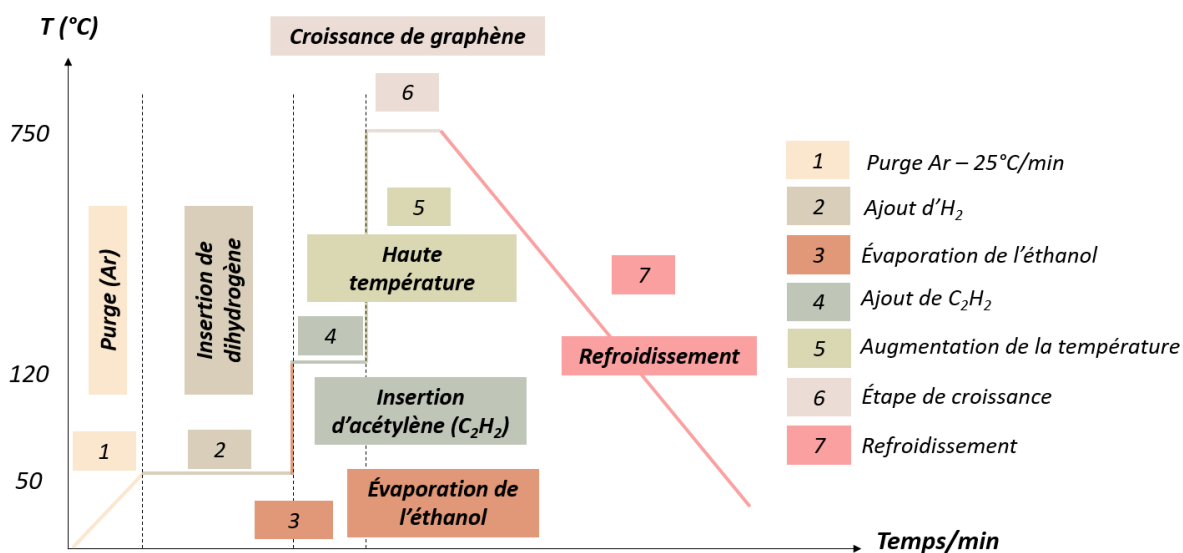


Figure 36 - Étapes de dépôt de graphène dans la structure mésoporeuse à base de silicium par CVD à partir du four tubulaire Carbolite. Les annotations correspondent à chaque étape de la procédure. Les trois températures clés sont indiquées sur l'axe des ordonnées. La température de 750°C pour l'incorporation de nanographène a été sélectionnée après plusieurs essais et de caractérisations du nanographène inséré. Inspirée du schéma de [5].

Les différentes étapes de la procédure de dépôt ont été abordées par Boucherif *et al.* [8] et Sauze *et al.* [5,9]. Plusieurs étapes sont nécessaires pour les raisons explicitées ci-dessus. Le gaz vecteur sera l'argon, il permettra la limitation d'air et d'oxydation. L'acétylène et le dihydrogène sont choisis comme précurseurs afin de réaliser le dépôt de graphène. L'étape 1 du processus est une purge d'argon réalisée durant une dizaine de minutes, dans le but de réduire la présence d'oxygène dans une atmosphère inerte. Par la suite, le dihydrogène est introduit. Le flux constant de dihydrogène s'ajoute à celui de l'argon donc cela réduit le flux initial d'argon, initialement le seul gaz présent dans le four. Après un temps  $t$ , la température est augmentée afin d'évaporer l'éthanol (environ 120 °C) présent dans les pores du silicium mésoporeux. Après l'étape d'évaporation, les pores sont disponibles afin de réaliser l'incorporation des précurseurs (étape 4). Cette étape permet d'avoir une homogénéité de dépôt dans la structure poreuse et est donc essentielle de suivre les étapes décrites par Sauze *et al.* [5,9]. On introduit l'acétylène, donc on se retrouve dans une atmosphère en présence des trois gaz, l'argon, le dihydrogène et l'acétylène. Cette étape dure environ 40 minutes (étape 4). Une fois cette durée atteinte, la température est augmentée (étape 5) très rapidement afin de procéder à l'étape de croissance de graphène (étape 6). La durée de l'étape 5 dépend de la structure poreuse. En effet, pour du germanium poreux, cette étape ne dure que 10 min. La température de croissance va également différer selon le nanocomposite et aussi selon la qualité de dépôt envisagé. Le but de notre dépôt est d'améliorer les propriétés thermoélectriques du nanocomposite poreux en stabilisant sa structure. Pour cela, un dépôt de nanographène est largement suffisant. Sauze *et al.* travaille à 500 °C [5,9] environ pour du germanium poreux. Les premières croissances sont observées à 530 °C pour le silicium mésoporeux [14]. Nous travaillerons dans cette étude, à 750 °C, suite aux caractérisations effectuées. On s'assure donc de la bonne incorporation de nanographène dans la structure mésoporeuse pour chaque échantillon poreux. Une fois la croissance réalisée, le flux d'acétylène et le chauffage sont coupés. Les échantillons sont ramenés dans la partie moins chaude du four et se retrouvent dans une atmosphère sans flux de structure carbonée. Après refroidissement, on ouvre le four pour récupérer les échantillons, avec une purge d'argon préalablement réalisée. Les débits restent constants durant le processus et s'ajoutent aux débits des autres gaz présents.

Un récapitulatif des conditions de dépôt avec les débits et gaz utilisés est présent dans le Tableau 4, ci-dessous.

Tableau 4 - Conditions pour l'insertion de graphène par CVD via un four tubulaire

Caractéristiques	Valeurs
Température d'évaporation (°C)	120
Temps de carbonisation (min)	40
Temps d'imprégnation (min)	10
Débit Ar (mL/min)	551 (30)
Débit H <sub>2</sub> (mL/min)	102 (50)
Débit C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (mL/min)	1,3 (55)

A la fin de chaque dépôt, des caractérisations morphologiques et structurales sont réalisées notamment pour vérifier le maintien de la structure mésoporeuse suite à la graphénisation thermique du nanocomposite à haute température. Également, il est nécessaire de vérifier la présence de nanographène via la spectroscopie Raman et XPS. Cela permettra non seulement de vérifier cette présence mais aussi d'évaluer la qualité de dépôt réalisé.

Des analyses AFM ont été réalisées pour observer la surface des échantillons et pour évaluer la rugosité. La Figure 37 suivante montre deux images obtenues avec une amplitude de déplacement de z de 5 nm.

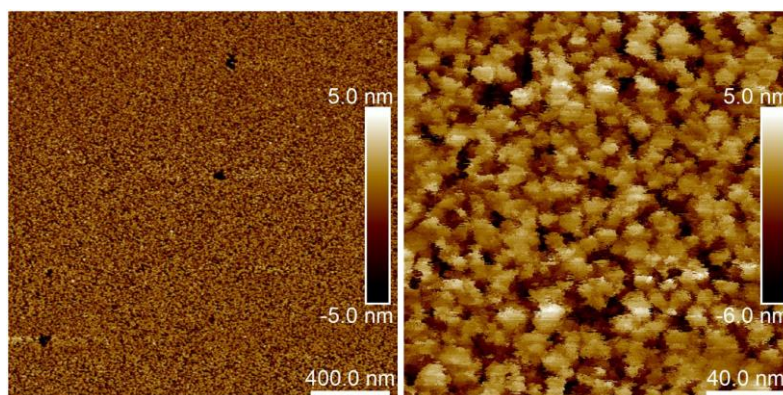


Figure 37 - Images AFM du silicium mésoporeux dont l'épaisseur est de 50  $\mu\text{m}$ . La différence entre les 2 images est l'échelle.

Les analyses ont permis d'observer pour le silicium mésoporeux, une rugosité d'environ 5 nm quel que soit l'échantillon analysé. Les travaux de Andrushin *et al.* [15] montrent également

des faibles rugosités de surface pour le silicium poreux. Dans leur cas, la rugosité est estimée à environ 25 nm. Contrairement à notre synthèse, la couche poreuse a été obtenue sur un substrat de silicium type p avec des porosités comprises entre 40 et 50%. Les différences de valeurs de rugosité peuvent être donc liées aux conditions de synthèse du poreux par gravure électrochimique. Cette vérification est nécessaire pour évaluer la rugosité de chaque échantillon puis également discuter dans les prochains chapitres des propriétés thermoélectriques des matériaux synthétisés. En effet, la rugosité de surface peut expliquer certaines évolutions des propriétés notamment la mesure du coefficient Seebeck ou de la conductivité thermique.

### *3. Caractérisation des nanocomposites : PSi et G-PSi*

#### 3.1 Caractérisation morphologique et structurale du silicium mésoporeux

La microscopie électronique à balayage est un moyen très pertinent pour visualiser les différentes morphologies des structures poreuses. Des coupes sont réalisées pour évaluer les épaisseurs de chaque matériau (poreux nanocomposite) selon le temps de gravure imposé. Deux équipements sont utilisés pour réaliser des images MEB au sein du GREMI (Zeiss Supra 40) et au 3IT (Zeiss LEO 1540 XB Cross Beam Workstation). La tension d'accélération est de 15 kV avec une observation des électrons secondaires. La distance de travail dépendait des réglages et on se situait entre 4 et 6 mm. La réalisation d'observations en surface et en section permet aussi de mesurer la porosité des différents matériaux gravés. Le clivage et la désoxydation de l'échantillon sont réalisés juste avant les observations.

Les images en microscopie électronique à balayage du silicium mésoporeux en surface (Figure 38) et en coupe (Figure 39) ont été réalisées afin de vérifier la morphologie et la porosité visées. Les épaisseurs seront déterminées également par microscopie en coupe transversale.



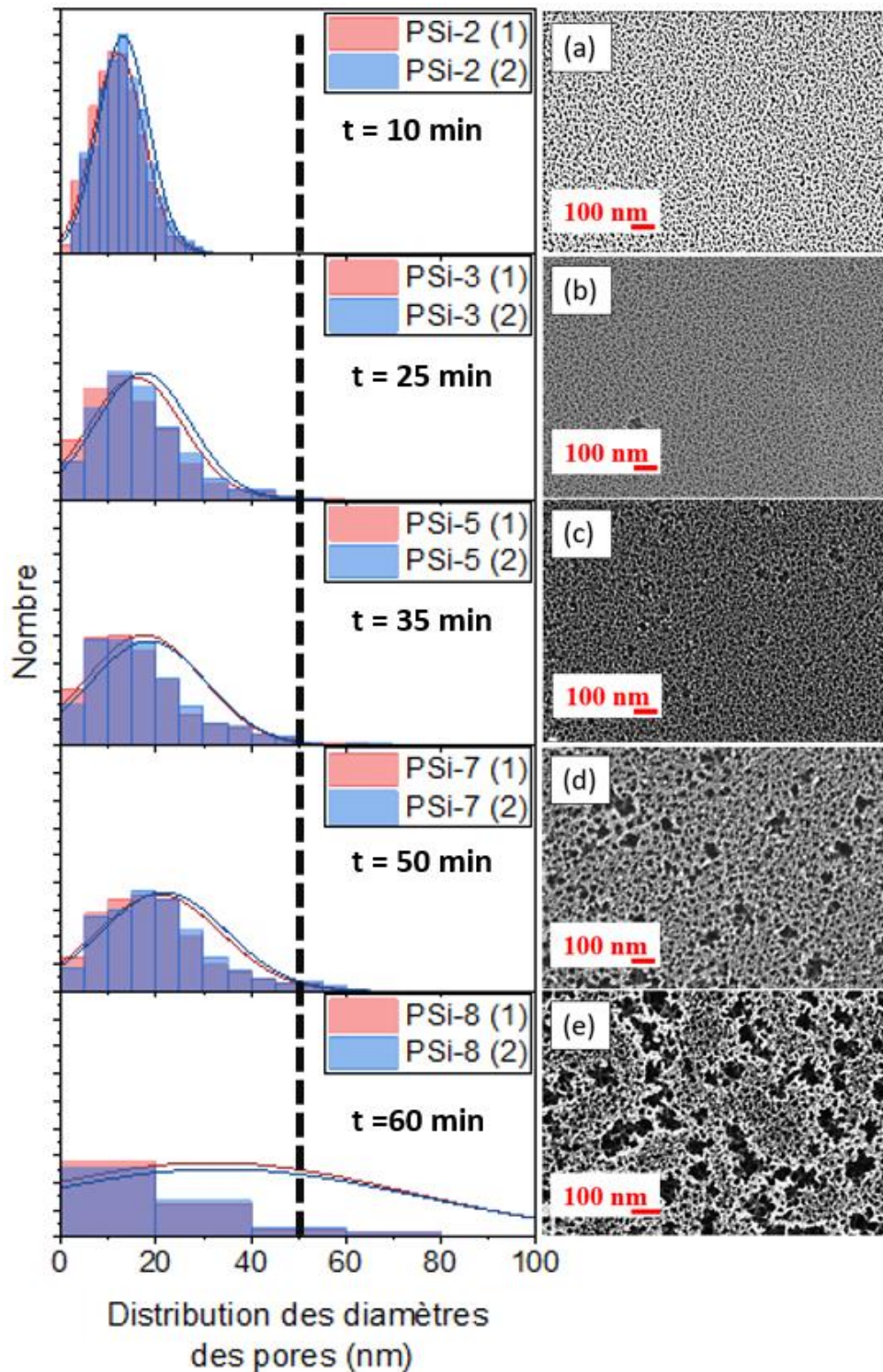


Figure 38 - Images MEB de surface PSi pour différentes épaisseurs : (a) PSi-2 (10 min), (b) PSi-3 (25 min), (c) PSi-5 (35 min) (d) PSi-7 (50 min) et (e) PSi-8 (60 min) avec une densité de courant de 100 mA/cm<sup>2</sup> et distribution des pores pour chaque échantillon. La limitation (tirets forcés) indique la frontière entre les mésopores et les macropores. La représentation de la loi normale montre le mode pour chaque histogramme. L'analyse a été réalisée deux fois : (1) en rouge et (2) en bleu sont représentés pour chaque échantillon.

Les histogrammes présentés en Figure 38 représentent la distribution des tailles de pores obtenus après traitement des images par ImageJ de cinq échantillons, respectivement PSi-2, PSi-3, PSi-5, PSi-7 et PSi-8. Les courbes rouges et bleues représentent la loi normale tracée pour chaque distribution. Les statistiques sur les analyses sont regroupées dans le Tableau 5 avec les incertitudes respectives.

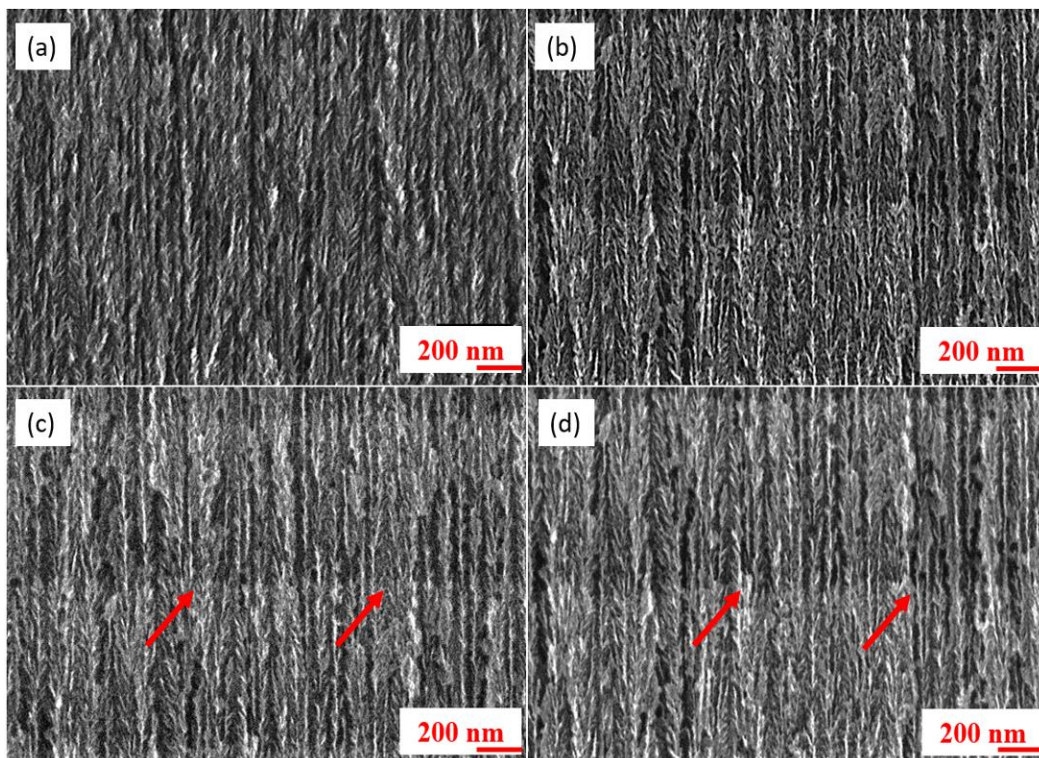
Tableau 5 – Distribution des tailles des pores

Echantillon	Nombre de pores ( $P_n$ ) (1)	Nombre de pores ( $P_n$ ) (2)	Densité des pores (pores/ $\mu\text{m}^2$ ) ( $P_d$ )	Moyenne des diamètres des pores (nm) ( $\overline{Dp}$ )
PSi-2	3621	3596	$4376.7 \pm 21.4$	$12.0 \pm 0.5$
PSi-3	2932	2909	$3284.7 \pm 18.2$	$15.7 \pm 0.6$
PSi-5	2557	2535	$2873.6 \pm 17.5$	$17.4 \pm 0.6$
PSi-7	2197	2180	$2439.0 \pm 13.3$	$20.5 \pm 1.5$
PSi-8	1412	1398	$1547.3 \pm 10.8$	$25.5 \pm 1.9$

Les écart-types ont été déterminés pour le nombre de pores et la moyenne des diamètres obtenue suite aux analyses et traitement des images obtenues par microscopie, effectuées deux fois. A partir de ces calculs, les incertitudes sur les densités des pores  $P_d$  ont été également déterminées. Le traitement des images a permis de déterminer la porosité, la densité des pores par l'intermédiaire de la détection du nombre de pores  $P_n$  et également la taille des pores permettant de tracer la distribution. On observe donc que plus le temps de gravure augmente, plus la densité des pores,  $P_d$ , diminue et le diamètre moyen des pores, ( $\overline{Dp}$ ) augmente.  $P_d$  est réduit d'environ trois fois entre PSi-2 et PSi-8 et ( $\overline{Dp}$ ) est multiplié par environ 2,5. Melhem *et al.* [16] ont obtenu un ( $\overline{Dp}$ ) de 10 nm et un  $P_d$  de  $6 \times 10^3$  pores/ $\mu\text{m}^2$  pour une épaisseur de PSi de 50  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs sont différentes de celles déterminées dans notre cas (PSi-3). Ceci peut s'expliquer par la densité de courant qui est de 30 mA/cm<sup>2</sup> dans le cas de Melhem *et al.* [16] avec une concentration en HF utilisé de 15 % et une résistivité du substrat de 15-25 m $\Omega$ .cm. Ces trois paramètres modifient drastiquement les caractéristiques du PSi.

Suite à l'analyse surfacique, des coupes transversales ont été réalisées pour observer la morphologie en profondeur. Il est à noter que la morphologie correspondante présente une forme colonnaire attendue avec des branches latérales, de type « sapin inversé » comme couramment rapporté dans la littérature dans le cas de la gravure électrochimique de

substrats de silicium dopé p [17]. Les quatre images en coupe transversale, (Figure 9) permettent d'observer ces structures en « sapin inversé » représentant le silicium mésoporeux. Elles sont obtenues dans les mêmes conditions de porosification que celles rapportées à la Figure 38. Contrairement aux images MEB en vue de dessus, les structures en coupe ne montrent pas de différence apparente de morphologie ou de taille des pores. D'après les observations, nous pouvons dire que les ouvertures de pores observées à de fortes épaisseurs dans le cas des matériaux présentés dans la Figure 38 ne sont pas reproduites en profondeur de la couche mésoporeuse mais uniquement en surface. Cependant, il est à souligner que plusieurs modulations sont visibles dans la Figure 39, en particulier pour les coupes c et d. Celles-ci sont identifiées par les flèches rouges apparaissant dans les Figures 39-c et 39-d.



*Figure 39 - Images de microscopie électronique à balayage en coupe sur silicium mésoporeux pour quatre temps de gravure : a) 10 min b) 25 min c) 35 min et d) 60 min*

Comme indiqué plus haut, la gravure électrochimique est réalisée en deux temps : un temps de pulses de gravure où l'on grave le silicium et un temps de repos où il n'y a pas de gravure. Les impulsions de courant imposées sont identiques et durent 10s. Pendant le temps de repos, qui est aussi de 10 s, aucun courant n'est injecté. Pour des plus grandes épaisseurs, les images montrent que la durée de ces pulses affecte le diamètre des pores et donc impliquent



l'élargissement des pores jusqu'à atteindre la taille des macropores, comme dans le cas de PSi-7 et PSi-8. Les pores sont plus larges et la densité des pores est drastiquement plus faible d'après les statistiques réalisés sur les images (Tableau 5).

Afin d'étudier plus en détails ceci, l'origine des modulations a été étudiée en faisant varier le temps d'impulsion durant la synthèse électrochimique du silicium. Les temps de pulses sont fixés alors à 1s afin de comparer avec les matériaux synthétisés pour des pulses de 10 s. Plusieurs images MEB en coupes transversales ont été étudiées pour comparer les échantillons dans le cas d'impulsions d'1s (Figure 40-a et 40-c) et 10s (Figure 40-b et 40-d) pour différents grossissements.

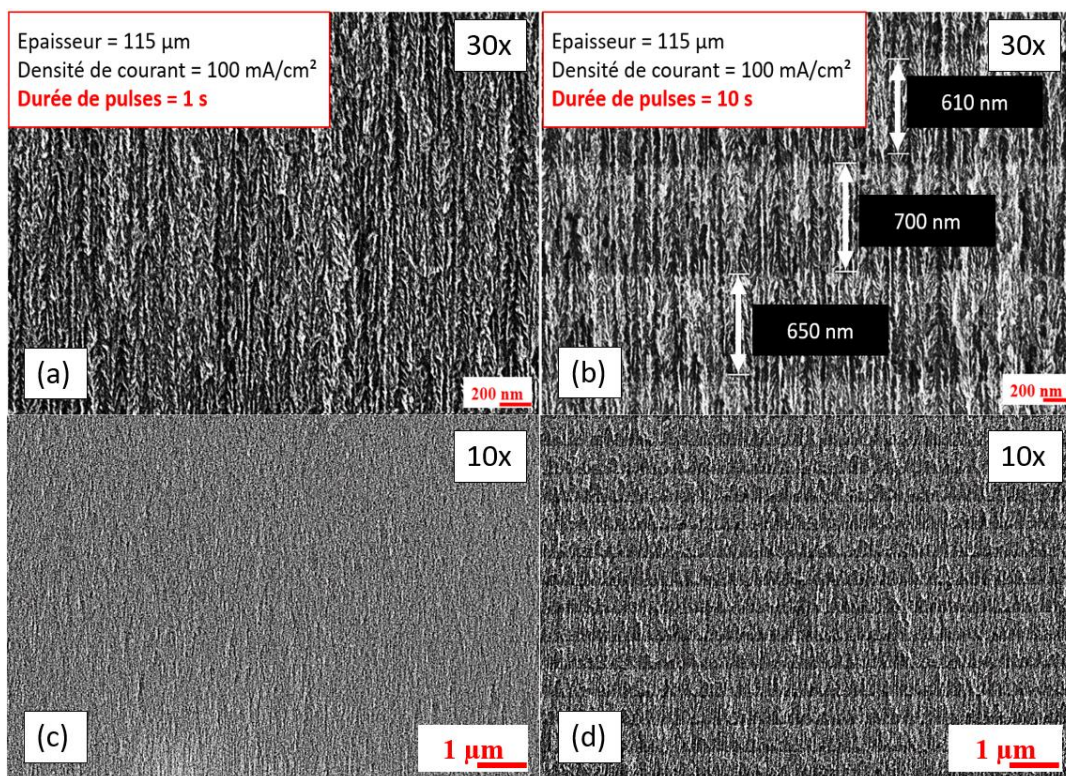


Figure 40 – Zoom sur la modulation visible en profondeur pour des échantillons jusqu'à 115  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sous différentes conditions de durées d'impulsions avec une tension accélératrice de 15 kV : (a) et (c) 1s et (b) et (d) 10s pour respectivement un grossissement de 30x et 10x.

Lors de gravure électrochimique à courant pulsé, avec un temps de pulses de 10 s, d'après les observations MEB, nous notons des modulations très périodiques avec une épaisseur d'environ 600 à 700 nm (Figure 40-b). Dans le cas de temps de gravure plus faible, d'1s (Figure 40-a et 40-c), pour une même épaisseur obtenue, il n'y a pas de modulation apparente contrairement aux observations en Figure 10-b et 10-d. L'apparition de ces modulations peut

donc s'expliquer par le cycle de gravure. Kunttyi *et al.* [18] souligne également que la géométrie des pores et l'architecture du PSi varient en fonction de plusieurs paramètres dont le régime de courant et le temps total d'anodisation. Ceci indique que pour un régime de gravure à courant pulsé, la durée des impulsions imposées va impacter la structure poreuse formée. Un flux de courant élevé peut provoquer une dissolution tétravalente comme indiqué dans [19] et ces conditions correspondent au polissage électrolytique du silicium impliquant la formation d'un oxyde. De faibles densités de courant et temps de gravure sont nécessaires pour rester dans la zone de formation poreuse. En imposant des impulsions de 10 s avec des temps de gravure longs comme sur la Figure 38-d et 38-e, on se retrouve en régime de transition entre la formation de poreux et l'électropolissage où il n'y a plus de nanostructuration. Ces modulations périodiques peuvent affecter la porosité en profondeur du PSi. Lascaud *et al.* [19] montre qu'il est nécessaire d'ajuster la densité de courant pour contrôler la porosité en profondeur dans le cas de couches de PSi de forte épaisseur obtenues à partir d'un substrat de type p+.

### 3.2 Détermination de la porosité par FTIR et ImageJ

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisé selon la méthodologie développée par Bioud *et al.* [20]. L'indice de réfraction déterminé permet de remonter au taux de porosité du matériau poreux selon l'équation ci-dessous :

$$n_p = \frac{k}{2t\delta\nu}$$

Où  $n_p$  est l'indice de réfraction,  $k$  est le nombre de franges,  $t$  est l'épaisseur du matériau et  $\delta\nu$  est la région de nombre d'onde sélectionnée.

$$n_p^{2/3} = n_{\text{substrat}}^{2/3}(1 - p) + p$$

Où  $n_{\text{substrat}} = n_{\text{silicium}} \sim 2,2$  à 300 K comme cité dans [21] pour le silicium dopé p+ avec un taux de dopant autour de  $10^{20}$ - $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  pour  $\lambda=5.5$   $\mu\text{m}$ .

La porosité est donnée ci-dessous :

$$p = \frac{(n_p^{2/3} - n_{\text{substrat}}^{2/3})}{(1 - n_{\text{substrat}}^{2/3})}$$

L'indice de réfraction du matériau poreux est calculé à partir de la valeur des franges,  $k$ , dans une région de nombre d'onde sélectionné,  $\delta\nu$ , directement lu sur les spectres FTIR. Un exemple est illustré en Figure 41.

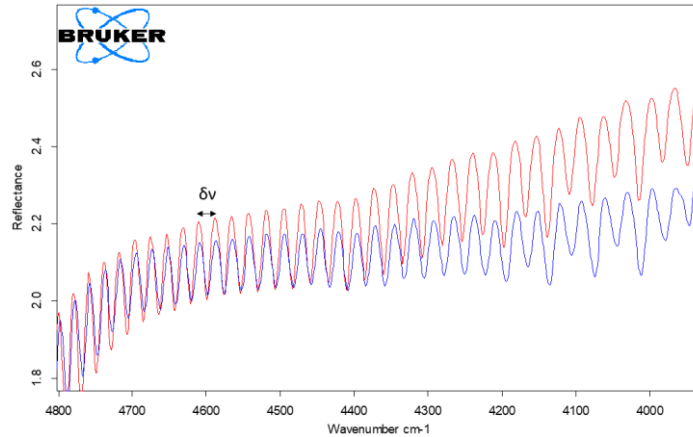


Figure 41 - Spectres FTIR du MePSi pour la détermination de l'indice de réfraction de la couche poreuse

Par exemple, dans le cas de  $30 \mu\text{m}$ ,  $n_p = 1,7$ , conduisant à  $p = 52 \%$ . Cette valeur de l'indice de réfraction est en parfait accord avec celle donnée par Canham *et al.* [17] et Melhem *et al.* [22]. Cette méthode de calcul de porosité est appliquée pour tous les échantillons (PSi-1 à PSi-9) et une valeur moyenne de porosité de  $51 \pm 2\%$  est obtenue. Une telle valeur de porosité est cohérente pour un silicium de type p dans les conditions de gravure indiquées dans les paragraphes précédents [17].

La deuxième méthode pour la détermination de la porosité était de réaliser un traitement logiciel ImageJ (des détails se trouvent en Annexe 1). Grâce au traitement d'image, nous avons également des informations sur la répartition des pores. La Figure 38 montre des images MEB, vue de dessus, typique du PSi pour cinq conditions de porosification (conduisant à PSi-2, PSi-3, PSi-5, PSi-7 et PSi-8).

Enfin, des clivages sont réalisés pour déterminer l'épaisseur du mésoporeux, répétés pour chaque échantillon dont le temps de gravure diffère selon l'épaisseur visée. Le Tableau 4 récapitule les conditions de porosification avec le temps de gravure pour chaque épaisseur de

couche poreuse visée. Les épaisseurs ont été déterminées en microscopie électronique à balayage en coupe transverse. L'échantillon est nommé « PSi » afin de faciliter la lecture du manuscrit. Les porosités déterminées par les deux méthodes sont également présentes dans le Tableau 6 ci-dessous.

*Tableau 6 - Récapitulatif des conditions de porosification et des épaisseurs mesurées*

Temps de gravure (min)	Épaisseur de la couche mésoporeuse ( $\mu\text{m}$ )	Porosité (FTIR) (%)	Porosité (MEB) (%)	Echantillon
0	0	0	0	Si
5	20 $\pm$ 2	51 $\pm$ 1	51 $\pm$ 1	PSi-1
10	30 $\pm$ 5	52 $\pm$ 2	49 $\pm$ 1	PSi-2
25	55 $\pm$ 5	53 $\pm$ 3	50 $\pm$ 1	PSi-3
30	60 $\pm$ 2	53 $\pm$ 3	52 $\pm$ 2	PSi-4
35	70 $\pm$ 3	50 $\pm$ 1	50 $\pm$ 1	PSi-5
40	90 $\pm$ 5	52 $\pm$ 2	51 $\pm$ 1	PSi-6
50	115 $\pm$ 5	50 $\pm$ 1	49 $\pm$ 1	PSi-7
60	135 $\pm$ 5	49 $\pm$ 1	55 $\pm$ 5	PSi-8
90	160 $\pm$ 10	49 $\pm$ 1	54 $\pm$ 4	PSi-9
10	30 $\pm$ 5	-	47 $\pm$ 3	G-PSi-2
25	55 $\pm$ 5	-	47 $\pm$ 3	G-PSi-3
35	70 $\pm$ 3	-	48 $\pm$ 2	G-PSi-5
60	135 $\pm$ 5	-	49 $\pm$ 1	G-PSi-8
90	160 $\pm$ 10	-	51 $\pm$ 1	G-PSi-9

\*Les incertitudes sur les épaisseurs ont été déterminées sur une seule image pour chaque épaisseur de PSi. Celles de G-PSi sont déduites à partir des incertitudes des épaisseurs de PSi de même épaisseur.

Des analyses MEB plus poussées ont été réalisées afin de comparer deux échantillons de faible et forte épaisseur de poreux. Le but de cette analyse est de visualiser les structures en surface et en profondeur.

Les images MEB suivantes, Figure 42, montrent que pour un échantillon dont la couche épaisseur est faible, de 20  $\mu\text{m}$ , cas de PSi-1 par l'exemple (temps de gravure faible), la structure ordonnée apparaît rapidement, soit avant 10  $\mu\text{m}$  de gravure. Quant à la couche épaisse pour le deuxième échantillon (90  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de poreux), le cas de PSi-6, les trente premiers microns montrent une structure désordonnée (Figure 42, cas de PSi-6), la structure mésoporeuse ordonnée est observée à partir de 50-60  $\mu\text{m}$ .

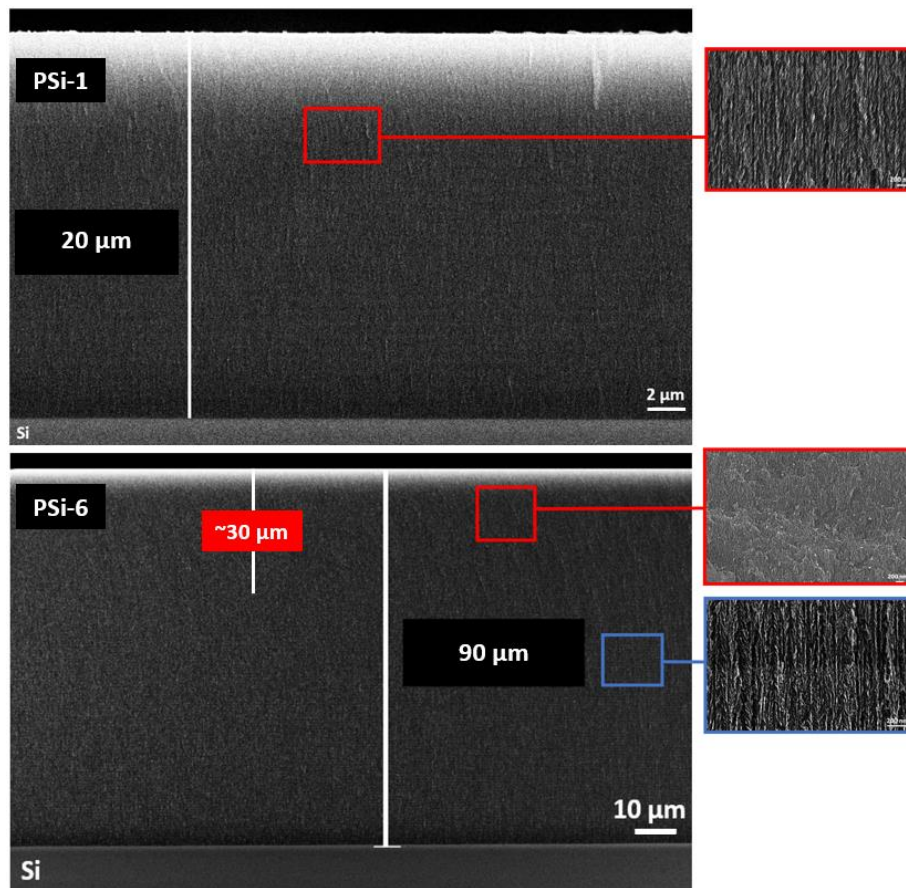


Figure 42 - Focus sur des échantillons de faible et forte épaisseur de poreux : comparaison des structures en surface et en profondeur

### 3.3 Caractérisation morphologique du silicium mésoporeux nanographénisé

Après la synthèse du silicium mésoporeux avec incorporation de nanographène, des caractérisations ont été effectuées. Pour rappel, le nanographène est incorporé dans le silicium mésoporeux afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques du silicium poreux. Les travaux de Thiagarajan *et al.* [23] mettent en valeur l'intérêt de travailler avec un réseau de graphène 3D qui leur permettent d'obtenir de bonnes propriétés électriques et thermiques ce qui peut être intéressantes pour des applications thermoélectriques. En effet, pour qu'un matériau soit considéré thermoélectriquement bon, ses propriétés électriques ( $\sigma$ ) doivent être maximisées et ses propriétés thermiques ( $k$ ) minimisées. Tout d'abord, des images en microscopie électronique à balayage du silicium mésoporeux nanographénisé sont obtenues. Un exemple est donné en Figure 43. Des observations en surface et en coupe ont été réalisées comme pour la structure sans nanographène (Figure 43-a et 43-b). Les caractéristiques



mesurées sont l'épaisseur de la structure poreuse, la porosité, la redensification ou non du silicium et la morphologie de la structure poreuse après insertion de graphène dans la structure poreuse à haute température (750°C).

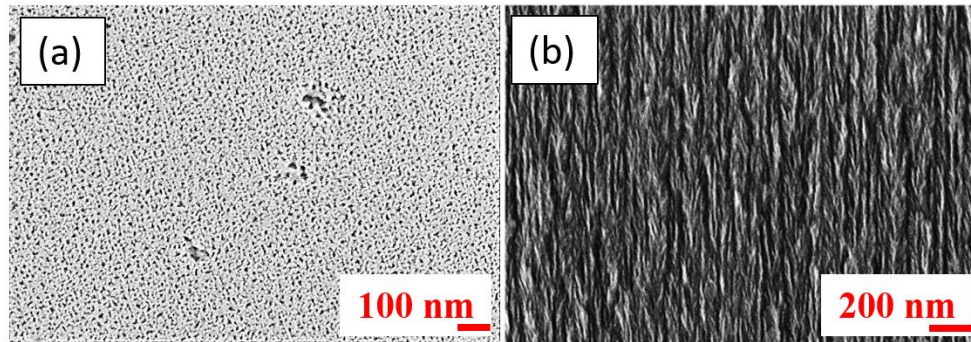


Figure 43 – G-PSi : a) Images en microscopie électronique réalisées en surface et b) en profondeur pour un grossissement de 50 Kx avec une tension d'accélération de 15 kV

D'autres images MEB réalisées en surface de G-PSi sont présentées en annexe. Les images microscopiques de G-PSi sont plus ou moins identiques avec des tailles de pores assez similaires contrairement au PSi où des pores de différentes tailles apparaissent en surface (jusqu'à atteindre et dépasser la taille des macropores). Également, la distribution des diamètres des pores a été étudiée (Figure 44) pour évaluer la densité des pores et le diamètre moyen des pores, comme pour PSi.

