



**HAL**  
open science

# Ingénierie des matériaux et de microgénérateurs thermoélectriques planaires

Alexandre Jacquot

► **To cite this version:**

Alexandre Jacquot. Ingénierie des matériaux et de microgénérateurs thermoélectriques planaires. Autre [cond-mat.other]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003. Français. NNT : 2003INPL017N . tel-01749832

**HAL Id: tel-01749832**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749832>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

J36031533 3

03 INPL017W

2003 JACQUOT, A.

# THESE

Réalisée en co-tutelle entre l'Université Martin-Luther de Halle-Wittenberg et Institut National Polytechnique

de Lorraine

présentée à

## L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

par

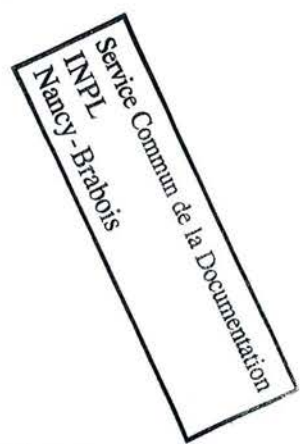
Alexandre JACQUOT

\*\*\*

**Ingénierie des Matériaux et des Microgénérateurs Thermoélectriques**

**Planaires**

\*\*\*



---

Soutenue publiquement le 28 mars 2003

---

### Membres du jury

M.	J.-P. Issi	Président, rapporteur
M.	K. Miyazaki	Rapporteur
M.	P. Alnot	Examineur
M.	F. Völklein	Examineur
Mme	A. Dauscher	Directeur de thèse
M.	M. Rost	Directeur de thèse
M	B. Lenoir	Invité, co-directeur de thèse
M.	H. Scherrer	Invité
M.	M. Stölzer	Invité, co-directeur de thèse



## **Remerciements**

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué dans le cadre d'une thèse en co-tutelle Franco-Allemande au Laboratoire de Physique des Matériaux (UMR 7556) à l'Ecole des Mines de Nancy en France et au Département de Physique de l'Université Martin-Luther de Halle-Wittenberg en Allemagne. Une partie de la recherche a aussi été menée dans le Nano-Heat Transfer and Thermoelectric Laboratory (NHTTL) et le Nanoelectronics Research Facility de l'Université de Californie à Los Angeles (UCLA) aux Etats-Unis. Je remercie tout particulièrement Claude Tête pour m'avoir présenté pour la première fois les activités de l'équipe Matériaux à Propriétés Thermoélectriques.*

*Je félicite le professeur Hubert Scherrer, notre chef, pour le rayonnement dont jouit l'équipe Matériaux à Propriétés Thermoélectrique dans le monde et les liens qu'il a sus tisser avec l'industrie. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli dans son équipe et de la liberté qu'il m'a accordée.*

*J'adresse mes remerciements au professeur Jean-Paul Issi de l'unité de Physico-Chimie et Physique des Matériaux du Département de Science des Matériaux et des Procédés de l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et pour sa contribution à l'écriture de la monographie "Physique des Matériaux" qui m'a bien servi. Il y a dans le travail d'écriture, la preuve d'une grande noblesse d'esprit.*

*Je remercie Koji Miyazaki, professeur au département de l'Ingénierie des Fonctions Biologiques de l'Institut de Technologie de Kyushu, qui m'a fait l'honneur de venir du Japon pour être rapporteur de ce travail. Nous avons eu ensemble le plaisir de séjourner au NHTTL. Je le remercie de son aide et de l'intérêt qu'il a porté à ma recherche.*

*Je remercie le professeur Patrick Alnot, responsable de l'équipe Conception de Microsystems et Microcapteurs du Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications de Nancy pour sa participation à mon jury de thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à la thématique de ma recherche.*

*C'est avec tout le respect de l'élève à son maître que je remercie Friedemann Völklein, professeur dans le département des Techniques Physiques de l'Ecole Supérieure de Wiesbaden de l'Université de Sciences Appliquées, qui par ses publications a guidé ma propre recherche.*

*Je remercie chaleureusement mes directeurs et mon co-directeur de thèse Anne Dauscher, Manfred Rost et Bertrand Lenoir, pour la liberté et la confiance qu'ils m'ont accordées. Je suis particulièrement sensible aux soins qu'ils ont accordés à la correction de mes articles.*

*J'adresse mes vifs remerciements au Dr Mathias Stölzer, co-directeur de thèse, chef de l'équipe couches minces de l'université Martin-Luther de Halle pour l'accueil qu'il m'a réservé lors de mes séjours au sein de son équipe (plus d'un an et de nombreux séjours d'une ou deux semaines) et pour m'avoir permis d'acquérir les connaissances et techniques indispensables au développement des mesures des propriétés transport dans notre équipe.*

*Je remercie Monika Zingler et Katrin Waldheim, techniciennes dans l'équipe couches minces thermoélectriques de l'université Martin-Luther de Halle, ainsi que Jens Meusel pour leur assistance dans la préparation de mes échantillons à la mesure de la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$ .*

*Je remercie le Dr Maria Dinescu, du département des Lasers, des Plasmas, et de la Physique des Radiations de l'Institut de Physique Atomique de Bucharest pour la synthèse par ablation laser d'une partie des échantillons qui ont servi à cette thèse.*

*Je m'associe aux remerciements faits par notre équipe au Dr Jean-Paul Minet de l'unité de Physico-Chimie et Physique des Matériaux du Département de Science des Matériaux et des Procédés de l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve, pour nous avoir aidé à développer notre dispositif de mesure de la conductivité thermique des couches minces par la méthode  $3\omega$ .*

*Je remercie tout particulièrement le professeur Gang Chen pour m'avoir accueilli et pour avoir financé mon séjour dans son laboratoire (NHTTL) lors de mon service national au titre de la coopération. Je ne pourrai jamais être assez reconnaissant pour les moyens matériels exceptionnels qu'il a consacrés à ma recherche et pour l'enthousiasme qu'il m'a fait partager. Le séjour dans son équipe aura été comme une bouffée d'air frais. De tous ceux qui ont supervisé ma recherche, il aura été aussi le plus exigeant. Je voudrais ici saluer la qualité de sa recherche, sa profondeur, et l'esprit qui l'anime, qui font de son laboratoire un véritable incubateur d'idées. Je voudrais remercier tous les membres présents et passés de son équipe, Weili Liu, David Sadeli, Ronggui Yang, Bao Yang, David Song, Jianping Fu, Diana et Theodorian Borca-Tasciuc, Arvind Narayanaswamy, Chris Dames et Masayuki Takashiri.*

*Je voudrais aussi remercier tous les membres présents et passés de l'équipe, Olivier Boffoué, Frédéric Brochin, Cécile Roche, Benoît Duez, Lucie Jodin, Matthieu Puyet, Florence Besse, Sylvain Weber, Janusz Tobola, Pierre Pecheur, Hamid M'Jahed, Xavier Devaux, Marie-Odile Selme, pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.*

*Je voudrais également remercier Voltaire, Desproges, Brassens, Brel, Coluche, Jimmy Hendrix, Balavoine, Thierry Le Luron pour la justesse de leurs propos. Mais où sont-ils tous aujourd'hui ?*

*A ma famille et mes amis, j'adresse mes remerciements pour leur soutien et la force de caractère qu'ils m'ont forgée. J'ai une pensée toute particulière pour Karen Beyme, mon amour, qui m'a suivi dans tous mes voyages sacrifiant à l'amour, ses obligations professionnelles.*





# AVANT-PROPOS

## LETTRES, GENS DE LETTRES OU LETTRÉS

Dans nos temps barbares, lorsque les Francs, les Germains, les Bretons, les Lombards, les Mosarabes espagnols ne savaient ni lire ni écrire, on institua des écoles, des universités, composées presque toutes d'ecclésiastiques, qui ne sachant que leur jargon, enseignèrent ce jargon à ceux qui voulurent l'apprendre ; les académies ne sont venues que longtemps après ; elles ont méprisé les sottises des écoles, mais n'ont pas toujours osé s'élever contre elles, parce qu'il y a des sottises qu'on respecte, attendu qu'elles tiennent à des choses respectables.

Les gens de lettres qui ont rendu le plus de services au petit nombre d'être pensants répandus dans le monde sont les lettrés isolés, les vrais savants renfermés dans leur cabinet, qui n'ont ni argumenté sur les bancs des universités, ni dit des choses à moitié dans les académies ; et ceux là ont presque tous été persécutés. Notre misérable espèce est tellement faite que ceux qui marchent dans le chemin battu jettent toujours des pierres à ceux qui enseignent un chemin nouveau.

Montesquieu dit que les Scythes crevaient les yeux à leurs esclaves, afin qu'ils fussent moins distraits en battant leur beurre ; c'est ainsi que l'inquisition en use, et presque tout le monde est aveugle dans les pays où ce monstre règne. On a deux yeux depuis plus de cent ans en Angleterre ; les Français commencent à ouvrir un œil ; mais quelque fois il se trouve des hommes en place qui ne veulent pas même permettre qu'on soit borgne.

Ces pauvres gens en place sont comme le docteur Balouard de la comédie italienne, qui ne veut être servi que par le balourd Arlequin, et qui craint d'avoir un valet trop pénétrant.

Faites des odes à la louange de Mgr Superbus Fadius, des madrigaux pour sa maîtresse ; dédiez à son portier un livre de géographie, vous serez bien reçu ; éclairez les hommes, vous serez écrasé.

Descartes est obligé de quitter sa patrie, Gassendi est calomnié, Arnauld traîne ses jours dans l'exil ; tout philosophe est traité comme les prophètes chez les Juifs.

Qui croirait que dans le XVIII<sup>e</sup> siècle qu'un philosophe ait été traîné devant les tribunaux séculiers, et traité d'impie par les tribunaux d'arguments, pour avoir dit que les hommes ne pourraient exercer les arts s'ils n'avaient pas de mains ? Je ne désespère pas qu'on ne condamne bientôt aux galères le premier qui aura l'insolence de dire qu'un homme ne penserait pas s'il était sans tête : « Car, lui dira un bachelier, l'âme est un esprit pur, la tête n'est que la matière ; Dieu peut placer l'âme dans le talon aussi bien que dans le cerveau ; partant de là, je vous dénonce comme impie. »

Le plus grand malheur d'un homme de lettres n'est peut-être pas d'être l'objet de la jalousie de ses confères, la victime de la cabale, le mépris des puissants du monde ; c'est d'être jugé par des sots. Les sots vont loin quelquefois, surtout quand le fanatisme se joint à l'ineptie, et à l'ineptie l'esprit de vengeance. Le grand malheur encore d'un homme de lettres est ordinairement de ne tenir à rien. Un bourgeois achète un petit office, et le voilà soutenu par ses confrères. Si on lui fait une injustice, il trouve aussitôt des défenseurs. L'homme de lettres est sans secours ; il ressemble aux poissons volants : s'il s'élève un peu, les oiseaux le dévorent ; s'il plonge, les poissons le mangent.

Tout homme public paye un tribut à la malignité ; mais il est payé en deniers et en honneurs. L'homme de lettres paye le même tribut sans rien recevoir ; il est descendu pour son plaisir dans l'arène, il est lui-même condamné aux bêtes.

Voltaire, Dictionnaire philosophique (1765)

# TABLE DES MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES .....</b>	<b>7</b>
1 INTRODUCTION .....	7
2 EVALUATION D'UN MATERIAU THERMOELECTRIQUE.....	8
2.1 <i>Les effets thermoélectriques</i> .....	8
2.1.1 Effet Seebeck.....	8
2.1.2 Effet Peltier.....	9
2.1.3 Effet Thomson .....	11
2.2 <i>La recherche de bons matériaux thermoélectriques</i> .....	11
2.2.1 Rendement d'un générateur thermoélectrique .....	12
2.2.2 Sélection et optimisation des matériaux thermoélectriques .....	16
2.2.2.1 Influence du niveau de Fermi et de la densité d'états sur les propriétés de transport.....	17
2.2.2.2 Influence des masses effectives sur les propriétés de transport.....	20
2.2.2.3 Réduction de la conductivité thermique.....	21
2.2.2.4 Matériaux thermoélectriques conventionnels.....	25
3 PHYSIQUE DES COUCHES MINCES .....	26
3.1 <i>Effets de taille classiques</i> .....	27
3.1.1 Diffusion des électrons .....	27
3.1.1.1 Diffusion aux interfaces.....	27
3.1.1.2 Diffusion aux joints de grains.....	29
3.1.2 Diffusion des phonons aux joints de grains dans les solutions solides.....	30
3.1.2.1 Modèle simplifié applicable aux solutions solides de Goldsmid, Lyon et Volkmann.....	30
3.1.2.2 Minimum de la conductivité thermique des solides.....	31
3.2 <i>Effets de taille quantiques</i> .....	35
3.2.1 Influence de la densité d'états bidimensionnelle au niveau de Fermi sur les propriétés de transport.....	35
3.2.2 Effet quantique : bénéfices et limitations.....	38
4 PHENOMENES DE CONTACT DANS LES SEMICONDUCTEURS .....	39
4.1 <i>Jonction métal-semiconducteur</i> .....	40
4.1.1 Description .....	40
4.1.2 Résistances de contact .....	41
4.2 <i>Jonction semiconducteur-semiconducteur</i> .....	42
4.2.1 Description .....	42
4.2.2 Filtrage des porteurs de charge froids.....	43
5 CONCLUSIONS.....	43
<b>CHAPITRE II : MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES COUCHES MINCES.....</b>	<b>47</b>
1 INTRODUCTION .....	47

2	LA METHODE $3\omega$ .....	50
2.1	<i>Introduction</i> .....	50
2.2	<i>Etat de l'art</i> .....	52
2.2.1	Principe de la méthode $3\omega$ .....	52
2.2.2	Formules analytiques de l'amplitude thermique.....	53
2.3	<i>Dispositif expérimental</i> .....	57
2.3.1	Description .....	57
2.3.2	Extraction de l'amplitude et de la phase du signal $3\omega$ .....	59
2.3.3	Validation du dispositif expérimental.....	61
2.4	<i>Simulation numérique</i> .....	61
2.5	<i>Investigation du potentiel de la méthode <math>3\omega</math></i> .....	64
2.5.1	Effet de la taille finie de l'élément chauffant et de l'échantillon .....	64
2.5.1.1	Effet de la longueur finie de l'élément chauffant.....	64
2.5.1.2	Influence de l'épaisseur finie de l'élément chauffant et de l'échantillon.....	67
2.5.1.2.1	Evidences expérimentales.....	67
2.5.1.2.2	Influence du transfert de chaleur dans l'élément chauffant.....	71
2.5.1.2.3	Influence de la capacité thermique de la sonde.....	73
2.5.2	Mesure de la conductivité thermique dans le plan de la couche .....	74
2.5.2.1	Introduction .....	74
2.5.2.2	Principe de la mesure.....	74
2.5.2.3	Précision de la mesure dans le plan par rapport à la mesure dans la direction perpendiculaire à la couche .....	75
2.5.2.4	Influence de la largeur de la sonde sur la précision de la mesure.....	77
2.5.2.5	Influence de la fréquence sur la précision de la mesure.....	79
2.5.2.6	Conclusions .....	80
2.5.3	Mesure de la conductivité thermique d'une couche d'AIN nanocristallin .....	80
2.6	<i>Conclusions sur la méthode <math>3\omega</math></i> .....	84
3	LA METHODE DE VÖLKLEIN-KESSLER .....	85
3.1	<i>Introduction</i> .....	85
3.2	<i>Etat de l'art</i> .....	86
3.2.1	Principe de la méthode Völklein.....	86
3.2.2	Méthode analytique d'interprétation des résultats expérimentaux.....	87
3.3	<i>Dispositif expérimental</i> .....	88
3.4	<i>Simulation numérique</i> .....	91
3.5	<i>Investigation du potentiel de la méthode</i> .....	93
3.5.1	Mise en évidence des faiblesses de la méthode d'interprétation des données par les formules analytiques .....	93
3.5.2	Influence la taille de la membrane sur la précision de la mesure de l'émissivité.....	94
3.5.3	Influence de la conduction de la chaleur le long de l'élément chauffant .....	96
3.6	<i>Exemples d'application</i> .....	97
3.6.1	Mesure de la conductivité thermique de $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ , Cr/Au/Cr et Poly-Si.....	97

3.6.1.1	Fabrication des structures tests (MEMS).....	97
3.6.1.2	Résultats et interprétation .....	100
3.6.2	Mesure du coefficient de transfert de chaleur par convection.....	101
3.6.2.1	Mesures.....	101
3.6.2.2	Interprétation.....	102
3.7	<i>Conclusions sur la méthode Völklein-Kessler</i> .....	105
4	CONCLUSIONS.....	106

### CHAPITRE III : INGENIERIE ET FABRICATION DES MICROGENERATEURS

#### THERMOELECTRIQUES PLANAIRES..... 109

1	INTRODUCTION .....	109
2	FABRICATION DU MICROGENERATEUR.....	111
2.1	<i>Modes de fonctionnement</i> .....	112
2.2	<i>Procédé de fabrication</i> .....	112
2.3	<i>Résultats préliminaires</i> .....	124
3	MODELISATION.....	127
3.1	<i>Modèle analytique</i> .....	128
3.1.1	Description .....	128
3.1.2	Détermination de la géométrie optimale sans chevauchement des thermoéléments par l'élément chauffant .....	130
3.1.3	Détermination de la géométrie optimale avec chevauchement des thermoéléments par l'élément chauffant.....	131
3.2	<i>Modèle numérique</i> .....	133
3.2.1	Description .....	133
3.2.2	Résultats .....	135
3.2.3	Discussion.....	137
4	CONCLUSIONS.....	141

### CHAPITRE IV : INGENIERIE DES MATERIAUX FONCTIONNELS DES MICROGENERATEURS

#### THERMOELECTRIQUES..... 145

1	INTRODUCTION .....	145
2	SILICIUM NANOCRISTALLIN ELABORE PAR LPCVD .....	147
2.1	<i>Introduction</i> .....	147
2.2	<i>Elaboration</i> .....	148
2.3	<i>Propriétés de transport</i> .....	149
2.3.1	Résultats .....	149
2.3.2	Lien entre la microstructure, les paramètres d'élaboration et la conductivité thermique.....	151
2.4	<i>Emissivité</i> .....	154
2.4.1	Résultats .....	154
2.4.2	Discussion.....	154
2.4.2.1	Aspects généraux de l'émissivité.....	154

2.4.2.2	Emissivité d'un échantillon de dimension semi-infinie .....	156
2.4.2.3	Emissivité d'un échantillon d'épaisseur finie .....	157
2.4.2.3.1	Réflexions internes multiples.....	157
2.4.2.3.2	Prise en compte des phénomènes d'interférences .....	158
2.4.2.4	Interprétation de l'émissivité de nos couches.....	158
2.5	<i>Conclusions sur le silicium nanocristallin</i> .....	161
3	MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE TELLURE DE PLOMB ELABORE PAR ABLATION LASER.....	162
3.1	<i>Introduction</i> .....	162
3.2	<i>Elaboration</i> .....	163
3.2.1	Dispositif expérimental.....	163
3.2.2	Optimisation des paramètres d'élaboration des couches de PbTe.....	164
3.2.3	Elaboration de multicouches PbTe/Bi et PbTe/Te .....	167
3.3	<i>Propriétés de transport</i> .....	168
3.3.1	Dispositif expérimental de mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique.....	168
3.3.2	Résultats expérimentaux .....	170
3.3.2.1	Mesures à température ambiante.....	170
3.3.2.2	Cycles en température.....	172
3.3.3	Interprétation .....	175
3.4	<i>Conclusion sur les matériaux composites à base de tellure de plomb</i> .....	179
4	CONCLUSIONS.....	181
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>185</b>
	<b>ANNEXES.....</b>	<b>191</b>
	ANNEXE A - PROPRIETES DE TRANSPORT DANS UNE BANDE UNIQUE AVEC UN SEUL TYPE DE PORTEUR.....	191
	ANNEXE B - MODELE CINETIQUE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE .....	201
	ANNEXE C - MODELE DE FUCHS ET SONDHEIMER .....	204
	ANNEXE D - CONDUCTIVITE THERMIQUE DE SOLUTIONS SOLIDES POLYCRYSTALLINES .....	211
	ANNEXE E - MODELE ANALYTIQUE DES MICROGENERATEURS THERMOELECTRIQUES PLANAIRES.....	216
	ANNEXE F - RESOLUTION DE L'EQUATION DE LA CHALEUR AVEC EFFETS THERMOELECTRIQUES PAR LA METHODE DES VOLUMES FINIS.....	225
	ANNEXE G - UTILISATION DU VERNIS PHOTOSENSIBLE AZ5214 .....	232
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>235</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**





## **INTRODUCTION GENERALE**

La conversion d'énergie thermique en énergie électrique est l'un des piliers des temps modernes. Des millions de tonnes d'énergie fossile sont chaque jour sacrifiées à la fée électricité pour notre confort. Pourtant, une large part de cette énergie se perd dans l'atmosphère sous forme de chaleur dans les centrales électriques, ne pouvant pas être efficacement exploitée. Les progrès des transports ont augmenté considérablement les échanges et notre mobilité. Aujourd'hui le consommateur est aussi un nomade qui veut emporter son confort avec lui, créant de nouveaux besoins en sources d'énergie électrique portables. Ces besoins sont actuellement satisfaits au prix de la pollution de notre environnement par les métaux lourds contenus dans les batteries. La conversion thermoélectrique apporte une solution élégante à la demande croissante en sources d'énergie électriques portables.

La conversion thermoélectrique n'utilise pas de systèmes mécaniques, aussi complexes que fragiles et coûteux en entretien. Elle est non-polluante contrairement aux batteries parce que les générateurs thermoélectriques ont une durée de vie presque illimitée : elle repose uniquement sur la propriété qu'ont certains matériaux (des semiconducteurs) à convertir des flux de chaleur en électricité, sans bruit et presque miraculeusement. Cependant, malgré ses qualités, cette technologie n'a pas encore trouvé d'utilisation massive car la conversion thermoélectrique a un très faible rendement et le coût de fabrication des générateurs thermoélectriques est élevé.

Cependant le monde autour de nous change. L'information sous forme électronique, pour se mouvoir, à besoin de peu d'énergie. La consommation de biens culturels augmente. Les microsystèmes et les produits issus de la microélectronique consomment bien moins d'énergie que l'industrie lourde ou que les dispositifs qu'ils remplacent. Parallèlement, de grands progrès ont été réalisés dans la science des matériaux, en particulier en manipulant la structure de la matière à l'échelle nanométrique (fabrication d'hétérostructures) et moléculaire (développement de nouveaux matériaux thermoélectriques). La conception et les méthodes de fabrication des générateurs thermoélectriques ont progressé à travers l'utilisation d'éléments thermoélectriques segmentés et l'utilisation des techniques de microfabrication. Cette révolution scientifique et technologique offre des perspectives nouvelles que ce soit au

niveau des rendements ou au niveau des coûts de fabrication des générateurs thermoélectriques.

Dans cette thèse nous avons exploré la possibilité de fabriquer à partir de couches minces des générateurs thermoélectriques miniatures pour alimenter de très petits systèmes électroniques (montres, capteurs...). Les techniques de microfabrication développées initialement pour fabriquer les puces électroniques étant de type planaire, les microgénérateurs le seront également.

La démarche adoptée est autant scientifique à travers l'ingénierie des matériaux des couches thermoélectriques pour obtenir les meilleures propriétés thermoélectriques, que technologique à travers leur intégration dans des microsystèmes et l'optimisation de la géométrie du microgénérateur.

L'ingénierie des couches thermoélectriques commence par la compréhension des phénomènes de transport dans les couches minces du point de vue théorique et se prolonge par la mesure de leurs propriétés de transport (résistivité électrique, conductivité thermique et pouvoir thermoélectrique). L'optimisation de la géométrie des microgénérateurs thermoélectriques, qui sont des machines thermiques, nous oblige à comprendre l'interaction de ceux-ci avec leur source d'énergie thermique et leur source froide, qui le plus souvent est l'air.

Le premier chapitre est consacré à quelques rappels généraux sur la thermoélectricité. Puis nous présentons les critères permettant de sélectionner les matériaux susceptibles d'être de bons matériaux thermoélectriques. Nous établirons le lien entre les propriétés physico-chimiques d'un matériau (nature des liaisons, poids des atomes, structure...) et ses propriétés de transport. Nous adressons à la fin de ce chapitre quelques problèmes plus spécifiques à la fabrication des microgénérateurs thermoélectriques tels que les phénomènes de résistance de contact. Ces considérations permettent également de mieux appréhender la physique des hétérostructures (matériaux composites à base de semiconducteurs).

Le deuxième chapitre est consacré au développement de méthodes expérimentales et numériques de mesure de la conductivité thermique de couches minces. Ces mesures n'ont été rendues possibles que très récemment par la mise au point de techniques sophistiquées issues de la microélectronique. Nous précisons le principe et la mise en oeuvre de deux méthodes (la méthode  $3\omega$  et la méthode "Völklein"). Les méthodes ont été validées

expérimentalement sur des matériaux tests connus. Nous avons développé des méthodes numériques pour cerner les champs d'application respectives de ces méthodes.

Le troisième chapitre traite de la définition et de l'optimisation de la géométrie des microgénérateurs thermoélectriques planaires. Nous avons démontré la faisabilité de la fabrication de ce type de générateur en utilisant pour matériau thermoélectrique du silicium polycristallin. Le procédé de fabrication est décrit en détail. Ses performances ont été mesurées. Les objectifs de ce chapitre sont de définir les plages d'utilisation de ce type de générateur par rapport à un générateur thermoélectrique utilisant des matériaux massifs et d'établir la géométrie optimale (épaisseur des couches thermoélectriques, longueur des thermoéléments...) pour une application donnée.

Finalement le quatrième chapitre est consacré à l'ingénierie de la structure des matériaux thermoélectriques. Elle est mise en pratique avec le silicium polycristallin en ajustant la taille des grains pour obtenir les meilleures performances thermoélectriques puis avec des couches de tellure de plomb pour améliorer leur intégration dans des microsystemes.



# CHAPITRE I

## GENERALITES

1	INTRODUCTION .....	7
2	EVALUATION D'UN MATERIAU THERMOELECTRIQUE .....	8
2.1	<i>Les effets thermoélectriques</i> .....	8
2.2	<i>La recherche de bons matériaux thermoélectriques</i> .....	11
3	PHYSIQUE DES COUCHES MINCES .....	26
3.1	<i>Effets de taille classiques</i> .....	27
3.2	<i>Effets de taille quantiques</i> .....	35
4	PHENOMENES DE CONTACT DANS LES SEMICONDUCTEURS .....	39
4.1	<i>Jonction métal-semiconducteur</i> .....	40
4.2	<i>Jonction semiconducteur-semiconducteur</i> .....	42
5	CONCLUSIONS.....	43



# CHAPITRE I : GENERALITES

## 1 Introduction

La thermoélectricité régit la conversion à l'état solide d'énergie électrique en énergie thermique et vice versa. Il existe trois effets thermoélectriques : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Après avoir rappelé ces effets, nous introduisons, en optimisant le rendement d'un générateur thermoélectrique, une grandeur adimensionnelle appelée *facteur de mérite*, qui va nous permettre de sélectionner la catégorie de matériaux pouvant être de bons candidats à la conversion thermoélectrique : les semiconducteurs. Le facteur de mérite qui est fonction de la conductivité électrique et thermique et du pouvoir thermoélectrique du matériau sera évalué en fonction du niveau de dopage, c'est-à-dire en fonction du niveau de Fermi, et de propriétés fondamentales de la matière telles que la conductivité thermique de réseau, la mobilité et les masses effectives des porteurs de charge (masse effective de densité d'états, masse inertielle). Ceci nous permettra de sélectionner parmi les semiconducteurs les matériaux susceptibles d'être les plus performants en faisant abstraction dans un premier temps de leur microstructure.

Les microsystèmes thermoélectriques étant fabriqués à partir de couches relativement minces de matériaux thermoélectriques (les épaisseurs optimales de ces couches seront calculées au chapitre III de cette thèse), ils ont une microstructure qui diffère en général de celle du matériau massif. Par exemple, la taille des grains dans une couche mince est de l'ordre de quelques nanomètres à quelques micromètres alors qu'elle est plutôt de l'ordre de la dizaine de microns dans un matériau fabriqué par métallurgie des poudres. Ainsi, dans une couche, la diffusion des électrons et des phonons aux joints de grains ou aux interfaces peut changer leurs propriétés de transport offrant la possibilité d'améliorer leurs performances thermoélectriques. De plus, les récents progrès réalisés dans les techniques de déposition comme par exemple l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), ou par décomposition de gaz organométalliques (MOCVD) permettent de fabriquer à présent des hétérostructures où les effets quantiques jouent un rôle majeur et peuvent conduire à l'obtention de propriétés thermoélectriques exceptionnelles.

Nous rappèlerons comment l'épaisseur des couches et la taille des grains affectent les propriétés de transport. Nous distinguerons le cas où l'épaisseur des couches est largement

plus grande que la longueur d'onde de De Broglie des électrons du cas où elle est plus faible et dans lequel se manifestent les effets quantiques.

Finalement, un générateur thermoélectrique ayant de nombreuses jonctions métal-semiconducteur ou semiconducteur-semiconducteur que ce soit par construction ou dans l'élément actif, nous avons rappelé les phénomènes de contact dans les semiconducteurs.

## 2 Evaluation d'un matériau thermoélectrique

### 2.1 Les effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques<sup>1</sup> sont observés chaque fois qu'il y a simultanément dans un conducteur, écoulement de chaleur et de charges électriques. Lorsqu'un solide isotrope homogène est soumis à une densité de courant électrique  $\vec{J}$  et à un gradient de température  $\vec{\nabla}T$ , il y a dans ce solide un champ électrique  $\vec{E}$  et un flux thermique  $\vec{J}_q$  tels que :

$$\begin{cases} \vec{E} = \rho\vec{J} + \alpha\vec{\nabla}T \\ \vec{J}_q = \pi\vec{J} - \lambda\vec{\nabla}T \end{cases} \quad (\text{I. 1})$$

où  $\rho$  est la résistivité électrique,  $\alpha$  le pouvoir thermoélectrique (ou coefficient Seebeck),  $\pi$  le coefficient Peltier et  $\lambda$  la conductivité thermique du matériau.

#### 2.1.1 Effet Seebeck

Fixons  $\vec{\nabla}T \neq \vec{0}$  et  $\vec{J} = \vec{0}$ . Le système d'équations (I. 1) devient :

$$\begin{cases} \vec{E} = \alpha\vec{\nabla}T \\ \vec{J}_q = -\lambda\vec{\nabla}T \end{cases} \quad (\text{I. 2})$$

La première égalité rend compte de l'effet Seebeck et la seconde exprime la loi de Fourier. La première relation du système (I. 2) devrait permettre d'atteindre le pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  à partir de la différence de potentiel aux bornes du matériau. Mais la mesure est difficile et l'on préfère associer deux matériaux A et B (Figure I. 1a) en portant l'une des jonctions à la température  $T_H$  tandis que les deux autres extrémités sont maintenues à la température  $T_C$  avec  $T_C < T_H$ . Ce faisant, on observe une tension  $\Delta V$  entre ces deux extrémités. Si on appelle  $\alpha_a$  le pouvoir thermoélectrique du matériau A et  $\alpha_b$  celui du



matériau B, la différence de potentiel  $\Delta V$  s'exprime en fonction de la différence de température  $T_H - T_C$  selon la relation :

$$\Delta V = -(\alpha_a - \alpha_b)(T_H - T_C) \quad (I. 3)$$

si l'écart de température ( $T_H - T_C$ ) est faible. En effet, le pouvoir thermoélectrique,  $\alpha$ , tout comme les autres coefficients  $\pi$ ,  $\rho$  et  $\lambda$  dépendent de la température.

Supposons que les matériaux A et B soient des semiconducteurs de type n et p, respectivement. L'effet Seebeck s'explique par la diffusion des porteurs de charge, électrons (charge  $q = -e$ ) ou trous (charge  $q = +e$ ), du côté chaud vers le côté froid sous l'effet du gradient de température. Si le circuit est ouvert, les électrons (les trous) vont s'accumuler à l'extrémité du matériau de type n (de type p) du côté froid (Figure I. 1b). Cette densité de charges inhomogène crée un champ électrique,  $\vec{E}$ , qui va s'opposer au mouvement des charges ( $\vec{F} = q\vec{E}$ ,  $\vec{F}$  étant la force électrique). Le champ et le potentiel électrique,  $V$ , étant reliés par  $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ , l'extrémité froide du matériau de type n sera polarisée négativement, tandis que l'extrémité froide du matériau de type p sera polarisée positivement.

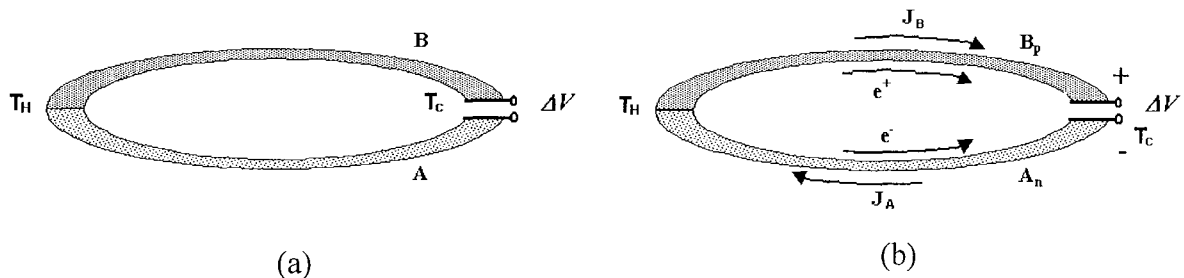


Figure I. 1 : Effet Seebeck. a) Lorsque deux matériaux A et B sont reliés entre eux pour former un circuit fermé et que l'une des jonctions est maintenue à une température  $T_H$  et l'autre à une température  $T_C$  ( $T_H > T_C$ ), alors un courant  $I$  égal à  $J_A S_A$  et  $J_B S_B$  où  $J_X$  et  $S_X$  ( $X=A, B$ ) sont les densités de courant et les sections des matériaux A et B, respectivement, circule dans la boucle. Si la boucle est ouverte, on observe une différence de potentiel  $\Delta V$  entre les deux matériaux à cette extrémité. b) Polarité et mouvement des électrons et des trous lorsque les matériaux A et B sont respectivement des semiconducteurs de type n et p.

### 2.1.2 Effet Peltier

Fixons maintenant  $\vec{J} \neq \vec{0}$  et  $\vec{\nabla}T = \vec{0}$ . Le système d'équations (I. 1) devient alors :

$$\begin{cases} \vec{E} = \rho \vec{J} \\ \vec{J}_q = \pi \vec{J} \end{cases} \quad (\text{I. 4})$$

La première égalité exprime la loi d'Ohm tandis que la seconde rend compte de l'effet Peltier.

Soit un circuit formé de deux matériaux A et B ayant pour coefficients Peltier  $\pi_a$  et  $\pi_b$ , respectivement (Figure I. 2a). Le passage d'une densité de courant  $\vec{J}$  dans le circuit provoque le refroidissement de la jonction où le courant circule du matériau dont le coefficient Peltier est le plus faible vers le matériau dont le coefficient Peltier est le plus fort et provoque l'échauffement de l'autre jonction. Ce phénomène est à la base de la réfrigération par effet Peltier.

On montre facilement que le coefficient Peltier, compte tenu de sa définition (I. 4) et des équations (A. 21), (A. 22) et (A.30) de l'annexe A, est relié au coefficient Seebeck par la relation :

$$\pi = \alpha T \quad (\text{I. 5})$$

Si les matériaux A et B sont respectivement des semiconducteurs de type n et p de section unité, la densité de flux de chaleur  $\vec{J}_q$  pompée sera, compte tenu de (I. 5) :

$$\vec{J}_q = (\alpha_n - \alpha_p) T \vec{J} \quad (\text{I. 6})$$

La jonction qui absorbe de la chaleur est alors celle dans laquelle le courant passe du matériau de type n ( $A_n$ ) au matériau de type p ( $B_p$ ) puisque  $\alpha_n < 0$  et  $\alpha_p > 0$  (Figure I. 2).

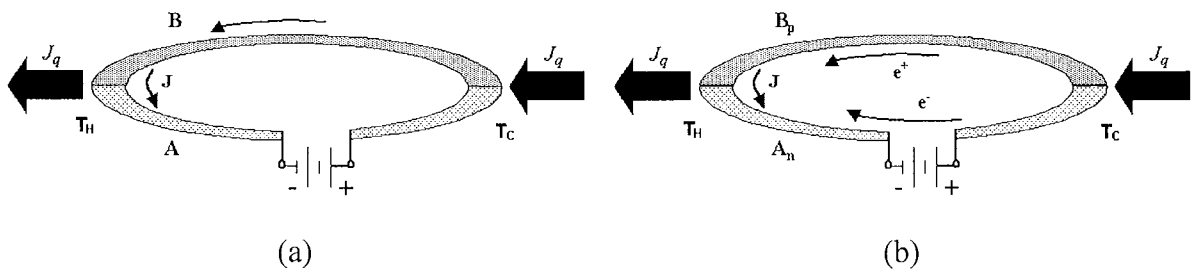


Figure I. 2 : Effet Peltier. a) Le passage d'une densité de courant  $\vec{J}$  dans un circuit formé de deux matériaux A et B s'accompagne d'un dégagement de chaleur à l'une des jonctions et d'une absorption de chaleur à l'autre jonction. b) Jonctions chaude ( $T_H$ ) et froide ( $T_C$ ) pour un sens de circulation du courant donné lorsque les matériaux A et B sont respectivement des semiconducteurs de type n et p.

### 2.1.3 Effet Thomson

Lorsqu'un conducteur, soumis à un gradient de température,  $\vec{\nabla}T$ , est parcouru par un courant électrique  $I$ , il est le siège, en dehors de l'effet Joule, d'un échange de chaleur avec l'extérieur. La quantité de chaleur émise ou absorbée par unité de temps et de volume,  $dq$ , est proportionnelle à la densité de courant  $\vec{J}$  et au gradient de température :

$$dq = -\tau \vec{\nabla}T \cdot \vec{J} \quad (\text{I. 7})$$

où  $\tau$  est le coefficient Thomson du matériau.

Le coefficient Thomson est relié au coefficient Seebeck,  $\alpha$ , par la relation suivante :

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (\text{I. 8})$$

L'effet Thomson présente une certaine analogie avec l'effet Peltier. Nous avons vu que l'effet Peltier provient de la différence de pouvoir thermoélectrique des deux matériaux. Dans l'effet Thomson, il n'y a plus qu'un seul matériau parcouru par un courant et soumis à un gradient de température. Le pouvoir thermoélectrique du matériau varie d'un point à l'autre puisqu'il est dépendant de la température. Si par la pensée, on décompose le matériau en régions suffisamment petites pour que la température et le coefficient Seebeck y soient constants, on peut imaginer qu'il existe un effet Peltier entre deux régions voisines à des températures légèrement différentes et par conséquent ayant des coefficients Seebeck différents. L'effet Thomson apparaît ainsi comme un effet Peltier continu au sein du matériau.

## 2.2 La recherche de bons matériaux thermoélectriques

En optimisant le rendement théorique d'un générateur thermoélectrique<sup>2</sup>, nous allons faire apparaître une grandeur adimensionnelle  $ZT$  où  $Z$  est le facteur de mérite et  $T$  la température absolue. Cette grandeur joue un rôle essentiel puisque les performances de tout dispositif thermoélectrique (générateur ou réfrigérateur) augmentent lorsque  $ZT$  croît. Le facteur de mérite dépend des propriétés de transport des matériaux et permet de les classer suivant leur capacité à convertir des flux de chaleur en électricité ou inversement. Nous montrerons que parmi les matériaux isolants, métalliques et semiconducteurs, ce sont ces derniers qui ont les meilleures performances thermoélectriques.

### 2.2.1 Rendement d'un générateur thermoélectrique

Dans la Figure I. 3, nous avons représenté le générateur thermoélectrique dont le rendement va être calculé. Le générateur est formé d'un couple de matériaux semiconducteurs de type n et p reliés en série par un élément métallique. Nous justifierons le choix de ces matériaux plus tard mais notons que la démarche reste générale. Le générateur est en contact thermique avec une source froide, de température  $T_C$ , et une source chaude, de température  $T_H$ , et est relié à une résistance électrique de charge  $R_L$ . Nous supposons que les conductivités électrique et thermique et le pouvoir thermoélectrique des branches n et p ne dépendent pas de la température. Cette hypothèse revient à négliger l'effet Thomson, compte tenu de l'équation (I. 8). De plus, nous négligerons les éventuelles résistances électriques et thermiques de contact aux jonctions. Enfin, nous supposons que la chaleur passe intégralement dans les éléments thermoélectriques.

Le rendement  $\eta$  d'un générateur thermoélectrique se définit comme le rapport de la puissance électrique utile  $W$  délivrée dans la charge utile de résistance  $R_L$  sur la puissance thermique absorbée du côté chaud,  $Q_H$  :

$$\eta = \frac{W}{Q_H} \quad (\text{I. 9})$$

La puissance électrique utile est telle que :

$$W = R_L I^2 \quad (\text{I. 10})$$

où  $I$  est le courant électrique donné par :

$$I = \frac{\alpha_{pn}(T_H - T_C)}{R_n + R_p + R_L} \quad (\text{I. 11})$$

où  $\alpha_{pn} = \alpha_p - \alpha_n$  et  $R_n$  et  $R_p$  sont les résistances électriques des branches n et p, respectivement.

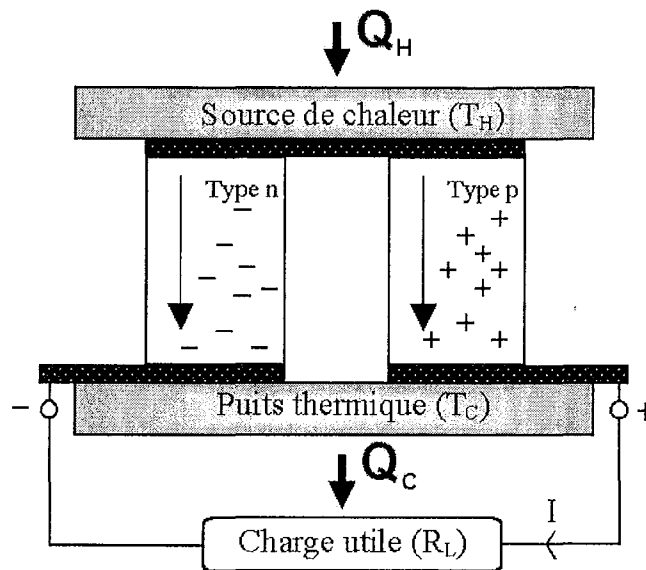


Figure I. 3 : Représentation schématique d'un générateur thermoélectrique.



Elément thermoélectrique semiconducteur de type n



Elément thermoélectrique semiconducteur de type p



Éléments métalliques connectant les éléments thermoélectriques

$T_H, T_C$  Températures des sources chaude et froide

$R_L$  Résistance électrique de la charge utile

$I$  Courant électrique

$Q_H$  Puissance thermique absorbée à la jonction chaude

$Q_C$  Puissance thermique libérée à la jonction froide

$a_n, a_p$  Sections des éléments thermoélectriques de type n et p

$R_n, R_p$  Résistances électriques internes des éléments thermoélectriques de type n et p

$K_n, K_p$  Conductances thermiques des éléments thermoélectriques de type n et p

$\alpha_{pn}$  Coefficient Seebeck du couple n-p ( $\alpha_{pn} = \alpha_p - \alpha_n$ )

$\rho_n, \rho_p$  Résistivités électriques des éléments thermoélectriques de type n et p

$\lambda_n, \lambda_p$  Conductivités thermiques des éléments thermoélectriques de type n et p

La puissance électrique utile devient donc :

$$W = R_L \left[ \frac{\alpha_{pn} (T_H - T_C)}{R_n + R_p + R_L} \right]^2 \quad (I. 12)$$

La puissance thermique  $Q_H$ , absorbée à la jonction chaude est la somme de la puissance absorbée par effet Peltier  $Q_P$ , de la chaleur perdue par conduction thermique dans les éléments thermoélectriques  $Q_\lambda$  et de la moitié de la chaleur dégagée par effet Joule dans les éléments thermoélectriques  $P_J$ , avec :

$$Q_P = T_H \alpha_{pn} I \quad (\text{I. 13})$$

$$Q_\lambda = (K_n + K_p)(T_H - T_C) \quad (\text{I. 14})$$

$$P_J = \frac{1}{2}(R_n + R_p)I^2 \quad (\text{I. 15})$$

L'équation (I. 9) du rendement devient donc :

$$\eta = \frac{R_L \left[ \frac{\alpha_{pn}(T_H - T_C)}{R_n + R_p + R_L} \right]^2}{T_H \alpha_{pn} I + (K_n + K_p)(T_H - T_C) - \frac{1}{2}(R_n + R_p)I^2} \quad (\text{I. 16})$$

En posant :

$$r = \frac{R_L}{R_n + R_p} \text{ et } Z_{np} = \frac{\alpha_{pn}^2}{(R_n + R_p)(K_n + K_p)} \quad (\text{I. 17})$$

où  $Z_{np}$  est appelé le facteur de mérite du couple n-p, le rendement devient :

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \cdot \frac{r}{r + 1 + \frac{(r + 1)^2}{Z_{np} T_H} - \frac{T_H - T_C}{2T_H}} \quad (\text{I. 18})$$

et la puissance électrique utile s'écrit :

$$W = \frac{\alpha_{pn}^2}{R_n + R_p} (T_H - T_C)^2 \frac{r}{(1 + r)^2} \quad (\text{I. 19})$$

Le terme  $(T_H - T_C)/T_H$  qui apparaît dans l'équation (I. 18) est le rendement de Carnot d'une machine thermique idéale, le second terme est inférieur à l'unité et prend en compte les effets irréversibles. On notera que d'après son expression ce terme est d'autant plus élevé que le facteur de mérite du couple n,p est élevé.

En fait, comme le montre l'équation (I. 17),  $Z_{np}$  n'est pas une quantité fixée pour une paire de matériaux donnée mais dépend des dimensions géométriques des deux branches à travers le facteur  $(R_n+R_p)(K_n+K_p)$ . Comme  $Z_{np}$  joue un rôle essentiel dans les performances d'un générateur, il est important d'optimiser les sections  $a_n$  et  $b_n$  des deux éléments thermoélectriques.  $Z_{np}$  est maximum quand le produit  $(R_n+R_p)(K_n+K_p)$  est minimum. Cette condition est réalisée lorsque :

$$\frac{a_n}{b_p} = \sqrt{\frac{\rho_n \lambda_n}{\rho_p \lambda_p}} \quad (\text{I. 20})$$

Quand cette égalité est satisfaite, le facteur de mérite du couple devient :

$$Z_{np} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{(\sqrt{\lambda_n \rho_n} + \sqrt{\lambda_p \rho_p})^2} \quad (\text{I. 21})$$

La résistance de charge qui maximise le rendement est telle que :

$$\frac{d\eta}{dR_L} = 0 \text{ soit } \frac{d\eta}{dr} = 0 \quad (\text{I. 22})$$

ce qui conduit à :

$$r_0 = \sqrt{1 + Z_{np} T_m} \quad (\text{I. 23})$$

avec

$$T_m = (T_H + T_C)/2 \quad (\text{I. 24})$$

Le rendement maximum est alors :

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \cdot \frac{r_0 - 1}{r_0 + T_H/T_C} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} r + T_H/T_C} \quad (\text{I. 25})$$

Nous pouvons aussi calculer la résistance de charge optimale pour avoir une puissance électrique maximale. Un calcul équivalent montre que la résistance de charge optimale  $R_L$  est obtenue lorsque  $r = 1$  soit :

$$R_L = R_n + R_p \quad (\text{I. 26})$$

La puissance électrique maximale est alors :

$$W = \frac{R_L}{4} \left[ \frac{\alpha_{pn}(T_H - T_C)}{R_n + R_p} \right]^2 \quad (\text{I. 27})$$

L'utilisation du facteur de mérite,  $Z_{np}$ , pour optimiser les matériaux thermoélectriques est difficile puisqu'elle nécessite l'élaboration de matériaux de type n et p et la mesure de leurs propriétés de transport ou la fabrication d'un générateur thermoélectrique. On préfère, et c'est la démarche qui est généralement adoptée, optimiser les propriétés thermoélectriques de chaque matériau en utilisant un facteur de mérite  $Z$  propre à chaque matériau. Par analogie avec la relation (I. 21), celui-ci est défini par :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} \quad (\text{I. 28})$$

où  $\rho$ ,  $\alpha$  et  $\lambda$  sont respectivement la résistivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique du matériau thermoélectrique étudié. Le terme  $\alpha^2/\rho$  est appelé facteur de puissance.

### 2.2.2 Sélection et optimisation des matériaux thermoélectriques

D'après la relation (I. 28), on peut voir que la recherche d'un bon matériau thermoélectrique à une température donnée passe par la recherche de matériaux possédant un pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  élevé, une faible résistivité électrique  $\rho$ , et une faible conductivité thermique  $\lambda$ . Cette dernière résulte en général de deux contributions distinctes : la conductivité thermique électronique  $\lambda_e$  et la conductivité thermique de réseau  $\lambda_L$  :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L \quad (\text{I. 29})$$

On montre que la conductivité thermique électronique (Annexe A, eqs A. 37 et A. 39) peut se mettre sous la forme :

$$\lambda_e = \frac{L}{\rho} T \quad (\text{I. 30})$$

où  $L$  est le facteur de Lorenz.

En fait, les trois propriétés de transport  $\rho$ ,  $\alpha$  et  $\lambda$  ne sont pas indépendantes et sont fonction de la concentration des porteurs de charge comme le montre la Figure I. 4. On peut noter que les métaux ne sont pas de bons matériaux thermoélectriques à cause de leur faible pouvoir thermoélectrique et de leur grande conductivité thermique électronique. Les isolants (ou les semiconducteurs faiblement dopés) ont certes un pouvoir thermoélectrique important et une faible conductivité thermique électronique mais leur densité de porteurs est trop faible



ce qui résulte en une résistivité électrique trop importante et donc un faible facteur de mérite. En fait, le meilleur compromis se situe pour des concentrations de l'ordre de  $10^{18}$ - $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ , valeurs que l'on retrouve dans les semiconducteurs fortement dégénérés ou les semimétaux.

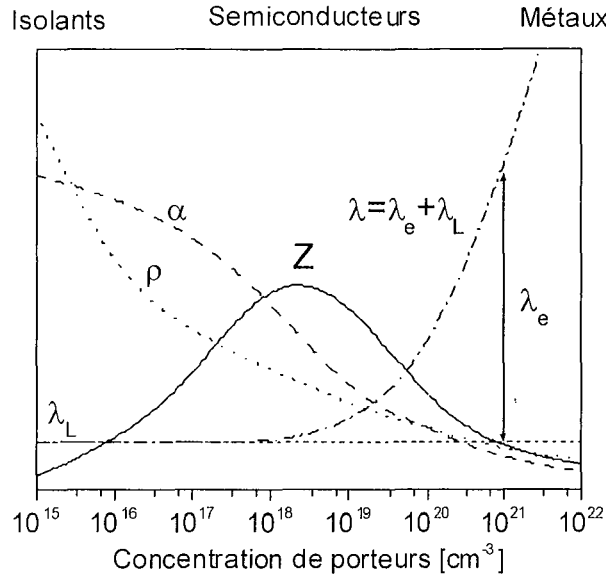


Figure I. 4 : Variation schématique des propriétés de transport des solides en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante.

Les propriétés de transport des semiconducteurs peuvent varier dans une très grande gamme de valeurs. Le silicium dopé ( $\sim 10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ ) a un pouvoir thermoélectrique d'environ  $290 \mu\text{V.K}^{-1}$ , une résistivité de  $25 \mu\Omega.\text{m}$ , une conductivité thermique de  $100 \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et un facteur de mérite  $ZT$  à température ambiante de 0,01. Les alliages à base de tellure et de bismuth<sup>3</sup> ont un pouvoir thermoélectrique d'environ  $200 \mu\text{V.K}^{-1}$ , une résistivité de  $7 \mu\Omega.\text{m}$  et une conductivité thermique de  $1,5 \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  soit un  $ZT$  de l'ordre de 1 pour une concentration de porteurs de  $10^{18}$ - $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ . Nous nous proposons dans les trois prochaines parties de définir des critères de sélection qui permettront de choisir parmi les semiconducteurs, ceux qui auront les meilleures propriétés thermoélectriques.

### 2.2.2.1 Influence du niveau de Fermi et de la densité d'états sur les propriétés de transport

Pour calculer les propriétés de transport en fonction des propriétés fondamentales des porteurs de charge (i.e. entre autre du niveau de Fermi) et de la forme des bandes d'énergie, nous devons résoudre l'équation de Boltzmann<sup>4</sup> (voir Annexe A). Si l'on suppose que le

matériau ne possède qu'un seul type de porteurs situés dans une bande d'énergie parabolique, la conductivité électrique  $\sigma_{3D}$  ( $\sigma = 1/\rho$ ) d'un matériau massif est :<sup>5</sup>

$$\sigma_{3D} = \frac{2e^2}{3m^*} \int_0^{\infty} g_{3D} \tau \varepsilon \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (\text{I. 31})$$

où  $m^*$ ,  $\tau$ ,  $f_0$ ,  $\varepsilon$  et  $g_{3D}$  sont respectivement la masse effective, le temps de relaxation, la fonction de distribution de Fermi-Dirac, l'énergie et la densité d'états. Celle-ci, dans l'approximation d'une bande parabolique est :<sup>5</sup>

$$g_{3D} = \frac{4\pi (2m^*)^{3/2} \varepsilon^{1/2}}{h^3} \quad (\text{I. 32})$$

où  $h$  est la constante de Planck.

La fonction de distribution de Fermi-Dirac  $f_0$  est :<sup>5</sup>

$$f_0(\vec{k}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \zeta)/k_B T} + 1} \quad (\text{I. 33})$$

où  $\zeta$  est l'énergie de Fermi.

De même, le pouvoir thermoélectrique est donné par :<sup>5</sup>

$$\alpha_{3D} = \mp \frac{1}{eT} \frac{\int_0^{\infty} g_{3D} \tau \varepsilon \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \zeta) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} g_{3D} \tau \varepsilon \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} \quad (\text{I. 34})$$

où le signe  $- (+)$  se rapporte aux électrons (trous).

Afin de visualiser l'évolution de  $\sigma_{3D}$  et  $\alpha_{3D}$  en fonction du niveau de Fermi, nous avons tracé  $g_{3D} \tau \varepsilon (-\partial f_0 / \partial \varepsilon)$  (Figure I. 5a) et  $g_{3D} \tau \varepsilon (-\partial f_0 / \partial \varepsilon) (\varepsilon - \zeta)$  (Figure I. 5b) en fonction de l'énergie en supposant un temps de relaxation constant. L'aire sous ces courbes est proportionnelle à  $\sigma_{3D}$  et à  $|\alpha_{3D}| \sigma_{3D}$ .

Nous voyons (Figure I. 5a) que plus le niveau de Fermi s'enfonce dans la bande de conduction (ou de valence) plus l'aire sous la courbe  $g_{3D} \tau \varepsilon (-\partial f_0 / \partial \varepsilon)$  augmente et par conséquent plus la conductivité électrique sera importante. De même, plus le temps de relaxation  $\tau$  sera élevé plus la conductivité électrique sera grande.

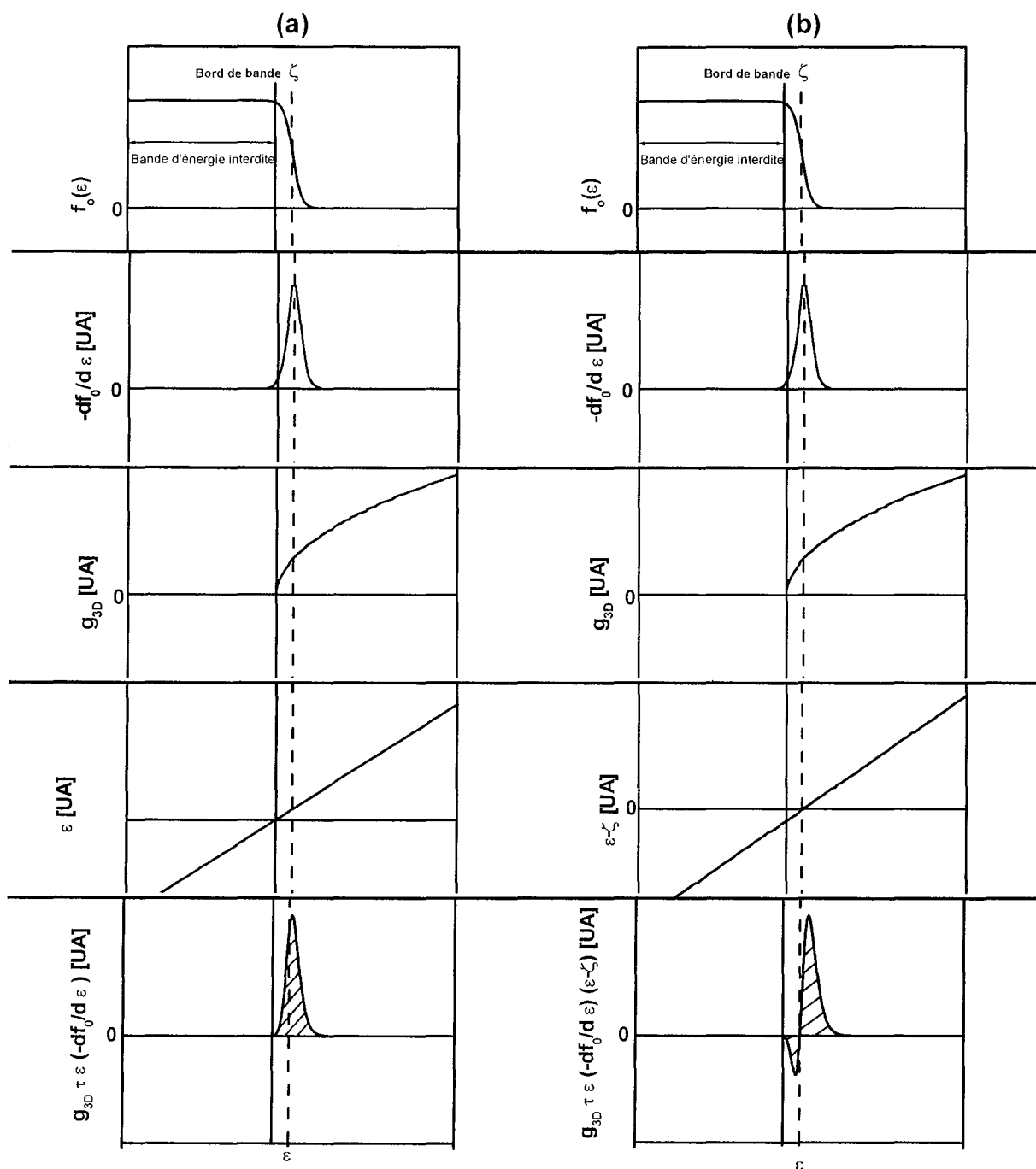


Figure I. 5: Composantes entrant dans le calcul de la conductivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) d'un matériau massif. L'aire hachurée sous la courbe de gauche est proportionnelle à la conductivité électrique tandis que l'aire sous la courbe de droite comptée négativement lorsque  $\epsilon < \zeta$  et positivement lorsque  $\epsilon > \zeta$  est proportionnelle à  $|\alpha_{3D}| \sigma_{3D}$ .

Pour le pouvoir thermoélectrique, l'effet est inversé. En effet, lorsque le niveau de Fermi augmente, les aires comptées positivement pour  $\varepsilon > \zeta$  et négativement pour  $\varepsilon < \zeta$  tendent à être égales et l'aire totale tend vers 0. Par conséquent, comme la conductivité augmente avec  $\zeta$ , le pouvoir thermoélectrique en valeur absolue diminue lorsque  $\zeta$  augmente.

Il est donc important pour avoir un facteur de puissance élevé d'avoir un niveau de Fermi à quelques  $k_B T$  tout au plus en dedans de la bande de conduction ou de valence. Cependant, on remarque que, quelle que soit la position du niveau Fermi, les électrons (ou trous) froids, c'est-à-dire dont l'énergie est inférieure au niveau de Fermi, vont diminuer le pouvoir thermoélectrique.

### 2.2.2.2 Influence des masses effectives sur les propriétés de transport

Pour diminuer l'influence sur le pouvoir thermoélectrique des porteurs de charges dont l'énergie est inférieure au niveau de Fermi, on peut jouer sur la pente de la courbe  $g_{3D}$  afin d'augmenter la dissymétrie des contributions des porteurs froids et des porteurs chauds au pouvoir thermoélectrique. Ceci peut être obtenu en sélectionnant des matériaux ayant de grandes masses effectives. La masse effective dépendant de la courbure de la bande d'énergie, on sélectionnera des semiconducteurs ayant des bandes d'énergie avec une faible dépendance en énergie au niveau de leurs minima. De plus, l'augmentation de la masse effective augmente du même coup la densité d'états au niveau de Fermi ce qui veut dire qu'un plus grand nombre de porteurs de charge participe à la conductivité électrique et au pouvoir thermoélectrique, augmentant du même coup le facteur de puissance. Cependant, une augmentation de la masse effective peut diminuer la mobilité,  $\mu_{3D}$ , des électrons puisque :

$$\mu_{3D} = e \langle \tau \rangle / m^* \quad (I. 35)$$

où  $\langle \tau \rangle$  est le temps de relaxation moyen des porteurs de charge.

Nous n'avons considéré jusqu'à présent qu'une bande d'énergie parabolique centrée en  $\vec{k} = \vec{0}$ . Cependant dans certains semiconducteurs appelés semiconducteurs multi-vallées, les minima d'énergie ne sont pas uniques et ne se trouvent pas nécessairement en  $\vec{k} = \vec{0}$ . De plus, les bandes d'énergie peuvent être elliptiques et sont alors décrites par des masses effectives  $(m_1, m_2, m_3)$  suivant les axes principaux de ces ellipses. Pour un semiconducteur

multi-vallées de symétrie cubique, la masse effective qui entre dans le calcul de la mobilité est la masse effective inertielle,  $m_i$ , telle que :<sup>6</sup>

$$\frac{1}{m_i} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right) \quad (\text{I. 36})$$

Par contre, la masse effective  $m^*$  qui entre dans le calcul de la densité d'états  $g_{3D}$  est :

$$m^* = N_v^{2/3} (m_1 m_2 m_3)^{1/3} \quad (\text{I. 37})$$

où  $N_v$  est le nombre de vallées.

Ainsi, pour ce type de semiconducteur, il est possible d'avoir des masses effectives suivant les axes principaux telles que la masse effective inertielle soit faible et la masse effective de densité d'états soit grande. Ces matériaux auront une grande conductivité électrique et un fort pouvoir thermoélectrique, la conductivité électrique étant proportionnelle à la mobilité et la mobilité inversement proportionnelle à la masse effective inertielle. De plus, on voit que la masse effective de densité d'états d'un semiconducteur multi-vallées augmente en même temps que le nombre de vallées (équation I. 37). Ces semiconducteurs peuvent donc avoir de bonnes performances thermoélectriques.<sup>7</sup> Cependant la diffusion des électrons d'une vallée à l'autre peut réduire cet avantage à néant.

### 2.2.2.3 Réduction de la conductivité thermique

Dans le paragraphe précédent, nous avons défini des règles de sélection simples permettant de trouver des matériaux susceptibles d'avoir un grand facteur de puissance ( $\sigma\alpha^2$ ). Nous nous proposons maintenant de définir des règles similaires afin de sélectionner les matériaux ayant la conductivité thermique la plus faible.

Puisque la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique sont reliées par le facteur de Lorenz  $L$  (Eq. I. 30), et que ce facteur varie peu d'un semiconducteur à un autre, il n'y a pas moyen de diminuer la conductivité thermique électronique sans affecter la conductivité électrique. L'ingénierie de la conductivité thermique se limite donc à diminuer la conductivité thermique du réseau.