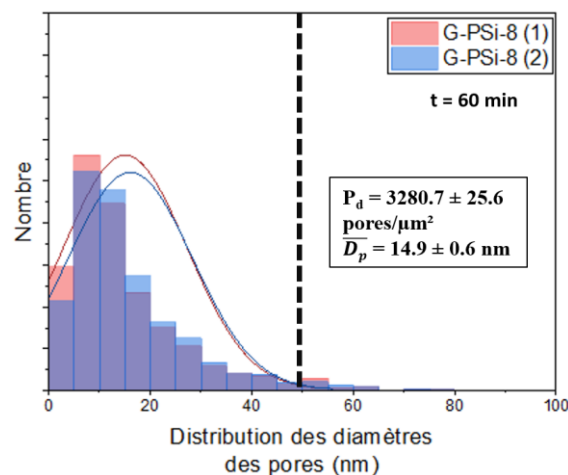


Figure 44 - Distribution de pores dans le cas d'un échantillon de poreux nanographénisé. La courbe rouge et la courbe bleue représentent la loi Normale permettant d'estimer une moyenne de la distribution des diamètres pores.

Les deux échantillons (Figure 38-e et 43-a) visualisés en microscopie correspondent au silicium mésoporeux de même épaisseur. La porosification a été réalisée dans les mêmes conditions ainsi que le stockage des échantillons. L'un des échantillons a subi la carbonisation thermique (Figure 43-a) et l'autre échantillon n'a subi aucun traitement (Figure 38-e). Les deux images ont été traitées sur imageJ de la même manière afin de mieux comparer les caractéristiques des deux échantillons. La différence de contraste visible à la Figure 43-b observée est liée à l'effet de charge sur la surface de l'échantillon. La clarté des images MEB notamment pour étudier la surface des échantillons est traitée de telle manière afin de pouvoir déterminer les tailles des pores et la porosité.

Après les observations en coupe, nous avons vérifié que les épaisseurs ne sont pas impactées par le dépôt de graphène réalisé à haute température. Le silicium n'est pas redensifié et le matériau garde sa morphologie en « sapin inversé ». Il est également observé que les pores sont plus petits. Le diamètre moyen est de  $14.9 \pm 0.6$  nm pour G-PSi-8 alors que pour PSi-8, il était de  $25.5 \pm 1.9$  nm. Cela atteste qu'il y a également du graphène déposé en surface. Des images MEB en top view se trouve en Annexe 2 (G-PSi-2 et G-PSi-5) pour une meilleure compréhension et observation dans les différents cas.

### 3.4 Analyses TEM-EDS vs EDX : orientation cristalline et composition chimique

La microscopie électronique à transmission (TEM ou MET) est une technique d'analyse de microscopie où un faisceau d'électrons traverse l'échantillon avec production de différents rayonnements (selon l'échantillon et les atomes traversés par le faisceau). Les électrons transmis sont stockés par le détecteur qui va traduire ce signal en image contrastée. Dans notre étude, ces analyses en microscopie électronique en transmission ont été réalisées au sein de MACLE, plateforme de microscopie située sur le campus du CNRS à Orléans.

#### 3.4.1 Préparation de l'échantillon

Pour l'observation au TEM, les échantillons sont préparés en section transverse selon la technique dite de "sandwich". Des languettes de 2 x 10 mm sont clivées et collées face à face

à la colle araldyte, formant le sandwich. Une "tranche" de 600  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est découpée transversalement au sandwich, grâce à une scie diamant. Cette section transverse est amincie bilatéralement sur une polisseuse mécanique munie de films diamantés dont la taille diminue progressivement (de 15  $\mu\text{m}$  à 0,5  $\mu\text{m}$ ). L'échantillon, atteignant ainsi une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$ , est collé sur grille MET avant d'être aminci au centre, en biseau, par polissage ionique focalisé (PIPS I Gatan), jusqu'à la transparence aux électrons.

### 3.4.2 Observation du silicium mésoporeux nanographénisé

La Figure 45 montre des images obtenues en microscopie électronique à transmission (TEM) pour le silicium et le silicium mésoporeux nanographénisé.

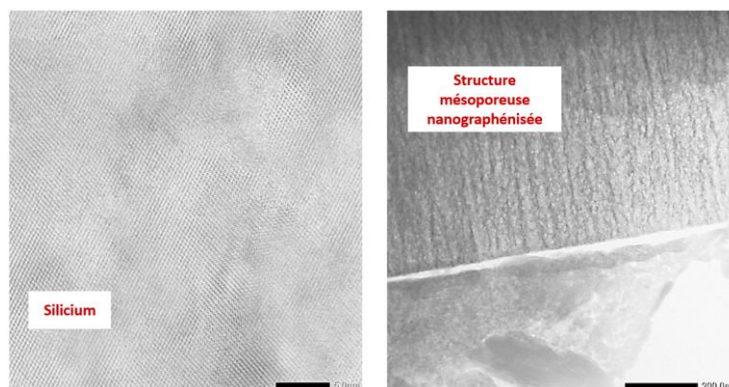


Figure 45 - Analyses TEM réalisées sur un échantillon de Si et G-PSi-3

Premièrement, les analyses soulignent bien que nous avons une structure mésoporeuse avec des pores perpendiculaires à la surface. Afin d'observer la présence ou non de nanographène, des analyses EDS couplées aux analyses microscopiques ont été réalisées pour observer la présence de carbone dans la structure poreuse (en surface et en profondeur) et aussi évaluer la composition chimique. La cartographie présente dans la Figure 46, permet de confirmer les observations MEB en ce qui concerne la présence de carbone en surface. Cette observation de la structure mésoporeuse du silicium poreux a déjà été observé par Melhem *et al.* [22] Il est également possible de voir de l'oxygène provenant de l'oxyde formé en exposant le nanocomposite à l'air ambiant à la fois en surface et en profondeur. Également, du cuivre est révélé par microscopie électronique à transmission (Figure 46).

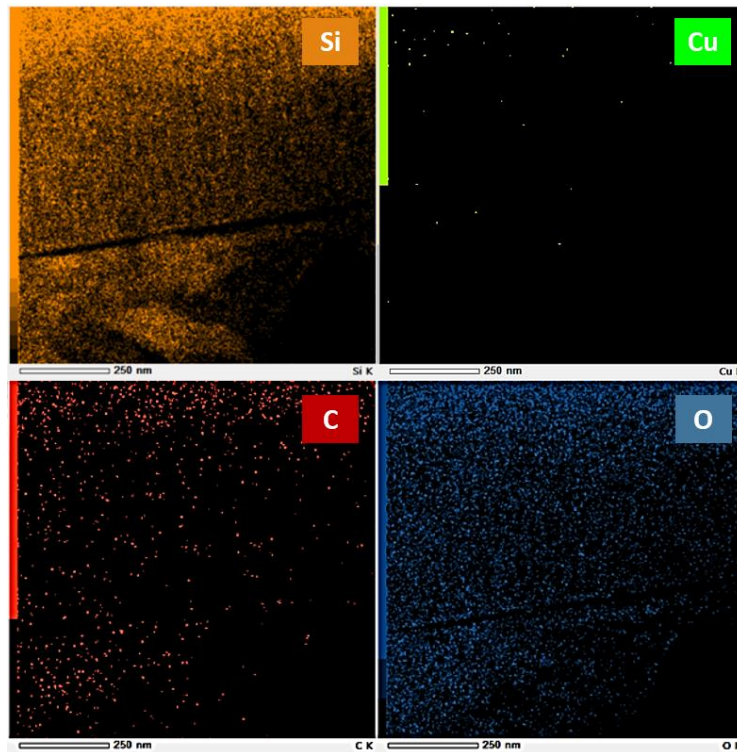


Figure 46 - Cartographie EDS du G-PSi-3 révélant la présence de Cu, C, O et Si en surface et dans les pores du mésoporeux

Deux sources peuvent être la cause de la présence de cuivre. L'une des causes pourrait être la préparation de l'échantillon qui sera analysé en TEM avec l'utilisation de grille en cuivre. L'autre possibilité est la présence de cuivre dû à l'utilisation d'une électrode de cuivre lors de la gravure électrochimique. Du cuivre peut être déposé durant la gravure par électrodéposition. Afin d'évaluer les hypothèses, une analyse EDX est réalisée sur un échantillon (sans préparation spécifique illustrée en Figure 47).

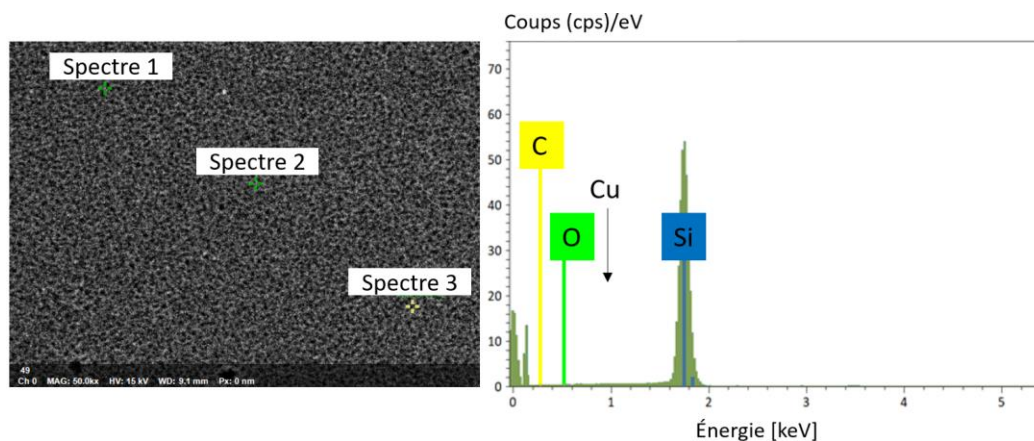


Figure 47 - Analyses EDX pour détecter les éléments dans G-PSi-8 tels que le Si, C, O et Cu.

L'analyse montre une absence de pic de Cu qui devrait être présent autour de 0.8-1 keV d'après [24]. Le Tableau 7 récapitule les teneurs atomiques et révèlent également l'absence de cuivre dans notre échantillon. Cela confirme que le cuivre détecté par microscopie à transmission est dû à la préparation de l'échantillon pour observation.

*Tableau 7 - Teneur atomique des éléments présents dans G-PSi-8*

Caractéristiques	Teneur atomique (%)		
	C	O	Si
Spectre 1	18,41	5,81	75,78
Spectre 2	24,94	4,93	70,13
Spectre 3	32,56	4,6	62,84
Moyenne	25,30	5,12	69,58

Le TEM avait bien révélé la présence de nanographène dans les travaux de Sauze et al. pour l'incorporation de ce dernier dans le germanium poreux [9]. D'autres techniques ont été utilisées pour évaluer la nature et la qualité du carbone inséré. Ces techniques sont explicitées dans la partie suivante intitulée caractérisation spectroscopique.

## 4. Caractérisation spectroscopique de PSi et G-PSi

### 4.1 Caractérisation Raman

L'un des moyens les plus efficaces pour caractériser le graphène est la spectroscopie Raman. Les signatures du graphène sont très bien définies. Les pics et décalages permettront de conclure sur la nature du carbone (graphite, graphène ou nanographène).

Trois spectromètres sont utilisés pour la caractérisation Raman des nanocomposites nanographénisés encore une fois dans les deux laboratoires (GREMI et LN2) avec une longueur d'onde d'excitation est de 532 nm puis également le Raman disponible à la faculté de sciences sur le campus de l'Université de Sherbrooke (longueur d'onde d'excitation est de 633 nm).

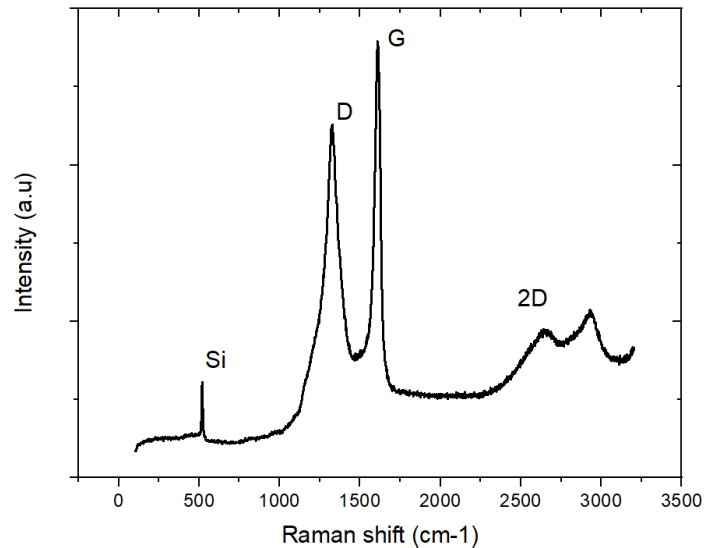


Figure 48 - Spectre Raman du nanocomposite G-PSi-8 contenant du nanographène obtenu par CVD à 750°C avec une longueur d'onde du laser de 532 nm

Les pics D et G (Figure 48) situés respectivement à 1327 cm<sup>-1</sup> et 1603 cm<sup>-1</sup> peuvent être considérés comme une signature du carbone [25]. Le spectre Raman du graphite contient deux pics : le pic G se trouve autour de 1580 et 1600 et le pic D autour de 1350 cm<sup>-1</sup> [26]. La présence de défauts et de joints de grains au sein du matériau est responsable du pic D. De plus, le pic 2D situé à plus haute fréquence dans le spectre a une intensité très faible et une largeur plus grande que les deux pics. A des températures plus élevées, ce désordre peut diminuer [27]. En déterminant le rapport  $\{I(D)/I(G)\}$ , il est possible d'extraire des informations telles que la taille des domaines dans la couche de revêtement. D'après les travaux de Ferrari et Robertson *et al.* [26] et de Sauze *et al.* [5,9], la structure carbonée incorporée dans le matériau poreux est appelée "nanographène" [5, 9, 26, 28]. La relation de Tuinstra et Koenig explique que le rapport des intensités des pics D et G est inversement proportionnel à la taille du domaine,  $L_a$ , comme suit [25, 26, 19, 30] :

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a}$$

Avec  $C(\lambda) = 532 \text{ nm} \sim 49.6 \text{ Angström}$ . La taille du domaine ( $L_a$ ) dans notre étude est de 4 nm avec le ratio  $I(D)/I(G) = 0.8$ . Pour tous les échantillons ayant subi l'étape de dépôt de graphène, le ratio  $I(D)/I(G)$  reste inférieur à 1. Plusieurs études dont celle de Share et al montrent qu'avec une augmentation de la température, des ratios supérieurs à 1 peuvent être observés.



Contrairement au germanium poreux, il est possible d'observer du carbure de silicium après les différentes étapes de porosification et dépôt à haute température [31]. Il est donc possible d'observer la décomposition des précurseurs carbonés favorisés par les propriétés catalytiques du silicium poreux. Pour cela, il est également intéressant de noter que le pic représentatif du Si-C à  $970\text{ cm}^{-1}$  est absent dans le spectre Raman.

Nebogatikova *et al.* [32] montre les modifications de films de graphène sous l'attaque chimique de l'acide fluorhydrique. Après plusieurs minutes d'exposition du graphène à l'acide fluorhydrique, la structure carbonée est complètement attaquée par l'acide selon cette étude. Comme la désoxydation des échantillons nécessite de placer le nanocomposite dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique et de l'éthanol, une caractérisation post-désoxydation est effectuée notamment sur les matériaux contenant du nanographène afin de vérifier les liaisons chimiques. Après vérification de la signature du graphène au Raman, nous avons noté qu'il n'y a eu aucune modification provoquée par désoxydation des matériaux nanographénisés.

#### 4.2 Caractérisation XPS

La spectroscopie photoélectronique X est une technique d'analyse de surface où l'on irradie un matériau par des photons X permettant ainsi de mesurer le nombre d'électrons émis sous ce rayonnement en fonction de leur énergie cinétique. Elle nous renseigne donc sur la composition chimique du matériau. La position en énergie de chaque pic obtenu dépend de l'environnement chimique de l'élément permettant d'avoir des informations sur les liaisons chimiques également. Les analyses ont été réalisées à l'ICMN, Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (Orléans). Le spectromètre est un ThermoScientific modèle Escalab Xi+ avec une source monochromatée  $K\alpha\text{Al}$  (1486,6 eV) avec une taille de la zone de  $650\text{ }\mu\text{m}$ . Les spectres ont été ajustés à l'aide du logiciel CasaXPS.

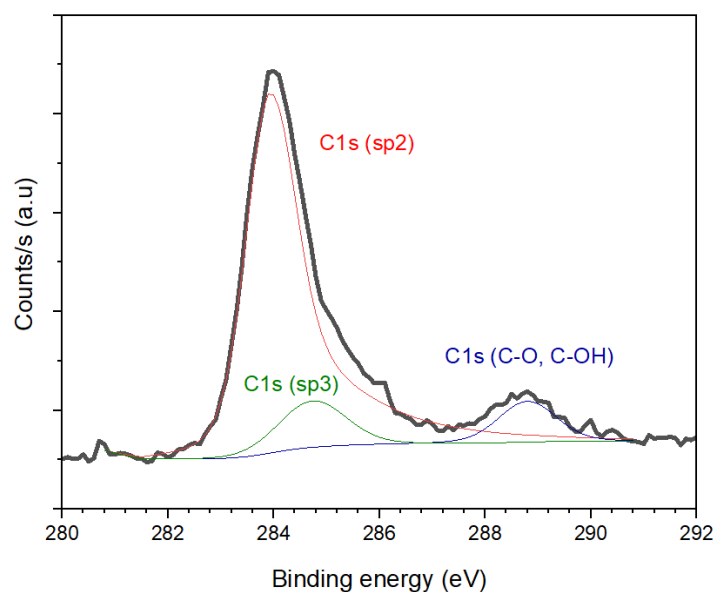


Figure 49 - Spectres XPS de G-PSi-8

La Figure 49 montre le spectre XPS obtenu pour G-PSi-8. L'analyse a été donc réalisée sur un seul échantillon avec différents points. Le Tableau 8 regroupe les différents pics observés et identifiés ainsi que leurs caractéristiques.

Tableau 8 - Caractéristiques des pics identifiés par XPS

Nom	Teneur atomique (%)	Pic d'énergie de liaison (eV)	FWHM (eV)	Aire (CPS.eV)
<b>C1s (sp2)</b>	<b>83,05</b>	283,95	1,23	12349,37
<b>C1s (sp3)</b>	<b>8,14</b>	284,95	1,50	1309,63
<b>C1s (C-O; C-OH)</b>	<b>8,81</b>	288,80	1,32	1209,60

Cette analyse XPS montre la présence de carbone graphitique et graphénique (liaisons C-sp2 et C-sp3). Cette observation a également été mise en évidence par Sauze *et al.* [5,9] dans le cas du germanium poreux nanographénisé. L'analyse montre également que la surface du graphène est oxydée. Différents spectres ont été tracés afin de les comparer entre eux. Les spectres semblables obtenus par XPS révèlent l'homogénéité du revêtement carboné par CVD.

Pour en savoir plus, des mesures spectroscopiques sont effectuées sur trois échantillons, à savoir le silicium, le silicium mésoporeux et le silicium mésoporeux nanographénisé.



## 5. Conclusion du Chapitre 2

Dans ce chapitre, nous avons décrit les étapes de synthèse de silicium mésoporeux obtenue par gravure électrochimique en fixant la densité de courant à 100 mA/cm<sup>2</sup> avec une variation du temps de gravure.

Par la suite, nous avons détaillé les étapes de CVD permettant d'incorporer du nanographène dans le silicium mésoporeux en se basant sur les travaux de Boucherif *et al.* (Silicium poreux) et Sauze *et al.* (Silicium et Germanium poreux).

La caractérisation a été effectuée pour le silicium mésoporeux avec et sans revêtement de nanographène. Les premières méthodes utilisées sont les techniques de microscopie telles que le MEB afin d'observer les différentes morphologies en surface et en profondeur des couches mésoporeuses. Par la suite, des méthodes spectroscopiques ont été utilisées notamment la spectroscopie Infrarouge pour déterminer la porosité de nos échantillons. Pour évaluer la nature et la qualité du dépôt, des mesures par Raman et l'XPS ont été effectuées. Des méthodes d'analyse comme l'EDX, l'AFM et le TEM seront utilisées pour consolider nos observations réalisées : absence de cuivre, détermination des rugosités et évaluation de la présence d'oxyde.

Les différents points à retenir sont :

- La morphologie en sapin inversé du silicium mésoporeux est conservée après graphénisation.
- L'incorporation du nanographène est vérifiée à travers le Raman et l'XPS.
- Les échantillons s'oxydent à l'air ambiant comme l'attestent les analyses TEM-EDS.
- L'absence de cuivre est vérifiée par EDX.

## 6. Références bibliographiques du Chapitre 2

[1] Lysenko, V., Perichon, S., Remaki, B., Barbier, D. et Champagnon, B. Thermal conductivity of thick meso-porous silicon layers by micro-Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, **1999**, volume 86, numéro 12, p. 6841–6846.

[2] Fedorov, A.S.; Teplinskaia, A.S. Thermal Properties of Porous Silicon Nanomaterials. *Materials* **2022**, *15*, 8678, <https://doi.org/10.3390/ma15238678>.

- [3] Hasan H. *et al.* Effect of Porosity on Thermal Properties of Porous Silicon, *Silicon*, volume 15, **2023**, pages 2715–2725.
- [4] Gesele, G., Linsmeier, J., Drach, V., Fricke, J. et Arens-Fischer, R. Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon. *Journal of Physics D : Applied Physics*, volume 30, numéro 21, **1997**, p. 2911–2916.
- [5] Sauze, S. Synthèse et Caractérisation de Nanocomposites à Base de Silicium ou de Germanium Mésoporeux Carbonisés pour des Applications Thermoélectriques. Ph.D. Thesis, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC, Canada, **2021**.
- [6] Khardani M. *et al.* Electrical conductivity of free-standing mesoporous silicon thin films, [Thin Solid Films](#) 495(1):243-245, **2006**, DOI: [10.1016/j.tsf.2005.08.297](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.297)
- [7] Ziouche K. *et al.* Thermoelectric properties of nanostructured porous-polysilicon thin films, *Nano Energy*, vol. 80, **2021**, p. 105553.
- [8] Boucherif, A.R.; Boucherif, A.; Kolhatkar, G.; Ruediger, A.; Arès, R. Graphene-Mesoporous Si Nanocomposite as a Compliant Substrate for Heteroepitaxy. *Small* **2017**, 13, 1603269, doi: 10.1002/sml.201603269.
- [9] Sauze, S.; Aziziyan, M.; Brault, P.; Kolhatkar, G.; Ruediger, A.; Korinek, A.; Machon, D.; Arès, R.; Boucherif, A. Integration of 3D nanographene into mesoporous germanium. *Nanoscale* **2020**, 12, 23984-23994, doi: 10.1039/D0NR04937A.
- [10] Périchon S. Technologie et propriétés de transport dans les couches épaisses de silicium poreux : applications aux microsystèmes thermiques. Thèse, Lyon, Institut National des Sciences Appliquées, **2001**, 175 p.
- [11] Populaire C. Propriétés physiques du silicium poreux : traitements et applications aux microsystèmes. Thèse, Lyon, Institut National des Sciences Appliquées, **2005**, 196 p.
- [12] Billat, S., Thönissen, M., Arens-Fischer, R., Berger, M. G., Krüger, M. et Lüth, H. (1997). Influence of etch stops on the microstructure of porous silicon layers. *Thin Solid Films*, volume 297, p. 22–25.
- [13] Thönissen, M., Billat, S., Krüger, M., Lüth, H., Berger, M., Frotscher, U. et Rossow, U. (1996). Depth inhomogeneity of porous silicon layers. *Journal of Applied Physics*, volume 80, numéro 5, p. 2990–2993.
- [14] Share, K.; Carter, R. E.; Nikolaev, P.; Hooper, D.; Oakes, L.; Cohn, A. P.; Rao, R.; Poretzky, A. A.; Geohegan, D. B.; Maruyama, B.; Pint, C. L. Nanoscale Silicon as a Catalyst for Graphene Growth: Mechanistic Insight from in Situ Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (26), 14180–14186 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03880>.
- [15] S Ya Andrushin *et al* Formation of porous silicon on a non-conductive substrate and its use as a sacrificial layer. **2005** *Semicond. Sci. Technol.* 20 1217

- [16] Melhem, A.; Meneses, D.S.; Andrezza-Vignolle, C.; Defforge, T.; Gautier, G.; Sauldubois, A.; Semmar, N. Structural, Optical, and Thermophysical Properties of Mesoporous Silicon Layers: Influence of Substrate Characteristics. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 7821-7828, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b13101.
- [17] Canham L., Handbook of Porous Silicon, 1st Ed.; Springer Cham: Switzerland, **2014**; pp. 1017 <https://doi.org/10.1007/978-3-319-05744-6>.
- [18] Kunttyi, O.; Zozulya, G.; Shepida, M. Porous Silicon Formation by Electrochemical Etching. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2022**, 2022, 1482877 <https://doi.org/10.1155/2022/1482877>.
- [19] Lascaud, J.; Defforge, T.; Certon, D.; Valente, D.; Gautier, G. In-depth porosity control of mesoporous silicon layers by an anodization current adjustment. *Journal of Applied Physics* **2017**, 122, 214903, doi: 10.1063/1.4997228.
- [20] Bioud, Y.A.; Boucherif, A.; Belarouci, A.; Paradis, E.; Fafard, S.; Aimez, V.; Drouin, D.; Arès, R. Fast growth synthesis of mesoporous germanium films by high frequency bipolar electrochemical etching. *Electrochimica Acta* **2017**, 232, 422-430, doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.115.
- [21] Basu, S.; Lee, B.J.; Zhang, Z.M. Infrared Radiative Properties of Heavily Doped Silicon at Room Temperature. *Journal of Heat Transfer* **2010**, 132, 023301, doi: 10.1115/1.4000171.
- [22] Melhem, A.; Defforge, T.; Meneses, D.S.; Andrezza-Vignolle, C.; Gautier, G.; Semmar, N. Structural, Optical, and Thermal Analysis of n-Type Mesoporous Silicon Prepared by Electrochemical Etching. *J. Phys. Chem. C* **2015**, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04984.
- [23] Thiyagarajan, P.; Oh, M-W.; Yoon, J-C.; Jang, J-H. Thermoelectric properties of nanoporous three-dimensional graphene networks », *Applied Physics Letters* **2014**, vol. 105, no 3, p. 033905.
- [24] Chebakova, K.A.; Dzidziguri, E.L.; Sidorova, E.N.; Vasiliev, A.A.; Ozherelkov, D.Y.; Pelevin, I.A.; Gromov, A.A.; Nalivaiko, A.Y. X-ray Fluorescence Spectroscopy Features of Micro- and Nanoscale Copper and Nickel Particle Compositions. *Nanomaterials* **2021**, 11, 2388. <https://doi.org/10.3390/nano11092388>
- [25] A. C. Ferrari *et al.*, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys Rev Lett*, vol. 97, n° 18, p. 187401, nov. **2006**, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [26] A. C. Ferrari et J. Robertson, « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 20, p. 14095-14107, mai **2000**, doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [27] A. Merlen, J. G. Buijnsters, et C. Pardanaud, « A guide to and review of the use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: From graphene to amorphous carbons », *Coatings*, vol. 7, n° 10, **2017**, doi: 10.3390/coatings7100153.

- [28] K. S. Novoselov *et al.*, « Electric field effect in atomically thin carbon films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666-669, oct. **2004**, doi: 10.1126/science.1102896.
- [29] F. Tuinstra et J. L. Koenig, « Raman Spectrum of Graphite », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, n° 3, p. 1126-1130, août **1970**, doi: 10.1063/1.1674108.
- [30] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, et M. Endo, « Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 10, p. R6585-R6588, mars **1999**, doi: 10.1103/PhysRevB.59.R6585.
- [31] Coussou B. Élaboration par CVI/CVD et caractérisation de dépôts dans le système Si-N(-O). Thèse, Université de Bordeaux, **2018**, 195 p.
- [32] N. A. Nebogatikova, I. V. Antonova and V. Y. Prinz, "Hydrofluoric acid modifications of graphene films," *2011 International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices Proceedings*, Erlagol, Russia, **2011**, pp. 80-82, doi: 10.1109/EDM.2011.6006900.

## 7. Annexe du Chapitre 2

### Annexe 1 – Détermination de la porosité par traitement d'images MEB via ImageJ

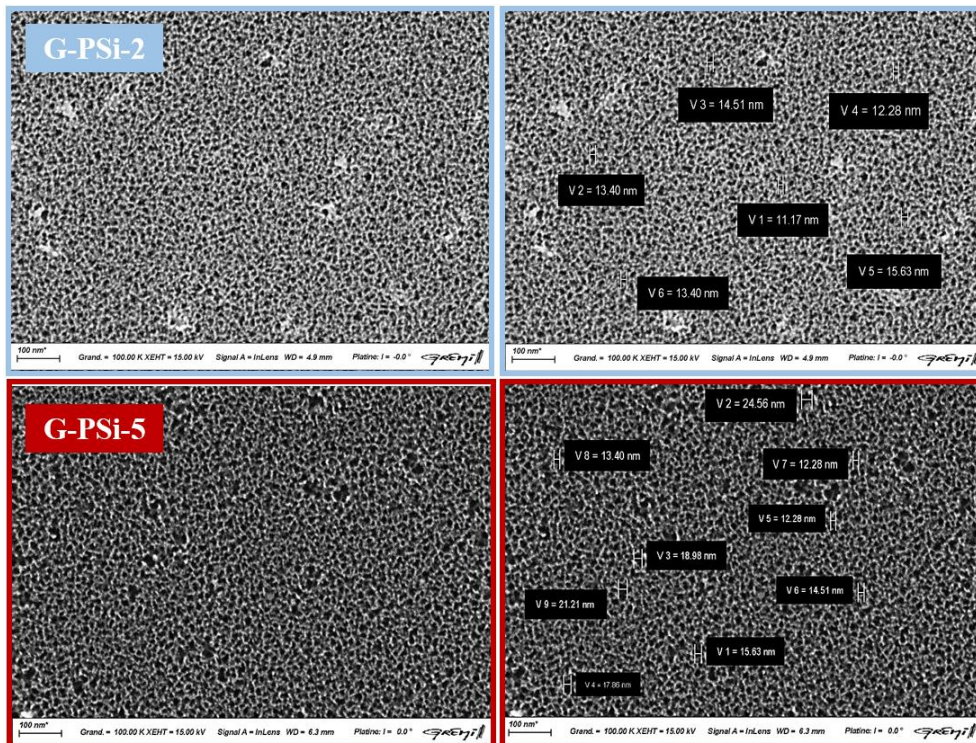


Top view image  
PSi-8

Threshold  
Porosité

Analyze particles  
Détermination du nombre  
de pores

Annexe 2 – Images MEB de G-PSi-2 et G-PSi-5 : Images obtenues sur deux échantillons de G-PSi afin d'avoir une idée globale sur les tailles des pores avant d'effectuer une analyse statistique sur Origin par traitement d'imageJ.





## **Chapitre 3**

### **Conception de dispositifs expérimentaux pour l'estimation du coefficient Seebeck**

---



## 1. Introduction

Comme évoqué dans le chapitre précédent, le silicium mésoporeux est un matériau anisotrope complexe. L'incorporation de graphène à l'intérieur des pores de cette matrice a été envisagée afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques qui sont fortement impactées par la nanostructuration [1-4].

L'une des propriétés thermoélectriques d'un matériau est son coefficient Seebeck,  $S$ . Ce coefficient est défini, pour une température  $T$ , comme le rapport entre la différence de potentiel électrique induite et la différence de température entre les jonctions, soit  $S = \frac{dU}{dT}$ .

Selon la formule de Mott [5], le coefficient Seebeck peut être estimé par la technique UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. Il s'agit d'une méthode spectroscopique qui permet de sonder les propriétés d'un matériau sans contact et de remonter au coefficient  $S$  grâce à l'étude de la densité d'état (DoS) au niveau de Fermi. Cette méthode a été envisagée notamment dans l'étude de matériaux semi-métalliques pour estimer le coefficient Seebeck de polymères dopés [6]. Également, Petsagkourakis *et al.* [7], a étudié cette méthode pour évaluer le coefficient Seebeck de couches minces de PEDOT :Tos. De façon plus générale, la spectroscopie UPS peut adresser une bonne approximation de la densité d'état dans des structures semi-conductrices, et de ce fait elle nous paraît intéressante pour l'évaluation du coefficient Seebeck dans le cas du silicium cristallin (Si), poreux (PSi) et poreux nanographénisé (G-PSi).

D'autres méthodes plus classiques existent également afin de mesurer cette propriété selon différentes configurations. Ces différentes configurations ont été citées dans le chapitre 1 avec les deux grandes familles telles que les dispositifs à laser [8-9] et les dispositifs à gradient [4]. Par ailleurs, l'étude portant sur des couches poreuses intégrées dans leur substrat, une simulation de l'impact des propriétés physiques et thermoélectriques du silicium massif sur celles de la couche poreuse (couche d'intérêt) est réalisée dans ce chapitre par l'utilisation du code commercial Comsol Multiphysics<sup>®</sup>. En effet, en modifiant les paramètres du modèle telle que la conductivité thermique en fonction de l'épaisseur, il est possible d'observer l'évolution du potentiel électrique et/ou du gradient de température permettant d'estimer l'évolution du coefficient Seebeck et noter si la contribution du substrat montre un effet non-négligeable sur



la détermination des propriétés thermoélectriques du silicium poreux. Il s'agit d'un travail de conception qui permet d'envisager par la suite la configuration optimale pour l'évaluation du coefficient Seebeck.

La plupart des mesures entreprises dans la littérature concernant la détermination du coefficient Seebeck du silicium mésoporeux [2, 4, 10] sont réalisées dans le plan. Cependant, ce type de mesure ne prend pas en considération toute la chimie et la morphologie de la couche mésoporeuse. Des dispositifs capables de déterminer le coefficient Seebeck hors plan (prenant en compte que les pores sont colonnaires et donc verticaux) doivent être utilisés. Les bancs de mesure commerciaux sont plutôt adaptés à la caractérisation des matériaux à l'état bulk et rarement aux couches minces ou matériaux complexes. Les problèmes principaux rencontrés dans le développement de ces dispositifs sont la reproductibilité des mesures et les grandes incertitudes liées à la précision des mesures comme observé dans la thèse de Stéphanie Sauze [11] avec des valeurs de coefficient Seebeck pour le silicium cristallin dopé p de  $-40 \mu\text{V/K}$ , qui reste un ordre de grandeur plus faible que les valeurs attendues pour un taux de dopage de  $10^{18}$ - $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ( $\sim 600 \mu\text{V/K}$ ). Il n'était pas envisageable d'entreprendre des mesures sur du Si mésoporeux.

Le développement d'un banc spécifique aux substrats de Si mésoporeux impliquerait de mesurer le coefficient Seebeck d'un matériau anisotrope non autoportant donc reposant sur son substrat. Ainsi, dans la suite du chapitre nous présentons de façon détaillée toutes les étapes de conception et mise au point d'un nouveau dispositif complètement fabriqué au laboratoire GREMI pour cibler la caractérisation des substrats de PSi. La calibration a été effectuée sur des matériaux de référence tels que le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et le Cu pour vérifier la sensibilité de la méthode. L'implantation des capteurs de mesure (thermocouples, fluxmètres, pins électriques) étant également déterminante pour l'évaluation du coefficient Seebeck [12-14], nous avons opté pour une configuration 'sandwich' c'est dire un gradient thermique dans la même direction que la gravure des pores (direction cristallographique [100]) qui sera également détaillée dans la suite du chapitre.

## 2. Analyse UPS pour la détermination du coefficient Seebeck

La spectroscopie photoélectronique ultraviolette (UPS) est une technique pour sonder les états électroniques de valence dans les matériaux semi-conducteurs. Cette technique permet de déterminer le coefficient Seebeck d'un matériau [7]. Plusieurs travaux ont présenté l'UPS comme une technique de caractérisation pertinente, notamment pour déterminer les propriétés électriques du graphène, à savoir la fonction de travail, l'affinité électronique etc. [15-17]. C'est une technique d'analyse de surface (10 nm d'épaisseur) pour la détermination des propriétés électriques d'un semi-conducteur, par exemple, le niveau de Fermi et le travail de sortie qui dépend du dopage ainsi que le coefficient Seebeck. Ce coefficient Seebeck  $S$  est lié à l'entropie par porteur de charge [18]. La formule de Mott décrit que  $S$  est lié à la densité d'état (DoS) et peut être exprimé comme :

$$S(E, T) = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2 T}{q} \cdot \left( \frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E} \right)_{E = E_F} \quad (1)$$

où  $S$  est le coefficient Seebeck ( $\mu\text{V}/\text{K}$ ),  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $\text{J}/\text{K}$ ),  $q$  est la charge élémentaire ( $\text{A.s}$ ),  $T$  la température ( $\text{K}$ ),  $E$  est l'énergie de liaison ( $\text{eV}$ ),  $E_F$  est l'énergie du niveau de Fermi ( $\text{eV}$ ) et  $\sigma$  est la conductivité électrique ( $\text{S}/\text{m}$ ). Le coefficient Seebeck est directement proportionnel à la dérivée de DoS qui dépend de l'énergie [19] et correspond au nombre d'états électroniques disponibles dans un système par unité de volume et d'intervalles d'énergie. Le terme  $\left( \frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E} \right)$  est lié à la forme du DoS au niveau de Fermi et décrit sa tangente à ce niveau. La conductivité  $\sigma(E)$  dépend de  $N$  (densité de porteurs de charge) qui est lié à  $D(E)$ , le nombre d'états disponibles qu'un électron peut occuper. Selon la complexité du matériau, dans notre cas le PSi avec une anisotropie marquée et des pores colonnaires ramifiés, nous utilisons cette méthode spectroscopique pour la détermination de  $S$  sans contact.

### 2.1 Étude des spectres UPS au niveau de Fermi

Les mesures UPS ont été réalisées avec un ThermoScientific Escalab Xi+. Ce spectromètre photoélectronique est équipé d'une source UV de He I d'une énergie de 21,2 eV. La taille de

la zone d'analyse est de 650  $\mu\text{m}$ . Les spectres UPS pour Si, PSi-8 et G-PSi-8 sont donnés à la Figure 50.

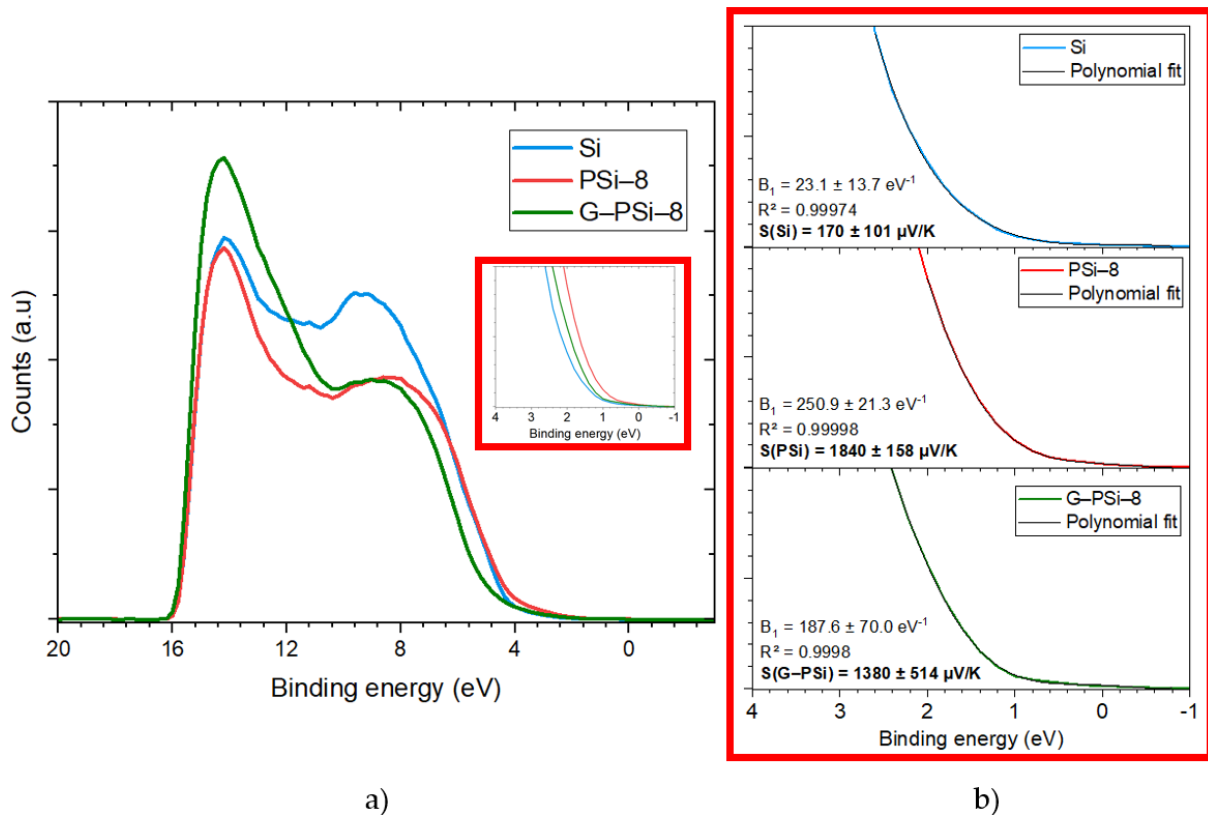


Figure 50 - a) Spectres UPS de Si, PSi-8 et G-PSi-8 ; b) Zoom sur l'énergie de liaison inférieure ( $E_B$ ) :  $E_B$  égal à 0 représente le niveau de Fermi.

En se basant sur la formule de Mott, il est possible de comparer le S de différents matériaux. Dans les travaux de Perrot *et al.* [6], la comparaison de S de deux matériaux polymères semi-métalliques était qualitative. En effet, les pentes étaient assez similaires et n'ont pas permis de quantifier le S pour les matériaux étudiés par Perrot. Dans notre travail, pour quantifier S, les spectres sont ajustés par une fonction polynomiale d'ordre 5, de type  $y = A + B_1x + B_2x^2 + B_3x^3 + B_4x^4 + B_5x^5$ , choisie avec des critères de qualité (coefficient de détermination)  $R^2 > 0,999$  et en prenant en compte la valeur de  $B_1$ . Plus de détails concernant l'ajustement sont présentés ci-dessous (Figure 51).

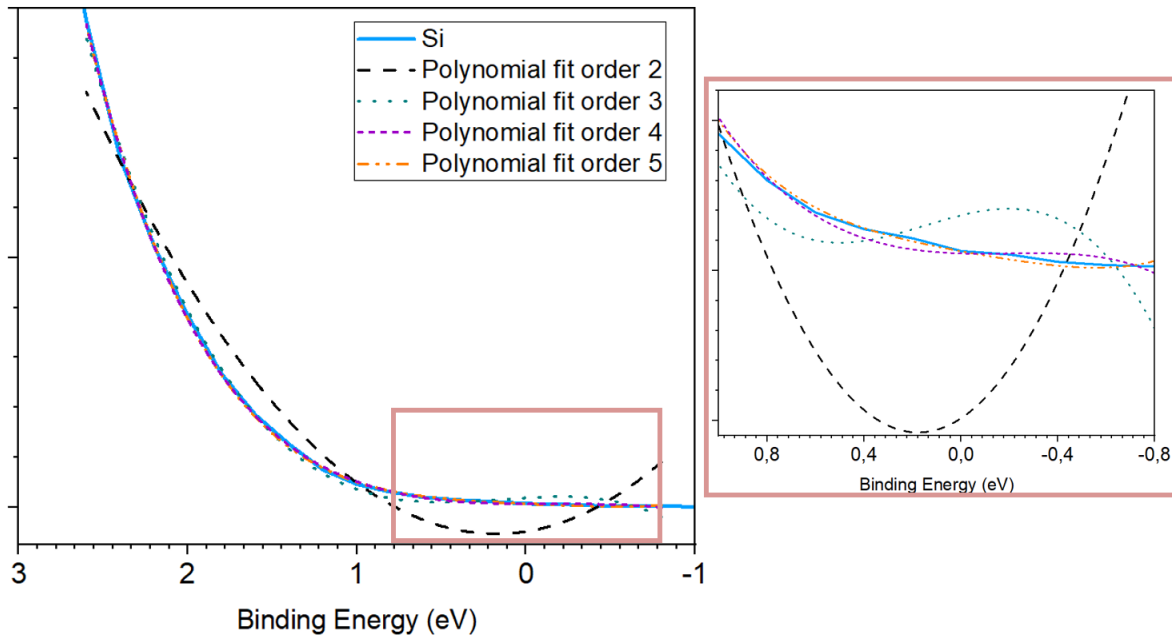


Figure 51 - Méthodologie pour l'ajustement et la détermination de la valeur  $S$  de Si par UPS. Cette méthodologie a été répétée dans le cas de P-Si et G-P-Si.

Cette fonction est dérivée pour obtenir  $\left(\frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E}\right)$  à  $x=0$  ( $B_1$  sur les Figures 50 et 51). Les différentes valeurs obtenues de  $R^2$  et  $B_1$  sont présentées dans le Tableau 9, pour différents ordres du fit.

Tableau 9- Résumé des caractéristiques d'ajustement polynomial.

Ordre du fit polynomial	$R^2$	$B_1$
2	0.95301	$535.8 \pm 325.3$
3	0.99722	$199.2 \pm 85.0$
4	0.99951	$149.2 \pm 58.1$
5	<b>0.99968</b>	<b><math>23.1 \pm 13.7</math></b>

D'après la Figure 51 et le Tableau 9, en observant l'allure des ajustements, les valeurs de  $R^2$  ainsi que les valeurs  $B_1$ , le meilleur ajustement correspond au fit polynomial d'ordre 5 pour le silicium. Cette méthodologie a été répétée pour P-Si et G-P-Si pour la détermination de  $B_1$  qui nous permettra de remonter à une valeur de  $S$  pour chaque matériau.

## 2.2 Détermination du coefficient Seebeck S par UPS

Le coefficient Seebeck S est déterminé à partir de l'équation (1). Les détails des calculs sont synthétisés dans le Tableau 10.

Tableau 10 - Détermination de S par UPS

Matériau	Partie constante de la formule de Mott (1) (m <sup>4</sup> .kg <sup>2</sup> .s <sup>-5</sup> .A <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E}$ (J <sup>-1</sup> )	Seebeck coefficient (μV/K)
Si		1.44x10 <sup>20</sup>	170
PSi-8	1.17x10 <sup>-24</sup>	1.58x10 <sup>21</sup>	1840
G-PSi-8		1.17x10 <sup>21</sup>	1380

La partie nommée « constante de la formule de Mott » correspond au terme suivant :

$$\text{Constante} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2 T}{q} \quad (1)$$

Le calcul a été réalisé à partir d'une étude de dimension pour évaluer le coefficient Seebeck. Les valeurs des constantes telles que la constante de Boltzmann et la charge élémentaire sont données dans le Tableau 11.

Tableau 11 - Valeurs des constantes utilisées pour le calcul de S par UPS

Constante	Valeur
Constante de Boltzmann (m <sup>2</sup> .kg.s <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	1.38 x 10 <sup>-23</sup>
Charge élémentaire (A.s)	1.6 x 10 <sup>-19</sup>
Température (K)	300

Par UPS, le calcul de S (Si) donne une valeur S(Si) = 170 ± 100 μV/K. Ainsi, dans le plan S(Si) prend des valeurs dans la gamme de 70-270 μV/K, les valeurs sont en bon accord avec les références [20-22] dont les valeurs S(Si) sont comprises entre 130-170 μV/K, pour un taux de dopage autour de 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>, où la détermination se fait par méthode classique de mesure de S dans le plan, comme citée dans le chapitre 1. En revanche, le S du PSi est de 1840 ± 168 μV/K. Cette valeur est nettement supérieure à celle indiquée dans la littérature pour le silicium mésoporeux, où S(PSi) = 1014 μV /K pour la valeur maximale mesurée par méthode conventionnelle, comme dans les travaux de Valalaki *et al.* [4]. L'analyse UPS est une analyse de surface. Si la surface est contaminée, les propriétés du matériau peuvent s'altérer. Les

images TEM visualisées dans le chapitre précédent montrent bien la présence d'oxygène en surface et en profondeur dans le matériau poreux. On note donc que la surface du PSi s'oxyde facilement après exposition à l'air ambiant. Il est également rapporté dans la littérature que les surfaces de matériaux oxydes/oxydés ont un coefficient Seebeck élevé d'environ 1000  $\mu\text{V}/\text{K}$  à 340 K [23]. La valeur de  $S(\text{PSi})$  dans le plan est donc surestimée en raison de la présence d'oxyde en surface. Dans le cas du nanocomposite G-PSi, la littérature ne rapporte aucun résultat sur les mesures de  $S$ . Dans notre cas, la valeur de  $S(\text{G-PSi})$  est de  $1380 \pm 514 \mu\text{V}/\text{K}$ . Compte tenu de la complexité du matériau, on peut dire que la valeur est probablement surestimée également comme pour le PSi. Afin de comprendre d'avantage la valeur obtenue dans le cas du G-PSi, nous pouvons étudier l'équation (1). Dans cette équation, le terme  $\left(\frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E}\right)$  dépend de deux composantes, la mobilité et la forme du DoS [18-19] et on peut écrire :

$$S(E, T) = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2 T}{q} \cdot \left( \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right)_{E = E_F} \quad (2)$$

où les termes  $n(E)$  et  $\mu(E)$  sont la densité de porteurs dépendante de l'énergie (affectant le DoS) et la mobilité (affectant les propriétés électroniques), respectivement. Ensuite, on peut supposer que comme le Si est plus conducteur que le PSi, on maximise donc la partie dépendante de la mobilité. Pour le PSi, la composante dépendante du DoS est certainement plus élevée contrairement à la partie dépendante de la mobilité, qui montre un  $S$  élevé. En revanche, le G-PSi est normalement plus conducteur que le PSi [11] en raison de la présence de nanographène dans les pores (alors que les pores de PSi sont vides). Dans ce cas, les deux composantes (DoS et mobilité) affectent le  $S$ . En effet, l'erreur calculée par UPS sur  $S$  est plus faible sur Si que sur PSi et G-PSi. Ceci est probablement à nouveau lié à la structure complexe poreuse du PSi et du G-PSi tandis que le silicium est un matériau isotrope.

A la suite de ces calculs, nous pouvons retenir que la valeur du coefficient Seebeck de PSi est supérieure aux coefficients Seebeck de Si et G-PSi. Cependant, compte tenu des valeurs élevées du coefficient du PSi et probablement du G-PSi par UPS, des mesures macroscopiques du  $S$  sont nécessaires afin de vérifier le coefficient Seebeck en profondeur de nos matériaux. Un dispositif adapté aux mesures de  $S$  du PSi et du G-PSi a été conçu pour la détermination hors plan du  $S$  de ces structures complexes.

### 3. Mesure du coefficient Seebeck : ZT-mètre

Deux configurations principales existent pour déterminer le coefficient Seebeck des matériaux à potentiel thermoélectrique fort. Ces configurations diffèrent par le positionnement des sondes (ou thermocouples) et permettent ainsi des mesures Seebeck en plan ou en profondeur. Linseis *et al.* [8] ont développé un banc de mesure capable de déterminer simultanément les propriétés physiques de couches minces (allant de 5 nm à 25  $\mu\text{m}$ ), telles que le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et l'émissivité. Pour la détermination du coefficient Seebeck, un thermomètre et un élément chauffant supplémentaires sont placés sur la puce à proximité de l'échantillon. À l'aide de cet appareil, ils ont permis la détermination du coefficient Seebeck d'un film mince  $\text{Bi}_{87}\text{Sb}_{13}$  de 142 nm et d'un film mince PEDOT : PSS de 15  $\mu\text{m}$ . La méthode utilisée pour déterminer les propriétés est appelée "flash laser". Le détecteur et le laser sont situés sur des côtés opposés des échantillons. L'une des exigences est que l'épaisseur de l'échantillon doit être homogène et que la surface de l'échantillon doit être uniformément fermée. Au GREMI, une première approche a été de concevoir un système de mesures simultanées du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique pour la caractérisation électrique de différents matériaux [11]. Un faisceau laser  $\text{CO}_2$  modulé (source de chauffage) est utilisé pour sonder les propriétés thermoélectriques à différentes profondeurs sous la surface du matériau. Les valeurs estimées ont montré une précision de  $4\mu\text{V}/\text{K}$  pour le Seebeck de plusieurs matériaux tels que les membranes de silicium mésoporeuses, le  $\text{TiO}_x$  et les couches minces métalliques (cuivre et constantan). Cependant, la configuration n'est pas optimale pour la caractérisation des propriétés thermoélectriques en profondeur. Une amélioration est apportée au dispositif présent au GREMI pour extraire le coefficient Seebeck de PSi et G-PSi

Le dispositif appelé ZT-mètre est un appareil permettant donc de déterminer les propriétés thermoélectriques d'un matériau, dans notre cas le coefficient Seebeck du matériau et la conductivité thermique. Dans ce chapitre, nous évoquerons seulement les mesures effectuées pour la détermination du coefficient Seebeck. Les propriétés thermiques de nos matériaux seront discutées dans le chapitre suivant.

### 3.1 Dispositif ZT-mètre (prototype I)

Le dispositif ci-dessous, en Figure 52, a été mis en place au GREMI afin de caractériser thermoélectriquement les matériaux type couches minces en 2019. Cet appareil permettait de mesurer simultanément la conductivité électrique et le coefficient Seebeck des matériaux. Ce prototype I a été conçu après le dispositif à laser [9] décrit dans le chapitre 1.

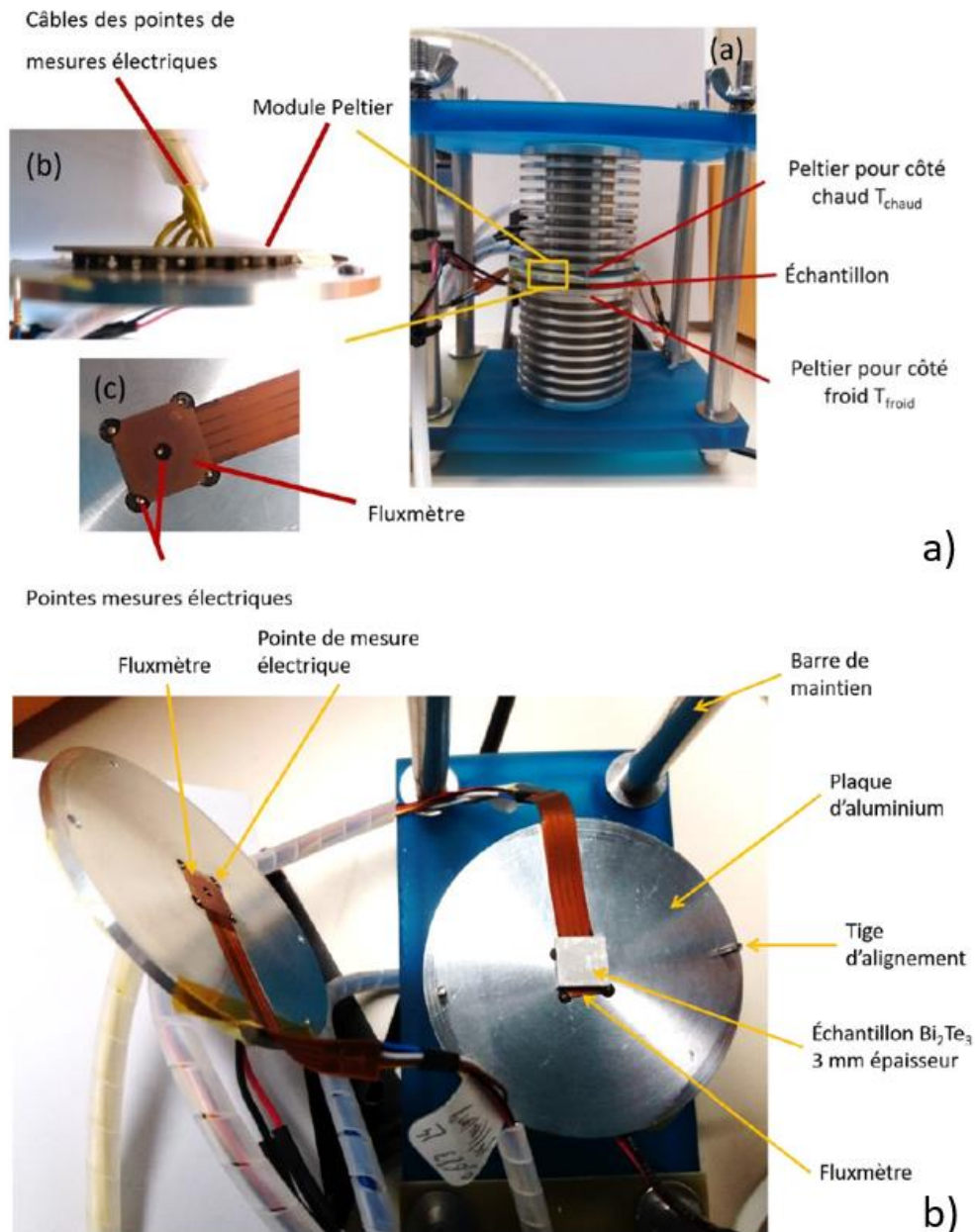


Figure 52 – Prototype I du ZT-mètre : a) Première version du dispositif thermoélectrique conçu au GREMI avec une vue générale du banc de mesure ainsi que le module Peltier et les fluxmètres et b) Photos des deux blocs avec les plaques d'aluminium [15]



Ce prototype permet de mesurer le coefficient Seebeck en configuration sandwich, c'est-à-dire dans la même direction que la gravure des pores (orientation cristalline du Si est [100]). Les dimensions des échantillons à mesurer devaient être supérieures à 1 cm<sup>2</sup> afin de couvrir la surface des fluxmètres (dont la surface est de 1 cm<sup>2</sup>). Cela permet d'éviter les problèmes de mesure liés à une mauvaise estimation des gradients de température et des mesures électriques. Les détails des différents composants de l'appareil sont illustrés dans les Figures 52-a et 52-b. Des modules Peltier circulaires sont placés de part et d'autre des blocs. Les fluxmètres jouant le rôle de thermocouple et de capteur de flux permettent de mesurer la température et le flux de chaleur. Comme pour chaque dispositif conçu, une étape de calibration a été nécessaire pour entamer des mesures de propriétés thermoélectriques par la suite. Cette calibration a été réalisée, comme décrite notamment dans les travaux de thèse de Stéphanie Sauze [11]. Le matériau utilisé est le tellure de bismuth Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> de 1cm<sup>2</sup> de dimension avec une épaisseur de 3 mm, recouvert de laque d'argent. Le module Peltier permet de chauffer le bloc du haut et un ventilateur est placé au niveau du bloc du bas afin de créer une différence de température et d'évacuer la chaleur. L'ensemble des connexions est relié à un Keithley 7700. La valeur mesurée est de  $S(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = 92 \mu\text{V/K}$ . La valeur du coefficient est positive. Des vérifications sont faites pour s'assurer que les branchements et connexions électriques ne sont pas inversés. Cependant, le problème majeur de ce dispositif résidait dans l'ouverture du système causant des problèmes de planéité et des mesures sur de faibles épaisseurs engendrant des valeurs erronées de coefficient Seebeck (fluctuations colossales des valeurs notamment du potentiel électrique). La mesure électrique était donc moins précise et il était difficile de maintenir une différence de température entre les deux blocs pour des matériaux moins épais que le Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [11].

Il serait donc judicieux d'améliorer le dispositif pour rendre possible les mesures de S sur le silicium mésoporeux, qui est une structure fine, anisotrope avec des pores perpendiculaires ramifiés.

Les points importants pour la nouvelle conception du ZT-mètre sont :

- Assurer une meilleure planéité du système tout en restant sur la même configuration en sandwich
- Maintenir une différence de température stable afin d'éviter des grosses incertitudes de mesure

- Assurer un bon contact électrique avec des pins à ressort (maîtrise d'une pression sur l'échantillon)
- Remplacer le ventilateur par un système plus performant pour une meilleure évacuation de la chaleur

### 3.2 Conception d'un ZT-mètre amélioré capable d'effectuer des mesures sur matériaux complexes (prototype II)

#### 3.2.1 Modélisation de la réponse du coefficient Seebeck par Comsol Multiphysics®

Comme indiqué précédemment et dans le chapitre 2, l'étude porte sur des couches poreuses reposant sur leur substrat de silicium. Les propriétés thermoélectriques du silicium massif sont différentes de celles de la couche poreuse obtenue notamment le coefficient Seebeck. Étant donné que l'étude porte sur un matériau poreux avec substrat, nous avons vérifié par Comsol Multiphysics® en modélisant la réponse en terme de coefficient Seebeck en fonction des épaisseurs de poreux. Les résultats sont illustrés dans la Figure 53.

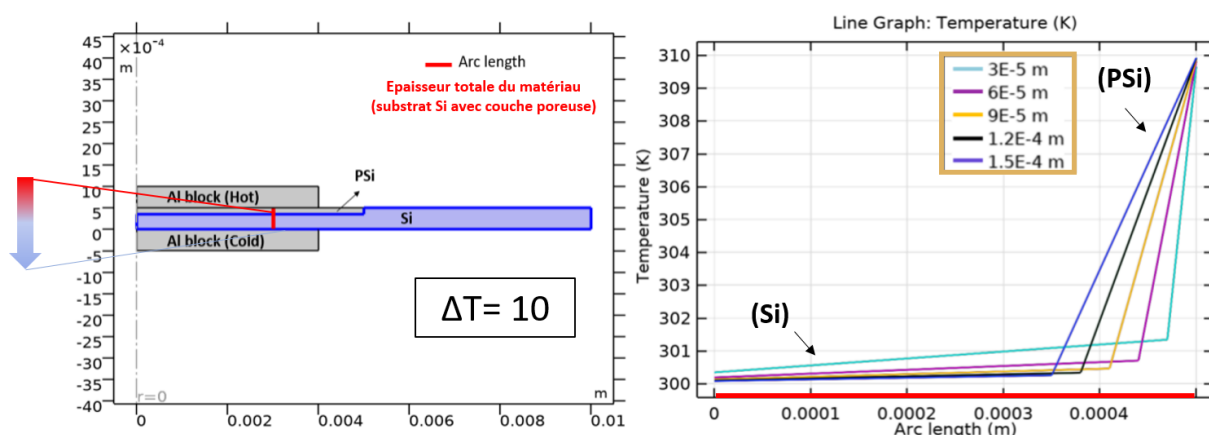


Figure 53 - Simulation via COMSOL Multiphysics de l'établissement du gradient de température dans le silicium mésoporeux à différentes épaisseurs

Cette méthode inverse réalisée par simulation COMSOL Multiphysics® permet d'évaluer la contribution du substrat Si dans la mesure du S de PSi. Étant donné que nous sommes en conduction, dans un régime stationnaire, le paramètre essentiel à prendre en compte est la conductivité thermique du silicium et de la membrane poreuse. Pour le silicium dopé p, on a

estimé une valeur de  $k$  de  $130 \text{ W/m.K}$  [24-25]. Quant au  $k$  de  $\text{PSi}$ , qui est un bon isolant thermique, on le considère égal à  $1 \text{ W/m.K}$  [26-27]. La Figure 53 montre un schéma du système considéré ainsi que la simulation réalisée en fonction de différentes épaisseurs de poreux. On observe l'établissement du gradient thermique entre les deux blocs de cuivre dans la membrane ( $\text{PSi}$ ) et le silicium (substrat). On impose un  $\Delta T = 10\text{K}$  afin de voir la répartition de la température. D'après la simulation, l'écart de température dans la partie  $\text{Si}$  est très faible alors la contribution du Seebeck de  $\text{Si}$  ne pourra perturber la mesure de  $S$  de  $\text{PSi}$ . La même simulation a été réalisée pour le potentiel électrique (Figure 54) afin d'observer le deuxième composant du coefficient Seebeck.

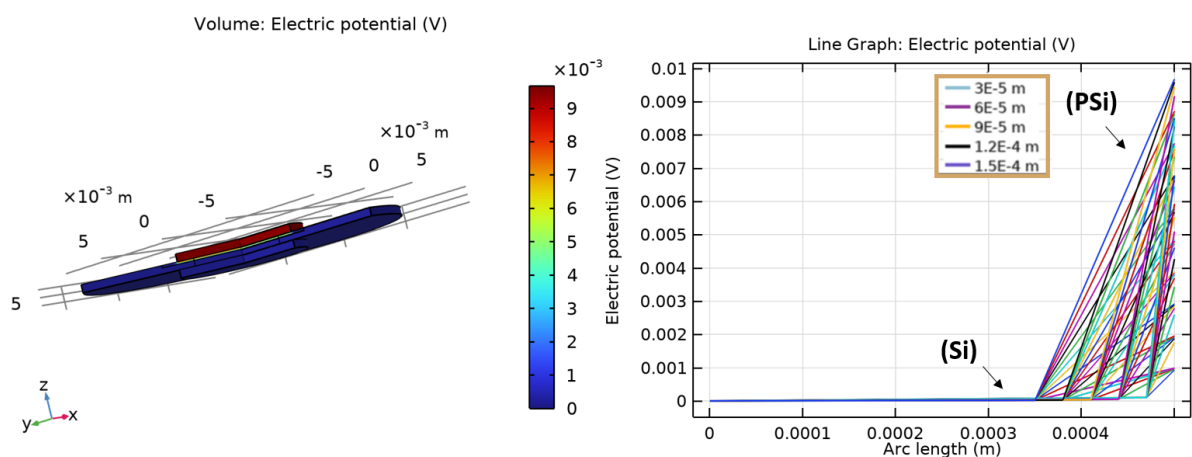


Figure 54 - Simulation via COMSOL Multiphysics de l'évolution du potentiel électrique dans le silicium mésoporeux à différentes épaisseurs

On observe donc que le gradient thermique a lieu essentiellement dans la couche mésoporeuse (Figure 53) et que la contribution du substrat  $\text{Si}$  dans la mesure de  $S(\text{PSi})$  est encore plus faible en augmentant l'épaisseur de la couche mésoporeuse. Cette observation est faite pour l'évolution du potentiel électrique également (Figure 54).

### 3.2.2 Conception d'un dispositif vertical pour des mesures de $S$ en profondeur

A la suite du prototype I, une conception améliorée a été mise au point. Ce nouveau dispositif est illustré en Figure 55. Cette conception est réalisée dans le cadre de cette thèse.

Ce dispositif artisanal amélioré est composé de deux dissipateurs de chaleur en aluminium (source chaude en haut et source froide en bas) disposées sur un système vertical. Il

déterminera simultanément la conductivité thermique et le coefficient Seebeck d'où l'importance d'avoir une variation de température pseudo-stable voire stable.

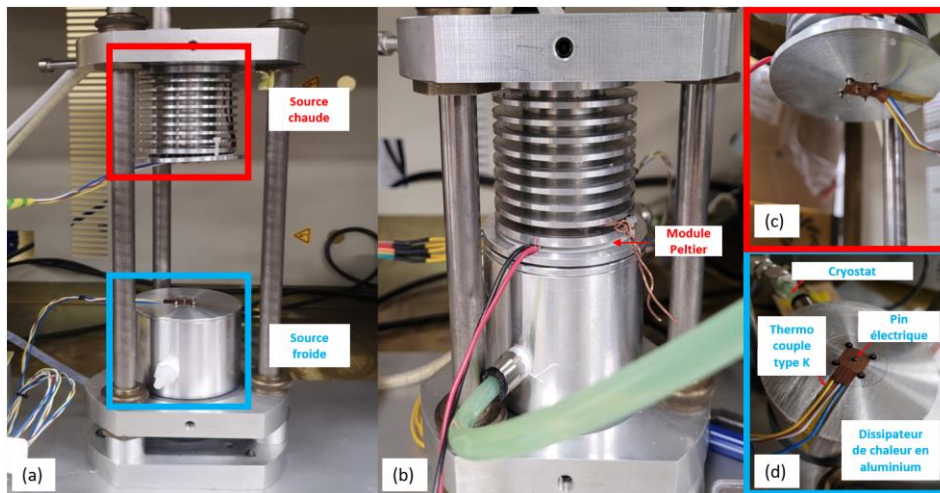


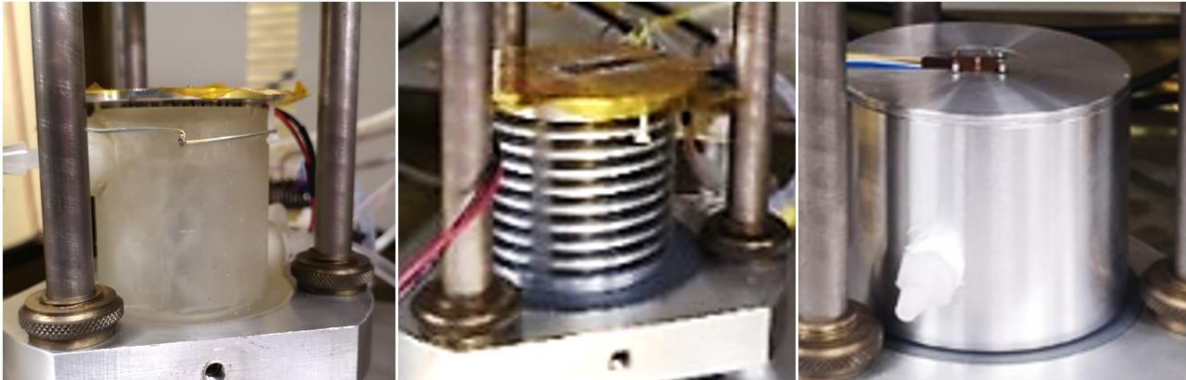
Figure 55 - ZT-mètre conçu pour des mesures de coefficient Seebeck hors-plan: a) une vue d'ensemble du dispositif, b) Vue du dispositif durant la mesure, c) Focus sur le bloc du haut et d) Focus sur le bloc du bas

Les deux parties principales sont équipées sur leur surface d'un module Peltier pour créer l'élévation de température, et d'un capteur thermique adapté qui comprend les broches électriques (pins en ressort facilitant le contact en surface). L'échantillon est piégé entre les 2 composants principaux et est en contact direct avec les capteurs de température des deux côtés. Une illustration se trouve ci-dessus (Figure 55) pour montrer le positionnement de l'échantillon. Le générateur de courant permet d'alimenter le système et le cryostat assure le refroidissement afin de noter une différence de température. Le système est rattaché à un Keithley 7700. Le logiciel utilisé est « Excellinx ».

Plusieurs problèmes ont été rencontrés dans les mesures de potentiel et de température. Les améliorations faites sur le dispositif sont donc :

- Évacuation de la chaleur avec la mise en place d'un système de refroidissement en faisant circuler de l'eau glycolée à l'intérieur du bloc. Des photographies ci-dessous montrent l'évolution du bloc du bas (source froide) avant d'avoir conçu un bloc en

aluminium avec un cryostat qui assurera le refroidissement et donc l'évacuation de la chaleur (Figure 56).



*Figure 56 - Évolution de la source froide du ZT-mètre : a) un bloc en polymère, b) un bloc en aluminium avec des ailettes et c) un bloc en aluminium sans ailettes*

- Utilisation d'un logiciel plus performant pour valider les résultats en temps réel avec un suivi graphique de l'évolution des paramètres.

Afin d'obtenir des variations de température stables et ainsi dissocier les températures chaudes et froides, la colonne à eau (en polymère, Figure 56-a) a été remplacé par une colonne en aluminium avec une ouverture à l'intérieur dans l'idée de pouvoir laisser circuler l'eau. Afin d'assurer un meilleur gradient de température entre les deux blocs, différentes conceptions sont réalisées. Pour une meilleure dissipation de la chaleur, un bloc avec ailettes a été conçu (voir Figure 56-b).

Le prototype final sélectionné est présenté en Figure 6. Le dispositif artisanal reste identique. Cependant il n'y a donc plus de module Peltier sur cette partie. La source froide est équipée d'un capteur thermique puis reliée à un cryostat, qui assurera le refroidissement de l'ensemble du bloc froid. L'échantillon est piégé entre les sources chaude et froide et est en contact direct avec les capteurs de température des deux côtés, comme illustré sur la Figure 55-c et 55-d. Les capteurs électriques et thermiques sont connectés à un instrument Keithley DAQ6510, qui permet une meilleure acquisition de données de potentiel électrique et de différence de température via le logiciel KickStart<sup>®</sup>.

## 4. Protocole de mesure du coefficient Seebeck

### 4.1 Configurations pour les mesures du coefficient Seebeck

Plusieurs configurations ont été envisagées pour les mesures du potentiel électrique et l'évaluation de la stabilisation du gradient thermique. Des mesures pour calibrer le matériau ont été effectuées dans un sens direct (du chaud au froid en descendant) ce qui correspond à la configuration 1 puis 2 (Figure 57). La même mesure a été effectuée dans le sens inverse, du chaud vers le froid en remontant, ce qui est le cas de la configuration 3 et 4. Entre les configurations 1 et 2 ainsi que 3 et 4, le positionnement de l'échantillon est différent : pour les configurations 1 et 3, le côté poreux (rectangle noir) est positionné vers le haut et dans les configurations 2 et 4, vers le bas.

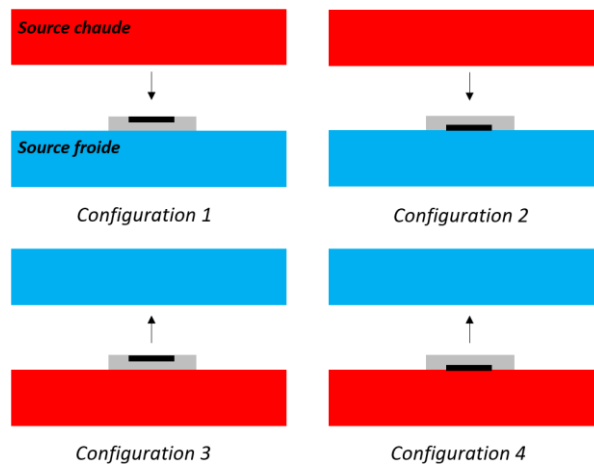


Figure 57 - Schémas des différentes configurations testées pour la mesure du coefficient Seebeck: le bloc rouge correspond au bloc chaud et le bloc bleu au bloc froid. La taille de l'échantillon n'est pas à l'échelle. Le rectangle noir correspond à la couche poreuse et le rectangle gris au substrat de silicium.

Dans le cas 1 et 2, la différence repose sur la position de l'échantillon. Dans la configuration 1, le côté poreux est en contact direct avec le bloc chaud. Quant à la configuration 2, le poreux est en contact direct avec le bloc froid. Aucune différence n'a été observé par rapport aux positionnements des échantillons. Cependant, la configuration 1 a été sélectionnée pour assurer un gradient de température du haut vers le bas. Deux autres configurations ont été testées après avoir ciblé la première configuration. L'illustration ci-dessous (Figure 58) montre ceci.