L'équation cinétique permettant de calculer la conductivité thermique de réseau,  $\lambda_L$ , sous sa forme la plus générale, est (Annexe B) :

$$\lambda_L = \frac{1}{3} \sum_{\vec{k},s} n_{\vec{k},s} C_{v_{\vec{k},s}} \langle v_{\vec{k},s}^2 \rangle \tau_{\vec{k},s} \quad (\text{I. 38})$$

où  $n_{\vec{k},s}$ ,  $C_{V_{\vec{k},s}}$ ,  $\langle v_{\vec{k},s}^2 \rangle$  et  $\tau_{\vec{k},s}$  sont respectivement le nombre de phonons, la capacité thermique par unité de volume à volume constant, la vitesse moyenne quadratique de groupe et le temps de relaxation des phonons de vecteur d'onde  $\vec{k}$  dans la branche s.

Le nombre de phonons  $n_{\vec{k},s}$  est calculé à partir de la fonction de distribution de Bose-Einstein. Puisque la fonction de distribution de Bose-Einstein ne dépend pas du matériau étudié et que la capacité thermique des semiconducteurs varie peu d'un semiconducteur à un autre, ces grandeurs ne peuvent pas être utilisées pour sélectionner les semiconducteurs ayant une faible conductivité thermique. Pour définir les règles de sélection, nous devons calculer la vitesse de groupe des phonons dans chaque branche s et pour tout vecteur d'onde  $\vec{k}$  en fonction du type d'atomes et de leur arrangement les uns par rapport aux autres. Ceci est réalisé en étudiant la dynamique de vibration des réseaux cristallins.<sup>8</sup> Le temps de relaxation des phonons dépend de la nature des mécanismes de diffusion : diffusion par eux-mêmes, par les défauts ponctuels ou encore par les joints de grains. Nous ne considérons ici que la conductivité thermique de réseaux cristallins sans défaut (les défauts seront pris en compte dans le paragraphe 3.1.2). Le temps de relaxation est donc une fonction unique de la diffusion phonons-phonons. Parmi ces diffusions, seules celles dont le moment cinétique des phonons participant à la collision n'est pas conservé (le moment est conservé dans le système phonons + réseau cristallin) réduisent la conductivité thermique qui sans elles serait infinie (Umklapp process). Le processus Umklapp n'existe que parce que les vibrations du réseau cristallin sont anharmoniques. Le coefficient de dilatation thermique d'un matériau est un moyen rapide de juger du degré d'anharmonicité des vibrations d'un matériau : plus il sera élevé, plus la diffusion phonons-phonons sera importante.<sup>9</sup> Les matériaux ayant un fort coefficient de dilatation présentent une faible conductivité thermique et l'inverse est parfois vrai.

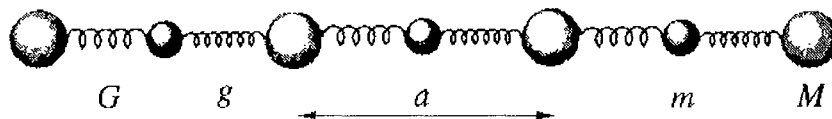


Figure I. 6 : Chaîne diatomique. G et g sont les constantes de force des ressorts, M et m sont les masses des atomes et a est la taille de la maille élémentaire de la chaîne d'atomes.

Afin d'étudier l'effet du type et de l'arrangement des atomes les uns par rapport aux autres sur la vitesse de groupe des phonons, nous considérons une chaîne d'atomes ayant une maille de longueur  $a$  constituée de deux atomes de masse  $M$  et  $m$  et espacés de  $a/2$  (Figure I. 6). Nous supposons que le mouvement des atomes est restreint à celui dans la direction de la chaîne (mouvement longitudinal). Nous supposerons de plus que les liaisons entre les atomes puissent être modélisées par des constantes de force  $G$  et  $g$ , telles que ces forces soient proportionnelles à la différence de déplacement de deux atomes consécutifs. Les vibrations seront supposées ici harmoniques. Dans ce modèle, la relation de dispersion des phonons,  $\omega(k)$ , est telle que :<sup>8</sup>

$$\omega^2(k) = \frac{(M+m)(G+g)}{2Mm} \pm \frac{((M+m)^2(G+g)^2 - 16MmGg \sin^2(ka/2))^{1/2}}{2Mm} \quad (\text{I. 39})$$

Notons que cette équation a deux solutions correspondant aux branches (ou modes) acoustiques et optiques (Figure I. 8). Le mode acoustique correspond à un mouvement de vibration des atomes en phase tandis que le mode optique correspond à un mouvement des atomes lourds et légers déphasés de  $\pi/2$  (Figure I. 7).

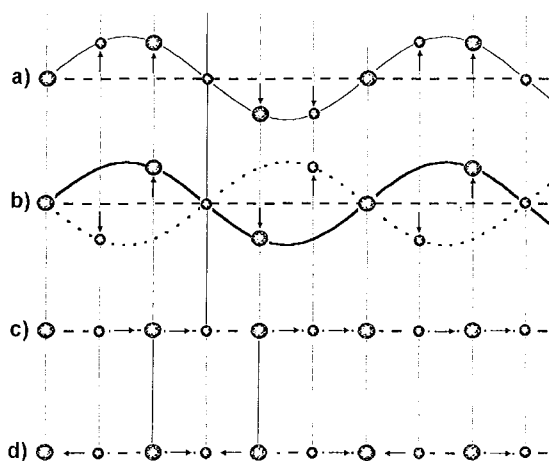


Figure I. 7 : Mouvement atomique transversal et longitudinal pour les modes de vibration a, c) acoustiques et b, d) optiques pour une chaîne diatomique. Dans le mode de vibration acoustique les atomes sont en phase alors que dans le mode optique les mouvements des atomes lourds et légers sont déphasés de  $\pi/2$ .

On montre que dans la limite des petits vecteurs d'onde ( $k \rightarrow 0$ ) la relation de dispersion se simplifie et devient :

$$\omega^2 = \frac{(M+m)(G+g)}{2Mm} \quad \text{pour la branche optique} \quad (\text{I. 40})$$

et

$$\omega^2 = \frac{Ggk^2 a^2}{(M+m)(G+g)} \text{ pour la branche acoustique.} \quad (\text{I. 41})$$

La vitesse de groupe des phonons étant calculée à partir de  $\partial\omega_k/\partial k$ , il est évident que les phonons optiques auront une vitesse de groupe plus faible que les phonons acoustiques (Figure I. 8). On peut facilement montrer que le mode optique doit son existence à la fluctuation de masse ou à la différence de constante de force entre les atomes, l'un n'excluant pas l'autre. Une fluctuation de masse ou des constantes de force différentes permettent donc de stopper la progression des phonons ayant une grande énergie puisque cette dernière est liée à la pulsation par  $\hbar\omega_k$ . Un alliage sera donc en général un bien meilleur matériau thermoélectrique qu'un corps pur. Un bon exemple sont les alliages silicium-germanium qui présentent de bonnes performances thermoélectriques à haute température : le silicium non dopé a une très forte conductivité thermique ( $140 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) à 300 K alors qu'un alliage  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  a une conductivité thermique réduite par un facteur supérieur à dix ( $\sim 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) à 300 K.

La vitesse de groupe des phonons de la branche acoustique sera plus faible si les masses des atomes sont grandes et si les constantes de force sont faibles. Les constantes de force dépendent du type de liaison entre les atomes : covalente, ionique ou de Van der Waals. La liaison la plus forte et la plus rigide est la liaison covalente. Un matériau ayant des liaisons purement covalentes a peu de chance d'être un bon matériau thermoélectrique : la meilleure illustration est le silicium (voir chapitre IV). Par contre, les matériaux à base de (Bi,Te,Se,Sb) et les matériaux à base de (Pb,Sn,Te) sont de bons matériaux thermoélectriques grâce à la masse atomique ( $>118$ ) des atomes les constituant et au caractère légèrement ionique de leurs liaisons. Cependant, si le caractère ionique est très prononcé, les porteurs de charge auront en général une faible mobilité de sorte qu'un juste compromis doit être trouvé. Les électrons externes d'un atome lourd sont en général peu liés au noyau. Les semiconducteurs constitués d'atomes lourds ont tendance à avoir une bande interdite de largeur faible. A haute température, si la bande d'énergie est étroite, on peut créer des paires électron-trou qui vont diminuer le pouvoir thermoélectrique puisque :

$$\alpha = \frac{\sigma_n \alpha_n + \sigma_p \alpha_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (\text{I. 42})$$



où  $\sigma_n$ ,  $\sigma_p$ ,  $\alpha_n$  ( $<0$ ) et  $\alpha_p$  ( $>0$ ) sont les contributions partielles des électrons et des trous à la conductivité électrique et au pouvoir thermoélectrique, respectivement.

Les semiconducteurs constitués entièrement d'atomes lourds peuvent être de bons matériaux thermoélectriques aux basses températures (BiSb,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) et jusqu'à des températures de 600 K pour le PbTe, mais à plus hautes températures, l'utilisation de matériaux constitués exclusivement d'atomes lourds est difficile.

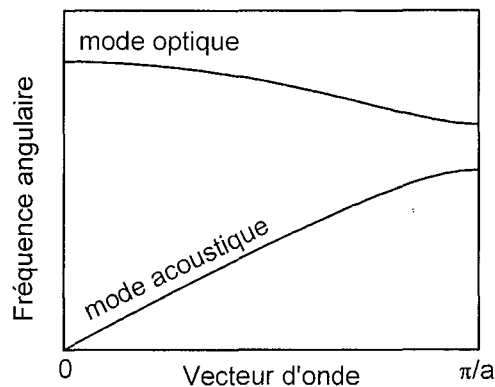


Figure I. 8 : Courbes de dispersion pour une chaîne d'atome diatomique.

#### 2.2.2.4 Matériaux thermoélectriques conventionnels

Les matériaux thermoélectriques n'ont de bonnes performances thermoélectriques que dans un intervalle de température restreint. Ainsi le mode (génération ou réfrigération)<sup>10</sup> et la température moyenne de fonctionnement impose le choix du matériau thermoélectrique (Figure I. 9). A très basses températures ( $<200$  K), les alliages à base de bismuth et d'antimoine sont les meilleurs matériaux thermoélectriques de type n.<sup>11,12,13</sup> On remarquera qu'en l'état actuel de la recherche, il n'existe pas de bon matériau de type p à très basse température. Pour les températures intermédiaires (200 à 400 K), là où il y a actuellement le plus d'applications commerciales notamment en mode réfrigération, les alliages à base de bismuth, d'antimoine, de tellure et de sélénium sont les plus adaptés et les plus utilisés.<sup>3</sup> Pour des températures supérieures (400-600K), les alliages à base de plomb, d'étain, de tellure et de sélénium<sup>14</sup> sont un bon choix bien que des précautions doivent être prises pour assurer leur stabilité chimique à hautes températures. Cependant ces matériaux sont actuellement concurrencés par les composés de structure skutterudite,<sup>15-16</sup> aux performances bien supérieures mais à la technologie en cours de développement. A très hautes températures, les matériaux les plus intéressants sont les alliages à base de silicium et germanium.<sup>17</sup> Ils sont d'utilisation courante pour des applications spatiales dans les générateurs thermoélectriques à

radioéléments (RTG : Radioisotope Thermoelectric Generator).<sup>18</sup> Notons finalement que puisque les matériaux thermoélectriques n'ont de bonnes performances que dans une plage de température restreinte, un générateur thermoélectrique efficace, c'est-à-dire fonctionnant avec une grande différence de température entre la source chaude et la source froide (I. 25), aura intérêt par exemple à avoir des branches segmentées fabriquées à partir de matériaux adaptés à chaque plage de température le long des thermoéléments.<sup>19</sup>

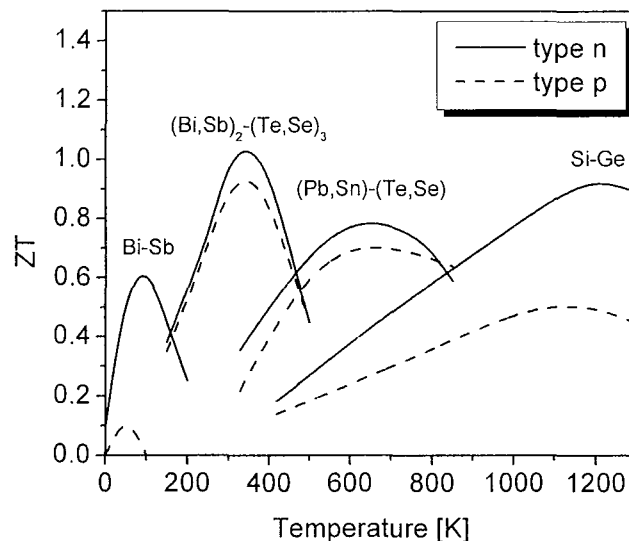


Figure I. 9 : Variation du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  des matériaux thermoélectriques conventionnels en fonction de la température.

### 3 Physique des couches minces

Jusqu'à présent, nous avons présenté les caractéristiques essentielles d'un bon matériau thermoélectrique : ce sont des semiconducteurs fortement dopés ayant leur niveau de Fermi à quelques  $k_B T$  à l'intérieur des bandes de conduction ou de valence, de fortes masses effectives de densité d'états mais de faibles masses effectives inertielles (lorsque la masse effective inertielle n'est pas égale à la masse effective de densité d'états) ; ce sont des alliages dont la largeur de bande dépend de la plage de température dans laquelle ils sont utilisés. Ils sont en général constitués d'atomes ayant des masses atomiques très différentes ; ils sont en général covalents avec un léger caractère ionique et dans certains cas ce sont des semiconducteurs à vallées multiples. Cependant, nous n'avons pas étudié l'effet de la microstructure sur les propriétés de transport.

Les techniques de dépôt de couches qui sont (ou seront) utilisées pour fabriquer des microgénérateurs permettent l'ingénierie de la microstructure des matériaux

thermoélectriques que ce soit par le contrôle de la taille des grains ou par la fabrication de composites (multicouches) ou de réseaux cristallins artificiels (superréseaux).

Nous proposons dans les paragraphes suivants de résumer l'influence de la taille de grains et de l'épaisseur des couches sur les propriétés de transport. Cette discussion sera utile lors de l'analyse des résultats expérimentaux du chapitre II et IV (effet de taille classique). Enfin, il nous a semblé indispensable d'ajouter les effets de taille quantiques, puisque des résultats expérimentaux récents<sup>20-21</sup> démontrent que ces effets peuvent améliorer le facteur ZT d'un facteur 2 à 3 par rapport aux meilleurs matériaux thermoélectriques fabriqués jusqu'à ce jour. De plus, ces structures entreront peut-être un jour dans la fabrication des microgénérateurs thermoélectriques de deuxième génération.

### 3.1 Effets de taille classiques

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'effet de la diffusion des porteurs de charge aux interfaces d'une couche mince monocristalline sur la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique. Nous étendrons ensuite le modèle à la diffusion des électrons aux joints de grains.

La diffusion des phonons par les joints de grains, par les défauts ponctuels (ou par effet d'alliage) et par les phonons eux-mêmes sera également abordée dans le formalisme du modèle cinétique du transport de la chaleur. En considérant que la diffusion phonons-phonons ou phonons-défauts ponctuels ne concerne que les phonons de faible longueur d'onde alors que les phonons de grande longueur d'onde ne sont, eux, diffusés que par les joints de grains, nous montrerons que certains matériaux pourraient avoir de meilleures propriétés thermoélectriques s'ils étaient préparés sous forme polycristalline.

#### 3.1.1 Diffusion des électrons

##### 3.1.1.1 Diffusion aux interfaces

Nous allons utiliser les résultats du modèle de Fuchs et Sondheimer (F-S) pour décrire la diffusion des porteurs de charge aux interfaces milieu extérieur/couche et couche/substrat et leur effet sur la conductivité électrique<sup>22,23,24</sup> et le pouvoir thermoélectrique.<sup>25</sup> Dans le modèle de F-S, présenté dans l'annexe C, nous avons négligé les effets de taille quantiques c'est-à-dire que l'épaisseur de la couche est supposée être plus grande que la longueur d'onde de De Broglie,  $\Lambda$  :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{m_3 k_B T}} \quad (\text{I. 43})$$

où  $h$  et  $k_B$  sont les constantes de Planck et de Boltzmann, respectivement, et  $m_3$  la masse effective des porteurs de charge dans la direction perpendiculaire au plan de la couche. La longueur d'onde de De Broglie est dans la plupart des matériaux inférieure à 10 nm à température ambiante.

La diffusion des porteurs de charge aux interfaces est prise en compte à travers le paramètre de spécularité  $p$  ( $0 \leq p \leq 1$ ). Ce paramètre représente la probabilité pour qu'un électron (ou trou) soit réfléchi aux interfaces de la couche de façon spéculaire, c'est-à-dire en conservant l'information sur la phase et la vitesse. Ce paramètre tend vers 0 si les interfaces de la couche sont rugueuses et tend vers 1 si la surface est parfaitement plane et rigide. Nous supposons que les deux faces de la couche sont équivalentes, c'est-à-dire qu'elles ont le même paramètre de spécularité. Les diffusions à l'intérieur de la couche sont prises en compte à travers le temps de relaxation moyen  $\langle \tau_{3D} \rangle$ , identique à celui du matériau massif. La conductivité électrique  $\sigma_{\text{film}}$  et le pouvoir thermoélectrique  $\alpha_{\text{film}}$  de la couche s'expriment en fonction des fonctions  $G_0$  et  $G_1$  (cf. Annexe C) qui dépendent de l'épaisseur  $d$  de la couche et du libre parcours moyen  $\langle l \rangle$  des électrons :

$$\sigma_{\text{film}} = G_0 \sigma_{3D} \quad (\text{I. 44})$$

où  $\sigma_{3D}$  est la conductivité électrique du matériau massif.

$$\alpha_{\text{film}} = \pm \frac{k_B}{e} \left( \zeta^* - \frac{\langle \tau_{3D} \rangle_1 G_1}{k_B T \langle \tau_{3D} \rangle_0 G_0} \right) \quad (\text{I. 45})$$

où  $\langle \tau_{3D} \rangle_0$  et  $\langle \tau_{3D} \rangle_1$  sont des fonctions ayant la même forme que  $\langle \tau_{3D} \rangle$  et qui ne dépendent pas de l'épaisseur de la couche.  $\zeta^*$  est l'énergie de Fermi réduite ( $\zeta/k_B T$ ).

Dans l'annexe C, on montre que  $G_0$  et  $G_1$  tendent vers 0 lorsque  $d/\langle l \rangle$  et  $p$  tendent vers 0. Par conséquent, on s'attend à ce que la conductivité électrique diminue lorsque l'épaisseur de la couche diminue. Par contre, comme c'est le rapport des fonctions  $G_0$  et  $G_1$  qui intervient dans le calcul du pouvoir thermoélectrique, on s'attend à ce que celui-ci varie peu avec l'épaisseur de la couche même si les interfaces sont rugueuses.

Notons cependant que la diffusion sélective de l'un des types de porteurs par rapport à l'autre dans un semiconducteur mixte (ayant les deux types de porteurs) change la valeur des conductivités électriques partielles des électrons ( $\sigma_n$ ) et des trous ( $\sigma_p$ ) et la valeur du coefficient Seebeck donnée par l'équation (I. 42).

### 3.1.1.2 Diffusion aux joints de grains

Le modèle précédent permet également d'appréhender l'influence des joints de grains sur la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique. Un film polycristallin peut être modélisé (Figure I. 10a) par un empilement de couches ayant des épaisseurs voisines de la taille des grains (Figure I. 10b). Nous soulignons la nature qualitative de ce modèle qui ne tient pas compte de la structure colonnaire qui est souvent rencontrée dans les couches minces. On peut alors montrer que les conclusions précédentes restent inchangées lorsque  $p < 1$  : la diffusion aux joints de grains des porteurs de charge influence faiblement le pouvoir thermoélectrique mais réduit la conductivité électrique.

Par contre, lorsque le paramètre de spécularité tend vers 1, la conductivité électrique tend vers la valeur du matériau massif sans joints de grains. Les électrons sont donc diffusés périodiquement, de la même façon qu'ils le seront en présence d'un potentiel périodique à une dimension. Leur phase étant changée d'une valeur fixe à chaque diffusion, la conductivité électrique ne sera pas affectée parce qu'il s'établit des ondes stationnaires entre chaque barrière de potentiel. De plus, si leur hauteur coïncide avec celle du niveau de Fermi, il serait possible de filtrer les électrons froids dont l'énergie est inférieure au niveau de Fermi et ainsi d'augmenter le pouvoir thermoélectrique. Des conclusions similaires ont été obtenues par Mayadas et Shatzkes en utilisant un modèle très différent.<sup>26,27</sup> Notons enfin que la présence de joints de grains pourrait en outre diminuer la conductivité thermique par désaccord d'impédance acoustique et par diffusion des phonons aux interfaces<sup>28</sup> ce qui contribuerait également à augmenter le facteur ZT. La nature de ces barrières sera discutée au §4.

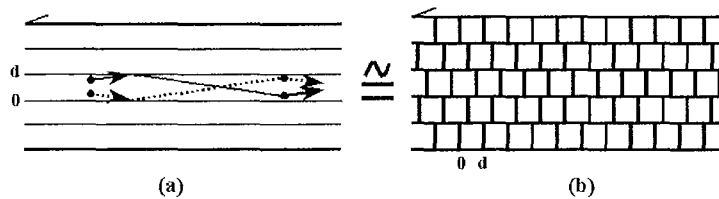


Figure I. 10 : Modélisation de l'effet de la diffusion des porteurs de charge aux joints de grains sur la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique. Un film polycristallin (b) sera représenté par un empilement de couches (a) ayant des épaisseurs voisines de la taille des grains.

### 3.1.2 Diffusion des phonons aux joints de grains dans les solutions solides

Après avoir étudié l'effet de la diffusion des porteurs de charge sur la conductivité électrique et thermique, nous examinons à présent son effet sur la conductivité thermique. Nous nous intéresserons à la conductivité thermique de solutions solides polycristallines et de matériaux amorphes ou ayant des grains de taille nanométrique (1-2 nm). Dans le premier cas, nous souhaitons savoir dans quelles conditions la diffusion des phonons aux joints de grains réduit la conductivité thermique de manière significative. Dans le second, nous voulons aborder le concept de minimum de conductivité thermique des solides<sup>29,30</sup> avec notre propre modèle et en tirer des enseignements à propos de la conductivité thermique des nanostructures (superréseaux). Dans les deux cas, nous partirons de l'équation cinétique.

#### 3.1.2.1 Modèle simplifié applicable aux solutions solides de Goldsmid, Lyon et Volkmann

Le modèle de Goldsmid, Lyon et Volkmann,<sup>239</sup> décrit en détail en annexe D, permet de calculer la conductivité thermique de réseau d'une solution solide polycristalline à haute température ( $T > \theta_D$ , où  $\theta_D$  est la température de Debye). Nous rappelons les principales hypothèses ainsi que le résultat final. Dans ce modèle, trois mécanismes de diffusion des phonons sont pris en compte :

1. diffusion phonons-phonons
2. diffusion phonons-défauts ponctuels
3. diffusion phonons-joints de grains

A partir de l'expression mathématique des temps de relaxation des trois mécanismes précédents, les auteurs ont calculé la conductivité thermique de réseau d'une solution solide présentant une taille de grains  $L$  dans l'approximation de Debye :

$$\lambda_L = \lambda_s - \frac{2}{3} \lambda_0 \sqrt{\frac{\langle l \rangle}{3L}} \quad (\text{I. 46})$$

où  $\lambda_s$  est la conductivité thermique de la solution solide monocristalline de taille infinie,  $\lambda_0$  la conductivité thermique d'une solution solide virtuelle de taille infinie dans lequel on néglige la diffusion phonons-défauts ponctuels et  $\langle l \rangle$ , est le libre parcours moyen des phonons dans ce matériau virtuel.

L'équation (I. 46) montre que la réduction relative de conductivité thermique  $(\lambda_s - \lambda_L)/\lambda_s$  est d'autant plus grande en proportion que  $\lambda_s$  est petit, c'est-à-dire que la diffusion par effet d'alliage ou par les défauts ponctuels est importante. Les joints de grains permettent de diffuser les phonons de grande longueur d'onde qui n'ont été diffusés ni par eux-même ni par les défauts ponctuels. L'amélioration en terme de facteur de mérite sera d'autant plus importante que le rapport entre le libre parcours moyen des porteurs de charge et des phonons est faible. Notons cependant que l'équation (I. 46) n'est valable que pour un rapport  $\langle l \rangle/L$  suffisamment grand pour que la conductivité thermique de réseau  $\lambda_L$  calculée à partir de cette équation ne soit pas négative.

### 3.1.2.2 Minimum de la conductivité thermique des solides

Dans ce paragraphe, nous introduisons la notion de minimum de conductivité des solides grâce à un modèle qui nous est propre et qui s'applique à des matériaux amorphes, à des nanostructures ou à des matériaux polycristallins ayant une taille de grains de l'ordre de 1-2 nanomètres.

Nous allons calculer le temps de relaxation minimum d'un solide amorphe en considérant la fréquence d'échange d'énergie entre atomes vibrant les uns à côté des autres. Nous allons ensuite étendre le résultat à des nanostructures ou à des matériaux nanocristallins en considérant que dans ce cas ce sont des groupes d'atomes (le grain dans un matériau nanocristallin, les couches individuelles dans un superréseau) qui vibrent et échangent de l'énergie avec les groupes d'atomes voisins. Nous montrerons que la température de Debye dans les nanostructures pourrait être plus faible que dans le matériau non-nanostructuré équivalent. Cette diminution de la température de Debye dans les matériaux nanostructurés pourrait être à l'origine de la plus faible dépendance en température de la conductivité thermique généralement mesurée par rapport à celle prédite en résolvant l'équation de

Boltzmann.<sup>226</sup> Des mesures de conductivité thermique sur des couches de nitrure d'aluminium semblent confirmer nos prédictions théoriques (voir chapitre II).

### Temps de relaxation minimum dans un solide amorphe

Nous allons considérer que durant une période de vibration, les atomes échangent deux fois de l'énergie avec leurs plus proches voisins lorsqu'ils sont le plus loin de leur position d'équilibre (Figure I. 11). La fréquence d'échange de l'énergie pour un atome est deux fois plus grande que sa fréquence de vibration  $\omega/2\pi$ . Par conséquent, le temps de relaxation minimum  $\tau$  du modèle cinétique est :

$$\tau = \frac{\pi}{\omega} \quad (\text{I. 47})$$

Il est raisonnable de penser que l'énergie est transmise lorsque les atomes sont les plus loin de leur position d'équilibre parce que l'anharmonicité, qui est à l'origine de la conductivité thermique finie des cristaux monocristallins, est la plus grande à ce moment. On peut aussi raisonnablement penser que ce temps de relaxation est le plus court qui puisse exister puisqu'il ne met en jeu que trois atomes.

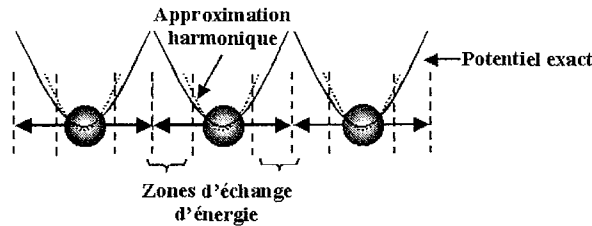


Figure I. 11 : Modélisation du temps de relaxation des solides amorphes : les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre. Ils échangent de l'énergie avec leurs plus proches voisins lorsqu'ils sont le plus loin de leur position d'équilibre c'est-à-dire deux fois au cours d'une période.

### Température de Debye des solides nanocristallins

Dans un échantillon de volume  $L^3$ , le plus petit vecteur d'onde autorisé,  $k_{\min}$ , est :

$$k_{\min} = \frac{2\pi}{L} \quad (\text{I. 48})$$

En effet, il ne peut exister de vibration ayant une longueur d'onde plus grande que  $L$ .

Dans l'approximation de Debye, c'est-à-dire si les modes d'égale énergie sont contenus à la surface d'une sphère de rayon  $k$  et si  $k_D$  est le plus grand vecteur d'onde



autorisé dans le solide, sachant qu'un mode occupe un volume  $(2\pi/L)^3$ , le nombre de vecteurs d'onde,  $N$ , dans ce solide est :

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi k_D^3}{(2\pi/L)^3} \quad (\text{I. 49})$$

et le nombre total de modes par unité de volume,  $n$ , est :

$$n = \frac{N}{L^3} = \frac{k_D^3}{6\pi^2} \quad (\text{I. 50})$$

Notons que  $n$  s'identifie également au nombre d'atome par unité de volume.

La température de Debye  $\theta_D$  est telle que :

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar vk_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} (6\pi^2 n)^{1/3} \quad (\text{I. 51})$$

où  $v$  est la vitesse du son.

Il ne peut exister de vibration ayant une longueur d'onde plus petite que la distance entre deux atomes. Le plus grand vecteur d'onde,  $k_D$ , est donc lié à la distance interatomique ou à la taille de la maille du réseau cristallin :

$$k_D \sim 1/a \quad (\text{I. 52})$$

Considérons maintenant une chaîne de cristaux de taille nanométrique au lieu d'une chaîne d'atomes afin de modéliser la conductivité thermique de couches polycristallines ayant des tailles de grains de l'ordre du nanomètre. Le plus grand vecteur d'onde ne sera plus lié à la distance interatomique ou à la taille de la maille  $a$ , mais à la taille des nanocristaux  $d$  :

$$k_D \sim 1/d \quad (\text{I. 53})$$

Par conséquent, compte tenu de notre modèle et de la relation (I. 51), la température de Debye d'un matériau polycristallin ayant une taille de grains supérieur à la distance interatomique devrait avoir une température de Debye plus petite que le matériau monocristallin équivalent.

### **Conductivité thermique de couches nanocristallines**

En partant de l'équation cinétique et en ne considérant qu'une seule branche des relations de dispersion des phonons, la conductivité thermique de réseau s'écrit (Annexe B) :

$$\lambda_L = \frac{1}{3} \int \tau(k) v^2(k) C_v(k) dk \quad (\text{I. 54})$$

où  $C_v$  est la capacité thermique par unité de volume à volume constant.

Le temps de relaxation (I. 47) dans l'approximation de Debye, s'écrit sous la forme :

$$\tau = \frac{\pi}{\omega} = \frac{\pi}{vk} \quad (\text{I. 55})$$

De plus :<sup>233</sup>

$$C_v(k) = \frac{\hbar^2 v^2}{2\pi^2 k_B T^2} \frac{k^4 e^{\hbar vk / k_B T}}{(e^{\hbar vk / k_B T} - 1)^2} \quad (\text{I. 56})$$

ainsi l'équation (I. 54) devient :

$$\lambda_L = \frac{1}{3} \int_0^{k_D} \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{v^3}{k_B T^2} \frac{k^3 e^{\hbar vk / k_B T}}{(e^{\hbar vk / k_B T} - 1)^2} dk \quad (\text{I. 57})$$

En faisant le changement de variable  $x = \hbar vk / k_B T$ , la conductivité thermique s'écrit :

$$\lambda_L = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} v \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{I. 58})$$

Le modèle précédent peut être amélioré en remarquant que l'énergie au lieu d'être transmise à coup sûr aux oscillateurs voisins est transmise avec une probabilité  $P$ . De plus, on peut tenir compte des branches acoustiques longitudinales et transversales. L'équation (I. 58), compte tenu des deux remarques précédentes devient :

$$\lambda_L = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} P \sum_i v_i \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{I. 59})$$

où la somme discrète porte sur les branches longitudinales et transversales.

En établissant la formule (I. 59) nous avons implicitement supposé que  $P$  ne dépend pas de la direction de propagation de la chaleur. En toute rigueur, la température de Debye telle que nous l'avons définie, n'est pas la même dans toutes les branches. Toutefois la température de Debye mesurée dans un solide est unique. C'est pourquoi nous avons fait le choix de prendre une température de Debye indépendante du mode de vibration. On peut remarquer que l'équation (I. 59) est très proche de l'équation (A. 77) de l'annexe B. Elle ne diffère essentiellement que par les exposants de  $x$  (3 au lieu de 4) et de  $T$  (2 au lieu de 3) et

par la probabilité  $P$ . Ces modifications néanmoins, affectent la dépendance en température de la conductivité thermique.

La formule (I. 59) a la même forme que celle de Cahill et al.<sup>30,31,57</sup> en posant  $P = 1$ . Cependant, ils considèrent des températures de Debye telles que définies par (I. 51), différentes pour la branche longitudinale ( $\theta_l$ ) et les branches latérales ( $\theta_t$ ). De plus, pour nous,  $n$  est le nombre de nanocristaux par unité de volume alors que pour Cahill et al.,  $n$  est égal au nombre d'atomes par unité de volume.

## 3.2 Effets de taille quantiques

### 3.2.1 Influence de la densité d'états bidimensionnelle au niveau de Fermi sur les propriétés de transport

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des couches ayant une épaisseur  $d$  supérieure ou égale à la longueur d'onde De Broglie des électrons,  $\Lambda$ , c'est-à-dire supérieure à quelques nanomètres. Nous allons maintenant nous intéresser au cas où l'épaisseur de la couche est inférieure ou égale à  $\Lambda$ , i.e. à des structures correspondant à l'empilement de quelques plans atomiques seulement. A ces échelles, les électrons sont confinés dans la couche tout comme les électrons d'un atome sont confinés dans le potentiel créé par son noyau. La couche elle-même devient un puits de potentiel pour les électrons et il existe des niveaux d'énergie discrets tout comme il existe des niveaux d'énergie discrets dans les atomes.

Les niveaux d'énergie  $\varepsilon_n$  dans le puits sont :<sup>32</sup>

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_3 d^2} n^2 \quad (\text{I. 60})$$

où  $\hbar$ ,  $m_3$  et  $n$  sont la constante de Planck, la masse effective de l'électron dans la direction perpendiculaire au plan de la couche et  $n$  un nombre entier.

Ces niveaux d'énergie discrets modifient le diagramme de bande d'énergie des porteurs de charge et également la densité d'états. Ainsi, on peut s'attendre à ce que les propriétés de transport dans ce type de structure soient modifiées.

Pour calculer les propriétés de transport en fonction des propriétés fondamentales des porteurs de charge (i.e. entre autre du niveau de Fermi) et de la forme des bandes d'énergie

pour un gaz d'électrons à deux dimensions, nous devons résoudre l'équation de Boltzmann<sup>3</sup> (voir Annexe A). Afin de pouvoir comparer les résultats avec les résultats obtenus pour un matériau massif au paragraphe 2.2.2.1, nous allons calculer les propriétés de transport en supposant que ces couches sont empilées mais qu'il n'y a aucun contact électrique entre elles.<sup>33</sup> On peut montrer qu'en présence d'un seul type de porteur, la conductivité électrique  $\sigma_{3D_{2D}}$  et le pouvoir thermoélectrique  $\alpha_{3D_{2D}}$  de telles structures s'écrivent sous la forme :

$$\sigma_{3D_{2D}} = \frac{e^2}{m^*} \int_0^{\infty} g_{3D_{2D}} \tau \varepsilon \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (\text{I. 61})$$

$$\alpha_{3D_{2D}} = \mp \frac{1}{eT} \left[ \frac{\int_0^{\infty} g_{3D_{2D}} \tau \varepsilon (-\partial f_0 / \partial \varepsilon) (\varepsilon - \zeta) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} g_{3D_{2D}} \tau \varepsilon (-\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon} \right] \quad (\text{I. 62})$$

où  $m^*$ ,  $\tau$  et  $f_0$  sont respectivement, la masse effective, le temps de relaxation et la fonction de distribution de Fermi-Dirac et  $g_{3D_{2D}}$  la densité d'états qui dans l'approximation d'une bande parabolique est :<sup>34</sup>

$$g_{3D_{2D}} = \frac{1}{d} \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \sum_n \Theta(\varepsilon - \varepsilon_n) \quad (\text{I. 63})$$

où  $\Theta(x)$  est la fonction marche (cf. Figure I. 12) qui est égale à 1 si  $x > 0$  et égale à 0 si  $x < 0$ . La densité d'états est nulle pour  $\varepsilon < \varepsilon_1$ . Pour des énergies comprises entre  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ , elle est égale à  $(1/d)g_{2D}$  où :

$$g_{2D} = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \quad (\text{I. 64})$$

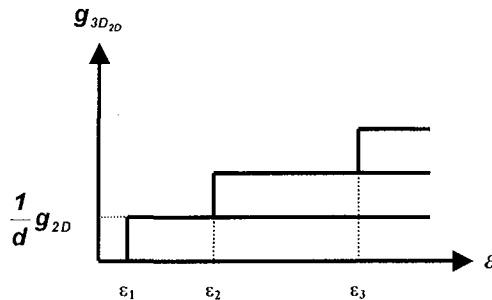


Figure I. 12 : Densité d'états  $g_{3D_{2D}}$  de  $(1/d)$  couches empilées les unes sur les autres et séparées par des barrières de potentiel infinies.

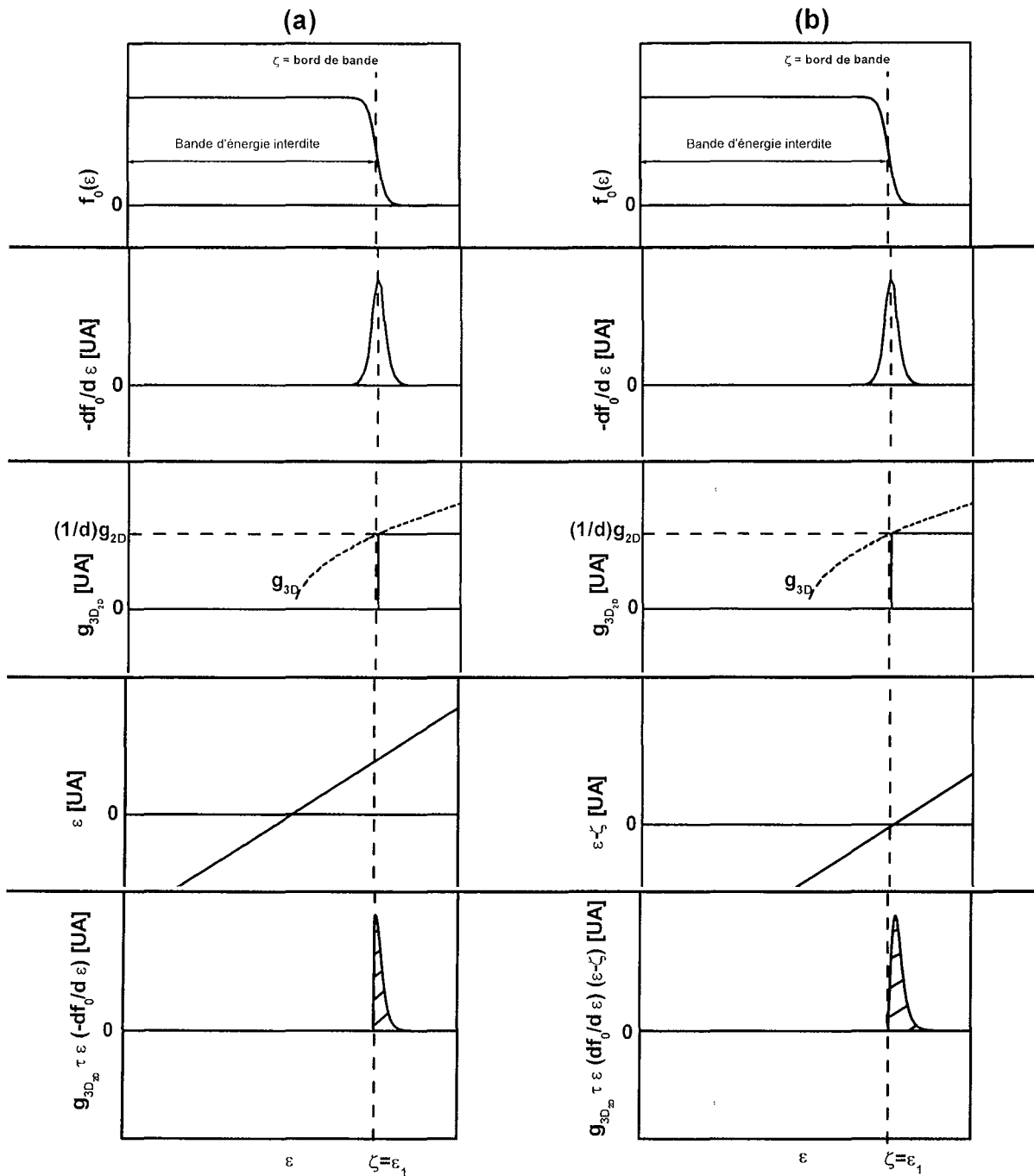


Figure I. 13 : Composantes entrant dans le calcul de la conductivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) d'une structure à puits quantiques multiples (de  $1/d$  puits). L'aire sous la courbe de gauche est proportionnelle à la conductivité électrique tandis que l'aire sous la courbe de droite est proportionnelle au produit de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique (en valeur absolue).

Nous allons considérer que le niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  joue le rôle du bas de la bande de conduction dans les structures à puits quantiques. Afin de voir comment se comporte  $\sigma_{3D_{2D}}$  et  $\alpha_{3D_{2D}}$  lorsque l'on fait varier le niveau de Fermi, nous allons reprendre la démarche faite au paragraphe 2.2.2.1 dans le cas d'un matériau massif. Nous avons tracé sur la figure I. 13 les fonctions  $g_{3D_{2D}} \tau \varepsilon (-\partial f_0 / \partial \varepsilon)$  et  $g_{3D_{2D}} \tau \varepsilon (-\partial f_0 / \partial \varepsilon) (\varepsilon - \zeta)$  en fonction de l'énergie  $\varepsilon$ . Les aires sous ces courbes sont proportionnelles à  $\sigma_{3D_{2D}}$  et  $|\alpha_{3D_{2D}}| \sigma_{3D_{2D}}$ , respectivement. Nous avons également tracé la densité d'états des porteurs de charge non-confinés  $g_{3D}$ .

Nous remarquons que quelle que soit l'énergie  $\varepsilon$  des porteurs de charge, la densité d'états  $g_{3D_{2D}}$  de la multicouche est inférieure à la densité  $g_{3D}$  du matériau massif. Cependant, comme pour les matériaux massifs, où en augmentant la masse effective nous pouvons à la fois diminuer la contribution négative au pouvoir thermoélectrique des porteurs de charge froids et augmenter la densité d'états au niveau de Fermi, nous voyons Figure I. 13b que lorsque le niveau de Fermi est exactement à la limite de la bande interdite ( $\varepsilon_1$ ) dans une structure à puits quantiques, la contribution des électrons froids est nulle puisque la densité d'états est nulle. De plus, la densité d'états en  $\varepsilon_1$  dans la structure à puits quantiques multiples est supérieure à celle d'un matériau massif dont le niveau de Fermi serait à quelque  $k_B T$  au dessus du bas de la bande de conduction dans le matériau massif. Bien que les porteurs de charge froids ne contribueront pas à la conduction électrique dans les structures à puits quantiques multiples, la plus grande densité d'états au niveau de Fermi le plus favorable devrait permettre à ces structures d'avoir une grande conductivité électrique.

### 3.2.2 Effet quantique : bénéfiques et limitations

L'analogie entre l'amélioration des performances thermoélectriques d'un matériau monocristallin homogène par l'augmentation des masses effectives des porteurs de charge et l'amélioration due aux changements de forme de la densité d'états par confinement des porteurs de charge dans les puits quantiques est manifeste. Cette analogie est d'autant plus évidente que le changement de forme de la densité d'états peut s'interpréter par la difficulté des porteurs de charge à se déplacer dans la direction perpendiculaire au plan des puits quantiques, donc par une plus grande masse effective dans cette direction. On s'attend donc à ce que les structures à puits quantiques multiples aient un fort pouvoir thermoélectrique. De plus, et puisque la densité d'états au niveau de Fermi optimal est plus grande dans les

structures à puits quantiques multiples que dans le matériau massif, on devrait avoir une forte conductivité électrique.

Cependant, la mobilité des porteurs de charge peut aussi être affectée par la diffusion aux interfaces si les interfaces sont rugueuses. Il est clair que les interfaces dans ces structures doivent être planes à l'échelle atomique puisque l'épaisseur des puits quantiques fait elle-même quelques plans atomiques. La densité de défauts en volume et en surface doit être très faible pour que l'onde associée aux porteurs de charge reste cohérente et qu'elle puisse interférer de telle façon que l'énergie des porteurs de charge soit quantifiée. Pour augmenter la conductivité électrique, il sera toujours possible d'augmenter la concentration de porteurs dans le puits en dopant les barrières afin de séparer les atomes dopants qui sont aussi des centres de diffusion pour les porteurs de charge. Cette méthode de dopage a montré son efficacité dans les structures à puits quantiques multiples à base de GaAs.<sup>35</sup>

Enfin, le modèle développé jusqu'ici ne prend pas en compte la propagation de la chaleur dans les barrières des puits quantiques et qui ne participent pas à la conversion thermoélectrique. Cependant la théorie<sup>36</sup> et l'expérience<sup>37-38</sup> ont démontré que la conductivité thermique est grandement réduite dans les nanostructures, laissant présager un bel avenir pour ces structures pour leurs applications thermoélectriques.

#### **4 Phénomènes de contact dans les semiconducteurs**

Un générateur thermoélectrique a de nombreuses jonctions métal-semiconducteur ou semiconducteur-semiconducteur que ce soit par construction ou dans les éléments actifs. Lorsque nous diminuons la taille du générateur pour en faire un microgénérateur thermoélectrique, nous réduisons aussi les surfaces de contact entre les matériaux d'interconnexion (des métaux) et les matériaux actifs (des semiconducteurs). Les résistances de contact étant inversement proportionnelles à la surface de contact, il sera très important de maintenir ces résistances de contact à un niveau très faible, et pour cela il est bien évident qu'il nous faut comprendre la physique des jonctions métal-semiconducteur. De plus, nous allons étudier dans le chapitre IV les propriétés de transport de composites semiconducteur-semiconducteur, il nous faut donc également comprendre la physique des jonctions semiconducteur-semiconducteur.

## 4.1 Jonction métal-semiconducteur

### 4.1.1 Description

Sous certaines conditions que nous allons examiner, lorsque l'on met en contact un métal et un semiconducteur, il se crée des barrières de potentiel qui peuvent être à l'origine de grandes résistances de contact.<sup>39</sup> L'origine et la hauteur de cette barrière peuvent être déterminées sur un diagramme de bandes d'énergie (Figure I. 14). Pour construire ce diagramme, nous considérons les diagrammes de bandes d'énergie d'un métal et d'un semiconducteur avant la mise en contact (Figure I. 14a). L'énergie correspondant au vide est égale pour les deux matériaux, et les deux diagrammes sont alignés sur ce niveau d'énergie. Lorsque le métal et le semiconducteur sont en contact, les niveaux de Fermi  $\zeta$  du métal et du semiconducteur sont égaux (Figure I. 14b). La hauteur de la barrière  $\phi_B$  qui apparaît au niveau de la jonction est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du métal et le bas de la bande de conduction ou de valence suivant que le semiconducteur est du type n ou p. Pour un semiconducteur de type n on a :

$$\phi_B = \phi_M - \chi \quad (\text{I. 65})$$

où  $\phi_M$  est le travail de sortie de l'électron du métal et  $\chi$  l'affinité de l'électron pour le semiconducteur. Pour un semiconducteur de type p on aura :

$$\phi_B = E_g + \chi - \phi_M \quad (\text{I. 66})$$

où  $E_g$  est la largeur en énergie de la bande interdite.

Une barrière de potentiel va donc se former par contact d'un métal et d'un semiconducteur si le niveau de Fermi du métal se trouve entre les limites de la bande de conduction et de la bande de valence du semiconducteur. Puisque le travail de sortie de l'électron d'un métal est autour de 5 eV et que l'affinité électronique d'un semiconducteur est autour de 4 eV, on voit que pour un semiconducteur de type p ayant une bande interdite supérieure à 1 eV, il sera difficile d'obtenir des contacts ohmiques, c'est-à-dire d'obtenir une faible résistance de contact.

On définit aussi le potentiel induit  $\phi_i$  qui est donné par la différence d'énergie du niveau de Fermi du métal et du semiconducteur avant la mise en contact (Figure I. 14a). Le potentiel induit est donc :

$$\phi_i = \phi_M - \chi - (E_C - \zeta) \text{ pour un semiconducteur de type n} \quad (\text{I. 67})$$



$$\phi_i = \chi - \phi_M + (E_C - \zeta) \text{ pour un semiconducteur de type p} \quad (\text{I. 68})$$

Le potentiel induit représente l'énergie que devra franchir un électron (ou un trou) dans la bande de conduction du semiconducteur pour aller dans le métal.

La différence de potentiel entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction pour un semiconducteur non-dégénéré est :<sup>39</sup>

$$E_C - \zeta = k_B T \ln \frac{N_c}{N_d} \text{ pour un semiconducteur de type n} \quad (\text{I. 69})$$

et

$$E_V - \zeta = k_B T \ln \frac{N_v}{N_a} \text{ pour un semiconducteur de type p} \quad (\text{I. 70})$$

où  $N_c$  et  $N_v$  sont respectivement les densités effectives d'états de la bande de conduction et de valence et  $N_d$  et  $N_a$  sont les concentrations en impuretés donneuses ou acceptrices d'électron.

Les expressions algébriques de  $N_c$  et  $N_v$  sont (Annexe A) :

$$N_c = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} k_B T \right)^{3/2} \text{ et } N_v = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_p^*}{\hbar^2} k_B T \right)^{3/2} \quad (\text{I. 71})$$

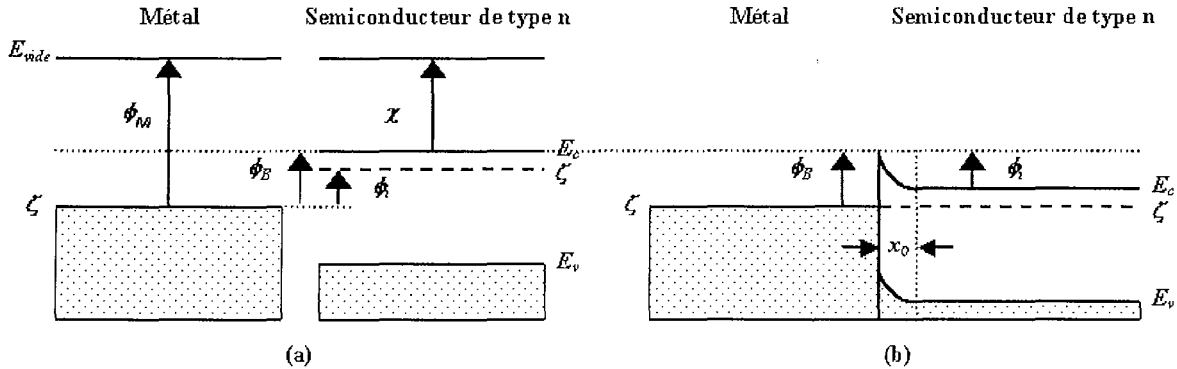


Figure I. 14 : Diagramme de bandes d'énergie d'un métal et d'un semiconducteur de type n avant (a) et après (b) la mise en contact. Les grandeurs apparaissant sur ces schémas sont expliquées dans le texte.

#### 4.1.2 Résistances de contact

Au niveau de la barrière, on a une zone où la concentration en porteurs de charge est faible (cf Figure I. 14). En considérant qu'il n'y a plus de porteurs de charge mobile dans cette zone, on montre que la largeur de la barrière,  $x_0$ , est :

$$x_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon_s\phi_i}{N_x}} \text{ avec } x=d \text{ ou } a \quad (\text{I. 72})$$

où  $\epsilon_s$  est la permittivité électrique du semiconducteur.

On constate qu'en augmentant la concentration de porteurs dans le semiconducteur par dopage, on peut rendre la barrière très étroite. Le courant peut alors traverser la barrière par effet tunnel.

## 4.2 Jonction semiconducteur-semiconducteur

### 4.2.1 Description

L'origine et la hauteur de la barrière créée lorsque l'on met en contact deux semiconducteurs de nature différente peuvent être déterminées sur un diagramme de bandes d'énergie de manière similaire au contact d'un métal et d'un semiconducteur (Figure I. 15).

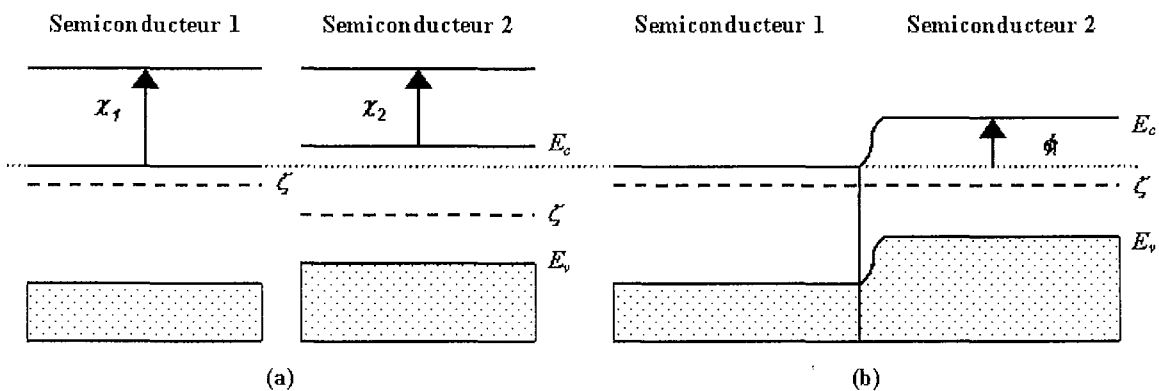


Figure I. 15 : Diagramme de bandes d'énergie de deux semiconducteurs de nature différente avant (a) et après (b) la mise en contact.

La hauteur de la barrière au niveau de la jonction est égale au potentiel induit  $\phi_i$  qui est la somme de la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et de la différence de potentiel entre les niveaux de Fermi. Le potentiel induit pour des semiconducteurs non dégénérés est égal à :

$$\phi_i = k_B T \ln \frac{N_d N_a}{n_i^2} + \chi_2 - \chi_1 \quad (\text{I. 73})$$

avec

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-E_g/k_B T} \quad (\text{I. 74})$$

#### 4.2.2 Filtrage des porteurs de charge froids

Les multicouches constituées de semiconducteurs pourraient avoir des propriétés thermoélectriques améliorées dans la direction perpendiculaire au plan des couches. Dans la partie précédente, nous avons vu que le contact entre deux semiconducteurs crée une barrière de potentiel. Par un choix approprié des matériaux, on pourrait imaginer que la barrière joue un rôle de filtre vis-à-vis des porteurs de charge froids et ainsi améliorer le pouvoir thermoélectrique.<sup>40-41</sup> Cependant, si les matériaux ne sont pas adaptés, l'augmentation de résistivité électrique due aux barrières de potentiel sera bien plus importante que le gain attendu sur le pouvoir thermoélectrique et le résultat sera une diminution du facteur de mérite.

## 5 Conclusions

Les meilleurs matériaux thermoélectriques connus jusqu'à ce jour sont les semiconducteurs. Ces matériaux possèdent le meilleur compromis entre la conductivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique. La largeur de la bande interdite fixe la gamme de température d'utilisation. Plus la température d'utilisation sera grande, plus la largeur de la bande interdite devra être importante. Parmi les semiconducteurs, on doit s'orienter vers des matériaux possédant une grande masse effective de densité d'états mais une faible masse effective inertielle dans la direction de propagation des porteurs de charge lorsque c'est possible afin d'avoir un matériau avec un grand pouvoir thermoélectrique et une bonne mobilité. On doit choisir de préférence des matériaux constitués d'atomes ayant des masses atomiques très différentes afin de diminuer la conductivité thermique. Les alliages constitués d'atomes lourds faiblement liés ayant des masses très différentes auront intrinsèquement une faible conductivité thermique et seront potentiellement de bons matériaux thermoélectriques sauf aux très hautes températures. Cependant on s'attend à ce que ceux-ci aient des coefficients de dilatation bien plus élevés que les matériaux ayant des liaisons purement covalentes, ce qui pourrait poser des problèmes de compatibilité si l'on veut utiliser les techniques de microfabrication sur des substrats en silicium pour fabriquer des microgénérateurs thermoélectriques.

On s'attend à ce que les effets de taille classiques, c'est-à-dire la diffusion des porteurs de charges aux interfaces d'une couche et aux joints de grains, affectent peu le pouvoir thermoélectrique mais réduisent la conductivité électrique et thermique. Cependant les effets de tailles classiques permettraient d'augmenter les performances thermoélectriques des matériaux ayant un faible libre parcours moyen des porteurs de charge et un grand libre parcours moyen des phonons. La conductivité thermique sera réduite par la diffusion aux joints de grains d'autant plus que le matériau est un alliage ou un matériau possédant une grande densité de défauts ponctuels. Les structures à puits quantiques ou les structures formant des barrières de potentiel permettent d'améliorer le pouvoir thermoélectrique. Cependant dans le premier cas, les interfaces doivent être planes à l'échelle atomique et dans le second cas, les barrières doivent être périodiques pour maintenir une bonne conductivité électrique et leur hauteur doit être choisie avec soin.

La diminution de la taille des dispositifs thermoélectriques augmente les problèmes de résistance électrique de contact à cause de la diminution des surfaces de contact. Les résistances de contact affecteront principalement les dispositifs thermoélectriques utilisant des semiconducteurs ayant une grande largeur de bande interdite et faiblement dopés.

# CHAPITRE II

## MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES COUCHES MINCES

« *When you can measure what you are speaking about and express it in numbers, you know something about it, but when you cannot measure it, when you cannot express it in numbers, your knowledge is of meager and unsatisfactory kind.* »

*Lord Kelvin*

1	INTRODUCTION .....	47
2	LA METHODE $3\omega$ .....	50
	2.1 <i>Introduction</i> .....	50
	2.2 <i>Etat de l'art</i> .....	52
	2.3 <i>Dispositif expérimental</i> .....	57
	2.4 <i>Simulation numérique</i> .....	61
	2.5 <i>Investigation du potentiel de la méthode <math>3\omega</math></i> .....	64
	2.6 <i>Conclusions sur la méthode <math>3\omega</math></i> .....	84
3	LA METHODE DE VÖLKLEIN-KESSLER .....	85
	3.1 <i>Introduction</i> .....	85
	3.2 <i>Etat de l'art</i> .....	86
	3.3 <i>Dispositif expérimental</i> .....	88
	3.4 <i>Simulation numérique</i> .....	91
	3.5 <i>Investigation du potentiel de la méthode</i> .....	93
	3.6 <i>Exemples d'application</i> .....	97
	3.7 <i>Conclusions sur la méthode Völklein-Kessler</i> .....	105
4	CONCLUSIONS.....	106



## CHAPITRE II : MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES COUCHES MINCES

### 1 Introduction

Les couches minces et les superréseaux sont au cœur de nombreux systèmes électroniques, optoélectroniques, électro-mécaniques et constitueront le support et l'élément actif des microgénérateurs thermoélectriques planaires. Pour cette utilisation, la connaissance des propriétés de transport des matériaux thermoélectriques (conductivité électrique, conductivité thermique et pouvoir thermoélectrique) est de la première importance. La conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique peuvent être mesurés par des méthodes relativement simples à mettre en œuvre. Cependant, la mesure de la conductivité thermique sur ces structures est extrêmement difficile. En effet, alors que la gamme de résistivité électrique des matériaux s'étend sur 26 ordres de grandeur, celle de leur conductivité thermique ne s'étend que sur 8 ordres de grandeur. Par conséquent, il sera plus facile de faire passer un courant électrique entièrement dans un échantillon qu'un flux de chaleur, notamment si l'échantillon présente une faible conductivité thermique, ce qui est en général le cas des bons matériaux thermoélectriques. Cette différence pose des problèmes inextricables à l'expérimentateur comme on peut le constater si on utilise la méthode statique de mesure de la conductivité thermique. Dans cette technique, une extrémité de l'échantillon est en bon contact thermique avec un puits thermique, c'est-à-dire un réservoir thermique dont la température reste constante. A l'autre extrémité, on fournit une puissance thermique,  $P$ , par l'intermédiaire d'un four (Figure II. 1a) afin de créer une différence de température,  $\Delta T$ , sur l'échantillon. Des thermocouples permettent de mesurer cette chute de température. La conductivité thermique de l'échantillon,  $\lambda$ , est alors calculée à partir de :

$$\lambda = \frac{P}{\Delta T} \frac{L}{A} \quad (\text{II. 1})$$

où  $L$  et  $A$  sont respectivement la distance entre les thermocouples et la section de l'échantillon. La grandeur  $P/\Delta T$  est la conductance thermique de l'échantillon.

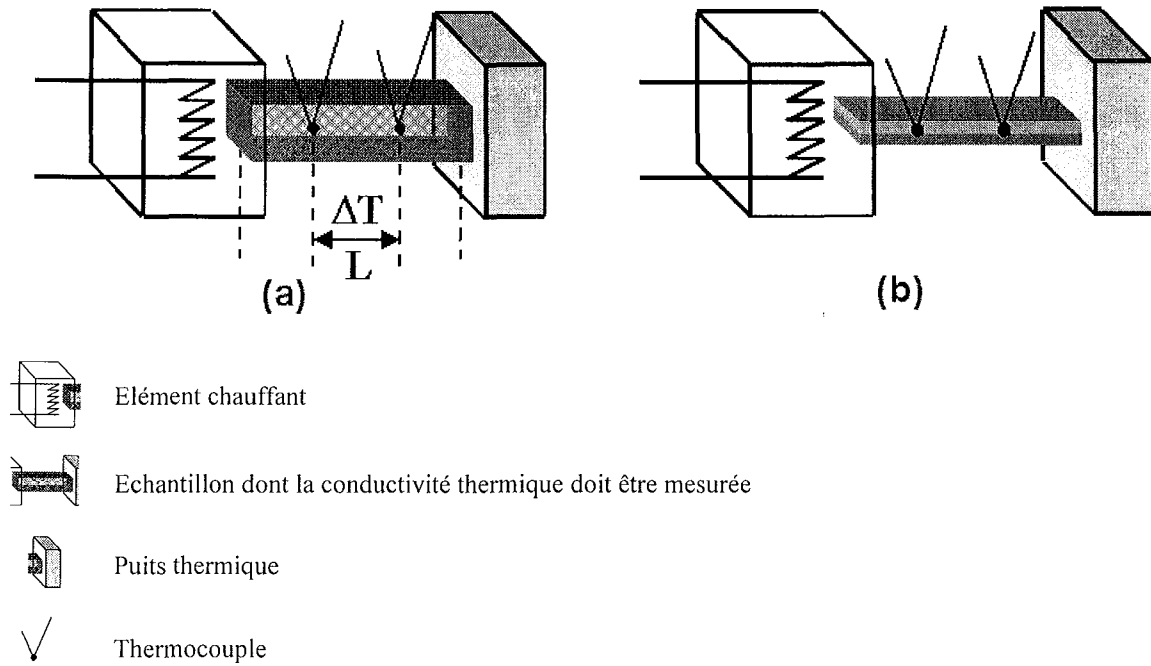


Figure II. 1 : Méthode statique de mesure de la conductivité thermique a) appliquée à la mesure d'un matériau massif b) à la mesure d'une couche sur un substrat.

Cette méthode simple dans son principe est particulièrement mal adaptée à la mesure de la conductivité thermique de couches minces (Figure II. 1b). Les couches sont déposées sur un substrat en général bien plus épais que l'épaisseur de celles-ci. Si nous utilisons le dispositif expérimental de la Figure II. 1b et que nous supposons connaître la conductivité thermique du substrat avec précision (1% au mieux), l'influence de la couche sur la conductance globale du système couche plus substrat sera très inférieure à la précision de la mesure. Pour que la mesure soit précise il faut que la conductance de la couche soit au moins aussi grande que la conductance du substrat, ce qui se traduit par :

$$\lambda_F d_F \geq \lambda_S d_S \quad (\text{II. 2})$$

où  $\lambda_F$ ,  $\lambda_S$ ,  $d_F$  et  $d_S$  sont respectivement les conductivités thermiques et les épaisseurs de la couche et du substrat.