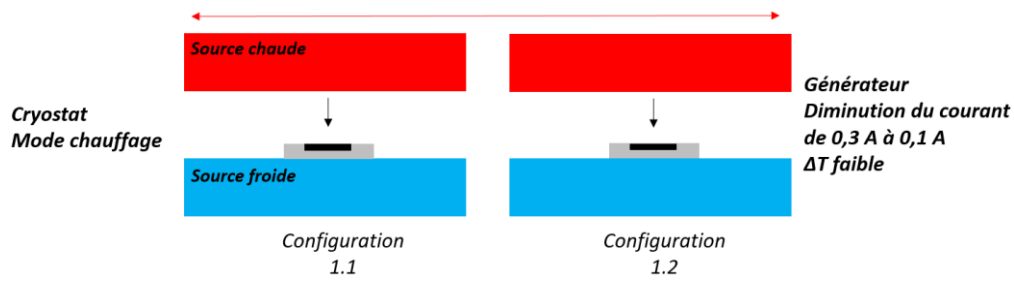


Figure 58 - Schémas explicatifs des configurations adoptées pour les mesures de  $S$  ainsi que les modes de chauffage et refroidissement.

Le générateur a été considéré comme la source de chaleur principale. Cependant, en raison de la tenue en température des modules Peltier, une température seuil doit être respectée. Le mode de chauffage du cryostat a été également envisagé. Pour des raisons de stabilisation de la température et du potentiel électrique et afin de rester dans une configuration standard (chaud vers froid), la configuration 1.2 a été retenue : bloc chaud vers le haut et bloc froid vers le bas avec le côté poreux en contact direct avec le bloc chaud pour une température maximale de 70°C. Pour mieux comprendre les différents composants du dispositif, un schéma récapitulatif est montré dans la Figure 59.

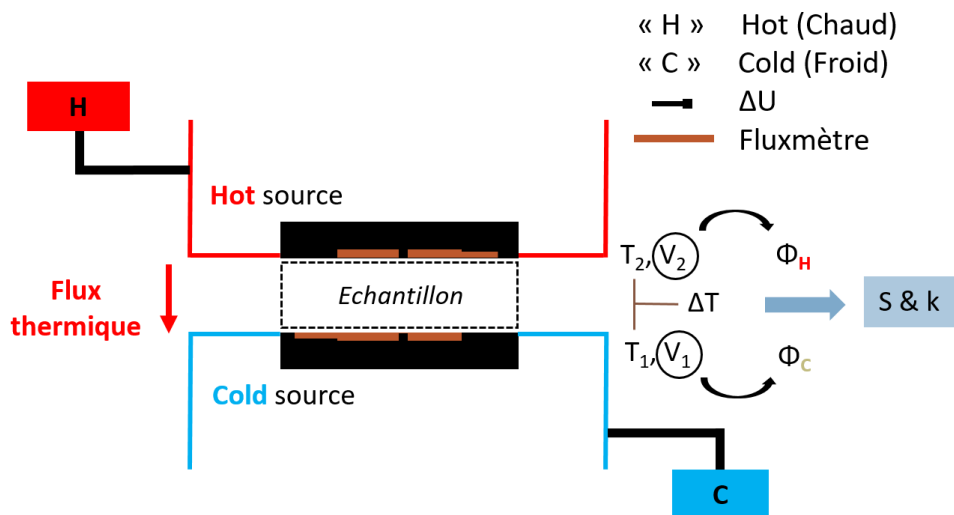


Figure 59 - Schéma récapitulatif du banc de mesure conçu pour des mesures de  $S$  in-depth avec tous les éléments nécessaires pour la mesure du  $S$  et des mesures de conductivité thermique. Comme évoqué précédemment, les résultats pour ces derniers seront évoqués dans le chapitre suivant.

Nous relevons les valeurs de température ( $T$ ) et de différence de potentiel ( $\Delta U$  ou  $\Delta V$ ) générée pour une température de consigne fixe. Les flux  $\Phi_H$  et  $\Phi_C$  sont déterminés pour évaluer les propriétés thermiques des nos matériaux (la conductivité thermique).

## 4.2 Calibration du dispositif

En faisant varier la température du cryostat, on obtient donc des températures différentes de source chaude,  $T_h$  et de source froide,  $T_c$ . L'acquisition des données est effectuée et surveillée en temps réel. Plusieurs paramètres sont enregistrés dont les différents temps d'acquisition, les différentes températures mesurées et la différence de potentiel ( $\Delta U$ ). La durée totale d'enregistrement est la même pour chaque échantillon.

Pour évaluer le coefficient Seebeck  $S$ , une séquence de chauffe et de refroidissement sont effectuées sur une plage de température de 30 à 70°C. Une fois  $T_c$  et  $T_h$  stabilisées, la valeur de  $\Delta T$  ( $T_h - T_c$ ) est déterminée, puis  $\Delta U$  également, comme le montre la Figure 60. Cette méthode a d'abord été réalisée pour les matériaux massifs, le tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), le cuivre (Cu) et le Si. L'établissement de la différence de température dans le cas du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est illustré dans la Figure 60.

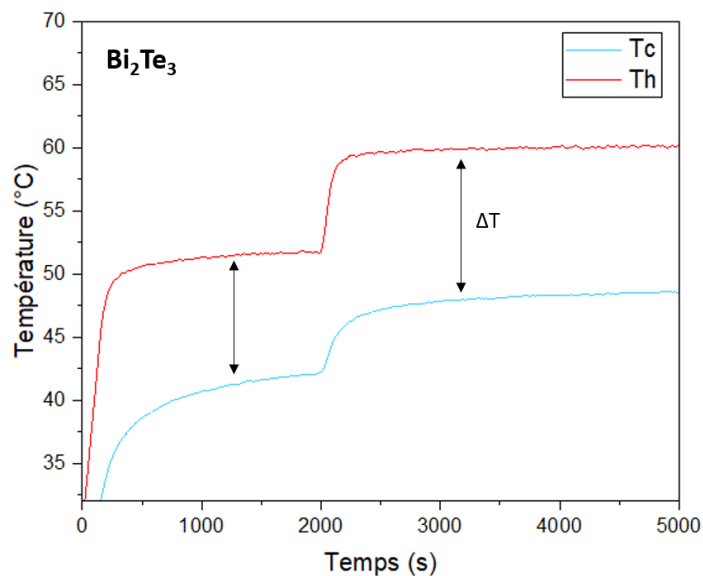


Figure 60 - Gradient de température établi pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Le cycle n'est pas représenté dans sa totalité.

Nous observons des grands écarts de température (plus de 10 °C). En effet, cette observation est bien justifiée car le matériau utilisé pour la calibration est épais, d'environ 3 mm. Le gradient de température s'établit correctement et aucun problème n'est relié à la distance échantillon-blocs du dispositif. Dans la Figure 61, nous observons, la différence de potentiel créée en fonction du temps selon le gradient de température imposé pour le même matériau.



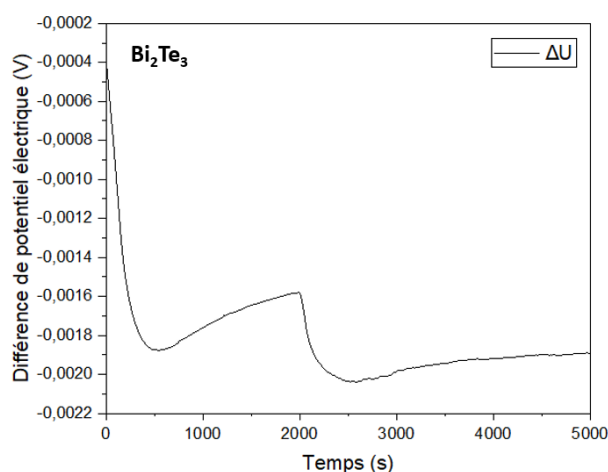


Figure 61 - Différence de potentiel créée suite au gradient de température imposé au  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Le cycle n'est pas représenté dans sa totalité.

La stabilisation est bien assurée, il n'y a pas de fluctuations des valeurs du potentiel électrique. Aucun problème de contact n'est donc observé pour les mesures électriques. Les valeurs de la différence de potentiel sont négatives, liées au type de dopage du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , qui est de type n. Pour le substrat de silicium, par précaution supplémentaire, un film mince de platine (~5 nm) a été déposé par évaporation, via un métalliseur Leica EM ACE 600 afin de vérifier que la valeur Seebeck que l'on déterminera ne serait pas impactée par les contacts métal-semi-conducteur. C'est un appareil qui permet de réaliser des dépôts notamment de platine sous vide poussé. Cette expérience est répétée pour différentes températures, afin de s'assurer que pour de petites variations de température, les valeurs Seebeck sont similaires et donc reproductibles. Cela permettrait d'effectuer d'autres mesures thermoélectriques sur du cuivre, un matériau plus mince, et sur du silicium massif. Les valeurs déterminées pour les trois matériaux de référence sont illustrées dans le Tableau 12.

Tableau 12 - Coefficient Seebeck et l'erreur sur la valeur du coefficient pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Cu et Si

Matériau	Épaisseur (mm)	S ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )
<b><math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math> (type n)</b>	<b>3</b>	<b><math>-175 \pm 10</math></b>
<b>Cu</b>	<b>0.45</b>	<b><math>1.5 \pm 0.5</math></b>
<b>Si (type p+)</b>	<b>0.5</b>	<b><math>100 \pm 15</math></b>

Pour déterminer l'incertitude de mesure, deux calculs sont effectués. Le premier calcul donne l'incertitude relative et le second l'incertitude des mesures effectuées (par rapport au nombre de fois où la mesure expérimentale a été effectuée).

$$\frac{dS}{S} = \frac{d(\Delta U)}{\Delta U} + \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} \quad (3)$$

$$S = \frac{S(1) + S(2) + S(3)^*}{3} \quad (4)$$

Où  $\Delta U$  correspond à la différence de potentiel régnant entre le bloc chaud et le bloc froid et  $\Delta T$ , la différence de température entre les deux blocs aussi.

Après l'étalonnage, les mesures sont effectuées sur P*Si* et G-P*Si*. Afin de bien mesurer le *S* de nos matériaux, la même méthode de désoxydation est réalisée sur tous les échantillons avant chaque mesure. La Figure 62 montre des séquençages dans le cas du P*Si*-7 et Si. On ne note pas de fluctuations des paramètres et la stabilisation à la fois de la température et du potentiel électrique sont bien assurées. Ceci permet donc de valider le banc de mesure.

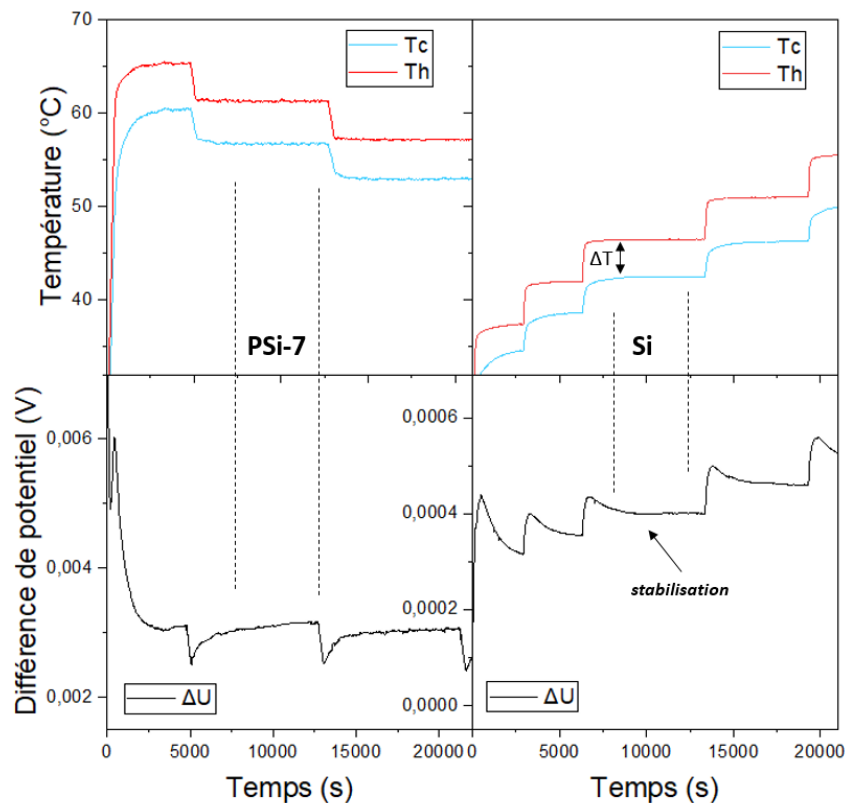


Figure 62 - Exemple de séquence de refroidissement dans le cas de P*Si*-7 et de chauffage dans le cas de Si pour établir un  $\Delta T$  dans une plage de température de 30 à 70°C

Nous pouvons voir à travers la Figure 62 que les différences de température créées pour le silicium et le silicium mésoporeux sont plus faibles que les différences observées dans le cas du Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. En effet, le silicium a une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$  soit 6 fois moins épais que le Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Cette différence est suffisante pour générer une différence de potentiel électrique et mesurer

le coefficient Seebeck des matériaux plus fins. Les écarts générés dépendent fortement du matériau et de l'épaisseur car le gradient crée diffère selon principalement, ces deux propriétés.

#### 4.3 Coefficient Seebeck des matériaux de référence

L'analyse commence par la caractérisation des propriétés thermoélectriques du tellure de bismuth, un matériau solide d'une épaisseur de 3 mm. Le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est choisi pour son impact thermoélectrique connu. Un gradient de température est imposé pour évaluer la différence de potentiel créée en présence de ce matériau (voir Figure 61). Une fois ces résultats obtenus à différentes températures imposées, la variation de potentiel est tracée en fonction de la variation de température. Les faibles variations de température permettent de noter la stabilité thermique et d'en déduire les coefficients Seebeck réels du matériau. Par la suite, le S est déterminé pour chaque température. Les valeurs de S sont indiquées ci-dessous dans la Figure 63 pour le tellure de bismuth, le cuivre et le silicium massif non nanostructuré.

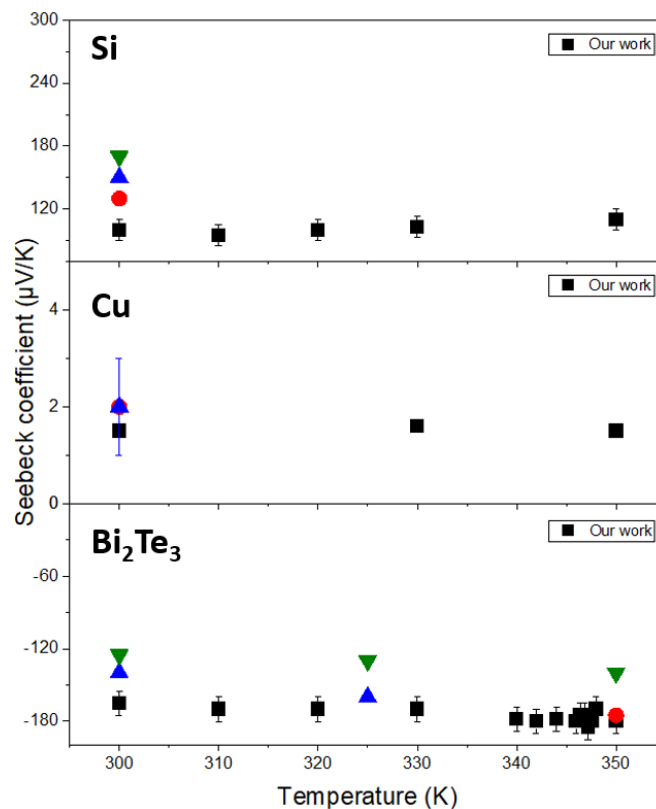
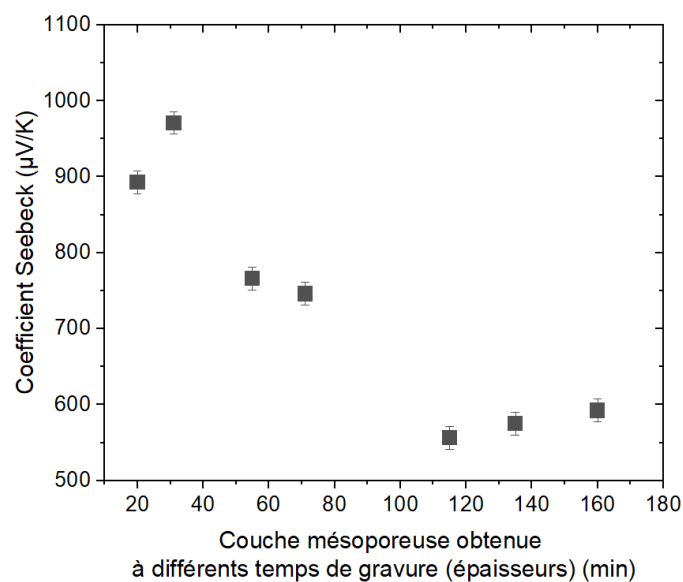


Figure 63 - Les valeurs de coefficient Seebeck obtenues durant les calibrations pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [28-30], Cu [31-32] et Si [20-22] ainsi que des valeurs de référence citées dans l'état de l'art avec les références respectives.

Cette expérience est répétée pour plusieurs températures afin de s'assurer que pour de petites variations de température, les valeurs Seebeck sont similaires et donc reproductibles. Cela permettra d'effectuer d'autres mesures thermoélectriques sur Cu, un matériau plus mince, et sur Si. Notre dispositif thermoélectrique permet donc de mesurer le coefficient Seebeck de matériaux minces (de l'ordre de la centaine de microns) et de faibles coefficients Seebeck, notamment dans le cas du Cu. Les valeurs sont en adéquation avec les valeurs tirées de la littérature. Pour chaque matériau, des références sont disponibles dans la Figure 63 afin de les comparer à nos mesures.

#### 4.4 Coefficient Seebeck de PSi et G-PSi

La Figure 64 présente les valeurs  $S$  de PSi/G-PSi mesurées pour différentes épaisseurs de couche poreuse.



*Figure 64 - Coefficient Seebeck obtenu pour le silicium poreux obtenu à partir de différents temps de gravure*

La Figure 64 illustre donc les coefficients Seebeck obtenus pour les différents échantillons de silicium poreux (PSi) obtenus pour une même densité de courant imposée, à différents temps de gravure et le Tableau 13 résume toutes les caractéristiques pour chaque matériau.

Tableau 13 - Caractéristiques des échantillons testés pour des mesures de coefficient Seebeck

Avant désoxydation	Tmoyenne = 343K						
Épaisseur (μm)	20	31	55	71	115	135	160
ΔT (K)	8,40	7,0	7,9	7,1	8,1	8,00	7,6
ΔU (μV)	7500	6800	6050	5300	4500	4600	4500
Seebeck (μV/K)	<b>893</b>	<b>971</b>	<b>766</b>	<b>746</b>	<b>556</b>	<b>575</b>	<b>592</b>

D'après la Figure 64, on observe que pour des temps de gravure faibles, le coefficient Seebeck est élevé. En effet, la valeur la plus haute mesurée est de  $971 \pm 15 \mu\text{V/K}$ . Valalaki *et al.* [4] mesure un coefficient Seebeck de  $1014 \mu\text{V/K}$  pour le silicium poreux dans le plan. Cette valeur n'est pas incohérente vis-à-vis d'un matériau poreux à base de silicium. Le silicium poreux de faible épaisseur conduit mieux qu'un PSi de plus forte épaisseur [11] donc son coefficient Seebeck S devrait être plus faible que le S d'un PSi plus épais. Cependant vu la porosité qui est estimée à 50 % et une faible épaisseur de couche poreuse, donc un gradient de porosité qui est plus faible que les grosses épaisseurs ainsi que la conduction électrique qui est inversement proportionnelle au coefficient Seebeck [5], nous avons effectué des mesures supplémentaires afin de vérifier les valeurs obtenues suite aux mesures de S.

A la suite des valeurs de coefficient Seebeck élevées pour des temps de gravure faibles, des étapes de désoxydation ont été réalisées. L'oxyde se formant en exposant le matériau poreux à l'air ambiant, impacte les mesures et tend à surestimer la valeur de coefficient Seebeck, comme illustré dans la Figure 64 ci-dessus. Les étapes de désoxydation ne seront pas rappelées dans ce chapitre. Elles sont illustrées dans le chapitre 2.

Des mesures ont été réalisées après avoir désoxydé les échantillons et les résultats sont illustrés dans la Figure 65.

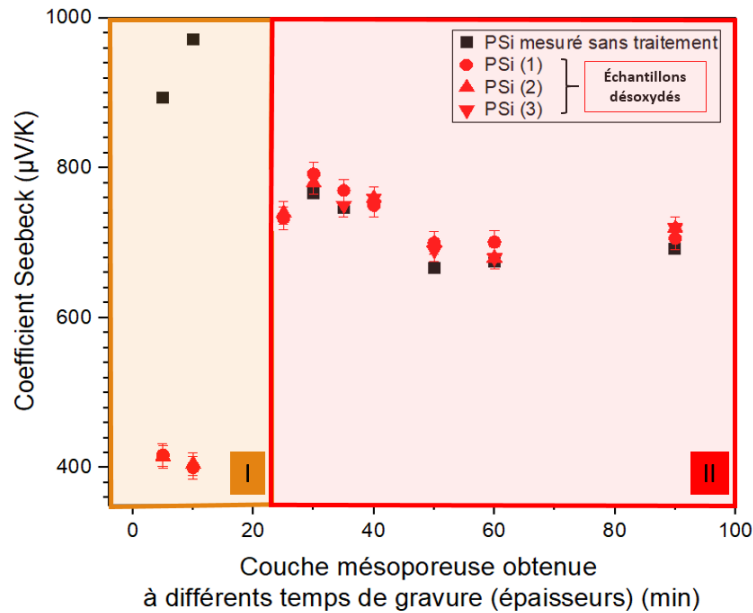


Figure 65 - Coefficient Seebeck pour le silicium poreux obtenu à partir de différents temps de gravure. Les valeurs en noir sont tirées de la Figure 64 et correspondent aux mesures effectuées après porosification, sans traitement (sans désoxydation). Les valeurs en rouge représentent les mesures effectuées après désoxydation des échantillons. Les étapes de désoxydation sont décrites dans le chapitre 2. PSi (1) à (3) signifie que les échantillons désoxydés ont été soumis aux mesures de S trois fois.

La partie nommée « I » montre que les coefficients Seebeck après désoxydation sont plus faibles que ceux obtenus sans désoxydation. Nous notons donc que la désoxydation impacte fortement les valeurs obtenues de S. Après désoxydation, le coefficient Seebeck est environ deux fois plus faible pour les deux échantillons. Dans la partie II, pour des temps de gravure supérieurs à 20 min, les valeurs mesurées restent sensiblement inchangées. Cela nous permet de conclure que la présence d'oxyde dans l'échantillon affecte la mesure du coefficient Seebeck jusqu'à obtenir un S autour de 1000  $\mu\text{V/K}$ , pour des temps de gravure inférieurs à 20 min. Le Tableau 14 résume les caractéristiques des échantillons et les résultats des mesures après leur désoxydation.

Tableau 14 - Valeurs de S pour PSi pour  $T_m = 343 \text{ K}^*$

Épaisseur du poreux ( $\mu\text{m}$ )	<b>30</b>	<b>55</b>	<b>70</b>	<b>135</b>	<b>160</b>
$\Delta T \text{ (K)}^*$	8.5	7.5	7.1	7.0	5.2
$\Delta U \text{ (}\mu\text{V)}^*$	3400	5500	5465	4910	3670
<b>S (<math>\mu\text{V/K}</math>)</b>	<b>400</b>	<b>733</b>	<b>770</b>	<b>701</b>	<b>706</b>
dS ( $\mu\text{V/K}$ )	12	10	11	12	14

\*Pour faciliter la lecture, le Tableau 14 ne contient que les caractéristiques de cinq échantillons. «  $dS$  » est obtenu à partir de l'équation (3).

Le raisonnement a été identique pour les matériaux PSi avec incorporation de nanographène (G-PSi). La Figure 66 montre les résultats obtenus pour tous nos échantillons PSi et G-PSi ainsi que des valeurs de référence tirées des travaux de Valalaki *et al.* [4] afin de mieux comparer les résultats.

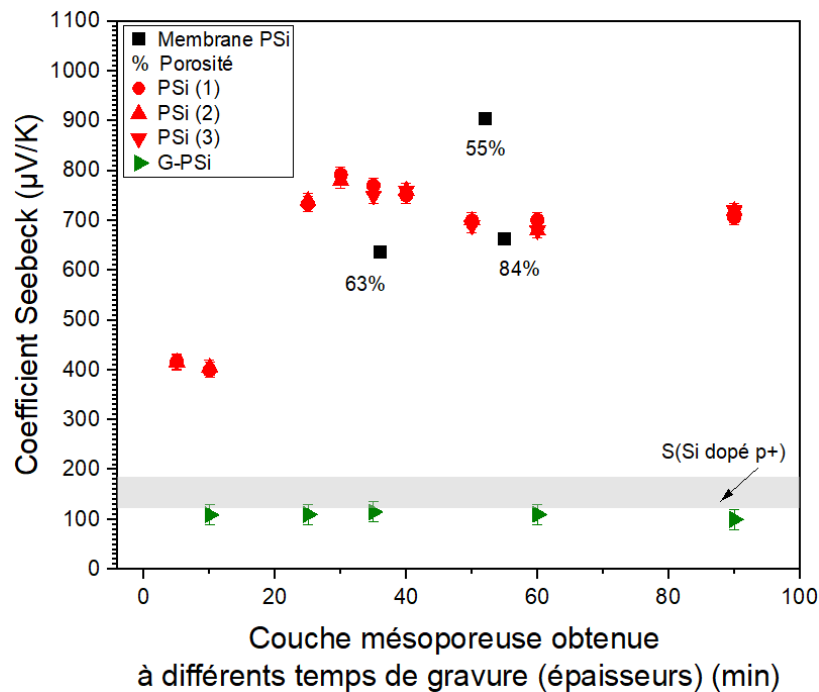


Figure 66 - Coefficient Seebeck de Si, PSi et G-PSi à  $T = 343 \text{ K}$ . En augmentant le temps de gravure électrochimique, la couche mésoporeuse devient de plus en plus épaisse avec une densité de courant fixe de  $100 \text{ mA/cm}^2$ , ce qui a un faible impact sur la porosité. En revanche, les valeurs de  $S(\text{PSi})$  [4], présentées dans la Figure par des carrés noirs, sont obtenues à des temps de gravure et des densités de courant différents, ce qui explique la grande variation de porosité.

Puis, le Tableau 15 résume les valeurs de  $S(\text{G-PSi})$  pour cette même température. Pour des raisons expérimentales, seulement cinq échantillons de G-PSi sont soumis aux mesures thermoélectriques. Le Tableau 16 (plus loin) résume certaines caractéristiques des échantillons (épaisseur, dopage, S).

Tableau 15 - Valeurs de  $S$  pour G-PSi pour  $T_m = 343\text{ K}$

Épaisseur du poreux ( $\mu\text{m}$ )	<b>30</b>	<b>55</b>	<b>70</b>	<b>135</b>	<b>160</b>
$\Delta T$ (K)*	8.4	7.3	7.5	6.9	6
$\Delta U$ ( $\mu\text{V}$ )*	914	805	935	792	630
$S$ ( $\mu\text{V/K}$ )	<b>109</b>	<b>110</b>	<b>125</b>	<b>115</b>	<b>105</b>
$dS$ ( $\mu\text{V/K}$ )	20	18	20	20	16

\*Les valeurs de  $\Delta T$  et  $\Delta U$  citées ci-dessus sont la moyenne de 3 mesures effectuées. Ces valeurs sont relevées après stabilisation des paramètres comme illustrée dans la Figure 62.

Tout d'abord, comme détaillé dans la Figure 66 de (1) à (3), les mesures ont été répétées trois fois pour chaque échantillon PSi. D'après nos résultats, nous pouvons affirmer que nous obtenons une valeur de coefficient Seebeck hors plan de  $S(\text{PSi}) = 750 \pm 40 \mu\text{V/K}$ , pour laquelle  $S$  est indépendant du processus de gravure électrochimique, à partir d'un temps de gravure de 25 min (55  $\mu\text{m}$ ). Les deux premières valeurs mesurées respectivement,  $S = 417 \pm 12 \mu\text{V/K}$  et  $S = 400 \pm 12 \mu\text{V/K}$ , sont environ deux fois inférieures au  $S(\text{PSi})$  optimal mesuré. En effet,  $S$  est une propriété intrinsèque du matériau, indépendante de l'épaisseur. Les variations d'épaisseurs des couches de PSi sont particulièrement intéressantes dans cette étude, pour s'affranchir de l'apport du substrat Si dans la mesure du  $S$ . En effet, Si, du fait de sa conduction électrique plus élevée que PSi, inversement proportionnelle à  $S$ , peut entraîner une diminution du  $S$  mesuré.

Dans le chapitre 2, nous avons observé différentes distributions de taille de pores ainsi qu'une variation de la densité des pores (Figure 38) corrélée à la durée du processus d'impulsion/de gravure. L'élargissement des pores de surface ainsi que la variation de porosité liée aux impulsions de gravure et aux modulations peuvent également affecter la mesure  $S$ . Valalaki *et al.* [4] montre des variations de  $S$  liées à différentes porosités comme le montre la figure 10. Pour une valeur de porosité de 63 % et une épaisseur de 36  $\mu\text{m}$ , le  $S$  est d'environ 600  $\mu\text{V/K}$ . Cependant, pour 55% de porosité et 52  $\mu\text{m}$  d'épaisseur PSi,  $S = 900 \mu\text{V/K}$ . Par conséquent, une variation de 8 % de la porosité de surface implique une augmentation de  $S$  d'environ 300  $\mu\text{V/K}$ . La porosité de surface affecte grandement la valeur de  $S$  dans le plan mesuré. Les travaux de Melhem *et al.* [33] montrent que pour le silicium dopé p aussi avec une orientation cristalline de (100), bien que la densité de courant soit fixée à 30  $\text{mA/cm}^2$ , des changements en termes de porosité sont également notés pour la même gamme d'épaisseur. En fonction de la surface



de nos couches mésoporeuses et des paramètres de procédé, on peut supposer des variations de porosité en surface et en profondeur. Ceci est montré par Melhem *et al.* [33] dans les analyses de réflectivité. En effet, la porosité en profondeur varie également en fonction de l'évolution des fonctions diélectriques réduisant la densité moyenne des liaisons Si-Si. Dans un autre travail, Melhem *et al.* [34] ont observé en microscopie électronique à transmission que la cristallinité du silicium est préservée avec une couche amorphe oxydée le long des pores. Comme vu dans le Chapitre 2, la présence de ces phases cristallines et amorphes affecte le coefficient Seebeck des matériaux semi-conducteurs et des semi-métaux. Aussi, leurs travaux sur la caractérisation optique ont montré une évolution de la réponse optique du PSi provenant de l'évolution structurale et chimique des couches poreuses avec des porosités de 28 à 41% et des épaisseurs de 0,2 à 50  $\mu\text{m}$  environ. On peut donc considérer que par une gravure supplémentaire, la structure chimique du PSi évolue, avec présence de liaisons Si-H et Si-O [33-36], ce qui affecte les propriétés de transport. Ils montrent que la période et l'amplitude des oscillations interférentielles dans les couches révèlent la dépendance à la porosité et à l'épaisseur du PSi. En effet,  $S$  dépend de la diffusion des porteurs ( $S_d$ ) et de la traînée des phonons ( $S_{ph}$ ). Dans les semi-conducteurs nanostructurés, ces deux effets ont un impact sur la variation de  $S$  total. Cette faible dimensionnalité provoque un confinement quantique, qui impacte le transport des porteurs de charge. Dans les travaux de Singh *et al.* [37] on observe que le  $S$  des nanocristaux de silicium (Si NCs) est plus faible pour une taille de 2,4 nm contrairement au  $S$  obtenu pour des tailles de NC plus grandes, de 5,6 et 8,3 nm. Les analyses des constantes de couplage montrent que le couplage des phonons acoustiques est environ 3 fois plus élevé dans le NC de 2,4 nm contrairement au NC de 5,6 et 8,3 nm. Ces déviations affectent donc la dynamique et la diffusion des porteurs ainsi que les propriétés thermoélectriques du silicium nanostructuré. En raison de la forte diffusion des phonons dans les petits NC et de la réduction probable de la durée de vie des phonons ( $\tau_{ph}$ ) avec la taille du NC ( $S_{ph} \sim \tau_{ph}/\mu T$  avec  $\mu$  est la mobilité des électrons) [36-38] un fort couplage des électrons avec les phonons conduit à diffusion de porteurs et une traînée de phonons beaucoup plus courte, et une forte réduction de  $S$  observée dans les petites NC de Si.

Dans le cas du G-PSi, contrairement au PSi, le  $S = 120 \pm 15 \mu\text{V/K}$  mesuré pour chaque échantillon est très proche de  $S(\text{Si})$ . Le nanographène est un bon conducteur électrique comme Si. Cette fonctionnalité attribue d'autres propriétés, notamment  $S$  qui est affectée par

la mobilité des électrons. On peut supposer que la présence de carbone permet de stabiliser la structure mésoporeuse et de réduire drastiquement le S qui est très proche de celui du substrat Si. Contrairement aux valeurs obtenues par UPS, les coefficients Seebeck en profondeur de PSi et G-PSi sont plus faibles. En comparant ces résultats, les valeurs de coefficient Seebeck du silicium sont très similaires avec  $S = 170 \pm 100 \mu\text{V/K}$  et  $100 \pm 15 \mu\text{V/K}$  obtenus respectivement par UPS et ZT-mètre. En gardant à l'esprit que la méthode UPS concerne les valeurs S dans le plan, une différence significative est notée pour les valeurs des coefficients Seebeck de PSi et G-PSi. Des investigations complémentaires sur les conductivités thermiques et électriques sont en cours pour évaluer l'efficacité thermoélectrique des nanocomposites (Chapitre 4).

Tableau 16 - Récapitulatif de toutes les caractéristiques des matériaux cités dans le manuscrit

Matériau	Dopant	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Taux de dopage ( $\text{cm}^{-3}$ )	S ( $\mu\text{V/K}$ )
<b><i>Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></i></b>	<b><i>N</i></b>	<b><i>3000</i></b>	<b><i>10<sup>18</sup></i></b>	<b><i>-175 ± 10 (T=350K)</i></b>
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> [28]	N	2000	not indicated	-140 (T=350K)
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> [29]	N	not indicated	not indicated	-160 (T=325K)
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> [30]	N	not indicated	3-4 x 10 <sup>19</sup>	-100 ...à... -175 (T=350K)
<b><i>Cu</i></b>	<b><i>undoped</i></b>	<b><i>450</i></b>	<b><i>undoped</i></b>	<b><i>1.5 ± 0.5</i></b>
Cu [31]	undoped	not indicated	undoped	2... à ...3
Cu [32]	undoped	not indicated	undoped	2 ± 1
<b><i>Si</i></b>	<b><i>P/p+</i></b>	<b><i>500</i></b>	<b><i>10<sup>20</sup> - 10<sup>21</sup></i></b>	<b><i>100 ± 15</i></b>
Si [22]	P/p+	not indicated	1.2x10 <sup>20</sup>	170
Si [21]	P/p+	not indicated	10 <sup>20</sup> - 10 <sup>21</sup>	150
Si [20]	P/p+	not indicated	10 <sup>20</sup> - 10 <sup>21</sup>	130
<b><i>PSi-1 – PSi-9</i></b>	<b><i>P</i></b>	<b><i>20-160</i></b>	<b><i>-</i></b>	<b><i>400 ...à ... 792</i></b>
PSi [4]	P	120	-	917
PSi [4]	P	100	-	903
PSi [4]	P	100	-	636
<b><i>G-PSi-2 – G-PSi-9</i></b>	<b><i>P</i></b>	<b><i>30-160</i></b>	<b><i>-</i></b>	<b><i>110 ...à... 125</i></b>

*\*Les valeurs en rouge ont été déterminées à partir du ZT-meter (prototype II) conçu au GREMI. Les autres valeurs sont tirées des références indiquées pour chaque matériau.*

Afin de vérifier les valeurs de coefficient Seebeck estimées via la méthode spectroscopique UPS, nous souhaitons vérifier si des mesures in-plane peuvent confirmer les valeurs estimées à partir de l'étude des spectres UPS. Le dispositif permettant ces mesures (prototype III) est décrit dans le paragraphe suivant, dans la Figure 67.

#### 4.5 Prototype III : mesures de coefficient Seebeck in-plane

Pour cette expérience, trois échantillons de silicium mésoporeux sont soumis aux tests afin de comparer les valeurs de coefficient Seebeck obtenues par UPS avec celles que nous obtiendrons via les mesures in-plane conventionnelles de coefficient Seebeck.

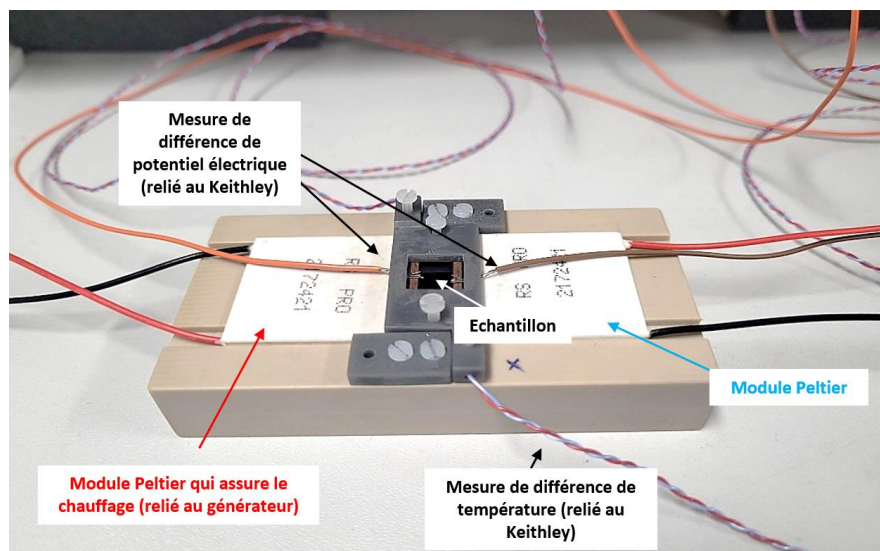


Figure 67 - Photographie du dispositif permettant d'effectuer des mesures in-plane de coefficient Seebeck

Les composants principaux du prototype III sont deux modules Peltier disposés de part et d'autre de l'échantillon comme illustré dans la Figure 67. Par le biais de deux générateurs une différence de température peut être imposée aux deux extrémités de l'échantillon. La température maximale que l'on peut atteindre dans cette configuration est de 70°C, afin d'éviter d'endommager certains composants du dispositif comme les modules Peltier ( $T_f < 80^\circ\text{C}$ ) ou encore les gaines de thermocouple ( $T_f < 100^\circ$ ). Des mesures sont effectuées tout d'abord sur un échantillon de cuivre ainsi que sur du silicium bulk avant d'étudier le silicium

mésoporeux. Après avoir déterminé le coefficient Seebeck dans le cas de figure précédent (Cu, Si) de matériaux isotropes et massifs, et obtenus des résultats cohérents avec les valeurs obtenues dans les recherches antérieures, des mesures sont effectuées sur trois échantillons de silicium mésoporeux : faible épaisseur avec des mésopores de petite taille (PSi-2), moyenne épaisseur avec des tailles de pores moyennes également (PSi-5) et forte épaisseur avec des tailles de mésopores plus grosses (PSi-8). La Figures 68 illustre respectivement les mesures in-plane effectuées sur le cuivre et les trois échantillons de silicium mésoporeux (sans graphène) via le dispositif décrit dans la Figure 67.

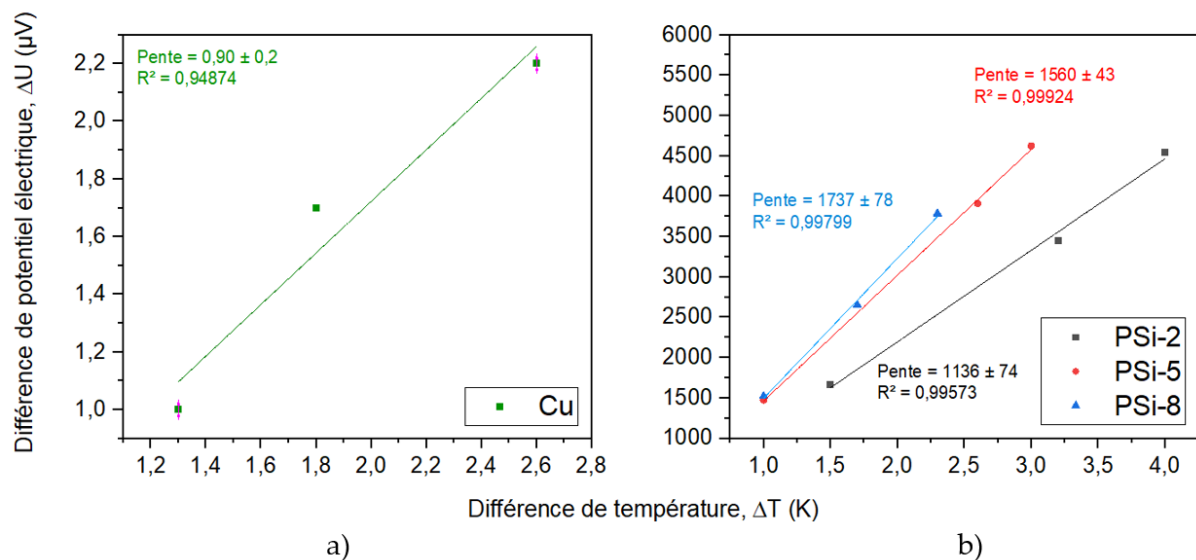


Figure 68 - Coefficient Seebeck in-plane pour a) Cuivre et pour b) PSi-2, PSi-5 et PSi-8. Une régression linéaire est effectuée pour déterminer le coefficient Seebeck.

Le graphique de la différence de potentiel mesurée aux bornes de l'échantillon de cuivre soumis à un flux de chaleur, nous permet d'obtenir le coefficient Seebeck moyen. La valeur trouvée est de  $0,9 \pm 0,2 \mu V/K$  pour l'échantillon de cuivre (Figure 68-a). Cette valeur est similaire à celle mesurée avec le ZT-mètre,  $1,5 \pm 0,5 \mu V/K$ . Du fait de l'isotropie du cuivre, le coefficient Seebeck est identique dans les deux configurations in-plane et in-depth. Les valeurs in-plane concernant le cuivre montrent également des valeurs similaires avec celles présentes dans la littérature [31-32]. Les matériaux poreux ont également été soumis aux analyses in-plane. A partir des variations de potentiel mesurées pour une gamme de température, nous pouvons tracer la fonction  $\Delta U = f(\Delta T)$ . La Figure 68-b illustre la détermination du coefficient Seebeck dans le cas des trois échantillons de silicium mésoporeux. La pente obtenue pour chaque échantillon représente le coefficient Seebeck. Les valeurs de  $S$  mesurées via des

mesures dans le plan montrent des valeurs élevées des coefficients  $S$ , globalement supérieures à  $1000 \mu\text{V/K}$ , également supérieures à celles obtenues en profondeur comme décrites plus haut et aussi dans la référence [39]. En effet, la porosité affecte les propriétés thermoélectriques du silicium mésoporeux comme le souligne les travaux de Valalaki *et al.* [4]. Pour PSi-8, le coefficient  $S$  estimé était de  $1840 \pm 168 \mu\text{V/K}$  via UPS. Cette valeur est très similaire à celle obtenue par mesures in-plane qui est de  $S = 1737 \pm 78 \mu\text{V/K}$  pour PSi-8. Pour mieux illustrer ceci, un tableau est dressé pour les trois échantillons, PSi-2, PSi-5 et PSi-8 (Tableau 17). II et III représentent les mesures effectuées à partir du prototype II et III. Les valeurs en bleu indiquent des mesures de coefficient Seebeck réalisées in-plane et les valeurs en rouge, les mesures effectuées in-depth.

Tableau 17 - Synthèse des caractéristiques des échantillons PSi-2, PSi-5 et PSi-8

		PSi-2	PSi-5	PSi-8
	Porosité (%)	$49 \pm 1$	$50 \pm 1$	$55 \pm 5$
	Épaisseur de la couche mésoporeuse ( $\mu\text{m}$ )	$30 \pm 5$	$70 \pm 3$	$135 \pm 5$
	Diamètre moyen des pores, $\overline{Dp}$ (nm)	$12.0 \pm 0.5$	$17.4 \pm 0.6$	$25.5 \pm 1.9$
$S$ ( $\mu\text{V/K}$ )	<b>S (II)</b>	<b><math>400 \pm 12</math></b>	<b><math>770 \pm 11</math></b>	<b><math>701 \pm 12</math></b>
	<b>S (III)</b>	<b><math>1136 \pm 74</math></b>	<b><math>1560 \pm 43</math></b>	<b><math>1737 \pm 78</math></b>
	<b>S "UPS"</b>	-	-	<b><math>1840 \pm 168</math></b>

Nous observons bien que les coefficients Seebeck dans le plan se rapprochent (UPS et prototype III) et sont différents de ceux déterminés par des mesures in-depth (prototype II). Pour PSi-2 et PSi-5, comme nous pouvons le voir dans la Figure 68 et dans le Tableau 17, nous avons respectivement des coefficients Seebeck de  $1136 \pm 74 \mu\text{V/K}$  et  $1560 \pm 43 \mu\text{V/K}$ . Valalaki *et al.* [4] avait bien mesuré un coefficient Seebeck de  $1014 \mu\text{V/K}$  pour un échantillon de porosité environ 50 %. Ces valeurs sont plus faibles que celui obtenu pour PSi-8. En effet, comme expliqué dans le chapitre 2, le diamètre moyen des pores augmente avec l'épaisseur de la couche mésoporeuse. PSi-2 montre un diamètre moyen de pores plus faible que PSi-5 et PSi-8 (voir Tableau 9), cela affecte les propriétés de transport et donc le coefficient Seebeck aussi. Cela est d'autant plus remarquable lors des mesures in-plane. En effet, le coefficient

Seebeck mesuré dans le plan est sensible aux variations de porosité du matériau, ce qui est moins le cas pour des mesures dans la direction verticale (mesure in-depth) des pores. Le même raisonnement peut être adopté pour les nanocomposites après des mesures via le prototype III afin de comparer les coefficients Seebeck pour chaque matériau.

### *5. Conclusion du Chapitre 3*

Dans ce travail, nous avons étudié le coefficient Seebeck de la structure mésoporeuse revêtue et non revêtue de nanographène.

Dans un premier temps, nous avons analysé les échantillons par méthode spectroscopique UPS. Nous avons réussi à quantifier le coefficient Seebeck du Si, P-Si et G-P-Si. Dans le cas du Si, la valeur de  $S$  estimée est de  $170 \pm 100 \mu\text{V/K}$ , une tendance proche de celles mesurées par méthode standard. En revanche, les valeurs de  $S$  pour P-Si et G-P-Si semblent être trop élevées, liées à la configuration in-plane des mesures.

Dans un second temps, après avoir optimisé le prototype I, nous avons mesuré le coefficient Seebeck, cette fois-ci via notre banc de mesure amélioré « homemade », ZT-mètre (prototype II). Des étapes de calibration ont été effectuées car le prototype a été amélioré en raison de fortes fluctuations notamment électriques permettant de remonter au coefficient Seebeck. Nous avons validé le dispositif avec des matériaux de référence dont les propriétés sont connues, comme le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Cu et Si. Nous avons mesuré avec succès le coefficient Seebeck de P-Si qui est de  $750 \pm 40 \mu\text{V/K}$ , non corrélé à l'épaisseur mésoporeuse et à la sous-couche de Si, plus conductrice que le Si nanostructuré. Les phases amorphes et les surfaces oxydées observées dans les analyses spectroscopiques et microscopiques (chapitre 2) expliqueraient les valeurs de  $S$  plus élevées par rapport au Si dopé p+, dans le cas du P-Si et du G-P-Si. Les valeurs pour G-P-Si montrent un  $S$  autour de  $120 \pm 15 \mu\text{V/K}$ , soit une diminution du coefficient Seebeck avec l'insertion de nanographène dans les pores de la structure mésoporeuse, ce qui peut être sans doute lié à la conduction électrique du nanographène qui devrait être plus élevée que la structure mésoporeuse.

Les valeurs mesurées in-plane via notre dernier prototype (III) montrent des valeurs plutôt similaires à celles obtenues par UPS, notamment pour l'échantillon P-Si-8 qui a pu être analysé par ces deux méthodes. Le coefficient calculé par des mesures in-plane est de  $1737 \pm 78 \mu\text{V/K}$

et le coefficient Seebeck estimé par UPS est de  $1840 \pm 168 \mu\text{V/K}$ . Des mesures supplémentaires (sous atmosphère contrôlée, sous vide, mesures automatisées) doivent être effectuées sur plus d'échantillons (avec et sans incorporation de nanographène) pour confirmer les tendances observées, notamment après l'amélioration du prototype III.

Pour conclure, l'effet de l'incorporation de nanographène confirme que le transport électronique est plus élevé ce qui induit malgré le confinement, des valeurs de coefficient Seebeck plus faibles, proches des valeurs S du silicium en configuration in-depth.

## 6. Références Bibliographiques du Chapitre 3

[1] Périchon, S ; Lysenko, V ; Roussel, Ph ; Remaki, B ; Champagnon, B ; Barbier, D ; Pinard, P. Technology and micro-Raman characterization of thick meso-porous silicon layers for thermal effect microsystems, *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 85, Issues 1–3, **2000**, 335-339, [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(00\)00327-7](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(00)00327-7).

[2] Katir Ziouche, Ibrahim Bel-Hadj, Zahia Bougrioua. Thermoelectric properties of nanostructured porous-polysilicon thin films. *Nano Energy* **2021**, 80, 105553. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105553>

[3] Martín-Palma, R. J.; Cabrera, H.; Martín-Adrados, B.; Korte, D.; Pérez-Cappe, E.; Mosqueda, Y.; Frutis, M. A.; Danguillecourt, E. Thermoelectric Properties of Nanostructured Porous Silicon. *Mater. Res. Express* **2018**, 5 (1), 015004. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9d53>.

[4] Valalaki, K.; Benech, P.; Nassiopoulou, A.G. High Seebeck Coefficient of Porous Silicon: Study of the Porosity Dependence. *Nanoscale Res Lett* **2016**, 11, 201, doi:10.1186/s11671-016-1411-z.

[5] Jonson, M.; Mahan, G.D. Mott's formula for the thermopower and the Wiedemann-Franz law. *Phys. Rev. B* **1980**, 21, 4223–4229. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.4223>.

[6] Perrot, S. Semi-Metallic Polymers for Thermoelectric Applications. Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux, Bordeaux, France, **2021**.

[7] Petsagkourakis, I.; Pavlopoulou, E.; Cloutet, E.; Chen, Y.F.; Liu, X.; Fahlman, M.; Berggren, M.; Crispin, X.; Dilhaire, S.; Fleury, G.; Hadziioannou, G. Correlating the Seebeck coefficient of thermoelectric polymer thin films to their charge transport mechanism. *Organic Electronics* **2018**, 52, 335-341, doi: 10.1016/j.orgel.2017.11.018.

[8] Linseis, V.; Völklein, F.; Reith, H.; Nielsch, K.; Woias, P. Advanced platform for the in-plane ZT measurement of thin films. *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, 89, 015110. <https://doi.org/10.1063/1.5005807>.

- [9] Melhem, A.; Rogé, V.; Dai Huynh, T.T.; Stolz, A.; Talbi, A.; Tchiffo-Tameko, C.; Lecas, T.; Boulmer-Leborgne, C.; Millon, E.; Semmar, N. Laser-based setup for simultaneous measurement of the Seebeck coefficient and electrical conductivity for bulk and thin film thermoelectrics. *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, *89*, 113901. <https://doi.org/10.1063/1.5035154>.
- [10] A. Yamamoto, H. Takazawa and T. Ohta, "Thermoelectric transport properties of porous silicon nanostructure," *Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99 (Cat. No.99TH8407)*, Baltimore, MD, USA, 1999, pp. 428-431, doi: 10.1109/ICT.1999.843422.
- [11] Sauze, S. Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de silicium ou de germanium mésoporeux carbonisés pour des applications thermoélectriques. **2021**.
- [12] A. Borup, K.; Boor, J. de; Wang, H.; Drymiotis, F.; Gascoin, F.; Shi, X.; Chen, L.; I. Fedorov, M.; Müller, E.; B. Iversen, B.; Jeffrey Snyder, G. Measuring Thermoelectric Transport Properties of Materials. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8* (2), 423–435. <https://doi.org/10.1039/C4EE01320D>.
- [13] S. Iwanaga, E. S. Toberer, A. LaLonde and G. J. Snyder, *Rev. Sci. Instrum.*, **2011**, *82*, 063905.
- [14] J. Martin, T. Tritt and C. Uher, High temperature Seebeck coefficient metrology. *J. Appl. Phys.*, **2010**, *108*, 121101.
- [15] Chang Chien, C.S.; Chang, H.M.; Lee, W.T.; Tang, M.R.; Wu, C.H.; Lee, S.C. High performance MoS<sub>2</sub> TFT using graphene contact first process. *AIP Advances* **2017**, *7*, 085018, doi: 10.1063/1.4996136.
- [16] Zhang, F.; Klein, C.; Longhi, E.; Barlow, S.; Marder, S.R.; Sarusi, G.; Kahn, A. Molecular-Reductant-Induced Control of a Graphene–Organic Interface for Electron Injection. *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b00566.
- [17] Al-Gaashani, R.; Najjar, A.; Zakaria, Y.; Mansour, S.; Atieh, M.A. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International* **2019**, *45*, 14439-14448, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.165.
- [18] Wang, Y.; Hu, Y.J.; Bocklund, B.; Shang, S.L.; Zhou, B.C.; Liu, Z.K.; Chen, L.Q. First-principles thermodynamic theory of Seebeck coefficients. *Phys. Rev. B* **2018**, *98*, 224101, doi: 10.1103/PhysRevB.98.224101.
- [19] Jonson, M.; Mahan, G.D. Mott's formula for the thermopower and the Wiedemann-Franz law. *Phys. Rev. B*, **1980**, *21*, 4223-4229, doi: 10.1103/PhysRevB.21.4223.
- [20] Nadtochiy, A.; Kuryliuk, V.; Strelchuk, V.; Korotchenkov, O.; Li, P.W.; Lee, S.W. Enhancing the Seebeck effect in Ge/Si through the combination of interfacial design features, *Sci Rep* **2019**, *9*, doi: 10.1038/s41598-019-52654-z.



- [21] Ikeda, H.; Salleh, F. Influence of heavy doping on Seebeck coefficient in silicon-on-insulator. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 012106, doi: 10.1063/1.3282783.
- [22] Geballe, T.H.; Hull, G.W.; Seebeck Effect in Silicon, *Phys. Rev.* **1955**, *98*, 940-947, doi: 10.1103/PhysRev.98.940.
- [23] Mulenko, S.A.; Stefan, N.; Len, E.G.; Skoryk, M.A.; Popov, V.M.; Gudymenko, O.Y. Laser synthesis of copper oxides 2D structures with high Seebeck coefficient and high thermoelectric figure of merit. *J Mater Sci: Mater Electron* **2021**, *32*, 17123-17135, doi: 10.1007/s10854-021-06115-x.
- [24] H. R. Shanks, P. D. Maycock, P. H. Sidles, and G. C. Danielson. Thermal Conductivity of Silicon from 300 to 1400°K, *Phys. Rev.* *130*, 1743, **1963**, 10.1103/PhysRev.130.1743.
- [25] Asheghi, M.; Kurabayashi, K.; Kasnavi, R.; Goodson, K.E. Thermal conduction in doped single-crystal silicon films. *Journal of Applied Physics* **2002**, *91*, 5079, <https://doi.org/10.1063/1.1458057>.
- [26] Melhem, A.; Meneses, D.S.; Andrezza-Vignolle, C.; Defforge, T.; Gautier, G.; Sauldubois, A.; Semmar, N. Structural, Optical, and Thermophysical Properties of Mesoporous Silicon Layers: Influence of Substrate Characteristics. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 7821-7828, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b13101.
- [27] Périchon, S.; Lysenko, V.; Roussel, Ph.; Remaki, B.; Champagnon, B.; Barbier, D.; Pinard, P. Technology and micro-Raman characterization of thick meso-porous silicon layers for thermal effect microsystems. *Sensors and Actuators A: Physical* **2000**, *85*, 335-339, doi: 10.1016/S0924-4247(00)00327-7.
- [28] Wu, F.; Song, H.; Jia, J.; Hu, X. Effects of Ce, Y, and Sm doping on the thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alloy. *Progress in Natural Science: Materials International* **2013**, *23*, 408-412, doi: 10.1016/j.pnsc.2013.06.007.
- [29] Sun, M.; Zhang, P.; Li, Q.; Tang, G.; Zhang, T.; Chen, D.; Qian, Q. Enhanced N-Type Bismuth-Telluride-Based Thermoelectric Fibers via Thermal Drawing and Bridgman Annealing. *Materials* **2022**, *15*, 5331, doi: 10.3390/ma15155331.
- [30] Han, M.K.; Jin, Y.; Lee, D.H.; Kim, S.J. Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: CuI and the Effect of Its Doping with Pb Atoms. *Materials (Basel)* **2017**, *10*, 1235, doi: 10.3390/ma10111235.
- [31] Burkov, A.T.; Heinrich, A.; Konstantinov, P.P.; Nakama, T.; Yagasaki, K. Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K. *Meas. Sci. Technol.* **2001**, *12*, 264, doi: 10.1088/0957-0233/12/3/304.
- [32] Dörling, B.; Zapata-Arteaga, O.; Campoy-Quiles, M. A setup to measure the Seebeck coefficient and electrical conductivity of anisotropic thin-films on a single sampl. *Review of Scientific Instruments* **2020**, *91*, 105111, doi: 10.1063/5.0021715.53.

- [33] Melhem, A.; Meneses, D.S.; Andrezza-Vignolle, C.; Defforge, T.; Gautier, G.; Sauldubois, A.; Semmar, N. Structural, Optical, and Thermophysical Properties of Mesoporous Silicon Layers: Influence of Substrate Characteristics. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 7821–7828. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b13101>.
- [34] Melhem, A.; Defforge, T.; Meneses, D.S.; Andrezza-Vignolle, C.; Gautier, G.; Semmar, N. Structural, Optical, and Thermal Analysis of n-Type Mesoporous Silicon Prepared by Electrochemical Etching. *J. Phys. Chem. C* **2015**, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04984.
- [35] Sidhu, L.S.; Kostas, T.; [Zukotynski](#), S. Infrared vibration spectra of hydrogenated, deuterated, and tritiated amorphous silicon, *Journal of Applied Physics* **1999**, *85*, 2574, <https://doi.org/10.1063/1.369607>.
- [36] Lüpke, G.; Tolk, N.H.; Feldman, L.C. Vibrational lifetimes of hydrogen in silicon. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 2317-2336, doi: 10.1063/1.1517166.
- [37] Singh, V.; Yu, Y.; Sun, Q.C.; Korgel, B.; Nagpal, P. Pseudo-direct bandgap transitions in silicon nanocrystals: effects on optoelectronics and thermoelectrics. *Nanoscale* **2014**, *6*, 14643-14647, doi: 10.1039/C4NR04688A.
- [38] Boukai, A.I.; Bunimovich, Y.; Tahir-Khali, J.; Goddard III, W.A.; Heath, J.R. Silicon nanowires as efficient thermoelectric mate, *Nature* **2008**, *451*, 168-171, doi: 10.1142/9789814317665\_0018.
- [39] Nar, S.; Stolz, A.; Machon, D.; Bourhis, E.; Andrezza, P.; Boucherif, A.; Semmar, N. Effect of Nanographene Coating on the Seebeck Coefficient of Mesoporous Silicon. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 1254. <https://doi.org/10.3390/nano13071254>

## **Chapitre 4**

### **Caractérisation électrique et thermique des matériaux poreux et des nanocomposites**

---

## 1. Introduction

Après avoir étudié la réponse thermoélectrique du PSi, laquelle a permis de montrer des propriétés prometteuses comme un bon coefficient Seebeck [1-2], nous envisageons dans ce quatrième et dernier chapitre l'étude expérimentale du transport thermique et électronique de ces mêmes substrats mésoporeux pour analyser par la suite l'effet de l'incorporation du nanographène. Ces substrats de PSi traités par des méthodes de gravure électrochimique [3-4] ont des caractéristiques morphologiques hautement reproductibles. Pour l'évaluation des propriétés électriques du nanomatériau, des mesures en configuration de Van der Pauw (quatre pointes) sont généralement réalisées avec une analyse I-V permettant de déterminer les résistances et résistivités électriques, si l'épaisseur de peau est connue. Le Tableau 18 résume les principales méthodes développées à travers la littérature en fonction de la morphologie des substrats étudiés.

Tableau 18 - Caractéristiques des conductivités électriques du PSi et G-PSi

Si (type et résistivité)	Porosité (%)	Épaisseurs (μm)	Méthode de mesure	Conductivité électriques (S/cm)	Références
p+ (100) 0,02 Ω.cm	30	10-50	I-V	$3,5 \times 10^{-4}$	Khardani <i>et al.</i> [5]
	80			$5,0 \times 10^{-5}$	
n (111) 0,03 Ω.cm	18		I-V (@125 K)	$10^{-7} - 10^{-9}$	Zimin <i>et al.</i> [6]
	30				
p (100) 0,1-0,5 Ω.cm	50	52.5	I-V (via Keithley 2611A)	$10^{-3} - 10^{-4}$	Palma <i>et al.</i> [7]
p (100) 0,01-0,02 Ω.cm	45	200	Effet Hall	$6,43 \times 10^{-3}$	Sauze <i>et al.</i> [4]
	55			$1,44 \times 10^{-3}$	
	75			$7,73 \times 10^{-1}$	

Sauze *et al.* [4] a montré que l'incorporation de nanographène a permis d'améliorer sensiblement la conductivité électrique dans le cas du Si et Ge notamment pour une porosité inférieure à 60% ; alors qu'aucune amélioration n'a été soulignée pour les plus grandes porosités supérieures à 75 %. La méthode « deux pointes » permet également de déterminer la conductivité électrique. Dans cette étude, nous nous intéressons aux mesures électriques en deux pointes pour évaluer les propriétés électriques de PSi et G-PSi. Les résultats de cette analyse seront comparés avec ceux obtenus par la méthode UPS, où l'étude des spectres

(détermination de l'énergie de liaison, fonction de travail) permet d'évaluer les propriétés électriques des matériaux.

Les propriétés thermiques de couches poreuses déposées sur des substrats ne sont pas évidentes à déterminer également. Comme pour les caractérisations électriques, le Tableau 19 illustre les méthodes permettant de déterminer les conductivités thermiques ainsi que les valeurs obtenues pour PSi ainsi que les caractéristiques morphologiques et structurales du matériau à partir de l'état de l'art. La première colonne indique le type de dopant et la résistivité du substrat Si dans lequel a été créée la structure mésoporeuse.

Tableau 19 - Caractéristiques des conductivités thermiques du PSi et G-PSi

Si (type et résistivité)	Porosité (%)	Épaisseurs (µm)	Conductivité thermique (W/m.K)	Méthode de mesure	Références
p 0.2 Ω.cm	64	31-46	0.8 ± 0.1	3ω method	Gesele <i>et al.</i> [8]
p+ 0.01 Ω.cm	50	10	2.5	Photoacoustic method	Benedetto <i>et al.</i> [9]
	60	23	3.9		
p+ 0.01 Ω.cm	38	100	4.6	Micro-Raman	Lysenko <i>et al.</i> [10]
	62		0.9		
	74		0.3		
p+ 0.02 Ω.cm	50	50	0.7	Micro-Raman	Périchon <i>et al.</i> [11]
p+ 0.02 Ω.cm	55	26	1.93	Photoacoustic method	Amato <i>et al.</i> [12]
	75		0.74		
p+ 0.01 Ω.cm	30	8	3.6	Scanning thermal microscopy	Gomes <i>et al.</i> [13]
	54		2.2		
	80		1.4		
n 0.01-0.015 Ω.cm	28	0.2	8.0 ± 0.8	Photothermal pulsed method	Melhem <i>et al.</i> [14]
	32	1	7.0 ± 0.4		
	34	10	7.0 ± 0.7		
	41	50	5.0 ± 0.5		
n 0.01 Ω.cm	20	100	5	Micro-Raman method	Siegert <i>et al.</i> [15]
			4.2	Simulation (Electrothermal finite element)	
p 1-10 Ω.cm	63	-	0.2-0.3	Steady-state four-point probe direct current method	Valalaki <i>et al.</i> [16]

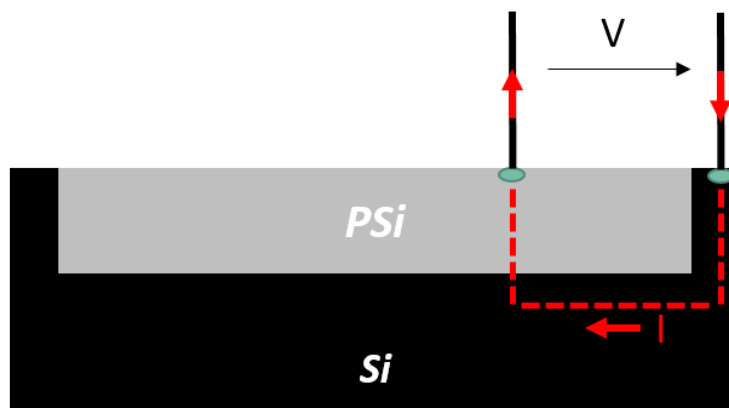
Il apparait que différentes techniques sont envisageables pour évaluer les propriétés du PSi. Comme présenté dans les sections suivantes, nous avons d'abord utilisé la méthode dite « à gradient de température » via notre dispositif ZT-mètre décrit dans le chapitre 3 afin de réaliser la mesure simultanée du coefficient Seebeck et de la conductivité thermique de PSi et G-PSi. Dans le but de consolider les résultats obtenus via notre banc de mesure « homemade », des approches telles que la radiométrie photothermique modulée [17], ainsi que la méthode photothermique pulsée [13] ont été mises en œuvre. Nous montrerons alors que la nanostructuration affecte le comportement thermique et électrique, et nous évaluerons la contribution de l'insertion du matériau carboné dans les pores de la matrice poreuse. Grâce à ces propriétés thermoélectriques, il sera possible d'évaluer à la fois le coefficient ZT (également nommé facteur de mérite thermoélectrique) et le facteur de puissance ( $\sigma S^2$ ) pour les matrices mésoporeuses recouvertes ou non de carbone.

Le germanium poreux est également très utilisé dans le domaine du photovoltaïque, en particulier au sein de notre Groupe de recherche au LN2 dans le cadre du projet industriel PEELER. Nous avons donc envisagé d'effectuer des mesures thermiques sur quelques échantillons de germanium poreux (P-Ge) afin d'évaluer la possibilité d'utiliser la méthode MPTR sur ce matériau.

## *2. Mesures électriques sur PSi et G-PSi*

La détermination des propriétés électriques pour les matériaux poreux reposant sur leur substrat est un défi en soi. La forte anisotropie du PSi impacte fortement la répétabilité des mesures électriques [4]. Également, un grand nombre de paramètres peut impacter l'évaluation des propriétés électriques du matériau, comme les propriétés du substrat, la morphologie de la structure poreuse, la présence ou non du substrat, le dépôt d'une couche métallique, l'environnement ambiant, la méthode de mesure [18-25]. En premier lieu, il faut s'assurer d'effectuer une bonne mesure puis d'extraire la conductivité électrique du Si de celle de PSi. La résistivité électrique de PSi est très supérieure à celle du Si [26]. C'est pourquoi, lors des mesures électriques sur des matériaux reposant sur leur substrat (non libres), une configuration type Van der Pauw ne donnerait pas la conductivité électrique de la couche poreuse mais la conductivité de la bicouche (poreux + Si) ; la conductivité électrique du

matériau poreux sera alors noyée dans celle du Si. Pour étudier les propriétés de PSi et de G-PSi, des mesures ont été réalisées en configuration deux ou quatre pointes. La configuration plane s'effectue avec quatre pointes alignées avec un espacement défini. Étant donné que les échantillons PSi sont très résistifs et que les mesures réalisées n'ont pas abouties à des résultats interprétables, nous écartons cette méthode de mesure en quatre pointes, connue pour être peu adaptée à des matériaux peu conducteurs. La Figure 69 représente un schéma illustrant la configuration deux pointes.



*Figure 69 - Schéma de la configuration deux pointes pour les mesures électriques I-V sur les échantillons de PSi et G-PSi. I représente le courant et V la tension. Les flèches représentent le sens de l'injection de courant.*

Dans cette configuration, une première pointe est posée sur la surface de Si pour y faire rentrer du courant. La seconde pointe, posée sur la partie poreuse, imposera que le courant parcoure le matériau poreux de manière verticale.

## 2.1 Mesures deux pointes

La mesure deux pointes a été effectuée au sein du GREMI à l'aide d'une station de mesure électrique Cascade EPS 150 Tesla. Les deux pointes, montées sur des porte-pointes à liaison triaxiale pour réaliser des mesures à faible bruit, sont reliées à un analyseur paramétrique Keithley 4200A équipé d'une carte SMU (Source Measure Unit). La Figure 70 montre un focus sur l'équipement qui a été utilisé pour toutes les mesures électriques en configuration deux pointes.

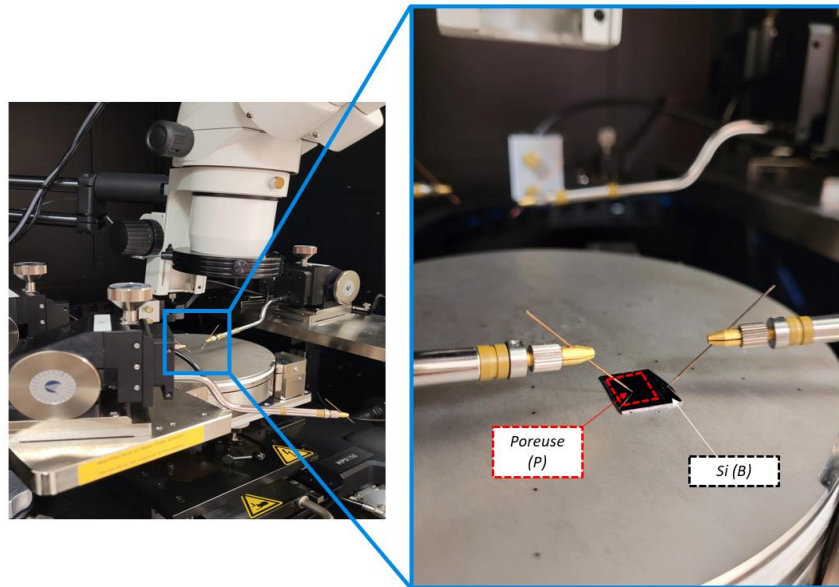


Figure 70 - Mesures en configuration deux pointes mobiles

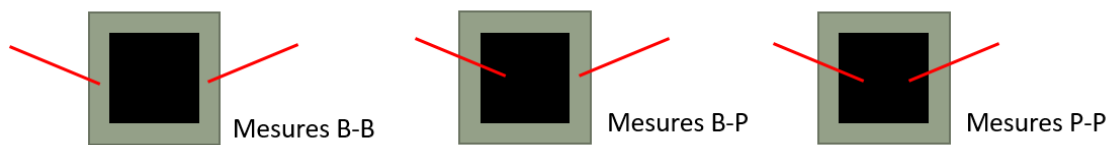


Figure 71 – Configurations pour les mesures électriques : Position des pointes pour les mesures électriques sur un système bicouche substrat (B)-poreux(P). La taille des pointes est de

La Figure 71 montre trois configurations possibles pour la pose des pointes. Les trois configurations testées ont montré des résultats différents. La configuration B-B permet seulement de mesurer les propriétés du substrat ; les lignes de champ du courant ne passant pas dans la zone poreuse. Dans le cas de la configuration P-P, les résistivités trop importantes rendent la mesure quasi-impossible à effectuer. La meilleure configuration semble être celle B-P ou P-B, avec une pointe sur la partie poreuse et l'autre sur le substrat afin de faire passer le courant et de différencier les conductivités mesurées selon l'épaisseur de la couche mésoporeuse.

## 2.2 Préparation de l'échantillon

L'étape de préparation des échantillons est identique pour tous les échantillons. Les mesures sont effectuées avant et après désoxydation afin de mieux évaluer le comportement



électrique en présence/absence d'oxyde en surface. Cette étape n'est pas exactement celle suivie pour la réalisation d'images MEB. En effet, pour visualiser les pores en microscopie électronique à balayage, il suffit de suivre une étape de désoxydation assez courte où l'échantillon est plongé dans une solution d'acide fluorhydrique et d'éthanol. En revanche, afin de bien mesurer les propriétés électriques qui sont très affectées par la présence d'oxyde, la durée de la désoxydation est augmentée. Ensuite, l'échantillon est conservé dans de l'éthanol jusqu'à la réalisation de mesure électrique. La Figure 72 suivante illustre les deux étapes de désoxydation.

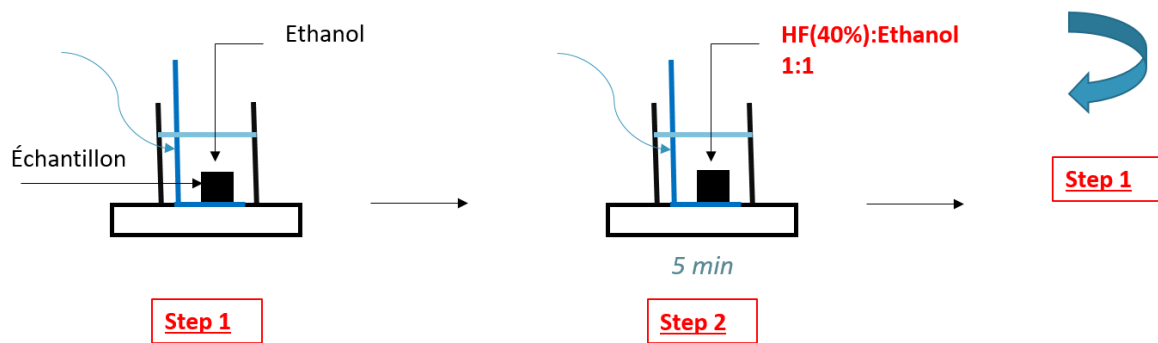


Figure 72 - Méthode de désoxydation pour les mesures électriques

Il a été nécessaire de modifier légèrement le processus de désoxydation pour mesurer la conductivité électrique de nos échantillons ; durée de désoxydation de 1 à 5 min et une solution d'HF utilisée de 40% au GREMI au lieu de 49% au LN2. Des analyses Raman ont été effectuées afin d'observer si des changements eurent lieu (nouvelles liaisons, signature du nanographène) liés à la modification de la durée de désoxydation, plus longue pour PSi et G-PSi. Aucune modification chimique ou structurale n'a été observée.

## 2.3 Résultats et discussions

### 2.3.1 Mesures électriques deux pointes

Les mesures deux pointes ont été réalisées sur PSi et G-PSi. La configuration est illustrée dans la Figure 73.