Il est bien évident qu'il est plus facile de mesurer la conductivité thermique d'une couche sur un substrat de faible conductivité thermique. Les matériaux amorphes ayant de faibles conductivités thermiques, l'utilisation de ces matériaux en tant que substrat est préconisée. Les bons matériaux thermoélectriques ayant une conductivité thermique de l'ordre de  $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  tout comme bon nombre de matériaux amorphes, l'épaisseur du



substrat ne doit pas avoir une épaisseur supérieure à celle de la couche mesurée d'après l'équation (II. 2). En général, il est difficile de fabriquer des couches épaisses par les techniques de dépôt traditionnelles (pulvérisation, évaporation,...). L'épaisseur des couches que nous devons mesurer sera donc inférieure à la dizaine de microns et le plus souvent inférieure au micron.

Si le substrat est très fin, le rapport surface sur volume de l'échantillon est grand et l'on conçoit aisément que les pertes par radiation et convection le soient aussi. Ces pertes peuvent alors devenir comparables sinon supérieures au flux de chaleur passant par conduction dans l'échantillon. De plus, le gradient de température ne pourra plus être mesuré par des thermocouples puisque la conductance thermique de ces sondes métalliques est très grande.

On doit noter également que la conductivité thermique des couches polycristallines peut être anisotrope puisqu'elles ont souvent une structure colonnaire. Les multicouches et certains matériaux thermoélectriques (alliages à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  par exemple) sont intrinsèquement anisotropes. Il est donc intéressant de mesurer la conductivité thermique non seulement dans le plan de la couche mais également dans la direction perpendiculaire. Dans le cadre de l'ingénierie des microgénérateurs thermoélectriques de type planaire, nous sommes spécialement intéressés par la mesure de la conductivité thermique dans le plan des couches.

De très nombreuses techniques ont été développées spécifiquement pour mesurer la conductivité thermique de couches minces ou d'échantillons très fins. Certaines d'entre elles utilisent une source de chaleur qui ne varie pas avec le temps (méthodes statiques)<sup>42,43,44</sup> tandis que d'autres utilisent une source de chaleur périodique<sup>45,46,47,48</sup> ou sous forme d'impulsion<sup>49</sup> (méthodes dynamiques). La source de chaleur peut être électrique<sup>50</sup> ou optique.<sup>51</sup> La température peut être mesurée par contact (résistors,<sup>50,48</sup> thermocouples,<sup>43,45</sup> capteurs microfabriqués<sup>44,46,47,52</sup>) ou sans contact (détection infrarouge, acoustique<sup>53</sup>, par variation de la réflectance<sup>54,55</sup> de la couche mesurée avec la température).

Les méthodes statiques sont plus sensibles aux pertes par radiation que les méthodes dynamiques. Cependant ces dernières permettent de mesurer le plus souvent la diffusivité et non la conductivité thermique. L'utilisation de thermocouples nous semble particulièrement inadaptée pour mesurer la température sur des couches minces de même que les méthodes optiques puisqu'elles sont très sensibles à l'état de surface de l'échantillon. L'utilisation

d'une source lumineuse (laser, lampe avec chopper) est contestable malgré la facilité de mise en œuvre évidente, car la puissance de ces sources ne peut être connue avec précision.

Parmi toutes les méthodes de mesure de la conductivité thermique existantes, nous avons choisi d'étudier et d'améliorer la méthode  $3\omega$  développée par Cahill et ses collaborateurs<sup>56,57,59-61</sup> et la méthode développée par Völklein et Kessler,<sup>104,105</sup> que nous appellerons simplement méthode Völklein. La méthode  $3\omega$  est une méthode dynamique tandis que la méthode Völklein est une méthode statique. Toutes les deux utilisent une bande métallique microfabriquée qui sert à la fois d'élément chauffant par effet Joule et de capteur de température à travers sa variation de résistance avec la température.

La méthode  $3\omega$  a été conçue au départ pour mesurer la conductivité thermique de matériaux massifs amorphes (verres) ayant une très faible conductivité thermique.<sup>56, 57</sup> Elle a été ensuite largement utilisée pour mesurer la conductivité thermique de couches et de superréseaux<sup>58,59,60,61,62,63,64,65,66</sup> de quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur ayant de faibles conductivités thermiques dans la direction perpendiculaire au plan de la couche et déposés sur des substrats ayant une forte conductivité thermique. Une variante de cette technique a aussi été développée pour mesurer la conductivité thermique dans le plan des couches.<sup>62,63,79,91</sup> Cette technique est très attractive parce qu'il n'est pas nécessaire d'enlever physiquement le substrat pour faire la mesure. Cette méthode est très peu sensible aux pertes par radiation car elle utilise une source de chaleur de puissance périodique qui permet de confiner l'onde thermique à l'intérieur de l'échantillon.

La méthode Völklein<sup>104-106</sup> est une méthode statique permettant de mesurer la conductivité thermique dans le plan de couches déposées sur des membranes<sup>108</sup> ou libérées de leur substrat.<sup>67</sup> Elle ne s'affranchit pas des pertes par convection et radiation mais permet de les mesurer. Cette méthode est donc particulièrement adaptée à l'étude des phénomènes de transport de chaleur dans les microgénérateurs thermoélectriques planaires.

## **2 La méthode $3\omega$**

### **2.1 Introduction**

La méthode  $3\omega$  est une méthode de mesure dynamique qui utilise comme élément chauffant et comme capteur de température une fine bande métallique déposée et structurée par photolithographie sur la surface de l'échantillon dont on veut mesurer la conductivité

thermique. On fait passer un courant alternatif de pulsation  $\omega$  dans la bande métallique et l'on mesure un signal de pulsation triple ( $3\omega$ ), d'où le nom de la méthode, qui va permettre d'extraire l'amplitude d'oscillation de température moyenne de la bande chauffante et son déphasage par rapport au courant qui lui a donné naissance. L'amplitude et la phase de l'oscillation de température dépendent de la pulsation  $\omega$ , de la conductivité thermique, de la densité et de la capacité thermique des matériaux sous la bande métallique. La mesure est réalisée dans le domaine fréquentiel. L'utilisation d'un courant alternatif permet d'analyser un petit volume de l'échantillon et d'être très peu sensible aux pertes de chaleur par convection et radiation grâce au confinement de l'onde thermique à l'intérieur de l'échantillon.

La méthode  $3\omega$  n'est pas limitée à la mesure de la conductivité thermique mais est également employée pour mesurer la capacité thermique des solides<sup>68,69,70,71,78</sup> et des liquides<sup>72,73,74,75,76, 77</sup> en changeant la forme de l'élément chauffant.

Bien que cette méthode a été utilisée sur des échantillons variés pour mesurer la conductivité thermique, l'analyse des données est en général basée sur des formules analytiques<sup>56,59,91</sup> qui ont été obtenues en supposant par exemple une taille semi-infinie de l'échantillon<sup>56,59</sup> ou une longueur infinie de l'élément chauffant.<sup>56,59,91</sup> Ces conditions peuvent ne pas être remplies lors des mesures. Par contre, une approche numérique, déjà développée pour la mesure de la capacité thermique par la méthode  $3\omega$ <sup>78</sup>, permettrait au mieux, de se libérer de ces hypothèses contraignantes et, au pire, de mieux cerner les domaines d'application de cette technique.

Après avoir fait état du principe de la méthode  $3\omega$  (§ 2.2) et décrit notre dispositif expérimental (§ 2.3), nous présenterons un programme de simulation numérique permettant de calculer le transfert de chaleur dans les échantillons utilisés avec la méthode  $3\omega$  (§ 2.4). Ce programme permet de prendre en compte la géométrie et les propriétés thermiques de la bande chauffante ainsi que la taille finie de l'échantillon à travers des conditions aux limites (isothermes ou adiabatiques). Nous avons donc pu étudier l'influence de ces facteurs sur l'amplitude et la phase de l'oscillation de température de l'élément chauffant à la fois par simulation numérique et par l'expérience (§ 2.5.1). Nous nous sommes également intéressés au potentiel de la méthode  $3\omega$  à mesurer la conductivité thermique dans le plan des couches. Cette étude, purement numérique, a été effectuée sur le système PbTe/BaF<sub>2</sub> (§ 2.5.2).

## 2.2 Etat de l'art

### 2.2.1 Principe de la méthode $3\omega$

Une bande métallique étroite de largeur  $2b$  (où typiquement  $2 < 2b < 100 \mu\text{m}$ ) et de longueur  $l$ , avec deux ou quatre contacts, est préparée à la surface de l'échantillon en général par évaporation et photolithographie (Figure II. 2).



Figure II. 2 : Géométrie de l'échantillon pour la méthode  $3\omega$  a) à quatre contacts et b) à deux contacts. Une bande métallique, ici en noir, sert à la fois d'élément chauffant et de thermomètre. Les contacts sont les connexions pour les amenées de courant ( $I_+$ ,  $I_-$ ) et pour les prises de potentiel ( $V_+$ ,  $V_-$ ).  $l$  est la distance entre les amenées de courant,  $2b$  est la largeur de la bande chauffante et A-A est la vue de coupe de l'échantillon.

La résistance de la bande chauffante est mesurée en fonction de la température. La courbe obtenue est ensuite ajustée par un polynôme (d'ordre deux) afin de calculer le coefficient  $\alpha_R$  de variation relative de la résistance de la bande chauffante avec la température ( $\alpha_R = 1/R (dR/dT)$ ). Le métal utilisé pour la bande chauffante est sélectionné pour avoir un coefficient  $\alpha_R$  le plus élevé possible. Pour cette utilisation, le nickel et l'or (avec une couche d'adhésion pour l'or) sont particulièrement bien adaptés (Figure II. 3).

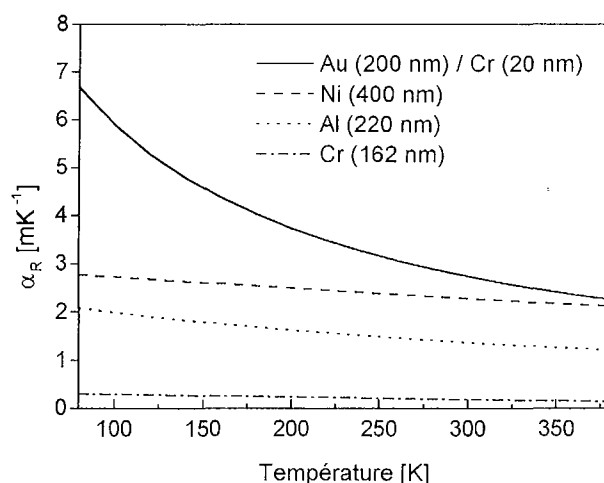


Figure II. 3 : Dépendance en température du coefficient  $\alpha_R$  pour des bandes chauffantes fabriquées à partir d'or, de nickel, d'aluminium et de chrome. On notera que parmi ces quatre matériaux, l'or et le nickel sont les plus adaptés pour mesurer la température de l'élément chauffant.

Un courant alternatif d'intensité,  $I = I_0 \cos(\omega t)$  chauffe la bande métallique et l'échantillon à une pulsation  $2\omega$  par effet Joule ( $f = \omega/2\pi$ , où  $f$  est la fréquence). A cause de l'augmentation de température de la bande chauffante  $\Delta T = \Delta T_0 \cos(2\omega t + \varphi)$  où  $\Delta T_0 \sim 1K$ , la résistance  $R$  oscille aussi à la pulsation  $2\omega$  et suit une loi de variation de la forme  $R = R_0(1 + \alpha_R \Delta T)$ . L'amplitude  $\Delta T_0$  et le déphasage  $\varphi$  de l'oscillation de température  $\Delta T$  sont reliés à la conductivité thermique de l'échantillon mais dépendent également de la géométrie de l'élément chauffant, de la capacité thermique, de la densité et bien sûr de la pulsation  $\omega$ . En considérant la loi d'Ohm, la tension  $V = RI$  mesurée aux bornes des prises de tension (Figure II. 2) est modulée en amplitude et comporte une composante harmonique de pulsation  $3\omega$  :<sup>73</sup>

$$V = R_0 I_0 \cos \omega t + \frac{R_0 I_0}{2} \alpha_R \Delta T_0 \cos(\omega t + \varphi) + \frac{R_0 I_0}{2} \alpha_R \Delta T_0 \cos(3\omega t + \varphi) \quad (\text{II. 3})$$

Le premier terme du second membre de l'équation (II. 3) est typiquement mille fois plus grand que les termes suivants et ne contient aucune information sur l'amplitude ( $\Delta T_0$ ) et la phase ( $\varphi$ ) de l'oscillation de température  $\Delta T$ . Le second terme ne peut être utilisé pour mesurer  $\Delta T_0$  et  $\varphi$  car sa pulsation est la même que le terme précédent, beaucoup plus grand. Seule la troisième harmonique peut nous renseigner sur  $\Delta T_0$  et  $\varphi$ . L'amplitude de ce signal,  $V_{3\omega}$ , est tel que :

$$V_{3\omega} = \frac{R_0 I_0}{2} \alpha \Delta T_0 \quad (\text{II. 4})$$

et son déphasage est  $\varphi$ .

Ce signal est extrait du signal total après diminution de la composante  $R_0 I_0 \cos(\omega t)$  par un appareil électronique de notre fabrication dont le schéma de principe est présenté sur la Figure II. 6.

## 2.2.2 Formules analytiques de l'amplitude thermique

Si la bande métallique est déposée sur un matériau isolant électrique massif et que l'on suppose le flux de chaleur produit par celle-ci par effet Joule être homogène sur toute sa largeur, Cahill<sup>56</sup> a montré que l'amplitude thermique complexe  $\Delta \tilde{T}$  ( $= \Delta T_0 e^{i\varphi}$ ) au niveau de bande chauffante peut être calculée à partir de :

$$\Delta\tilde{T} = \frac{P_1}{\pi\lambda} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(kb)}{(kb)^2 \cdot (k^2 + q^2)^{1/2}} dk \quad (\text{II. 5})$$

où  $P_1$  est la puissance de chauffage par unité de longueur de la bande chauffante,  $\lambda$  la conductivité thermique de l'échantillon étudié et  $|1/q|$  la longueur de pénétration de l'onde thermique (LPOT) définie par :

$$\left| \frac{1}{q} \right| = \sqrt{\frac{\lambda}{2\rho c_p \omega}} \quad (\text{II. 6})$$

où  $\rho$  et  $c_p$  sont respectivement la densité et la capacité thermique massique du matériau étudié. La longueur de pénétration thermique est la longueur au bout de laquelle l'amplitude  $\Delta T_0$  est atténuée du facteur  $e$  ( $e=2,7182$ ). La méthode  $3\omega$  sonde l'échantillon sur une profondeur (LPOT) de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  mètre selon la fréquence et la diffusivité thermique ( $\lambda/\rho c_p$ ).

L'équation (II. 5) est établie en supposant que l'épaisseur de l'élément chauffant est négligeable, que sa longueur est infinie (flux de chaleur en deux dimensions (2D)), que l'échantillon a une taille semi-infinie, et que la conductivité thermique du matériau est isotrope.

Lorsque la longueur de pénétration de l'onde thermique est grande comparée à la largeur de la bande chauffante, l'équation (II. 5) se réduit de façon satisfaisante à :<sup>56</sup>

$$\Delta\tilde{T} = \frac{P_1}{\pi\lambda} \left[ -\frac{1}{2} \ln(2\omega) + \frac{1}{2} \ln \frac{\lambda}{\rho c_p b^2} + \eta - i \frac{\pi}{4} \right] \quad (\text{II. 7})$$

où  $\eta$  est une constante qui est égale à 0,92 dans le cas où l'épaisseur de l'élément chauffant est négligeable.

Cette formule analytique montre clairement que l'on peut obtenir la conductivité thermique  $\lambda$  du matériau étudié soit à partir de la pente de la partie réelle,  $Re(\Delta\tilde{T})$ , (composante en phase avec le courant) tracée en fonction de  $\ln(2\omega)$ , soit à partir de la partie imaginaire (composante déphasée de  $\pi/2$  par rapport au courant). Dans la pratique, si l'équation (II. 7) est utilisée pour extraire la conductivité thermique, seule la composante en phase sera prise en compte parce qu'elle permet d'obtenir une meilleure précision sur les résultats (Figure II. 5a).

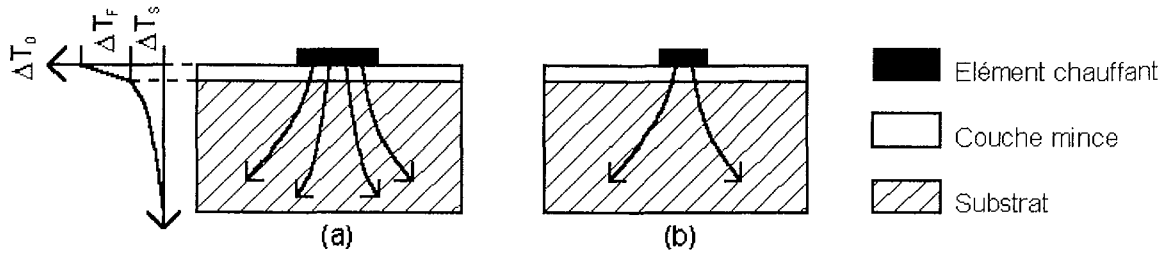


Figure II. 4 : Lignes de flux de chaleur et amplitude thermique due à la couche ( $\Delta T_F$ ) et au substrat ( $\Delta T_S$ ) sur une vue de coupe d'une couche mince déposée sur un pour deux largeurs différentes de l'élément chauffant.

Intéressons-nous à présent au système composé d'une couche dont on veut extraire la conductivité thermique, déposée sur un substrat (Figure II. 4). Dans ce cas, l'amplitude thermique  $\Delta T_0$  au niveau de la bande chauffante sera composée de deux parties : la première,  $\Delta T_S$ , est due au substrat et la deuxième,  $\Delta T_F$ , est due à la résistance thermique produite par la couche mesurée (Figure II. 4a et 4b) :

$$\Delta T_0 = \Delta T_S + \Delta T_F \quad (\text{II. 8})$$

Si la bande chauffante est large comparée à l'épaisseur de la couche (Figure II. 4a), la direction du flux de chaleur sera normale au plan de la couche. Si on suppose de plus, que la conductivité thermique de la couche est plus faible que celle du substrat, que les résistances thermiques de contact entre la bande chauffante et la couche et entre la couche et le substrat sont négligeables, et que l'on néglige la capacité thermique de la couche mesurée alors l'amplitude thermique due à la couche est indépendante de la fréquence et sera donnée par :<sup>47</sup>

$$\Delta T_F = \frac{P_l \cdot e}{2b \cdot \lambda_F} \quad (\text{II. 9})$$

où  $e$  est l'épaisseur de la couche et  $\lambda_F$  sa conductivité thermique dans la direction perpendiculaire à son plan. Il est clair, d'après l'équation (II. 9), que la précision de cette mesure dépendra de la précision des mesures de l'épaisseur de la couche et de la largeur de la bande chauffante mais aussi de la qualité de l'étape de photolithographie nécessaire pour structurer l'élément chauffant. De plus, cette mesure sera d'autant plus précise que le contraste thermique, c'est-à-dire la différence de conductivité thermique entre la couche et le substrat, et l'épaisseur de la couche seront grandes. Nous donnons à titre d'illustration l'amplitude calculée due au film et due au substrat dans le cas d'une couche d'oxyde thermique sur un substrat en silicium monocristallin (Figure II. 5b).

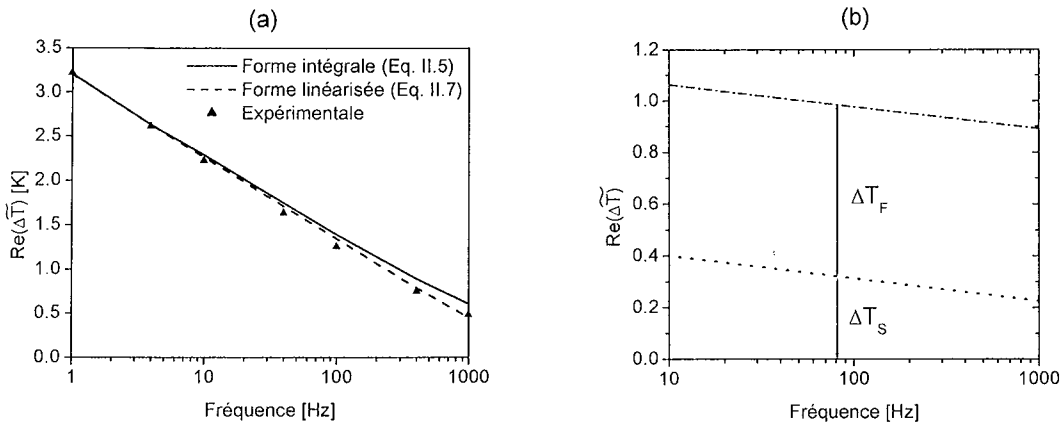


Figure II. 5 : Courbes typiques permettant d'extraire la conductivité thermique a) de matériaux massifs de conductivité thermique isotrope et b) de couches dans la direction perpendiculaire à leur plan. L'amplitude réelle de l'amplitude thermique complexe  $\Delta\tilde{T}$  est tracée en fonction du logarithme de la fréquence. Les courbes calculées et les résultats expérimentaux sur le matériau massif ont été obtenus sur un échantillon de référence en verre de densité  $2,5 \text{ g/cm}^3$ , de capacité thermique  $775 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et de conductivité thermique  $1,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à température ambiante. Les courbes présentées pour la mesure sur les couches ont été calculées pour une couche d'oxyde thermique de conductivité thermique  $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  de 570 nm d'épaisseur sur un substrat en silicium monocristallin. La largeur des bandes chauffantes est de  $20 \mu\text{m}$  et la puissance thermique linéique sur la bande chauffante pour la mesure sur le verre et sur la couche d'oxyde sont de  $2,79$  et  $37,6 \text{ W.m}^{-1}$ , respectivement.

En réduisant la largeur de l'élément chauffant (Figure II. 4b), le flux de chaleur devient bidimensionnel et une partie significative de la chaleur produite par l'élément chauffant s'écoule dans le plan de la couche mesurée. Par conséquent, en utilisant deux bandes métalliques de largeur différente, il est possible d'extraire en principe les conductivités thermiques dans le plan de la couche et dans la direction perpendiculaire. Cette technique a été utilisée pour mesurer la conductivité thermique de superréseaux à base d'alliages et de corps purs (Si/Ge).<sup>62-63,79</sup> Nous reviendrons sur ce type de mesures au § 2.5.2 de ce chapitre.

Il faut noter que si la couche à mesurer est électriquement conductrice, il est nécessaire de déposer au préalable une couche isolante entre la couche à mesurer et la bande métallique. On devra donc mesurer séparément la conductivité thermique de la couche isolante et la conductivité thermique du système composé de la couche à mesurer et de la couche isolante. La conductivité thermique de la couche étudiée sera mesurée avec une bonne précision à partir de cette dernière mesure si on connaît précisément l'épaisseur des couches et la conductivité thermique de la couche isolante.



## 2.3 Dispositif expérimental

### 2.3.1 Description

Le montage expérimental que nous avons développé<sup>80</sup> au cours de mon séjour à l'Université Martin-Luther de Halle-Saale (Allemagne) a ensuite été intégralement reproduit à Nancy. La chaîne de mesure est composée d'un générateur basse fréquence analogique de type HAMEG HM8030-5, d'un boîtier électronique de notre fabrication, d'un ordinateur de type PC équipé d'une carte d'acquisition multicanal Meilhaus ME260 ayant un étage d'amplification (gain 1-1000) et d'un logiciel que nous avons écrit.

Nous avons choisi un générateur de type analogique car un générateur digital peut produire des signaux avec plusieurs harmoniques. Nous avons vérifié par ailleurs que le générateur utilisé n'en produit pas. Le boîtier électronique est basé sur la technologie des amplificateurs opérationnels<sup>i</sup> et permet de diminuer la composante de pulsation  $\omega$  du signal mesuré sur l'échantillon et de l'amplifier par un facteur 1 à 100.

Le logiciel a un algorithme spécialisé permettant d'extraire l'amplitude et la phase du signal de pulsation  $3\omega$  (logiciel écrit avec Delphi) et qui joue le rôle d'un amplificateur lock-in. Le schéma d'ensemble est représenté sur le diagramme de la Figure II. 6 et le dispositif expérimental sur la Figure II. 7a.

---

<sup>i</sup> Dr Mathias Stölzer, Brandbergweg 23, 06120 Halle (Saale). Tel. +49 345 55-25470, -25471 (Büro), -25476 (Ausgabe) +49 345 55-27300 , stoelzer@physik.uni-halle.de

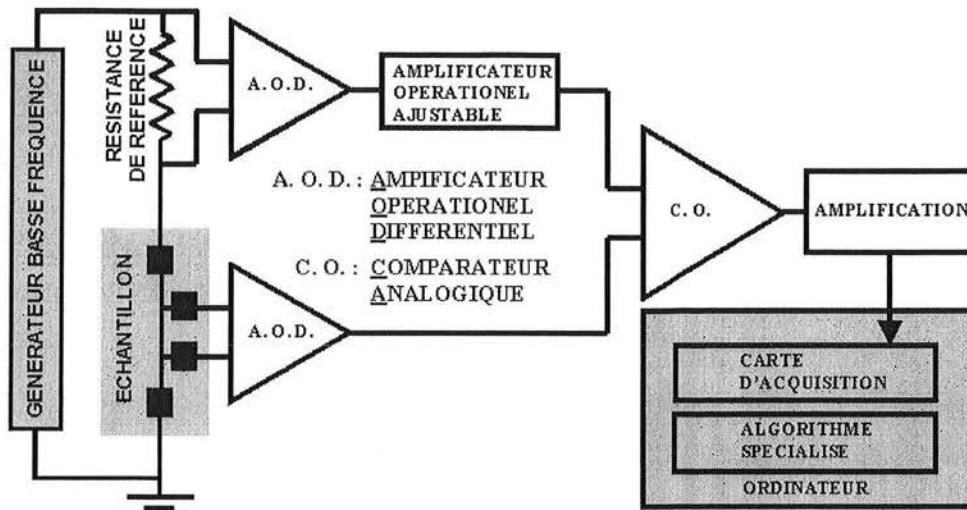
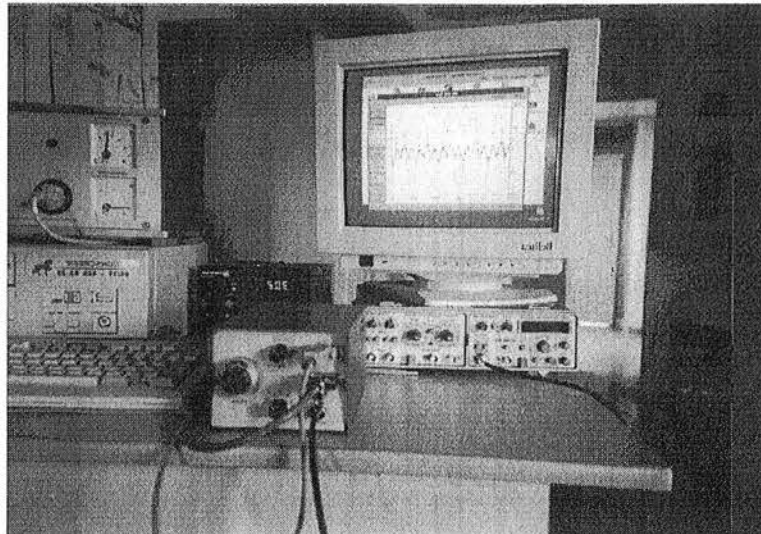


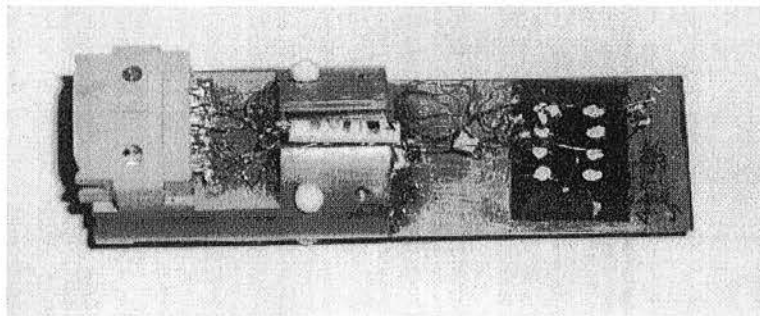
Figure II. 6 : Diagramme schématique de notre circuit de mesure. Il est basé sur des amplificateurs opérationnels analogiques qui permettent d'éliminer le signal primaire de pulsation  $\omega$ . Une carte d'acquisition Meilhaus Me260 et un algorithme spécialisé sont utilisés pour fabriquer un amplificateur lock-in digital.

L'échantillon est collé sur un porte-échantillon en cuivre à l'aide de laque d'argent ou de graisse de silicone. Le porte-échantillon est conçu pour être installé dans un cryostat régulé en température (Figure II. 7b). Une sonde platine permet de mesurer la température au plus près de l'échantillon mesuré. La mesure peut être réalisée sur deux éléments chauffants.

Dans un premier temps, on mesure la résistivité du (ou des) élément (s) chauffant (s) en fonction de la température de 77 à 380 K afin d'obtenir le (ou les) coefficient (s) de variation de la résistance avec la température. Puis, au cours d'un deuxième cycle en température, on mesure l'amplitude et la phase de l'oscillation de température sur le (ou les) élément (s) chauffant (s) en général de 0,25 à 1000 Hz. La mesure de la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$  ne nécessite pas une régulation de température très précise puisque la mesure n'excède pas 10 minutes.



(a)



(b)

Figure II. 7 : a) Vue du montage expérimental et b) du porte-échantillon de la mesure de la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$  construit en Allemagne.

### 2.3.2 Extraction de l'amplitude et de la phase du signal $3\omega$

La tension  $V$  sur l'échantillon (cf. Eq. II. 3) et contenant le signal de pulsation  $3\omega$  est envoyée en même temps que la tension ( $V_{ref}$ ) mesurée sur une résistance de référence dont la valeur ne varie pas avec la température sur les entrées du boîtier électronique. Ce dernier utilise  $V_{ref}$ , de pulsation  $\omega$ , pour diminuer la composante de pulsation  $\omega$  en phase avec la tension délivrée par le générateur du signal  $V$ , augmentant ainsi le rapport du signal à la pulsation  $3\omega$  par rapport au signal de pulsation  $\omega$ . Le signal résultant de cette soustraction,  $V_{res}$ , ainsi que  $V_{ref}$  sont ensuite digitalisés grâce à la carte d'acquisition dont la fréquence d'échantillonnage est de 200 kHz (66 kHz/canal en travaillant sur deux canaux simultanément). Cette carte permet de mesurer des signaux de fréquence jusqu'à 1000 Hz en échantillonnant chaque période par 66 à 100 mesures.

Extraire l'amplitude  $V_{3\omega}$  et la phase  $\varphi$  du signal de pulsation  $3\omega$  de la tension  $V_{res}$  revient à déterminer la 3<sup>ème</sup> composante de Fourier d'un signal périodique.<sup>81</sup> La fonction  $V_{res}(t)$  est un signal périodique de période  $T=2\pi/\omega$  et peut se décomposer sous la forme d'une série de Fourier :<sup>73,82</sup>

$$V_{res}(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot \cos(n\omega t) + b_n \cdot \sin(n\omega t) \quad (\text{II. 10})$$

avec

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{NT} \int_0^{NT} V_{res}(t) dt \\ a_n &= \frac{2}{NT} \int_0^{NT} V_{res}(t) \cdot \cos(n\omega t) dt \\ b_n &= \frac{2}{NT} \int_0^{NT} V_{res}(t) \cdot \sin(n\omega t) dt \end{aligned} \quad (\text{II. 11})$$

où N est un nombre entier.

La composante de pulsation  $3\omega$  du signal  $V_{res}$  s'écrit sous forme complexe :

$$\tilde{V}_{3\omega} = V_{3\omega} \cdot e^{i\varphi} = a_3 + ib_3 \quad (\text{II. 12})$$

avec

$$\begin{aligned} V_{3\omega} &= \sqrt{a_3^2 + b_3^2} \\ \tan \varphi &= \frac{b_3}{a_3} \end{aligned} \quad (\text{II. 13})$$

Ainsi, compte tenu de ces relations et des équations (II.11), l'amplitude  $V_{3\omega}$  et la phase du signal  $3\omega$  peuvent se calculer si  $\cos(3\omega t)$  et  $\sin(3\omega t)$  sont connus.

Ces fonctions sont établies de la façon suivante : l'ordinateur construit à partir de la fréquence mesurée sur le signal de référence, une fonction sinusoïdale en utilisant la fonction mathématique cosinus de même fréquence et phase que le signal de référence. La fonction cosinus permet de générer une fonction de fréquence triple à partir de la formule mathématique suivante :

$$\cos(3\omega) = \frac{8 \cos^3(\omega) - 6 \cos(\omega)}{2} \quad (\text{II. 14})$$

Nous construisons également une fonction déphasée de  $\pi/2$  par rapport à la fonction précédente :

$$\sin(3\omega) = \cos(3\omega + \pi/2) \quad (\text{II. 15})$$

Les fonctions mathématiques du langage de programmation sont utilisées pour obtenir les fonctions de référence  $\cos(3\omega t)$  et  $\sin(3\omega t)$  à partir de la pulsation mesurée sur le signal de référence. En effet, on ne peut pas garantir qu'il n'y ait pas de tensions résiduelles dans les signaux  $V_{\text{ref}}$  et  $V_{\text{res}}$ . Il est clair que si on utilisait directement  $V_{\text{ref}}$  dans (II. 14) pour calculer  $\cos(3\omega t)$ , la valeur de  $a_3$  calculée à l'aide de (II. 11) dépendrait de ces tensions résiduelles. De plus si on dérive  $V_{\text{ref}}$  pour construire la fonction  $\sin(3\omega t)$  et que  $V_{\text{ref}}$  est bruitée, sa dérivée le sera encore plus.

Signalons enfin que  $N$ , dans l'équation (II. 11), est fixé à dix lors d'une mesure. Un amplificateur lock-in peut être considéré comme un filtre de bande passante très étroite centrée sur une fréquence précise (pour nous, sur la pulsation  $3\omega$ ). Plus  $N$  est grand, plus ce filtre sera étroit et donc sélectif.<sup>81</sup> En pratique, il n'est cependant pas recommandé de prendre un  $N$  trop grand car cela peut conduire à des mesures inexactes si le générateur est instable en fréquence.

### 2.3.3 Validation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental a été validé par des mesures de la conductivité thermique entre 77 et 380 K sur des échantillons massifs (verre, silicium non-dopé) aux propriétés connues et sur des couches minces (oxyde thermique). Nous avons également testé avec succès la capacité du dispositif à mesurer la capacité thermique de matériaux massifs (verre).

## 2.4 Simulation numérique

Nous avons vu que l'application des formules analytiques (II. 5,7,9) repose sur un nombre important d'hypothèses que l'expérimentateur doit satisfaire. Pourtant, il est difficile à priori de connaître la longueur, la largeur et l'épaisseur de l'élément chauffant ou encore l'épaisseur de l'échantillon et la gamme de fréquences qui permettent d'utiliser ces formules pour un échantillon donné. Nous avons donc développé une simulation numérique, basée sur la méthode des volumes finis<sup>83</sup> (voir Annexe F), du transfert de chaleur dans les échantillons lors de mesures de la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$ . Elle permet à l'expérimentateur de se placer dans les conditions permettant d'utiliser les formules

analytiques ou d'extraire directement la conductivité thermique d'échantillons massifs ou de couches minces pour une géométrie et une gamme de fréquences quelconques.

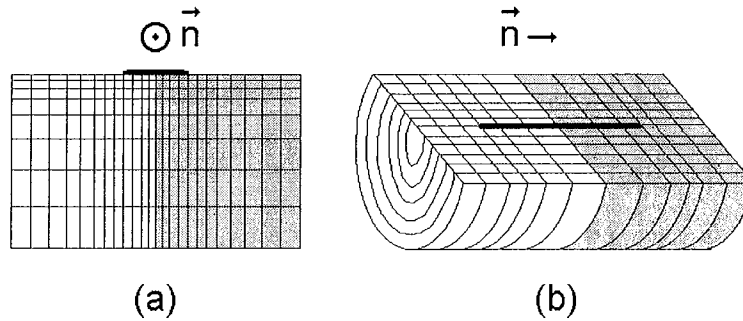


Figure II. 8 : Géométries des modèles utilisés dans les simulations numériques pour résoudre le problème de transfert de la chaleur en a) 2D et b) 3D. En 3D, la bande chauffante est modélisée par un cylindre. Grâce aux propriétés de symétrie, les calculs se font sur la moitié de la coupe transversale en 2D (partie grisée) et sur un quart du cylindre en 3D. On peut voir sur cette figure que la densité de cellules au voisinage et aux extrémités de l'élément chauffant est plus forte afin d'avoir une meilleure précision dans les calculs. Le vecteur directeur  $\vec{n}$  est orienté suivant l'axe de la bande chauffante.

Dans la méthode des volumes finis, l'échantillon est divisé en cellules où la température est calculée à tout instant  $t$ . Le problème général devrait être traité en utilisant un maillage tridimensionnel. Cependant, si on utilise une bande chauffante bien plus longue que la longueur de pénétration de l'onde thermique (LPOT), le transfert de chaleur devient bidimensionnel dans un plan perpendiculaire à l'axe de la bande chauffante (coupe A-A de la Figure II. 2). Un maillage dans un système de coordonnées cartésiennes en 2D sur la moitié de ce plan permet d'obtenir la distribution de température dans tout l'échantillon en utilisant les propriétés de symétrie (Figure II. 8a, partie en grisée). La simulation numérique dans cette géométrie nous a permis d'étudier l'influence de la taille finie de l'échantillon (§2.5.1.2), l'influence de l'épaisseur finie (§2.5.1.2), de la capacité thermique (§2.5.1.2.3) et du transfert thermique dans la bande chauffante (§2.5.1.2.2) sur l'amplitude et la phase de l'oscillation de température. Pour étudier l'influence de la longueur de la bande chauffante (§2.5.1.1), nous avons utilisé un maillage en coordonnées cylindriques (Figure II. 8b).<sup>84</sup> Dans cette géométrie, la bande chauffante est modélisée par un cylindre. Les calculs sont réalisés sur un quart du cylindre seulement, grâce aux propriétés de symétrie. Dans les deux configurations envisagées, le plan ou le quart de cylindre sont divisés en 900 cellules environ (Figure II. 9). Dans chaque cellule, une équation linéaire est obtenue à partir d'un bilan d'énergie : la somme des flux de chaleur entrants et sortants et de la chaleur créée ou stockée dans la

cellule doit être nulle. Ces équations forment un système d'équations linéaires qui est résolu par la méthode itérative de Gauss-Seidel.<sup>240</sup>

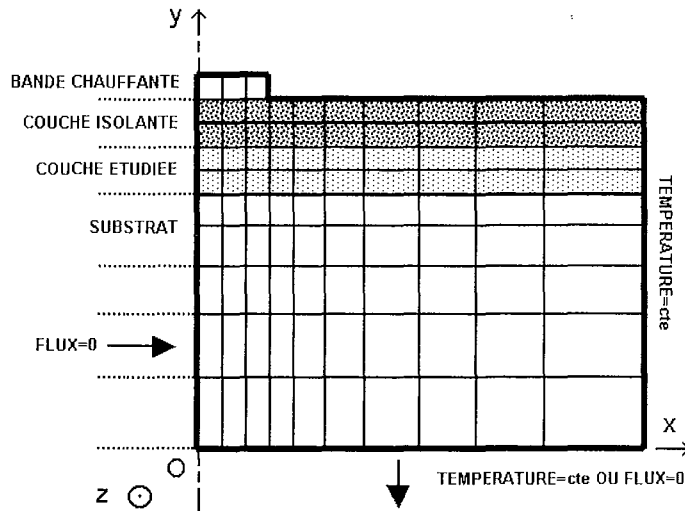


Figure II. 9 : Vue de coupe du maillage des simulations numériques en 2D pour la mesure de la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$  d'une couche conductrice déposée sur un substrat. Les tailles des cellules sont plus petites là où les gradients sont les plus importants et où la température change le plus vite. Le plan  $(0, y, z)$  est un plan de symétrie et il n'y a donc pas de transfert de chaleur à travers ce plan (condition limite adiabatique). Sur les surfaces latérales, nous fixons la température égale à la température de mesure et nous donnons à l'échantillon une largeur suffisamment grande pour que cela n'affecte pas les résultats des simulations. Enfin, nous pouvons choisir entre une condition isotherme ou adiabatique pour la surface inférieure de l'échantillon.

Les conditions aux limites sont, en géométrie cartésienne, un flux nul au niveau du plan de symétrie passant par l'axe de l'échantillon et une température constante sur les faces latérales de l'échantillon. De plus, nous prenons une largeur d'échantillon suffisamment grande pour que celle-ci n'influence pas les résultats des simulations numériques. Au niveau de la face inférieure de l'échantillon, nous pouvons fixer soit une condition limite isotherme, soit une condition limite adiabatique. La première hypothèse revient à considérer que l'échantillon est monté sur un puits thermique parfait alors que la seconde (condition adiabatique) simule un mauvais contact thermique entre l'échantillon et le porte-échantillon. Pour les simulations réalisées en coordonnées cylindriques, nous supposons que la température est constante à la surface du cylindre et nous choisissons la taille du cylindre de façon à ce que cette condition limite n'affecte pas les résultats des simulations.

Chacune des oscillations de température est divisée en 200 pas de temps. La température de l'élément chauffant est calculée en faisant la moyenne des températures des

cellules constituant l'élément chauffant pondérée par leur taille. L'amplitude de ces oscillations est constante après seulement quelques oscillations. Notre programme détecte automatiquement ce moment et sauvegarde l'amplitude et la phase de la dernière oscillation de température.

## 2.5 Investigation du potentiel de la méthode $3\omega$

Nos objectifs furent tout d'abord d'appréhender à partir du modèle numérique le transfert de chaleur dans les échantillons et l'élément chauffant afin de déterminer dans quelles conditions les formules (II. 5) et (II. 7) permettant d'extraire la conductivité thermique de matériaux massifs sont applicables, puis d'étendre les capacités de la méthode  $3\omega$  à mesurer les propriétés thermiques de couches minces. Nous avons étudié expérimentalement et par simulation numérique l'effet sur l'amplitude thermique  $\Delta T_0$  et la phase  $\varphi$  de la taille finie de l'élément chauffant (longueur et épaisseur) et de l'échantillon (épaisseur) en fonction de la fréquence de mesure (§ 2.5.1). Puis nous nous sommes intéressés au potentiel de cette méthode à extraire la conductivité thermique dans le plan des couches minces thermoélectriques ( $\lambda_{//}$ ). Cette étude, purement numérique, a porté sur des couches à base de tellure de plomb (PbTe) déposées sur du fluorure de baryum (BaF<sub>2</sub>). Ce choix est lié aux performances prometteuses de ces systèmes dans les dispositifs thermoélectriques<sup>67</sup> (§ 2.5.2). Nous montrons que l'utilisation de bandes chauffantes très étroites (§2.5.2.4) et de fréquences élevées (2.5.2.5) sont nécessaires pour mesurer la conductivité thermique dans le plan de ces structures avec une bonne précision.

### 2.5.1 Effet de la taille finie de l'élément chauffant et de l'échantillon

#### 2.5.1.1 Effet de la longueur finie de l'élément chauffant

L'effet de la longueur finie de l'élément chauffant a été étudié par simulation numérique en utilisant la géométrie cylindrique mentionnée auparavant sur deux matériaux : du silicium monocristallin non dopé et du verre. Ces matériaux ont été choisis parce que ce sont des substrats de couches minces très courants et qu'ils ont des conductivités thermiques très différentes. Les paramètres physiques utilisés dans les simulations sont notés dans le Tableau II. 1. La longueur de l'élément chauffant ( $l$ ) est de 4 mm comme dans nos mesures. La taille du cylindre dans les simulations numériques est choisie de façon à ce qu'elle



n'affecte pas l'amplitude thermique calculée et est égale à quelques LPOT. La puissance de chauffage a été fixée à  $1 \text{ W.m}^{-1}$  dans toutes les simulations.

Les variations de la partie réelle de l'amplitude thermique complexe  $\Delta\tilde{T}$ ,  $Re(\Delta\tilde{T})$ , (en phase avec le signal du générateur) calculées par simulation numérique le long de l'élément chauffant sont portées pour différentes fréquences sur la Figure II. 10a et la Figure II. 10c pour le verre et le silicium, respectivement. On peut voir que  $Re(\Delta\tilde{T})$  est pratiquement constant quelle que soit la fréquence pour les simulations réalisées avec le verre alors qu'elle varie fortement le long de l'élément chauffant pour le silicium. Les variations d'amplitude sont d'autant plus importantes que les fréquences sont faibles.

La moyenne de  $Re(\Delta\tilde{T})$  sur la partie de la bande chauffante située entre les prises de tension pour une bande à deux et quatre contacts (cf. Figure II. 1) est portée en fonction de la fréquence sur la Figure II. 10b et sur la Figure II. 10d. Nous avons également tracé sur cette figure  $Re(\Delta\tilde{T})$  donnée par la formule de Cahill (II. 7).

Tableau II. 1 : Propriétés des matériaux utilisés dans nos simulations<sup>85,86,87,88,89</sup>

	Densité [kg.m <sup>-3</sup> ]	Chaleur spécifique massique [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Conductivité thermique [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
Verre	2500	775	1,1
Silicium	2330	711	148
Kapton <sup>88</sup>	1420	1090	0,32 <sup>ii</sup>
Oxyde de silicium	2500	775	1,4
Nickel	8900	440	45 <sup>iii</sup>
Tellure de plomb <sup>89</sup>	8200	142	2
Fluorure de baryum <sup>90</sup>	4890	410	11,7

<sup>ii</sup> Notre travail

<sup>iii</sup> Puisque la résistivité électrique du nickel mesurée sur la bande chauffante était deux fois plus grande que la résistivité du matériau massif, la conductivité thermique a été choisie égale à la moitié de la valeur du matériau massif en accord avec la loi de Wiedemann-Franz (§3.6.1.2).

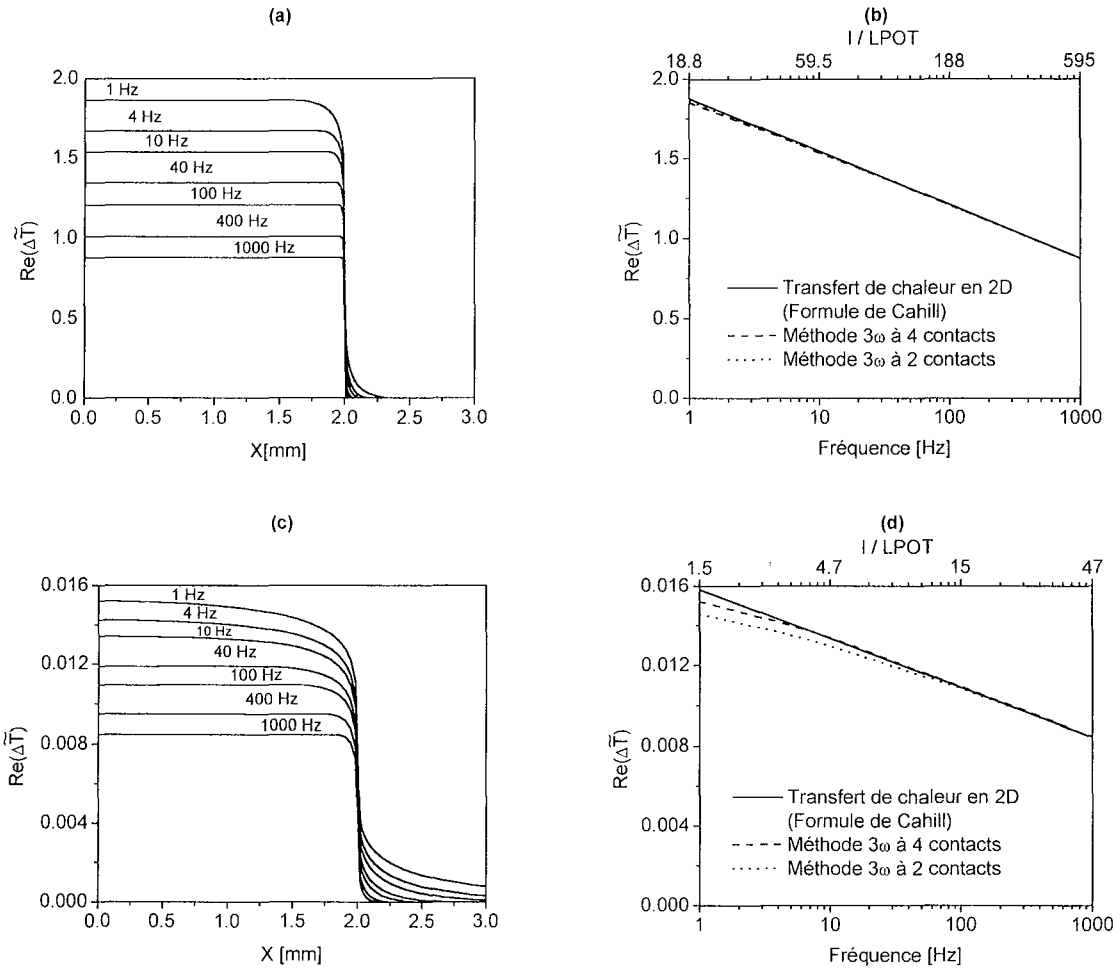


Figure II. 10 : Effet de la longueur finie de l'élément chauffant sur la partie réelle de l'amplitude thermique complexe. Résultats numériques pour a,b) du verre et c,d) du silicium en fonction de a,c) la distance le long de l'élément chauffant ( $l = 4$  mm) pour différentes fréquences et b,d) de la fréquence du courant dans la bande chauffante. Les courbes en pointillées et en traits discontinus sont obtenues en simulant un flux de chaleur en 3D, la température étant moyennée le long de toute la longueur de la bande chauffante et entre les prises de tension, respectivement. Les courbes continues sont calculées à partir de l'équation (II. 4) en changeant la valeur de  $\eta$  pour ajuster les courbes à hautes fréquences. La puissance de chauffage dans l'élément chauffant a été fixée à  $1 \text{ W.m}^{-1}$ . La différence à basses fréquences est plus grande pour les matériaux ayant une grande conductivité thermique d'après ces calculs.

Pour le silicium, le désaccord entre la formule de Cahill apparaît en dessous de 10 Hz et 100 Hz dans une configuration à deux et quatre contacts, respectivement. Le désaccord est supérieur à 8% à 1 Hz, dans une configuration à deux contacts pour le silicium (Figure II. 10d), alors qu'il est presque indécélable pour le verre (Figure II. 10b). Le désaccord dans le cas du silicium peut être compris en comparant la longueur de pénétration de l'onde thermique avec la longueur de l'élément chauffant : plus le rapport  $l/LPOT$  est faible, plus le

désaccord avec la formule de Cahill est grand. Pour le silicium, le désaccord est inférieur à 1% si le rapport  $l/LPOT$  est supérieur à 4,7 dans une configuration à quatre contacts et 15 (100 Hz) dans une configuration à deux contacts. Il est évident qu'il vaut mieux utiliser une configuration à 4 contacts pour réduire l'influence du transfert de chaleur en 3D sur les mesures puisque le transfert de chaleur tend à se faire en 2D entre les prises de tension.

Notons également que l'effet du transfert de chaleur en 3D se fait sentir à peu près pour le même rapport  $l/LPOT$  pour le verre et pour le silicium ( $l/LPOT \sim 18$ ). Nous pensons que ce résultat peut être étendu à des matériaux présentant des propriétés thermiques intermédiaires.

Dans les simulations numériques suivantes, nous considérons que le transfert de chaleur est bidimensionnel.

### **2.5.1.2 Influence de l'épaisseur finie de l'élément chauffant et de l'échantillon**

Les effets de l'épaisseur finie de l'élément chauffant et du substrat peuvent potentiellement affecter les résultats expérimentaux à la fois à basses et à hautes fréquences. Bien qu'une formule analytique permettant de prendre en compte la capacité thermique de l'élément chauffant et l'épaisseur finie du substrat ait été publiée récemment,<sup>91</sup> celle-ci ne prend pas en compte le transfert de chaleur dans le plan de l'élément chauffant. De plus, elle n'a jamais été confrontée à l'expérience sur des matériaux connus et dans des conditions permettant de mettre en évidence leurs effets. Malgré que cette publication soit postérieure à notre publication originale relatant les effets précédant expérimentalement et par simulations numériques,<sup>80</sup> elle a le mérite d'offrir des formules directement utilisables par la communauté scientifique.

Dans les paragraphes suivants, nous allons montrer que l'outil numérique permet de prévoir quel sera l'impact de l'épaisseur de l'élément chauffant et de l'échantillon sur les résultats expérimentaux. Les résultats des simulations numériques seront confrontés aux résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons de Kapton et de silicium oxydé.

#### **2.5.1.2.1 Evidences expérimentales**

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur finie de l'élément chauffant et de l'échantillon sur l'amplitude et la phase de l'oscillation de température de l'élément chauffant, nous avons mesuré à température ambiante (300 K) celles-ci sur des éléments

chauffants en nickel de 400 nm d'épaisseur, de 4 mm de long et de 20  $\mu\text{m}$  de largeur déposés sur une feuille de Kapton et sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'oxyde obtenu thermiquement (570 nm d'épaisseur) de 125 et 230  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, respectivement. La feuille de Kapton a été collée sur le porte échantillon en cuivre avec de la laque d'argent afin d'assurer un bon contact thermique tandis que le silicium a été collé avec de la graisse à base de silicone.

Parallèlement, des simulations numériques nous ont permis d'étudier l'effet de l'épaisseur finie de l'élément chauffant et des conditions aux limites à la surface inférieure de l'échantillon (isotherme ou adiabatique) sur l'amplitude d'oscillation et le déphasage.

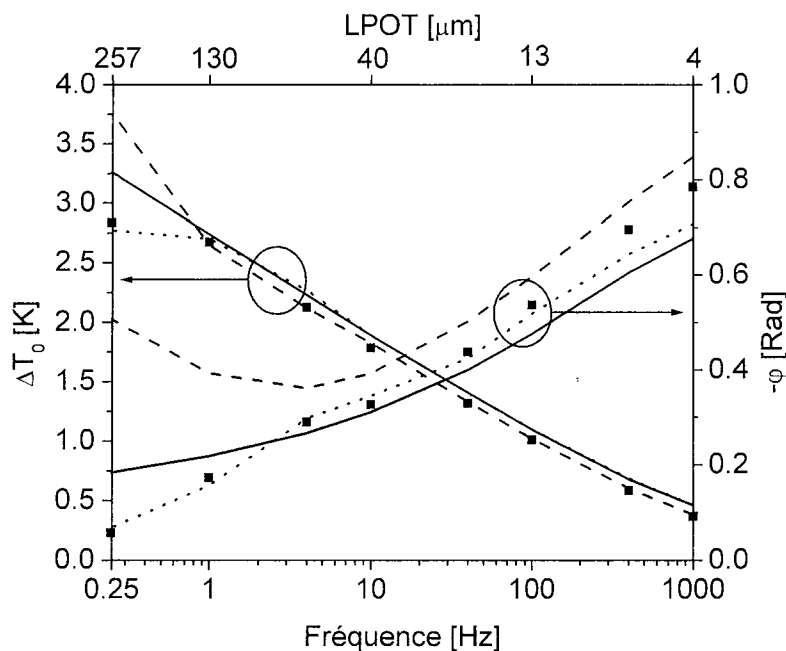


Figure II. 11 : Mesures et simulations numériques de l'amplitude d'oscillation de température et du déphasage sur l'élément chauffant en fonction de la fréquence pour une puissance de chauffage linéique de  $0,77 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}$  sur une feuille de Kapton de 125  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. ■ : points expérimentaux (amplitude thermique  $\Delta T_0$  et déphasage  $\varphi$ ). Courbes en pointillés :  $\Delta T_0$  et  $-\varphi$  calculés en prenant une condition limite isotherme sur la face inférieure de l'échantillon et en négligeant l'épaisseur de la bande chauffante. Courbes en traits discontinus :  $\Delta T_0$  et  $-\varphi$  calculés en prenant une condition limite adiabatique sur la surface inférieure de l'échantillon et en prenant en compte l'épaisseur de la bande chauffante. Courbes en traits continus :  $\Delta T_0$  et  $-\varphi$  calculés en utilisant la forme intégrale de la formule de Cahill (eq. II. 5).

Les mesures ont été réalisées entre 0,25 et 1000 Hz sur le Kapton, ce qui correspond à des LPOT entre 257 et 4  $\mu\text{m}$ . Les propriétés thermiques du Kapton et du nickel utilisées dans les calculs sont portées dans le Tableau II. 1. La conductivité thermique du Kapton utilisée

dans la simulation numérique a été ajustée pour que les courbes expérimentales et calculées concordent.

Les grandeurs  $\Delta T_0$  et  $-\varphi$  obtenues expérimentalement et par simulation numérique sur la bande chauffante en fonction de la fréquence déposée sur le Kapton sont présentées sur la Figure II. 11. Nous avons tracé l'amplitude ( $\Delta T_0$ ) et le déphasage ( $\varphi$ ), plutôt que la composante réelle ( $Re(\Delta\tilde{T})$ ) et la composante imaginaire ( $Im(\Delta\tilde{T})$ ) de l'amplitude thermique complexe, parce que l'équation (II. 7) n'est pas utilisée pour interpréter nos données et que ces grandeurs ont un sens physique directement exploitable. La paire de courbes en pointillés a été calculée en prenant une condition limite isotherme sur la surface inférieure de l'échantillon et en négligeant l'épaisseur de la bande chauffante. La paire de courbes en traits discontinus a été calculée en prenant une condition adiabatique sur la surface inférieure de l'échantillon et en prenant en compte à la fois la masse thermique et le transfert de chaleur dans le plan de la bande chauffante. La paire de courbes en traits continus sont l'amplitude et le déphasage calculés à partir de la forme intégrale de la formule de Cahill (II. 5).

On peut constater sur la Figure II. 11, que les variations de  $\Delta T_0$  et  $-\varphi$  calculées à partir de l'équation (II. 5) ne permettent pas d'ajuster les points expérimentaux de façon satisfaisante. Par contre, les courbes calculées en faisant l'hypothèse d'une condition limite isotherme sur la face inférieure de l'échantillon sont très proches des points expérimentaux. Notons que l'accord est parfait pour les basses fréquences ( $< 1$  Hz). Dans ce domaine de fréquence, la longueur de pénétration de l'onde thermique dépasse l'épaisseur de l'échantillon. Par conséquent, la chaleur pénètre dans le porte-échantillon en cuivre. Puisque la conductivité thermique du cuivre est très grande comparée à celle du Kapton, l'amplitude d'oscillation de température va diminuer. Pour des fréquences supérieures à 40 Hz, la LPOT devient plus faible que la largeur de la bande chauffante et est donc confinée près de la bande chauffante. Dans ce cas,  $\Delta T_0$  et  $-\varphi$  seront perturbés par la masse thermique ( $m\rho C_p$ ) de l'élément chauffant, où  $m$ ,  $\rho$  et  $C_p$  sont sa masse, sa densité et sa capacité thermique massique, respectivement et éventuellement par sa conductivité thermique. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Le déphasage mesuré à haute fréquence se trouve entre les courbes calculées en négligeant et en prenant en compte l'épaisseur de la bande chauffante ce qui suggère que les propriétés thermiques de la bande chauffante influencent la distribution de température dans

l'échantillon. Si de plus, l'épaisseur de la bande chauffante est négligée, le déphasage calculé (courbe en pointillée) tend lentement vers  $-\pi/4$  à hautes fréquences (15% de différence à 1000 Hz, 1% à 10000 Hz), ce qui est consistant avec ce que l'on peut calculer à partir de l'équation (II. 5) à hautes fréquences (courbe en trait continu).<sup>92</sup>

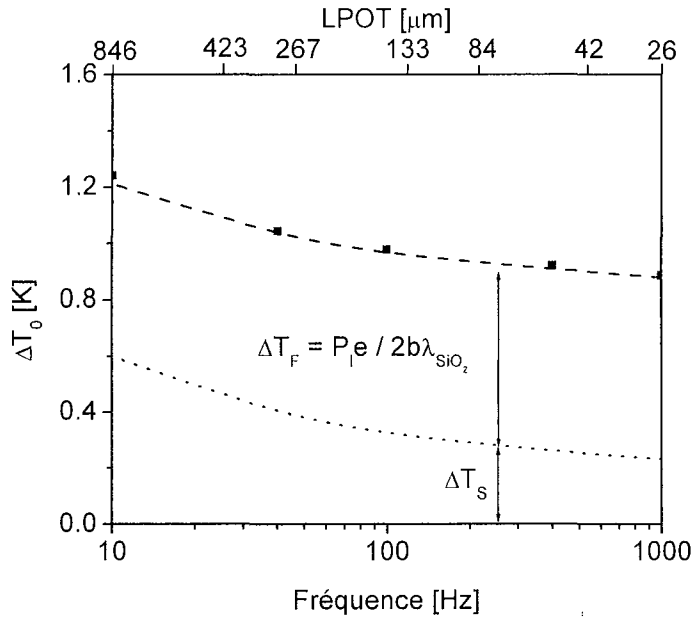


Figure II. 12 : Mesures et simulations numériques réalisées sur le système composé d'une couche d'oxyde de silicium de 570 nm d'épaisseur sur un substrat en silicium, en utilisant une puissance de chauffage par unité de longueur de  $37,6 \text{ W.m}^{-1}$ . Courbe en pointillés : amplitude thermique calculée en fonction de la fréquence due au substrat de silicium en prenant comme condition limite une résistance thermique infinie (condition adiabatique) sur la face inférieure de l'échantillon. Courbe en traits discontinus : amplitude calculée pour un substrat de silicium couvert par une couche de silice de 570 nm d'épaisseur, ■ : points expérimentaux. La différence d'amplitude thermique entre la courbe en pointillés et les points expérimentaux provient de la résistance thermique due à la couche de  $\text{SiO}_2$  (cf. équation II. 8).

La comparaison entre les calculs et les résultats expérimentaux sur le système  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  est présentée sur la Figure II. 12. Les mesures d'amplitude d'oscillation de température de l'élément chauffant ont été réalisées pour des fréquences comprises entre 10 et 1000 Hz. Nous avons également calculé la contribution du substrat à cette amplitude d'oscillation de température. Dans ces calculs, nous avons choisi une condition limite adiabatique à la surface inférieure de l'échantillon, puisque la différence de conductivité thermique entre le silicium et le cuivre est bien plus faible qu'avec le Kapton.

L'accord entre les courbes expérimentales et celles calculées à partir des propriétés thermiques de l'oxyde de silicium et du silicium relevées dans la littérature est très bon sur tout l'intervalle de fréquence. Nous avons ajusté les courbes en prenant la conductivité thermique de la couche d'oxyde,  $\lambda_{\text{SiO}_2}$ , égale à  $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cette valeur est en excellent accord les valeurs précédemment publiées pour ce type d'oxyde<sup>93,94</sup>. A basses fréquences (en dessous de 100 Hz), comme dans le cas du Kapton, l'épaisseur finie du silicium est responsable du changement par rapport au comportement linéaire prédit par l'équation (II. 5) puisque la LPOT excède l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, dans ce cas, la graisse de silicone introduit une résistance thermique entre le silicium et le porte-échantillon ce qui entraîne cette fois une augmentation de l'amplitude thermique au niveau de la bande chauffante. Comme on pouvait s'y attendre, la résistance thermique due à la couche de  $\text{SiO}_2$  est indépendante de la fréquence. La conductivité thermique de la couche de silice extraite de la Figure II. 12 à partir de l'équation (II. 9) est similaire à la valeur utilisée dans la simulation numérique.