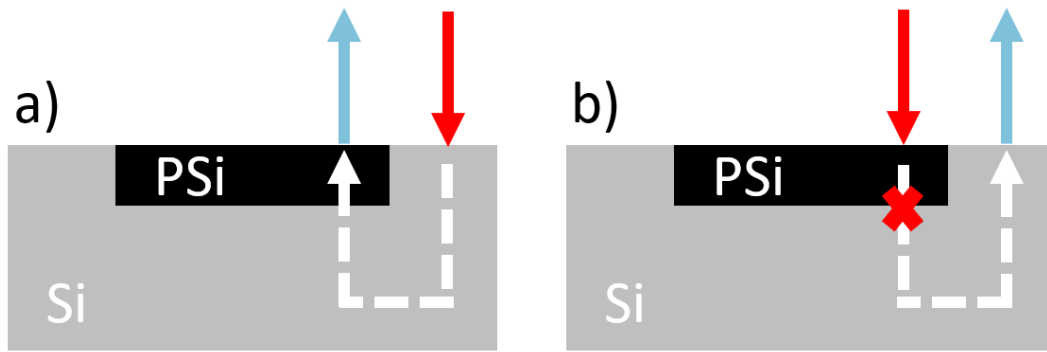


Figure 73 - Polarité des mesures B-P : a) injection de courant via la partie bulk (Si) et b) injection du courant via la partie poreuse (PSi). Les flèches représentent le passage du courant soit la position des pointes.

La première configuration (Figure 73-a) montre que le courant passe d'abord par le substrat et remonte à la couche poreuse. Dans le second cas (Figure 73-b), le courant va d'abord traverser la couche poreuse. Ce dernier cas (Figure 73-b) ne permet pas d'effectuer des mesures électriques sur PSi contrairement au G-PSi. Le test est répété après avoir désoxydé les échantillons. Les valeurs mesurées via un multimètre montrent des résistances trop élevées, de l'ordre de  $10^9 \Omega$ . La suite des mesures expérimentales est effectuée selon la configuration illustrée dans la Figure 73-a. Les courbes I-V obtenues pour PSi-2 et G-PSi-2 sont illustrées dans la Figure 74.

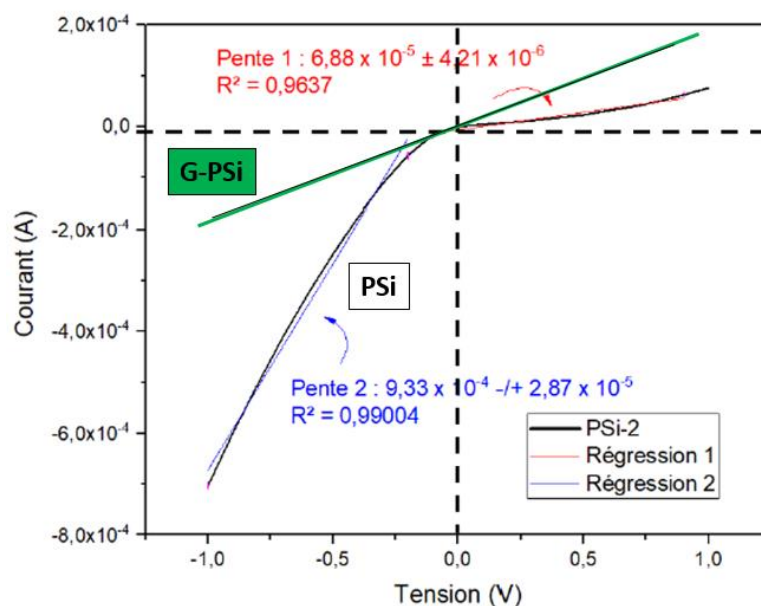


Figure 74 - Courbe I-V obtenue pour PSi-2 d'épaisseur  $30 \mu\text{m}$

Deux régressions linéaires ont été effectuées pour relever les valeurs de pente pour PSi. Nous relevons uniquement la valeur de pente pour laquelle  $R^2 > 0.99$ . La même méthodologie a été adoptée pour G-PSi. Les résultats sont résumés dans le Tableau 20 pour tous les échantillons de PSi.

Tableau 20 - Données sur les mesures électriques I-V pour PSi

Échantillon	Pente ( $\Omega^{-1}$ )	Résistance totale ( $\Omega$ )	Surface ( $10^{-4} \text{ m}^2$ )	Épaisseur ( $10^{-6} \text{ m}$ )	Résistivité ( $\Omega \cdot \text{m}$ )	$\sigma$ (S/m)
PSi-2	9,33E-04	1,07E+03	1	30	3,57E+03	2,80E-04
PSi-3	3,64E-04	2,75E+03	1	55	5,00E+03	2,00E-04
PSi-5	1,43E-04	7,00E+03	1	70	1,00E+04	1,00E-04
PSi-6	1,44E-05	6,92E+04	1	90	7,69E+04	1,30E-05
PSi-7	1,04E-04	9,58E+03	1	115	8,33E+03	1,20E-04
PSi-8	2,67E-05	3,75E+04	1	135	2,78E+04	3,60E-05
PSi-9	1,94E-05	5,16E+04	1	160	3,23E+04	3,10E-05

La Figure 74 montre une courbe caractéristique du comportement de diode Schottky pour le PSi comme rapporté par Sauze [4] sur PSi de 40 et 50  $\mu\text{m}$  ainsi que dans les travaux Kanungo *et al.* [27-28]. Pour G-PSi, les courbes I-V sont linéaires, sur l'ensemble des échantillons, attestant d'un comportement conducteur soit d'une amélioration des propriétés électriques contrairement au comportement diode de PSi. Sauze *et al.* [4] note ce comportement diode pour PSi à partir des échantillons d'épaisseur de poreux de 40  $\mu\text{m}$ . Pour des faibles épaisseurs (allant de 5 à 20  $\mu\text{m}$ ), elle note un comportement linéaire comme dans le cas de G-PSi. Dans nos travaux, nous observons uniquement le comportement diode, avec des épaisseurs de poreux allant de 30 à 160  $\mu\text{m}$ . Ainsi, nous traçons dans la Figure 75, le graphe  $\sigma = f(\text{Temps de gravure})$  suite aux mesures effectuées sur nos différents échantillons de PSi et G-PSi.

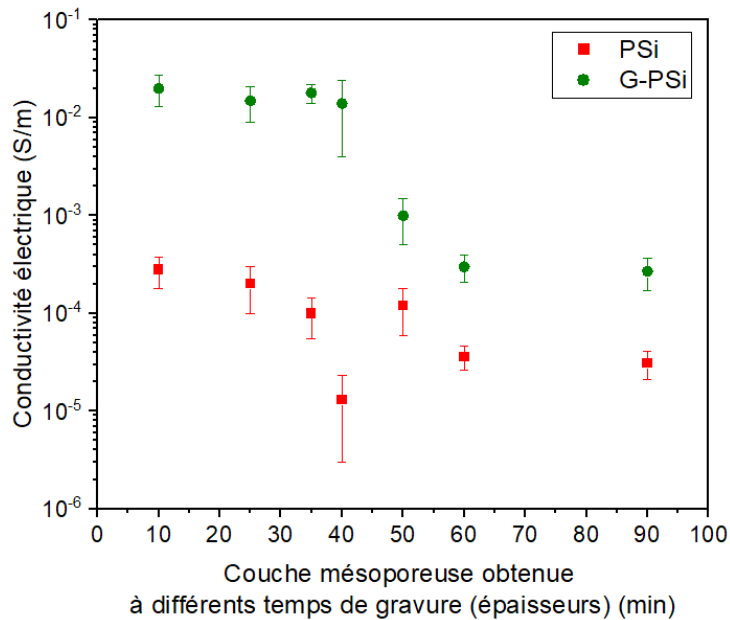


Figure 75 – Conductivité électrique de PSi et G-PSi

Les mesures électriques montrent tout d’abord que la conductivité électrique du PSi peut prendre des valeurs jusqu’à  $10^{-5}$  S/m (ou  $10^{-7}$  S/cm). Cela concorde avec les résultats obtenus sur des matériaux similaires [4], déterminées sur des membranes autoportées par Effet Hall. Cela supprime par ce biais la contribution du Si dans le transport électronique. Cependant, Lee *et al.* [29] détermine théoriquement (méthode *ab initio*) une conductivité électrique entre  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  S/cm pour PSi dont la porosité est d’environ 50%. Nos résultats se rapprochent de ceux déterminée par Sauze *et al.* [4] et sont plus faibles que ceux déterminés par Lee *et al.* [29]. Comme évoqué précédemment, les mesures électriques dépendent de plusieurs facteurs [18-25]. Si l’on sélectionne les caractéristiques de chaque matériau pour maximiser la conductivité électrique, d’autres propriétés seront également affectées. On observe également que l’incorporation du nanographène permet d’améliorer la conduction électrique d’un facteur x2. En effet, pour chaque échantillon, on note une meilleure conduction dans le cas de G-PSi, spécifiquement pour des faibles épaisseurs. Cette observation a été faite également dans les travaux de Sauze *et al.* où elle compare l’apport du nanographène dans le PSi et PGe [4]. Elle montre qu’avec une différence de porosité, les conductivités électriques sont plus difficiles à déterminer et l’effet de l’incorporation du nanographène disparaît à 75 % de porosité. Afin de mieux comprendre les raisons de cette différence, nous avons envisagé de comparer les propriétés électriques du Si, du PSi et du G-PSi obtenues par UPS comme dans le cas de l’estimation du coefficient Seebeck, discuté dans le Chapitre 3.

### 2.3.2 Mesures spectroscopiques

Les mesures UPS ont été réalisées avec un ThermoScientific Escalab Xi+ dans le laboratoire ICMN. Ce spectromètre photoélectronique est équipé d'une source UV de He I d'une énergie de 21,2 eV. La taille de la zone d'analyse est de 650  $\mu\text{m}$ . Les spectres UPS pour Si, P-Si-8 et G-P-Si-8 sont donnés à la Figure 76.

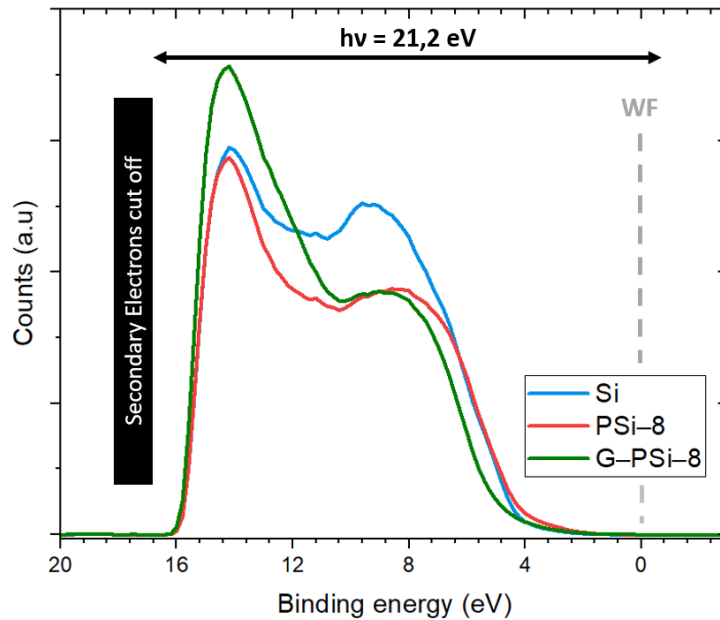


Figure 76 – Spectres UPS du Si, P-Si-8 et G-P-Si-8

Dans la méthode UPS, les électrons de valence émis des états de valence au niveau du vide suivent l'équation suivante :

$$E_{\text{Binding}} = E_{\text{photon}} - (E_{\text{cinétique}} + \phi)$$

Où  $E_{\text{Binding}}$  est l'énergie de liaison de l'électron au niveau de Fermi,  $E_{\text{photon}}$  (ou  $h\nu$ ) l'énergie du photon et  $E_{\text{cinétique}}$  l'énergie cinétique de l'électron émis par le matériau et  $\phi$  la fonction de travail du matériau. L'énergie cinétique des électrons des états de valence les plus profonds est nulle et cette position est nommée « SEE, Secondary Electrons Edge » (Figure 76). Puisque

$E_{\text{photon}} = 21.2 \text{ eV}$  dans notre système UPS, la fonction de travail peut être extraite de SEE selon l'équation ci-dessous :

$$\Phi = E_{\text{photon}} - E_{\text{Binding}}$$

La Figure 77 permet de voir que l'énergie de liaison qui correspond à la SEE est d'environ 16,4 eV pour Si et G-PSi-8 et de 16,5 eV pour PSi.

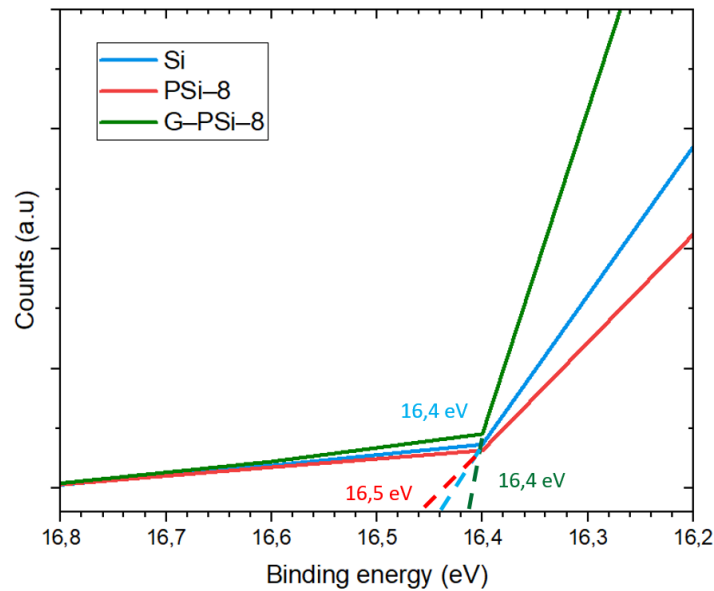


Figure 77 - Spectres UPS de Si, PSi-8 et G-PSi-8: évaluation de la fonction de travail

Le Tableau 21, ci-dessous, résume les valeurs pour chaque matériau analysé avec la fonction de travail.

Tableau 21 –Détermination de l'énergie de liaison et fonction de travail du Si, PSi-8 et G-PSi-8 par UPS

Matériau	E (photon) (eV)	Energie de liaison (eV)	Fonction de travail (eV)
Si	21.2	16.4	4.8
PSi-8		16.5	4.7
G-PSi-8		16.4	4.8

Pour une monocouche de graphène, la fonction de travail est de 4.3 eV et celle-ci peut augmenter jusqu'à 4.7-4.8 eV d'après [30]. La fonction de travail dépend de la densité des états [31] et également du contact métallique [32]. Ici, des valeurs similaires aux trois échantillons sont observées. En effet, les spectres UPS ne permettent pas de différencier les propriétés électriques des matériaux sans doute en raison de l'oxydation de la surface qui affecte la mesure spectroscopique. Également, les échantillons n'ont pas été analysés rapidement après la préparation (nettoyage, désoxydation) ce qui peut affecter les propriétés électriques. Davantage d'échantillons devront être analysés afin de comparer les différents spectres (sous vide, nettoyage). Nous pouvons conclure que seule les mesures de conductivité électrique par méthode deux pointes ont permis d'observer l'apport de l'incorporation de nanographène dans les propriétés finales du PSi. La méthode UPS n'a pas permis de différencier les propriétés électriques de Si, PSi et G-PSi. L'un des paramètres essentiels pour affirmer qu'un matériau est un bon thermoélectrique, est le facteur de puissance (PF), dépendant du coefficient Seebeck (S) et de la conductivité électrique ( $\sigma$ ). Ce paramètre est souvent mis en valeur pour les matériaux isolants, comme les polymères car leur conductivité thermique diffère peu et donc le facteur de mérite ZT du matériau dépendra essentiellement de la valeur du facteur de puissance. Ci-dessous, le Tableau 22 permet de voir les valeurs de PF ( $\sigma S^2$ ) que peuvent prendre PSi et G-PSi-8 suite à l'étude de mesures de coefficient Seebeck réalisées (Chapitre 3) ainsi que les mesures électriques (Chapitre 4).

*Tableau 22 - Facteur de puissance de PSi et G-PSi*

Echantillon	$\sigma$ (S/m)	S ( $\mu\text{V/K}$ )	$\sigma S^2$ ( $\mu\text{W/m.K}^2$ )	$\Delta(\sigma S^2)$ ( $\mu\text{W/m.K}^2$ )
<b>PSi-2</b>	2,80E-04	400	44.8	18.7
<b>G-PSi-2</b>	2,00E-02	109	237.6	170.4
<b>PSi-5</b>	1,00E-04	770	59.3	28.4
<b>G-PSi-5</b>	1,80E-02	115	281.3	152.5
<b>PSi-8</b>	3,60E-05	701	17.7	5.5
<b>G-PSi-8</b>	3,00E-04	110	4.0	2.8
<b>PSi-9</b>	3,10E-05	706	15.5	5.6
<b>G-PSi-9</b>	2,70E-04	100	3.0	2.0

Les valeurs déterminées permettent de voir que les meilleurs facteurs de puissance correspondent au PSi-5 et G-PSi-5 avec des valeurs PF, respectivement de 59.3 et 281.3  $\mu\text{W}/\text{m.K}^2$ . Le facteur de puissance estimé par Ziouche *et al.* était de 140  $\mu\text{W}/\text{m.K}^2$  avec le polysilicium poreux (POpSi<sub>2</sub>) dont la porosité est de 52% avec une épaisseur de poreux de 4.5  $\mu\text{m}$ . Cette valeur est plus élevée que celle que l'on a calculé pour PSi. Cela peut être lié à l'épaisseur de poreux qui reste faible permettant ainsi une meilleure conduction électrique. Nous observons également que l'incorporation du nanographène permet d'augmenter le facteur de puissance d'environ 5 fois dans le cas de G-PSi-2 et de G-PSi-5. Malgré un faible coefficient Seebeck de G-PSi par rapport au PSi. La contribution de l'insertion de nanographène est surtout importante dans la conduction électrique et dans l'optimisation du facteur de puissance.

### 3. Mesures thermiques

Dans ce projet de thèse, différentes approches ont été envisagées pour mesurer et vérifier la conductivité thermique de PSi et G-PSi. En introduction de ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes utilisées pour déterminer les propriétés du PSi selon leurs caractéristiques (type de substrat, résistivité, porosité visée etc) [8-16]. Comme observé dans ces différents travaux, PSi est un matériau isolant thermique ( $k < 10 \text{ W}/\text{m.K}$ ) et des méthodes telles que les méthodes à gradient de température permettent de déterminer la conductivité thermique de matériaux isolants sans endommagement du matériau. Dans notre étude, la première approche a été de déterminer la conductivité thermique via notre ZT-mètre conçu dans notre laboratoire GREMI pour effectuer des mesures simultanées de S et k. La conception du dispositif et la mesure de S sont détaillées dans le Chapitre 3. Ce dispositif permet donc de mesurer également la conductivité thermique en régime stationnaire à partir d'un flux de chaleur traversant les deux blocs (chauds et froids) où l'échantillon est placé.

#### 3.1 Méthode à gradient de température

Notre dispositif ZT-meter permet donc la mesure de conductivité thermique grâce aux fluxmètres placés au niveau de chaque bloc d'aluminium permettant d'obtenir un signal (une



tension) qui sera convertit en flux thermique. La Figure 78 montre une partie du dispositif avec la position du fluxmètre.

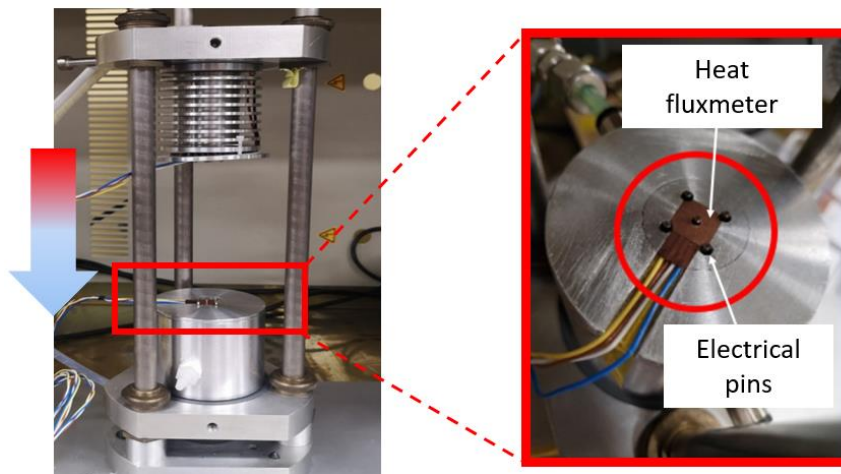


Figure 78 - Bloc ZT-meter avec positionnement des pins électriques et fluxmètres. La photographie correspond à la partie froide du ZT-mètre. Une vue d'ensemble du dispositif est présentée dans le Chapitre 3.

Les fils correspondent aux thermocouples avec les pins électriques assurant la mesure du coefficient Seebeck et de la conductivité thermique. Les fluxmètres présents de part et d'autre du dispositif, permettent ainsi de mesurer le flux de chaleur généré par la différence de température entre les deux blocs chaud et froid. La sensibilité de chaque fluxmètre thermique permet de tracer le flux thermique à partir d'une tension et également la température locale. La méthode est basée sur la loi de Fourier. Ce principe de mesure est illustré dans la Figure 79.

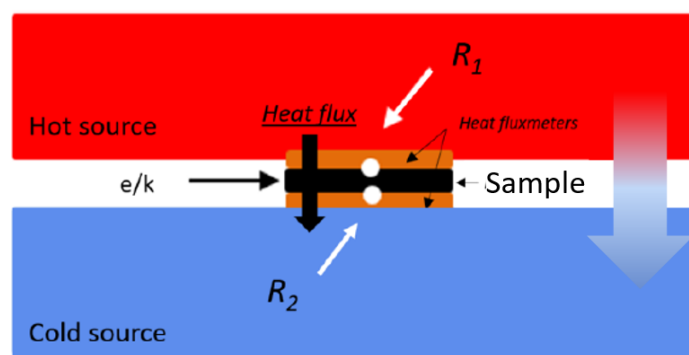


Figure 79 - Illustration de la mesure thermique via ZT-mètre décrit complètement dans [33]. Les blocs rouges et bleus sont respectivement la partie chaude et la partie froide de l'appareil afin de créer le flux de chaleur. L'échantillon est illustré en noir et entouré par des fluxmètres de chaleur. Le  $\Delta T$  est la différence de température entre les blocs chauds et froids.

Selon la loi de Fourier, nous pouvons écrire :

$$\Delta T = \phi \left[ R_1 + R_2 + \frac{e}{k} \right] \quad (1)$$

où  $\phi$  est la densité de flux thermique ( $W/m^2$ ),  $R_1$  et  $R_2$  les résistances (surfiques) de contact respectivement pour les fluxmètres chaud et froid,  $e$  l'épaisseur du matériau et  $k$  la conductivité thermique du matériau. Dans le cas de matériaux poreux comme le PSi les résistances de contact sont difficiles à évaluer notamment à cause de leur 'rugosité' nanométrique. Une estimation peut être faite en utilisant un matériau hautement conducteur comme substrat de référence. Le cuivre étant un bon conducteur thermique,  $k_{Cu} \sim 400 W/m.K$ , il sera utilisé pour quantifier les résistances de contact avec les deux capteurs de flux. Pour cela un échantillon de cuivre d'épaisseur  $e_{Cu} = 450 \mu m$  est placé entre les deux fluxmètres afin de pouvoir négliger la contribution de la composante ( $e/k_{Cu} \sim 1,125 \cdot 10^{-6} m^2K/W$ ) dans l'équation (1) qui se résume ainsi à :

$$\Delta T = \phi [R_1 + R_2] \quad (2)$$

Expérimentalement, l'obtention d'une droite de la forme  $y=ax+b$  avec  $a=R_1+R_2$  comme pente permettrait de tracer les résistances de contact avec le substrat de cuivre. Cette valeur sera ensuite remplacée dans l'équation initiale (1) pour déterminer la conductivité thermique de PSi et G-PSi. Pour cela, on calcule :

$$k = \frac{e}{R - (R_1 + R_2)} \quad (3)$$

où  $R_1$  et  $R_2$ , résistance de contact pour le cuivre et  $R$  est la résistance thermique et nous pouvons écrire comme  $\frac{\Delta T}{\phi}$ . D'un point de vue expérimental, Le flux thermique mesuré par les deux fluxmètres sera déterminé en convertissant : le signal électrique de sortie, à savoir :

$$\phi = \frac{V}{S_e} \quad (4)$$

où  $V$  est la tension mesurée et  $S_e$  la sensibilité des fluxmètres indiquée par le constructeur (Captec) avec  $S_e$  (côté chaud) =  $0,473 \mu V/(W/m^2)$  et  $S_e$  (côté froid) =  $0,453 \mu V/(W/m^2)$ .

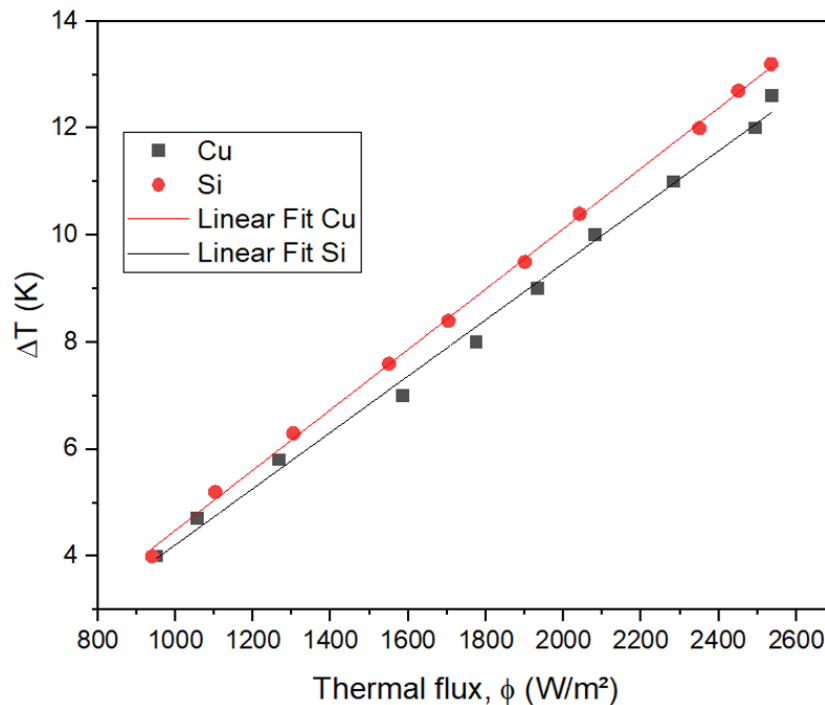


Figure 80 – Détermination de la résistance de contact sur Cu et Si

Le flux thermique représenté dans la Figure 80 est la moyenne des flux chauds et froids. La pente obtenue correspond à une valeur de  $R = (52,6 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$  dans le cas du cuivre et  $R = (52,1 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$  dans le cas du silicium. Etant donné que le cuivre est plus conducteur thermiquement que le silicium, nous prenons comme référence le cuivre. Afin de valider cette procédure de mesure nous avons cherché à qualifier le dispositif de mesure à gradient thermique sur des matériaux à intérêt thermoélectrique. Un substrat commercial de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dopé N (Neyco) et de 3 mm d'épaisseur est utilisé pour estimer sa conductivité thermique. Celle-ci est mesurée dans ce cas avec une valeur de  $k_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 1,85 \pm 0,15 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ . Cette valeur est assez similaire aux valeurs référencées dans la littérature pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [34-36] qui varie dans l'intervalle 1-3 W/m.K, dépendant du taux de dopage et de la cristallinité des substrats. Par la suite, la même méthodologie est utilisée pour la détermination de la conductivité thermique ( $k$ ) des substrats P-Si et G-P-Si. Le Tableau 23 ci-dessous résume les valeurs de conductivité thermique et les incertitudes associées à chaque échantillon.

Tableau 23 - Conductivité thermique de PSi et G-PSi déterminées via ZT-mètre

Épaisseur de la couche mésoporeuse ( $\mu\text{m}$ )	Conductivité thermique k (W/m.K)	$\Delta k/k$ (%)
30 (PSi-2)	0.68	37
50 (PSi-3)	0,41	30
60 (PSi-5)	0,34	23
150 (PSi-9)	0.10	9
30 (G-PSi-2)	1.91	95
50 (G-PSi-3)	1,47	85
60 (G-PSi-5)	1,68	70
150 (G-PSi-9)	1.56	82

Les valeurs indiquées dans le Tableau 23 sont déterminées à partir de l'équation (3). On peut noter que les conductivités thermiques du PSi diminuent en fonction du temps de gravure et donc de l'épaisseur du poreux. Pour des fortes épaisseurs, le matériau devient de plus en plus isolant avec une conductivité thermique de  $k = 0.68 \text{ W/m.K}$  jusqu'à une valeur de  $0.10 \text{ W/m.K}$ . Cette propriété d'isolation a été observé dans plusieurs travaux [8-16], notamment Lysenko *et al.* [10] qui mesure une conductivité thermique, par micro-Raman, de  $0.3 \text{ W/m.K}$  sur PSi avec une porosité de 74%, obtenu à partir de substrats de Si dopé p+ ainsi que Valalaki *et al.* [16] mesurant une  $k = 0.2 \text{ W/m.K}$  pour un PSi de 63% de porosité. Une évaluation des propriétés thermiques sur G-PSi est manquante. Nous nous référerons donc au PSi pour comparer et expliquer les conductivités thermiques mesurées sur ces nanocomposites. Nous observons une grande incertitude sur les conductivités thermiques déterminées pour G-PSi (>70% d'erreur) alors que pour PSi, la plus grande erreur est de 37%, ce qui est acceptable. Cela montre la limite de mesure réalisée sur des matériaux moins isolant que PSi dont la conductivité thermique est inférieure à  $1 \text{ W/m.K}$  alors que les valeurs déterminées pour G-PSi sont supérieures à  $1 \text{ W/m.K}$ . Cette faible conductivité a également été soulignée par Thiyagarajan *et al.* [37] sur un réseau de graphène 3D nanoporeux. Ils ont noté une conductivité thermique de  $0,55 \text{ W/m.K}$  [37] ce qui correspond à une réduction de 200 fois la conductivité thermique du Si (d'environ  $100 \text{ W/m.K}$ ). Cela représente un grand avantage pour le facteur de mérite ZT.

Étant donné que les incertitudes déterminées sur les valeurs de la conductivité thermique de G-PSi sont supérieures à 70 %, nous souhaitons vérifier nos résultats par une autre méthode de mesure qui est la radiométrie photothermique connue pour déterminer la conductivité

thermique des couches minces [38] et peut aussi être utilisée pour déterminer les propriétés thermiques du mésoporeux [14]. Au GREMI, c'est la méthode photothermique pulsée (PPT) qui a déjà été utilisée sur du PSi [14] afin de déterminer les résistances thermiques de contact et la conductivité thermique.

## 3.2 Méthode radiométrique

### 3.2.1 Mesures radiométriques par PPT

La radiométrie photothermique est une technique de mesure sans contact reposant sur la détection d'un rayonnement infrarouge émis par une surface en réponse à une excitation photothermique. On utilise pour cela, une source laser produisant une excitation thermique pouvant être impulsionnelle (PPT ou PTR) ou modulée, ce qui est le cas de la méthode MPTR, Modulated PhotoThermal Radiometry method.

La méthode PPT (Photothermal Pulsed Method) développée au laboratoire GREMI consiste en la détection des rayonnements IR émis depuis la surface d'un échantillon après son interaction avec un faisceau laser pulsé (impulsion laser de  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ). L'échantillon émettra des ondes thermiques IR focalisées par des miroirs dans la zone du détecteur IR (refroidi à l'azote liquide). Le signal de sortie est lu par un oscilloscope numérique. On mesure donc par PPT, un rayonnement dans l'espace-temps, soit  $\Delta V(t) \propto \Delta T(t)$ , c'est-à-dire que le signal

photothermique infrarouge recueilli ( $\Delta V(t)$ ) est proportionnel à l'élévation de la température surfacique  $\Delta T(t)$  de l'échantillon.

Le principe de la radiométrie photothermique pulsée est présentée dans la Figure 81.

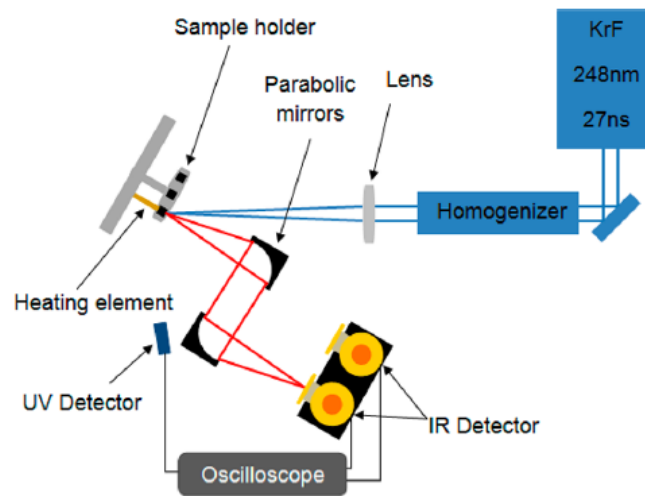


Figure 81 - Principe de la radiométrie photothermique pulsée [14]

L'échantillon à analyser est recouvert d'une couche métallique, ici le chrome, jouant le rôle de transducteur optique-thermique (rôle d'interface). Le dépôt est réalisé au GREMI, par pulvérisation magnétron dont les conditions sont résumées dans le Tableau 24 suivant.

Tableau 24 - Conditions expérimentales pour le dépôt de chrome

<b>Distance cible-matériau (cm)</b>	10
<b>Puissance de dépôt (W)</b>	100
<b>Courant (A)</b>	0,25
<b>Tension (V)</b>	411
<b>Épaisseur déposée (nm)</b>	50
<b>Métal</b>	Chrome

Cette couche métallique nanométrique protège la couche poreuse de l'impact du laser lors de l'irradiation de l'échantillon par le faisceau. En revanche, son épaisseur peut impacter les mesures thermiques du PSi. C'est pourquoi, nous avons envisagé un dépôt de 50 nm.

Malgré le dépôt de Cr, les images SEM obtenues après l'expérimentation réalisée sur PSi chromé, montrent que la méthode pulsée ne permettrait pas de tracer la conductivité thermique suite à l'ablation du matériau. Ces images sont présentées dans la Figure 82.

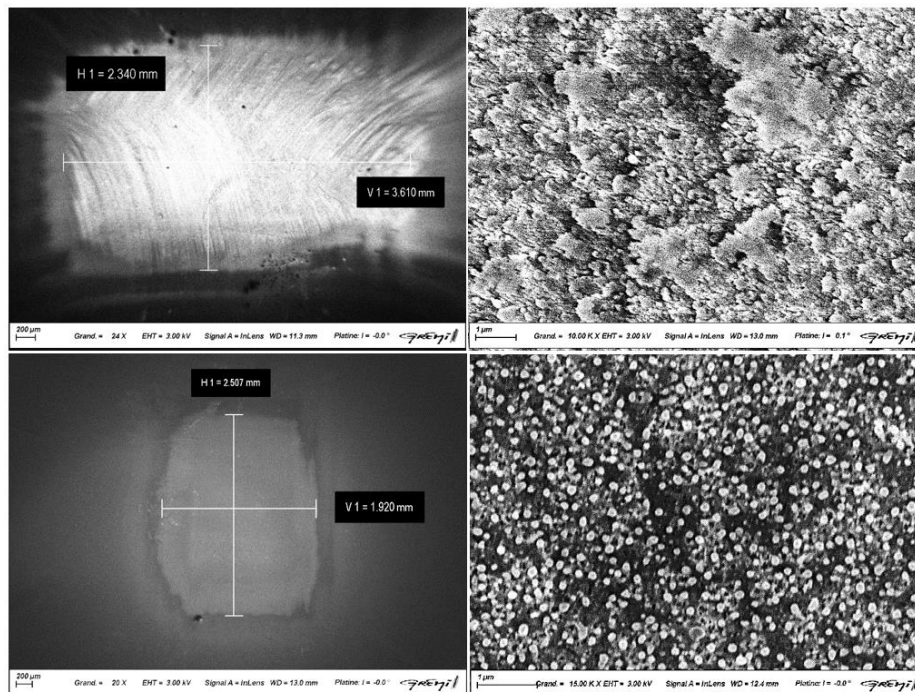


Figure 82 - Images SEM illustrant PSi ablaté suite aux mesures par PPT sur PSi-3. L'énergie du laser atténuée est de 4.5 mJ.

Ces images confirment donc que cette méthode n'est pas adaptée à notre cas d'étude en raison du fort impact du faisceau laser qui endommage la surface du PSi. Nous pouvons déjà déduire que les conductivités thermiques des substrats PSi (dopés p+) seront plus faibles que celles déterminées par Melhem *et al.* [14] (k allant de 5.0 à 8.0 W/m.K) obtenus pour des substrats dopés n et p. Nous avons alors envisagé de collaborer avec le laboratoire I2M à Bordeaux pour réaliser ces mesures de conductivité thermique avec une autre méthode de radiométrie dite méthode photothermique modulée (MPTR).

### 3.2.2 Mesures radiométriques par MPTR

Dans le cas de la MPTR, le rayonnement d'excitation est absorbé par un matériau d'émissivité  $\epsilon$  dont la température initiale de surface est de  $T_0$ . Le flux de chaleur émis sous la forme d'un rayonnement thermique est fonction de la température de surface  $T$  et est exprimée selon la loi de Stefan-Boltzmann par :

$$M = \varepsilon\sigma T^4 \quad (5)$$

Où  $\sigma$  est la constante de Boltzmann ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$ ).

Dans le cas de la MPTR, nous cherchons à exprimer la variation de la température en fonction de la variation de la puissance rayonnée. Soit :

$$\Delta M \sim 4\varepsilon T_0^3 \Delta T \quad (6)$$

Avec l'hypothèse que l'élévation de la température reste faible devant la variation de la puissance rayonnée. Cette grandeur est tout d'abord mesurée par un détecteur de rayonnement thermique puis convertie en signal électrique. La variation de température étant très faible, le signal obtenu relatif au rayonnement est très bruité. Ainsi, l'analyse se fait dans le domaine fréquentiel et non temporel. Le montage approprié est alors la radiométrie photothermique modulée en amplitude. Un amplificateur à détecteur synchrone mesure alors l'amplitude et la phase entre le signal photothermique d'excitation et la réponse en rayonnement infrarouge de l'échantillon. Le montage est présenté dans la Figure 83 et un schéma est illustré dans la Figure 84 pour montrer l'amplitude et la phase des signaux d'excitation et de réponse infrarouge modulée.

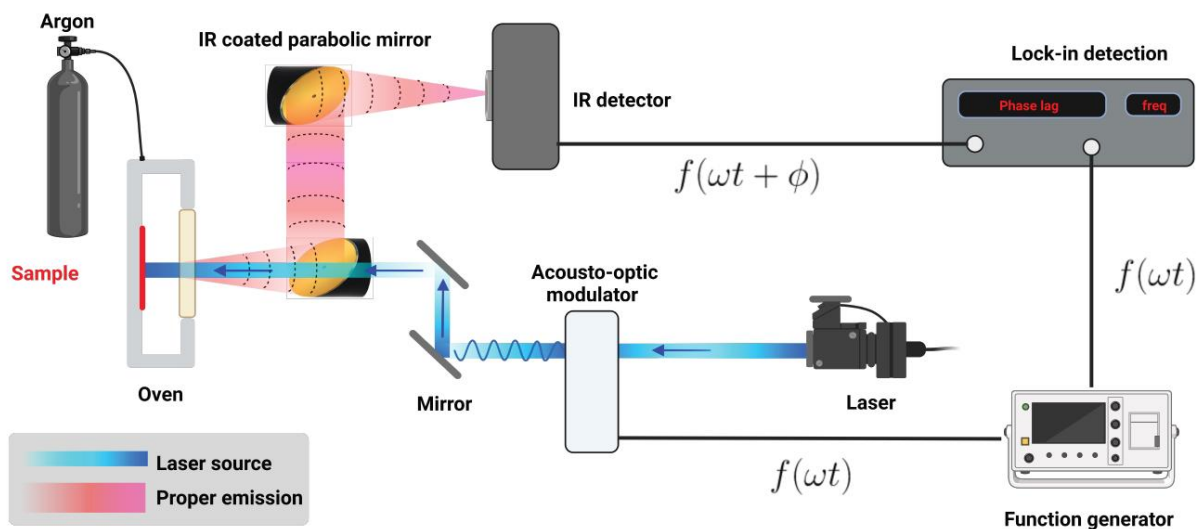


Figure 83 - Montage MPTR : Radiométrie Photothermique Modulée [39]. Ce montage a été développé à l'Institut I2M-Université de Bordeaux, Laboratoire TREFLE, en France.



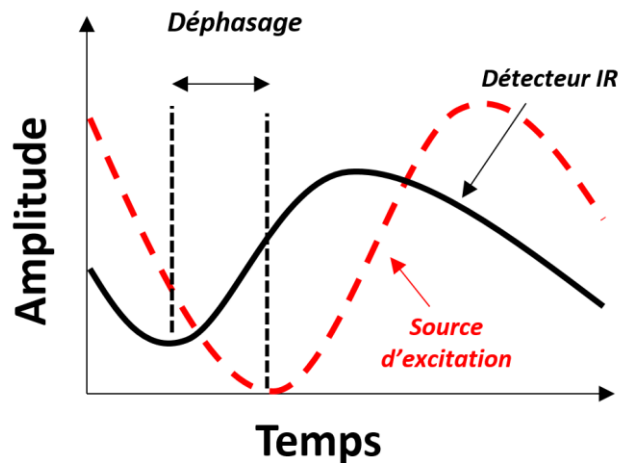


Figure 84 - Illustration du déphasage

Pour une source d'excitation sous la forme d'un flux modulé en amplitude, tel que :

$$\rho = \rho_0 \cos(2\pi ft) \quad (7)$$

On mesure une réponse infrarouge de la forme :

$$S = A \cos(2\pi ft + \phi) \quad (8)$$

La source de chaleur est un laser Ar+ continu d'une longueur d'onde de 514 nm et d'une puissance de 1.7W. Le faisceau laser est modulé en intensité par un modulateur acousto-optique dans la gamme de 1-100 kHz et en durée. La réponse thermique est mesurée par un détecteur infrarouge HgCdTe. La gamme de mesure de longueur d'onde de ce détecteur IR est comprise entre 2 et 13  $\mu\text{m}$ . La mesure de décalage de phase entre le signal de référence de photodiode et le signal du détecteur infrarouge est assuré par un amplificateur de verrouillage (lock-in amplifier) [38-39].

#### Mesures thermiques sur couches mésoporeuses PSi non recouvertes de nanographène

Les mesures MPTR ont été réalisées au I2M en collaboration avec Andrzej KUSIAK et Jean-Luc Battaglia. Cette méthode ne nécessite la connaissance de la température absolue et des flux de chaleurs absorbés par la couche mince contrairement aux méthodes pulsées. Quatre échantillons ont été soumis à l'étude. La forme géométrique de ces derniers sont présentés ci-dessous dans la Figure 85.

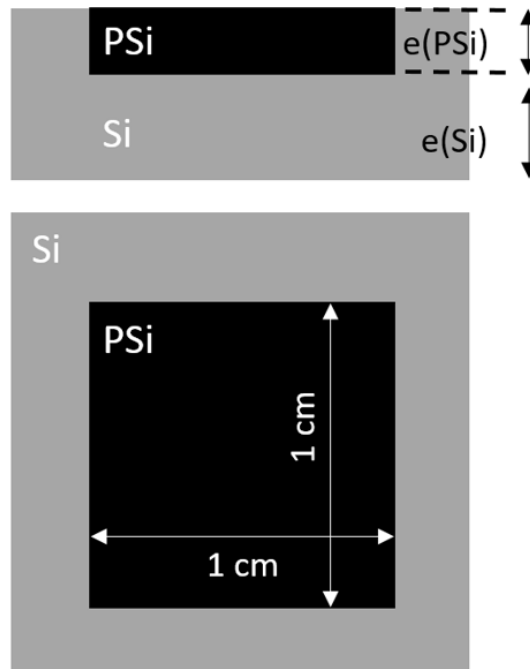


Figure 85 - Schéma de l'échantillon testé - Couche d'intérêt PSi

Les échantillons se différencient par les épaisseurs de la couche PSi,  $e_{(PSi)}$  qui prend les valeurs : 30, 50, 60 et 150  $\mu\text{m}$ . Compte tenu de l'étendu de la couche PSi dans le plan de l'échantillon et de la longueur de diffusion thermique dans le substrat Si (supposé plus diffusifs que la couche d'intérêt) ne dépassant 2 mm à 10 Hz, le système est considéré comme une bicouche (voir Figure 86) avec symétrie axiale.

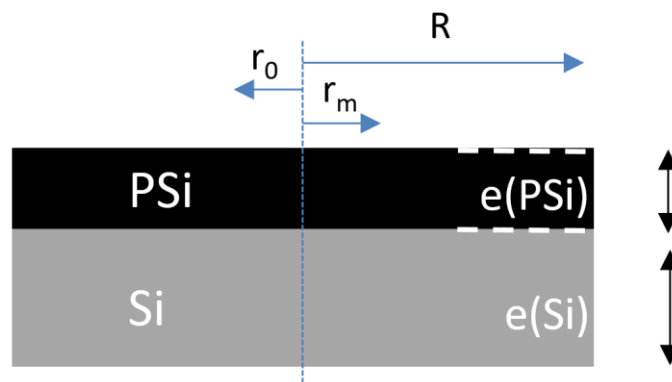


Figure 86 - Géométrie de l'échantillon étudié avec  $R$  le rayon de l'échantillon,  $r_0$  le rayon d'excitation et  $r_m$  le rayon de mesure

Chaque échantillon est recouvert de 50 nm de chrome, comme dans le cas de la PPT. Le dépôt est réalisé au GREMI, par pulvérisation magnétron également et est de 50 nm.

Dans un premier temps, l'étude débute par une analyse de sensibilité afin de vérifier la possibilité d'identifier la conductivité thermique de la couche mésoporeuse. Deux modèles

sont comparés, à savoir les modèles 1D et 2D asymétrique représentant l'expérience de mesure MPTR. Les paramètres représentatifs de l'étude utilisés pour le calcul de phase sont listés dans le Tableau 25 ci-dessous :

*Tableau 25 - Jeu de paramètres représentatif de l'étude et utilisé pour le calcul de phase*

<b>Epaisseur du substrat de silicium (m)</b>	[470, 450, 440 et 350] x 1E-6
<b>Epaisseur de la couche poreuse (m)</b>	[30, 50, 60 et 150] x 1E-6
<b>Capacité thermique du silicium (J.m<sup>-3</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	2300 x 726
<b>Conductivité thermique du silicium (W/m.K)</b>	135
<b>Capacité thermique du mésoporeux (J.m<sup>-3</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	1.26E-6 [14]
<b>Conductivité thermique du mésoporeux (W/m.K)</b>	1
<b>Rayon de l'excitation r<sub>0</sub> (m)</b>	0.75E-3
<b>Rayon de mesure r<sub>m</sub> (m)</b>	0.5E-3
<b>Rayon de l'échantillon R (m)</b>	5E-3

L'intérêt de discuter les deux modèles réside dans la propagation du faisceau laser durant les mesures de radiométrie photothermique qui peut diffuser selon l'axe z (1D, sans la composante radiale) ou les axes r et z (2D). La Figure 87 illustre ces différentes directions que peut prendre le faisceau laser.

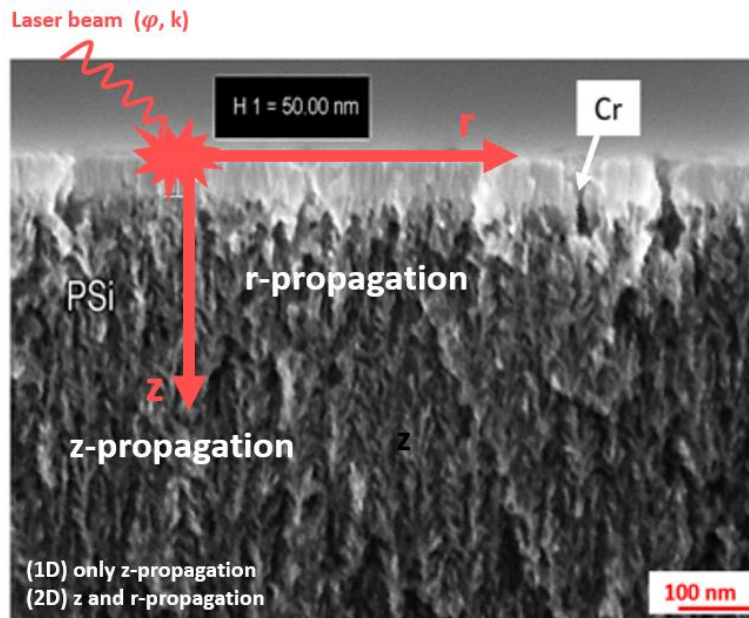


Figure 87 – Représentation de la propagation du faisceau laser selon les directions 1D et 2D effectuée sur une image MEB obtenue pour PSi après dépôt de la couche de chrome.

Ci-dessous, la Figure 88 illustre les comportements des différents échantillons PSi selon le modèle sélectionné.

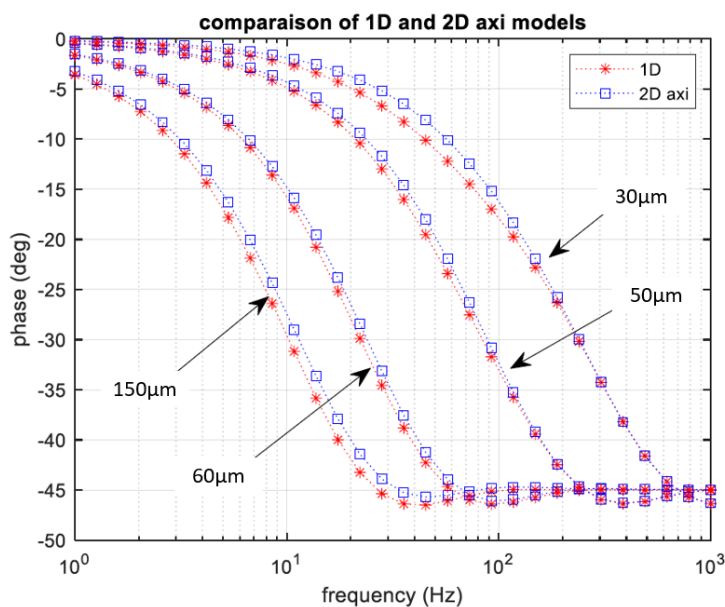


Figure 88 - Comparaison des modèles 1D et 2D axisymétrique pour différentes épaisseurs de PSi

Tout d’abord, la Figure 20 permet de constater que le comportement purement 1D apparaît aux hautes fréquences. Aux basses fréquences, l’influence de la diffusion 2D axisymétrique

sera observée. Si nous prenons l'exemple de l'échantillon à 30  $\mu\text{m}$ , à partir de 200 Hz environ, les points se superposent. Donc, le modèle 2D a le même comportement que le 1D, c'est-à-dire qu'il y a moins d'effet de diffusion radiale. Dans le cas de l'échantillon de 150  $\mu\text{m}$ , le comportement 1D arrive à fréquence plus basse et la superposition se fait avant 100 Hz. On peut également noter que le déphasage (nommé phase dans le graphique) tend vers la valeur de -45 degré ce qui correspond au comportement du milieu semi-infini caractérisant les matériaux isolants [38-40]. Cette étude permet également d'avoir une estimation sur les tendances concernant les conductivités thermiques, le matériau le plus isolant donc qui aura la conductivité thermique la plus faible est l'échantillon de 150  $\mu\text{m}$  car nous atteignons la valeur représentative du milieu semi-infini avant les autres échantillons. L'épaisseur ici joue un rôle important car la conductivité thermique du Si est bien supérieure à celle de la couche poreuse qui est isolante et si on a plus d'éléments isolants (peu diffusif), on retrouve plus vite ce comportement semi-infini.

Pour vérifier la sensibilité aux paramètres, on calcule en utilisant le modèle 2D axisymétrique et le jeu des paramètres évoqué précédemment.

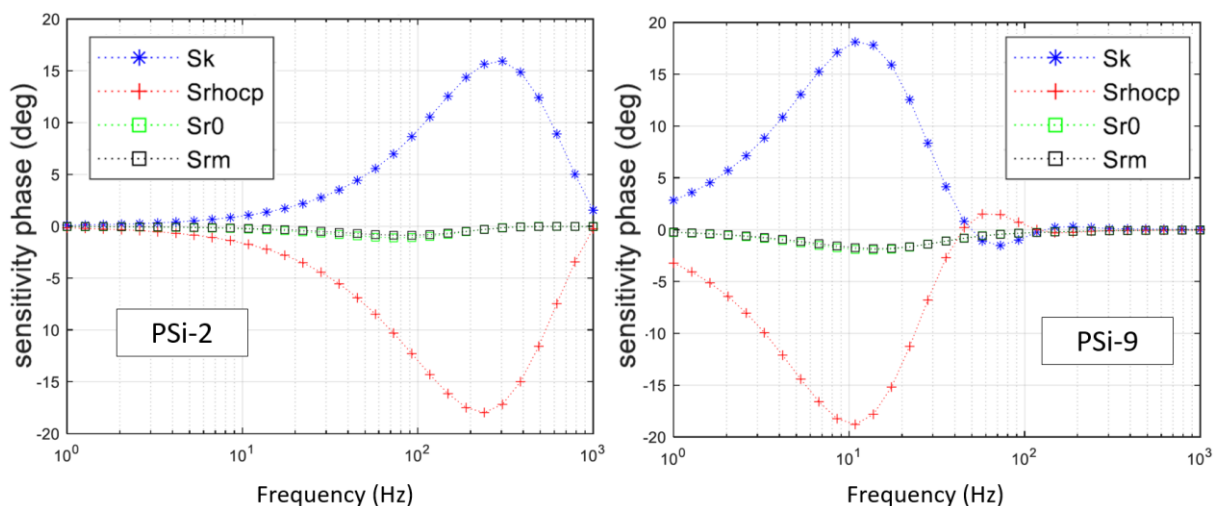


Figure 89 - Sensibilités du modèle 2D axisymétrique pour les échantillons respectivement de 30  $\mu\text{m}$  (PSi-2) et 150  $\mu\text{m}$  (PSi-9).

Les sensibilités aux paramètres sont, comme illustrées dans la Figure 89 : Sk la conductivité thermique du PSi, Srhocp la capacité thermique du PSi, Sr0 le rayon de chauffe et Srm le rayon de mesure. La Figure 89 regroupe donc les sensibilités calculées pour les couches poreuses de

30 et 150  $\mu\text{m}$ . On constate que le modèle et la mesure sont sensibles à la conductivité thermique et à la capacité thermique du PSi. Une faible sensibilité au rayon de chauffe et au rayon de mesure est présente. Ceci est observée pour les échantillons de 50 et 60  $\mu\text{m}$  également. On peut également noter que selon l'épaisseur de PSi, les plages de fréquence à explorer ne sont pas les mêmes. De basses fréquences seront à privilégier pour des épaisseurs de poreux importantes et des fréquences comprises entre 100 et 1000 Hz pour les couches plus fines. Afin d'estimer la conductivité thermique pour les quatre échantillons, les rayons seront fixés à partir de la configuration géométrique de MPTR. La capacité thermique du PSi sera celle de la référence [14]. A partir de cela, grâce au modèle reposant sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt, on pourra déterminer la conductivité thermique en ajustant nos points expérimentaux au modèle thermique [38]. D'autres méthodes d'optimisation existent aussi comme détaillé dans les travaux d'Andrzej Kusiak [41]. Dans notre cas nous pouvons évoquer le modèle avec pénétration de la chaleur dans l'échantillon du fait du comportement 2D du matériau. Cette profondeur de pénétration de l'onde thermique est de  $l = \sqrt{\frac{a}{\pi f}}$ , avec  $a$  la diffusivité thermique du matériau et  $f$  la fréquence. Si la profondeur est petite devant l'épaisseur de la couche d'intérêt, on parle de milieu semi-infini, c'est le cas du PSi. Une couche mince est considérée comme une résistance pure donc  $\rho C_p$  n'intervient pas alors que pour un matériau épais, on observe la diffusion de la chaleur dans la couche. Quand la couche est fine, elle est thermalisée à chaque instant il y a donc un gradient de température qui s'établit. C'est pourquoi, nous ne travaillons pas à partir du modèle correspondant à la résistance pure. La Figure 90 illustre les représentations des phases mesurées et calculées et le Tableau 26, les conductivités thermiques pour chaque échantillon de PSi.

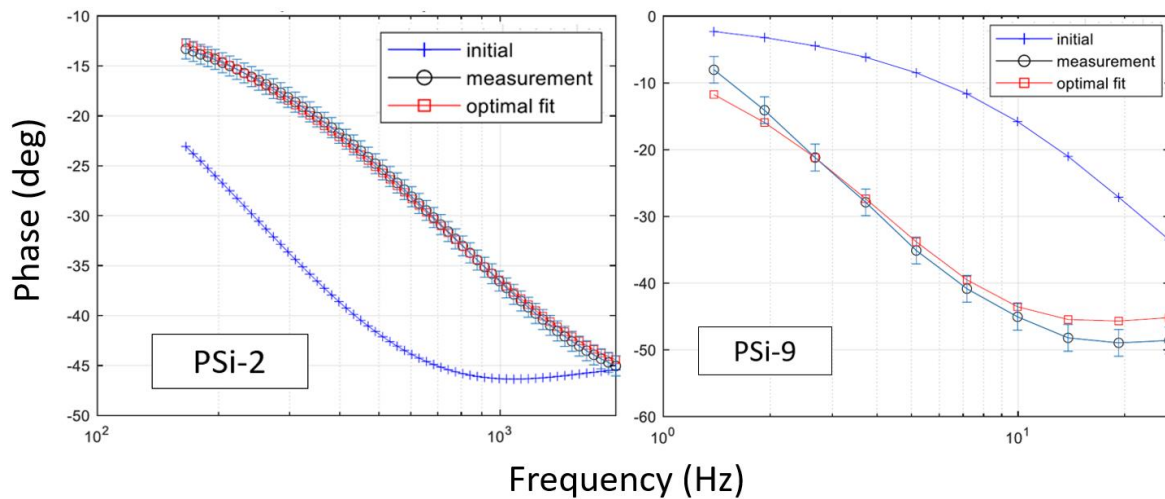


Figure 90 - Estimation de la conductivité thermique de PSi-2 et PSi-9 : représentations des phases mesurées et calculées avec la valeur optimale de la conductivité thermique de PSi

Les conductivités thermiques, valeurs reportées dans le Tableau 26, déterminées par MPTR montrent les mêmes tendances observées avec notre 1<sup>ère</sup> méthode (via notre ZT-mètre), une diminution de la conductivité thermique avec l'augmentation du temps de gravure donc de l'épaisseur de la couche mésoporeuse. Les valeurs déterminées allant de 3.02 W/m.K pour PSi-2 à 0.37 W/m.K pour PSi-9 sont légèrement plus élevées que celles déterminées par méthode à gradient de température (0.68 W/m.K à 0.10 W/m.K). Les erreurs déterminées sont acceptables avec une plus grande incertitude, de 35% sur l'échantillon ayant une épaisseur assez conséquente. Gesele *et al.* [8] ont employé la méthode  $3\omega$ , méthode la plus courante pour déterminer les propriétés thermiques des matériaux. Ils sondent une profondeur jusqu'à environ 30  $\mu\text{m}$  et montrent que pour du PSi d'épaisseur 21  $\mu\text{m}$  et une porosité de 64%, la conductivité thermique est de 0,8 W/m.K à 300 K. En augmentant la porosité, ils montrent que la conductivité thermique diminue jusqu'à 0,06 W/m.K pour 71% et 0,05 W/m.K pour 89 % de porosité. Nos porosités sont d'environ de 50% donc les valeurs plus élevées pour des épaisseurs de 30 et 50  $\mu\text{m}$  ne sont pas étonnantes. Cependant, comme évoqué dans les chapitres précédents, les temps de pulses imposés durant la gravure électrochimique du Si peuvent impacter la porosité en profondeur du matériau, ce qui est difficile à évaluer seulement par traitement d'images MEB. Ceci peut donc provoquer un gradient de porosité qui expliquerait également ces faibles conductivités thermiques.

L'étude pour déterminer les propriétés thermiques de G-PSi est également réalisée. Une analyse de sensibilité a déjà été réalisée pour identifier la conductivité thermique de couches mésoporeuses. Des vérifications ont été faites afin de voir la contribution électronique du graphène dans l'augmentation de la conductivité thermique. Les calculs sont présentés en Annexe 1. Nous nous basons sur cette analyse de sensibilité pour le choix des conditions opératoires des mesures réalisées sur PSi. Comme dans le cas de PSi, nous illustrons dans la Figure 91, les représentations des phases mesurées et calculées et le Tableau 26, les conductivités thermiques pour chaque échantillon de G-PSi.

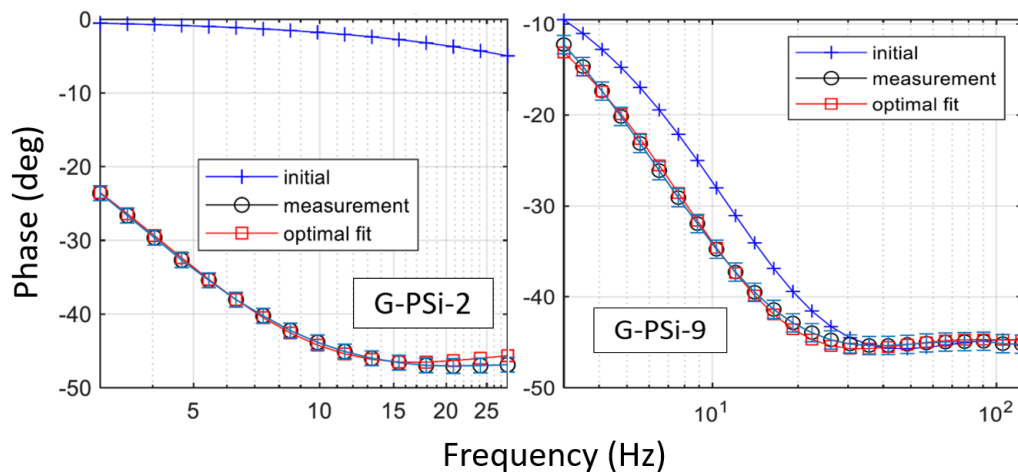


Figure 91 - Estimation de la conductivité électrique de G-PSi-2 et G-PSi-9 : représentations des phases mesurées et calculées avec la valeur optimale de la conductivité thermique de G-PSi

Tableau 26 – Conductivités thermiques de PSi et G-PSi déterminés par MPTR

Echantillon	Conductivité thermique (W/m.K)	Erreur absolue (W/m.K)	$\Delta k/k$ (%)
PSi-2	3.02	0.1	3
G-PSi-2	0.02	0.005	25
PSi-3	1.14	0.08	7
G-PSi-3	1.07	0.11	10
PSi-5	0,61	0.09	15
G-PSi-5	2.13	0.17	8
PSi-9	0.37	0.13	35
G-PSi-9	0.70	0.15	21



En effet, le comportement semi-infini de la couche poreuse, dans le cas de G-PSi-2 (épaisseur de 30  $\mu\text{m}$ ) a apparu très rapidement aux basses fréquences (20 Hz) (Figure 23), ce qui est inattendu de part de l'analyse de sensibilité pour cette épaisseur. Les mesures ont été répétées à trois reprises (vérification et ajustement des réglages entre chaque campagne de mesure) et les résultats obtenus restent inchangés. Des vérifications notamment sur la morphologie, l'épaisseur et la porosité sont nécessaires ainsi qu'une cartographie Raman par exemple, pour évaluer la présence de nanographène sur toute la surface de l'échantillon.

Également, l'échantillon G-PSi-9 d'épaisseur de poreux de 150  $\mu\text{m}$  montre une valeur de 0.70 W/m.K, soit deux fois plus élevés que la valeur déterminée pour PSi-9. A forte épaisseur, nous pouvons donc observer l'effet de l'incorporation de nanographène.

Pour conclure, les mesures réalisées ont pu être exploitées pour estimer la conductivité thermique du PSi et du G-PSi. Les résultats obtenus montrent une tendance globale indiquant une augmentation de la conductivité thermique du G-PSi avec augmentation de son épaisseur (échantillons 50 à 130  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). L'échantillon de 30  $\mu\text{m}$  (surligné en jaune dans le Tableau 9) ne suit pas la tendance avec une valeur de conductivité plus faible que PSi-2 et avec un comportement de matériau super-isolant ce qui n'est pas le cas pour nos matériaux, encore moins en présence de nanographène. Pour finir, le Tableau 27 a été dressé pour comparer les caractéristiques des deux méthodes thermiques abordées dans ce travail.

Tableau 27 - Comparaison des deux méthodes : méthode par gradient de température et méthode MPTR

Technique de mesure		Gradient de température	MPTR	
Préparation de l'échantillon		-	Dépôt de chrome (50 nm)	
Caractéristiques des échantillons	Épaisseur de la couche mésoporeuse ( $\mu\text{m}$ )	30 – 160		
	Porosité (%)	47... à ... 55		
	Coefficient Seebeck ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	PSi	400 ... à ... 792	
		G-PSi	110 ... à ... 125	
Méthodologie		Estimation des résistances de contact (Cu)	Algorithme de Levenberg-Marquardt	
Conductivité thermique, k (W/m.K)	PSi	Tendance générale : k diminue avec l'épaisseur du mésoporeux		
		0,68 – 0,10 W/m.K	3,02 – 0,37 W/m.K	
	G-PSi	1,56 – 1,91 W/m.K	2,13 – 0,70 W/m.K	
Commentaires (après mesures effectuées dans cette étude)	Avantages	Mesure simultanée de S et k	Matériau non ablaté Bonnes incertitudes (< 35%)	
	Inconvénients	Grande incertitude ( $\frac{\Delta k}{k}$ ) sur G-PSi (> 70%) pour k > 1 W/m.K	Evaluation de la conductivité de G-PSi-2	

Nous observons des valeurs de conductivité thermique assez dispersées pour PSi et pour G-PSi. La valeur maximale de k qui correspond à un échantillon de 30  $\mu\text{m}$ , PSi-2, est de 0.68 W/m.K par la méthode à gradient contre 3.02 W/m.K par MPTR. Cet même écart est également observé pour G-PSi-2, avec une valeur de k mesurée par méthode à gradient de 1.91 W/m.K et 0.02 W/m.K par MPTR. Cependant, ces écarts deviennent nettement plus faibles pour les autres échantillons de G-PSi avec des valeurs de k pour G-PSi-3, par exemple,

de 1.07 et 1.47 W/m.K, ce qui semble mettre plus en accord les mesures obtenues par les deux méthodes. Nous discuterons, par la suite, l'impact des valeurs de  $k$  sur ZT.

#### Cas du germanium poreux

Comme dans le cas de l'étude du PSi, une analyse de sensibilité a été réalisée afin de vérifier la possibilité d'identifier la conductivité thermique de la couche P-Ge. La comparaison de deux modèles représentant l'expérience MPTR, permet d'identifier le meilleur choix pour le matériau sélectionné : modèle 1D et 2D axisymétrique (Figure 92).

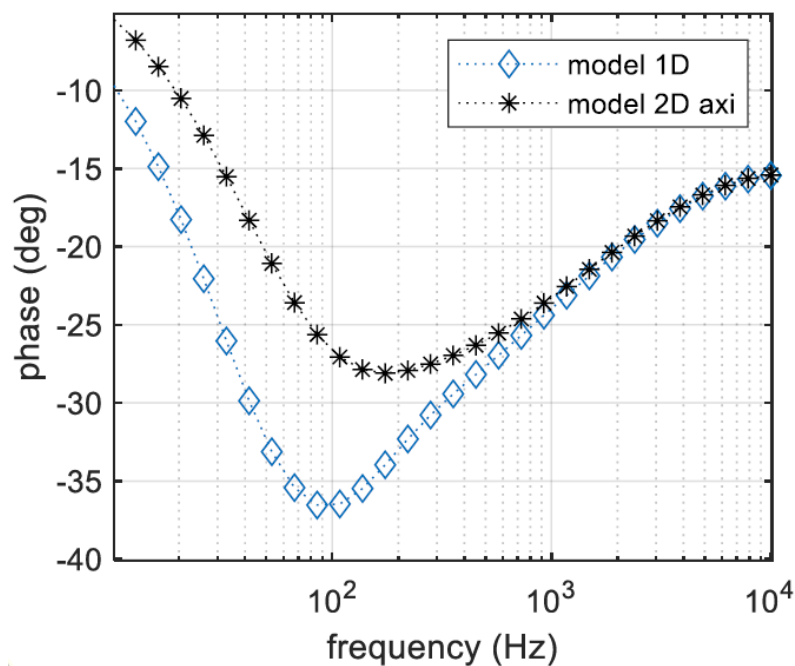


Figure 92 - Comparaison des modèles 1D et 2D axisymétrique pour différentes épaisseurs de germanium poreux

La Figure 24 permet de constater que le comportement purement 1D apparaît vers 1000 Hz. Aux basses fréquences, l'influence de la diffusion 2D axisymétrique est observée est donc la mesure est sensible aux rayons de chauffe et de mesure. La Figure 93-a représente les phases mesurée et calculée avec la valeur optimale de la conductivité thermique de PGe pour l'échantillon P-Ge-1 et la Figure 93-b représente les phases mesurée et calculée avec la valeur optimale de la conductivité thermique de PGe pour l'échantillon P-Ge-2.

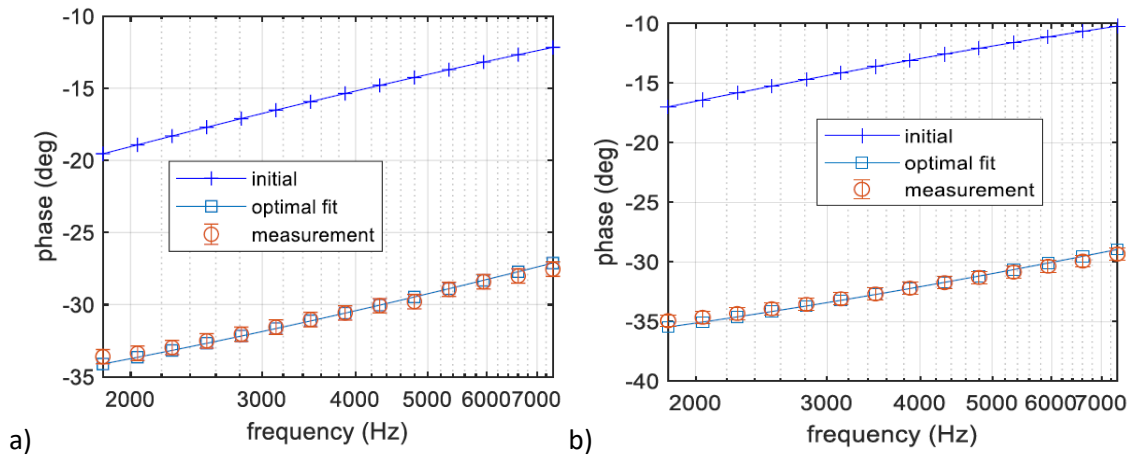


Figure 93 - Mesures thermiques sur a) P-Ge-1 et b) P-Ge-2

Ci-dessous, le Tableau 28 résume toutes les caractéristiques des échantillons de P-Ge1 et P-Ge-2 avec les résistances thermiques et conductivités thermiques déterminées.

Tableau 28 - Détermination de la résistance thermique et de la conductivité thermique de P-Ge-1 et P-Ge-2

Échantillon	Épaisseur (µm)	Porosité (%)	Résistance thermique (m <sup>2</sup> K/W)	Incertitude	Conductivité thermique (W/m.K)
P-Ge-1	1.2	10	<b>3,15 x 10<sup>-7</sup></b>	5 x 10 <sup>-8</sup>	3,80
P-Ge-2	1.5	12	<b>2,67 x 10<sup>-7</sup></b>	5 x 10 <sup>-8</sup>	5,60

Les conductivités thermiques apparentes des dépôts ont pu également être déterminées. Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature [41], notamment pour P--Ge avec environ 10% de porosité, dont les conductivités sont environ de 6-7 W/m.K. Ces résultats montrent également une conductivité thermique de P-Ge plus basse que la conductivité du matériau massif, qui est d'environ de 58 W/m.K [42] ce qui est également confirmé par la littérature. Nous n'avons pas abouti à des résultats pertinents par la méthode à gradient probablement à cause des valeurs élevées de la conductivité thermique de ces substrats.

Des mesures de coefficient Seebeck ont été réalisées via notre ZT-mètre (prototype II). Un coefficient Seebeck  $S = 80 \pm 15 \mu\text{V/K}$  a été mesuré dans le cas de Ge, P-Ge-1 et P-Ge-2. Il a été impossible de différencier le coefficient Seebeck du substrat par rapport à celui de la couche poreuse. Et pour finir, des mesures électriques ont été réalisées également (mesure deux

pointes) afin d'évaluer les conductivités électriques des deux échantillons. Les propriétés de P-Ge-1 et P-Ge-2 sont résumées dans le Tableau 29.

Tableau 29 – Propriétés du Germanium poreux : P-Ge-1 et P-Ge-2

	P-Ge-1	P-Ge-2
<b>Porosité (%)</b>	9.7	12.2
<b>Épaisseur de la couche poreuse (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	Environ 1 $\mu\text{m}$	
<b>Conductivité électrique (S/cm)</b>	$1.88 \times 10^{-7}$	$2.12 \times 10^{-7}$
<b>Conductivité thermique (W/m.K)</b>	3.80	5.60
<b>Coefficient Seebeck (<math>\mu\text{V/K}</math>)</b>	$80 \pm 15$ (identique au coefficient Seebeck du substrat de Ge)	
<b>PF = <math>\sigma S^2</math> (<math>\mu\text{W/m.K}^2</math>)</b>	$3.51 \times 10^{-4}$	$3.96 \times 10^{-4}$
<b>ZT</b>	$\lll 0.1$	

La faible conductivité électrique mesurée du P-Ge ainsi que le coefficient Seebeck de  $80 \pm 15 \mu\text{V/K}$ , identique au coefficient Seebeck du substrat de Ge ne permettent pas d'obtenir un bon facteur de puissance. En effet, les facteurs de puissance déterminés, de  $3.51 \times 10^{-4} \mu\text{W/m.K}^2$  et  $3.96 \times 10^{-4}$  dans le cas de P-Ge-1 et P-Ge-2 en comparaison avec le facteur de puissance déterminé pour P-Si notamment en comparaison avec P-Si-5 avec un PF =  $59.3 \mu\text{W/m.K}^2$ , sont très faibles. Davantage de mesures doivent être réalisées sur des couches poreuses plus épaisses afin d'extraire notamment le coefficient Seebeck du P-Ge. Ben Chorin *et al.* [43] montre que la couche poreuse doit avoir une épaisseur suffisante ( $> 1\mu\text{m}$ ) afin de supprimer le comportement de diode pour de telles mesures. Cela peut donc impacter fortement les valeurs des mesures électriques. De plus, des mesures via le prototype II et des mesures spectroscopiques peuvent être réalisées (mesures in-plane) afin de pouvoir différencier les coefficient Seebeck du poreux et du substrat. Également, l'incorporation de nanographène, dans P-Ge, peut avoir un impact favorable comme dans le cas de P-Si où l'on observe un PF de 4 fois plus grand dans le cas de G-P-Si dont la valeur déterminée est de  $238 \mu\text{W/m.K}^2$  avec une conductivité électrique améliorée en présence de nanographène.

Avant de conclure ce Chapitre 4, le Tableau 30 avec toutes les propriétés de P-Si et G-P-Si soit S, k et  $\sigma$  et leur ZT a été dressé.