#### 2.5.1.2.2 *Influence du transfert de chaleur dans l'élément chauffant*

L'influence du transfert de chaleur dans l'élément chauffant a été étudiée numériquement sur la feuille de Kapton en faisant varier la conductivité thermique de l'élément chauffant (le même que précédemment), en conservant sa masse thermique, définie par la masse de l'élément chauffant multipliée par sa capacité thermique et en prenant une condition limite isotherme sur la face inférieure de l'échantillon.  $\Delta T_0$  et  $-\varphi$  sont tracés en fonction de la fréquence pour des conductivités thermiques de la bande chauffante dans la direction du plan de la couche allant de 0 à  $450 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Figure II. 13). Les courbes obtenues en négligeant les propriétés thermiques (conductivité thermique et masse thermique) de la bande chauffante sont également tracées sur cette figure.

On peut constater que l'effet sur l'amplitude est très faible quelle que soit la valeur de la conductivité thermique de l'élément chauffant. Clairement, pour les tailles d'élément chauffant utilisées habituellement pour mesurer la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$ , le transfert de chaleur dans le plan de l'élément chauffant peut être négligé. On ne commettrait sans doute pas une grosse erreur en tirant la conductivité en utilisant la formule de Cahill (II. 7). Cependant, on peut voir que la variation de conductivité thermique de la bande chauffante a un effet sur  $\Delta T_0$  et  $-\varphi$  uniquement aux basses fréquences. Par contre à haute fréquence, la variation de la conductivité thermique de l'élément chauffant n'a aucun

effet ni sur  $\Delta T_0$  ni sur  $\varphi$ . A haute fréquence, seules les courbes calculées en prenant en compte la masse thermique de l'élément chauffant et les courbes la négligeant diffèrent.

C'est un résultat très intéressant car on entrevoit là une possibilité de mesurer la conductivité thermique de l'élément chauffant à basses fréquences et sa capacité thermique à hautes fréquences. Il est bien évident que l'on devra fabriquer des éléments chauffants bien plus larges et bien plus épais et choisir un substrat ayant une très faible diffusivité thermique et dont les propriétés thermiques sont connues afin d'obtenir une précision de mesure suffisante.

Une augmentation de la conductivité thermique de l'élément chauffant a pour effet de diminuer légèrement  $\Delta T_0$  et d'augmenter  $-\varphi$  (Figure II. 13). Dans le régime des basses fréquences, la masse thermique de la bande chauffante peut être négligée (voir § 2.5.1.2.3) car la LPOT est bien plus grande que l'épaisseur de la bande chauffante : la bande chauffante est dans un régime quasi permanent.

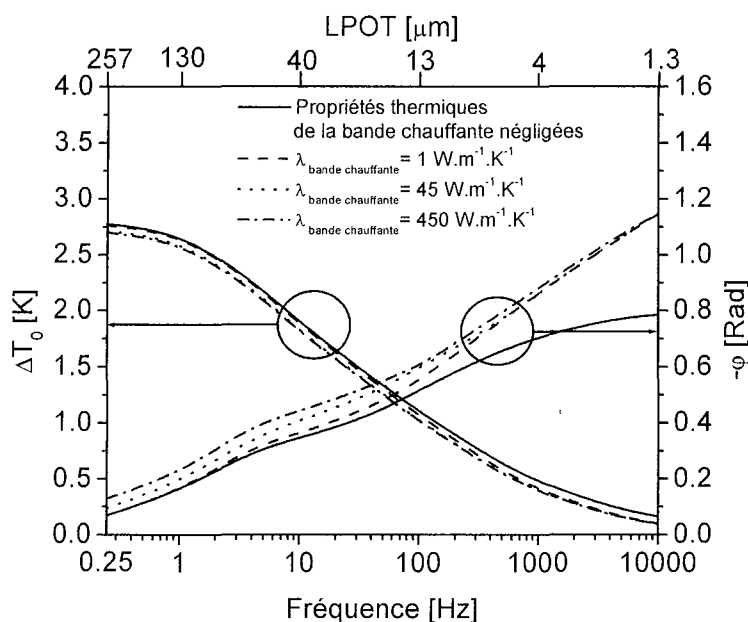


Figure II. 13 : Courbes calculées en faisant varier la conductivité thermique de la bande chauffante en maintenant la capacité thermique constante. Les simulations numériques utilisent une puissance de chauffage par unité de longueur de  $0,77 \text{ W.m}^{-1}$  et sont réalisées en utilisant les données d'une feuille de Kapton de  $125 \mu\text{m}$  d'épaisseur et une condition limite isotherme au niveau de la face inférieure de l'échantillon.

Le transfert de chaleur dans le plan de la bande chauffante n'affecte plus  $\Delta T_0$  et  $-\varphi$  à ces fréquences car la différence d'oscillation d'amplitude au centre de la bande chauffante est



identique à celle sur ses bords. Le gradient d'amplitude thermique est d'autant plus faible que la fréquence est élevée de façon tout à fait analogue à ce qui se produit le long de la bande chauffante (Figures II. 10a et c).

La différence entre les courbes calculées à haute fréquence en négligeant et en prenant en compte les propriétés thermiques de la bande chauffante est uniquement due à la masse thermique seule de l'élément chauffant (voir § suivant).

### 2.5.1.2.3 Influence de la capacité thermique de la sonde

De même que précédemment, l'influence de la masse thermique de l'élément chauffant a été étudiée numériquement sur la feuille de Kapton en faisant varier la capacité thermique de l'élément chauffant, en conservant sa conductivité thermique constante et égale à  $45 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et en prenant une condition limite isotherme sur la face inférieure de l'échantillon.

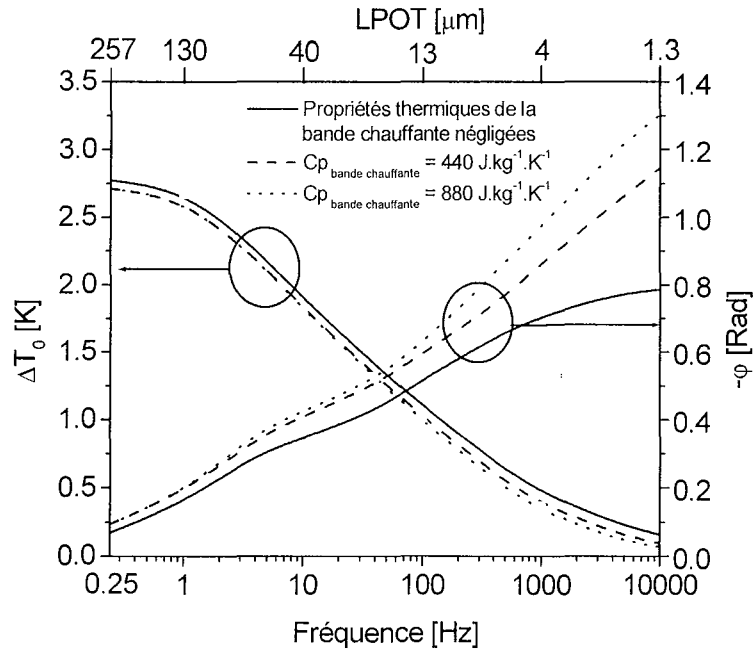


Figure II. 14 : Courbes calculées en faisant varier la capacité thermique pour une conductivité thermique de la bande chauffante constante. Les simulations numériques utilisent une puissance de chauffage par unité de longueur de  $0,77 \text{ W.m}^{-1}$  et sont réalisées sur une feuille de Kapton de  $125 \mu\text{m}$  d'épaisseur, en utilisant une condition limite isotherme au niveau de la face inférieure de l'échantillon.

$\Delta T_0$  et  $-\varphi$  sont tracés en fonction de la fréquence pour des capacités thermiques de la bande chauffante de  $440$  et  $880 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Figure II. 14). Les courbes obtenues en négligeant les propriétés thermiques de la bande chauffante sont également tracées sur la figure.

On peut voir que la variation de capacité thermique de la bande chauffante a un effet sur  $\Delta T_0$  et  $-\varphi$  uniquement aux grandes fréquences. Relativement à l'amplitude totale, à ces fréquences, l'effet de la masse thermique de l'élément chauffant est important. Une augmentation de la capacité thermique a pour effet de diminuer  $\Delta T_0$  et d'augmenter  $-\varphi$ .

La masse thermique de l'élément chauffant n'affecte pas  $\Delta T_0$  et  $-\varphi$  à basses fréquences car la LPOT est bien plus grande que l'épaisseur de la bande chauffante de sorte que la masse thermique de l'élément chauffant peut être négligée devant la masse thermique contenue dans la demi-sphère de rayon égale à LPOT.

L'augmentation du déphasage s'explique facilement par l'augmentation de l'influence de la masse thermique de l'élément chauffant avec la fréquence.

## 2.5.2 Mesure de la conductivité thermique dans le plan de la couche

### 2.5.2.1 Introduction

Nous allons à présent étudier numériquement la capacité de la méthode  $3\omega$  à mesurer la conductivité thermique  $\lambda_{//}$  dans le plan de couches relativement épaisses ( $>1 \mu\text{m}$ ). Nous décrirons brièvement le principe de la mesure<sup>63,79,91</sup> (§ 2.5.2.2) et nous étudierons par simulation numérique la précision de la mesure par rapport à la mesure de la conductivité thermique dans la direction perpendiculaire  $\lambda_{\perp}$  au plan de la couche (§ 2.5.2.3) en fonction de la largeur de la bande chauffante (§ 2.5.2.4) et de la fréquence (§ 2.5.2.5). Nous limiterons notre étude au système PbTe/BaF<sub>2</sub>.<sup>95</sup> Le PbTe présente un intérêt évident pour la thermoélectricité puisque des superréseaux à base de ce matériau déposés sur du fluorure de baryum ont montré des facteurs de mérite ZT supérieurs à 1.<sup>67</sup>

### 2.5.2.2 Principe de la mesure

Les conductivités thermiques  $\lambda_{//}$  et  $\lambda_{\perp}$  sont déterminées expérimentalement en mesurant l'amplitude d'oscillation de température à une fréquence donnée sur deux bandes chauffantes de largeur différente (Figure II. 15).

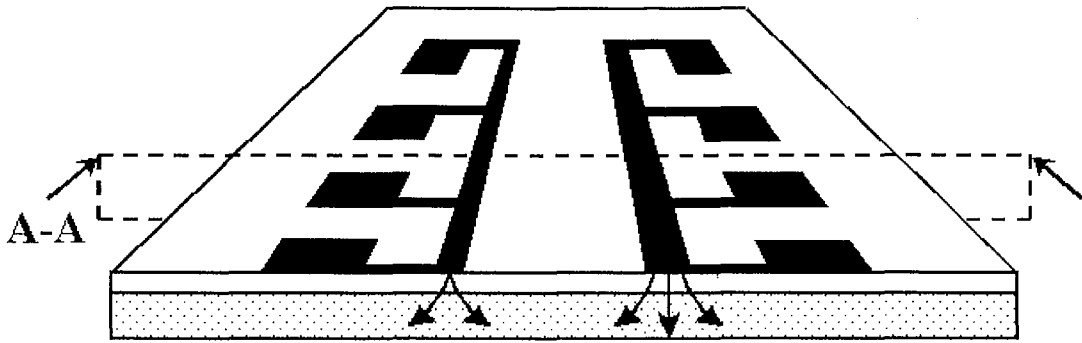


Figure II. 15 : Géométrie de l'échantillon pour mesurer par la méthode  $3\omega$  à deux bandes les composantes du tenseur de conductivité thermique d'une couche ayant une conductivité thermique anisotrope. La zone grisée représente le substrat de la couche : deux bandes métalliques de largeur différente servent à la fois à mesurer la conductivité thermique dans les directions du plan de la couche et dans la direction perpendiculaire. La bande la plus large étant plus sensible à la composante normale au plan de la couche que la bande la plus étroite, il est possible d'extraire les deux composantes du tenseur de la conductivité thermique de la couche par une mesure sur les deux bandes si l'on suppose le tenseur de forme diagonale.

La bande la plus étroite étant plus sensible à  $\lambda_{//}$  que la bande la plus large, il est possible d'extraire les deux composantes de la conductivité thermique de la couche par une mesure sur les deux bandes si l'on suppose le tenseur de la conductivité thermique de forme diagonale. Numériquement, le problème revient à résoudre un système de la forme :

$$\begin{cases} f_1(\lambda_{//}, \lambda_{\perp}, \Delta T_1, P_{I_1}, 2b_1) = 0 \\ f_2(\lambda_{//}, \lambda_{\perp}, \Delta T_2, P_{I_2}, 2b_2) = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 16})$$

où  $f_1$  et  $f_2$  sont des équations non-linéaires reliant  $\lambda_{//}$  et  $\lambda_{\perp}$  pour les puissances de chauffages expérimentales  $P_{I_1}$  et  $P_{I_2}$ , les largeurs de bande  $2b_1$  et  $2b_2$  ( $2b_1 \neq 2b_2$ ) et les amplitudes thermiques expérimentales  $\Delta T_1$  et  $\Delta T_2$  obtenues sur ces bandes.

Pratiquement, connaissant les amplitudes thermiques expérimentales  $\Delta T_i$  ( $i=1$  et  $2$ ) et les puissances sur les éléments chauffants  $P_i$ , on peut calculer les courbes  $\lambda_{\perp} = g_i(\lambda_{//})$  telles que pour un  $\lambda_{//}$  donné, il existe un  $\lambda_{\perp}$  obtenu par ajustement vérifiant  $f_i=0$ .

### 2.5.2.3 Précision de la mesure dans le plan par rapport à la mesure dans la direction perpendiculaire à la couche

Pour estimer la précision de la mesure de  $\lambda_{//}$  par rapport à  $\lambda_{\perp}$ , nous avons calculé numériquement la variation d'amplitude d'oscillation de température lorsque l'on varie la

valeur de la conductivité thermique dans les deux directions. Cette étude a été appliquée au cas d'une couche de tellurure de plomb (PbTe) de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposée sur du fluorure de baryum ( $\text{BaF}_2$ ) pour une largeur de bande chauffante de 2  $\mu\text{m}$  et une fréquence de 100 Hz (Figure II. 16) à température ambiante. Les données utilisées dans cette simulation sont portées dans le Tableau II. 1. La puissance dans la bande chauffante est ajustée pour obtenir une amplitude de 1 K lorsque  $\lambda_{//}$  est égale à  $\lambda_{\perp}$ . La courbe en traits continus est obtenue en fixant  $\lambda_{//}$  égale à 2  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , la valeur dans le matériau massif, et en faisant varier la composante  $\lambda_{\perp}$  de 1 à 8  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . La courbe en traits pointillés est obtenue de manière similaire mais en fixant la composante  $\lambda_{\perp}$  égale à 2  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et en faisant varier la composante  $\lambda_{//}$  de 1 à 8  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . De même, la puissance de chauffage a été ajustée pour obtenir une amplitude d'oscillation de température de 1 K lorsque  $\lambda_{//}$  et  $\lambda_{\perp}$  sont égales.

On constate que, lorsque l'on fait varier  $\lambda_{//}$ , l'amplitude d'oscillation de température varie nettement moins que lorsque l'on fait varier sa composante normale  $\lambda_{\perp}$ . La mesure de la conductivité thermique dans la direction du plan de la couche s'avère donc beaucoup moins précise que la mesure dans la direction perpendiculaire pour notre système PbTe/ $\text{BaF}_2$ . Ce manque de précision a deux origines :

1. La largeur de la bande chauffante est ici à peine plus petite que l'épaisseur de la couche (2 contre 3  $\mu\text{m}$ ). L'intensité du flux de chaleur dans le plan de la couche est donc plus faible que dans la direction perpendiculaire.
2. Le contraste thermique entre les deux matériaux PbTe et  $\text{BaF}_2$  étant relativement faible (2,0 contre 11,7  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), l'amplitude thermique due à la couche est relativement faible comparée à celle due au substrat.

Pour augmenter le flux de chaleur dans le plan de la couche on pourrait diminuer la largeur de l'élément chauffant dans la limite de ce qui peut être fait par les méthodes photolithographiques.

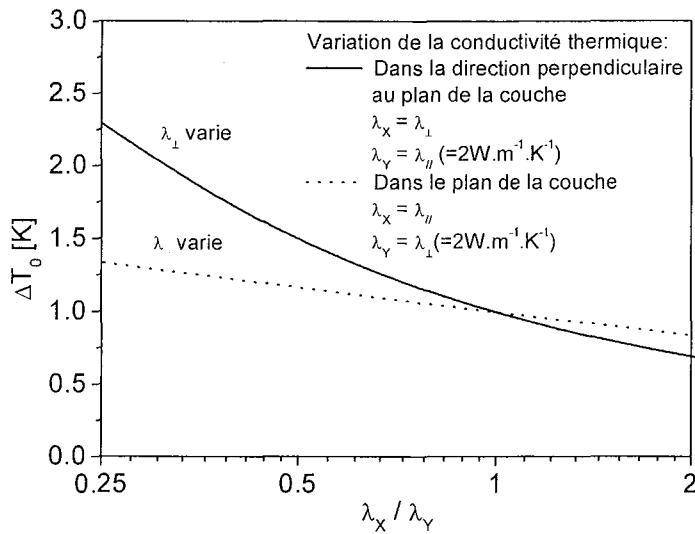


Figure II. 16 : Précision de la mesure par la méthode  $3\omega$  à deux bandes de la composante de la conductivité thermique dans le plan de la couche par rapport à la composante normale dans le cas d'une couche de PbTe sur un substrat de BaF<sub>2</sub>. La puissance dans la bande chauffante est ajustée pour obtenir une amplitude de 1 K lorsque la composante  $\lambda_{\parallel}$  de la conductivité thermique dans le plan de la couche est égale à sa composante normale  $\lambda_{\perp}$ . La courbe en traits continus est obtenue en fixant la composante  $\lambda_{\parallel}$  ( $=2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , sa valeur dans le matériau massif) et en faisant varier la composante  $\lambda_{\perp}$  de 1 à 8  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . La courbe en traits pointillés est obtenue en fixant la composante  $\lambda_{\perp}$  ( $=2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , sa valeur dans le matériau massif) et en faisant varier la composante  $\lambda_{\parallel}$  de 1 à 8  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

De plus, pour diminuer l'influence du substrat on pourrait augmenter la fréquence afin de réduire la LPOT et ainsi diminuer le signal provenant du substrat. En effet, le signal provenant du substrat diminue lorsque la fréquence augmente comme on peut le voir très clairement par exemple dans la formule de Cahill (II. 7) alors que comme nous l'avons déjà signalé le signal provenant de la couche est en première approximation indépendant de la fréquence (Equation II. 8).

L'influence de la largeur de la bande chauffante et de la fréquence sur la précision de la mesure est discutée dans les deux paragraphes suivants.

#### 2.5.2.4 Influence de la largeur de la sonde sur la précision de la mesure

Pour apprécier l'influence de la largeur de la bande chauffante sur la précision de  $\lambda_{\parallel}$  par rapport à  $\lambda_{\perp}$  dans le système PbTe/BaF<sub>2</sub>, nous avons calculé l'amplitude thermique (Figure II. 17) due au substrat et au niveau de la bande chauffante en fonction de la largeur de la bande chauffante en prenant en compte un transfert de chaleur en 2D ou 1D dans la couche. Tous les calculs ont été réalisés pour une fréquence de 100 Hz avec la puissance de

chauffage utilisée pour obtenir une amplitude de 1 K au niveau du substrat quelle que soit la largeur de la bande chauffante. Les conductivités thermiques  $\lambda_{//}$  et  $\lambda_{\perp}$  de la couche sont prises égales à  $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

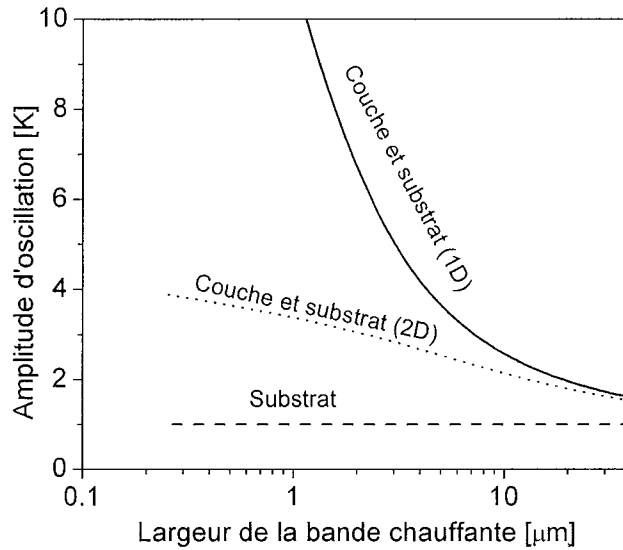


Figure II. 17 : Influence de la largeur de la sonde thermique sur l’amplitude thermique dans le cas d’une couche de PbTe/BaF<sub>2</sub>, en fonction de la largeur de la bande chauffante. Traits discontinus : amplitude d’oscillation de température due au substrat. Traits en pointillés : amplitude au niveau de la bande chauffante dans le système PbTe/BaF<sub>2</sub> obtenue par simulation numérique en prenant en compte un transfert de chaleur en 2D dans la couche. Trait continu : amplitude calculée en supposant un transfert en 1D dans la couche à partir des équations (II. 7) et (II. 9). Tous les calculs ont été faits avec une puissance de chauffage utilisée pour obtenir une amplitude de 1 K au niveau du substrat.

Lorsque la largeur de la bande chauffante devient grande devant l’épaisseur de la couche (3  $\mu\text{m}$ ), les courbes calculées en prenant un transfert de chaleur en 1D et 2D tendent vers celle calculée sur le BaF<sub>2</sub> seul : le flux de chaleur à l’intérieur de la couche tend en effet à être en 1D et l’amplitude due à la couche tend vers zéro lorsque la largeur de la bande tend vers l’infini comme le montre l’équation (II. 9). Par contre, si on diminue la largeur de la bande, on observe une différence marquée entre les courbes calculées en prenant un transfert en 1D ou 2D dans la couche. La contribution à l’amplitude thermique due au substrat par rapport à la contribution de la couche est alors relativement plus faible et la précision sur la mesure de  $\lambda_{//}$  et  $\lambda_{\perp}$  est meilleure.

Par conséquent, la mesure de la conductivité thermique dans le plan de la couche est grandement améliorée par une diminution de la largeur de la bande chauffante. Cependant, pour que la mesure soit précise, il faut ne pas perdre de vue que la largeur de l’élément

chauffant doit être soit égale soit inférieure à l'épaisseur de la couche mesurée. Dans le cas du système PbTe/BaF<sub>2</sub> étudié jusqu'à présent, la mesure est sans doute possible. Cette contrainte peut cependant poser de grandes difficultés dans le cas de couches très minces (<1 μm), puisque la fabrication de bande de largeur inférieure à 1 μm par lithographie optique est très difficile. Il faudra également mesurer avec précision la largeur réelle de la bande chauffante avant la mesure, et la précision dépendra pour une grande part de la qualité de l'élément chauffant : largeur constante et connue avec précision. Des bandes chauffantes fabriquées par lithographie à faisceau d'électrons (e-beam lithography) pourraient avantageusement remplacer la lithographie optique. Cependant des contraintes techniques imposées par l'utilisation de la lithographie électronique limitent la longueur des bandes chauffantes à une centaine de microns. Par conséquent, on ne pourra pas faire l'économie de prendre en compte la longueur finie de l'élément chauffant dans l'analyse des données (voir § 2.5.1.1).

### 2.5.2.5 Influence de la fréquence sur la précision de la mesure

L'effet de la fréquence sur la précision de la mesure de la conductivité thermique sur le système précédent et pour une largeur de bande de 2 μm est moins prononcé que l'effet de la largeur de la bande chauffante (Figure II. 18).

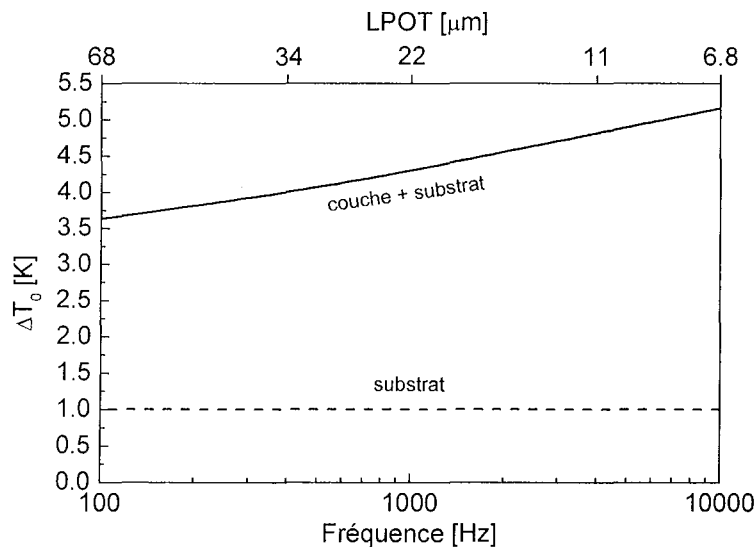


Figure II. 18 : Influence de la fréquence sur l'amplitude thermique dans le cas d'une couche de PbTe sur un substrat de BaF<sub>2</sub>. Traits discontinus : amplitude d'oscillation de température due au substrat. Trait continu : amplitude au niveau de la bande chauffante dans le système PbTe/BaF<sub>2</sub> obtenue par simulation numérique en prenant en compte un transfert de chaleur en 2D dans la couche, pour la même puissance qui a permis d'obtenir une amplitude de 1 K au niveau du substrat.

L'augmentation de la fréquence permet d'augmenter la contribution de la couche à l'amplitude thermique (trait continu) par rapport à celle du substrat (traits discontinus) et par conséquent d'améliorer la précision de la mesure de  $\lambda_{//}$  et  $\lambda_{\perp}$ . Changer la fréquence de 100 à 10000 Hz revient à augmenter la contribution de la couche de 35%. Malheureusement, cette augmentation s'accompagne de nombreuses difficultés expérimentales : rapidité d'acquisition de la carte d'acquisition, sensibilité au bruit de fond, nécessité d'utiliser des câbles spéciaux adaptés aux hautes fréquences, problème d'adaptation de l'impédance tout au long du circuit. Notons que si la longueur de pénétration à 100 Hz est très grande (68  $\mu\text{m}$ ), l'amplitude thermique due à la couche de PbTe est néanmoins grande devant celle du substrat car la largeur de la bande chauffante est plus faible que l'épaisseur du substrat.

#### 2.5.2.6 Conclusions

A travers l'étude sur le système PbTe/BaF<sub>2</sub>, il apparaît que la méthode  $3\omega$  devrait permettre de mesurer  $\lambda_{//}$ . Cependant, la précision de la mesure est au moins 4 à 5 fois moindre que la mesure de  $\lambda_{\perp}$  si la largeur de la bande chauffante est égale 2  $\mu\text{m}$  pour une épaisseur de couche égale à 3  $\mu\text{m}$ . La précision peut être grandement améliorée en utilisant des bandes chauffantes plus étroites (facteur deux pour une bande de 1  $\mu\text{m}$  de large). L'utilisation de la lithographie par faisceau d'électron au lieu de la lithographie optique permettrait dans ce cas un progrès significatif dans la mesure de la conductivité thermique sur des nanostructures (puits quantiques multiples par exemple). L'augmentation de la fréquence peut aussi théoriquement améliorer la précision de la mesure, cependant elle se heurtera à des difficultés pratiques pour un gain jugé relativement faible.

#### 2.5.3 Mesure de la conductivité thermique d'une couche d'AIN nanocristallin

Au chapitre I, nous avons proposé un petit modèle qui permet de décrire la conductivité thermique de couches minces ayant des tailles de grains nanométriques ou la conductivité thermique de superréseaux. Dans ce modèle, les grains dans une couche polycristalline ou l'ensemble des plans cristallins constituant une couche dans un superréseau sont supposés être des oscillateurs tout comme les atomes dans un matériau monocristallin homogène. Ce modèle prédit une température de Debye et une dépendance en température de la conductivité thermique plus faibles dans les nanostructures que la température de Debye des matériaux monocristallins homogènes équivalents et que la dépendance en température prédite par l'équation cinétique en prenant un libre parcours moyen des phonons égal à la



taille caractéristique de la nanostructure. Cette dépendance en température plus faible de la conductivité thermique a d'ailleurs été observée avec des superréseaux de type Si/Ge.<sup>60,37</sup> Nos avons donc essayé de vérifier nos prédictions sur une couche de nitrure d'aluminium ayant des grains de quelques nanomètres.

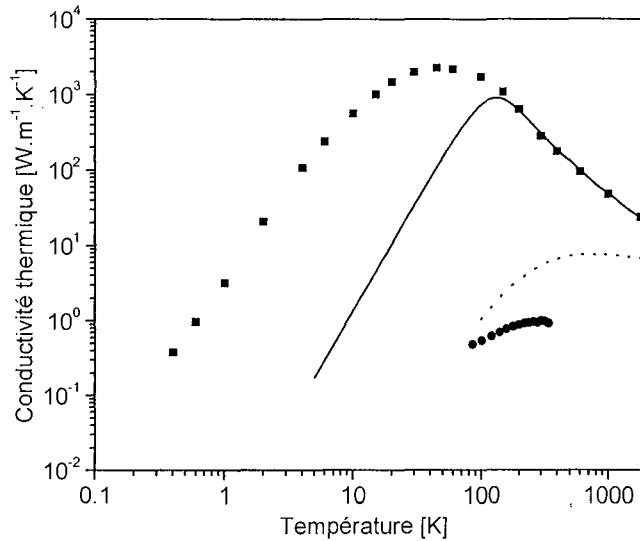


Figure II. 19 : Effet de la microstructure sur la conductivité thermique de l'AlN. ■ : Mesure sur un monocristal d'après G. Slack.<sup>96</sup> Trait continu : conductivité thermique calculée avec un modèle hybride cinétique/expérimental avec un libre parcours moyen d'un micron. Traits en pointillés : conductivité thermique calculée avec un modèle cinétique/expérimental avec un libre parcours moyen de 1 nanomètre. ● : conductivité thermique mesurée sur une couche nanocristalline.

Le nitrure d'aluminium (AlN) monocristallin a une très grande conductivité thermique mais de nombreuses études sur ce matériau à l'état massif montrent que la diffusion des phonons par des impuretés ou aux joints de grains peut réduire celle-ci fortement.<sup>96-97</sup> Pour la première fois à notre connaissance, nous avons mesuré entre 80 à 300 K,<sup>98</sup> la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$  d'une couche mince nanocristalline de nitrure d'aluminium<sup>99-100</sup> ayant une taille de grains entre 5 et 15 nm. La couche a été déposée par ablation laser par P. Verardi<sup>iv</sup> et M. Dinescu<sup>v</sup> et a une épaisseur de 322 nm. Les résultats sont portés dans la Figure II. 19 et comparés avec ceux mesurés sur un monocristal<sup>96</sup> et calculés à l'aide de l'équation cinétique pour des tailles de grains différentes. On constate que la conductivité thermique de la couche mince dépend faiblement de la température. Comparée aux valeurs du monocristal

<sup>iv</sup> Istituto di Acustica, O.M. Corbino, CNR --Rome, Italie.

<sup>v</sup> IFA, NILPRP, Boite postale MG16, 76900 Bucharest, Roumanie.

massif, la différence est spectaculaire. A 300 K, il existe au moins 2 ordres de grandeur entre la conductivité thermique du matériau massif et la couche.

La théorie cinétique du transfert de chaleur prédit que la conductivité thermique peut être calculée à l'aide de l'équation cinétique :

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v \tau v^2 \quad (\text{II. 17})$$

où  $C_v$ ,  $\tau$  et  $v$  sont la capacité thermique par unité de volume, le temps de relaxation moyen et la vitesse du son, respectivement.

La valeur de la conductivité thermique est le résultat des mécanismes de diffusion ( $\tau$ ), de la forme des relations de dispersion des phonons ( $v$ ) et de la valeur de la capacité thermique et de leurs dépendances en température. Le seul mécanisme de diffusion dans un monocristal est la diffusion des phonons par eux-mêmes lorsque la température est supérieure à la température de Debye ( $\theta_D=800\text{K}$  pour l'AlN). Ainsi, la conductivité thermique d'un monocristal augmente lorsque la température diminue puisque le nombre de phonons diffusant diminue lui aussi avec la température. Lorsque le libre parcours moyen ( $l = \tau v$ ) devient comparable à la taille du monocristal ou à la taille des grains dans un polycristal ou à la distribution spatiale des défauts, la dépendance en température de la conductivité thermique suit la même dépendance en température en  $T^{-3}$  que la capacité thermique pour une température très largement inférieure à la température de Debye. La conductivité thermique du monocristal augmente et atteint son maximum à une température de 50 K puis diminue comme prévu par la théorie cinétique de la conductivité thermique. Par contre, la conductivité thermique de la couche nanocristalline ne fait que diminuer lorsque la température diminue tout comme le ferait un matériau amorphe. On peut comprendre ce résultat en prenant un libre parcours moyen indépendant de la température et égal à la taille de grains dans l'équation (II. 17).

En suivant la même procédure que Slack,<sup>96</sup> nous avons estimé la valeur de la conductivité thermique en fonction de la taille des grains (1  $\mu\text{m}$  et 1 nm) à partir des temps de relaxation de la diffusion phonons-phonons et de la diffusion phonons-joints de grains déduit des résultats expérimentaux obtenus sur le monocristal et de la formule cinétique. Les valeurs de la capacité thermique mesurées par Koshchenco et Grinberg en fonction de la température ont été utilisées dans ces calculs.<sup>101</sup> On voit que l'effet de la diffusion des phonons aux joints

de grains sur la conductivité thermique pour une taille de grains de 1  $\mu\text{m}$  est négligeable à température ambiante. Le modèle cinétique avec une taille de grains de 1 nm, ne permet pas d'obtenir une valeur de la conductivité thermique aussi faible que celle mesurée sur la couche nanocristalline. Cette taille est cependant encore supérieure à la distance interatomique<sup>102</sup> entre les atomes d'aluminium et d'azote (1.19 Å). On pourrait incriminer la présence d'impuretés dans les couches et notamment d'oxygène pour expliquer en partie la différence. Cependant, la dépendance en température de la conductivité thermique de la couche nanocristalline est bien plus faible que celle prédite par l'équation cinétique ce qui suggère que l'équation (II. 17) est dérivée en faisant des hypothèses qui ne sont pas validées totalement par les mesures expérimentales.

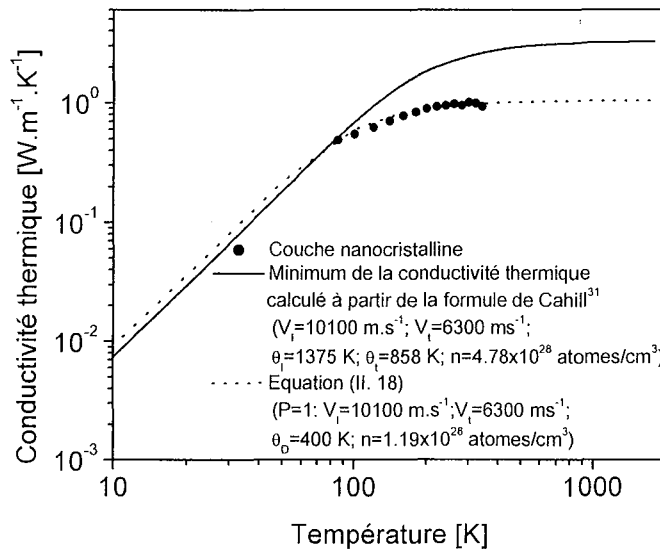


Figure II. 20 : Utilisation du modèle de minimum de conductivité thermique des solides. ● : conductivité thermique mesurée sur une couche nanocristalline d'AlN. Trait continu : courbe obtenue à l'aide de l'équation (II. 18) en utilisant les vitesses du son et la densité d'atomes du matériau monocristallin et en prenant une probabilité de transfert de l'énergie entre nanocristaux P égale à 1. Traits en pointillés : courbe obtenue à l'aide de l'équation (II. 18) en ajustant la densité de nanocristaux (et donc  $\theta_D$ ) et en prenant la probabilité P égale à 1.

Nous avons utilisé la formule que nous avons dérivée au chapitre I pour calculer la conductivité thermique de couches nanocristallines :

$$\lambda_L = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} P \sum_i v_i \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{II. 18})$$

Cette formule possède deux paramètres ajustables ayant un sens physique clair : la probabilité de transfert de l'énergie  $P$  d'un nanocristal à un nanocristal voisin et la densité  $n$  de nanocristaux par unité de volume. Puisque la température de Debye est fonction de cette densité, elle doit être calculée lorsque l'on change  $n$  (voir chapitre I).

La relation (II. 18) avec des vitesses du son longitudinales et transversales de 10100 et 6300  $\text{m.s}^{-1}$ , respectivement<sup>102,103</sup> permet de coller aux résultats expérimentaux pour une probabilité de transfert de 1 et une température de Debye deux fois plus faible que celle du matériau massif monocristallin<sup>102</sup> mesurée à  $\sim 0$  K (Figure II. 20). Puisque la température de Debye est divisée par deux, la densité de nanocristaux est quatre fois plus faible que la densité d'atomes. Ce résultat encourageant devra être confirmé sur des nanostructures (superréseaux) ayant des épaisseurs de couches bien contrôlées (l'effet de l'épaisseur des couches sera équivalent à la taille de grains). Il s'agira de voir si lorsque l'on augmente faiblement l'épaisseur des couches, la température de Debye diminue, et si la nature des matériaux composant le superréseau influe sur la probabilité de transfert de l'énergie  $P$ .

## 2.6 Conclusions sur la méthode $3\omega$

La méthode  $3\omega$ , développée à l'origine pour mesurer la conductivité thermique de matériaux amorphes est un formidable outil pour étudier la conductivité thermique et les phénomènes de transport dans les nanostructures, sans avoir besoin d'enlever le substrat. Nous avons construit un dispositif expérimental simple et facilement duplicable et développé nos propres outils numériques d'analyse des résultats expérimentaux. Nous avons validé ces outils pour différents types d'échantillon. De plus, nous avons appliqué la méthode  $3\omega$  à la mesure de la conductivité thermique d'une couche de nitrure d'aluminium nanocristalline afin de valider notre modèle de conductivité dans les nanocristaux. Même si le modèle permet d'ajuster les résultats expérimentaux, les deux paramètres ajustables  $n$  et  $P$  sont son point faible.

Les résultats des simulations numériques suggèrent que cette technique puisse être utilisée pour mesurer la capacité thermique et la conductivité thermique de couches thermoélectriques épaisses dont la caractérisation fait actuellement défaut et ayant un intérêt technologique évident en thermoélectricité (voir chapitre III).

Cependant la capacité de la méthode  $3\omega$  à mesurer la conductivité thermique dans le plan des couches est limitée par la difficulté à fabriquer par photolithographie des bandes

chauffantes de largeur constante suffisamment étroites. Tout indique qu'il serait très avantageux de fabriquer les bandes chauffantes par lithographie électronique. La lithographie électronique aurait en outre l'avantage de pouvoir fabriquer des bandes chauffantes sur une surface suffisamment réduite pour qu'elles ne soient pas interrompues par des plans de clivage dans le cas de substrats tel que le fluorure de baryum. Il serait alors pertinent de prendre en compte le transfert de chaleur en 3D dans l'échantillon comme nos outils de simulation numérique peuvent le faire.

### 3 La méthode de Völklein-Kessler

#### 3.1 Introduction

L'ingénierie des microgénérateurs thermoélectriques de type planaire, c'est-à-dire ayant un flux de chaleur dans les directions du plan de la couche nécessite le développement de techniques de mesure de la conductivité thermique adaptées. Dans la partie précédente, nous avons montré les limitations de la méthode  $3\omega$  à mesurer la conductivité thermique dans le plan des couches, il nous faut donc utiliser une autre technique pour mesurer la conductivité thermique dans cette direction. Les microgénérateurs thermoélectriques de type planaire ayant un rapport surface sur volume très grand, il est de plus indispensable de mesurer l'émissivité et le coefficient de transfert de chaleur par convection en plus de la conductivité thermique. Afin de constituer une base de données utile à l'ingénieur, ces mesures devront être faites sur de nombreux types de matériaux (matériaux thermoélectriques, diélectriques, métaux). Les données collectées permettront de calculer la géométrie optimale, les performances attendues et de définir les utilisations possibles de ce type de micromachines (Chapitre III).

Parmi toutes les techniques de mesure, la méthode mise au point par Völklein et ses collaborateurs<sup>104,105,106</sup> que nous appellerons méthode Völklein par la suite, est la plus appropriée pour mesurer la conductivité thermique dans le plan des couches et leur émissivité. Cependant cette technique nécessite la fabrication de grandes membranes sur laquelle se trouve une bande chauffante métallique similaire à celle utilisée pour la méthode  $3\omega$  et qui sert également de capteur de température. Ces membranes doivent avoir un rapport longueur sur largeur important essentiellement à cause des outils d'analyse utilisés jusqu'à présent pour interpréter les résultats expérimentaux. Ceci limite son utilisation puisqu'il n'est pas possible de faire de grandes membranes avec des matériaux fragiles comme des

superréseaux ou ayant de fortes contraintes internes. De plus, la méthode Völklein n'a jamais été appliquée à la mesure de la conductivité thermique de matériaux thermoélectriques déposés à haute température à cause des contraintes de fabrication des structures tests.

Après avoir rappelé le principe de la méthode Völklein (§ 3.2) et décrit notre dispositif expérimental (§ 3.3), nous allons présenter une simulation numérique et les configurations des structures tests (§ 3.4) permettant à la fois d'améliorer la précision de la méthode Völklein et d'étendre son domaine d'utilisation à la mesure de matériaux thermoélectriques déposés à haute température. L'influence de la taille de la membrane sur la précision de la mesure de l'émissivité et de la conductivité thermique (§ 3.5.1) ainsi que la perturbation de la mesure par la bande métallique (§ 3.5.3) a été étudiée par simulation numérique. Enfin, nous présentons des mesures de conductivité thermique et d'émissivité réalisées sur des multicouches  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  et  $\text{Cr}/\text{Au}/\text{Cr}$  ainsi que sur des couches simples de silicium polycristallin non dopées, dopées au bore et dopées au phosphore, matériaux entrant dans la fabrication d'un microgénérateur thermoélectrique (voir chapitre III).

## 3.2 Etat de l'art

### 3.2.1 Principe de la méthode Völklein

La conductivité thermique et l'émissivité d'une couche ou d'une structure composite sous forme de couches libérées de leur substrat (membranes) sont déterminées en mesurant les augmentations de température moyenne sur deux bandes chauffantes (bolomètre) qui se trouvent sur deux membranes de taille différente. Les membranes sont supportées par un cadre en silicium monocristallin jouant le rôle de puits thermique (Figure II. 21). Les mesures sont faites sous vide et dans un environnement de type corps-noir. Contrairement à la méthode  $3\omega$ , un courant continu permet de créer le gradient de température sur les membranes à mesurer par effet Joule. L'augmentation de température au niveau de la bande chauffante est mesurée dans un pont de Wheatstone par le changement de la résistance électrique de l'élément chauffant avec la température après étalonnage de celle-ci (Figure II. 22). L'augmentation de température des bandes chauffantes dépend des puissances de chauffage, mesurées directement et des conductances thermiques des membranes. La conductance thermique totale est la somme de la conductance thermique due à la conduction et de la conductance thermique radiative. La proportion de chaleur perdue par la membrane par conduction et par radiation dépend essentiellement de la largeur de la membrane : les

perles par radiation augmentent lorsque la largeur de la membrane augmente. Ainsi, on peut déduire la conductivité thermique d'une membrane à partir de mesures faites sur deux membranes ayant des largeurs différentes (Figure II.21).

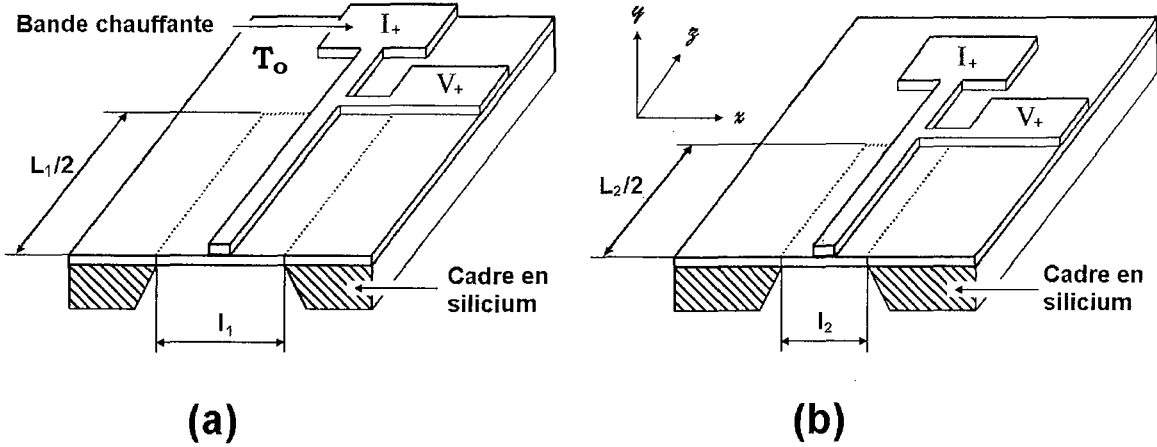


Figure II. 21 : Schéma des structures tests du type Völklein : l'augmentation de température par effet Joule des bandes chauffantes sur une membrane de largeur  $l_1$  (a) et une membrane de largeur  $l_2$  ( $l_2 < l_1$ ) (b) pour une puissance de chauffage connue permet de mesurer sa conductivité thermique et son émissivité.

### 3.2.2 Méthode analytique d'interprétation des résultats expérimentaux

La déduction de l'émissivité et de la conductivité thermique à partir de la mesure de la puissance de chauffage et de l'augmentation de température de la bande chauffante sur deux membranes de largeur différente par des formules analytiques est relativement complexe mais bien documentée.<sup>104,105,106</sup> Nous allons juste souligner les hypothèses faites par Völklein et coll. pour dériver ces formules. Le point de départ du calcul est basé sur l'équation régissant la conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial^2 \Delta T(x, y)}{\partial x^2} - \mu^2 \Delta T(x, y) = 0 \quad (\text{II. 19})$$

avec

$$\mu^2 = \frac{8\varepsilon\sigma_{SB}T_0^3}{\lambda d} \quad (\text{II. 20})$$

où  $T(x,y)$  est la température de la membrane à la côte  $x,y$ ,  $T_0$  la température ambiante,  $\varepsilon$  l'émissivité,  $\lambda$  et  $d$  la conductivité thermique et l'épaisseur de la membrane et  $\sigma_{SB}$  la constante de Stefan-Boltzmann.

La forme de l'équation (II. 20) démontre que l'on a supposé un flux de chaleur en une dimension de la bande chauffante vers le puits thermique (cadre en silicium). Cette hypothèse est justifiée si la longueur de la membrane est bien plus grande que sa largeur et si la chaleur ne s'écoule pas dans la bande chauffante le long de l'axe  $y$ . Ceci implique également que la bande chauffante soit très étroite et très fine puisqu'elle est faite d'un matériau ayant une forte conductivité thermique (métal). Les hypothèses faites par Völklein vont de pair avec les structures qu'il utilise.

### 3.3 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental que nous avons mis au point est illustré sur la Figure II. 22. Le circuit électrique permettant de mesurer la variation de résistance électrique associée à l'augmentation de température des bandes chauffantes utilise un pont de Wheatstone. Un générateur de courant continu alimente le pont par l'intermédiaire des résistances  $R_A$  et  $R_B$ , servant à diminuer le courant passant dans l'échantillon.

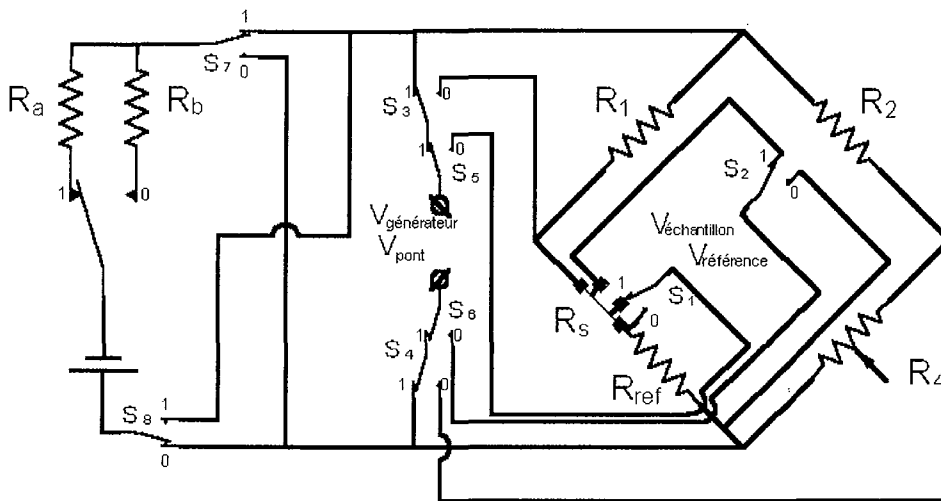


Figure II. 22 : Circuit électrique de la méthode Völklein. Ce circuit utilise un pont de Wheatstone qui permet de mesurer la faible variation de résistance électrique associée à l'augmentation de température de la bande chauffante.

Le pont est équilibré en ajustant la résistance variable  $R_4$  avec une puissance de chauffage dans l'échantillon très faible pour que la température de la bande chauffante n'excède pas la température ambiante de plus de 0,01 K environ. Puis le courant délivré par le générateur est multiplié par dix. On attend un court instant pour qu'un régime permanent s'établisse. Les tensions sur le pont ( $V_{générateur}$ ), à la sortie du pont ( $V_{pont}$ ), sur l'échantillon



( $V_{\text{échantillon}}$ ) et sur une résistance de référence ( $V_{\text{référence}}$ ) sont mesurées en positionnant les relais selon les positions indiquées dans le Tableau II. 2. Puis les mesures sont effectuées à nouveau mais en inversant la polarité du générateur à l'aide des relais  $S_7$  et  $S_8$ . Une moyenne des deux mesures est réalisée afin d'éliminer toutes les tensions parasites d'origine thermoélectrique.

Tableau II. 2 : Position des relais pour mesurer les différentes tensions

	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$	$S_7$	$S_8$
$V_{\text{générateur}}$	-	-	1	1	1	1	0 puis 1	1 puis 0
$V_{\text{pont}}$	-	-	0	0	1	1	0 puis 1	1 puis 0
$V_{\text{échantillon}}$	1	1	-	-	0	0	0 puis 1	1 puis 0
$V_{\text{référence}}$	0	0	-	-	0	0	0 puis 1	1 puis 0

Nous allons maintenant dériver les formules permettant de calculer l'augmentation moyenne de température de la bande chauffante ( $\Delta T$ ) et la puissance de chauffage  $P$  à partir de ces quatre tensions.

La tension à la sortie du pont est reliée à la tension appliquée sur celui-ci par :<sup>107</sup>

$$V_{\text{pont}} = \frac{R_1 R_4 - R_2 R_3}{(R_2 + R_4)(R_1 + R_3)} V_{\text{générateur}} \quad (\text{II. 21})$$

avec

$$R_3 = R_{\text{ref}} + R_M + \Delta R_M + 2R_F \quad (\text{II. 22})$$

où  $R_{\text{ref}}$  est une résistance de valeur connue permettant de mesurer le courant dans la bande chauffante,  $R_M$  est la résistance électrique de l'élément chauffant mesurée entre les deux prises de tension  $V_+$  et  $V_-$  à température ambiante,  $\Delta R_M$  est l'augmentation de résistance de l'élément chauffant due à l'augmentation de température  $\Delta T$  de la bande chauffante sur la membrane et  $R_F$  est la résistance électrique entre l'amenée de courant et la prise de tension de la bande chauffante.

Lorsque le pont est équilibré avec une très petite tension  $V_{\text{générateur}}$  ( $\Delta T \sim 0$ ), on a d'après (II. 21) :

$$R_1 R_4 - R_2 (R_{\text{ref}} + R_M + 2R_F) = 0 \quad (\text{II. 23})$$

Ensuite, en injectant un courant plus intense, le pont est déséquilibré et l'équation (II. 21) devient, compte tenu de (II. 23) :

$$V_{pont} = -\frac{R_2 \Delta R_M}{(R_2 + R_4)(R_1 + R_3)} V_{générateur} \quad (II. 24)$$

En remplaçant la résistance  $R_4$  par son expression (II. 23) dans (II. 24), il vient :

$$V_{pont} = -\frac{R_2 \Delta R_M}{\left(R_2 + \frac{R_2(R_{ref} + R_M + 2R_F)}{R_1}\right)(R_1 + R_{ref} + R_M + 2R_F + \Delta R_M)} V_{générateur} \quad (II. 25)$$

En supposant que  $\Delta R_M \ll R_M$  ce qui est vrai si  $\Delta T$  est faible, on a :

$$V_{pont} = -\frac{R_2 \Delta R_M}{\left(R_2 + \frac{R_2(R_{ref} + R_M + 2R_F)}{R_1}\right)(R_1 + R_{ref} + R_M + 2R_F)} V_{générateur} \quad (II. 26)$$

et finalement :

$$V_{pont} = -\frac{R_1 \Delta R_M}{(R_1 + R_{ref} + R_M + 2R_F)^2} V_{générateur} \quad (II. 27)$$

Compte-tenu du coefficient de variation relative de la résistance de la bande chauffante avec la température  $\alpha_R$  :

$$\alpha_R = \frac{1}{R_M} \left. \frac{dR_M}{dT} \right|_R \quad (II. 28)$$

l'augmentation de température  $\Delta T$  se déduit de (II. 26) :

$$\Delta T = -\frac{(R_1 + R_{ref} + R_M + 2R_F)^2}{\alpha_R R_M R_1} \frac{V_{pont}}{V_{générateur}} \quad (II. 29)$$

Et la puissance thermique dissipée par la bande chauffante est :

$$P_{échantillon} = \frac{V_{échantillon} V_{référence}}{R_{ref}} \quad (II. 30)$$

Les équations (II. 29) et (II. 30) permettent de calculer l'augmentation moyenne de température et la puissance de chauffage de la bande chauffante et par la suite d'extraire la conductivité thermique et l'émissivité (ou le coefficient de transfert de chaleur par convection) soit par l'analyse proposée par Völklein et Kessler<sup>105,106</sup> à partir de l'équation (II. 19) soit par simulation du transfert de chaleur dans les membranes par simulation numérique.

### 3.4 Simulation numérique

Nous avons résolu le problème du transfert de chaleur en régime permanent se produisant dans une expérience de mesure, par la méthode Völklein, de la conductivité thermique et de l'émissivité (ou du coefficient de transfert de chaleur par convection) par une simulation numérique basée sur la méthode des volumes finis<sup>83, 108</sup> dans les configurations des structures tests présentées dans la Figure II. 23.

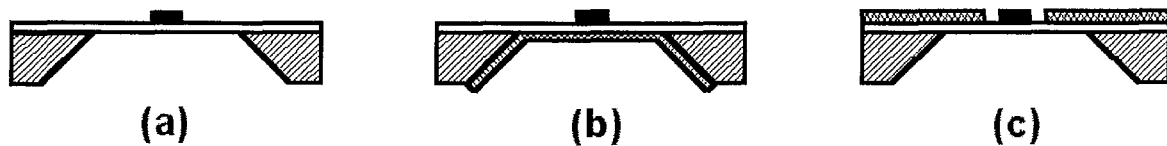


Figure II. 23 : Structures tests permettant de mesurer la conductivité thermique et l'émissivité (a) d'une membrane nue, (b) d'une couche déposée sur la face inférieure de la structure précédente et (c) d'une couche structurée sur le dessus de la membrane avant sa libération.

La configuration (a) permet de mesurer la conductivité thermique d'un matériau isolant fabriqué sous forme de membrane. Les matériaux pouvant être mesurés par la structure (a) sont essentiellement des matériaux de structure, c'est-à-dire des matériaux ayant de bonnes propriétés mécaniques et de résistance chimique et qui serviront de substrat pour fabriquer notre microgénérateur thermoélectrique (voir chapitre IV). La structure (b) permet de mesurer la conductivité thermique de matériaux déposés sur la structure de type (a) sur sa face inférieure. C'est notamment le cas des matériaux métalliques et des matériaux thermoélectriques pouvant être synthétisés à basse température. Ces structures ne permettent néanmoins pas de mesurer les propriétés des matériaux déposés à très haute température (supérieure à la température de fusion du métal utilisé pour fabriquer les éléments chauffants) ou élaborés dans une chambre de déposition qui pourrait être contaminée par le métal de l'élément chauffant. C'est notamment le cas des couches de silicium polycristallin, l'un des matériaux thermoélectriques que nous étudierons au chapitre IV, qui sont déposées par LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) à 600°C. Dans ce cas, nous utiliserons des structures tests du type (c), où la couche devant être mesurée est structurée sur le dessus du matériau de structure qui servira de membrane avant la fabrication de l'élément chauffant et la libération de la membrane de son substrat de telle façon que le matériau à mesurer soit de chaque côté de la bande chauffante. L'utilisation de ces trois structures tests permet de mesurer la conductivité thermique et l'émissivité d'une grande gamme de matériaux à

l'exception peut-être des couches épitaxiées, ce qu'en principe la méthode  $3\omega$  permet de faire. Plus de détails sur la fabrication des structures de type (a) et (b) sont donnés au paragraphe 3.6.1.1. Le procédé de fabrication des structures (c) est exposé au chapitre suivant puisqu'elles sont réalisées en même temps que le microgénérateur.

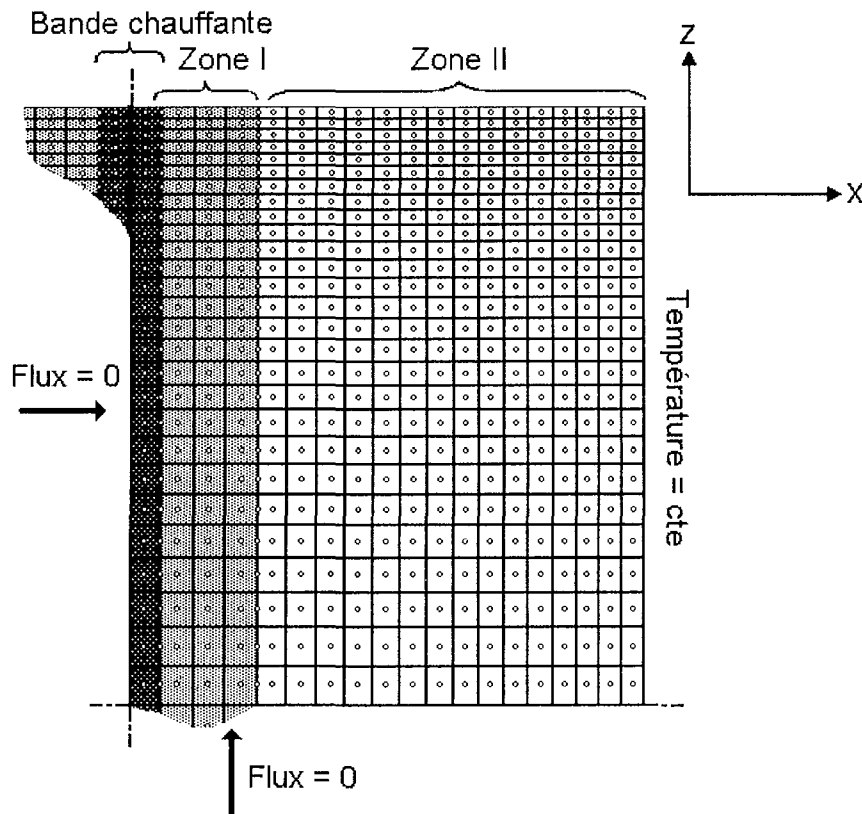


Figure II. 24 : Maillage de la membrane utilisé dans la simulation numérique de la méthode Völklein. Grâce aux propriétés de symétrie, les calculs se font sur le quart de la membrane. La membrane est divisée en trois zones (bande chauffante, zone I et zone II), ayant des propriétés thermiques distinctes ce qui permet de simuler le transfert de chaleur quelle que soit la structure test utilisée.

Le maillage de la membrane utilisé dans les simulations numériques est présenté dans la Figure II. 24. Pour des raisons de symétrie, on peut restreindre les calculs sur le quart de la membrane. La membrane est divisée en trois zones ayant des conductivités thermiques et des émissivités différentes, ce qui permet de modéliser les structures présentées dans la Figure II. 23. Le transfert radiatif et convectif est pris en compte par l'émissivité ( $\epsilon$ ) et le coefficient de transfert de chaleur par convection ( $h$ ), respectivement. Nous avons supposé que ces pertes de chaleur sont proportionnelles à la différence de température entre la membrane et l'environnement. Puisque la loi des pertes par radiation est en  $T^4$  (loi de Stefan-Boltzmann),

nous avons donc fait un développement limité au premier ordre de cette loi ce qui suppose que la température de la membrane est proche de la température ambiante  $T_0$ . La conduction de la chaleur est de plus supposée se faire dans le plan de la membrane et non pas dans sa direction perpendiculaire. La conduction le long de l'élément chauffant est prise en compte. La température du cadre en silicium est supposée constante et égale à la température ambiante.

### 3.5 Investigation du potentiel de la méthode

#### 3.5.1 Mise en évidence des faiblesses de la méthode d'interprétation des données par les formules analytiques

Nous avons calculé l'augmentation de température  $\Delta T$  de l'élément chauffant de largeur  $20 \mu\text{m}$  pour des membranes de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  de  $800 \text{ nm}$  d'épaisseur, de  $1,6 \text{ mm}$  de largeur et de conductivité thermique  $2,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et dont la longueur varie de  $1,6$  à  $16 \text{ mm}$  en utilisant les formules analytiques dérivées par Völklein et Kessler à partir de l'équation (II. 18) et par simulation numérique (Figure II. 25). La puissance sur l'élément chauffant est ajustée pour avoir une augmentation de température de  $1 \text{ K}$  lorsque les formules analytiques sont utilisées. Cette puissance est ensuite réutilisée pour calculer l'augmentation de température de l'élément chauffant par simulation numérique en prenant en compte pleinement le transfert de chaleur bidimensionnel dans la membrane mais en négligeant le transfert le long de l'élément chauffant (l'épaisseur est considérée nulle).

Les augmentations de température calculées par les formules analytiques et par la méthode numérique des volumes finis tendent à être égales pour des membranes ayant de grands rapports longueur sur largeur. La différence n'est que de  $5\%$  pour une membrane ayant un rapport longueur sur largeur de  $10$ , rapport utilisé par Völklein et Kessler pour leurs mesures. La différence peut atteindre  $55\%$  pour une membrane carrée, ce qui montre la faiblesse de leur méthode d'analyse pour des membranes ayant de faibles rapports longueur sur largeur. Dans ce cas, un recours à la simulation numérique est nécessaire.

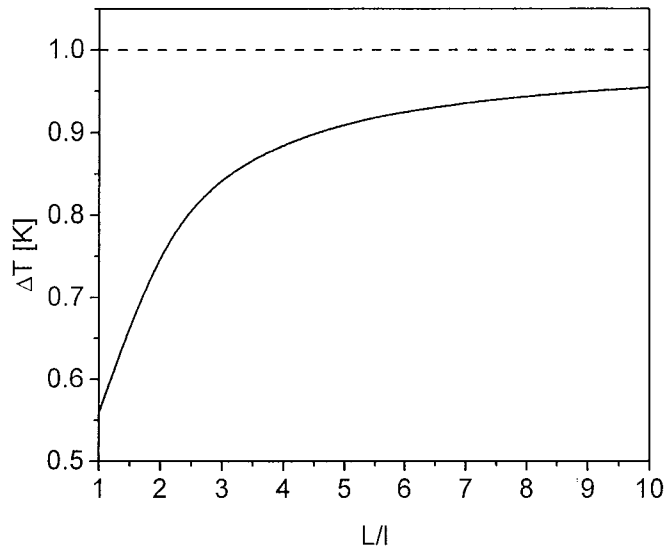


Figure II. 25 : Mise en évidence de l'inadéquation des méthodes analytiques pour interpréter les résultats expérimentaux sur des membranes de faibles rapports longueur sur largeur. La largeur, la conductivité thermique et l'émissivité de la membrane sont 1,6 mm ;  $2,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et 0,18, respectivement. Traits discontinus : courbe calculée en utilisant la méthode d'analyse de Völklein. La puissance de chauffage est ajustée pour chaque taille de membrane afin d'obtenir une augmentation moyenne de température de 1 K de la bande chauffante. Trait continu : augmentation de température moyenne obtenue par simulation numérique pour les mêmes puissances de chauffage.

### 3.5.2 Influence la taille de la membrane sur la précision de la mesure de l'émissivité

La conductivité thermique et l'émissivité de membranes de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  ont été mesurées sous vide dans un environnement de type corps-noir sur deux séries de membranes de taille différente à température ambiante (Figure II. 26). Chaque série est composée de deux membranes de longueur et largeur différentes. Après calibration de l'élément chauffant pour en mesurer la température à partir de sa variation de résistance, l'augmentation de température ( $\sim 1 \text{ K}$ ) et la puissance de chauffage sont mesurées sur chaque couple de membrane. La simulation numérique est utilisée pour extraire la conductivité thermique et l'émissivité à partir de ces mesures. Pour une membrane donnée, la conductivité thermique est ajustée dans les simulations afin d'obtenir l'augmentation de température de la bande chauffante expérimentale à la même puissance de chauffage alors que l'émissivité varie de 0 à 1. La conductivité thermique et l'émissivité sont déterminées par l'intersection des deux courbes obtenues sur chaque série de membranes. Dans les simulations numériques, la conductivité thermique, qui permet d'obtenir l'augmentation de température expérimentale

est tracée en fonction de l'émissivité pour des membranes de taille 1,0x10 et 1,6x16 mm<sup>2</sup> (Figure II. 26a) et pour des membranes de taille 0,5x1,0 et 1,0x2,0 mm<sup>2</sup> (Figure II. 26b). La largeur, l'épaisseur et la conductivité thermique de la bande chauffante sont de 20 μm, 120 nm et 140 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, respectivement.

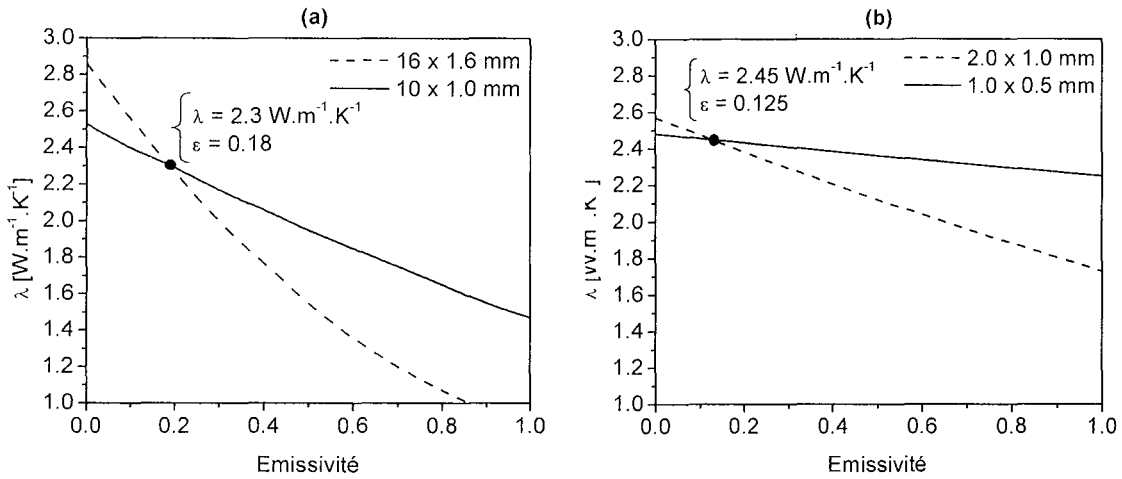


Figure II. 26 : Mesure de la conductivité thermique et de l'émissivité de membranes constituées de 200 nm SiN<sub>x</sub> / 400 nm SiO<sub>2</sub> / 200 nm SiN<sub>x</sub>. Les mesures sont faites sur (a) des membranes ayant une surface de 16x1,6 mm<sup>2</sup> et 10x1,0 mm<sup>2</sup> et (b) des membranes de 2,0x1,0 mm<sup>2</sup> et 1,0x0,5 mm<sup>2</sup>. La conductivité thermique des membranes dans les simulations numériques est ajustée pour chaque valeur d'émissivité de l'axe des abscisses pour que l'augmentation moyenne de température de la bande chauffante soit égale à celle mesurée sur chaque membrane. L'intersection des courbes donne l'émissivité et la conductivité thermique des membranes.

La conductivité thermique et l'émissivité mesurées sur des membranes de taille 1,0x10 et 1,6x16 mm<sup>2</sup> (0,5x1,0 et 1,0x2,0 mm<sup>2</sup>) sont de 2,3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et 0,18 (2,45 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et 0,125), respectivement. Ces valeurs sont voisines de celles mesurées par Völklein<sup>105</sup> sur des membranes similaires (2,4 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et 0,25) ce qui démontre à la fois la qualité de notre montage expérimental et la validité de notre simulation numérique.

La précision de la mesure de l'émissivité et de la conductivité thermique peut être estimée à partir des courbes de la Figure II. 26 : plus la membrane est large, plus la variation de conductivité thermique lorsque l'on change l'émissivité de 0 à 1 est grande. La mesure de l'émissivité sera plus précise avec des membranes de tailles 1,0x10 et 1,6x16 mm<sup>2</sup> qu'avec des membranes de tailles 0,5x1,0 et 1,0x2,0 mm<sup>2</sup>. Notons également que la précision de la mesure de l'émissivité sera plus faible si la membrane possède une plus grande conductivité thermique et une plus grande épaisseur ou si la membrane est longue.

### 3.5.3 Influence de la conduction de la chaleur le long de l'élément chauffant

Avec des membranes de petite taille, les pertes de chaleur par conduction le long de l'élément chauffant dont l'épaisseur est non nulle peuvent affecter significativement la température de l'élément chauffant. Nous avons calculé par simulation numérique, l'augmentation de température de l'élément chauffant en fonction de son épaisseur sur une membrane de  $1,6 \times 1,6 \text{ mm}^2$  et d'épaisseur 800 nm. La conductivité thermique et l'émissivité de la membrane sont  $2,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et 0,18. La puissance de chauffage est de  $20 \text{ }\mu\text{W}$ . La largeur et la conductivité thermique de l'élément chauffant sont de  $20 \text{ }\mu\text{m}$  et  $140 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , respectivement. La diminution de température due aux pertes de chaleur le long de l'élément chauffant exprimée en pourcentage de l'augmentation de température lorsque les pertes le long de l'élément chauffant sont nulles, est portée en fonction de l'épaisseur de l'élément chauffant dans la Figure II. 27.

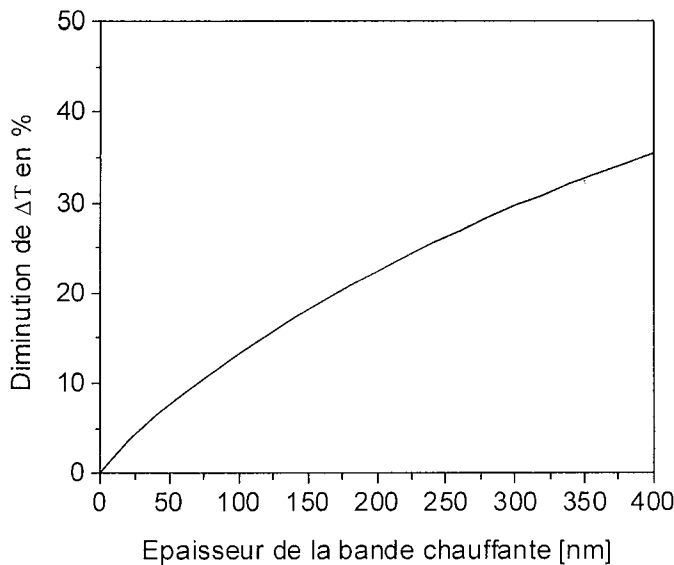


Figure II. 27 : Diminution de l'augmentation moyenne de température de la bande chauffante en pourcent engendrée par le flux de chaleur le long d'une bande chauffante de  $20 \text{ }\mu\text{m}$  de large dont la conductivité thermique est de  $140 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . La conductivité thermique et l'émissivité de la membrane sont de  $2,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et 0,18, respectivement. Sa taille est de  $1,6 \times 1,6 \text{ mm}^2$  et son épaisseur de 800 nm.

L'augmentation de température est diminuée de plus de 30 % pour une bande chauffante de 400 nm d'épaisseur. Il est clair que les méthodes de mesure de la conductivité thermique de membranes ayant de faibles conductivités thermiques sont particulièrement sensibles à la perturbation qu'engendre la sonde de température qui est ici une bande métallique. En effet, la conductivité thermique d'un métal est en général de un à deux ordres



de grandeur supérieure à la conductivité thermique à mesurer : il faut donc, pour diminuer l'influence de l'élément chauffant, diminuer la taille de la sonde (épaisseur, largeur) et faire des mesures sur des membranes longues et étroites. On voit aussi toute l'élégance de la méthode Völklein ou de la méthode  $3\omega$  qui n'utilisent qu'une seule bande métallique comme élément chauffant et comme capteur de température ce qui permet de minimiser la perturbation engendrée par le système de mesure sur le système à mesurer. Cependant et même s'il est toujours souhaitable de se mettre dans les conditions mentionnées ci-dessus, on peut, à l'aide de la simulation numérique, quantifier l'influence de la sonde par une simple mesure de résistivité électrique de l'élément chauffant qui permet de remonter à sa conductivité thermique et donc faire une mesure sur des membranes de taille quelconque.

### 3.6 Exemples d'application

Nous avons tout d'abord mesuré la conductivité thermique et l'émissivité de multicouches Cr/Au/Cr et de couches de silicium polycristallin en suivant la même procédure de mesure que celle utilisée pour mesurer les multicouches  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  (§3.6.1). Ces matériaux ont été caractérisés parce qu'ils entrent dans la fabrication de nos microgénérateurs (chapitre III) et pour étudier expérimentalement l'influence de la taille des grains sur le facteur de mérite (chapitre IV). Puis nous avons mesuré les coefficients de transfert de chaleur sous air sur des membranes de différentes tailles. Les résultats de la mesure du coefficient de transfert de chaleur sous air permettront en effet de calculer la géométrie optimale de microgénérateurs thermoélectriques fonctionnant sous air et de comprendre les transferts de chaleur autour de notre microgénérateur.

#### 3.6.1 Mesure de la conductivité thermique de $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ , Cr/Au/Cr et Poly-Si

##### 3.6.1.1 Fabrication des structures tests (MEMS)

Les structures tests ont été fabriquées dans la salle blanche du Laboratoire de Nanoélectronique de l'Université de Californie à Los Angeles (UCLA) lors de mon séjour dans l'équipe du professeur Gang Chen.<sup>vi</sup> La conductivité thermique et l'émissivité de

---

<sup>vi</sup> Gang Chen  
Associate Professor

Phone: (617) 253-0006 (Office)  
(617) 253-3555 (Lab)

couches de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ , Cr/Au/Cr, silicium polycristallin non-dopé, dopé au bore et dopé au phosphore ont été mesurées (Tableau II. 3) en utilisant les structures tests a, b et c de la Figure II. 23, respectivement.

La microfabrication de la structure du type a est simple. Une première couche de nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ ) de 200 nm d'épaisseur est déposée sur un substrat de silicium  $\langle 100 \rangle$  dont les deux faces sont polies, de quatre pouces de diamètre et de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ce dépôt est réalisé<sup>vii</sup> à 800°C par réaction chimique du silane ( $\text{SiH}_4$ ) et d'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) en phase vapeur à basse pression (LPCVD). Cette couche contient un excès de silicium par rapport au nitrure de silicium stœchiométrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) afin de minimiser les contraintes internes.<sup>109-110</sup> L'épaisseur du film a été mesurée par ellipsométrie en même temps que l'indice de réfraction qui est compris entre 2 et 2,3. La valeur de l'indice de réfraction permet de connaître la proportion de silicium par rapport à l'azote ( $1 < \text{N/Si} < 1,3$ )<sup>110,111</sup> et de déduire les contraintes internes dans la couche.<sup>109</sup> La deuxième étape consiste à déposer 400 nm d'oxyde de silicium. Le dépôt est également effectué<sup>vii</sup> par LPCVD à basse température (LTO : low temperature oxide, ici 400°C) par réaction du  $\text{SiH}_4$  et de l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) car les contraintes internes sont fortement dépendantes de la température de dépôt pour les oxydes.<sup>112</sup> Une seconde couche de nitrure de silicium est déposée dans les mêmes conditions que la première. Les dépôts par réaction chimique en phase vapeur ont l'avantage de se faire sur les deux faces du substrat, ce qui est requis dans le processus de fabrication de nos structures tests. Une fenêtre est ouverte à travers la multicouche de matériaux diélectriques sur la surface inférieure du substrat par attaque plasma à base de tétrafluorométhane ( $\text{CF}_4$ ) et d'oxygène ( $\text{O}_2$ ). Une couche de 20 nm d'épaisseur de chrome favorisant l'adhésion d'une couche de 100 nm d'or est déposée par évaporation par faisceau d'électron (e-beam) sur la face supérieure de la galette. Ces couches sont ensuite structurées par la technique du lift-off<sup>113</sup> pour fabriquer les bandes chauffantes. Puis on attaque le silicium par les ouvertures que nous avons faites précédemment par attaque plasmochimique

---

Massachusetts Institute of Technology

(617) 253-3979 (Suzanne Williamson)

Mechanical Engineering Department

Email: gchen2@mit.edu

Room 3-158

Web: <http://www.seas.ucla.edu/~gchen>

77 Massachusetts Avenue

<http://radiation1.mit.edu>

Cambridge, MA 02139

Fax: (617) 258-5802

<sup>vii</sup> Standford University Nanofabrication Facility

Standford, CA 94305-4070 par le biais de MEMS-Exchange<sup>SM</sup> ([www.mems-exchange.org](http://www.mems-exchange.org))

avec de l'hydroxyde de potassium (KOH) en immergeant la galette dans un bain de KOH agité à 72°C durant 8 heures afin de fabriquer une membrane sur la face supérieure du substrat, suspendue sur le cadre en silicium. Notons que l'or et le chrome tout comme le nitrure de silicium déposé par LPCVD ne sont pas attaqués par l'hydroxyde de potassium. Ces structures peuvent être fabriquées facilement et en grande quantité dans un laboratoire (le dépôt de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  peut se faire sur 50 substrats en même temps et on peut mettre environ 20 structures tests sur un substrat), puis être expédiées dans un autre laboratoire pour être utilisées.

La structure test de la Figure II. 23b est fabriquée en déposant la couche à mesurer sur la face inférieure de la structure décrite précédemment. La conductivité thermique de cette nouvelle couche ainsi que l'émissivité moyenne du système membrane et couche peuvent facilement être mesurées si la conductivité thermique du matériau de structure (ici  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ ) est connue.

L'utilisation de la structure Figure II. 23b est cependant limitée à des couches pouvant être déposées sur cette structure, c'est-à-dire à des couches pour lesquelles la température de dépôt est suffisamment faible (quelques centaines de °C). Les mesures que nous avons à effectuer sur des couches de silicium polycristallin déposées par LPCVD à 600°C ne peuvent donc pas être faites dans cette configuration de structure test d'autant plus que le dépôt se ferait sur les deux côtés.

Nous avons créé un type de structure originale (Figure II. 23c) permettant d'accéder à la mesure de ce type de matériau. La couche de silicium polycristallin se trouve sur la face supérieure de la structure test de chaque côté de la bande chauffante. La couche de silicium polycristallin est déposée et structurée par une attaque chimique à l'aide d'un mélange d'acide nitrique, d'eau déionisée et de fluorure d'ammonium juste après l'ouverture de fenêtres dans la couche de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ . L'utilisation d'un réactif liquide est préférée à l'attaque par plasma parce que la sélectivité est bien meilleure, si on prend soin de sélectionner les matériaux et les réactifs. La procédure de fabrication de ces structures tests est exactement la même que celle qui est utilisée pour fabriquer nos microgénérateurs (voir chapitre III).

### 3.6.1.2 Résultats et interprétation

Les résultats sont mentionnés dans le tableau II. 3. Nous soulignons l'excellent accord entre les mesures que nous avons effectuées sur les multicouches SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> et celles réalisées par Völklein.<sup>105</sup> Pour la multicouche Cr(20 nm)/Au(100 nm)/Cr(20 nm), nous mesurons 140 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ce qui est en excellent accord avec la loi de Wiedemann-Franz permettant de relier la résistivité électrique  $\rho$  d'un conducteur métallique à sa conductivité thermique :

$$\lambda = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e^2 \rho} \quad (\text{II. 31})$$

où  $k_B$  et  $e$  sont la constante de Boltzmann et la charge élémentaire, respectivement. Si on se base sur la mesure de résistivité ( $\rho=5,23 \times 10^{-8} \Omega.m$ ), la conductivité thermique devrait être de 140 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Ce résultat montre que la loi de Wiedemann-Franz permet de prédire avec précision la conductivité thermique de films métalliques. Ce résultat confirme les conclusions de Von Arx et de Baltes.<sup>114</sup>

Tableau II. 3 : Propriétés physiques mesurées par la méthode Völklein

Matériaux	Conductivité thermique [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Emissivité
Diélectriques à faibles contraintes internes déposés par LPCVD 200 nm SiN <sub>x</sub> / 400 nm SiO <sub>2</sub> /200 nm SiN <sub>x</sub>	2,3	0,18
Multicouche métallique déposée par évaporation par e-beam 20 nm Cr/100 nm Au/20 nm Cr	140	<0,1
Silicium polycristallin non-dopé déposé par LPCVD d'épaisseur 350 nm	12,8	0,55
Silicium polycristallin dopé au phosphore déposé par LPCVD d'épaisseur 350 (type n; n=5x10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> )	14,8	0,55
Silicium polycristallin dopé au bore déposé par LPCVD d'épaisseur 350 nm (type p; p= 8,6x10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> )	14,2	0,55

La conductivité thermique de couches de silicium polycristallin non-dopés (12,8 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) est très faible comparée à la conductivité thermique du silicium monocristallin (149 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) mais en bon accord avec des résultats déjà publiés.<sup>115</sup> La conductivité thermique des couches dopées est un peu plus grande que celle des couches non dopées à cause vraisemblablement du recuit nécessaire après implantation des couches pour activer et

redistribuer les atomes dopants dans les couches. Ces résultats seront interprétés en fonction des paramètres de déposition et de la microstructure au chapitre IV.

L'émissivité mesurée sur la couche métallique est très faible ( $<0,1$ ). Elle ne peut pas être mesurée précisément car la conductance de la membrane est très grande et les pertes par radiation sont pratiquement négligeables. L'émissivité mesurée peut être comparée à la valeur,  $\varepsilon$ , calculée à l'aide de la formule de Woltersdorff :<sup>106, 116</sup>

$$\varepsilon = \frac{2R_o \frac{d}{\rho}}{\left(1 + R_o \frac{d}{\rho}\right)^2} \quad (\text{II. 32})$$

avec  $d$  l'épaisseur de la couche et  $R_o = \mu_o c_o / 2 = 188,5 \Omega$  où  $c_o$  est la vitesse de la lumière et  $\mu_o$  la permittivité magnétique. Compte-tenu de la résistivité de la multicouche métallique, l'émissivité calculée à l'aide de l'équation (II. 32) est de 0,0045, ce qui confirme notre mesure.

Les valeurs de l'émissivité des couches de silicium polycristallin seront discutées au chapitre IV.

### 3.6.2 Mesure du coefficient de transfert de chaleur par convection

#### 3.6.2.1 Mesures

Nous avons mesuré le coefficient de transfert de la chaleur par convection en utilisant la même procédure que pour la mesure de l'émissivité. Les mesures ont été effectuées sous air avec les mêmes tailles de membranes (Figure II. 28). L'émissivité est fixée égale à 0,18 dans les simulations numériques.

Le coefficient de transfert de chaleur par convection et la conductivité thermique effective mesurés sur des membranes de taille  $1,6 \times 16$  et  $1,0 \times 10 \text{ mm}^2$  sont de  $34,9 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  et  $32,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , respectivement tandis qu'ils sont égaux à  $57,2 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  et  $6,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , respectivement pour des membranes de taille  $2,0 \times 1,0$  et  $1,0 \times 0,5 \text{ mm}^2$ . Cette dernière valeur du coefficient de transfert de chaleur par convection est très proche de la valeur publiée par Völklein<sup>117</sup> mais très éloignée des valeurs mesurées sur des surfaces beaucoup plus grandes ( $4-10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ). Nos mesures montrent clairement que le coefficient de transfert par convection dépend de la taille de la membrane tout comme la conductivité thermique effective de la membrane. Le coefficient de transfert de chaleur par convection augmente et la

conductivité thermique effective de la membrane tend vers sa valeur intrinsèque ( $2,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) lorsque la taille de la membrane décroît. L'augmentation du coefficient de transfert de chaleur lorsque la taille de la membrane diminue semble être contradictoire avec le fait couramment observé que lorsqu'il est mesuré sur des plaques chaudes de grande taille, il augmente avec la taille des plaques.

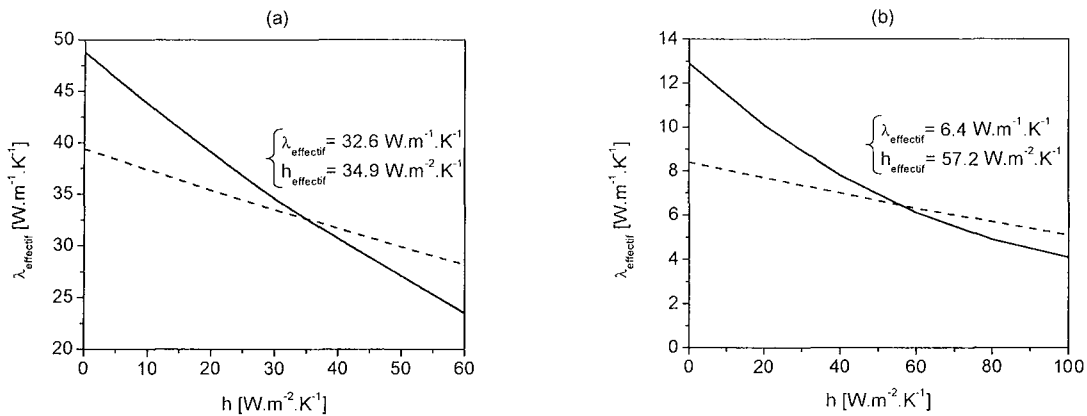


Figure II. 28 : Influence de la taille de la membrane sur le coefficient de transfert de chaleur par convection ( $h$ ) : les mesures sont faites sur (a) des membranes ayant une taille de  $16 \times 1,6 \text{ mm}^2$  et  $10 \times 1,0 \text{ mm}^2$  et (b) des membranes de  $2,0 \times 1,0 \text{ mm}^2$  et  $1,0 \times 0,5 \text{ mm}^2$ . La conductivité thermique effective des membranes dans les simulations numériques est ajustée pour chaque valeur du coefficient de transfert de chaleur par convection pour que l'augmentation moyenne de température de la bande chauffante soit égale à celle mesurée sur chaque membrane. L'intersection des courbes donne les coefficients de transfert de chaleur par convection et les conductivités thermiques effectives des membranes.

### 3.6.2.2 Interprétation

Nous pensons que l'influence de la taille de la membrane sur les mesures du coefficient de transfert de chaleur par convection et de la conductivité thermique effective de la membrane s'explique par la transition d'un régime convectif à un régime diffusif lorsque la taille de la membrane diminue (Figure II. 29). Cette transition trouve son origine dans la force motrice à l'origine du mouvement convectif naturel : la force d'Archimède.

En général, le coefficient de transfert de chaleur par convection est mesuré sur des plaques chaudes larges de plusieurs dizaines de centimètre. Lorsque la taille de ces plaques augmente, le mouvement convectif augmente et la vitesse de l'air au voisinage de la plaque aussi. L'épaisseur de la couche limite diminue ce qui a pour effet de mettre les masses d'air froides plus près de la plaque chaude et d'augmenter le coefficient de transfert par convection. Par contre si la plaque est très petite, la force qui donne naissance à la convection

naturelle est trop faible pour que le mouvement convectif existe. Nous sommes donc en régime diffusif. Puisque la plaque chaude est petite, chaque partie de sa surface se trouve à une très petite distance de la source froide (pour nous le puits thermique en silicium). La simple loi de Fourier permet de montrer que la conductance dans l'air augmente et que le coefficient de transfert de chaleur dans l'air, indûment appelé coefficient de transfert de chaleur par convection, augmente lui aussi.

Une analyse des nombres adimensionnels de la mécanique des fluides justifie cette interprétation :

En régime convectif, on montre que le coefficient de transfert de chaleur par convection s'écrit sous la forme :<sup>118</sup>

$$h = \frac{\lambda_{air} N_{uL}}{l} \quad (\text{II. 33})$$

où  $N_{uL}$  est le nombre de Nusselt,  $\lambda_{air}$  la conductivité thermique de l'air et  $l$  la longueur caractéristique de l'objet chaud (ici la taille de la membrane).

Le nombre de Nusselt est égal à :

$$N_{uL} = cte \cdot G_{rL}^{\alpha} \cdot P_r^{\gamma} \quad (\text{II. 34})$$

où  $G_{rL}$  et  $P_r$  sont les nombres de Grashof et de Prandl, respectivement et  $\alpha$  et  $\gamma$  sont des constantes numériques. En régime laminaire  $\alpha \sim 1/4$  et en régime turbulent  $\alpha \sim 1/3$ .<sup>119</sup>

Le nombre de Prandl est égal à :

$$P_r = \frac{\mu C_p}{\lambda_{air}} \quad (\text{II. 35})$$

où  $\mu$  et  $C_p$  sont la viscosité et la capacité thermique de l'air.

Ce nombre ne dépend que des propriétés de l'air. Puisque celles-ci sont constantes pour une température et une pression données, on ne discutera pas de la valeur de l'exposant  $\gamma$ .

Le nombre de Grashof est égal à :

$$G_r = \frac{\rho^2 g \beta (T_w - T_o) l^3}{\mu^2} \quad (\text{II. 36})$$

où  $\rho$ ,  $g$  et  $\beta$  sont la densité, la force de gravité (9,81 N/kg) et le coefficient d'expansion thermique de l'air, respectivement.

Le nombre de Grashof dépend de la taille de la membrane à la puissance trois. Par conséquent, le coefficient de transfert de chaleur ( $h$ ) par convection augmente quand  $l$  diminue si  $\alpha < 1/4$ , c'est-à-dire entre le régime diffusif et le régime laminaire.

Cependant, pour que l'on puisse parler de régime laminaire, il faut que la force motrice du mouvement de convection soit assez forte, c'est-à-dire que le nombre de Grashof dépasse une certaine valeur comme nous l'expliquons ci-dessous.

Supposons que la membrane soit à la température  $T_w$  et que la température ambiante et la température du cadre en silicium soient  $T_o$  ( $T_w > T_o$ ). La force motrice de la convection naturelle sera proportionnelle à la diminution de la densité de l'air au-dessus de la membrane. La densité de l'air au-dessus de la membrane sera plus faible car l'air est plus chaud ( $T_w > T_o$ ) au-dessus de la membrane à cause de l'expansion thermique de l'air ( $\beta$ ). La force motrice sera donc égale la force d'Archimède :

$$F_a \approx \rho g \beta (T_w - T_o) \cdot l^3 \quad (\text{II. 37})$$

Cependant, plus le fluide est visqueux, plus il sera difficile pour le régime convectif de s'établir, ce qui se traduit dans l'équation (II. 36) par un facteur supplémentaire  $\rho/\mu^2$ .

Il est donc clair que plus le nombre de Grashof est petit plus on a de chance d'être dans un régime diffusif et non convectif ou laminaire. Il est facile de diminuer le nombre de Grashof en diminuant la taille de la membrane.

Les résultats expérimentaux s'interprètent maintenant facilement, à la lumière des explications données ci-dessus :



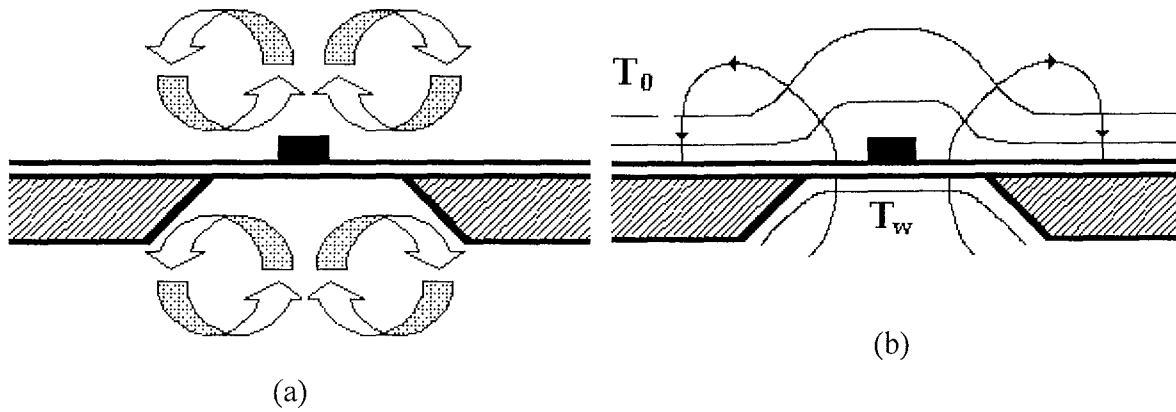


Figure II. 29 : Transfert de chaleur a) convectif et b) diffusif autour de la membrane mesurée.

Lorsque la taille de la membrane diminue, la conductivité thermique effective de la membrane diminue et tend vers sa valeur intrinsèque car le mouvement convectif qui augmentait la conductivité thermique apparente de la membrane cesse. En passant du régime convectif au régime diffusif, le coefficient  $h$  augmente comme le montre l'équation (II. 38). Dans le régime diffusif, il est évident que plus la distance entre une zone chaude et une zone froide diminue, plus le transfert de chaleur sera grand suivant la loi de Fourier :

$$J = \frac{\lambda}{l'}(T_w - T_0) \cong h(T_w - T_0) \quad (\text{II. 38})$$

où  $J$  est la densité de flux de chaleur,  $l'$  la distance entre une zone de la membrane à la température  $T_w$  et une zone du puits thermique à la température  $T_0$ .

### 3.7 Conclusions sur la méthode Vöklein-Kessler

La méthode Vöklein nous a permis de mesurer la conductivité thermique et l'émissivité des matériaux qui nous ont servis à fabriquer un démonstrateur de microgénérateur thermoélectrique (voir chapitre suivant). Ces résultats vont permettre de calculer la géométrie optimale des microgénérateurs thermoélectriques pour un environnement de fonctionnement donné (sous air ou sous vide). Nous avons étendu les capacités de cette méthode à mesurer des films préparés sur de petites membranes et devant être déposés à haute température par réaction chimique en phase vapeur (LPCVD). Cette méthode est complémentaire à la méthode  $3\omega$ , puisqu'elle permet de mesurer la conductivité thermique dans le plan des couches avec une très grande précision à condition que l'on puisse fabriquer les films sur un support membranaire ou directement sous forme de membrane. Finalement nous avons mesuré le coefficient de transfert de chaleur par convection sur de

petites membranes et nous avons montré que celui-ci pouvait être bien plus grand que celui mesuré sur des surfaces bien plus grandes. Nous montrerons dans le chapitre suivant que l'obtention de grands coefficients de chaleur par convection est l'une des clés pour obtenir des générateurs thermoélectriques performants lorsque la source froide est un gaz.

#### **4 Conclusions**

Nous avons développé des dispositifs de mesure de la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$  et la méthode Völklein et des outils numériques pour interpréter les résultats expérimentaux.

Nous avons amélioré ces méthodes afin qu'elles soient applicables à la grande variété des matériaux thermoélectriques existants et à venir. La méthode  $3\omega$  dans sa forme actuelle permet de mesurer la conductivité thermique dans la direction perpendiculaire au plan des couches tandis que la méthode Völklein permet de mesurer la conductivité thermique dans le plan des couches ainsi que leur émissivité et leur coefficient de transfert de chaleur par convection. La combinaison de ces deux méthodes permet de constituer la base de données nécessaire à l'ingénierie des générateurs thermoélectriques et d'étudier expérimentalement les phénomènes de transport de chaleur à l'échelle nanométrique.

# CHAPITRE III

## INGENIERIE ET FABRICATION DES MICROGENERATEURS

### THERMOELECTRIQUES PLANAIRE

1	INTRODUCTION.....	109
2	FABRICATION DU MICROGENERATEUR.....	111
	2.1 <i>Modes de fonctionnement</i> .....	112
	2.2 <i>Procédé de fabrication</i> .....	112
	2.3 <i>Résultats préliminaires</i> .....	124
3	MODELISATION.....	127
	3.1 <i>Modèle analytique</i> .....	128
	3.2 <i>Modèle numérique</i> .....	133
4	CONCLUSIONS.....	141



# CHAPITRE III : INGENIERIE ET FABRICATION DES MICROGENERATEURS THERMOELECTRIQUES PLANAIRES

## 1 Introduction

Actuellement, les couches minces thermoélectriques sont utilisées essentiellement dans les capteurs (thermopiles, AC/DC puissance-mètres, fluxmètres...).<sup>120,121,144</sup> Les couches minces déposées sur des membranes ont en effet une forte résistance et une très faible inertie thermique ce qui leur permet de détecter de très faibles flux d'énergie avec un temps de réponse très court. Comparés aux détecteurs infrarouges conventionnels basés sur l'effet photoélectrique des matériaux à faible gap (PbTe,...), les détecteurs basés sur les effets thermoélectriques (thermopiles) ne nécessitent pas de système de refroidissement. Ils sont donc moins chers à produire mais ils ne peuvent pas sélectivement détecter une longueur d'onde particulière.<sup>122</sup> Ces thermopiles sont fabriquées en grande quantité en utilisant le silicium comme matériau thermoélectrique.<sup>120-123</sup> Les capteurs à haute performance utilisent des matériaux thermoélectriques de type (Bi,Sb,Se,Te) mais la synthèse et l'intégration de ces matériaux dans les micro-systèmes nécessitent le développement d'une technologie non-silicium.<sup>124,125</sup>

Pour développer ces technologies, la recherche en thermoélectricité est en quête d'une application ayant une demande plus importante que la demande actuelle en capteurs. L'industrie électronique a un grand besoin de petites sources de courant pouvant remplacer les batteries tout en étant plus écologiques et d'un coût acceptable pour le consommateur. Cette demande en petites sources de courant trouve son origine dans l'essor des technologies de l'information et la miniaturisation, qui diminue la consommation électrique des composants.

Les générateurs thermoélectriques peuvent être facilement miniaturisés sans perte de rendement en utilisant les techniques de microfabrication car ils n'ont aucune pièce mobile.<sup>123,126,127,128</sup> A l'inverse, les générateurs à base de turbines et d'alternateurs ont un rendement qui diminue lorsque l'on diminue leur taille parce que l'effet des frottements augmente. De plus, les générateurs thermoélectriques peuvent produire du courant avec un très faible gradient de température ce qui leur permet par exemple de valoriser l'énergie

thermique perdue. La génération thermoélectrique pourrait devenir une technologie concurrente ou complémentaire à celle des piles à combustible. Une pile à combustible est un dispositif complexe comparé à un générateur thermoélectrique mais qui a en contrepartie un rendement nettement supérieur. L'utilisation des piles à combustible sera limitée par son coût de fabrication à des applications relativement gourmandes en énergie de 1 mW à quelques Watt. En dessous du mW, nous espérons que les microgénérateurs thermoélectriques puissent dominer le marché. Cette analyse semble partagée par les industriels et notamment par la compagnie allemande DTS et les groupes japonais Citizen Watch Co et Seiko qui, en 1999, ont développé des générateurs thermoélectriques utilisant la chaleur du corps pour produire l'énergie nécessaire à une montre (Eco-Drive Thermo) en miniaturisant un module thermoélectrique conventionnel et en utilisant des techniques de production innovantes.<sup>129</sup> Cependant l'utilisation de modules de géométrie conventionnelle de taille réduite ne permet pas d'obtenir une grande différence de température sur les thermoéléments à cause de leur grande conductance thermique et du mauvais couplage entre le module et la source froide (air) ce qui réduit le rendement du cycle de Carnot (Chapitre I, équation I. 25) même si le rendement-matériau est élevé pour ce générateur. La puissance produite est tout de même de 16  $\mu$ W pour une différence de température de 1 K ce qui est bien plus que la consommation de la montre en mode économie d'énergie :  $\sim 1 \mu$ W.

Dans ce chapitre, nous présentons la fabrication, par les techniques de microfabrication développées pour le silicium,<sup>130</sup> d'un microgénérateur thermoélectrique ayant jusqu'à 39 éléments thermoélectriques par millimètre carré. Ce microgénérateur a été réalisé au Nano Heat Transfer and Thermoelectric Laboratory<sup>vi</sup> et fait partie des recherches préliminaires sur une nouvelle classe de générateur thermoélectrique menées par le Jet Propulsion Laboratory (JPL).<sup>viii</sup> L'objectif du JPL (NASA) est de fabriquer des générateurs thermoélectroniques légers, de longue durée de vie et de faible puissance ( $\sim$ mW) utilisant un radioélément comme source de chaleur. Actuellement, les générateurs thermoélectriques du JPL utilisent des alliages silicium-germanium comme matériaux thermoélectriques. L'objectif principal de mon travail fût donc de fabriquer un microgénérateur à base de silicium-germanium. Cependant, la mise en oeuvre de ce matériau étant difficile, nous avons utilisé du silicium comme matériau actif. Des résultats expérimentaux montrent que l'on peut

---

<sup>viii</sup> Jet Propulsion Laboratory (contract 1217092) and DoD/ONR MURI (N00014-97-1-0516).

obtenir un fort gradient de température sur les éléments thermoélectriques du microgénérateur fabriqué ce qui laisse entrevoir la possibilité d'avoir un bon rendement. Nous avons établi des formules analytiques permettant d'optimiser la géométrie du microgénérateur dans des cas simples et nous avons confirmé et étendu ces résultats à des géométries complexes et à des matériaux thermoélectriques performants par simulation numérique. Deux applications possibles pour ce type de générateur ont retenu notre attention : un microgénérateur thermoélectrique utilisant un radioisotope (micro radio-isotope thermoelectric generator, mRTG) et une montre thermoélectrique (body heat powered wristwatch, BHPW).

## 2 Fabrication du microgénérateur

L'élément de base du microgénérateur que nous avons développé (Figure III. 1) et qui sera utilisé à la fois dans le mRTG et la BHPW dans une version plus évoluée, est constitué d'un cadre en silicium supportant une membrane composée d'un sandwich de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium. Il est nécessaire que cette membrane soit aussi fine que possible afin de minimiser le flux de chaleur passant dans ce substrat et qui ne contribue pas à la conversion thermoélectrique.<sup>131</sup>

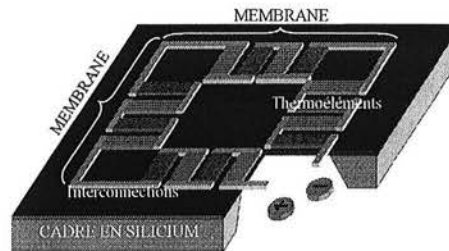


Figure III. 1 : Élément de base de nos microgénérateurs thermoélectriques

Les thermoéléments de type n et p sont disposés sur le pourtour de cette membrane, et sont interconnectés à l'aide d'une multicouche de chrome et d'or. Les thermoéléments ont été fabriqués en silicium polycristallin afin d'utiliser les facilités de mise en œuvre de ce matériau dans le centre de microfabrication où nous avons développé le microgénérateur.<sup>ix</sup> L'intégralité de l'élément de base du microgénérateur est recouverte d'une couche de nitrure de silicium afin de protéger les structures métalliques. Cette couche peut également servir de barrière de diffusion afin d'éviter que le bore et le phosphore, utilisés pour doper le silicium

<sup>ix</sup> Nanoelectronics Research Facility de l'Université de Californie à Los Angeles (UCLA)

ne s'évaporent puisque le microgénérateur a été conçu pour fonctionner à haute température ou en ayant une forte différence de température sur les thermoéléments. Notons que s'il n'y avait pas les interconnexions métalliques, ce type de structure pourrait supporter une température d'environ 900°C.<sup>132</sup>

## 2.1 Modes de fonctionnement

L'élément de base décrit au paragraphe précédent peut être employé pour deux types d'utilisation différente. Dans le premier mode de fonctionnement (i.e. mRTG), la source chaude est sur la membrane et le cadre en silicium est en contact avec un puits thermique (Figure III. 2a). Une très grande différence de température pourrait être créée avec de petites sources de chaleur parce que l'épaisseur totale de la région où il y a les éléments thermoélectriques est faible (1250 nm) tout comme sa conductivité thermique ( $3,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Une grande différence de température le long des éléments thermoélectriques est intéressante pour obtenir un bon rendement. Le second mode de fonctionnement (i.e. BHPW) utilise le grand rapport surface sur volume de la membrane en l'utilisant comme radiateur de chaleur refroidi par air (Figure III. 2b). Dans ce cas, la membrane est l'élément froid tandis que le cadre en silicium en contact avec une source de chaleur est l'élément chaud.

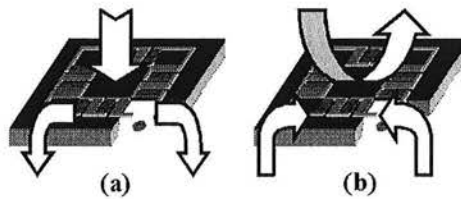


Figure III. 2 : Modes de fonctionnement du microgénérateur thermoélectrique : a) la source de chaleur est sur la membrane et la source froide est en contact avec le cadre en silicium. b) la source de chaleur est en contact avec le cadre en silicium et la source froide est l'air autour de la membrane.

## 2.2 Procédé de fabrication

Nous allons maintenant détailler la fabrication de l'élément de base du microgénérateur thermoélectrique qui au final se présentera tel que montré dans la Figure III. 3. Celle-ci nécessite l'emploi de techniques de microfabrication standards et l'utilisation de



six masques de photolithographie différents.<sup>x</sup> Bien que ces techniques soient largement diffusées,<sup>133,134,135</sup> il nous a semblé opportun de relater et détailler certains aspects utiles pour le profane. Ce type de technologie n'a en effet encore jamais été utilisé au sein de l'équipe de Nancy mais présente un intérêt évident pour des développements futurs au laboratoire.

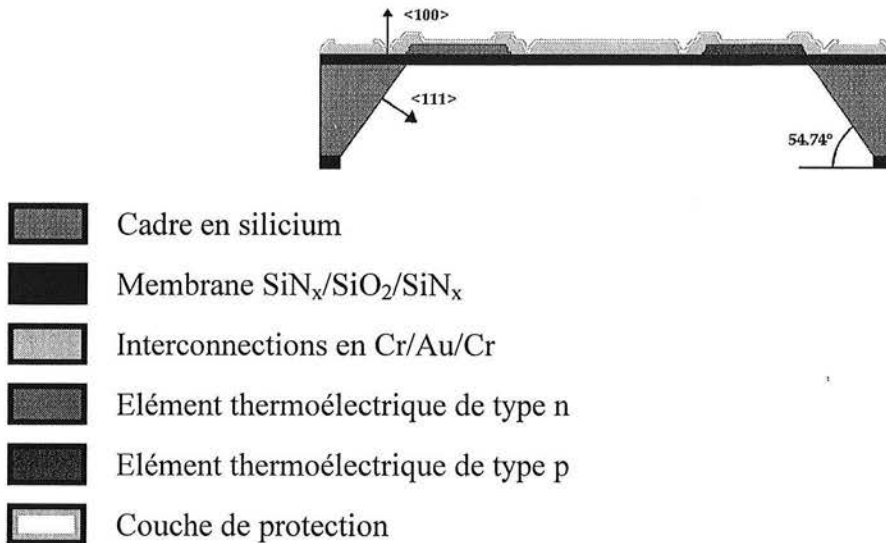


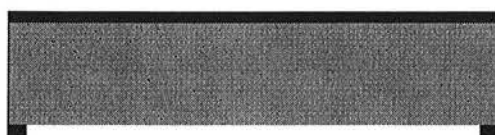
Figure III. 3 : Vue de coupe du microgénérateur.

Les étapes principales conduisant à la réalisation du microgénérateur sont présentées dans la Figure III. 4. Toutes les étapes se font en salle blanche, sauf les étapes permettant de libérer la membrane de son substrat. Nous partons d'une galette de silicium monocristallin de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de 4 pouces de diamètre poli des deux côtés dont l'orientation cristallographique <100> est normale au plan de la galette.<sup>xi</sup> Cette orientation est choisie parce qu'une attaque chimique anisotrope à base d'hydroxyde de potassium (KOH) va être utilisée pour libérer la membrane du silicium. En effet, la vitesse d'attaque par l'hydroxyde de potassium des plans (100) du silicium est environ 100 fois plus rapide que pour les plans (111). La membrane, substrat du microgénérateur thermoélectrique, est constituée d'une multicouche SiN<sub>x</sub> (200 nm)/SiO<sub>2</sub> (400 nm)/SiN<sub>x</sub> (200 nm) déposée par LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) sur 50 substrats à la fois. Le dépôt se fait sur les deux faces des substrats. Les conditions de ces dépôts sont données au chapitre II §3.6.1.1. Ces matériaux

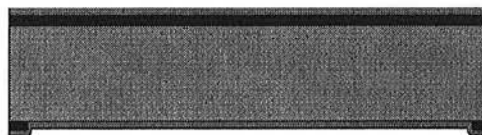
<sup>x</sup> Contractor: UC Berkeley Microfabrication Laboratory; contact: Marilyn Kushnermarilyn@argon.EECS.Berkeley.EDU

<sup>xi</sup> Polishing Corporation of america: <http://www.pcasilicon.com/>, 442 Martin Ave., SANTA CLARA, phone (408) 988 6000 FAX 988-0787

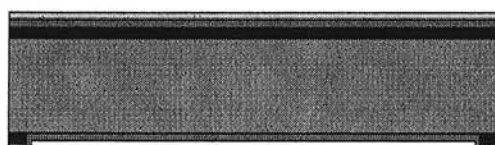
ont été sélectionnés pour leur grande résistance aux attaques chimiques<sup>136</sup> et pour leurs propriétés mécaniques (faibles contraintes internes).<sup>109,112</sup> Cette multicouche doit en particulier supporter une attaque chimique à l'hydroxyde de potassium à 30% pendant environ 8 heures à une température de 72°C et ne doit pas casser une fois libérée de son support en silicium. La résistance chimique et les contraintes internes dépendent fortement de la méthode et des paramètres de déposition.<sup>110,111</sup>



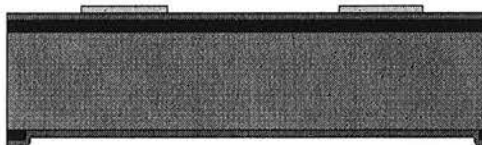
Etape 1 : Ouverture d'une fenêtre à travers la multicouche  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  par une attaque plasmochimique (RIE)  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  à travers un masque de vernis photosensible.



Etape 2 : Dépôt d'une couche de silicium polycristallin par LPCVD à 600°C de 350 nm d'épaisseur.



Etape 3 : Dépôt d'une multicouche Au/Cr sur la face supérieure de la galette de silicium par évaporation.



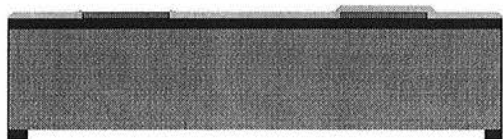
Etape 4 : Structuration de la couche Au/Cr par photolithographie et attaque chimique.



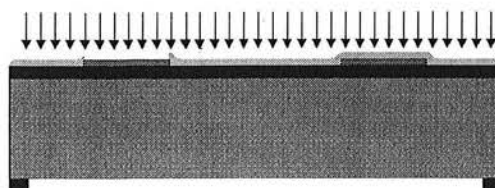
Etape 5 : Attaque chimique du silicium polycristallin en utilisant pour masque la couche Au/Cr puis attaque chimique de celle-ci.



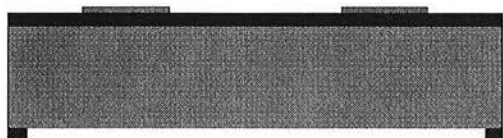
Etape 6 : Dépôt d'une couche de  $\text{SiO}_2$  par PECVD de 550 nm d'épaisseur servant de masque pendant l'implantation ionique de bore pour fabriquer les thermoéléments de type p.



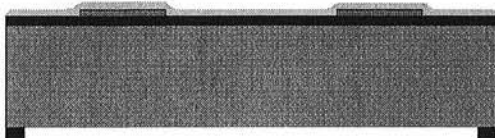
Etape 7 : Structuration de la couche de SiO<sub>2</sub> par photolithographie à l'aide de BOE (buffered oxide etchant).



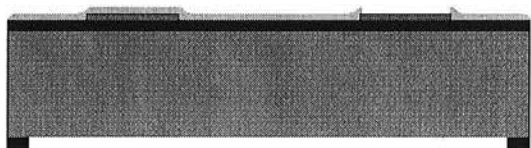
Etape 8 : Implantation ionique des parties de silicium polycristallin sélectionnées par du bore à une énergie de 40 keV et à une dose de  $4,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .



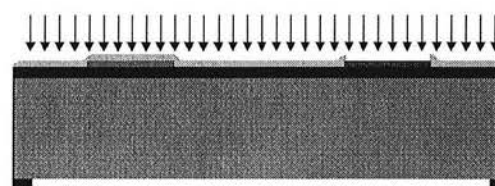
Etape 9 : Attaque chimique de la couche d'oxyde à l'aide de BOE.



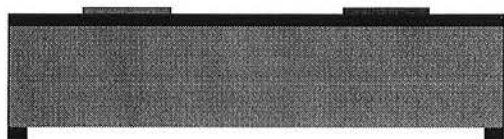
Etape 10 : Déposition d'une couche de SiO<sub>2</sub> par PECVD servant de masque pendant l'implantation ionique du phosphore pour fabriquer les thermoéléments de type n.



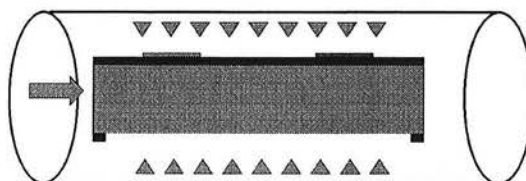
Etape 11 : Structuration de la couche de SiO<sub>2</sub> par photolithographie à l'aide de BOE.



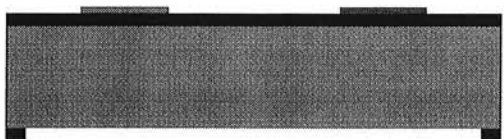
Etape 12 : Implantation ionique des parties de silicium polycristallin sélectionnées par du phosphore à 80 keV à une dose de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .



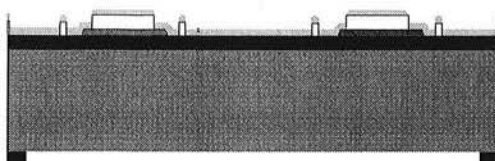
Etape 13 : Attaque chimique de la couche d'oxyde à l'aide de BOE.



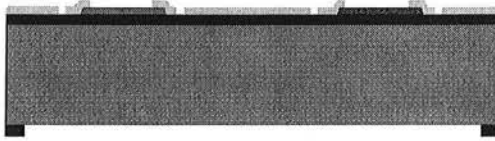
Etape 14 : Recuit dans un flux d'azote à 900°C à pression atmosphérique.



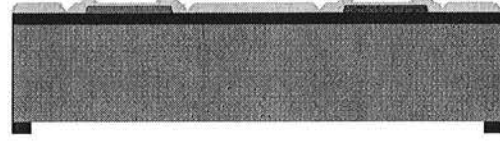
Etape 15 : Suppression de la fine couche d'oxyde éventuellement formée durant l'étape du recuit avec HF (acide fluoridrique).



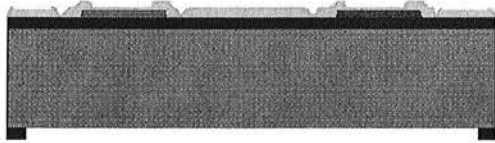
Etape 16 : Etape de photolithographie, déposition d'une multicouche Cr/Au/Cr d'interconnection.



Etape 17 : Structuration de la couche par lift-off dans de l'acétone.



Etape 18 : Déposition d'une couche de passivation de  $\text{SiN}_x$  par PECVD de 100 nm.



Etape 19 : Ouverture de fenêtre à travers la couche de  $\text{SiN}_x$  par RIE pour dégager les contacts électriques.



Etape 20 : Attaque chimique de la couche de chrome superficielle afin d'avoir un contact en or.

Figure III. 4 : Procédé de fabrication du microgénérateur thermoélectrique.

Une ouverture, pratiquée sur une des faces des galettes de silicium recouverte par la multicouche, et qui permettra la libération de la membrane après l'attaque chimique anisotrope, est effectuée par attaque plasmochimique RIE (reactive ion etching) à travers un masque de vernis photosensible (AZ5214) structuré par photolithographie<sup>xiii</sup> de  $1,8 \mu\text{m}$  d'épaisseur recuit pendant 2 minutes à une température de  $120^\circ\text{C}$  (Figure III. 4, étape 1). Le mode d'emploi du vernis photosensible AZ5241 est donné en Annexe G. Le recuit est nécessaire pour améliorer la résistance du vernis photosensible à l'attaque plasmochimique. L'attaque plasmochimique utilise un mélange de gaz de tétrafluorométhane ( $\text{CF}_4$ ) et d'oxygène dans un rapport volumique 5 :1. La pression durant l'attaque est de 140 mTorr (19 Pa) pour une puissance de 200 W. L'attaque chimique dure 16'30 en trois étapes pour que le vernis photosensible ne chauffe pas trop sans quoi il serait impossible de l'enlever dans l'acétone à cause du phénomène de carbonisation et de changements physico-chimiques. La taille des ouvertures est calculée en tenant compte de l'épaisseur du substrat et de l'angle de  $54,74^\circ$  entre les plans (100) et (111) (voir Figure III. 3).

<sup>xiii</sup> Il est nécessaire de faire un retournement horizontal des motifs sur le masque de photolithographie servant à l'ouverture des fenêtres à travers la multicouche  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  puisque les étapes de photolithographie sont effectuées sur les deux faces du substrat et qu'il sera nécessaire de retourner le substrat pour travailler sur la face supérieure.

Une couche de silicium polycristallin de 350 nm d'épaisseur est ensuite déposée par LPCVD sur les galettes à une température de 600°C durant 35 minutes par décomposition de silane ( $\text{SiH}_4$ ) (Étape 2). La pression durant le dépôt est de 360 mTorr (48 Pa) et le flux de silane est de 100 sccm ( $\text{cm}^3/\text{min}$  à température ambiante à pression atmosphérique). La température de dépôt est ajustée pour que la couche de silicium ait une taille de grains très petite. La vitesse de dépôt est de 10 nm par minute. Le choix des paramètres de dépôt est argumenté au chapitre IV.

Une multicouche Au (100 nm)/Cr (20 nm) est déposée sur la face supérieure des galettes par un évaporateur à faisceau d'électron équipé d'une platine de plusieurs cibles (étape 3). La couche de chrome sert de couche d'adhésion pour l'or. Cette multicouche est structurée par photolithographie pour servir de masque lors de l'attaque chimique du silicium polycristallin (étape 4). Les structures sur le masque sont alignées sur les structures gravées sur la face inférieure de la galette grâce à un aligneur de masques de photolithographie ayant cette fonctionnalité. Le vernis photosensible pour cette étape de photolithographie et pour les suivantes a une épaisseur de 1,4  $\mu\text{m}$  ce qui permet d'obtenir une meilleure définition par rapport à une couche de vernis plus épaisse. L'or et le chrome sont structurés à l'aide de solutions de gravure de type TFA pour l'or et de type TFD pour le chrome de chez Transene<sup>xiii</sup>. La solution de gravure de l'or n'attaque pas le chrome et le silicium polycristallin. La solution de gravure du chrome n'attaque pas l'or et le silicium polycristallin. Il faut 25 secondes pour graver les 100 nm d'or et 15 secondes pour graver les 20 nm de chrome. Les galettes doivent être rincées à l'eau déionisée avant de passer d'un bain de gravure à l'autre. La solution de gravure du chrome doit être chauffée à 40°C et les échantillons, une fois la gravure du chrome terminée, doivent être plongés quelques secondes dans un mélange de 500 ml d'eau déionisée et de 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré puis rincés abondamment à l'eau déionisée.

Le silicium polycristallin est attaqué par un mélange (HNA-like) de 126 ml d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à 70 %, de 60 ml d'eau déionisée et de 10 ml de fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) à 40% (étape 5). Il faut environ 1 minute pour attaquer les 350 nm de silicium polycristallin. En théorie, il aurait été possible d'utiliser un masque en vernis photosensible au lieu de la couche d'or et de chrome,<sup>136</sup> mais nos essais ont montré que le vernis que nous

---

<sup>xiii</sup> Transene Company, Inc Danvers Industrial Parc, 10 Electronic avenue, Danvers, MA 01923  
Tel: 978 777-7860, Fax 978 739-5640, www.transene.com.

avons utilisé (AZ5214<sup>xiv</sup>) tel que nous l'avons mis en oeuvre (Annexe G) ne résiste pas à cette attaque chimique. Un recuit du vernis à une température supérieure à 120°C et l'élimination de celui-ci par attaque plasmochimique (O<sub>2</sub>) auraient peut-être été nécessaires.<sup>136</sup>

Le silicium polycristallin est couramment gravé par attaque plasmochimique. Cependant nous avons choisi d'utiliser une solution de gravure chimique car une gravure chimique peut être très sélective. Ainsi celle que nous choisis permet de graver sélectivement le silicium polycristallin par rapport au nitrure de silicium déposé par LPCVD, alors que la gravure plasmochimique est peu sélective. Notons que cette solution attaque rapidement les couches de nitrure de silicium déposées par PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition). Le procédé de fabrication présenté est le même que celui utilisé pour préparer les structures de type Völklein permettant de mesurer l'émissivité et la conductivité thermique des couches de silicium polycristallin, ces structures étant intégrées sur les masques de photolithographie utilisés pour fabriquer le microgénérateur. Il faut donc que l'épaisseur des couches soit bien connue ce qui n'aurait pas été possible si la gravure plasmochimique avait été utilisée. Nos tests ont aussi montré que la vitesse de gravure par plasma dépend de la taille des motifs à graver. Or, sur nos masques, il existe des motifs de taille très différente, ce qui rendait l'utilisation d'une attaque plasma définitivement impossible. Cette différence dans les vitesses de gravure s'explique probablement parce que la réaction est limitée par les phénomènes de transport dans le plasma au voisinage de la surface et non par la réaction de surface. La gravure chimique utilisée pour graver le silicium polycristallin présente toutefois le désavantage d'aboutir à des structures plus petites que sur le masque de photolithographie (undercut : -8 µm). Il faut donc en tenir compte lors de la conception des masques.

Après avoir enlevé l'or et le chrome ayant servi de masque lors de la gravure du silicium polycristallin, l'étape suivante consiste à implanter certaines parties des galettes avec du bore et du phosphore afin de fabriquer les thermoéléments de type p et de type n, respectivement. Afin de sélectionner les parties devant être implantées, une couche d'oxyde de silicium de 550 nm d'épaisseur déposée par PECVD a été employée. Celle-ci a été structurée à l'aide de BOE (buffered oxide etchant) avec un masque en vernis photosensible (étapes 6-7). La température du dépôt de la couche d'oxyde est de 284°C, la puissance de 17

---

<sup>xiv</sup> Clariant GmbH Wiesbaden tel 49 (611) 962 6867 ([www.azresist.com](http://www.azresist.com))

W et la pression de 900 mTorr (120 Pa). Les gaz utilisés sont un mélange de SiH<sub>4</sub> (2000 sccm), de N<sub>2</sub>O (250 sccm) et de N<sub>2</sub> (98 sccm). La vitesse de dépôt est d'environ 30 nm/min. Nous avons préféré utiliser une couche d'oxyde plutôt qu'une couche de vernis photosensible comme masque pour l'implantation ionique. En effet, les doses que nous devons utiliser pour l'implantation ionique sont assez élevées ce qui aurait certainement conduit à la carbonisation du vernis photosensible, rendant son élimination difficile.<sup>137</sup>

L'épaisseur  $t$  du matériau utilisé comme masque durant l'implantation ionique doit être au moins égale à :<sup>138,139</sup>

$$t = R_p + 4,3\Delta R_p \quad (\text{III. 1})$$

où  $R_p$  est la distance moyenne parcourue depuis la surface de la couche par les atomes dopants jusqu'à ce qu'ils aient perdu toute leur énergie cinétique (projected range). Gibson a tabulé ces distances pour les matériaux utilisés dans l'industrie des semiconducteurs.<sup>140</sup> Elles dépendent essentiellement de l'énergie d'implantation et du type d'atome implanté. Elles sont égales à 130 nm pour du bore et 100 nm pour du phosphore implanté dans du silicium ou de la silice à 40 keV et 80 keV, respectivement.  $\Delta R_p$  est la largeur du profil de concentration des atomes dopants supposé gaussien en fonction de la profondeur dans la couche. Nous avons utilisé 2,5 fois  $R_p$  pour définir l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Avant d'attaquer la couche d'oxyde à l'aide de la solution de gravure BOE et après l'étape de photolithographie, il est important de faire une courte (20 secondes) attaque par plasma (descum) sous une pression d'oxygène de 200 mTorr (27 Pa) à une puissance de 100 W, pour qu'il ne reste aucun résidu de vernis photosensible là où l'on doit attaquer la couche d'oxyde. La gravure des 550 nm d'oxyde prend environ 3 minutes. La sélectivité avec le nitrure de silicium est assez bonne (~1 :15) mais pas parfaite. Ainsi il faut bien veiller à ne pas laisser la galette trop longtemps dans la solution de gravure. Les galettes ont été implantées<sup>xv</sup> par du bore à une énergie de 40 keV et à une dose de  $4,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (étape 8). Puis la couche d'oxyde est enlevée avec la solution BOE<sup>xvi</sup> (étape 9).

La procédure est répétée pour implanter certaines parties de la couche de silicium polycristallin avec du phosphore à une énergie de 80 keV et à une dose de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

---

<sup>xv</sup> LEONARD J. KROKO 2822-D WALNUT Ave TUSTIN, CA 92780, phone (714) 832-8761 FAX (714) 832-0693

<sup>xvi</sup> L'attaque chimique se fait dans un récipient en téflon.

(étapes 10-13). L'ensemble est ensuite recuit dans un four sous un flux d'azote de 5000 sccm à 900°C pendant 30 minutes sous pression atmosphérique pour activer et redistribuer les atomes dopants dans l'épaisseur de la couche afin de fabriquer un matériau homogène ayant une concentration de porteurs optimale. Notons que le four est en permanence à 800°C lorsqu'il n'y a pas de galette de silicium dedans et à une température légèrement inférieure lors du chargement des galettes dans le four. Il lui faut 35' pour se stabiliser à 900°C et 45' pour revenir à 800°C. Les conditions d'implantation et de recuit sont justifiées au chapitre IV.