Tableau 30 - Récapitulatif des propriétés thermoélectriques de PSi et de G-PSi

	Épaisseur (μm)	S (μV/K)	S (mV/K)	k (W/m.K) (MPTR)	σ (S/m)	σS <sup>2</sup> (μW/m.K <sup>-2</sup> )	ZT (343 K)
PSi-1	20 ± 2	417	0,417				
PSi-2	30 ± 5	400	0,4	3,02	2,80E-04	44,8	0,005
PSi-3	55 ± 5	733	0,733	1,14	2,00E-04	107,5	0,03
PSi-4	60 ± 2	792	0,792				
PSi-5	70 ± 3	770	0,77	0,61	1,00E-04	59,3	0,03
PSi-6	90 ± 5	750	0,75		1,30E-05	7,3	
PSi-7	115 ± 5	700	0,7		1,20E-04	58,8	
PSi-8	135 ± 5	701	0,701		3,60E-05	17,7	
PSi-9	160 ± 10	706	0,706	0,37	3,10E-05	15,5	0,001
G-PSi-2	30 ± 5	109	0,109		0,02	237,6	
G-PSi-3	55 ± 5	110	0,11	1,07	0,015	181,5	0,06
G-PSi-5	70 ± 3	125	0,125	2,13	0,018	281,3	0,04
G-PSi-6					0,014		
G-PSi-7					0,001		
G-PSi-8	135 ± 5	115	0,115		3,00E-04	4,0	
G-PSi-9	160 ± 10	105	0,105	0,7	2,70E-04	3,0	0,001

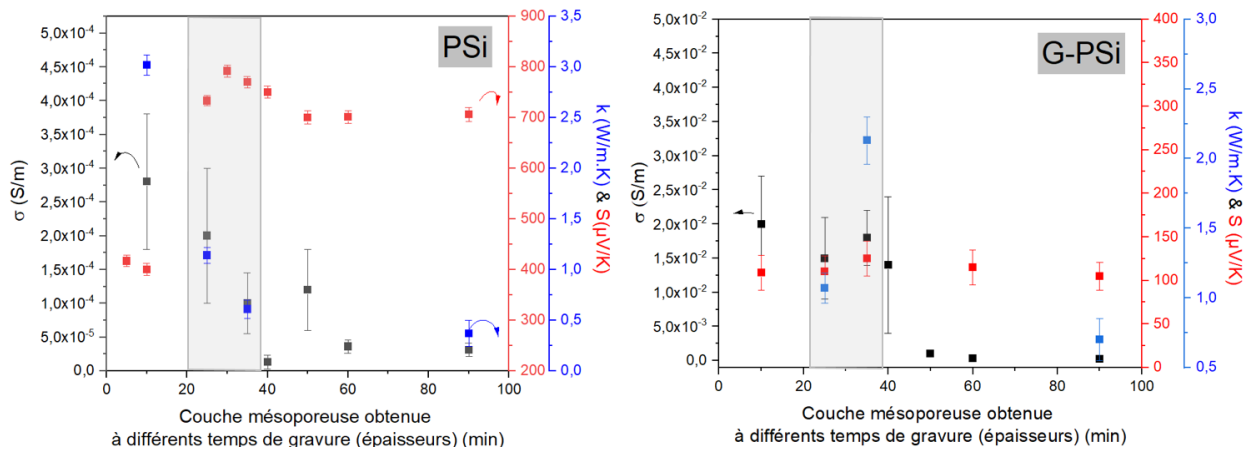


Figure 94 - Résumé de toutes les propriétés de PSi et G-PSi. Le rectangle délimite la zone avec un PF et ZT forts.

Les valeurs manquantes (cases noires) ont été utilisés dans diverses circonstances (clivage pour visualisation MEB en cross-section, dépôt métallique irréversible) avant de pouvoir réaliser les mesures thermoélectriques. Nous observons que les meilleurs ZT (ZT > 0.001 cf. [44]) sont pour (G)PSi-3 et (G)PSi-5 donc respectivement des couches poreuses de 55 ± 5 μm

et  $70 \pm 3 \mu\text{m}$ . Pour des fortes épaisseurs, comme dans le cas de (G)PSi-9, les conductivités électriques étant trop faibles, le ZT est également faible, voire très faible (ZT de G-PSi-9 est de 0.001). L'incorporation du nanographène ne permet pas d'améliorer les propriétés thermoélectriques de PSi avec une couche poreuse micrométrique. Pour PSi-2 d'épaisseur  $30 \pm 5 \mu\text{m}$ , ZT est de 0.005, donc environ 5 fois plus faible que le ZT de PSi-3 et un  $\sigma S^2$  deux fois plus faible aussi. Ainsi la Figure 94 permet d'illustrer chaque propriété dans le cas de PSi et G-PSi. Nous pouvons donc conclure que les meilleures propriétés se voient pour des couches d'épaisseurs moyennes avec des temps de gravure de 20 à 40 min (zone grise sur la Figure 94).

#### *4. Conclusion du Chapitre 4*

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés électriques et thermiques du PSi et G-PSi.

Malgré la difficulté expérimentale à réaliser ces mesures sur des substrats dopés p+, nous avons réussi à évaluer la conductivité électrique des substrats PSi et G-PSi avec des valeurs d'environ  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  S/m selon l'épaisseur et la porosité de l'échantillon. Quant aux conductivités électriques de G-PSi, elles sont de l'ordre du  $10^{-2}$  S/m, deux ordres de grandeur plus élevé que celles de PSi. Cet effet était attendu notamment à cause de la diminution du S dans le cas des nanocomposites.

Par ailleurs, nous avons étudié les propriétés thermiques de la structure poreuse revêtue et non revêtue de nanographène par deux méthodes différentes : la méthode à gradient thermique et la MPTR. Nous avons obtenu des conductivités thermiques allant de 0,68 à 0,10 W/m.K pour PSi et k allant de 1,56 à 1,91 W/m.K pour G-PSi par la méthode à gradient. Comme attendu, ces valeurs sont très inférieures à la conductivité thermique du Si (environ 100 W/m.K). Afin de consolider ces valeurs, nous les avons comparés à celles obtenues par MPTR. Nous avons obtenu des valeurs de k (PSi) variant de 3,02 à 0,37 W/m.K et des valeurs de k (G-PSi) dans l'intervalle 2,13 à 0,02 W/m.K. Il a été possible de réaliser des mesures simultanées de S et k. Nous avons noté que pour les échantillons de grandes épaisseurs et nanographénisés montrent des valeurs de conductivité relativement élevées néanmoins entachées d'incertitudes importantes. Cette tendance semble montrer les limites du dispositif à gradient.

La Figure 95 ci-dessous résume les mesures thermiques effectuées par ZT-mètre et MPTR. Sur l'ensemble des échantillons, l'incorporation du nanographène affecte les propriétés thermiques du PSi. Les écarts entre les valeurs de k sont plus faibles pour G-PSi que PSi.

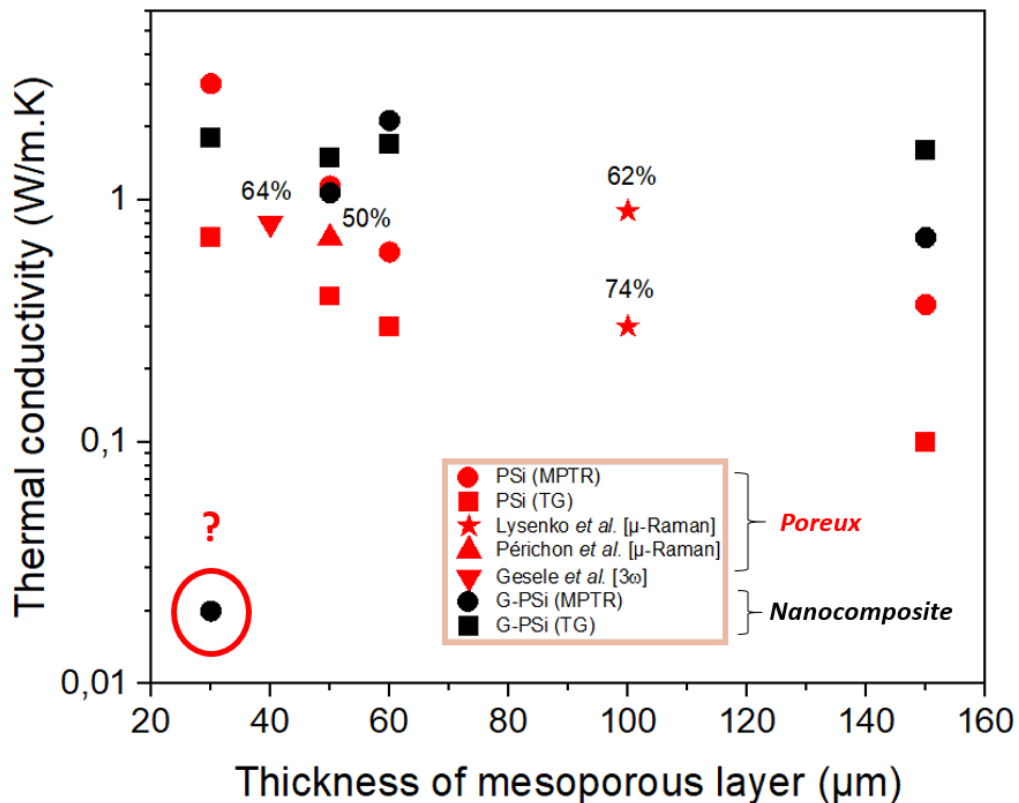


Figure 95 - Comparaison des conductivités thermiques obtenues par méthode à gradient (TG) et par MPTR

## 5. Références bibliographiques du Chapitre 4

- [1] De Boor J. et al. Thermoelectric properties of porous silicon, *Applied Physics A* 107(4), **2012**, DOI: 10.1007/s00339-012-6879-5
- [2] Nar, S.; Stolz, A.; Machon, D.; Bourhis, E.; Andrezza, P.; Boucherif, A.; Semmar, N. Effect of Nanographene Coating on the Seebeck Coefficient of Mesoporous Silicon. *Nanomaterials* **2023**, 13, 1254. <https://doi.org/10.3390/nano13071254>
- [3] Boucherif A.R et al. Graphene–Mesoporous Si Nanocomposite as a Compliant Substrate for Heteroepitaxy, *Small*, vol. 13, Issue 18, May 10, **2017**, 1603269
- [4] Sauze, S. Synthèse et Caractérisation de Nanocomposites à Base de Silicium ou de Germanium Mésoporeux Carbonisés pour des Applications Thermoélectriques. PhD. Thesis, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC, Canada, 2021.



- [5] Khardani, M. & Bouaicha, Mongi & Dimassi, W. & Zribi, Morched & Aouida, Selma & Bessaï, Brahim. (2006). Electrical conductivity of free-standing mesoporous silicon thin films. *Thin Solid Films*. 495. 243-245. 10.1016/j.tsf.2005.08.297.
- [6] Zimin, S. Hopping conductivity in low-porosity mesoporous silicon formed on p+-Si:B. *Semiconductors*. 40. 1350-1352, 2006, 10.1134/S1063782606110170.
- [7] Martín-Palma, R. J.; Cabrera, H.; Martín-Adrados, B.; Korte, D.; Pérez-Cappe, E.; Mosqueda, Y.; Frutis, M. A.; Danguillecourt, E. Thermoelectric Properties of Nanostructured Porous Silicon. *Mater. Res. Express* 2018, 5 (1), 015004. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9d53>.
- [8] Gesele, G., Linsmeier, J., Drach, V., Fricke, J. et Arens-Fischer, R. (1997). Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon. *Journal of Physics D : Applied Physics*, volume 30, numéro 21, p. 2911–2916.
- [9] Benedetto, G.; Boarino, L.; Spagnolo, R. Evaluation of Thermal Conductivity of Porous Silicon Layers by a Photoacoustic Method. *Appl Phys A* 1997, 64 (2), 155–159. <https://doi.org/10.1007/s003390050457>.
- [10] Lysenko, V., Perichon, S., Remaki, B., Barbier, D. et Champagnon, B. (1999). Thermal conductivity of thick meso-porous silicon layers by micro-Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, volume 86, numéro 12, p. 6841–6846.
- [11] Périchon, S., Lysenko, V., Roussel, P., Remaki, B., Champagnon, B., Barbier, D. et Pinard, P. (2000). Technology and micro-Raman characterization of thick meso-porous silicon layers for thermal effect microsystems. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 85, numéro 1-3, p. 335–339.
- [12] Amato, G., Angelucci, R., Benedetto, G., Boarino, L., Dori, L., Maccagnani, P., Rossi, A. M. et Spagnolo, R. (2000). Thermal characterisation of porous silicon membranes. *Journal of Porous Materials*, volume 7, numéro 1, p. 183–186.
- [13] Gomès, S., David, L., Lysenko, V., Descamps, A., Nychyporuk, T. et Raynaud, M. (2007). Application of scanning thermal microscopy for thermal conductivity measurements on mesoporous silicon thin films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, volume 40, numéro 21, p. 6677–6683.
- [14] Amer Melhem, Domingos De Sousa Meneses, Caroline Andrezza-Vignolles, Thomas Defforge, Gaël Gautier, and Nadjib Semmar, Structural, Optical, and Thermal Analysis of n-Type Mesoporous Silicon Prepared by Electrochemical Etching, *The Journal of Physical Chemistry C* 2015 119 (37), 21443-21451 DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04984
- [15] Siegert L, Capelle M, Roqueta F, Lysenko V, Gautier G (2012) Evaluation of mesoporous silicon thermal conductivity by electrothermal finite element simulation. *Nanoscale Res Lett* 7:427
- [16] K. Valalaki, A. G. Nassiopoulou. Porous silicon as an efficient local thermal isolation platform on the Si wafer in the temperature range 5–350k, 2014, 11th International Workshop on Low Temperature Electronics (WOLTE), Grenoble, France, 2014, pp. 61-64, doi: 10.1109/WOLTE.2014.6881026.

- [17] Kusiak, A., Martan, J., Battaglia, J-L., Daniel, R. Using pulsed and modulated photothermal radiometry to measure the thermal conductivity of thin films. *Thermochimica Acta*. 556. 1-5. **2013**, 10.1016/j.tca.2013.01.010.
- [18] Ram, S. K. Electrical Transport in Porous Silicon. In *Handbook of Porous Silicon*; Canham, L., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 403–419. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6\\_28](https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6_28).
- [19] Zimin, S. P.; Bragin, A. N. Tensoresistive Effect in Porous Silicon Layers with Different Morphology. *Semiconductors* **2004**, 38 (5), 594–597. <https://doi.org/10.1134/1.1755898>.
- [20] Dutta, S. K.; Hossain, S. M.; Chakraborty, S.; Saha, H. Conductivity Modulation of Porous Silicon by Formation Parameters. *physica status solidi (a)* **2002**, 191 (2), 535–547. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200206\)191:2<535::AID-PSSA535>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200206)191:2<535::AID-PSSA535>3.0.CO;2-H).
- [21] Kočka, J.; Oswald, J.; Fejfar, A.; Sedláčik, R.; Železný, V.; The-Ha, H.; Luterová, K.; Pelant, I. Charge Transport in Porous Silicon: Considerations for Achievement of Efficient Electroluminescence. *Thin Solid Films* **1996**, 276 (1), 187–190. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08108-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08108-9).
- [22] Simons, A. J.; Cox, T. I.; Uren, M. J.; Calcott, P. D. J. The Electrical Properties of Porous Silicon Produced from N+ Silicon Substrates. *Thin Solid Films* **1995**, 255 (1), 12–15. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)05622-K](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)05622-K).
- [23] Martín-Palma, R. J.; Martínez-Duart, J. M.; Li, L.; Levy, R. A. Electrical Behavior of Double-Sided Metal/Porous Silicon Structures for Optoelectronic Devices. *Materials Science and Engineering: C* **2002**, 19 (1), 359–362. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(01\)00422-2](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00422-2).
- [24] Boarino, L.; Borini, S.; Amato, G. Electrical Properties of Mesoporous Silicon: From a Surface Effect to Coulomb Blockade and More. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156 (12), K223. <https://doi.org/10.1149/1.3232202>.
- [25] Zhang, L.; Coffey, J. L.; Gnade, B. E.; Xu, D.; Pinizzotto, R. F. Effects of Local Ambient Atmosphere on the Stability of Electroluminescent Porous Silicon Diodes. *Journal of Applied Physics* **1995**, 77 (11), 5936–5941. <https://doi.org/10.1063/1.359550>.
- [26] Beale, M. I. J.; Benjamin, J. D.; Uren, M. J.; Chew, N. G.; Cullis, A. G. An Experimental and Theoretical Study of the Formation and Microstructure of Porous Silicon. *Journal of Crystal Growth* **1985**, 73 (3), 622–636. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(85\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(85)90029-6).
- [27] Kanungo, J.; Maji, S.; Saha, H.; Basu, S. Stable Aluminium Ohmic Contact to Surface Modified Porous Silicon. *Solid-State Electronics* **2009**, 53 (6), 663–668. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2009.03.012>.
- [28] Kanungo, J.; Maji, S.; Saha, H.; Basu, S. Chemical Surface Modification of Porous Silicon with Palladium and Characterizations. *Materials Science and Engineering: B* **2010**, 167 (2), 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.01.046>.
- [29] Lee JH, Galli GA, Grossman JC. Nanoporous Si as an efficient thermoelectric material. *Nano Lett.* 2008 Nov;8(11):3750-4, **2008**, doi: 10.1021/nl802045f.

- [30] E.V. Rut'kov, E.Y. Afanas'eva, N.R. Gall, Graphene and graphite work function depending on layer number on Re, Diamond and Related Materials, 101, **2020**, 107576, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107576>.
- [31] Yu YJ, Zhao Y, Ryu S, Brus LE, Kim KS, Kim P. Tuning the graphene work function by electric field effect. *Nano Lett.* 2009 Oct;9(10):3430-4. doi: 10.1021/nl901572a. PMID: 19719145.
- [32] Song SM, Park JK, Sul OJ, Cho BJ. Determination of work function of graphene under a metal electrode and its role in contact resistance. *Nano Lett.* 2012 Aug 8;12(8):3887-92. doi: 10.1021/nl300266p. Epub 2012 Jul 16. PMID: 22775270.
- [33] Nar, S.; Stolz, A.; Machon, D.; Bourhis, E.; Andrezza, P.; Boucherif, A.; Semmar, N. Effect of Nanographene Coating on the Seebeck Coefficient of Mesoporous Silicon. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 1254. <https://doi.org/10.3390/nano13071254>
- [34] D. L. Greenaway, G. Harbeke. Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys. *J. Phys. Chem. Solids* **1965**, *26*, 1585.
- [35] T. Plecháček, J. Navrátil, J. Horák, P. Lošťák, Defect structure of Pb-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> single crystals *Philos. Mag.* **2004**, *84*, 2217.
- [36] W. Richter, C. R. Becker. A Raman and far-infrared investigation of phonons in the rhombohedral V<sub>2</sub>-VI<sub>3</sub> compounds Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>(Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> (0 < x < 1), (Bi<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (0 < y < 1). *Phys. Status Solidi* **1977**, *84*, 619.
- [37] Thiyagarajan, P.; Oh, M.-W.; Yoon, J.-C.; Jang, J.-H. Thermoelectric Properties of Nanoporous Three-Dimensional Graphene Networks. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (3), 033905. <https://doi.org/10.1063/1.4883892>.
- [38] Chassain, C., Kusiak, A., Gaborieau, C., Anguy, Y., Tran, N., Sabbione, C., Cyrille, M. and Battaglia, J., Film Thicknesses Influence on the Interfacial Thermal Resistances within Ge-Rich Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>/Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Multilayers. *Phys. Status Solidi RRL* 2300119, **2023**, <https://doi.org/10.1002/pssr.202300119>
- [39] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, Conduction of heat in solids. Oxford, Clarendon press, **1959**.
- [40] Andrzej Kusiak. Caractérisation thermique de matériaux à l'échelle micrométrique, Université de Bordeaux, Mécanique, 2017.
- [41] Mykola Isaiev, Sergii Tutashkonko, Valentin Jean, Konstantinos Termentzidis, Tetyana Nychporuk, et al. Thermal conductivity of meso-porous germanium. *Applied Physics Letters*, **2014**, *105* (3), 105/ 5p. 10.1063/1.4891196. hal-01432202.
- [42] Tutashkonko, Sergii; Boucherif, Abderraouf; Nychporuk, Tetyana; Kaminski-Cachopo, A; Arès, Richard; Lemiti, Mustapha; Aimez, V. Mesoporous Germanium formed by bipolar electrochemical etching. *Electrochimica Acta.* **88**, **2013**, 256-262. 10.1016/j.electacta.2012.10.031.

[43] Ben-Chorin, M.; Möller, F.; Koch, F. Nonlinear Electrical Transport in Porous Silicon. *Phys. Rev. B* **1994**, *49* (4), 2981–2984. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.2981>.

[44] Ferrando-Villalba P, Pérez-Marín AP, Abad L, Dalkiranis GG, Lopeandia AF, Garcia G, Rodriguez-Viejo J. Measuring Device and Material ZT in a Thin-Film Si-Based Thermoelectric Microgenerator. *Nanomaterials (Basel)*. 2019 Apr 24;9(4):653. doi: 10.3390/nano9040653. PMID: 31022893; PMCID: PMC6523325.

## 6. Annexe du Chapitre 4

**Annexe 1 – Estimation de la contribution électronique  $k = k_e + k_r$  par la Loi de Wiedemann-Lorenz**

$$k_e = L\sigma T$$

Avec L le facteur de Lorenz ( $L = 2,44 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ ),  $\sigma$  la conductivité électrique (S/m) et T la température (K).

Échantillon	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ (S/m)	$k_e$ (W-F)
G-PSi-2	30	0,02	$1,47 \times 10^{-7}$
G-PSi-3	50	0,015	$1,1010^{-7}$
G-PSi-5	60	0,018	$1,32 \times 10^{-7}$
G-PSi-9	150	0,00027	$1,98 \times 10^{-9}$

La conductivité thermique du G-PSi est donc essentiellement dû à la contribution du réseau et non la contribution électronique détruite par la nanostructuration.

## **Conclusion générale et Perspectives**

---

L'objectif général de ce travail a consisté à développer des dispositifs de caractérisations thermophysiques et électriques en vue d'étudier la corrélation possible entre la morphologie et la structure physico-chimique de PSi et G-PSi d'une part et les grandeurs thermoélectriques d'autres part. Ce travail a permis de réaliser des mesures de coefficient Seebeck, de conductivité électrique et thermique sur des substrats de Si mésoporeux (PSi) également préparés et synthétisés dans le cadre de cette thèse.

La synthèse du PSi a été réalisée par gravure électrochimique. Les différentes conditions expérimentales et le choix des **substrats de silicium (100) dopé p+** ont permis d'obtenir des couches mésoporeuses d'épaisseurs variables entre 20 et 160  $\mu\text{m}$ , grâce à l'utilisation d'une **densité de courant fixée à 100 mA/cm<sup>2</sup> et des temps de process modulables**. Nous avons montré que les temps de pulses imposés de 10s peuvent affectés les gradients de porosité. Connaissant l'effet de la nanostructuration du Si sur les propriétés électriques, nous avons réalisé un process complémentaire pour incorporer du nanographène dans les mésopores. Grâce à sa conductivité électrique élevé de  $10^6 \text{ S/cm}$  et une mobilité de charges de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit 140 fois supérieure à celle du silicium, cette 'hybridation' permet de rétablir la conduction électronique à un niveau acceptable pour les applications. La voie adoptée est la CVD permettant d'utiliser des précurseurs gazeux et d'effectuer un dépôt direct sans redensifier la structure mésoporeuse. Différentes techniques de **caractérisations microscopiques (MEB, EDX, TEM) et spectroscopiques (XPS, Raman)** ont été envisagées pour vérifier les propriétés de PSi et G-PSi, telles que la porosité, l'épaisseur de la couche mésoporeuse, la morphologie du mésoporeux, la présence et la qualité du nanographène, la présence d'oxyde.

Un dispositif original permettant de mesurer le coefficient Seebeck hors plan a été conçu au laboratoire GREMI. La plupart des dispositifs existants permettent de mesurer le coefficient Seebeck dans le plan, ou sont plus adaptés aux mesures des propriétés de matériau massif. Nous avons présenté de façon détaillée toutes les étapes de conception et de mise au point de notre ZT-mètre pour cibler la caractérisation de PSi et G-PSi, en adoptant pour une configuration dite « sandwich », c'est à dire par la création d'un gradient thermique dans la

même direction que la gravure des pores (direction cristallographique [100]). De plus, grâce à une **simulation numérique sous Comsol Multiphysics**®, il a été montré que l'effet du substrat Si cristallin sur la mesure du Seebeck du PSi devenait négligeable à partir d'une épaisseur de gravure supérieure à 50 µm. Dans le cas de **PSi-8 et G-PSi-8**, dont **la porosité est proche de 50%** avec une **couche mésoporeuse d'épaisseur 135 µm**, les valeurs obtenues sont respectivement de **S = 1840 ± 168 µV/K et S = 1380 ± 514 µV/K**. Après des étapes de calibration notamment sur le Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, le Cuivre et le Silicium, des mesures sur le silicium mésoporeux ont été réalisées et nous avons obtenu un coefficient Seebeck, **S = 701 ± 12 µV/K pour PSi-8 et S = 115 ± 20 µV/K pour G-PSi-8**.

L'impact de l'incorporation de nanographène a été également évalué. Une meilleure conductivité électrique de G-PSi a été mesurée ce qui a permis d'augmenter **le facteur de puissance (PF)** dans le cas de **G-PSi-5 (281 ± 153 µW/m.K<sup>2</sup>)** contrairement au **PSi-5 (59 ± 28 µW/m.K<sup>2</sup>)**. L'appareil « ZT-mètre » que nous avons conçu au GREMI permet également de déterminer la conductivité thermique par méthode « à gradient de température ». Nous avons déterminé la conductivité thermique de PSi et G-PSi, avec des valeurs allant de **0,10 à 1,91 W/m.K**. Un point crucial a été noté concernant les incertitudes sur  $k(\text{G-PSi}) > 70\%$ . Pour contester cela et vérifier les mesures renvoyées par ZT-mètre, nous avons également abordé dans cette étude, des approches originales telles que **la radiométrie photothermique modulée (MPTR)**, ainsi que **la méthode photothermique pulsée (PPT)**. Le principe de la radiométrie modulée consiste à produire une excitation thermique périodique. Lorsque l'amplitude du laser est modulée à différentes fréquences, le déphasage entre la source laser et la réponse thermique est mesuré. Les propriétés thermiques du matériau sont déduites de l'amplitude et du déphasage en comparant la réponse expérimentale au modèle thermique théorique. Les valeurs déterminées vont de **0,37 à 3,02 W/m.K**. Quant à la méthode photothermique pulsée, c'est une méthode permettant de mesurer l'amplitude résolue en temps du signal par irradiation pulsée du substrat. Cependant, avec des matériaux isolants comme le Si mésoporeux, l'ablation peut facilement avoir lieu et ne permet pas une estimation précise des propriétés thermiques. Bien que les mesures donnent des valeurs plus élevées dans le cas du G-PSi, l'impact sur le facteur de mérite n'est pas significativement différent entre les substrats PSi et G-PSi notamment pour l'échantillon PSi-5 et G-PSi-5

montrant un meilleur compromis entre les différentes propriétés. Un tableau récapitulant les caractéristiques de ces échantillons est présenté ci-dessous.

		PSi-5	G-PSi-5
Épaisseur de la couche mésoporeuse poreuse ( $\mu\text{m}$ )		$70 \pm 3$	
Porosité de surface (%) (MEB)		$50 \pm 1$	$48 \pm 2$
Coefficient Seebeck, S (mV/K)		$0.77 \pm 0.11$	$0.13 \pm 0.02$
Conductivité électrique, $\sigma$ (S/m)		$1 \times 10^{-4} \pm 4.5 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-2} \pm 4.0 \times 10^{-3}$
Conductivité thermique, k (W/m.K)	ZT-mètre	$0.34 \pm 0.23$	$1.68 \pm 0.70$
	MPTR	$0.61 \pm 0.09$	$2.13 \pm 0.17$
<b>Facteur de puissance, <math>\sigma S^2</math> (<math>\mu\text{W}/\text{m.K}^2</math>)</b>		<b><math>59 \pm 28</math></b>	<b><math>281 \pm 153</math></b>
<b>Facteur de mérite ZT (343K) (<math>\sigma S^2/k</math>)T</b>	<b>ZT-mètre</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>
	<b>MPTR</b>	<b>0.03</b>	<b>0.04</b>

Afin d'approfondir ce travail réalisé entre les laboratoires GREMI et LN2, des perspectives intéressantes peuvent être envisagées :

- Concernant la synthèse du matériau poreux par gravure électrochimique, il est possible de travailler sous différentes conditions expérimentales telles que la variation des temps de repos et des temps de pulses, permettant ainsi d'avoir un gradient de porosité plus stable.
- Pour la caractérisation morphologique, notamment la porosité en profondeur des structures mésoporeuses, des recuits peuvent être réalisés à haute température en évitant de restructurer le silicium mésoporeux.
- Pour les mesures électriques, la microscopie à force atomique avec l'option SThM (*Scanning Thermal Microscopy*) peut permettre d'évaluer d'une meilleure manière les propriétés électriques (notamment la diffusion des électrons) des matériaux poreux avec et sans incorporation de nanographène.
- Une des voie d'amélioration à explorer consiste d'une part à automatiser la procédure d'acquisition des données et leur traitement par des algorithmes implantés sur le PC 'Monitoring'. D'autre part d'envisager une évolution du dispositif pour réaliser les mêmes sets de mesure sous atmosphère plus contrôlée (vide primaire...)



# Contributions scientifiques

## PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

- 1) **Nar, S.; Stolz, A.; Machon, D.; Bourhis, E.; Andrezza, P.; Boucherif, A.; Semmar, N. Effect of Nanographene Coating on the Seebeck Coefficient of Mesoporous Silicon. *Nanomaterials* 2023, 13, 1254. <https://doi.org/10.3390/nano13071254>.**
- 2) Kumar, D. ; Valanarasu S.; Capelle, A., **Nar, S.**; Karim, W.; Stolz, A.; Aspe, B.; Semmar, N. Nanostructured oxide (SnO<sub>2</sub>, FTO) thin films for energy harvesting: a significant increase of thermoelectric power at low temperature. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters* (**Article Soumis**)

## COMMUNICATIONS ORALES

- Sibel NAR, Arnaud Stolz, Nadjib Semmar. **Thermoelectricity for microsystems: applications and developments.** Orléans, *Séminaire interne* (GREMI), 8 octobre 2020.
- Sibel NAR, Arnaud Stolz, Denis Machon, Abderraouf Boucherif, Nadjib Semmar. **Original bench design to characterize simultaneously thermal and thermoelectrical properties of MesoPorous Silicon (MePSi) and Graphenized MesoPorous Silicon (MePSi-Gr),** En ligne, *European Materials Research Society* (EMRS-Symposium G), 30 mai-3 juin 2022.
- Sibel NAR, Arnaud Stolz, Denis Machon, Abderraouf Boucherif, Nadjib Semmar. **Homemade ZT-meter device for characterizing thermoelectrical properties of mesoporous silicon (MePSi) and graphenized mesoporous silicon (MePSi-Gr).** Limoges, *Matériaux Val De Loire-Limousin* (MatV2L), 14-15 juin 2022.
- Sibel NAR, Arnaud Stolz, Denis Machon, Abderraouf Boucherif, Nadjib Semmar. **Simultaneous in-depth measurement of Seebeck coefficient and thermal conductivity of mesoporous silicon (MePSi) and graphenized mesoporous silicon (MePSi-Gr).** Rennes, *Journées Nationales de Thermoélectricité* (JNTE), 11-13 juillet 2022.

- Sibel NAR, Arnaud Stolz, Denis Machon, Abderraouf Boucherif, Nadjib Semmar. **Thermoelectric and thermal properties of mesoporous silicon.** Tours, *Journées des Matériaux Numériques (JMatNum)*, 27-29 septembre 2022.
- Sibel NAR, Arnaud Stolz, Denis Machon, Andrzej Kusiak, Jean-Luc Battaglia, Abderraouf Boucherif, Nadjib Semmar. **Thermal and electrical properties of nanographene-coated mesoporous silicon.** Strasbourg, *European Materials Research Society - (EMRS-Symposium E)*, 29 mai-2 juin 2023.

#### POSTERS

- Sibel NAR, Arnaud Stolz, Mohammad Reza Aziziyan, Nicolas Dumuis, Denis Machon, Abderraouf Boucherif, Nadjib Semmar. **Design and implementation of a novel ZT-meter for characterizing graphene coated mesoporous thermoelectric materials,** Orléans, *Journées des Jeunes Chercheurs (J2C)*, 24-26 mars 2021.
- Sibel NAR, Arnaud Stolz, Denis Machon, Abderraouf Boucherif, Nadjib Semmar. **Homemade ZT-meter device for characterizing thermoelectrical properties of mesoporous silicon (MePSi) and graphenized mesoporous silicon (MePSi-Gr).** Limoges, *Matériaux Val De Loire-Limousin (MatV2L)*, 14-15 juin 2022.
- Sibel NAR, Arnaud Stolz, Denis Machon, Abderraouf Boucherif, Nadjib Semmar. **Homemade ZT-meter device to characterize thermal and thermoelectrical properties of graphenized mesoporous silicon (MePSi-Gr).** Annecy, *Colloque LN2*, 5-8 juillet 2022.
- Sibel NAR, Arnaud Stolz, Denis Machon, Abderraouf Boucherif, Nadjib Semmar. **Thermal properties of nanographene-coated mesoporous silicon.** Orléans, *Matériaux Val De Loire-Limousin (MatV2L)*, 10-11 juillet 2023.



Sibel NAR

## Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés thermoélectriques du silicium mésoporeux : apport de l'insertion de nanographène

Les semi-conducteurs nanostructurés restent des matériaux très attractifs pour mener des recherches sur la récupération de l'énergie perpétuelle comme la chaleur résiduelle dans les microsystèmes à température ambiante. Grâce aux progrès sur les procédés de nanostructuration, il est possible alors grâce au confinement des phonons d'atteindre des valeurs de coefficients thermoélectriques (Seebeck ou facteur de puissance) élevés à température ambiante. Le silicium, utilisé fortement en microélectronique est un matériau particulièrement intéressant grâce à son abondance et la simplicité de l'obtention de sa forme nanostructurée, le silicium mésoporeux par gravure électrochimique le rendant encore plus intéressant pour des applications thermoélectriques. Cette forme nanostructurée implique également une diminution de la conductivité électrique du matériau qui grâce à l'incorporation de nanographène peut significativement s'améliorer. Cependant, le nanocomposite mésoporeux-nanographène que nous avons synthétisé dans le cadre de ces travaux ne peut être caractérisé par des outils standards. La conception d'un nouveau banc de mesure dédié a permis de réaliser des mesures de coefficient Seebeck et de conductivité thermique corrélées à la morphologie du silicium mésoporeux. En particulier, une configuration sandwich avec la méthode dite du 'gradient de température' imposé dans la direction cristallographique [100], identique à celle de la gravure des pores a permis de comparer les résultats avec les substrats nanographénisés. L'incorporation du nanographène montre un abaissement du coefficient Seebeck, de 750 à 120  $\mu\text{V/K}$  et une amélioration de la conductivité électrique, de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  S/m, avec également une faible conductivité thermique, de 1 à 3 W/m.K, par rapport à la conductivité thermique du silicium cristallin, qui est de l'ordre de 100 W/m.K. Ainsi nous montrons l'amélioration de la valeur du facteur de puissance grâce à cette incorporation, de 59 à 238  $\mu\text{W/m.K}^2$ .

Mots-clés: silicium mésoporeux, propriétés thermoélectriques, coefficient Seebeck, nanographène, nanostructuration, gravure électrochimique

## Synthesis, physico-chemical characterization and thermoelectric properties of mesoporous silicon: contribution of nanographene insertion

Nanostructured semiconductors remain very attractive materials for conducting research on the harvesting of perpetual energy such as waste heat in microsystems at room temperature. Thanks to progress on nanostructuring processes, it is then possible, thanks to the confinement of phonons, to reach high values of thermoelectric coefficients (Seebeck or power factor) at room temperature. Silicon, widely used in microelectronics, is a particularly interesting material thanks to its abundance and the simplicity of obtaining its nanostructured form, mesoporous silicon by electrochemical etching making it even more interesting for thermoelectric applications. This nanostructured form also implies a reduction in the electrical conductivity of the material which, thanks to the incorporation of nanographene, can be significantly improved. However, the mesoporous-nanographene nanocomposite that we synthesized in this work cannot be characterized by standard tools. The design of a new dedicated measuring bench has made it possible to carry out measurements of the Seebeck coefficient and thermal conductivity to correlate with the morphology of mesoporous silicon. In particular, a sandwich configuration with the so-called 'temperature gradient' method imposed in the crystallographic direction [100], identical to that of pore etching, made it possible to compare the results with nanographened substrates. The incorporation of nanographene shows a lowering of the Seebeck coefficient, from 750 to 120  $\mu\text{V/K}$  and an improvement in the electrical conductivity, from  $10^{-5}$  to  $10^{-2}$  S/m, with also a low thermal conductivity, from 1 to 3 W/m.K, compared to the thermal conductivity of crystalline silicon, which is of the order of 100 W/m.K. Thus we show the improvement of the value of the power factor thanks to this incorporation, from 59 to 238  $\mu\text{W/m.K}^2$ .

Keywords: mesoporous silicon, thermoelectric properties, Seebeck coefficient, nanographene, nanostructuring, electrochemical etching

GREMI – Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés

14 rue d'Issoudun BP 6744 45067 Orléans Cedex 02



Institut interdisciplinaire  
d'innovation technologique  
UNIVERSITÉ DE  
SHERBROOKE