L'interconnexion des thermoéléments, les prises de tension, les capteurs de température et les éléments chauffants simulant une source de chaleur sur la membrane peuvent être fabriqués en structurant une couche métallique, soit par lift-off<sup>133-135</sup> soit par gravure chimique. Nous avons utilisé les deux techniques, mais seule la méthode lift-off est représentée sur la

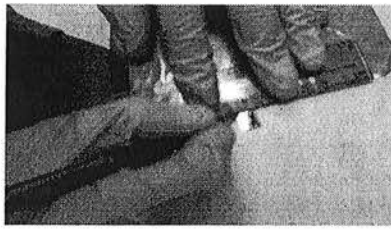
Figure III. 4. Dans cette technique, une couche de vernis photosensible est structurée puis la couche métallique (ici une multicouche Cr/Au/Cr) est déposée par évaporation sur toute la galette (étape 16). La couche métallique est discontinue au niveau des marches formées par le vernis photosensible puisque les méthodes de dépôt par évaporation produisent des dépôts uniquement sur le dessus des marches et non sur leurs côtés (nonconformal step coverage).<sup>141</sup> La galette est ensuite plongée dans de l'acétone pendant quelques heures afin de dissoudre le vernis photosensible à nu au niveau des marches afin d'enlever le métal qui le recouvre (étape 17). Les motifs obtenus sont l'image inversée des motifs sur le masque. Les deux grands avantages de la méthode lift-off sont sa simplicité d'utilisation et le faible undercut. De plus, il n'y a pas besoin d'utiliser de solution de gravure agressive, éliminant ainsi les problèmes de sélectivité. La méthode lift-off est donc particulièrement bien adaptée pour fabriquer des échantillons pour la méthode  $3\omega$ . Le grand défaut de la méthode lift-off est que les bandes métalliques d'interconnexion peuvent être interrompues s'il y a des marches sur la galette. Ces marches formées par la couche structurée de silicium polycristallin existent dans notre microgénérateur. Cependant elles ne sont pas suffisamment marquées et hautes pour interrompre les bandes métalliques à cause de la nature isotrope de la gravure chimique utilisée et de l'épaisseur de la couche de silicium polycristallin, mais le risque est réel. Pour résoudre ce problème éventuel, nous avons également utilisé une couche d'aluminium déposée par PVD (physical vapor deposition) pour faire les connections électriques sur une galette sur laquelle nous avons fait toutes les étapes de microfabrication précédemment décrites. La PVD fait des dépôts conformes, c'est-à-dire recouvrant complètement les



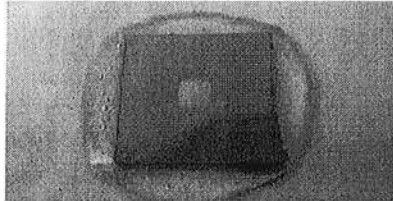
structures présentes sur la galette. On a donc utilisé la gravure chimique (Transene™) pour structurer la couche.

Une fois la couche métallique structurée, nous avons recouvert le tout d'une couche de passivation de nitrure de silicium déposée par PECVD, de 100 nm d'épaisseur, en utilisant une puissance de 40 W et un flux de silane, d'azote, de NH<sub>3</sub> et d'hélium de 5000, 100, 3000 et 400 sccm, respectivement à une pression durant le dépôt de 900 mTorr (120 Pa) (étape 18). Des fenêtres ont été ouvertes par RIE pendant 1'30 à travers cette couche pour les prises de tension et les amenées de courant. La couche de chrome qui sert de couche d'adhésion pour la couche de nitrure de silicium et qui est apparente dans ces fenêtres est éliminée par la solution de gravure du chrome qui n'attaque pas l'or : la gravure s'arrête donc à la couche d'or.

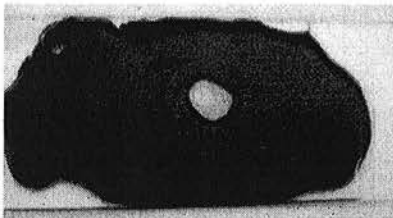
La procédure de libération de la membrane est présentée sur la Figure III. 5. Notons qu'il est impossible de réaliser toutes les étapes de microfabrication décrites précédemment directement sur des membranes car celles-ci sont trop fragiles. La difficulté réside dans la nécessité de protéger les structures de la face supérieure de la galette qui ne résistent pas à l'hydroxyde de potassium. Deux stratégies ont été considérées : la première a consisté à construire un appareil sur le modèle de celui utilisé aux Laboratoires des Technologies des Microsystèmes, MA.<sup>142</sup> à partir de blocs de téflon et de joints circulaires en Kalrez.™ Cette méthode présente l'avantage de libérer toutes les membranes d'une galette en une seule fois. Elle a l'inconvénient que l'on doit concevoir les masques de lithographie de manière à minimiser la concentration de contraintes résultant des ouvertures faites dans les galettes de silicium puisque celle-ci est maintenue en compression entre deux joints circulaires liés aux blocs de téflon par l'intermédiaire de vis et d'écrous. On doit notamment réduire le nombre d'ouvertures faites dans la galette. Cette technique, après la construction de l'appareil a été testée et abandonnée. En effet, nous avons fait l'erreur de dessiner des bandes sur les masques de photolithographie afin de créer des rainures en forme de V pour séparer facilement les générateurs après l'attaque chimique à l'hydroxyde de potassium ce qui fragilisaient encore plus nos galettes qui cassaient dans l'appareil au bout d'un temps plus ou moins long. Bien qu'il existe des variantes<sup>143</sup> à l'appareil fabriqué par le Laboratoire des Technologies des Microsystèmes, nous nous sommes tournés vers une autre méthode, plus classique. Cette méthode consiste à traiter chaque microgénérateur séparément, après les avoir prélevés de la galette de silicium à l'aide d'une pointe diamantée (Figure III. 5a).



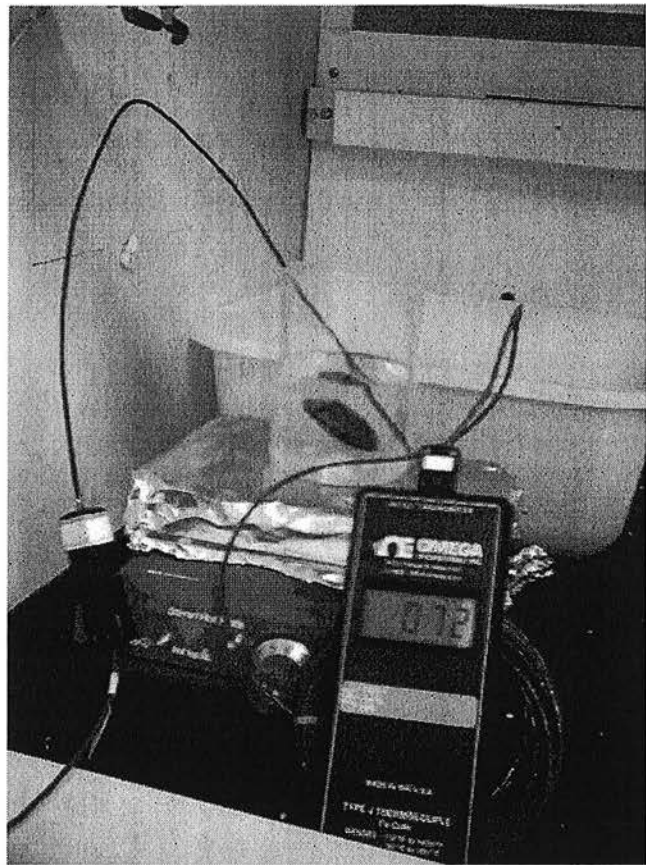
a. Séparation des microgénérateurs et des structures de type Völklein.



b. Collage du microgénérateur sur une plaque de verre à l'aide de cire-claire.



c. Protection à l'aide de cire-noire à l'exception de l'ouverture faite dans  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ .



d. Attaque chimique du substrat en silicium à l'aide d'une solution de KOH à 45 % diluée à 30 %.

Figure III. 5 : Procédure de libération de la membrane de son support en silicium.

Le microgénérateur est collé sur une plaque de verre, la face à protéger du côté de la plaque, avec de la cire-claire<sup>xvii</sup> (clear wax) sur une plaque chauffante à 120°C. Le surplus de cire est éliminé à froid avec une lame de rasoir (Figure III. 5b). La cire claire a une faible résistance chimique. Il faut donc recouvrir la plus grande surface possible du générateur et de la plaque de verre avec de la cire noire<sup>xviii</sup> (Black wax) en faisant fondre des petits bouts de cire sur une plaque chauffante à 140°C (Figure III. 5c). Seule l'ouverture faite par RIE dans la multicouche  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  ne doit pas avoir de cire dessus. La plaque de verre est ensuite plongée dans une solution de KOH préalablement chauffée à 72°C et agitée à environ 120

<sup>xvii</sup> MOUNTING WAX 408150, BUEHLER 41 Waukegan Rd. Lake Bluff, Illinois 60044 USA, Phone (847) 295 6500 FAX (847) 295 7979

<sup>xviii</sup> Black wax: VWR International, Contact: Daniel Chang , DANIEL\_CHANG@VWR.COM, 975 Overland Court, 59336-002 APIEZON WAX W (25X20G) CS-500G W

tours/min à l'aide d'un agitateur magnétique.<sup>xix</sup> La plaque doit être légèrement inclinée, nécessitant l'utilisation d'un Becher de taille adéquate. L'ensemble est maintenu à cette température durant 8 heures environ sous surveillance constante. Il faut vérifier toutes les deux heures l'état de la cire noire. Celle-ci a tendance à se décoller très lentement. Il faut donc de temps en temps retirer l'échantillon du KOH, le rincer abondamment à l'eau puis le sécher avant de le mettre sur une plaque chauffante à 140°C pour refaire fondre la cire. Une fois la protection reconstituée, on peut reprendre l'attaque chimique. Il faut noter que la température de 72°C doit être scrupuleusement maintenue puisque la vitesse de l'attaque chimique est une fonction exponentielle de la température.<sup>144</sup> La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple recouvert de téflon<sup>xx</sup> de chez Omega.<sup>TM</sup> Il ne faut pas non plus dépasser cette température car la cire noire devient visqueuse à plus haute température.

Une fois la membrane libérée du silicium, l'échantillon est rincé puis placé dans un bain de trichloréthylène pendant deux à trois heures afin de dissoudre toute la cire noire. La procédure est renouvelée avec un bain de trichloréthylène propre pendant une demi-heure.

Après rinçage et séchage, la plaque de verre est mise sur une plaque chauffante dont on fait varier la température de 20°C à 140°C de telle façon à faire fondre la cire claire. Le microgénérateur est ensuite glissé délicatement en dehors de la plaque de verre. Une fois l'échantillon refroidi, la cire claire restante peut être dissoute en plongeant trois fois de suite le microgénérateur dans un bain d'acétone puis d'isopropanol. Le microgénérateur est finalement rincé délicatement à l'eau distillée avec un compte-gouttes.

---

<sup>xix</sup> A manipuler sous une hotte aspirante.

<sup>xx</sup> Omega, <http://www.omega.com> Part number ICSS-115G-18-PFA, HH-26J, SMP-J-M, OST-J-F, FF-J-24-TWSH-25

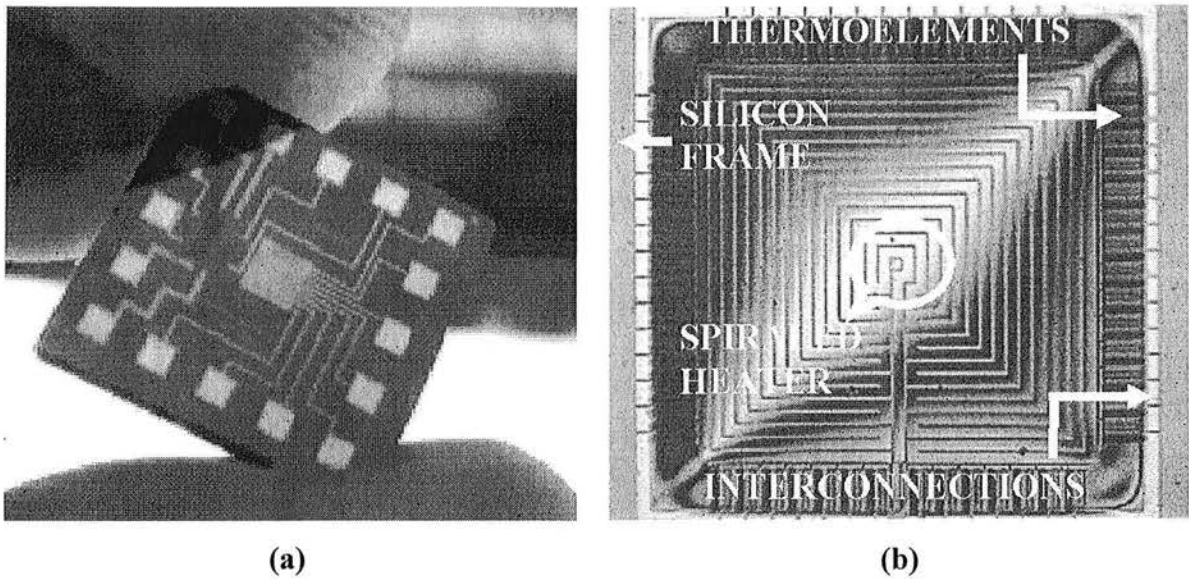


Figure III. 6 : Vue du microgénérateur : a) Vue générale et b) de la partie sur la membrane du microgénérateur. Le carré au centre du microgénérateur de la vue (a) est agrandie sur la vue (b). La taille du microgénérateur et de la partie sur la membrane est de 10x10 mm et 1,6x1,6 mm, respectivement. Les thermoéléments sont ici longs de 166  $\mu\text{m}$  et larges de 15  $\mu\text{m}$  environ. Des structures pour mesurer la conductivité thermique de la membrane et des matériaux thermoélectriques par la méthode  $3\omega$  ont été intégrées sur ce centimètre carré.

Une photographie du microgénérateur (1  $\text{cm}^2$ ) est présentée sur la Figure III. 6a. En plus du microgénérateur thermoélectrique (partie centrale), nous avons ajouté des structures pour mesurer la conductivité thermique de la membrane et du matériau thermoélectrique par la méthode  $3\omega$  (visible à gauche). Nous observons les thermoéléments disposés sur le pourtour de la membrane interconnectés par des bandes de Cr/Au/Cr sur la Figure III. 6b. Afin de simuler une source de chaleur pour le fonctionnement en mode mRTG, la couche de Cr/Au/Cr a été structurée en une bande ayant une forme de spirale au centre de la membrane. Une bande métallique supplémentaire localisée entre l'élément chauffant et les thermoéléments a été rajoutée afin de pouvoir mesurer le gradient de température le long des thermoéléments, par la variation de sa résistance électrique.

### 2.3 Résultats préliminaires

Afin de démontrer que l'on peut obtenir un fort gradient de température sur les éléments thermoélectriques avec ce type de microgénérateur planaire, les différences de température moyennes le long des thermoéléments et la température moyenne de la source de chaleur ont été mesurées en fonction de la puissance de chauffage dans un vide de  $10^{-5}$  Torr ( $1,3 \times 10^{-3}$  Pa) (Figure III. 7a) et sous air (Figure III. 7b) dans le mode de fonctionnement du

mRTG (source chaude sur la membrane, le cadre en silicium jouant le rôle du puits thermique).

Le microgénérateur est bien ancré sur un puits thermique en cuivre de telle façon que la température du cadre en silicium reste à la température ambiante quelle que soit la puissance thermique de la source chaude. Les mesures ont été réalisées dans un environnement de type corps-noir.

Nous avons obtenu de fortes élévations de température de la membrane même avec de très petites puissances de chauffage, quelles que soient les conditions de mesure (i.e. sous vide ou sous air). La température moyenne de la bande métallique en forme de spirale atteint 100°C pour une puissance de chauffage de 7 mW et 35 mW sous vide et sous air, respectivement. Le rendement de Carnot augmentant rapidement avec la différence de température entre la source chaude et la source froide (voir encadré dans la Figure III. 7), les microgénérateurs thermoélectriques planaires vont pouvoir utiliser efficacement de petites sources de chaleur. Ceci n'est pas le cas avec les générateurs thermoélectriques conventionnels qui ont une trop forte conductance thermique.

La différence de température moyenne entre la source chaude et le puits thermique est plus grande que la différence de température le long des éléments thermoélectriques, ce qui montre que la géométrie du microgénérateur n'est pas encore bien optimisée. Il serait bien évidemment souhaitable que la différence de température soit maximale sur les éléments thermoélectriques. Ceci pourrait être réalisé expérimentalement en augmentant la conductance thermique de la zone couverte par l'élément chauffant, en ajoutant une couche suffisamment épaisse ayant une forte conductivité thermique (en diamant ou métallique).

Les courbes expérimentales et calculées par simulation numérique (voir § 3.2) à partir des propriétés thermiques des matériaux (Tableau II. 2) et de la géométrie du microgénérateur sont en bon accord lorsque les mesures sont faites sous vide notamment lorsque l'augmentation de température de la membrane est faible. Le désaccord pour les températures plus élevées est expliqué par la dépendance réelle en  $T^4$  des pertes par radiation alors qu'elles sont supposées augmenter linéairement avec la température dans les simulations numériques. Le désaccord est plus important sous air car on ne peut décrire complètement le transfert de chaleur dans l'air uniquement par le coefficient de transfert par convection  $h$  ici pris égal à  $52 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  (voir Chapitre II § 3.6.2).

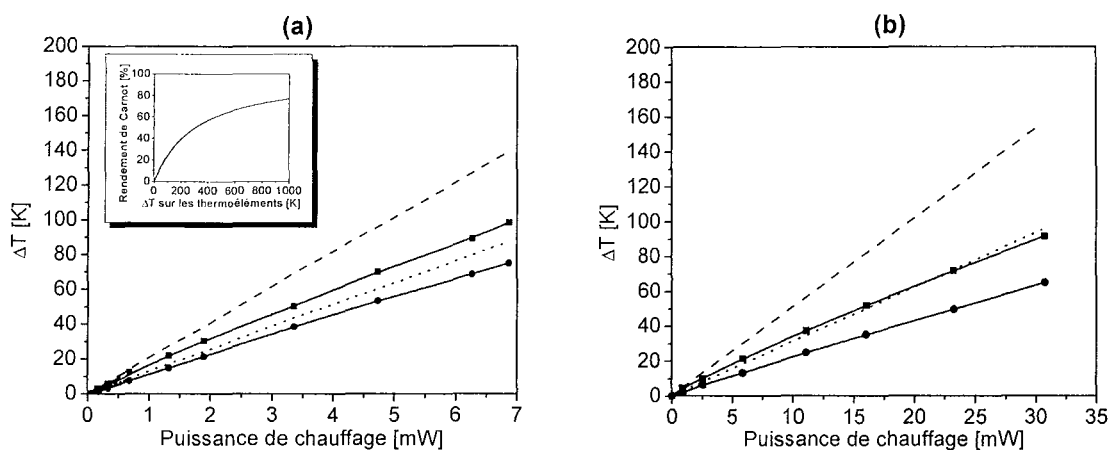


Figure III. 7 : Augmentation de température  $\Delta T$  de l'élément chauffant et différence de température le long des thermoéléments en fonction de la puissance de chauffage de l'élément chauffant mesurée a) sous vide b) sous air. --- et ■ : Augmentations de température de l'élément chauffant obtenues par simulation numérique et expérimentalement. .... et ● : Différences de température le long des thermoéléments.

Nous n'avons malheureusement pas pu mesurer la puissance électrique produite par le microgénérateur thermoélectrique parce que sa résistance électrique interne était de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle calculée à partir des résistivités du silicium polycristallin dopé au bore et au phosphore dont les valeurs mesurées sont données au chapitre IV. Dans un premier temps nous avons pensé que certains éléments thermoélectriques n'étaient pas connectés entre eux à cause des marches formées par la couche structurée de silicium polycristallin et à cause de l'utilisation de la technique lift-off. Cependant l'utilisation d'une couche d'interconnexion (Al) déposée par PVD et structurée par gravure chimique n'a pas résolu le problème. On pourrait également penser que la couche de silicium polycristallin ait été oxydée pendant le recuit. Mais cet argument ne tient pas puisque les galettes ont été plongées dans une solution d'acide fluorhydrique afin d'éliminer l'éventuelle couche d'oxyde formée après le recuit.

Tableau III. 1 : Travail de sortie des électrons dans les métaux<sup>145</sup>

	Ag	Al	Au	Cr	Ni	Pt	W
$\Phi_M$ (dans le vide) [eV]	4,3	4,25	4,8	4,5	4,5	5,3	4,6

Nous pensons plutôt que ces résistances de contact peuvent provenir des barrières de potentiel induites par le contact d'un métal avec un semiconducteur à large bande interdite

(voir le chapitre I §4.1). Ces barrières devraient être très étroites dans le cas de semiconducteurs fortement dopés comme les nôtres ( $n,p > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) puisque la largeur de la barrière diminue lorsque la concentration de porteurs augmente (eq. I. 72). Les porteurs de charge auraient dû passer de l'autre côté de la barrière par effet tunnel avec une très grande probabilité. S'il n'en est pas ainsi, nous pensons que c'est probablement dû à une concentration de porteurs plus faible à la surface qu'à l'intérieur de la couche de silicium polycristallin.

En supposant une concentration d'impuretés en surface de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , l'affinité électronique  $\chi$  du silicium étant de 4,05 eV et la largeur du gap de 1,12 eV, et compte-tenu du travail de sortie des électrons dans le chrome (Tableau III. 1), la hauteur des barrières d'une jonction chrome-silicium de type n sera de 0,45 eV (eq. I. 65) et celle d'une jonction chrome-silicium de type p de 0,67 eV (eq. I. 66). Les potentiels induits (eqs. I. 67 et I. 68) par une jonction chrome-silicium de type n et par une jonction chrome-silicium de type p sont de 0,3 V et 0,53 V, respectivement. Les largeurs de la barrière pour la jonction chrome-silicium de type n et pour la jonction chrome-silicium de type p sont (eq. I. 72) de 63 et 83 nm (2,5 et 3,0 nm à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), respectivement. On peut estimer à 3 nm la largeur maximale de la barrière pour que l'effet tunnel soit important. Les largeurs des barrières calculées en supposant une diminution de la densité de porteurs en surface pourraient ainsi facilement expliquer les grandes résistances de contact compte-tenu du nombre de jonctions en série et de la faible surface de contact de chaque jonction (quelques  $\mu\text{m}^2$ ).

Cette réduction de la concentration de porteurs à la surface de la couche pourrait avoir eu lieu lors du recuit (Figure III. 4, étape 15) par diffusion et évaporation des atomes dopants dans le four. Nous aurions sans doute dû recouvrir la couche de silicium polycristallin d'une couche d'oxyde sacrificiel avant le recuit afin d'éviter cette perte de masse.

### **3 Modélisation**

Le but des modélisations entreprises est de déterminer la géométrie optimale du microgénérateur (épaisseur et longueur des thermoéléments, taille et emplacement de l'élément chauffant) dans un environnement donné (air ou vide). Nous avons développé deux modèles : un modèle analytique simplifié et un modèle numérique plus complet. Le modèle analytique simplifié permet, dans le cas où la source chaude est sur la membrane, d'obtenir

une optimisation approximative de la géométrie par des formules mathématiques extrêmement simples. Le modèle numérique permet, lui, de valider les formules du modèle analytique et d'étendre les résultats à des géométries plus complexes en prenant en compte les problèmes de transfert de chaleur dans les générateurs thermoélectriques.

### 3.1 Modèle analytique

#### 3.1.1 Description

Dans ce modèle, nous avons supposé un transfert de chaleur en une dimension le long des éléments thermoélectriques ce qui est vrai si la membrane est bien plus longue qu'elle n'est large (Figure III. 8). L'élément chauffant est modélisé par un matériau produisant soit une énergie thermique volumique  $q_v$ , soit une énergie surfacique,  $q_0$ ,  $q_0 = q_v d_F$  où  $d_F$  est l'épaisseur de l'élément chauffant. L'élément chauffant, de taille finie est sur la membrane. Un matériau radioactif est typiquement une source de chaleur volumique alors qu'un flux de photons capté par une couche absorbante (black-silver, black-bismuth, black-gold) peut être modélisé par une source de chaleur surfacique. Dans les deux cas, l'élément chauffant aura une épaisseur finie : l'épaisseur de la source radioactive dont on souhaite qu'elle soit la plus épaisse possible puisque la puissance électrique utile  $W$  est proportionnelle à la puissance thermique de l'élément chauffant ou l'épaisseur très fine de la couche absorbante. L'épaisseur de l'élément chauffant est prise en compte dans notre modèle. L'élément chauffant peut couvrir partiellement ou totalement la surface de la membrane, y compris les éléments thermoélectriques. En effet, la puissance thermique de l'élément chauffant étant proportionnelle à sa surface, on a intérêt à augmenter sa surface pour augmenter le gradient de température sur les éléments thermoélectriques. Cependant si l'élément chauffant couvre les éléments thermoélectriques, ce gradient de température est diminué par le flux de chaleur passant dans l'élément chauffant au niveau des éléments thermoélectriques.

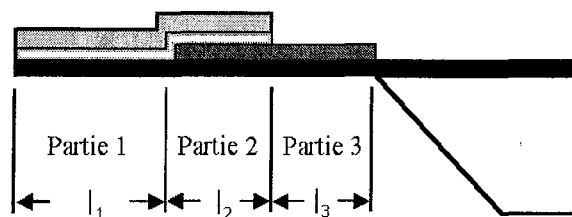







Figure III. 8 : Géométrie utilisée pour modéliser le microgénérateur thermoélectrique.



NOMENCLATURE

	Puits thermique
	Élément chauffant
	Isolant électrique
	Substrat autoporteur
	Élément thermoélectrique
$q_o$	Energie produite par l'élément chauffant par unité de surface
$q_v$	Energie produite par l'élément chauffant par unité de volume
$l_i, d_i$	Longueur et épaisseur de la partie i
$d_F$	Épaisseur de l'élément chauffant
$\lambda_F$	Conductivité thermique de l'élément chauffant
$d_T, \lambda_T$	Épaisseur et conductivité thermique des éléments thermoélectriques
$l_T$	Longueur des éléments thermoélectriques
$d_S, \lambda_S$	Épaisseur et conductivité thermique du substrat autoporteur
$\sigma$	Conductivité électrique du matériau thermoélectrique
$q_i, q_i'$	Densité de flux de chaleur en tête et en queue de la partie i
$\lambda_i$	Conductivité thermique moyenne de la partie i
$h_i$	Coefficient de transfert de chaleur par convection rapporté à l'unité de longueur dans la partie i
$\varepsilon_i$	Emissivité moyenne de la face supérieure de la partie i
$x_i$	Coordonnée d'un point dans la partie i, défini par rapport à la tête de la partie
$T_i$	Température de la partie i en $x_i$
$T_0$	Température du puits thermique
$\sigma_B$	Constante de Stephan-Boltzmann

La configuration de l'élément chauffant (chevauchement ou non chevauchement des thermoéléments par l'élément chauffant) dépend de l'épaisseur  $d_F$ , de la conductivité thermique  $\lambda_F$  et de la densité d'énergie de l'élément chauffant  $q_v$ . Nous avons défini le taux de couverture ( $\alpha$ ) de l'élément chauffant sur la membrane et la proportion de chevauchement de l'élément chauffant sur les thermoéléments ( $\beta$ ) par :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{l_1 + l_2}{l} \\ \beta = \frac{l_2}{l_1 + l_2} \end{cases} \quad \text{(III. 2)}$$

avec  $l = l_1 + l_2 + l_3$  où  $l_1$ ,  $l_2$  et  $l_3$  sont les longueurs des trois zones du générateur thermoélectrique défini sur la Figure III. 8.

### 3.1.2 Détermination de la géométrie optimale sans chevauchement des thermoéléments par l'élément chauffant

Dans la géométrie des générateurs de la Figure III. 8, nous souhaitons déterminer la géométrie optimale pour avoir la puissance électrique la plus grande possible. En utilisant le modèle présenté en Annexe E qui néglige les pertes de chaleur par radiation et convection et qui suppose que le courant dans les éléments thermoélectriques ne change pas la distribution de température (on se place donc dans l'approximation  $ZT \ll 1$ ) et que l'élément chauffant et les thermoéléments ne se chevauchent pas, le taux de couverture ( $\alpha$ ) de l'élément chauffant sur la membrane pour obtenir une puissance électrique maximale est (Annexe E, équation A. 157) :

$$\alpha = \frac{2}{3} \quad \text{(III. 3)}$$

et la longueur optimale des thermoéléments,  $l_T$ , est  $l_T = \frac{1}{3}l$

L'origine de cet optimum peut se comprendre simplement. On souhaite que la taille de la membrane soit la plus grande possible de manière à ce que la taille de l'élément chauffant et la différence de température sur les thermoéléments soient les plus élevées possibles. La taille de la membrane est limitée par les contraintes internes des matériaux constituant la membrane. Ainsi, si on augmente la taille de l'élément chauffant, on devra diminuer la longueur des thermoéléments. La diminution de la longueur des thermoéléments aura deux conséquences : elle diminue le gradient de température sur les thermoéléments et donc le rendement du générateur et elle diminue la résistance interne du générateur. L'augmentation de la puissance électrique utile (voir équation I. 10) par l'augmentation de la puissance de chauffage  $Q_H$  et la diminution de la résistance interne du générateur est donc limitée par la diminution du rendement de Carnot (voir équation I.25) du générateur due au plus faible gradient de température sur les éléments thermoélectriques.

Il existe de même une épaisseur optimale  $d_T$  des thermoéléments qui est fonction de leur conductivité thermique  $\lambda_T$ , de l'épaisseur  $d_S$  et de la conductivité thermique  $\lambda_S$  du substrat. Elle est donnée par (Annexe E équation A. 159) :

$$d_T = \frac{\lambda_S d_S}{\lambda_T} \quad (\text{III. 4})$$

En effet, lorsque l'on diminue l'épaisseur des éléments thermoélectriques, on diminue la conductance thermique des thermoéléments et on augmente donc le gradient de température sur ceux-ci et donc le rendement de Carnot (voir I. 25). Cependant le facteur de mérite  $Z$  qui intervient dans le rendement-matériau de l'équation (I. 25) doit tenir compte de la perte de chaleur dissipée à travers le substrat. En effet, cette partie ne contribue pas à la conversion thermoélectrique. Ainsi, le facteur de mérite du système couche/substrat,  $Z_{C/S}$ , est donc plus faible que s'il n'y avait pas de substrat et est égal à :

$$Z_{C/S} = \frac{d_T}{d_S + d_T} Z_{np} \quad (\text{III. 5})$$

Puisque  $Z_{C/S}$  est inférieur à  $Z_{np}$ , le facteur de mérite du couple n-p, le rendement du matériau diminuera en même temps que l'épaisseur de la couche thermoélectrique. L'augmentation de la puissance électrique utile par la diminution de l'épaisseur des thermoéléments et donc par l'augmentation du gradient de température sur ceux-ci est donc limitée par la diminution du rendement-matériau du générateur thermoélectrique.

### 3.1.3 Détermination de la géométrie optimale avec chevauchement des thermoéléments par l'élément chauffant

Jusqu'à présent nous avons supposé que l'élément chauffant ne recouvrait pas, même partiellement les thermoéléments. Nous allons maintenant étudier dans quelles conditions ce chevauchement permettrait d'augmenter la puissance électrique utile dans le cas d'un microgénérateur dont l'élément chauffant est une source radioactive de plutonium 244 ( $8,3 \text{ MW.m}^{-3}$ ). La membrane est une multicouche  $\text{SiN}_x$  (200 nm)/ $\text{SiO}_2$  (400 nm) / $\text{SiN}_x$  (200 nm) de 1,6 mm de large. Les données utilisées dans les calculs sont portées dans les Tableaux III. 3 et II. 2. Les thermoéléments sont à base de silicium-germanium dont la conductivité thermique moyenne est de  $4,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Nous avons choisi ce matériau car nous avons initialement l'intention d'utiliser ce matériau dans les microgénérateurs.

Nous avons calculé le taux de chevauchement ( $\beta$ ) et de couverture ( $\alpha$ ) de l'élément chauffant sur les thermoéléments et la membrane, respectivement, ainsi que l'épaisseur optimale des thermoéléments en fonction de la conductivité thermique de l'élément chauffant ( $Pu^{244}$ ) que nous avons fait varier entre 0 et  $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Figure III. 9). L'épaisseur de l'élément chauffant est constante et a été fixée égale à  $3 \mu\text{m}$ .

Le modèle utilisé, qui nous est propre et qui est présenté en Annexe E, est une extension des modèles de Koslov qui permettent de calculer la puissance électrique utile dans le cas d'un chevauchement des thermoéléments par l'élément chauffant nul<sup>146</sup> ou total.<sup>147</sup> Notre modèle permet de calculer la puissance électrique utile (W) quel que soit le chevauchement. Notons que les pertes par radiation et convection peuvent être prises en compte dans ce modèle. Cependant nous les avons négligées dans les applications numériques pour faire le lien plus facilement avec les équations III. 3 et III. 4 obtenues précédemment.

On constate, d'après la Figure III. 9, que lorsque la conductivité thermique de l'élément chauffant est élevée, il n'est pas avantageux d'avoir un chevauchement ( $\beta=0$ ). L'augmentation de conductance thermique de la partie couverte par les thermoéléments diminue le gradient de température sur les éléments thermoélectriques et compense le gain dû à l'augmentation de puissance de chauffage, conséquence de la plus grande surface couverte par l'élément chauffant. Lorsque la conductance de l'élément chauffant diminue, le gain dû à l'augmentation de la taille de l'élément chauffant devient plus grand que la diminution de gradient de température sur les thermoéléments. Lorsque le chevauchement augmente, la perte de chaleur à travers l'élément chauffant a pour effet d'augmenter l'épaisseur optimale de l'élément chauffant. La perte de chaleur dans l'élément chauffant dans la zone où il y a les thermoéléments peut être interprétée qualitativement comme une augmentation de l'épaisseur du substrat dans l'équation (III. 4) et donc une augmentation de l'épaisseur optimale des thermoéléments. Cette épaisseur atteint un maximum puis diminue traduisant l'absence de pertes de chaleur à travers l'élément chauffant lorsque la conductivité thermique de l'élément chauffant tend vers zéro.

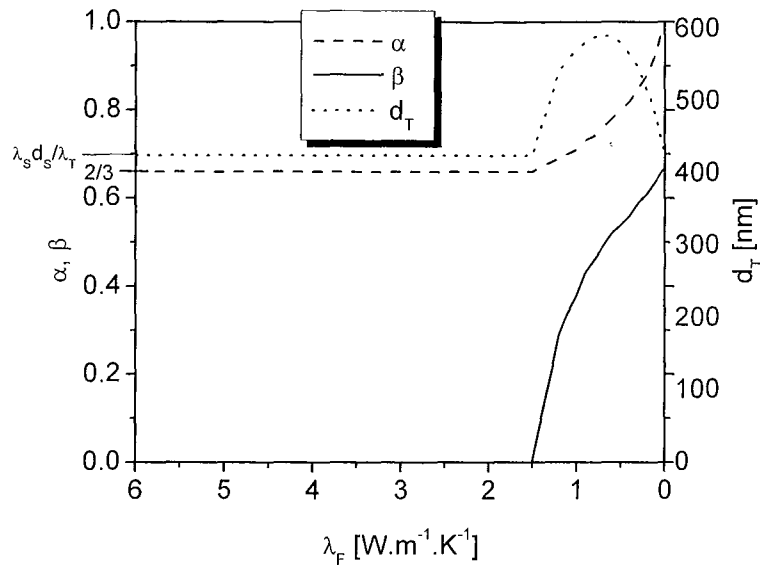


Figure III. 9 : Couverture ( $\alpha$ ) et chevauchement ( $\beta$ ) optimaux de l'élément chauffant et variation de l'épaisseur optimale ( $d_T$ ) des éléments thermoélectriques en fonction de la conductivité thermique ( $\lambda_F$ ) de l'élément chauffant.

Notons qu'il n'est en général pas avantageux d'avoir un chevauchement entre l'élément chauffant et les thermoéléments dans le cas d'une source radioactive de chaleur. En effet, on a intérêt à utiliser des sources radioactives de grande taille et par conséquent épaisses pour avoir une grande différence de température sur les thermoéléments. La conductance thermique de l'élément chauffant sera donc importante d'autant plus que la conductivité thermique du plutonium ( $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) est élevée. En fait, le chevauchement peut être avantageux dans le cas de capteurs, lorsque la source chaude est une très fine couche métallique (quelques nm) déposée à relativement haute pression et donc très peu dense, de conductivité thermique faible et très fortement absorbante (black-gold, black-silver...).

## 3.2 Modèle numérique

### 3.2.1 Description

Nous avons résolu le problème couplé du transport des charges électriques et du transfert de chaleur dans les microgénérateurs planaires par la méthode des volumes finis. Cette méthode utilisée abondamment dans les chapitres précédents a été étendue pour prendre en compte les effets thermoélectriques (cf Annexe F). Ce problème pourrait être traité en utilisant un maillage tridimensionnel. Cependant un maillage en 2D suffit si l'on suppose que

les directions du flux de chaleur et de charges sont contenues dans le plan de la membrane et que la température à ses bords est constante et égale à celle du puits thermique. Nous avons négligé l'effet Thomson dans les calculs, même si notre modèle peut le prendre en compte. Les pertes par radiation et convection sont prises en compte par l'émissivité ( $\epsilon$ ) et le coefficient de transfert de chaleur par convection ( $h$ ), respectivement. Nous avons supposé ces pertes de chaleur être proportionnelles à la différence de température de la membrane et de l'environnement. Nous avons donc supposé la différence de température entre la membrane et l'environnement être suffisamment faible pour que la loi de Stefan-Boltzmann puisse être linéarisée.

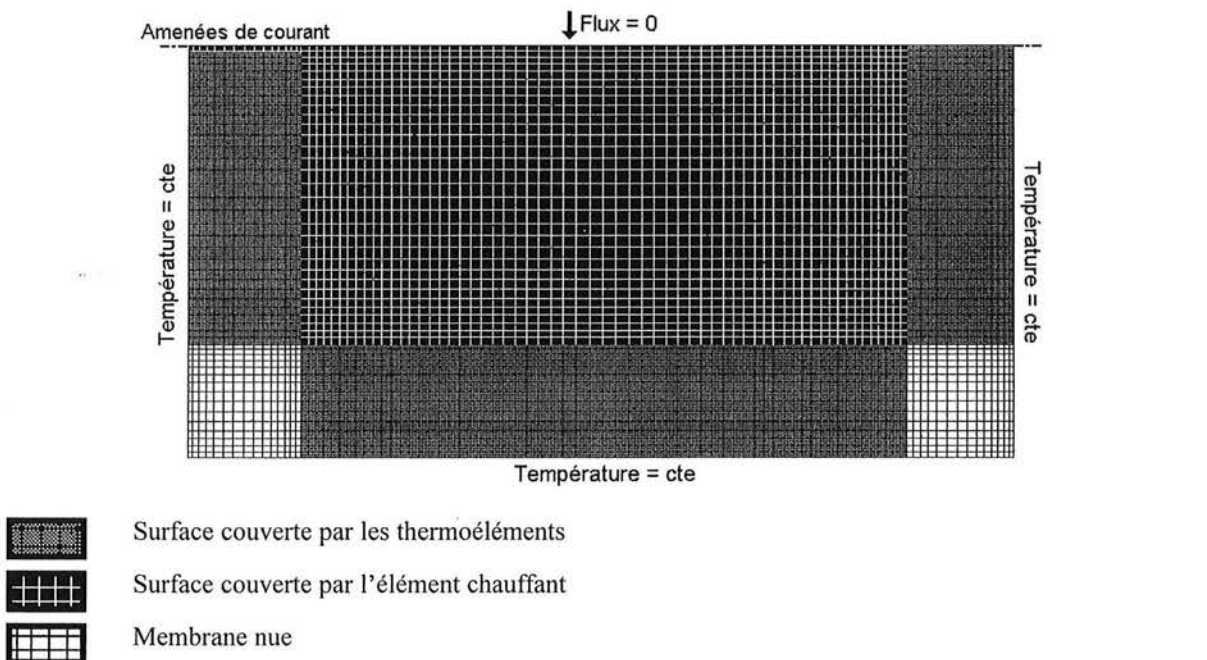


Figure III. 10 : Maillage de la membrane utilisé pour calculer la géométrie optimale et les performances des microgénérateurs. Grâce aux propriétés de symétrie, les calculs se font sur la moitié de la membrane compte-tenu des amenées de courant de l'élément chauffant. La membrane est divisée en quatre zones (membrane nue, éléments thermoélectriques, élément chauffant, amenées de courant de l'élément chauffant), ayant des propriétés thermiques, thermoélectriques et des densités de courant électrique distinctes.

Le maillage de la membrane utilisé dans les simulations numériques est présenté sur la Figure III. 10. Pour des raisons de symétrie, les calculs peuvent être menés sur la moitié de la membrane. La membrane est divisée en quatre zones qui permettent de modéliser les thermoéléments, l'élément chauffant et la membrane. Dans les cellules représentant l'élément chauffant, la production de chaleur est prise en compte par un terme source. L'élément

chauffant est modélisé par deux zones, une zone pour les amenées de courant et une autre pour modéliser l'élément chauffant en forme de spirale (Figure III. 6b). Ces zones ont des épaisseurs différentes. Les éléments thermoélectriques de type n et p ne sont pas modélisés individuellement, mais sont pris en compte collectivement à partir de leurs propriétés thermoélectriques moyennes en supposant qu'ils sont les uns à côté des autres et qu'il n'y a pas d'espace entre eux.

### 3.2.2 Résultats

Tableau III. 2 : Propriétés physiques des matériaux utilisés dans les simulations numériques<sup>148,149,150</sup>

	Conductivité électrique [ $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ]	Pouvoir thermoélectrique [ $\mu V/K$ ]	Conductivité thermique [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ]	$ZT_{300K}$
Polysilicium <sup>xxi</sup>	50000	165	14,5	0,028
SiGe <sup>xxi</sup>	102850	114	4,7	0,085
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> <sup>xxi</sup>	100000	195	1,9	0,60

Tableau III. 3a : Simulation numérique du microgénérateur thermoélectrique dans le mode de fonctionnement du mRTG, la taille de la membrane est 1,6x1,6 mm, le microgénérateur contient 50 couples thermoélectriques, la puissance de chauffage sur la membrane est de 1 mW.  $\Delta V$  et  $W$  sont la tension de sortie et la puissance électrique utile, respectivement.

	$\varepsilon$	$l_T$ [ $\mu$ ]	$d_T$ [nm]	$ZT_m$	$\Delta T$ [K]	$\Delta V$ [V]	$W$ [ $\mu W$ ]
Polysilicium	0	180	150	0,014	8,0	0,13	0,090
	1	150	190	0,016	5,1	0,084	0,058
SiGe	0	180	460	0,043	7,9	0,091	0,27
	1	150	570	0,048	5,0	0,057	0,16
Bi <sub>2</sub> T <sub>3</sub>	0	180	900	0,27	8,1	0,16	1,5
	1	150	1150	0,30	5,0	0,098	0,94

<sup>xxi</sup> Une moyenne de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique est calculée en fonction des propriétés des matériaux de type n et de type p pour que la valeur du facteur de mérite calculée à partir de ces valeurs moyennes soit égale à la valeur du facteur de mérite du couple n-p.

Tableau III. 3b : Résultats de simulations numériques sur le microgénérateur thermoélectrique dans le mode de fonctionnement du mRTG, la taille de la membrane est 1,6x16 mm, le microgénérateur contient 1000 thermoéléments, la puissance de chauffage sur la membrane est de 5 mW.

	$\varepsilon$	$l_T [\mu]$	$d_T [\text{nm}]$	$ZT_m$	$\Delta T [\text{K}]$	$\Delta V [\text{V}]$	$W [\mu\text{W}]$
Polysilicium	0	270	140	0,014	9,9	1,6	0,58
	1	200	240	0,018	4,2	0,70	0,24
SiGe	0	270	410	0,041	9,9	1,1	1,7
	1	200	750	0,053	4,1	0,47	0,7
$\text{Bi}_2\text{T}_3$	0	270	840	0,26	9,8	1,9	9,4
	1	200	1450	0,34	4,2	0,83	4,0

Tableau 3c : Résultats de simulations numériques sur le microgénérateur thermoélectrique dans le mode de fonctionnement du mRTG, la taille de la membrane est 1,6x16 mm, le microgénérateur contient 1000 thermoéléments, la puissance de chauffage sur la membrane est de 10 mW.

	$\varepsilon$	$l_T [\mu]$	$d_T [\text{nm}]$	$ZT_m$	$\Delta T [\text{K}]$	$\Delta V [\text{V}]$	$W [\mu\text{W}]$
Polysilicium	0	270	140	0,014	20	3,3	2,3
	1	200	240	0,018	8,4	1,4	0,98
SiGe	0	270	410	0,042	9,9	2,3	6,7
	1	200	750	0,053	19,9	0,93	2,8
$\text{Bi}_2\text{T}_3$	0	270	840	0,26	19,6	3,8	37
	1	200	1450	0,34	8,4	1,6	16

Tableau III. 4a : Résultats de simulations numériques sur le microgénérateur thermoélectrique dans le mode de fonctionnement de la montre thermoélectrique (BHPW), la taille de la membrane est 1,6x1,6 mm, le microgénérateur contient 100 thermoéléments, le coefficient de transfert h est égal à 52,6  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ .

	$l_T [\mu]$	$d_T [\text{nm}]$	$ZT_m$	$\Delta T [\text{K}]$	$\Delta V [\text{V}]$	$W [\mu\text{W}]$
Polysilicium	220	750	0,024	-7,4	0,12	0,29
SiGe	230	2300	0,073	-7,5	0,086	0,86
$\text{Bi}_2\text{T}_3$	220	4400	0,49	-7,4	0,14	4,87

Tableau III. 4b : Résultats de simulations numériques sur le microgénérateur thermoélectrique dans le mode de fonctionnement de la BHPW, la taille de la membrane est 1,6x16 mm, le microgénérateur contient 1000 thermoéléments, le coefficient de transfert h est égal à 52,6  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ .

	$l_T [\mu]$	$d_T [\text{nm}]$	$ZT_m$	$\Delta T [\text{K}]$	$\Delta V [\text{V}]$	$W [\mu\text{W}]$
Polysilicium	290	1300	0,026	-8,3	1,37	3,5
SiGe	300	4000	0,078	-8,3	0,95	10
$\text{Bi}_2\text{T}_3$	290	7800	0,54	-8,2	1,6	57



Tableau III. 4c : Résultats de simulations numériques sur le microgénérateur thermoélectrique dans le mode de fonctionnement de la BHPW, la taille de la membrane est 1,6x16 mm, le microgénérateur contient 1000 thermoéléments, le coefficient de transfert h est égal à 26,3 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>.

	$l_T$ [μ]	$d_T$ [nm]	$ZT_m$	$\Delta T$ [K]	$\Delta V$ [V]	$W$ [μW]
Polysilicium	330	800	0,025	-7,9	1,30	1,7
SiGe	340	2500	0,074	-7,8	0,89	4,9
Bi <sub>2</sub> T <sub>3</sub>	330	4900	0,50	-7,7	1,5	27

### 3.2.3 Discussion

Les simulations numériques ont été utilisées pour calculer la géométrie optimale pour obtenir une puissance électrique utile maximale fournie par les microgénérateurs thermoélectriques de type planaire de différentes tailles dans le mode de fonctionnement du mRTG (Tableau III. 3) fonctionnant sous vide et sous air et de la BHPW (Tableau III. 4), respectivement. Nous avons considéré un chevauchement des thermoéléments par l'élément chauffant nul ( $\beta=0$ ). Les calculs ont été réalisés pour des microgénérateurs dont les thermoéléments sont à base de silicium nanocristallin<sup>148</sup>, d'alliages de silicium-germanium<sup>149</sup> et de tellure de bismuth.<sup>150</sup> Les propriétés thermoélectriques moyennes des matériaux n et p utilisées dans les simulations sont portées dans le Tableau III. 2. Une taille de membrane de 1,6x1,6 mm a été utilisée pour produire les résultats des tableaux III. 4a et III. 5a alors qu'elle est de 1,6x16 mm pour ceux présentés dans les tableaux III. 4b-c et III. 5b-c.

Les épaisseurs optimales  $d_T$  des thermoéléments obtenues par simulation numérique dans le mode de fonctionnement du mRTG pour les plus grandes membranes (Tableaux III. 3b-c) en négligeant les pertes par radiation sont proches mais un peu plus faibles que celles prédites par l'équation (III. 4) (139, 425 et 1063 nm pour le silicium nanocristallin, le silicium-germanium et le tellure de bismuth, respectivement). La différence entre les épaisseurs calculées par les deux méthodes est d'autant plus importante que le facteur de mérite des matériaux est grand (Tableau III. 2). Ces plus faibles valeurs s'expliquent par les hypothèses qui ont servi à établir l'équation (III. 4). Nous avons fait l'hypothèse que le courant électrique dans les thermoéléments ne change pas la distribution de température sur les microgénérateurs, ce qui est uniquement vrai pour des facteurs de mérite faibles ( $ZT \ll 1$ ). Dans les simulations numériques, le courant dans les thermoéléments réduit le gradient de température sur ceux-ci par effet Peltier (Chapitre I §2.1.2). Il est donc avantageux de réduire

les épaisseurs des éléments thermoélectriques par rapport à celles calculées à l'aide de l'équation (III. 4) afin de diminuer leurs conductances thermiques et donc d'augmenter le gradient de température sur ceux-ci afin d'améliorer le rendement des générateurs.

La longueur des éléments thermoélectriques, calculée à l'aide de l'équation (III. 3), est très proche de celle calculée par simulation numérique en négligeant les pertes par radiation dans le mode de fonctionnement du mRTG (266 contre 270  $\mu\text{m}$ ). Il semblerait qu'elle soit indépendante du matériau thermoélectrique employé.

La longueur et l'épaisseur optimale des thermoéléments diminue et augmente, respectivement lorsque la taille de la membrane diminue de 1,6x16 à 1,6x1,6 mm lorsque les pertes par radiation sont nulles. La conductance thermique rapportée à l'unité de longueur du microgénérateur ayant la membrane la plus courte est plus grande que celle du microgénérateur ayant la membrane la plus longue. L'équation (III. 4) permet de prévoir qu'une plus grande conductance thermique de la membrane s'accompagne d'une épaisseur des thermoéléments plus grande. La diminution de la longueur des thermoéléments s'explique par le changement du rapport du périmètre sur la surface de la membrane lorsque la longueur du microgénérateur diminue pour devenir comparable à sa largeur. Ce rapport est plus grand pour les petites membranes que pour les grandes. En raison de ce rapport plus grand, il est avantageux d'augmenter la taille de l'élément chauffant et donc de diminuer la longueur des thermoéléments par rapport à la longueur calculée pour une membrane de longueur infinie. Cela permet de compenser l'augmentation de conductance thermique de la membrane par un élément chauffant plus grand couvrant une plus grande surface et permet de maintenir le gradient de température sur les éléments thermoélectriques à un niveau acceptable.

La longueur et l'épaisseur optimales des thermoéléments diminue et augmente, respectivement lorsque l'émissivité du microgénérateur augmente. L'effet des pertes de chaleur par radiation sur l'épaisseur optimale des thermoéléments peut être interprété qualitativement comme les pertes de chaleur dans le substrat à l'aide de l'équation (III. 4) : ces pertes ont pour effet d'augmenter l'épaisseur optimale des thermoéléments. La diminution de la longueur des thermoéléments permet également d'augmenter leur

conductance thermique et donc d'augmenter le flux de chaleur passant dans les thermoéléments par rapport aux pertes de chaleur par radiation.

Bien que notre simulation numérique, dans son état actuel, ne permette pas de calculer la puissance électrique utile produite par un microgénérateur lorsque la différence de température le long des thermoéléments est élevée, on peut toutefois remarquer que lorsque la puissance de chauffage augmente de 5 mW (Tableau III. 3b) à 10 mW (Tableau III. 3c) la puissance électrique utile est multipliée par quatre conformément à l'équation (A. 158) de l'annexe E. Sachant que la puissance électrique utile produite par un microgénérateur de taille 1,6x16 mm dont les thermoéléments sont fabriqués en tellure de bismuth est entre 16 ( $\epsilon=1$ ) et 37  $\mu\text{W}$  ( $\epsilon=0$ ), on peut estimer qu'une puissance thermique de 100 mW devrait produire une puissance électrique utile de 1 mW pour une différence de température le long des thermoéléments de 200°C. En fait, cette conclusion doit être tempérée puisque le facteur de mérite dépend de la température et n'est maximal que dans une plage de température restreinte. Cependant en utilisant des thermoéléments segmentés,<sup>151</sup> il serait possible en principe de tirer pleinement parti de cette grande différence de température. Notons enfin que ce type de microgénérateur est particulièrement sensible aux pertes de chaleur par radiation puisque la puissance électrique utile est divisée par deux lorsque l'émissivité du microgénérateur passe de 0 à 1. Cependant, ces pertes peuvent être minimisées par exemple en empilant les microgénérateurs quelle que soit l'émissivité des matériaux utilisés (Figure III. 11).

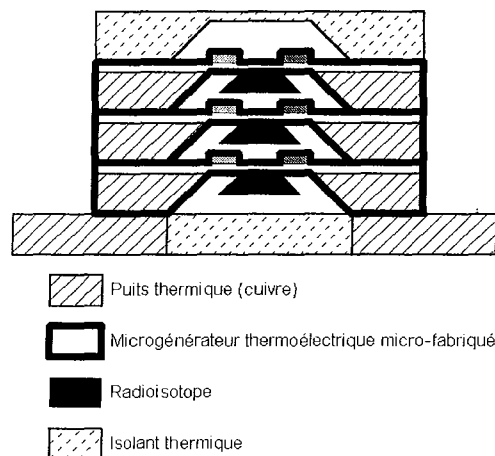


Figure III. 11 : Microgénérateur thermoélectrique alimenté par une source radioactive sur la membrane. L'empilement de l'élément de base du microgénérateur de la Figure III. 1 permet de minimiser les pertes de chaleur par radiation. Cette configuration pourrait également utiliser une source d'énergie chimique gazeuse qui irait réagir sur des catalyseurs en lieu et place de l'élément radioactif pour produire de la chaleur.

La puissance électrique utile et la géométrie optimale ont été également calculées par simulation numérique dans le mode de fonctionnement de la montre thermoélectrique (BHPW), c'est-à-dire lorsque la source chaude est en contact avec le cadre en silicium et lorsque la membrane est refroidie par l'air (Tableau III. 4). La température de l'air est fixée à 293 K. La température du cadre en silicium est supposée être égale à 310,2 K c'est-à-dire proche de la température interne du corps humain même si la température de la peau est sans doute un peu plus faible. Les tailles des membranes utilisées dans les calculs sont 1,6x1,6 mm (Tableau III. 4a) et 1,6x16 mm (Tableaux III. 4b-c). Le coefficient de transfert de chaleur par convection est pris égal à 52,6 et 23,6 W.m<sup>-2</sup> pour les calculs présentés dans les tableaux III. 4 a-b et III. 4c, respectivement.

Les épaisseurs optimales des thermoéléments sont bien plus grandes dans le mode de fonctionnement de la BHPW que dans le mode de fonctionnement du mRTG. Elles sont typiquement entre 1 et 10 microns, parce que la chaleur est dissipée dans l'air bien plus efficacement que sous vide. Cette épaisseur est en général d'autant plus grande que l'on utilise un bon matériau thermoélectrique. Elle est alors beaucoup plus proche de 10 que de 1 micron. Les longueurs des thermoéléments sont plus grandes que dans le mode de fonctionnement précédent car cette fois-ci, le cadre de silicium est en contact avec la source chaude et la membrane est la partie froide du générateur thermoélectrique.

Plus le coefficient de transfert par convection est grand, plus l'épaisseur optimale des thermoéléments et la puissance électrique produite sont grandes. On doit donc concevoir les microgénérateurs thermoélectriques de telle façon que le coefficient de transfert de chaleur par convection  $h$  soit grand. L'étude réalisée au chapitre II §3.6.2 a montré que  $h$  peut devenir très élevé au niveau de la membrane lorsque deux réservoirs de chaleur à des températures différentes sont proches l'une de l'autre au niveau de celle-ci (Figure III. 12). La faisabilité de tels générateurs est liée à l'existence de matériaux ayant une conductivité thermique exceptionnellement basse comme les matériaux de type aérogel<sup>152,153</sup> dont la conductivité thermique est voisine de 0,017 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> contre 0,024 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour l'air.<sup>154</sup>

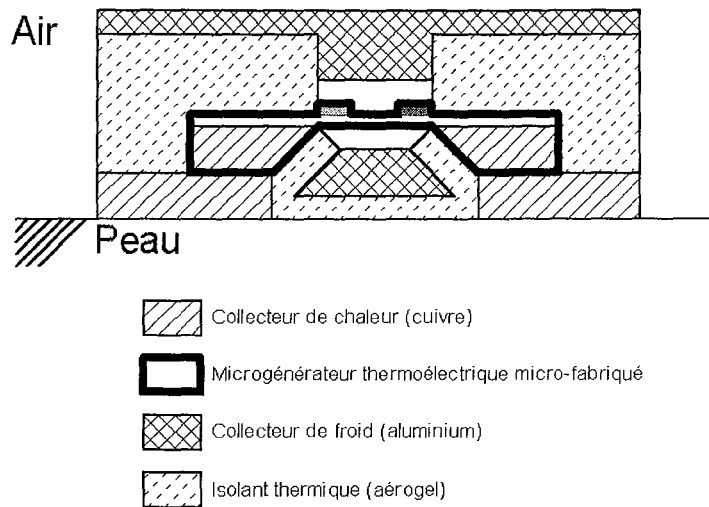


Figure III. 12 : Microgénérateur thermoélectrique utilisant la chaleur corporelle comme source d'énergie et l'air ambiant comme source froide. L'échange de chaleur entre la source chaude et froide se fait par conduction thermique à travers l'air par l'intermédiaire de convertisseurs thermoélectriques sous forme de couches minces ce qui permet d'obtenir un fort gradient thermique sur les thermoéléments. Des collecteurs de chaleur ayant de grandes surfaces d'échange et de grandes conductivités thermiques permettent d'améliorer le couplage de la source chaude et de la source froide au niveau des éléments thermoélectriques. Le collecteur de froid sert accessoirement à protéger la membrane des agressions extérieures.

#### 4 Conclusions

Les microgénérateurs thermoélectriques planaires à base de couches minces sont très prometteurs pour alimenter les micro-systèmes. Les techniques de microfabrication permettent de fabriquer un grand nombre d'éléments thermoélectriques sur une très petite surface, ce qui permet d'obtenir une force électromotrice de quelques Volts même avec des gradients de température très faibles ( $< 10$  K). La réalisation de générateurs thermoélectriques planaires est plus facile que la fabrication de générateurs thermoélectriques de géométrie non-planaire. Ils peuvent être fabriqués en utilisant des techniques relativement bien connues. Le rendement de ces générateurs, malgré la présence d'un substrat inactif, n'est pas ridiculement faible comparé aux générateurs non-planaires car une grande différence de température le long des thermoéléments peut être obtenue facilement même avec de très petites sources de chaleur : une source thermique de 100 mW permettrait de générer 1 mW-électrique en utilisant un bon matériau thermoélectrique.

Les microgénérateurs thermoélectriques à base de couches thermoélectriques épaisses (5-10  $\mu\text{m}$ ) peuvent avoir des applications commerciales en alimentant de petits dispositifs

électroniques ne nécessitant que quelques microwatt-électriques. Ces microgénérateurs peuvent utiliser des sources de chaleur de très basse qualité et être refroidis efficacement par air grâce à leur rapport surface sur volume exceptionnel de l'ordre de  $10^5$ . Ils peuvent bénéficier également des dernières avancées réalisées grâce aux effets quantiques dans les matériaux de basse dimension (voir chapitre I §3.2).

Certains matériaux thermoélectriques ne sont pas inoffensifs pour l'environnement. L'utilisation de ces matériaux sous la forme de couches dont l'épaisseur ne devrait pas dépasser  $10\ \mu\text{m}$  permet en outre de diminuer grandement leur impact sur l'environnement.

Cependant ces microgénérateurs ne pourront évidemment pas concurrencer les générateurs thermoélectriques conventionnels pour produire de grandes puissances. Ceux-ci se trouveront d'ailleurs en concurrence avec d'autres technologies pour cette gamme de puissance.

Le point faible des microsystèmes thermoélectriques planaires pourrait être la différence d'expansion thermique entre les matériaux thermoélectriques et le substrat qui limiterait l'utilisation de ces dispositifs à une plage de température restreinte. Les bons matériaux thermoélectriques aux basses températures et jusqu'à la température ambiante ont par nature des coefficients d'expansion thermique très élevés (voir chapitre I). Ce point sera étudié expérimentalement au chapitre suivant. La stabilité des couches à haute température est aussi un point qui mérite d'être étudié attentivement : nous avons montré par exemple que le recuit de nos couches de silicium s'accompagne d'une diminution de la concentration de porteurs en surface par évaporation des atomes dopants à haute température. La faible surface de contact des connexions entre les éléments thermoélectriques dans les microgénérateurs rend le problème de résistance de contact électrique particulièrement important, même si les résistances de contact des matériaux à faible gap sont en général faibles. Enfin, et même s'il est actuellement possible de déposer des couches épaisses avec des techniques de dépôt conventionnelles, il reste encore à en diminuer le coût sans détériorer la qualité des matériaux thermoélectriques produits.

# CHAPITRE IV

## INGENIERIE DES MATERIAUX FONCTIONNELS DES MICROGENERATEURS THERMOELECTRIQUES

1	INTRODUCTION .....	145
2	SILICIUM NANOCRISTALLIN ELABORE PAR LPCVD .....	147
2.1	<i>Introduction</i> .....	147
2.2	<i>Elaboration</i> .....	148
2.3	<i>Propriétés de transport</i> .....	149
2.4	<i>Emissivité</i> .....	154
2.5	<i>Conclusions sur le silicium nanocristallin</i> .....	161
3	MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE TELLURURE DE PLOMB ELABORE PAR ABLATION LASER .....	162
3.1	<i>Introduction</i> .....	162
3.2	<i>Elaboration</i> .....	163
3.3	<i>Propriétés de transport</i> .....	168
3.4	<i>Conclusion sur les matériaux composites à base de tellurure de plombs</i> .....	179
4	CONCLUSIONS .....	181





# CHAPITRE IV : INGENIERIE DES MATERIAUX FONCTIONNELS DES MICROGENERATEURS THERMOELECTRIQUES

## 1 Introduction

Le choix des matériaux fonctionnels des générateurs thermoélectriques dépend essentiellement de la gamme de température dans laquelle ils doivent fonctionner. Le critère principal déterminant le choix d'un matériau thermoélectrique pour une gamme de température donnée sera sa largeur de bande interdite,  $E_g$ . En effet, il est nécessaire d'augmenter  $E_g$  pour diminuer l'influence néfaste des porteurs minoritaires sur le pouvoir thermoélectrique à une température donnée.

Il est donc évident que les alliages à base de tellure de bismuth ( $0,13 < E_g < 0,21$  eV), sont le meilleur choix pour les microgénérateurs devant fonctionner à température ambiante, comme par exemple ceux qui tirent leur énergie primaire de la chaleur corporelle (cf. chapitre III). Pour les applications devant fonctionner à hautes températures, comme par exemple les générateurs thermoélectriques fonctionnant par à partir de la chaleur des gaz d'échappement des automobiles, les alliages à base de tellure de plomb ( $E_g \sim 0,32$  eV à 300K et augmentant légèrement avec la température) ou de silicium-germanium ( $E_g = 0,66$  et 1,12 pour le silicium et le germanium, respectivement) constituent un bon choix.

L'ablation laser, la méthode de déposition à notre disposition au laboratoire, n'a pas permis pas jusqu'à présent d'obtenir des couches de tellure de bismuth de bonne qualité.<sup>155</sup> La synthèse de ce matériau a donc été rapidement abandonnée dans notre équipe. Au cours de ce travail, nous avons porté notre effort sur le tellure de plomb sous forme de couche mince. Nous nous sommes également intéressés à la synthèse et à la caractérisation de couches de silicium polycristallin dans le cadre de mon projet au Nano Heat Transfert Laboratory<sup>vi</sup> puisque ce matériau est utilisé dans la fabrication du microgénérateur thermoélectrique présenté au chapitre III.

Les couches de silicium polycristallin sont largement utilisées pour leurs propriétés thermoélectriques pour fabriquer des thermopiles, pour leurs propriétés photoélectriques pour fabriquer des panneaux solaires<sup>156</sup> ou d'autres microsystemes électroniques et électromécaniques.<sup>157</sup> Ces couches s'intègrent en effet parfaitement à des systèmes réalisés

sur des substrats en silicium, le matériau de loin le plus utilisé dans la microélectronique, et sont stables aux hautes températures. Les techniques de dépôt et de structuration sont très développées pour ce matériau qui possède en plus d'excellentes qualités mécaniques.<sup>158</sup> Cependant, le silicium n'est pas un bon matériau thermoélectrique notamment à cause de sa grande conductivité thermique.

Les alliages à base de PbTe sont de bien meilleurs matériaux thermoélectriques que le silicium et trouvent de nombreuses applications dans les lasers, les miroirs interférentiels et dans les capteurs travaillant dans l'infrarouge.<sup>159,160,161,162</sup> De plus, ils sont largement utilisés dans les structures de basse dimension exploitant les effets quantiques pour améliorer les propriétés de thermoélectriques.<sup>20,67,,163</sup>

L'exploitation des propriétés optiques du PbTe et thermoélectriques des superréseaux requière l'élaboration de couches épitaxiées ayant une faible densité de défauts. Pour exploiter pleinement ces propriétés thermoélectriques et optiques, le PbTe doit pouvoir résister à de grandes variations de température. Ces couches sont le plus souvent déposées sur le plan (111) d'un monocristal de fluorure de baryum ( $\text{BaF}_2$ )<sup>20,67,162</sup> ou de silicium avec une couche intermédiaire de fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ).<sup>164,165</sup> Ces couches sont orientées (111). En effet, le  $\text{BaF}_2$  a un coefficient d'expansion ( $19.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et des paramètres de mailles qui sont très voisin de ceux du PbTe.<sup>165,166</sup> Les couches de PbTe orientées (111) déposée sur  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  sont de bien meilleur qualité que les couches non-épitaxiées déposé par exemple sur du verre, dont le coefficient d'expansion est voisin de celui du silicium ( $2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et qui ont en général l'orientation (100).<sup>167</sup> L'explication est que les contraintes internes sont plus facilement relaxées par glissement suivant les plans de dislocations dans la direction (111) que dans la direction (100).<sup>168</sup> La relaxation des contraintes internes de couches ayant la direction (100) se fait par création de microfissures.

S'il est possible de fabriquer des microsystèmes thermoélectriques à base de couches épitaxiées sur  $\text{BaF}_2$  et que l'utilisation de couche de  $\text{CaF}_2$  a déjà prouvé son efficacité pour obtenir des couches de PbTe ayant des propriétés thermoélectriques proche du matériau massif et pouvant fonctionner sur un grand intervalle de température,<sup>169,170</sup> l'utilisation de couches épitaxiées en thermoélectricité n'est envisageable que pour des applications à très forte valeur ajoutée.

Les approches de nos études sur le silicium polycristallin et le tellure de plomb seront par conséquent différentes : pour le silicium polycristallin il s'agira d'améliorer ses

propriétés de transport en diminuant sa conductivité thermique puisque ses propriétés mécaniques sont excellentes tandis que pour le PbTe, il s'agira de fabriquer des couches et des multicouches non-épitaxiées de bonne qualité pouvant s'intégrer sur le support membranaire amorphe de notre microgénérateur tout en ayant une bonne tenue en température.

## 2 *Silicium nanocristallin élaboré par LPCVD*

### 2.1 Introduction

Le silicium monocristallin n'est pas un très bon matériau thermoélectrique à cause de sa grande conductivité thermique. En effet le silicium est un corps pur composé d'atomes de faible masse atomique liés par des liaisons covalentes (voir chapitre I, §2.2.2.3). Le facteur de mérite (chapitre I §2.2.1 équation I. 28) de ce matériau pourrait être amélioré en diminuant sa conductivité thermique par une modification de sa microstructure à condition de conserver ses propriétés électriques.

Au début des années 70, Rowe<sup>171</sup> a proposé que la diffusion des phonons aux joints de grains puisse être un moyen efficace de diminuer la conductivité thermique et d'augmenter les performances des matériaux thermoélectriques. Une amélioration modeste du facteur de mérite du silicium-germanium polycristallin par rapport au monocristal massif a été prédite théoriquement<sup>171,172,173</sup> et démontrée expérimentalement.<sup>174</sup> Cependant des travaux théoriques<sup>172</sup> et expérimentaux sur les alliages de bismuth et d'antimoine<sup>175,176,177</sup> ont clairement montré que cette amélioration n'est pas systématique et dépend du rapport entre le libre parcours moyen des électrons et des phonons et de la présence éventuelle de barrières de potentiel aux joints de grains.

Nous avons étudié expérimentalement l'effet de la taille des grains sur les propriétés de transport de couches polycristallines de silicium dopées au bore et au phosphore en synthétisant des couches avec de très petits grains. Nous avons également mesuré l'émissivité de ces couches comme nous le permet la méthode Völklein (chapitre II, §3). Les propriétés de transport obtenues sont comparées avec des résultats précédemment publiés sur des couches de silicium polycristallin de type CMOS (complementary metal oxide semiconductor) ainsi que sur des matériaux massifs monocristallins pour des concentrations de porteurs équivalentes. Les propriétés de transport expérimentales sont comparées aux prédictions théoriques rendant compte des effets de taille classique (chapitre I, §3.1). Les résultats des

mesures d'émissivité sont analysés en prenant en compte les réflexions internes des ondes électromagnétiques aux interfaces des couches<sup>178</sup> afin d'être comparés aux mesures d'émissivité réalisées sur du silicium monocristallin à l'état massif

## 2.2 Elaboration

Des couches de silicium polycristallin ont été déposées sur des substrats de silicium (100) recouverts d'une multicouche SiN<sub>x</sub> (200 nm)/SiO<sub>2</sub> (400 nm)/SiN<sub>x</sub> (200nm) par réaction chimique du silane en phase gazeuse à basse pression à 600 °C (LPCVD). Le flux de silane était de 100 sccm (centimètres cubes par minute à température ambiante et à pression atmosphérique) et la pression de 360 mTorr (48 Pa). La vitesse de croissance était de 10 nm/min et l'épaisseur finale de 350 nm. Ces paramètres ont été choisis pour obtenir des couches bien cristallisées ayant une taille de grains très petite (~ 50 nm).

Ces couches ont été structurées par une attaque chimique à l'aide d'un mélange d'acide nitrique, d'eau déionisée et de fluorure d'ammonium (voir chapitre III §2) afin d'en connaître l'épaisseur exacte et de fabriquer les structures tests permettant d'en mesurer la conductivité thermique, la résistivité et le pouvoir thermoélectrique.

Certaines parties de la couche de silicium structurée ont ensuite été implantées avec du bore ou du phosphore à des énergies de 40 keV et 80 KeV et à des doses de  $4,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , respectivement. Ces énergies d'implantation ont été choisies afin que la distance (projected range) nécessaire pour que les atomes implantés perdent toute leur énergie cinétique soit égale à la moitié de l'épaisseur de la couche.<sup>179</sup> Les doses ont été choisies telles que les concentrations en impuretés soient un peu plus élevées que leur limite de solubilité dans le silicium polycristallin à 900°C ( $8,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour le bore<sup>180</sup> et environ  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour le phosphore<sup>181</sup>). L'augmentation du facteur de mérite du silicium avec l'augmentation de la concentration en impuretés n'est en effet pas limitée par le degré de dégénérescence du semiconducteur. En effet le silicium n'est jamais assez dopé pour que la diminution du pouvoir thermoélectrique soit supérieure à l'augmentation de la conductivité électrique associée à l'augmentation de la concentration de porteur (chapitre I, §2.2.2.1). Elle est limitée par la limite de solubilité des impuretés dans le silicium.<sup>121,182</sup>

Les couches ont ensuite été recuites à 900°C pendant 30 minutes sous un flux d'azote de 5000 sccm à pression atmosphérique pour activer et redistribuer les atomes dopants afin d'obtenir des couches homogènes. Les énergies d'activation<sup>183,184</sup> et les coefficients de diffusion<sup>185</sup> des atomes dopants dans le silicium polycristallin, qui diffèrent considérablement

des valeurs mesurées dans le silicium monocristallin,<sup>186</sup> permettent de déterminer la température de recuit la plus basse et la durée la plus courte afin de minimiser la perte des impuretés au voisinage de la surface libre et d'éviter la recristallisation de la couche.

D'autres couches n'ont pas été dopées et recuites afin de mesurer la conductivité thermique et l'émissivité de couches telles que déposées.

D'autres étapes furent nécessaires pour préparer les structures permettant de mesurer la conductivité thermique, l'émissivité, le pouvoir thermoélectrique et la résistivité de ces couches. Elles sont détaillées au paragraphe 3.6.1.1 du chapitre II et au paragraphe 2.2 du chapitre III décrivant le processus de fabrication de nos structures de type Völklein et de nos microgénérateurs thermoélectriques.

La conductivité thermique et l'émissivité ont été mesurées à température ambiante par la méthode Völklein (Chapitre II §3). La résistivité électrique a été mesurée par une méthode à quatre contacts. Le pouvoir thermoélectrique a été très simplement déterminé par une méthode de mesure standard en collant un bout de l'échantillon utilisé pour la mesure de résistivité sur un puits thermique pendant qu'à l'autre bout de l'échantillon fut collé une résistance chauffante afin de créer un gradient de température. La différence de température a été mesurée par deux thermocouples qui sont également utilisés pour mesurer la différence de tension sur l'échantillon là où la différence de température est mesurée.

## **2.3 Propriétés de transport**

### **2.3.1 Résultats**

Les propriétés thermoélectriques des couches que nous avons préparées (taille des grains ~50 nm) sont présentées dans le Tableau IV. 1. Nous avons également mentionné des résultats de la littérature obtenus avec des couches polycristallines de type CMOS déposées par LPCVD et avec des monocristaux dopés.

La taille moyenne des grains de la couche CMOS devrait être plus grande que celle de nos couches, car les paramètres de dépôt et la température de recuit de ce type de couche sont ajustés pour obtenir une grande mobilité des porteurs de charges. Les valeurs des facteurs de mérite mesurées sur nos couches sont plus grandes que celles mesurées sur les couches de type CMOS de 50 à 70 %. Elles sont également deux à trois fois plus grandes que les valeurs mesurées sur les monocristaux dont les concentrations de porteur sont légèrement inférieures à nos couches.

Tableau IV. 1 : Propriétés de transport de nos couches de silicium nanocristallin (taille de grains ~ 50 nm) comparées avec les propriétés d'une couche polycristalline de type CMOS (taille de grains ~ 1 µm) et d'un monocristal, pour des concentrations de porteur similaires.

Description	Coefficient Seebeck [ µV.K <sup>-1</sup> ]	Résistivité [µΩ.m]	Conductivité thermique [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Facteur de puissance [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup> ]	ZT <sub>300K</sub>
Couche de silicium nanocristalline dopée au bore p=1,3x10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>	281	62	14,2	0,00127	0,027
Couche de silicium nanocristalline dopé au phosphore n=6x10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>	-120	9,5	14,8	0,00151	0,030
Couche de silicium nanocristalline non-dopée	-	-	12,8	-	-
Couche de silicium polycristalline de type CMOS dopé au phosphore (type n) <sup>b</sup>	-122	8,5	29	0,00175	0,018
Silicium monocristallin massif dopé à l'arsenic n=2,7x10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>	-290 <sup>c</sup>	25 <sup>d</sup>	100 <sup>f</sup>	0,00336	0,010
Silicium monocristallin massif dopé au bore p=5x10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>	-	2,6 <sup>e</sup>	41 <sup>e</sup>	-	-

<sup>a</sup>Notre travail; <sup>b</sup>Données tirées de [187]; <sup>c</sup>Données tirées de [188]; <sup>d</sup>Données tirées de [189]; <sup>e</sup>Données tirées de [190].

<sup>f</sup>Nous n'avons pas trouvé la conductivité thermique d'un monocristal de silicium dopé à l'arsenic. Nous avons utilisé à la place la conductivité d'un monocristal dopé au phosphore pour une concentration de porteur similaire, d'après Morin.<sup>189</sup>

Les facteurs de puissance de nos couches sont légèrement plus faibles que les facteurs de puissance des couches de type CMOS. Comme on pouvait s'y attendre le pouvoir thermoélectrique est peu affectée par la taille de grain alors que la conductivité électrique est faiblement réduite comme le laissait prévoir l'équation de Boltzmann appliqué aux effets de

taille classique (chapitre I. §3.1.1.1 et §3.1.1.2). Les conductivités thermiques de nos couches sont environ deux fois plus faibles que celles mesurées sur les couches de type CMOS, ce qui explique l'augmentation du facteur de mérite entre les deux types de couches. Les conductivités thermiques de nos couches qui ont été dopées sont plus grandes que la conductivité de la couche qui n'a ni été dopée et ni recuite contrairement à ce qui est observé pour le silicium monocristallin.<sup>190</sup> Par conséquent, le mécanisme de diffusion des phonons dominant dans les couches ne semble pas être la diffusion par les atomes dopants mais la diffusion aux joints de grains ou par les défauts structurels. Le recuit, qui diminue la concentration de défauts structurels est sans doute à l'origine de la plus grande conductivité thermique des couches dopées par rapport à la conductivité thermique de la couche non dopée. La conductivité thermique de la couche dopée au phosphore (type n) est légèrement plus élevée que la conductivité thermique de la couche dopée au bore (type p). La différence est exactement égale à la contribution électronique à la conductivité thermique totale de la couche dopée au phosphore calculée à l'aide de la loi de Wiedemann-Franz (chapitre II, équation II.29).

### 2.3.2 Lien entre la microstructure, les paramètres d'élaboration et la conductivité thermique

L'amélioration du facteur de mérite dans les couches nanocristallines a été attribuée à la diminution de la conductivité thermique. Nous nous proposons dans cette partie de tenter de corréler les paramètres d'élaboration, la microstructure et la conductivité thermique des couches de silicium polycristallin déposées par LPCVD et la microstructure.

Nous avons porté sur la Figure IV. 1 la conductivité thermique mesurée sur des couches déposées par LPCVD à différentes températures à partir d'une étude bibliographique. Les couches non-dopées déposées à des températures inférieures à 580°C par Wei et al.<sup>191</sup> sont amorphes et ont une conductivité thermique très faible ( $\sim 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Toutes les couches déposées à plus hautes températures sont polycristallines et ont des conductivités thermiques plus grandes. La conductivité thermique des couches déposées à 630°C est de  $23 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . La conductivité de nos couches non-dopées ( $12,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) est proche de la valeur mesurée par Wei pour des températures de dépôt identiques ( $14,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). La taille des grains n'a pas été mesurée sur nos couches, mais la littérature abondante existant sur le sujet nous permet d'affirmer qu'elle est approximativement de 50 nm.<sup>192,193</sup>

Pour comparer, les couches déposées par Uma et al.<sup>194</sup> à 620°C ont une taille de grains de 190 nm tandis que les couches déposées par McConnell<sup>195</sup> à la même température mais dopées au phosphore et au bore par implantations ioniques et recuites à 1100°C ont des tailles de grains de 300 et 400 nm, respectivement. Cette taille des grains aurait également pu être obtenue en déposant les couches à 575°C et en les recuisant à 900°C pendant une heure.<sup>194</sup>

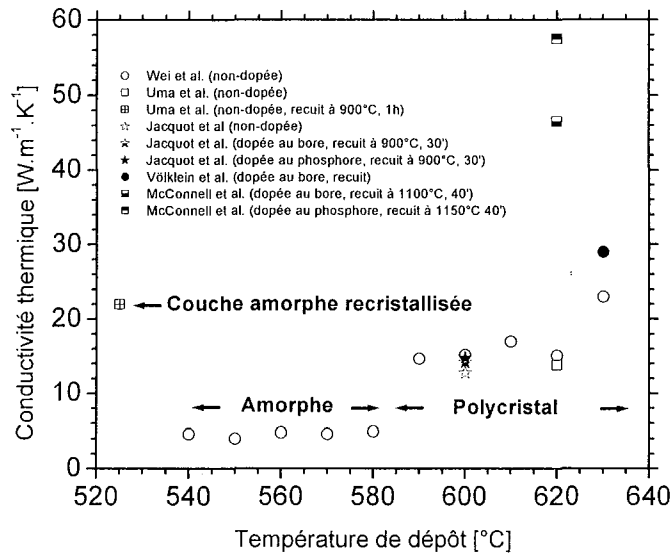


Figure IV. 1 : Conductivité thermique de couches de silicium polycristallin déposées à différentes températures, dopées ou non et ayant subi différents traitements thermiques.

Sachant que le libre parcours moyen des phonons dans du silicium monocristallin massif est de 300 nm à température ambiante,<sup>196,197</sup> en supposant une taille de grain de 50 nm pour nos couches, l'application de la formule cinétique ( $\lambda = 1/3 C_v \tau \langle l \rangle$ , où  $C_v$  est la capacité thermique par unité de volume,  $\tau$  le temps de relaxation et  $\langle l \rangle$  le libre parcours moyen des phonons) permet de calculer une conductivité thermique de 25 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> sachant que la conductivité thermique du silicium est de 149 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Cette conductivité thermique calculée est plus grande que celle mesurée sur notre couche non-dopée (12,8 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), ce qui laisse supposer que la diffusion aux joints de grains n'est pas le seul mécanisme de diffusion des phonons dans nos couches. En fait la réduction de la conduction thermique pourrait théoriquement être plus importante que celle prédite par la formule cinétique, si le silicium polycristallin est considéré comme une solution solide de défauts ponctuels à l'instar des alliages (Chapitre I, équation I. 46). Ces défauts ne seraient pas situés totalement aux joints de grains mais aussi à l'intérieur des cristallites.<sup>198</sup>



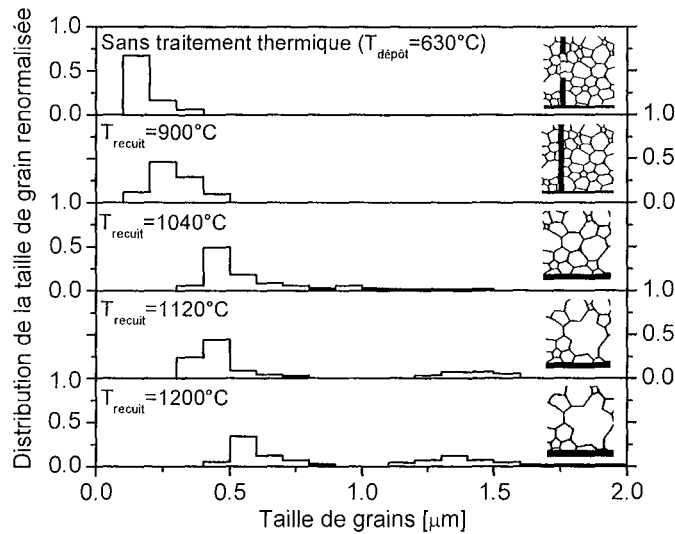


Figure IV. 2 : Effet de la température de recuit sur la microstructure de couches de silicium polycristallin dopées au phosphore d'après [199].

Les conductivités thermiques de nos couches dopées ne sont pas beaucoup plus grandes que la conductivité thermique de la couche non dopée sans post-traitement. Ce résultat s'explique par la température de recuit qui a été choisie la plus basse possible (900°C). Nous avons porté dans la Figure IV. 2 la distribution de la taille des grains dans cinq couches déposées à 630°C, l'une n'ayant subi aucun traitement thermique les autres ayant subi un recuit de 30 minutes à des températures de 900, 1040, 1120 et 1200°C, respectivement.<sup>199</sup> On voit clairement qu'un recuit à 900°C n'augmente pas la taille de grains significativement. Ce n'est que pour une température de recuit de 1040°C que la taille de grains augmente significativement par recristallisation. A des températures supérieures à 1120°C, on peut voir deux pics distincts dans la distribution en taille. Le deuxième pic est dû à la coalescence des grains les plus petits pour donner des grains plus gros afin de récupérer l'énergie nécessaire à la création de joints de grain et que la couche tende vers son état thermodynamique le plus stable.

Ces résultats expliquent la taille des grains et la conductivité thermique élevées obtenues avec les couches déposées à 620°C implantées et recuites à 1120°C par McConnell.<sup>195</sup> Il est également très probable que la couche de type CMOS du Tableau IV. 1 ait été déposée à une température comprise entre 620 et 630°C et recuite à une température supérieure à 900°C, bien que ces données ne figurent pas dans l'article original de Völklein et Baltes.<sup>187</sup>

## 2.4 Emissivité

La mesure de l'émissivité des couches thermoélectriques est importante puisque, tout comme le coefficient de transfert de chaleur par convection, elle va entrer dans le calcul de l'épaisseur optimale des couches thermoélectriques utile pour la fabrication des microgénérateurs thermoélectriques de type planaire (voir chapitre III). Elle a aussi un intérêt scientifique puisqu'elle permet d'étudier non seulement la conversion des flux de chaleur en courant électrique, mais aussi la conversion par la matière de l'énergie thermique en énergie électromagnétique et inversement.

L'émissivité mesurée par la méthode Völklein est l'émissivité d'une multicouche  $\text{SiN}_x(100\text{nm})/\text{Poly-Si}(350\text{nm})/\text{SiN}_x(200\text{nm})/\text{SiO}_2(400\text{ nm})/\text{SiN}_x(200\text{nm})$  où  $\text{SiN}_x$  (100 nm) est la couche de passivation, Poly-Si la couche de silicium polycristalline et  $\text{SiN}_x(200\text{nm})/\text{SiO}_2(400\text{nm})/\text{SiN}_x(200\text{nm})$  la membrane support. L'émissivité d'une multicouche dépend non seulement de ses propriétés optiques à travers les indices de réfraction ( $n$ ) et d'extinction ( $k$ ) des couches la constituant mais aussi de ses caractéristiques géométriques (nombre de couches, épaisseur, rugosité).<sup>178,200,201</sup> L'analyse de l'émissivité dans ces multicouches est extrêmement complexe. Pour simplifier l'analyse des résultats expérimentaux, nous supposons que nous mesurons uniquement l'émissivité de la couche de silicium.

### 2.4.1 Résultats

L'émissivité des multicouches mesurée à température ambiante est de 0,55, que les couches soient dopées ou non. Cette valeur est supérieure à celles mentionnées pour les multicouches  $\text{SiN}_x(200\text{nm})/\text{SiO}_2(400\text{ nm})/\text{SiN}_x(200\text{nm})$  au chapitre II (0,12-0,25), ce qui suggère que l'émission électromagnétique provenant de la couche de silicium est plus grande que celle de son substrat. L'hypothèse selon laquelle l'émissivité mesurée est celle de la couche de silicium n'est donc pas totalement fautive. Cependant, les résultats obtenus en faisant cette hypothèse resteront uniquement qualitatifs.

### 2.4.2 Discussion

#### 2.4.2.1 Aspects généraux de l'émissivité

La valeur de l'émissivité spectrale d'un corps traduit sa capacité à absorber une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  et à la réémettre à toutes les longueurs d'onde

suivant la loi de Planck (loi d'émission du corps noir). Quel que soit le mécanisme d'absorption, l'énergie électromagnétique absorbée est finalement transformée en énergie de vibration du réseau. L'onde électromagnétique peut être directement convertie en énergie de vibration du réseau dans les cristaux à caractère ionique ayant une succession d'ions positifs et négatifs car le champ électrique de l'onde peut directement interagir avec ces dipôles.<sup>200</sup> La conversion sera d'autant meilleure que les modes de vibration dans le cristal ionique, qui sont données par les relations de dispersion des phonons, correspondent à la fréquence de l'onde électromagnétique incidente. Cependant, dans bien des cas la conversion n'est pas directe. Une onde électromagnétique monochromatique de pulsation  $\omega$  peut être décrite par des photons d'énergie  $\hbar\omega$ , suivant l'équivalence onde-corpuscule. Si cette énergie est voisine de la largeur de la bande interdite dans un diagramme de bandes d'énergie, les photons peuvent provoquer une transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction et donc leur absorption. Ces transitions peuvent être directes ou indirectes. Les porteurs de charges excités seront relaxés par collision avec des phonons. Leur énergie est alors convertie en énergie de vibration du réseau. L'onde électromagnétique peut encore interagir avec le gaz d'électrons libres mais ultimement, l'énergie est convertie en énergie de vibration du réseau.

L'onde électromagnétique doit voyager dans le matériau pour interagir avec la matière. Si l'échantillon est une plaque assez fine pour que l'onde électromagnétique puisse la traverser, l'onde peut être réfléchi, transmise ou absorbée. Elle est entièrement réfléchi s'il n'existe pas de moyen pour l'onde de se propager dans le matériau. C'est le cas par exemple des métaux dont l'émissivité sera très petite (l'émissivité d'une multicouche métallique a été mesurée au chapitre II et est inférieure à 0,1). Dans les autres cas, l'absorption et donc l'émissivité sera d'autant plus importante que la plaque sera épaisse et que le coefficient d'extinction ( $k$ ) sera grand. D'autre part, l'absorption sera plus grande si l'onde électromagnétique subit plusieurs réflexions internes dans l'échantillon et si celle-ci interfère de manière cohérente. L'émissivité sera plus faible dans le cas d'interférences destructives. Si la plaque est très fine et le coefficient d'extinction ( $k$ ) très faible, l'onde sera intégralement transmise et par définition l'émissivité sera nulle.

L'émissivité mesurée par la méthode Völklein est une moyenne de l'émissivité spectrale pondérée par la distribution d'émission du corps noir (distribution de Planck) à une température donnée. Il est bien entendu hors de question de calculer cette moyenne ici. Nous ne considérerons par la suite que les ondes électromagnétiques d'incidence normale dont la

longueur d'onde est égale au maximum de la loi de distribution de Planck à la température T. Cette longueur d'onde est donnée par la loi de Wien :

$$\lambda_{max} = \frac{0,2898 \times 10^{-2}}{T} \quad (IV. 1)$$

A température ambiante (300 K), la distribution de Planck est maximale pour une longueur d'onde de 10  $\mu\text{m}$ .

L'émissivité spectrale du silicium non dopé a été mesurée sur des échantillons très épais par Sato<sup>202</sup> puis par Ravindra et al.<sup>203</sup> L'émissivité spectrale du silicium à température ambiante pour des longueurs d'onde comprises entre 1,2 et 6  $\mu\text{m}$  est très faible ( $\sim 0$ ), puisque les énergies des photons sont trop faibles pour provoquer des transitions entre la bande de valence et de conduction et sont trop fortes pour qu'il existe des modes de vibration correspondant à la fréquence de l'onde électromagnétique. Pour des longueurs d'onde supérieures à 6  $\mu\text{m}$ , les photons interagissent avec les modes de vibration du réseau et l'émissivité ne dépend pas de la concentration de porteurs. Il n'est donc pas étonnant que les émissivités mesurées sur nos couches dopées et non dopées soient identiques.

Nous allons rappeler dans les paragraphes suivant comment calculer l'émissivité spectrale d'un échantillon semi-infini (§2.4.2.2) et d'une couche en prenant en compte les réflexions internes multiples de l'onde électromagnétique dans la couche ainsi que les phénomènes d'interférences (§2.4.2.3) puis appliquer ces résultats pour calculer l'émissivité d'une couche de silicium en fonction de son épaisseur.

#### 2.4.2.2 Emissivité d'un échantillon de dimension semi-infinie

Si une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  arrive à incidence normale sur un échantillon semi-infini, celle-ci est en partie absorbée et réfléchi. La réflectance vraie est définie par le rapport de la puissance de l'onde réfléchi et incidente à la surface de l'échantillon semi-infini.<sup>204</sup>

La réflectance spectrale vraie est calculée à partir de<sup>202,204</sup> :

$$R(\lambda, T) = \frac{[n(\lambda, T) - 1]^2 + k^2(\lambda, T)}{[n(\lambda, T) + 1]^2 + k^2(\lambda, T)} \quad (IV. 2)$$

Où  $n(\lambda, T)$  et  $k(\lambda, T)$  sont l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de l'échantillon à la longueur d'onde  $\lambda$  et à la température T, respectivement.

L'émissivité est alors calculée à partir de :<sup>178</sup>

$$\varepsilon(\lambda, T) = 1 - R(\lambda, T) \quad (\text{IV. 3})$$

### 2.4.2.3 Emissivité d'un échantillon d'épaisseur finie

#### 2.4.2.3.1 Réflexions internes multiples

Si une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  arrive à incidence normale sur un échantillon d'épaisseur finie, celle-ci peut passer à travers l'échantillon après s'être éventuellement réfléchi plusieurs fois sur les surfaces internes de l'échantillon. Par conséquent, si on néglige les phénomènes d'interférence (régime incohérent), on doit utiliser l'optique géométrique pour calculer la réflectance, la transmittance et l'émissivité spectrale de l'échantillon.

La transmittance spectrale vraie est le rapport de la puissance de l'onde transmise et de l'onde incidence en négligeant les réflexions internes multiples. Elle est calculée par :<sup>178, 202</sup>

$$T(\lambda, T) = \exp[-4\pi k(\lambda, T)d / \lambda] \quad (\text{IV. 4})$$

où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon.

Si on prend en compte les réflexions interne multiple, la réflectance réellement mesurée est la réflectance apparente. Si on néglige le fait que les ondes à l'intérieur de l'échantillon puissent interférer de façon cohérente, la réflectance apparente est :

$$R^*(\lambda, T) = R(\lambda, T) \cdot \left[ 1 + \frac{T^2(\lambda, T) \cdot [1 - R(\lambda, T)]^2}{1 - R^2(\lambda, T) \cdot T^2(\lambda, T)} \right] \quad (\text{IV. 5})$$

La transmittance spectrale apparente est alors :

$$T^*(\lambda, T) = T(\lambda, T) \cdot \left[ \frac{[1 - R(\lambda, T)]^2}{1 - R^2(\lambda, T) \cdot T^2(\lambda, T)} \right] \quad (\text{IV. 6})$$

Et l'émissivité est calculé à partir de :

$$\varepsilon(\lambda, T) = \frac{[1 - R(\lambda, T)] \cdot [1 - T(\lambda, T)]}{1 - R(\lambda, T) \cdot T(\lambda, T)} \quad (\text{IV. 7})$$

On vérifiera aisément que la valeur de l'émissivité spectrale permet bien d'équilibrer l'équation bilan en énergie, et traduit bien une absorption d'énergie électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  et une réémission à toutes les longueurs d'onde :

$$\varepsilon(\lambda, T) + T^*(\lambda, T) + R^*(\lambda, T) = 1 \quad (\text{IV. 8})$$

#### 2.4.2.3.2 Prise en compte des phénomènes d'interférences

Si on prend en compte les phénomènes d'interférences de l'onde électromagnétique dans l'échantillon (régime cohérent), on montre alors que la réflectance spectrale apparente prend la forme :<sup>196,205</sup>

$$R_i^*(\lambda, T) = \left| \frac{1 - \exp\left(i \frac{4\pi\tilde{n}(\lambda, T)d}{\lambda}\right)}{\frac{1 + \tilde{n}(\lambda, T)}{1 - \tilde{n}(\lambda, T)} - \frac{1 - \tilde{n}(\lambda, T)}{1 + \tilde{n}(\lambda, T)} \exp\left(i \frac{4\pi\tilde{n}(\lambda, T)d}{\lambda}\right)} \right|^2 \quad (\text{IV. 9})$$

où  $\tilde{n}(\lambda, T) = n(\lambda, T) + ik(\lambda, T)$ .

La transmittance spectrale est dans ces conditions :<sup>205,206</sup>

$$T_i^*(\lambda, T) = \frac{(1 - R(\lambda, T))^2 \exp(-K(\lambda, T)d)(1 + k^2(\lambda, T)/n^2(\lambda, T))}{(1 - R(\lambda, T) \exp(-K(\lambda, T)d)) + 4R(\lambda, T) \exp(-K(\lambda, T)d) \sin^2(\varphi + \psi)} \quad (\text{IV. 10})$$

où

$$K(\lambda, T) = 4\pi k(\lambda, T)/\lambda, \quad \varphi = 2\pi n(\lambda, T)d/\lambda \quad \text{et} \quad \psi = \arctan \frac{2k(\lambda, T)}{n(\lambda, T)^2 + k^2(\lambda, T) - 1} \quad \text{où } K$$

est le coefficient d'absorption.

L'émissivité est alors calculée à partir de l'équation bilan de la conservation de l'énergie :

$$\varepsilon(\lambda, T) + T_i^*(\lambda, T) + R_i^*(\lambda, T) = 1 \quad (\text{IV. 11})$$

#### 2.4.2.4 Interprétation de l'émissivité de nos couches

Nous avons calculé l'émissivité d'une couche en fonction de son épaisseur en utilisant les résultats des paragraphes 2.4.2.1 à 2.4.2.3 en prenant en compte les réflexions internes multiples et en tenant compte des phénomènes d'interférences (Figure IV. 3). Nous soulignons qu'il s'agit de calculs approchés basés sur les hypothèses suivantes : 1/ l'émissivité est prise égale à l'émissivité spectrale à la longueur d'onde où l'émission du

corps noir est la plus forte à 300 K ( $10\ \mu\text{m}$ ) ; 2/ nous supposons que toutes les ondes électromagnétiques se propagent suivant la normale au plan de la couche ; 3/ nous négligeons la contribution du substrat à l'émissivité. L'indice de réfraction ( $n = 3,42$ ) et le coefficient d'extinction ( $k = 10^{-4}$ ) utilisés pour ces calculs ont été mesurés sur le silicium à une longueur d'onde de  $10\ \mu\text{m}$  à 300 K par Hawkins.<sup>200,207</sup>

Les calculs réalisés montrent clairement que quelle que soit la méthode de calcul utilisée, l'émissivité d'une couche de silicium monocristallin non dopée devrait être quasiment nulle. Pour avoir une émissivité de 0,55, comme celle mesurée sur nos couches, il faudrait avoir une épaisseur de l'ordre de 10 cm car en augmentant l'épaisseur de la couche, on augmente l'absorption de l'onde électromagnétique et donc la partie de celle-ci réémise par la matière suivant la loi d'émission du corps noir. La valeur de l'émissivité tend alors vers sa valeur intrinsèque (0,70) calculée par (IV. 3). La prise en compte des phénomènes d'interférences permet certes d'augmenter l'émissivité par un facteur deux pour des épaisseurs d'échantillon bien particulières mais ne permet en aucun cas d'expliquer nos résultats expérimentaux. De plus, la distribution spectrale du corps noir étant particulièrement large à 300 K, on peut douter que l'émissivité mesurée par la méthode Völklein soit affectée par des phénomènes d'interférences.<sup>208</sup> L'explication la plus plausible pour rendre compte de cette forte émissivité, serait que le coefficient d'extinction du silicium polycristallin de nos couches soit bien plus important que dans le silicium monocristallin non-dopé. Ce coefficient d'extinction, faible pour le silicium monocristallin puisque que le silicium n'est pas un cristal ionique mais covalent, pourrait être beaucoup plus important dans des couches polycristallines.

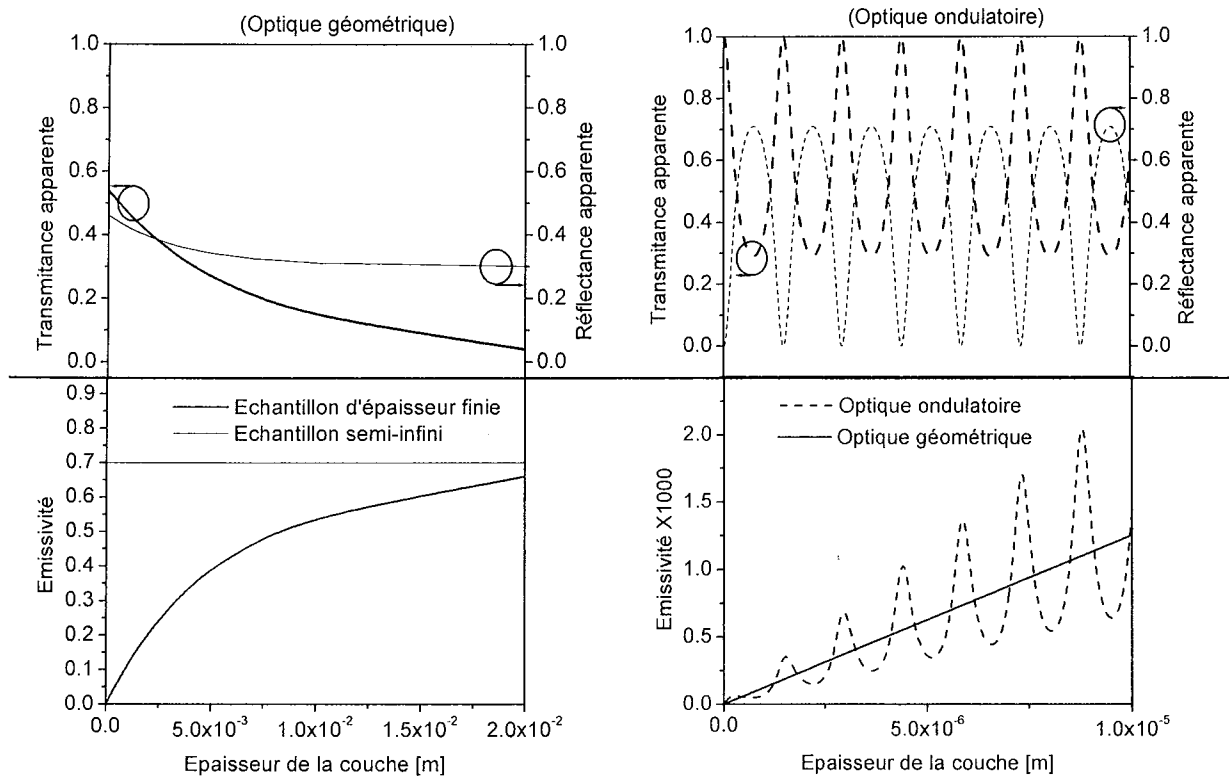


Figure IV. 3 : Réflectance vraie, transmittance vraie et émissivité de couches de silicium calculées à partir de l'indice de réfraction du silicium massif monocristallin en fonction de l'épaisseur. Comparaison entre les prédictions de l'optique géométrique et ondulatoire.

Les mesures de la conductivité thermique sur nos couches ont mis en évidence le rôle des défauts de structure dans la réduction de la conductivité thermique. Par essence, la présence de tels défauts implique la présence de liaisons pendantes et donc de charges locales positives et négatives et par conséquent l'existence de dipôles électriques. Ces dipôles peuvent interagir avec le champ électrique des ondes électromagnétiques et convertir l'énergie électromagnétique en énergie de vibration du réseau. Les vibrations du réseau entraînent un mouvement relatif des charges positives et négatives des dipôles. Les vibrations des dipôles à leur tour provoquent l'émission d'ondes électromagnétiques suivant la loi d'émission du corps noir. Ces conversions d'énergie sont d'autant meilleures qu'il existe des modes de vibration optique dans les nanostructures à base de silicium dont l'énergie est proche de l'énergie portée par les photons de grande longueur d'onde. Les modes de vibration optiques sont absents dans les monocristaux monoatomiques. La création de modes de vibration optique, (i) par différence d'impédance acoustique suivant l'orientation des



cristallites dans les polycristaux, (ii) par la différence de taille des cristallites en reprenant l'analogie atome-cristallite développée au chapitre I §3.1.2.2 ou (iii) simplement par la présence de défauts de structure à l'instar des fluctuations de masse dans une chaîne polyatomique (chapitre I §3.1.2.1) est très probable dans les polycristaux monoatomiques.

## **2.5 Conclusions sur le silicium nanocristallin**

Les couches de silicium polycristallin que nous avons synthétisées de manière à obtenir des cristallites de taille nanométriques ont un facteur de mérite environ deux fois plus élevé que des couches ayant des cristallites plus grands ou que le silicium monocristallin, à concentration de porteurs équivalente. L'ingénierie de la microstructure peut permettre dès aujourd'hui d'améliorer les performances thermoélectriques des thermopiles à base de silicium, qui sont de loin actuellement les plus utilisées. D'une part, la température de dépôt doit être assez basse pour avoir une grande densité de cristallites mais pas trop pour que les couches soient bien cristallisées. La température de dépôt optimale se situe vers 600°C. D'autre part, la température de recuit doit être suffisamment élevée pour activer les atomes dopants mais suffisamment faible pour ne pas recristalliser les couches. La température optimale de recuit se situe vers 900°C. On peut espérer que l'ingénierie de la microstructure de couches de silicium-germanium, le matériau thermoélectrique le plus utilisé à haute température actuellement, puisse conduire à d'aussi bons résultats.

L'émissivité de nos couches nanocristallines mesurée pour la première fois par la méthode Völklein à température ambiante est anormalement élevée pour leur épaisseur puisque le silicium monocristallin a un coefficient d'extinction très faible. Les phénomènes d'interférences, possibles dans des couches si fines n'ont pas permis d'expliquer ce résultat. Nous pensons que le coefficient d'extinction est bien plus grand dans ces couches à cause de la présence de défauts de structure, qui amélioreraient le couplage entre les ondes électromagnétiques et les vibrations du réseau. Cependant, pour confirmer ce résultat, nous devrions mesurer l'émissivité de couches monocristallines ou ayant des tailles de cristallites plus grandes, mais aussi utiliser un modèle de l'émissivité de multicouches bien plus sophistiqué.

### 3 *Matériaux composites à base de tellure de plomb élaboré par ablation laser*

#### 3.1 Introduction

L'ablation laser a été utilisée depuis 1996 dans l'équipe des matériaux à propriétés thermoélectriques du laboratoire de physique des matériaux de Nancy pour synthétiser des couches de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Bi et PbTe sur différents types de substrats amorphes ou orientés.<sup>155,209,210,211,212</sup> Brièvement, l'ablation laser consiste à bombarder une cible massive du matériau à déposer par un laser pulsé, les espèces ablatées se déposant sur un substrat positionné à quelques centimètres de distance de la cible. L'ablation laser est un outil ayant un bon potentiel pour déposer des matériaux multi-éléments bien cristallisés à une température du substrat plus faible que bien d'autres méthodes de dépôt dont la nature est moins énergétique (évaporation, MBE). Les paramètres de déposition, particulièrement nombreux et indépendants (longueur d'onde, énergie, forme et fréquence de l'impulsion laser, distance focale, atmosphère, température du substrat...) permettent de contrôler la qualité et la vitesse de déposition des couches. Bien que les matériaux thermoélectriques soient souvent des alliages complexes, l'ablation laser est d'une utilisation très délicate sur ces matériaux car ils sont souvent constitués d'éléments aux pressions de vapeurs saturantes très différentes. Il n'existe pas en effet de moyen direct dans cette méthode de déposition de contrôler les flux des espèces arrivant sur le substrat. De plus, l'ablation laser produit des gouttelettes<sup>213</sup> notamment avec les matériaux à bas point de fusion. Or, les bons matériaux thermoélectriques à basses températures (jusqu'à 400K) sont justement des matériaux à bas points de fusion : Bi, 271°C,  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ , ~300°C,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 585°C. Notons que l'on parlera de température du liquidus et du solidus à une composition donnée plutôt que du point de fusion dans le cas des alliages bismuth-antimoine. Finalement, les dépôts présentent des inhomogénéités en épaisseur<sup>214</sup> sur des substrats de grande taille ( $>1\text{cm}^2$ ), ce qui a relativement peu d'importance pour l'ingénierie des matériaux ou la fabrication de démonstrateur en petite série mais limite l'utilisation de cette technique dans l'industrie.

Nous avons poursuivi l'action engagée par le Docteur O. Boffoué<sup>215</sup> en nous focalisant sur la synthèse de couches de PbTe, dont la température de fusion relativement élevée (924°C) est favorable à l'ablation laser. Nous avons entrepris la synthèse de multicouches Bi/PbTe et Te/PbTe parce que ces structures pourraient avoir une faible

conductivité thermique et de bonnes propriétés électriques (voir chapitre I §3.2) en travaillant sur des substrats orientés et pour des épaisseurs du puits (Bi dans Bi/PbTe et PbTe dans PbTe/Te) voisine de la longueur d'onde de De Broglie. Bien qu'ayant travaillé sur des substrats orientés (BaF<sub>2</sub> (111), Si (100), Si (111), SiO<sub>2</sub>/(Si100)), nous ne traiterons dans ce mémoire que de couches déposées sur verre, pour évoquer des points particuliers.

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres de dépôt (densité d'énergie du laser, température de dépôt) sur la composition chimique et la structure cristallographique des couches. Le PbTe étant un composé défini<sup>216</sup> ayant un domaine d'existence très restreint, il est impératif d'obtenir des couches à la bonne composition chimique. Des couches ayant un léger excès de plomb seront de type n tandis que des couches ayant un excès de tellure seront de type p si cet excès n'est pas sous la forme de précipités, ce qui est parfait pour fabriquer un microgénérateur thermoélectrique. Cependant un trop grand excès de l'un ou l'autre des composants aurait pour conséquence de diminuer fortement le pouvoir thermoélectrique et donc le facteur de mérite de ces couches (voir la figure I. 4).

Les propriétés de transport (résistivité, pouvoir thermoélectrique) ont été ensuite mesurées à température ambiante et lors de cycles en température de 300 à 80 K sur des couches optimisées et sur des multicouches. Les résultats ont été interprétés en fonction de la microstructure.

## 3.2 Elaboration

### 3.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif d'élaboration des couches minces et multicouches utilisé au laboratoire a été décrit en détail dans la thèse de O. Boffoué.<sup>215</sup> Les dépôts sont réalisés dans une chambre à vide évacuée par une pompe ionique à une pression de base de  $\sim 10^{-8}$  mBar ( $10^{-6}$  Pa). Les cibles sont montées sur un manipulateur porte multi-cibles. La cible ( $\varnothing < 2,5$  cm) tourne sur elle-même. De plus, un dispositif optique monté sur des tables mobiles à moteurs pas à pas permet de balayer le faisceau laser focalisé sur la cible par une lentille convergente de distance focale 30 cm, suivant les axes X,Y et Z en gardant une densité d'énergie constante sur la cible. L'association du balayage du faisceau et de la rotation de la cible permet de diminuer la densité de gouttelettes sur les couches.<sup>214,213</sup> Au cours de mon travail de thèse, j'ai procédé à l'automatisation de ce dispositif pour réaliser des dépôts de multicouches de manière parfaitement reproductible. Le substrat est collé à la laque d'argent sur un porte-

substrat en molybdène. Pour les échantillons dont on veut mesurer les propriétés de transport, le dépôt est réalisé à travers un masque plaqué sur le substrat à l'aide d'une lame vissée sur le porte-substrat (Figure IV. 6). Le porte-substrat est positionné parallèlement à la cible à une distance de 4,5 cm. Le porte échantillon peut être chauffé par effet joule jusqu'à 500°C. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel en contact avec le porte-substrat. Les substrats de verre, préalablement à leur introduction dans la chambre de préparation ont été nettoyés selon le protocole suivant : dégraissage manuel au savon, eau savonneuse dans un bain à ultrasons, acétone dans un bain à ultrasons, isopropanol dans un bain à ultrasons, eau déionisée dans un bain à ultrasons, séchage sous un flux d'hélium. Le laser utilisé pour ablater la cible est un laser à solide pulsé de type Nd :YAG, modèle 571C de la société Quantel délivrant des impulsions de 10 ns. La longueur d'onde fondamentale du laser est de 1,064  $\mu\text{m}$ . Grâce à deux doubleurs de fréquence, nous pouvons accéder aux longueurs d'onde de 532 et 266 nm. Au cours de cette étude, les paramètres que nous avons gardés constants sont : la fréquence de tir (5 Hz), la longueur d'onde (532 nm), la distance cible-substrat (4,5 cm), la défocalisation du laser (-4,5 cm), la vitesse de rotation de la cible (9 tours/min), le type de balayage du faisceau laser sur la cible (vas et viens vertical à vitesse variable)<sup>214</sup>, la durée de dépôt pour le PbTe (120 min).

### 3.2.2 Optimisation des paramètres d'élaboration des couches de PbTe

L'influence de deux paramètres de dépôt majeurs a été étudiée : la densité d'énergie en sortie que nous avons fait varier de 3 à 13  $\text{J}/\text{cm}^2$  en modifiant l'énergie de sortie du laser et la température de dépôt (80-300°C).

La composition des couches a été évaluée par microsonde de Castaing. Les épaisseurs des couches étaient suffisamment épaisses (0,6 à 0,9  $\mu\text{m}$ ) pour que les électrons ne pénètrent pas dans le substrat. La structure cristallographique des couches a été déterminée par diffraction des rayons X en utilisant la raie  $K_{\alpha}$  du cobalt.

Nous avons vérifié que la composition chimique est homogène sur toute la couche de même qu'en épaisseur. Elle dépend à la fois de la densité d'énergie du faisceau laser sur la cible et de la température du substrat (Figure IV. 4). Les couches synthétisées sont en général excédentaires en plomb ce qui s'explique par la grande pression de vapeur saturante du tellure par rapport à la pression de vapeur saturante du plomb à une température donnée.<sup>217</sup>

Pour une température de 80°C la composition chimique dépend fortement de la densité d'énergie du laser. La composition en tellure varie de 50,5 à 45,9 at% pour des densités d'énergie de 4 à 13 J/cm<sup>2</sup> en sortie, respectivement. En augmentant la densité d'énergie, il est probable que le panache d'espèces ablatées contienne moins de molécules de PbTe et plus d'espèces monoatomiques. En prenant en compte les pressions de vapeur saturante, on peut comprendre que la dissociation des molécules de PbTe conduise à un déficit en tellure. Cette variation de la composition chimique avec la densité d'énergie est bien plus faible à 150°C où elle est inférieure à 0,5% atomique. En effet, en augmentant la température, on augmente la diffusion des espèces monoatomiques qui peuvent se recombinaison pour former des molécules de PbTe qui sont moins volatiles.<sup>209</sup> C'est aussi à cette température (150°C) que la stœchiométrie est atteinte. En dehors du domaine 150-200°C, les couches sont excédentaires en plomb. D'après le diagramme de phase et bien que nous ne soyons pas à l'équilibre thermodynamique lors du dépôt des couches, pour des températures inférieures à 320°C quand la stœchiométrie n'est pas atteinte, nous devons avoir deux phases : du PbTe et du plomb. Si la température est trop grande, la diffusion des espèces monoatomiques ne peut pas compenser la perte de tellure par évaporation. L'origine de la forme en cloche de la composition chimique en fonction de la température peut donc être expliquée de cette manière.

Nous avons porté sur la Figure IV. 5 les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur des films déposés avec une densité d'énergie de 4 J/cm<sup>2</sup> et à des températures comprises entre 90 à 300°C. Quelle que soit la température, les couches sont bien cristallisées dans la structure fcc du PbTe et sont fortement texturées avec les plans (h00) parallèles au plan du substrat. Nous n'observons jamais la présence de la phase métastable orthorhombique détectée par Baleva et al.<sup>166,218</sup> Il est probable que la différence de structure soit due aux différences de conditions expérimentales (longueur d'onde dans l'infrarouge, durée d'impulsion plus longue). L'obtention de couches texturées de PbTe sur un substrat amorphe à des températures de dépôt aussi basses que 90°C est remarquable et n'a jamais été mentionné à notre connaissance dans la littérature. L'élaboration de couches à la bonne composition chimique à 80°C peut présenter un intérêt technologique puisque cela permettrait de structurer les couches par la technique du lift-off, très facile à mettre en œuvre puisque le vernis sensible ne se dégradera pas à cette température.

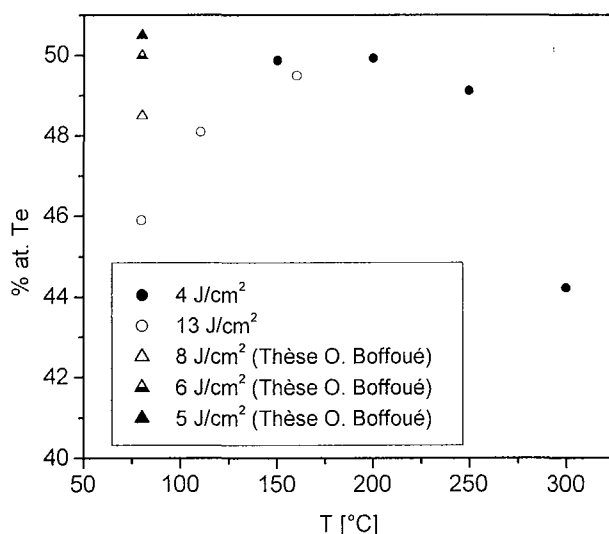


Figure IV. 4 : Influence de la température du substrat et de la densité d'énergie du laser en sortie sur la composition chimique mesurée par microsonde électronique de couches de PbTe déposées sur du verre.

Cependant nous notons la présence d'un pic de très faible intensité sur le diffractogramme réalisée sur la couche déposée à 90°C qui est attribué à du plomb. Ce résultat contredit les résultats obtenus à la microsonde sur des couches élaborées dans des conditions voisines qui montrent qu'elles devraient être faiblement excédentaires en tellure. Soulignons cependant que les mesures n'ont pas été réalisées sur les mêmes couches et qu'elles ont été réalisées à quelques mois d'intervalle par des expérimentateurs différents. De plus, la mesure de la densité d'énergie dans l'ablation laser est encore très arbitraire puisque qu'elle revient à mesurer les dimensions d'un cratère d'ablation au contour flou sur la cible. Des expériences de diffraction des rayons X réalisées par Jacquot et al<sup>209</sup> sur des couches déposées à 80°C à une densité d'énergie de 13 J/cm<sup>2</sup> pourtant excédentaire de 5% en plomb ne présentait pas de pics de plombs. Il semblerait donc qu'une plus grande intensité d'énergie du laser permet d'étendre le domaine existence du PbTe à des concentrations de plomb plus grandes. Ce constat accrédite la thèse de Baléva selon laquelle l'ablation laser permet de synthétiser des matériaux qui ne sont pas stables thermodynamiquement. Par contre, à plus faible énergie le plomb semble exister sous forme de précipités comme on pouvait le prévoir à l'aide du diagramme de phase du système plomb-tellure.<sup>216</sup>

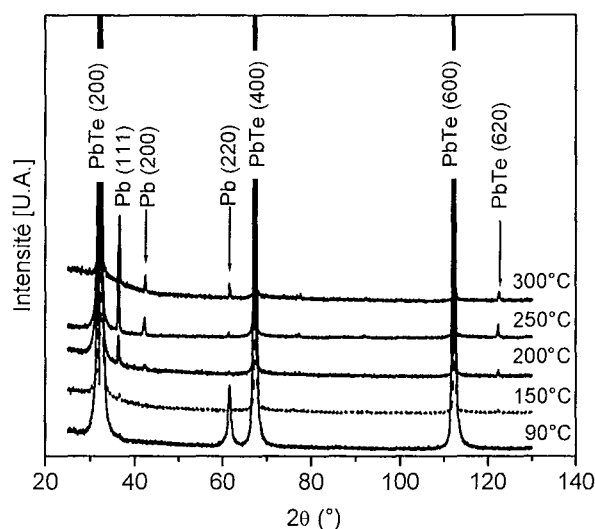


Figure IV. 5 : Influence de la température de dépôt sur la structure cristallographique de couches de PbTe déposées sur du verre à 90, 150, 200, 250 et 300°C, à une densité d'énergie de 4 J/cm<sup>2</sup>.

### 3.2.3 Elaboration de multicouches PbTe/Bi et PbTe/Te

Nous avons choisi d'élaborer les couches de PbTe et les multicouches de PbTe/Bi et PbTe/Te à une température du substrat de 150°C et une densité d'énergie voisine de 4 J/cm<sup>2</sup>. A cette température, la composition chimique est peu sensible à la densité d'énergie et les couches présentent le moins d'écart à la stœchiométrie. Il n'est actuellement pas possible de changer l'énergie du laser en sortie à chaque fois que l'on change de cible, ce qui permettrait d'utiliser la densité d'énergie optimale pour le bismuth, le tellure et le PbTe. Il aurait été possible de changer la distance focale, mais dans cette étude nous l'avons gardée constante. Les paramètres de déposition des couches et des multicouches sont portés dans le Tableau IV. 2.

Nous avons gardé constant le nombre de tirs sur le PbTe (36000 tirs laser, soit une durée de deux heures) pour le matériau seul ou les multicouches. Le dépôt des multicouches a systématiquement débuté par une couche de PbTe, sans utilisation d'une couche tampon. Vingt bicouches Bi<sub>180</sub>/PbTe<sub>1800</sub> ou Te<sub>180</sub>/PbTe<sub>1800</sub> ont été préparées (l'indice représente le nombre de tirs). Une couche supplémentaire de PbTe a été déposée pour recouvrir la couche finale de bismuth ou de tellure pour éviter au maximum l'oxydation de la multicouche. Le terme multicouche n'est pas tout à fait le terme approprié car les couches de bismuth et de tellure ne sont certainement pas continues. En effet, les vitesses de dépôt du bismuth et du tellure étant environ deux fois plus faibles que celle du PbTe, ces couches devraient avoir une

épaisseur comprise entre 1 à 2 nm. L'épaisseur totale des multicouches est comprise entre 300 et 400 nm.

Afin de tester l'influence de la diffusion du tellure dans la multicouche, différents traitements de recuit ont été appliqués sous vide in-situ dans la chambre d'élaboration. Ceux-ci sont mentionnés dans le tableau IV. 2.

### 3.3 Propriétés de transport

#### 3.3.1 Dispositif expérimental de mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique

Ces mesures ont été effectuées en utilisant une cellule de mesure mise au point et réalisée par le Dr Olivier Boffoué lors de son travail de thèse grâce à la collaboration fructueuse que nous entretenons avec le Dr Mathias Stölzer de l'Université de Halle (Allemagne). La résistivité est mesurée par une méthode à quatre contacts et le pouvoir thermoélectrique par une méthode dynamique utilisant deux fours. Les principes de ces méthodes de mesure sont décrits en détail dans les articles originaux de Stölzer et al.<sup>219</sup> et de Ressel et al.<sup>220</sup> ainsi que dans la thèse d'Olivier Boffoué.<sup>215</sup>

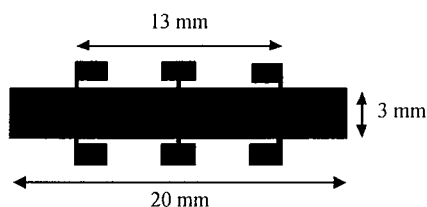


Figure IV. 6 : Forme des couches thermoélectriques utilisée dans notre dispositif de mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique décrit au paragraphe 3.2.1.

Les deux mesures se font simultanément sur le même échantillon déposé à travers un masque dont la configuration est illustrée dans la Figure IV. 6. Les contacts électriques se font à la laque d'argent sur les plots d'ancrage.

J'ai effectué d'une part l'automatisation du dispositif expérimental existant pour réaliser des mesures de la température ambiante à la température de l'azote liquide, et d'autre part j'ai participé à la conception et la réalisation d'une nouvelle cellule (Figure IV. 7) permettant la mesure sur des substrats de taille plus petite (taille minimale 9x9 mm) que la cellule de première génération (taille fixée à 22x7-8 mm).



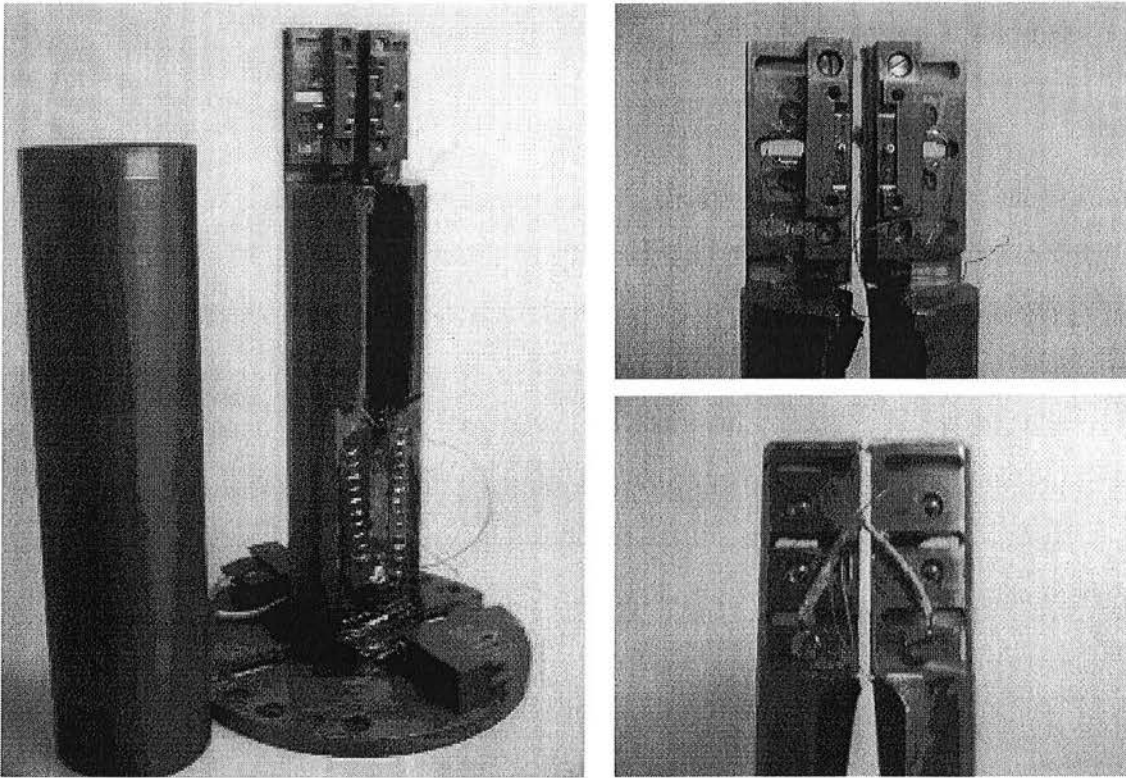


Figure IV. 7 : Cellule reconfigurable pour la mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique ou de la conductivité thermique. A gauche, la cellule de mesure et son écran de radiation dans la configuration pour mesurer la résistivité et le pouvoir thermoélectrique. En haut à droite, la tête de la cellule est constituée de deux fours mobiles permettant de mesurer des échantillons aussi petits que 9x9 mm. Des thermocouples placés dans des gaines d'alumine sont pressés contre l'échantillon à l'aide de deux ressorts à lame (en bas à droite). Les fours sont escamotables, permettant de libérer l'espace nécessaire à l'échantillon pour la mesure de la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$ .

L'utilité de travailler sur des substrats de plus petite taille se justifie de plusieurs façons : (i) l'homogénéité en épaisseur des dépôts est meilleure, surtout en ce qui concerne ceux réalisés par ablation laser, (ii) un coût moindre surtout pour les substrats orientés (par exemple MgO) et (iii) un clivage plus facile quand nous clivons nous-mêmes les substrats (par exemple : BaF<sub>2</sub>).

L'épaisseur des couches dont nous avons mesuré les propriétés de transport a été déterminée par un profilomètre mécanique de type Dektak 2 le long des marches créées par la pose du masque. Une épaisseur moyenne sur 6 à 8 mesures a été prise en compte dans les calculs de la résistivité électrique.

### 3.3.2 Résultats expérimentaux

#### 3.3.2.1 Mesures à température ambiante

Les mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique ont été réalisées sous air et sous vide (Tableau IV. 2) à température ambiante. La couche A78 de PbTe est de type n. Le facteur de puissance est de  $1760 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  avec un coefficient Seebeck ( $\alpha$ ) de  $-156 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  et une résistivité ( $\rho$ ) de  $13,8 \mu\Omega\cdot\text{m}$ . Ces performances sont meilleures que celles obtenues par Nurnus et al. avec des couches de PbTe préparées par pulvérisation cathodique sur des substrats de silicium oxydé ( $\alpha^2/\rho = 1300 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ )<sup>221</sup> mais restent inférieures à celles obtenues par les mêmes auteurs pour des couches déposées par MBE sur du silicium (111) recouvert d'une très fine couche (3 nm) de  $\text{CaF}_2$  ( $\alpha^2/\rho = 2770 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ).<sup>169</sup> Ces facteurs de puissance sont à comparer à ceux de couches de PbTe de haute qualité épitaxiées sur du  $\text{BaF}_2$  (111), ( $\alpha^2/\rho = 3500 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ )<sup>38</sup> et du meilleur facteur de puissance pour du PbTe massif monocristallin de type n ( $3800 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ).<sup>163</sup> Les performances thermoélectriques de nos couches sont inférieures à des couches épitaxiées à cause d'une résistivité environs deux fois plus grande traduisant sans doute la présence de défauts.

Les multicouches PbTe/Bi (A72) et PbTe/Te (A73) non recuites sont du type n et ont des facteurs de puissance de  $1780$  et  $1620 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , respectivement. Ceux-ci sont très voisins du facteur de puissance de la couche de PbTe seule (A78). Le bismuth est un dopant extrinsèque de type n pour le PbTe massif alors qu'un excès de Te, par la présence de lacunes  $\text{Pb}^{2-}$  peut conduire à une conduction de type p. Les coefficients Seebeck des multicouches PbTe/Bi (A72) et PbTe/Te (A73) sont égaux à  $-118$  et  $-177 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ , respectivement et peuvent être directement comparés au coefficient de la couche de PbTe (A78). Tout indique que le bismuth et le tellure ont diffusé dans les couches de PbTe durant l'élaboration. La diffusion de tellure dans le PbTe a pour conséquence la diminution de la concentration d'électrons et donc l'augmentation du coefficient Seebeck. Par contre, la diffusion du bismuth dans le PbTe augmente la dégénérescence du semiconducteur et donc diminue le coefficient Seebeck (voir chapitre I §2.2.2.1).

Des multicouches PbTe/Te ont été recuites à une température de  $200^\circ\text{C}$  sous vide pour des durées de 2, 4 et 18 h (A74-A76) afin de favoriser la diffusion du tellure et d'obtenir des

matériaux semiconducteurs de type p. Bien que le coefficient Seebeck ait atteint la valeur de  $-509 \mu\text{V.K}^{-1}$  pour la couche recuite 18 h, nous n'avons pas obtenu de type p. La résistivité des multicouches a également fortement augmenté. Cette augmentation peut en partie s'expliquer par une baisse de la concentration de porteurs due à la diffusion du tellure dans les couches de PbTe. Cependant il est probable que le tellure reste sous la forme de précipités n'augmentant pas la concentration des défauts intrinsèques.

Tableau IV. 2 : Propriétés de transport de couches composites à base de tellure de plomb, de bismuth et de tellure. Les couches sont déposées sur du verre à une température du substrat  $T_s$ . Les mesures de la résistivité  $\rho$  et du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  ont été réalisées à température ambiante sous air et sous vide à température ambiante (300K) et le facteur de puissance  $\rho\alpha^2$ , calculé. n(PbTe/Bi)PbTe signifie une multicouche constituée de n bicouches PbTe/Bi fabriquée à partir de m et l tirs, respectivement. Nous avons recouvert toutes les multicouches d'une couche de PbTe fabriquée à partir de 1500 tirs.

Couches composites	Energie de sortie [J/cm <sup>2</sup> ]	$T_s$ [°C]	$\rho$ [ $\mu\Omega.m$ ]	$c$ [ $\mu\text{V.K}^{-1}$ ]	$S^2/\rho$ [ $\mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ ]
A78 PbTe36000	PbTe 7	150	Air=Vac 13,8	Air=Vac -156	Air=Vac 1760
A72 20(PbTe1800Bi180) PbTe1500	PbTe 5 Te 6	149	Air=Vac 7,87	Air=Vac -118	Air=Vac 1780
A73 20(PbTe1800Te180) PbTe1500	PbTe 4 Te 5	164	Air=Vac 19,3	Air=Vac -177	Air=Vac 1620
A74 20(PbTe1800Te180) PbTe1500	PbTe 4 Te 6	152 recuit 2h à 200°C	Air 98 Vac 107	Air -252 Vac -251	Air 648 Vac 589
A75 20(PbTe1800Te180) PbTe1500	PbTe 6 Te 7	150 recuit 4h à 200°C	Air 81 Vac 106	Air -242 Vac -258	Air 717 Vac 628
A76 20(PbTe1800Te180) PbTe1500	PbTe 5 Te 5	150 recuit 18h à 200°C	Air 2590 Vac 4060	Air -388 Vac -509	Air 581 Vac 638
A77 20(PbTe1800Te540) PbTe1500	PbTe 6 Te 4	140 recuit 2h à 230°C	Air 2820 Vac 3720	Air -232 Vac -383	Air 19,1 Vac 39,4

D'après Ravich,<sup>222</sup> le coefficient de diffusion,  $D$ , du tellure dans le PbTe peut se mettre sous la forme  $D = D_0 \exp(-e\varepsilon_D/k_B T)$  où  $D_0=2,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\varepsilon_D=0,75 \text{ eV}$  et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. La longueur de diffusion  $l$ , est calculée à partir de  $l = \sqrt{Dt}$ , où  $t$  est le temps du traitement thermique, et est supérieure à 200 nm dans les conditions de traitement

thermique des échantillons recuits. Le fait que nous n'obtenons pas de type p ne peut pas s'expliquer par une trop faible diffusion du tellure dans le PbTe à moins que le coefficient de diffusion soit très différent dans nos couches.

Une multicouche PbTe/Te a été recuite à une température de 230°C (A77). Le coefficient de diffusion est multiplié par deux à cette température par rapport au coefficient de diffusion à 200°C. Cependant nous ne notons pas d'augmentation du coefficient Seebeck lorsque l'échantillon est mesuré sous air par rapport à la multicouche recuite à 200°C (A74). Par contre, la résistivité de la couche recuite à 230°C est près de 30 fois plus grande que celle de la couche recuite à 200°C. Il est bien évident que ces résultats ne peuvent s'expliquer par la concentration de porteurs. Par contre, une rupture de la continuité de la couche par la présence de microfissures n'est pas à exclure du fait de la différence d'expansion thermique entre le substrat et la couche. Un mécanisme de rupture de la continuité du film est accrédité par le fait que la résistivité et le coefficient Seebeck changent de façon irréversible lorsque que la couche est mise sous vide.

En regard de la grande différence de résistivité des échantillons A74 et A77, il semblerait qu'il ne soit pas possible d'utiliser les couches de PbTe déposées sur du verre à une température plus grande que 200°C.

### **3.3.2.2 Cycles en température**

Nous avons mesuré les propriétés électriques des couches de PbTe, PbTe/Bi et PbTe/Te non affectées par la mise sous vide lors de cycles en température de 300 à 80 K et de 80 à 300 K.

Les résultats des mesures de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique obtenus sur la couche de PbTe (A78) lors de deux cycles de température sont portés sur la Figure IV. 8. Malheureusement, la montée en température lors du premier cycle n'a pu être enregistré (microcoupure de courant). La résistivité après le premier cycle a augmenté par un facteur 5. Au cours du deuxième cycle, la résistivité mesurée lors de la remontée en température est pratiquement la même que lors de la descente en température.

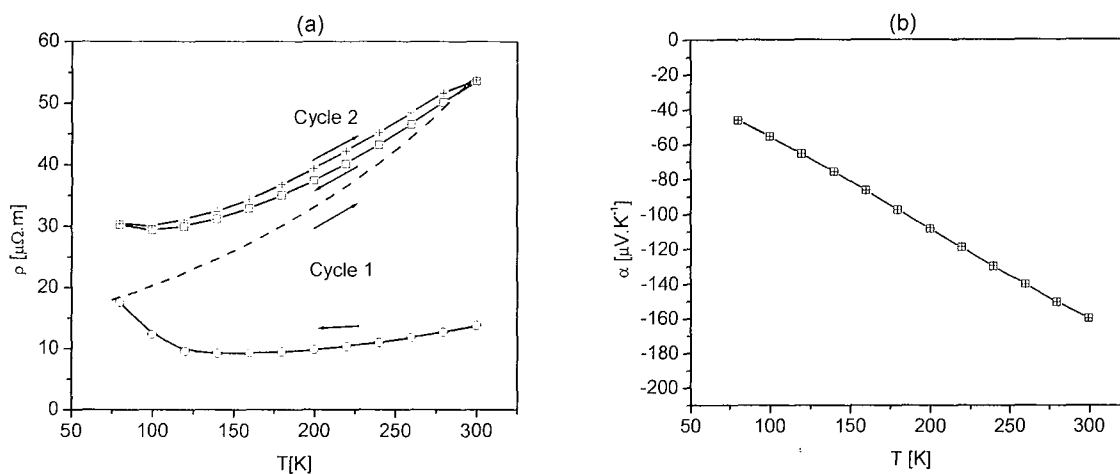


Figure IV. 8 : Variation de la résistivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) de la couche de PbTe A78 (Tableau IV. 2) en fonction de la température au cours de deux cycles en température (300-80/80-300 K)

Le coefficient Seebeck quant à lui ne varie pratiquement pas durant ces cycles en température (Figure IV. 8b). Ces résultats accréditent la thèse suivant laquelle la différence d'expansion thermique entre nos couches et le substrat est à l'origine du plus faible facteur de puissance de nos couches par rapport aux couches de PbTe épitaxiées sur  $\text{BaF}_2$ .

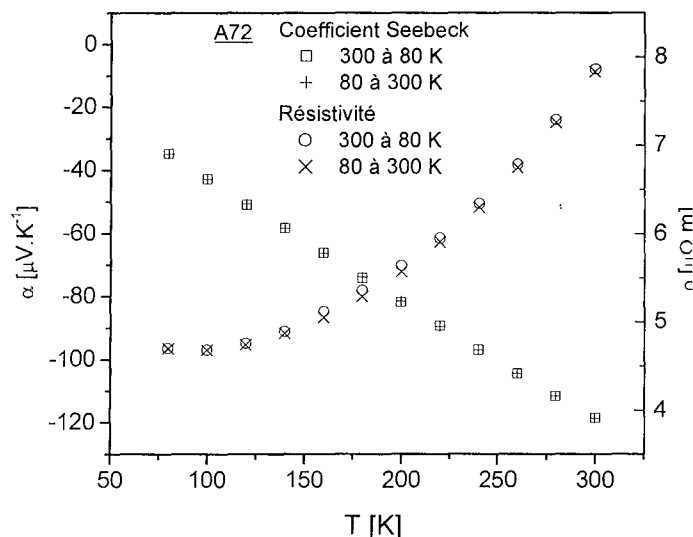


Figure IV. 9 : Variation de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique de la multicouche PbTe/Bi A72 (Tableau IV. 2) en fonction de la température lors d'un cycle de température entre 300 à 80 K

La différence d'expansion thermique entre la couche et le substrat n'a pas semblé affecter les propriétés de transport des couches de bismuth synthétisées par ablation laser par

Olivier Boffoué<sup>215</sup> bien que celle-ci ait un effet prouvé sur des couches déposées par évaporation.<sup>223</sup> Ainsi, on peut penser que la fabrication d'un matériau composite composé de PbTe et d'une faible quantité de bismuth permettrait d'avoir les performances thermoélectriques du PbTe et de supporter des cycles en températures.

Nous avons cyclé en température la multicouche PbTe/Bi A72 (Figure IV. 9). Le résultat est spectaculaire : nous n'observons aucune dégradation des propriétés de transport au cours des cycles thermiques. L'évolution de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique en température est conforme au comportement du PbTe massif et contraste avec les résultats des mesures jusqu'à présent réalisées au laboratoire sur des couches de PbTe déposées par ablation laser.<sup>224</sup>

Nous avons réalisé la même étude sur la multicouche A75 (Figure IV. 10). La résistivité de la multicouche est de toute évidence particulièrement affectée par les deux cycles thermiques de 300 à 80 K alors que le pouvoir thermoélectrique ne l'est quasiment pas. La dispersion des résultats est néanmoins plus grande que dans les cas des mesures réalisées sur les échantillons précédents. Notons qu'il n'a pas été possible de mesurer la résistivité des couches à une température inférieure à 140 K car celle-ci augmente alors très rapidement et devient bien trop grande pour nos instruments (plus de mille fois plus grande que des couches n'ayant pas subi de cycle thermique et de recuit).

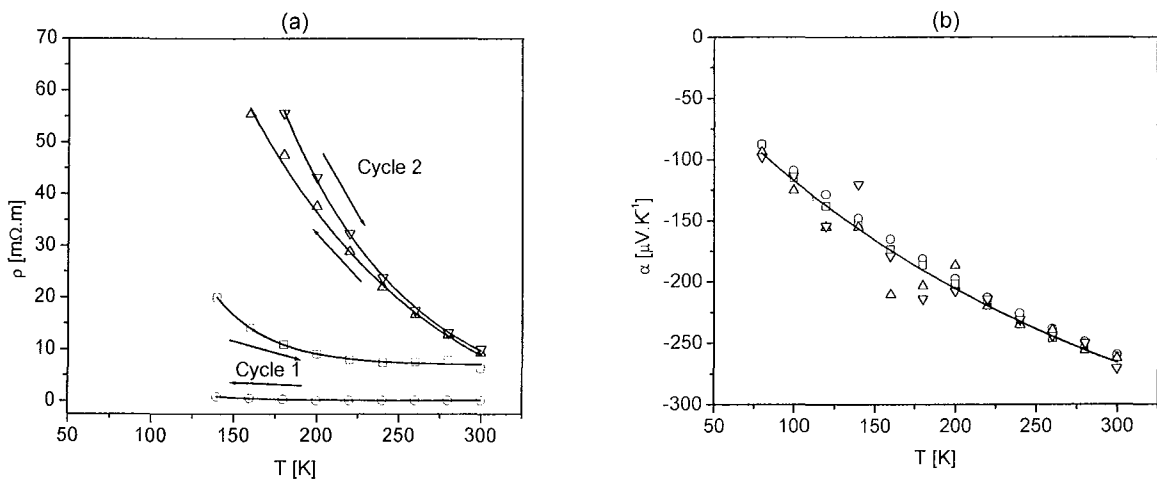


Figure IV. 10 : Variation de la résistivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) de la multicouche PbTe/Te A75 (Tableau IV. 2) en fonction de la température au cours de deux cycles de températures entre 300 et 80 K.

### 3.3.3 Interprétation

La surface des différentes couches a été observée par microscopie électronique à balayage afin de voir dans quelle mesure les modifications des propriétés électriques au cours des cycles en température pouvaient être associées à un quelconque changement de morphologie. Nous avons comparé les couches cyclées en température (échantillons dont nous avons mesuré les propriétés électriques) à des couches témoins préparées et traitées en même temps que les échantillons précédents, mais non cyclées en température.

La morphologie de la couche de PbTe A78 déposée sur du verre est affectée par le cycle en température (Figure IV. 11). Il semblerait que l'aspect de la couche soit plus granulaire après le cycle en température. Nous attribuons ce changement de morphologie à une décohésion du matériau aux joints de grain pouvant entraîner la présence de microfissures.

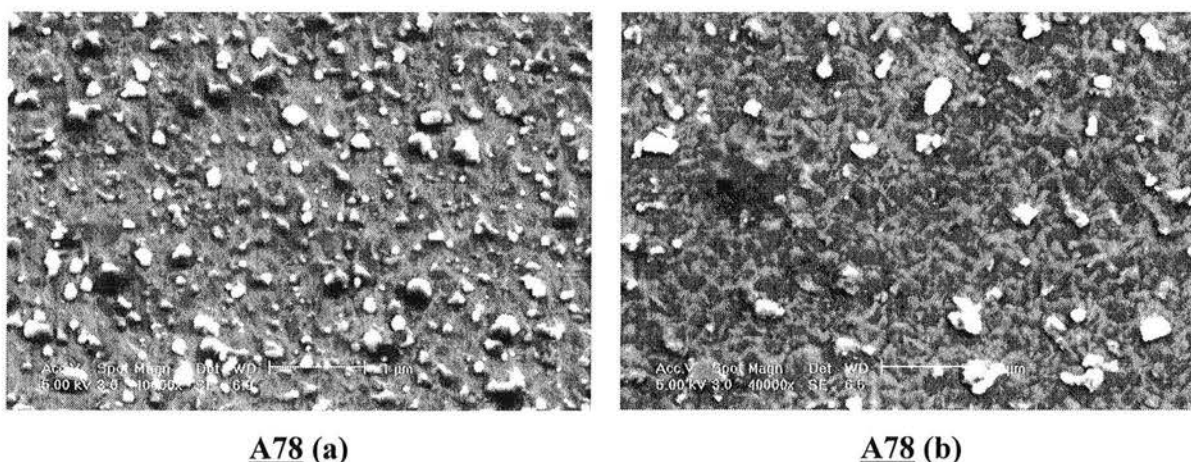


Figure IV. 11 : Morphologies obtenues par MEB de la couche de PbTe A78 a) juste après le dépôt b) après un cycle en température de 80 K à 300 K.

L'effet de ces microfissures sur les propriétés de transport est schématisé sur la figure IV. 12. S'il existe un chemin de percolation entre ces fissures (Figure IV 12a), celles-ci n'ont pour effet que d'allonger le chemin parcouru par les électrons et donc d'augmenter la résistivité apparente du matériau. L'allongement du chemin parcouru par les électrons n'a évidemment aucun effet sur le coefficient Seebeck : c'est effectivement ce qui est observé expérimentalement lorsque l'on cycle les échantillons en température.

S'il n'existe pas de chemin de percolation (Figure IV. 12b), les électrons devront vaincre des barrières de potentiel créées par les microfissures. Ces barrières auront pour effet d'augmenter la résistivité mais aussi dans certains cas d'augmenter le pouvoir thermoélectrique en filtrant les électrons froids (voir chapitre I §4.2.2). Cependant, pour être efficace, ces barrières ne devraient pas être trop espacées les unes des autres puisqu'un électron, une fois la barrière franchie perd son excès énergétique très rapidement (sur une distance de l'ordre du libre parcours moyen).

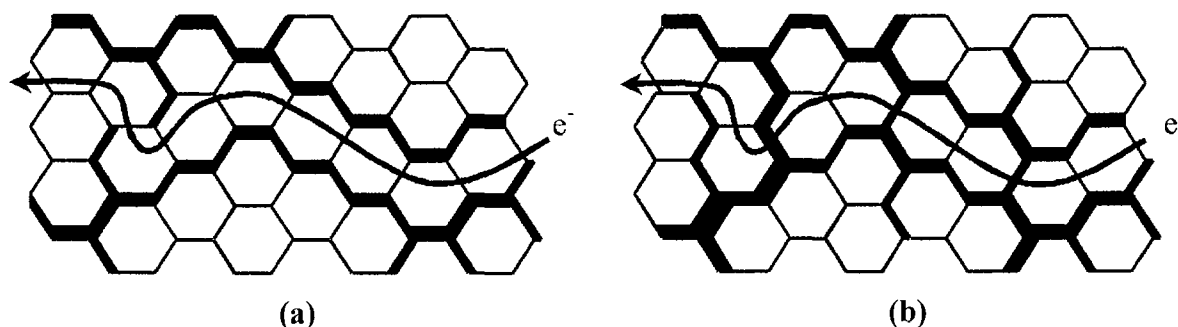


Figure IV. 12 : Cheminement des électrons dans une couche polycristalline ayant subi un cycle thermique et dont les cristallites ne sont plus jointifs a) lorsqu'il existe un chemin de percolation et b) lorsqu'il n'existe pas de chemin de percolation et que les électrons doivent franchir des barrières de potentiels.

Cet effet n'a pas été observé dans les résultats des mesures de la présente thèse. Des pouvoirs thermoélectriques de  $200 \mu\text{V.K}^{-1}$  et une résistivité électrique de  $200 \mu\Omega.\text{K}^{-1}$  ont été trouvés dans la thèse du Dr Olivier Boffoué à température ambiante pour une couche de PbTe dont la concentration de porteurs était égale à  $2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , élaborée avec une densité d'énergie de  $5 \text{ J.cm}^{-2}$  et à une température du substrat de  $80^\circ\text{C}$ . Ce fort pouvoir thermoélectrique malgré la forte concentration de porteurs fût expliqué en terme de barrières de potentiel.

La morphologie des multicouches PbTe/Bi A72 est présentée sur la Figure IV. 13. L'aspect de ces multicouches est assez différente de celle des couches de PbTe de la Figure IV. 11. Les microfissures sont cependant certainement présentes dans les multicouches cyclées en température.



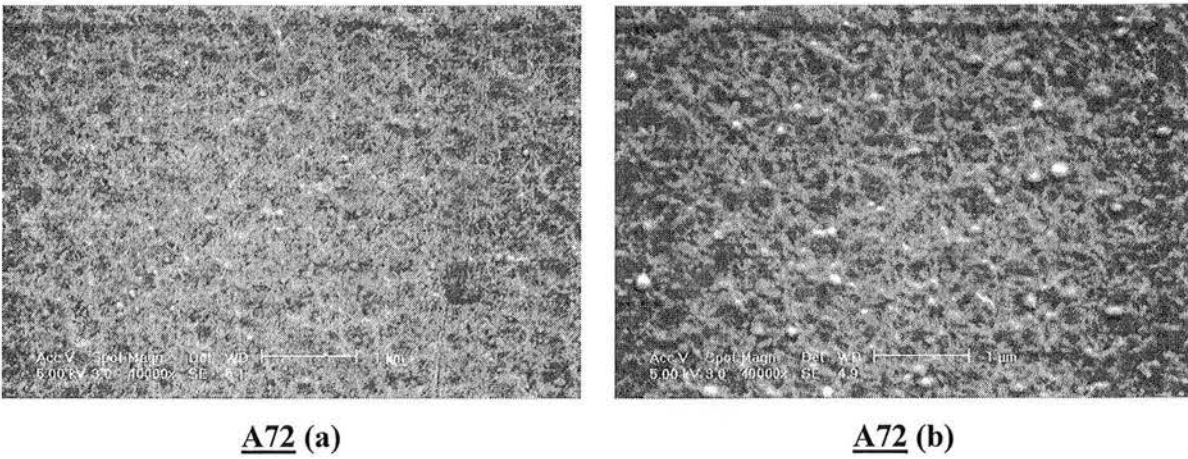


Figure IV. 13 : Morphologies obtenues par MEB de la multicouche A72 20 (PbTe 1800 / Bi 180 ) a) juste après le dépôt b) après un cycle de température de 80 K à 300 K.

Afin d'expliquer la bonne tenue en température de la multicouche PbTe/Bi, nous avons schématisé sur la Figure IV. 14 l'empilement d'une couche de PbTe en noir et d'une couche de bismuth en gris. Un électron dans la couche de PbTe rencontrant une barrière de potentiel pourra toujours passer dans la couche de bismuth pour continuer son chemin. Si l'électron rencontre une barrière de potentiel dans la couche de bismuth, il pourra toujours trouver un autre chemin dans la couche de PbTe. Ceci est possible car les joints de grain n'ont pas de raison de se prolonger d'une couche à une autre. Ainsi les propriétés de transport d'une multicouche à base de bismuth et de PbTe seront peu affectées par la présence éventuelle de fissures et pourra subir une grande amplitude thermique. Notons que le bismuth étant un semimétal et le PbTe un semiconducteur fortement dégénéré et par conséquent l'énergie nécessaire pour les électrons pour passer d'une couche à une autre sera faible (voir chapitre I §4).

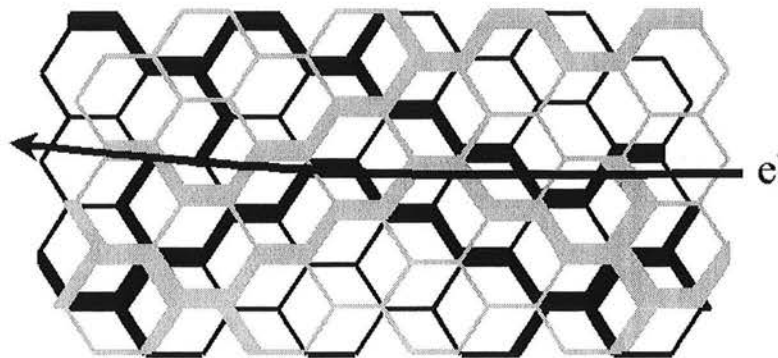
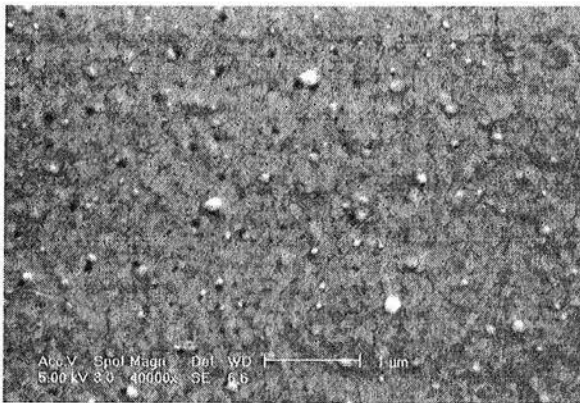


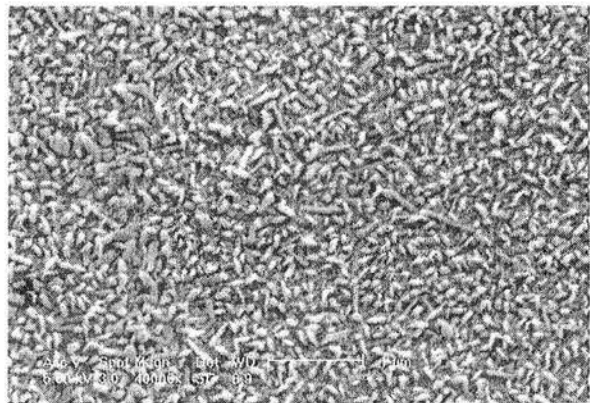
Figure IV. 14 : Effet de la structure multicouche sur le cheminement des électrons.

La morphologie des multicouches PbTe/Te A73 non recuite et A74 recuite à 200°C pendant deux heures juste après le dépôt est présentée sur les figures IV. 15a et c, respectivement. La morphologie des multicouches A73 et A74 après un cycle en température de 80 à 300 K est présentée sur les figures IV. 15b et d, respectivement. La couche non recuite et non cyclée en température a un aspect granulaire dont la taille est proche de la taille des grains du PbTe (<50 nm). De plus nous voyons la présence de nombreuses têtes de front de dislocation. La présence de tellure conduirait donc à augmenter les contraintes dans les films, induites à la fois par les différences de coefficient d'expansion thermique entre le substrat et le PbTe, le substrat et le tellure et par les différences de paramètres de maille entre le PbTe et le Te. La morphologie ne peut pas à elle seul expliquer les différences de propriétés de transport entre les couches A73 et A74 non cyclées en température. Nous pensons que le facteur essentiel est à température ambiante la diffusion du tellure dans le PbTe dans la couche recuite (A74).

L'aspect granulaire des multicouches cyclées en température est très marqué. La taille des grains de la multicouche non-recuite est bien plus petite que celle de la multicouche qui a été recuite. Cet aspect granulaire est certainement lié au fait que le PbTe forme des liaisons faibles avec le tellure induisant un délaminage des couches. Il est moins marqué sur les multicouches recuites car le recuit augmente la taille des grains et relaxe les contraintes. Bien que la multicouche A75 ait été recuite 4 h au lieu de deux heures pour la multicouche A74, les morphologies obtenues sur la multicouche A74 permettent d'expliquer clairement les mesures des propriétés de transport sur les multicouches obtenues sur la multicouche A75.



**A73 (a)**



**A73 (b)**

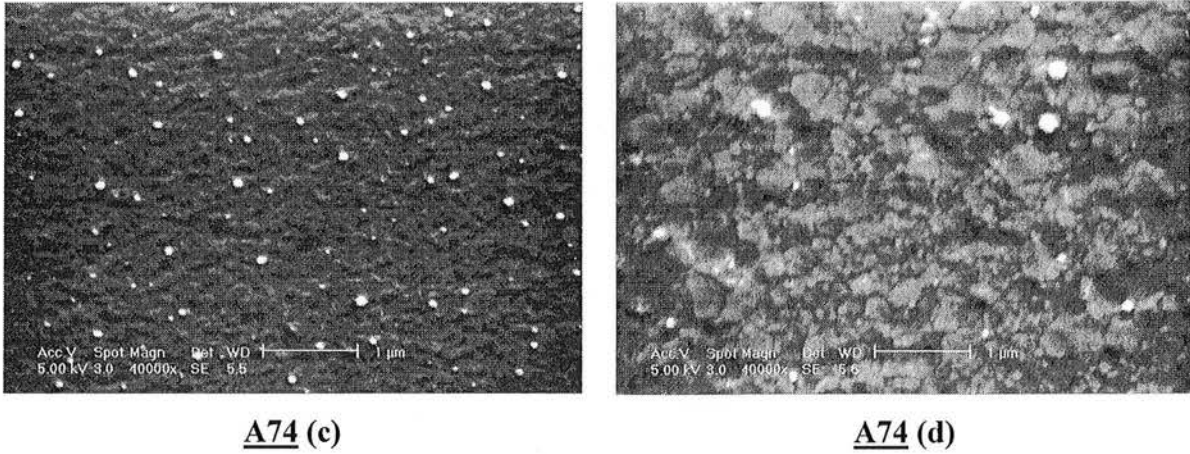


Figure IV. 15 : Morphologies obtenues par MEB de la multicouche (A 73) 20 (PbTe 1800 / Te 180) a-b) non-recuit et c-d) recuite sous vide pendant deux heures (A 74) a,c) juste après le recuit b,d) après un cycle en température de 80 à 300 K.

Notons cependant qu'alors que la structure multicouche permettait aux électrons de cheminer dans la couche PbTe/Bi en n'ayant pas à franchir de barrière de potentiel, la multicouche PbTe/Te craquelée aura tendance à bloquer leur passage. En effet, le tellure est un semiconducteur ayant une bande interdite de 0,32 eV. Il y a donc une barrière de potentiel à la jonction des couches de PbTe et de Te (voir chapitre I §4.2). Le mécanisme permettant aux multicouches PbTe/Bi de résister aux cycles en température décrit schématiquement sur la Figure IV. 14 est donc inopérant pour les multicouches PbTe/Te.

### 3.4 Conclusion sur les matériaux composites à base de tellure de plomb

Nous avons prouvé que nous étions capables de synthétiser par ablation laser des couches de PbTe ayant des facteurs de puissance honorables bien que deux fois inférieurs au meilleur matériau massif obtenu jusqu'à ce jour. Les mesures de la conductivité thermique réalisées sur des couches polycristallines ont jusqu'à présent montré qu'elle était plus faible que pour des matériaux massifs monocristallins équivalents. On peut donc raisonnablement espérer que le facteur de mérite de nos couches puisse s'approcher des meilleurs matériaux massifs. Pour mesurer la conductivité thermique des couches de PbTe élaborées par ablation laser, la méthode  $3\omega$  (voir chapitre II) n'est pas la plus facile à mettre en œuvre. En effet, les couches non recuites ont tendance à se décoller lorsqu'elles sont plongées dans un liquide ou si elles subissent un choc thermique. De plus, la présence de gouttelettes sur les couches,

même en faible quantité, rend toute isolation électrique avec l'élément chauffant difficile. Nous pensons que la méthode Völklein est plus facile à mettre en oeuvre sur ces couches en déposant la couche à mesurer directement sur les structures tests.

Les propriétés de transport des couches de PbTe se dégradent lors de cycles thermiques. Cette dégradation a pour origine la grande différence d'expansion thermique entre le PbTe et le substrat (verre), conduisant à des contraintes internes qui ne peuvent être relaxées facilement dans des couches dont la direction de croissance est (100) et qui peuvent conduire à des micro-fissures. La fabrication de multicouches PbTe/Bi nous a permis de résoudre ce problème. L'expérience a été reproduite avec des couches PbTe/Te, conduisant à des résultats totalement différents. L'utilisation de matériaux composites dont les constituants doivent être choisis avec soin a un intérêt technologique pour fabriquer des microsystèmes thermoélectriques fiables pouvant fonctionner dans un grand intervalle de température. La diffusion des constituants dans ces matériaux composites limitera sans doute l'utilisation de ces matériaux aux basses températures.

La diffusion du tellure dans le PbTe de type n n'a pas permis d'obtenir un matériau de type p, même si cette diffusion a permis d'augmenter le coefficient Seebeck des multicouches PbTe/Te. L'obtention d'une couche de PbTe de type p par ablation laser étant très difficile sur du verre sans changer la composition de la cible, on doit s'orienter vers l'élaboration de composés ternaires sous forme de couches minces (par exemple PbSnTe)<sup>225</sup> qui sont intrinsèquement de type p.

L'obtention de couches bien cristallisées bien qu'ayant un faible excès de plomb à 90°C a un intérêt technologique certain. Ceci permettrait de structurer nos couches par une technique facile à mettre en oeuvre telle que le lift-off.

Notre dispositif d'ablation laser ne permet pas l'élaboration de couches suffisamment épaisses pour entrer de manière optimale dans la fabrication des microgénérateurs (voir chapitre III). Les vitesses de dépôt sont actuellement trop faibles, bien que la vitesse de dépôt sur la durée de l'impulsion laser soit gigantesque. L'utilisation d'un laser ayant une plus grande fréquence de tir (100 Hz) permettrait de multiplier cette vitesse par un facteur 20. La nature énergétique de l'ablation laser nous permet d'espérer que ces plus grandes vitesses de dépôt affecteront peu la qualité cristalline des couches fabriquées. Pour le moment, les couches minces synthétisées ne peuvent servir que pour des capteurs ou des microgénérateurs fonctionnant sous vide.

## 4 Conclusions

Le facteur de mérite de couches de silicium polycristallin dopées n et p dont la taille des grains est d'environ 50 nm est près de trois fois supérieure par rapport au meilleur facteur de mérite du silicium monocristallin massif. Cette amélioration peut avoir des applications immédiates, puisque le silicium est déjà utilisé dans de nombreux capteurs utilisant l'effet thermoélectrique. Cependant, les performances thermoélectriques de ce matériau restent très faibles puisque le facteur de mérite n'est que de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  à température ambiante. Ces performances sont cependant proches des meilleurs facteurs de mérite mesurés sur les superréseaux Si/Ge ( $1,2 \times 10^{-4} \text{ K}$ ).<sup>226</sup> L'intérêt d'utiliser le silicium dans les microgénérateurs thermoélectriques par rapport à d'autres matériaux thermoélectriques plus performants réside dans sa stabilité chimique et mécanique à hautes températures et la facilité de mise en oeuvre de ce matériau.

Nous avons réussi à fabriquer des couches de PbTe par ablation laser sur des substrats en verre ayant des facteurs de mérite supérieur à  $7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  à température ambiante. Ces couches non-épitaxiées peuvent supporter une très grande amplitude thermique si elles sont préparées sous forme de multicouches PbTe/Bi. Ces multicouches ont des facteurs de puissance aussi bons que les couches de PbTe à température ambiante. L'utilisation de matériaux composites sous forme de multicouches, notamment pour les basses températures est très prometteuse. Elle rend la fabrication des microsystèmes thermoélectriques plus aisée en permettant de s'accommoder des différences d'expansion thermique entre les couches thermoélectriques et leur substrat sans nécessairement devoir s'affranchir de ce dernier. Enfin, la structure multicouche permet d'ajuster la taille des grains et donc de modifier à souhait les propriétés de transport. Elle offre d'intéressantes perspectives pour réduire la conductivité thermique.



## **CONCLUSION GENERALE**





## **Conclusion générale**

Les objectifs principaux de cette thèse fut d'explorer la possibilité de fabriquer à partir de couches minces des générateurs thermoélectriques, de développer les outils de mesure nécessaires à l'optimisation des propriétés thermoélectriques des couches minces et notamment de la conductivité thermique, d'optimiser la géométrie des microgénérateurs, d'améliorer les performances des matériaux thermoélectriques sous forme de couches minces et de faciliter leur intégration dans les microsystèmes.

Nous avons construit un dispositif de mesure de la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$  et un dispositif de mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique des couches minces. Le potentiel des méthodes  $3\omega$  et Völklein à mesurer la conductivité thermique des couches minces a été étudié expérimentalement et par simulations numériques. La combinaison de tous ces outils nous a permis de mesurer les propriétés de transport d'un large éventail de matériaux sous forme de couches minces.

Nous avons fabriqué un microgénérateur thermoélectrique ayant pour matériau actif du silicium polycristallin. Ce générateur permet d'exploiter de très petites sources de chaleur bien plus efficacement que les générateurs thermoélectriques conventionnels grâce aux grandes différences de température engendrées sur les thermoéléments par de très petits flux de chaleur. Les microgénérateurs thermoélectriques planaire ont le potentiel pour devenir l'une des sources de puissance de l'électronique portable. Les générateurs thermoélectriques étant souvent refroidis par air, les microgénérateurs thermoélectriques plans peuvent tirer avantage de leur grand rapport surface sur volume afin d'améliorer le couplage entre la source froide et la source chaude au niveau des thermoéléments. Cependant, la complexité du procédé de fabrication, les problèmes de résistances de contacts et les faibles performances thermoélectriques du silicium polycristallin exclut pour l'instant toutes applications commerciales à ce générateur.

Dans cette thèse, nous avons calculé pour la première fois analytiquement et numériquement l'épaisseur et la longueur optimale des thermoéléments d'un microgénérateur en fonction de l'épaisseur, de la conductivité thermique et de la taille du substrat (membrane)

ainsi que des pertes de chaleur par radiation et convection au niveau de la membrane. Le modèle numérique montre que la longueur et l'épaisseur des thermoéléments sont également fonction de leurs propriétés de transport. L'épaisseur est d'autant plus grande que les performances thermoélectriques sont élevées. Ainsi un minimum de 5  $\mu\text{m}$  est requis, par exemple avec un matériau tel que  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pour que les microgénérateurs thermoélectriques planaires aient un rendement satisfaisant lorsqu'ils fonctionnent sous air. Les couches minces d'épaisseur inférieure à 5  $\mu\text{m}$  sont d'un intérêt limité pour la génération thermoélectrique. L'épaisseur optimale des éléments thermoélectriques augmente en même temps que l'augmentation des pertes de chaleur par convection et radiation.

Les mesures du coefficient de transfert de chaleur par convection réalisées dans l'air à pression atmosphérique sur des membranes de différentes tailles ont démontré l'existence d'une transition d'un régime de transfert de chaleur par convection à un régime de transfert de chaleur par conduction dans l'air au niveau de la membrane lorsque la taille de la membrane diminue. Cette transition n'est a priori pas favorable aux microgénérateurs ayant pour source froide l'air, puisque la disparition du mouvement convectif empêche le renouvellement des masses d'air réchauffé par la membrane ce qui conduit à une diminution du gradient de température sur les thermoéléments. Il est suggéré que la source froide soit amenée relativement proche de la membrane artificiellement à l'aide d'un radiateur métallique de plus grande taille que la membrane tout en étant par ailleurs parfaitement isolée de la source de chaleur partout ailleurs qu'au niveau de la membrane.

L'amélioration des techniques de mesure de la conductivité thermique nous a permis de mesurer la conductivité thermique de couches de nitrure d'aluminium et de silicium polycristallin afin d'étudier l'effet de la taille des grains sur la conductivité thermique. La réduction de la conductivité thermique dans les couches de nitrures d'aluminium dont la taille de grain est de l'ordre de quelques nanomètres par rapport aux matériaux massifs monocristallin est très spectaculaire (2 ordres de grandeur à 300 K). La dépendance en température de la conductivité thermique de couche mince de nitrure d'aluminium nanocristallin a été expliquée en considérant la vibration des nanocristaux au lieu de la vibration des atomes dans le calcul du temps de relaxation minimum. Notre modèle prédit une température de Debye plus faible dans les nanostructures que dans les matériaux massifs

équivalents, ce qui est confirmé par nos résultats expérimentaux. Nous suggérons que ce résultat puisse être utilisé pour interpréter la conductivité thermique des superréseaux et des nanostructures. Les performances thermoélectriques du silicium ont été multipliées par trois en réduisant la taille de grains par rapport au monocristal. Cependant le facteur de mérite de ce matériau ( $ZT = 0,03$  à  $300$  K) ne permet pas d'envisager son utilisation dans des applications commerciales comme source de puissance. Cette amélioration des performances thermoélectriques du silicium polycristallin pourrait toutefois se traduire par une amélioration des capteurs existant utilisant le silicium comme matériau actif.

L'émissivité des couches de silicium dopées ou non est égale à  $0,55$ . Nous avons montré que cette valeur relativement grande ne peut s'expliquer par des réflexions internes multiples ou par un phénomène d'interférence des ondes électromagnétiques dans la couche, mais plus probablement par une plus grande interaction des ondes électromagnétiques avec la matière. Cette plus grande interaction serait due à la présence de défauts créant des charges très localisées ainsi qu'à l'existence de modes de vibration dans le silicium polycristallin qui sont inexistantes dans le silicium monocristallin.

Des couches de tellure de plomb (PbTe) ont été synthétisées par ablation laser sur du verre. Ces couches ont des facteurs de puissance très honorables de  $1760 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  à température ambiante. Cependant des modifications de morphologie (microcraquelures) induites par la différence d'expansion thermique entre la couche et le substrat diminuent très fortement les performances thermoélectriques de ces couches après des cycles de température entre  $300$  et  $80$  K. La fabrication de multicouches PbTe/Bi permet d'obtenir un matériau composite ayant les mêmes performances thermoélectriques que le PbTe mais pouvant supporter les cycles en température. La fabrication de matériaux composites a donc un bel avenir, non pas pour améliorer les performances thermoélectriques mais parce qu'elle autorise la fabrication de micromachines thermoélectriques fonctionnant sur un grand intervalle de température.

Un effort de recherche doit être entrepris pour développer de nouveaux procédés de fabrication de microgénérateur thermoélectrique à la fois plus simple et conduisant à des générateurs plus performants. Pour cela, on doit utiliser des techniques de fabrication de

couches thermoélectriques épaisses innovantes (électrodéposition, utilisation de matériaux nanoporeux dopés,...). La fabrication de matériaux thermoélectriques sous forme de multicouche offre un moyen de diminuer la conductivité thermique. L'expérience acquise durant cette thèse devrait nous permettre de mesurer la conductivité thermique de ces structures.

# ANNEXES

ANNEXE A - PROPRIETES DE TRANSPORT DANS UNE BANDE UNIQUE AVEC UN SEUL TYPE DE PORTEUR.....	191
ANNEXE B - MODELE CINETIQUE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE.....	201
ANNEXE C - MODELE DE FUCHS ET SONDEIMER .....	204
ANNEXE D - CONDUCTIVITE THERMIQUE DE SOLUTIONS SOLIDES POLYCRYSTALLINES.....	211
ANNEXE E - MODELE ANALYTIQUE DES MICROGENERATEURS THERMOELECTRIQUES PLANAIRES .....	216
ANNEXE F - RESOLUTION DE L'EQUATION DE LA CHALEUR AVEC EFFETS THERMOELECTRIQUES PAR LA METHODE DES VOLUMES FINIS .....	225
ANNEXE G - UTILISATION DU VERNIS PHOTOSENSIBLE AZ5214.....	232



## ANNEXES

### *Annexe A - Propriétés de transport dans une bande unique avec un seul type de porteur*

Nous allons calculer la conductivité électrique, la conductivité thermique électronique et le coefficient Seebeck en fonction des propriétés intrinsèques des matériaux thermoélectriques. Les calculs seront effectués dans le cas d'un matériau monocristallin massif et dans le cas d'une multicouche constituée de couches d'épaisseur inférieure à la longueur d'onde de De Broglie. Dans le cas de la multicouche, les niveaux d'énergie des électrons ou des trous sont quantifiés. La bande de conduction se divise en sous-bandes. Nous ne considérons que les propriétés de transport dans la première sous-bande.

#### **Formulation de la densité de flux de courant et d'énergie**

Considérons une petite région fixée d'un cristal présentant une température constante. Un transfert d'électrons (ou de trous) à l'extérieur de ce système se traduit par un échange de chaleur  $dq$  tel que :

$$dq = TdS \quad (\text{A. 1})$$

où  $S$  représente l'entropie des électrons et  $T$  la température absolue. En terme de densité de flux de chaleur  $\vec{J}_q$  on aura donc :

$$\vec{J}_q = T\vec{J}_s \quad (\text{A. 2})$$

L'équation (A. 2) implique que l'entropie dans la petite région change uniquement parce que les électrons (les trous) transportent de l'entropie et que celle-ci n'augmente pas du fait des collisions (l'effet Joule est négligé).<sup>227</sup>

Puisque le volume de notre système est constant, la variation d'entropie est reliée à la variation d'énergie interne  $dU$  et à la variation du nombre d'électrons  $dN$  suivant l'identité thermodynamique :

$$TdS = dU - \zeta dN \quad (\text{A. 3})$$

où  $\zeta$  est le potentiel chimique des électrons (des trous).

En terme de densité de flux, l'expression (A. 3) s'écrit :

$$\vec{J}_q = \vec{J}_U - \zeta \vec{J}_N \quad (\text{A. 4})$$

La densité de flux d'énergie,  $\vec{J}_U$ , est exprimée en fonction de l'énergie  $\varepsilon_n(\vec{k})$ , de la vitesse moyenne  $\vec{v}_n(\vec{k})$ , de la fonction de distribution hors de l'équilibre  $f_n(\vec{k})$  et de la densité d'états par unité de volume  $g(\vec{k})$  des électrons ou des trous dans la bande d'indice  $n$  suivant la relation :

$$\vec{J}_U = \sum_n \int g(\vec{k}) \varepsilon_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) f_n(\vec{k}) d\vec{k} \quad (\text{A. 5})$$

où l'intégrale est étendue à tout l'espace des vecteurs d'onde  $\vec{k}$ .

De même, la densité de flux de particules,  $\vec{J}_N$  est :

$$\vec{J}_N = \sum_n \int g(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) f_n(\vec{k}) d\vec{k} \quad (\text{A. 6})$$

$f_n(\vec{k})$  est déterminé grâce à l'équation de Boltzmann. Dans l'approximation du temps de relaxation  $\tau(\vec{k})$ , en régime stationnaire, l'équation de Boltzmann se réduit à :<sup>228</sup>

$$-\frac{f_n(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} = \vec{v}_n(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_n(\vec{k})}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \quad (\text{A. 7})$$

où  $\vec{F}$  est la force exercée par les champs extérieurs sur les porteurs de charge,  $\vec{r}$  le vecteur position et  $f_0(\vec{k})$ , la distribution de Fermi-Dirac à l'équilibre thermique :

$$f_0(\vec{k}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_n(\vec{k}) - \zeta(\vec{r}))/k_B T} + 1} \quad (\text{A. 8})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

La densité de courant électrique,  $\vec{J}$ , est :

$$\vec{J} = \pm e \vec{J}_N \quad (\text{A. 9})$$

où  $e$  est la charge de l'électron. Le signe - se réfère aux électrons et le signe + se réfère aux trous.



En utilisant les équations (A. 6) et (A. 9), la densité de courant électrique est :

$$\vec{J} = \sum_n \int \pm e g(\vec{k}) v_n(\vec{k}) f_n(\vec{k}) d\vec{k} \quad (\text{A. 10})$$

En utilisant les équations (A. 4)-(A. 6), la densité de flux de chaleur est :

$$\vec{J}_q = \sum_n \int (\varepsilon_n(\vec{k}) - \zeta(\vec{r})) g(\vec{k}) v_n(\vec{k}) f_n(\vec{k}) d\vec{k} \quad (\text{A. 11})$$

En remarquant qu'il n'y a pas de flux de charges ou d'énergie à l'équilibre ( $f_n(\vec{k}) = f_o(\vec{k})$ ), on peut remplacer  $f_n(\vec{k})$  par  $f_n(\vec{k}) - f_o(\vec{k})$  dans les équations (A. 10) et (A. 11). En utilisant l'équation (A. 7) on a :

$$\vec{J} = \sum_n \int \mp e g(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \left[ \vec{v}_n(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_n(\vec{k})}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right] d\vec{k} \quad (\text{A. 12})$$

et

$$\begin{aligned} \vec{J}_q &= - \sum_n \int (\varepsilon_n(\vec{k}) - \zeta(\vec{r})) g(\vec{k}) v_n(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \\ &\times \left[ \vec{v}_n(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_n(\vec{k})}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right] d\vec{k} \end{aligned} \quad (\text{A. 13})$$

Si les perturbations extérieures sont faibles, on peut remplacer  $f_n(\vec{k})$  par sa distribution à l'équilibre  $f_o(\vec{k})$ . Ainsi, les équations (A. 12) et (A. 13) deviennent :

$$\vec{J} = \sum_n \int \mp e g(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \left[ \vec{v}_n(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_o(\vec{k})}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_o(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right] d\vec{k} \quad (\text{A. 14})$$

et

$$\begin{aligned} \vec{J}_q &= - \sum_n \int (\varepsilon_n(\vec{k}) - \zeta(\vec{r})) g(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \\ &\times \left[ \vec{v}_n(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_o(\vec{k})}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_o(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right] d\vec{k} \end{aligned} \quad (\text{A. 15})$$

### Propriétés de transport dans un matériau massif

Sous l'action d'un champ électrique  $\vec{E}$ , les porteurs de charge subissent une force :

$$\vec{F} = \pm e \vec{E} = \mp e \vec{\nabla} \xi \quad (\text{A. 16})$$

où  $\xi$  est le potentiel électrique.

Si on se limite à une bande d'énergie et que l'on suppose un gradient de température suivant  $x$  alors  $\partial f_o / \partial \vec{r} = \partial f_o / \partial x$ . Si le potentiel chimique dans  $f_o(\vec{k})$  dépend de la température, en posant  $Y = (\varepsilon - \zeta) / k_B T$  on a :<sup>229</sup>

$$\frac{\partial f_o}{\partial x} = \frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial Y} \frac{\partial Y}{x} \quad (\text{A. 17})$$

et on montre que :

$$\frac{\partial f_o}{\partial x} = \frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \left( -\frac{\partial \zeta}{\partial x} - \left( \frac{\varepsilon - \zeta}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (\text{A. 18})$$

Notons que si on choisit de ne pas faire dépendre le potentiel chimique de la température, alors il suffit de poser  $\partial \zeta / \partial x = 0$  dans toutes les équations que nous obtenons en faisant l'hypothèse inverse. On aurait pu alors calculer  $\partial f_o / \partial x$  en partant de  $(\partial f_o / \partial T)(\partial T / \partial x)$ . Les expressions finales du pouvoir thermoélectrique, de la conductivité électrique et thermique électronique ne seront pas affectées par ce choix.

Dans l'hypothèse d'une bande d'énergie de forme parabolique, l'énergie s'écrit en fonction du vecteur d'onde sous la forme  $\varepsilon = \hbar k^2 / 2m^*$  où  $m^*$  est appelé *masse effective de densité d'états*<sup>230</sup>. Puisque la quantité de mouvement des porteurs de charge,  $\vec{p}$ , a pour expression  $\vec{p} = m^* \vec{v}(\vec{k}) = \hbar \vec{k}$ , on a :

$$-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{v_x(\vec{k})} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k} f_o(\varepsilon(\vec{k})) \quad (\text{A. 19})$$

En remarquant que la vitesse des porteurs de charge résultant de l'agitation thermique est bien plus importante que la vitesse de dérive résultant du champ électrique  $\vec{E}$ , dans un gaz de porteurs de charge tridimensionnel on a :

$$\varepsilon = \frac{3}{2} m^* v_x^2(\vec{k}) \quad (\text{A. 20})$$

et si le champ électrique  $\vec{E}$  et le gradient de température sont suivant  $\vec{x}$ , en remplaçant l'intégration sur  $\vec{k}$  en intégration sur l'énergie  $\varepsilon$ , les équations (A. 14) et (A. 15) deviennent :<sup>231</sup>

$$J_x = \pm \frac{2e}{3m^*} \int_0^\infty g_{3D} \tau \varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left[ -e \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} + \left( \frac{\varepsilon - \zeta}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] d\varepsilon \quad (\text{A. 21})$$

et

$$J_{q,x} = \pm \frac{\xi}{e} J \pm \frac{2e}{3m^*} \int_0^\infty g_{3D} \tau \varepsilon^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left[ -e \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} + \left( \frac{\varepsilon - \zeta}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] d\varepsilon \quad (\text{A. 22})$$

où  $g_{3D}$  est le nombre d'états d'énergie par unité de volume entre les énergies  $\varepsilon$  et  $\varepsilon+d\varepsilon$ .

La plus grande longueur d'onde  $l_\lambda$  des porteurs de charges qui existe dans un échantillon de taille  $L$  est  $L$ . Le plus petit vecteur d'onde  $2\pi/l_\lambda$  présent dans l'échantillon est donc :

$$k_{min} = \frac{2\pi}{L} \quad (\text{A. 23})$$

Dans l'approximation d'une bande d'énergie parabolique on a  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ . Les états d'énergie compris entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon+d\varepsilon$  seront donc compris dans le volume compris entre les sphères de rayon  $k$  et  $k+dk$  dans l'espace réciproque. Puisque le plus petit volume dans l'espace réciproque occupé par un état d'énergie est  $k_{min}^3$ , compte tenu du spin, le nombre d'états par unité de volume,  $dn_{3D}$ , ayant leur vecteur d'onde compris entre  $k$  et  $k+dk$ , est :

$$dn_{3D} = 2 \frac{4\pi k^2}{(2\pi)^3} dk \quad (\text{A. 24})$$

La densité d'états,  $g_{3D}$ , est égale à  $(\partial n_{3D} / \partial k)(\partial k / \partial \varepsilon)$  et est donné par :

$$g_{3D} = \frac{4\pi (2m^*)^{3/2} \varepsilon^{1/2}}{h^3} \quad (\text{A. 25})$$

où  $h = 2\pi\hbar$

En général, le temps de relaxation  $\tau$  dépend de l'énergie et du type de diffusion des porteurs de charge. On va supposer que la dépendance en énergie du temps de relaxation peut s'écrire sous la forme d'une simple loi en puissance :

$$\tau = \tau_0 \varepsilon^\lambda \quad (\text{A. 26})$$

où  $\tau_0$  sera supposé constant. Le paramètre  $\lambda$  s'appelle le paramètre de diffusion, il est caractéristique du mécanisme de diffusion.

Pour calculer la conductivité électrique  $\sigma$  ( $J = \sigma E = -\sigma \frac{\partial \xi}{\partial x}$ ), il suffit de poser

$\frac{\partial T}{\partial x} = 0$  et par conséquent  $\frac{\partial \zeta}{\partial x} = 0$  dans (A. 21). On obtient alors :

$$\sigma_{3D} = -\frac{2e^2}{3m^*} \int_0^\infty g_{3D} \tau_0 \varepsilon^{1+\lambda} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (\text{A. 27})$$

Pour calculer le pouvoir thermoélectrique ( $\alpha$ ), il suffit de poser un courant électrique nul ( $J = 0$ ) dans l'équation (A. 21) :

$$\frac{2e}{3m^*} \int_0^\infty g_{3D} \tau_0 \varepsilon^{1+\lambda} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left[ -e \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} + \left( \frac{\varepsilon - \zeta}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] d\varepsilon = 0 \quad (\text{A. 28})$$

Le pouvoir thermoélectrique  $(-e \partial \xi / \partial x + \partial \zeta / \partial x) / e (\partial T / \partial x)$ , est égal à :

$$\alpha_{3D} = \mp \frac{1}{e} \frac{\int_0^\infty g_{3D} \tau_0 \varepsilon^{1+\lambda} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left( \frac{\varepsilon - \zeta}{T} \right) d\varepsilon}{\int_0^\infty g_{3D} \tau(\varepsilon) \varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon} \quad (\text{A. 29})$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\alpha_{3D} = \mp \frac{1}{eT} \left[ \zeta - \frac{\int_0^\infty g_{3D} \tau_0 \varepsilon^{2+\lambda} (\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^\infty g_{3D} \tau_0 \varepsilon^{1+\lambda} (\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon} \right] \quad (\text{A. 30})$$

Le flux de chaleur  $J_{q,x}$  dû aux porteurs de charge, est relié à la conductivité thermique  $\lambda_e$  par la loi de Fourier :

$$\lambda_{e,3D} = -\frac{J_q}{\partial T / \partial x} \quad (\text{A. 31})$$

Pour calculer la conductivité thermique électronique  $\lambda_e$ , il suffit de poser que le courant électrique  $J_x$  est nul dans l'équation (A. 22) :

$$\frac{J_q}{\partial T / \partial x} = \frac{2e^2}{3m^*} \int_0^\infty g_{3D} \tau_0 \varepsilon^{2+\lambda} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left( -e \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right) d\varepsilon +$$

$$+ \frac{2e^2}{3m^*} \int_0^\infty g_{3D} \tau_0 \varepsilon^{2+\lambda} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left( \frac{\varepsilon - \zeta}{T} \right) d\varepsilon \quad (\text{A. 32})$$

En extrayant  $-e\partial\xi/\partial x + \partial\zeta/\partial x$  de l'équation (A. 28) et en réinjectant son expression dans l'équation (A. 32) on trouve que :

$$\lambda_{e,3D} = \frac{2}{3m^*T} \left[ \frac{\left[ \int_0^\infty g_{3D} \varepsilon^{2+\lambda} (\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon \right]^2}{\int_0^\infty g_{3D} \varepsilon^{1+\lambda} (\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon} - \int_0^\infty g_{3D} \tau_0 \varepsilon^{3+\lambda} (\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon \right] \quad (\text{A. 33})$$

Les intégrales qui interviennent dans les expressions (A. 27), (A. 30) et (A. 33) sont de la

$$\text{forme : } I_s = \int_0^\infty \varepsilon^{S+\lambda+3/2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon .$$

En intégrant par partie, on a :

$$I_s = \int_0^\infty \varepsilon^{S+\lambda+3/2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = - \left( S + \lambda + \frac{3}{2} \right) \int_0^\infty \varepsilon^{S+\lambda+1/2} f_0 d\varepsilon \quad (\text{A. 34})$$

et faisant le changement de variable  $x = \varepsilon/k_B T$  et en posant  $\zeta^* = \zeta/k_B T$ , on obtient :

$$I_s = - (S + \lambda + 3/2) (kT)^{S+\lambda+\frac{3}{2}} F_{S+\lambda+1/2} \quad (\text{A. 35})$$

avec

$$F_r = \int_0^\infty \frac{x^r}{1 + e^{x-\zeta^*}} dx \quad (\text{A. 36})$$

$F_r$  sont les intégrales de Fermi-Dirac.

Les équations (A. 27), (A. 30) et (A. 33) peuvent être facilement calculées en fonction des intégrales de Fermi-Dirac.

Elles deviennent alors :

$$\sigma_{3D} = \frac{e^2}{3\pi^2} \left( \lambda + \frac{3}{2} \right) \tau_0 \frac{2^{3/2} (k_B T)^{3/2+\lambda}}{\hbar^3} m^{1/2} F_{1/2+\lambda} \quad (\text{A. 37})$$

$$\alpha_{3D} = \mp \frac{k_B}{e} \left[ \zeta^* - \frac{(5/2 + \lambda) F_{3/2+\lambda}}{(3/2 + \lambda) F_{1/2+\lambda}} \right] \quad (\text{A. 38})$$

$$\lambda_{e,3D} = \frac{\tau_0}{6\pi^2} \frac{2^{5/2} (k_B T)^{5/2+\lambda}}{\hbar^3} m^{*1/2} k_B \left[ \left( \frac{7}{2} + \lambda \right) F_{5/2+\lambda} - \frac{(5/2 + \lambda)^2 F_{3/2+\lambda}^2}{(3/2 + \lambda) F_{1/2+\lambda}} \right] \quad (\text{A. 39})$$

La concentration de porteurs est :

$$n_{3D} = \int_0^\infty f_0 g_{3D} d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} k_B T \right)^{3/2} F_{1/2} \quad (\text{A. 40})$$

Si  $\lambda=0$  l'équation (A. 37) s'écrit sous la forme :

$$\sigma_{3D} = en_{3D} \mu_{3D}$$

avec  $\mu_{3D} = e\tau_0/m^*$  où  $\mu_{3D}$  est la mobilité des porteurs de charge.

Si  $\lambda \neq 0$

$$\mu_{3D} = e \frac{2}{3} \left( \lambda + \frac{3}{2} \right) \tau_0 \left( \frac{2k_B T}{\hbar^2} \right)^\lambda m^{*-1} \frac{F_{1/2+\lambda}}{F_{1/2}} \quad (\text{A. 41})$$

Le facteur de mérite est défini par :

$$Z_{3D} T = \frac{\sigma_{3D} \alpha_{3D}^2}{\lambda_{ph,3D} + \lambda_{e,3D}} T \quad (\text{A. 42})$$

En utilisant les équations (A. 37)-(A. 39), l'expression (A. 42) devient :

$$Z_{3D} T = \frac{\left( \frac{3}{2} + \lambda \right) \left[ \frac{(5/2 + \lambda) F_{3/2+\lambda}}{(3/2 + \lambda) F_{1/2+\lambda}} - \zeta^* \right]^2 F_{1/2+\lambda}}{\frac{1}{B_{3D}} + \left( \frac{7}{2} + \lambda \right) F_{5/2+\lambda} - \frac{(5/2 + \lambda)^2 F_{3/2+\lambda}^2}{(3/2 + \lambda) F_{1/2+\lambda}}} \quad (\text{A. 43})$$

avec

$$B_{3D} = \frac{1}{6\pi^2} \left( \frac{2k_B T}{\hbar^2} \right)^{5/2} \tau_0 m^{*1/2} \hbar^2 k_B \frac{1}{\lambda_{ph,3D}} \quad (\text{A. 44})$$

### Propriétés de transport dans un matériau plus mince que la longueur d'onde de De Broglie

Dans un matériau où les porteurs sont confinés dans le plan (x,y), la vitesse des porteurs de charge résultant de l'agitation thermique reste bien plus importante que la vitesse

de dérive résultant du champ électrique  $\vec{E}$ . Cependant, les électrons ou les trous ne se déplacent pas suivant l'axe z, de sorte que l'équation (A. 20) doit être modifiée :

$$\varepsilon = m^* v_x^2(\vec{k}) \quad (\text{A. 45})$$

Le plus petit vecteur d'onde des porteurs de charge présents dans l'échantillon est toujours donné par l'équation (A. 23). Cependant dans un matériau bidimensionnel, la surface occupée par un état d'énergie dans l'espace des k est  $k_{min}^2$ . Compte-tenu du spin, le nombre d'états par unité de surface,  $dn_{2D}$ , ayant leur vecteur d'onde compris entre k et k+dk est :

$$dn_{2D} = 2 \frac{2\pi k}{(2\pi)^2} dk \quad (\text{A. 46})$$

La densité d'états par unité de surface ayant leur énergie compris entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon+d\varepsilon$ ,  $g_{2D}$ , est égale à  $(\partial n_{2D}/\partial k)(\partial k/\partial \varepsilon)$  et est donnée par :<sup>232</sup>

$$g_{2D} = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \quad (\text{A. 47})$$

Il faut bien cependant noter que c'est là une densité d'états par unité de surface et il ne faudrait pas directement comparer  $g_{2D}$  avec  $g_{3D}$  qui est une densité d'états par unité de volume. Il nous faut donc déterminer la densité de modes de couches d'épaisseur d, empilées, parfaitement isolées électriquement les unes des autres. La densité de modes rapportée à l'unité de volume sera donc :

$$g_{3D_{2D}} = \frac{1}{d} g_{2D} \quad (\text{A. 48})$$

Les équations (A. 27), (A. 30) et (A. 33) deviennent :

$$\sigma_{3D_{2D}} = -\frac{e^2}{m^*} \int_0^\infty g_{3D_{2D}} \tau_0 \varepsilon^{1+\lambda} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (\text{A. 49})$$

$$\alpha_{3D_{2D}} = \mp \frac{1}{eT} \left[ \zeta - \frac{\int_0^\infty g_{3D_{2D}} \tau_0 \varepsilon^{2+\lambda} (\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^\infty g_{3D_{2D}} \tau_0 \varepsilon^{1+\lambda} (\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon} \right] \quad (\text{A. 50})$$

$$\lambda_{e,3D_{2D}} = \frac{1}{m^* T} \left[ \frac{\left[ \int_0^\infty g_{3D_{2D}} \tau_0 \varepsilon^{2+\lambda} (\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon \right]^2}{\int_0^\infty g_{3D_{2D}} \tau_0 \varepsilon^{1+\lambda} (\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon} - \int_0^\infty g_{3D_{2D}} \tau \varepsilon^3 (\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon \right] \quad (\text{A. 51})$$

En utilisant (A. 35) et en remplaçant  $g_{3D_{2D}}$  par son expression (A. 48), la conductivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique due aux porteurs de charge sont :

$$\sigma_{3D_{2D}} = \frac{1}{d} \frac{e^2}{\pi \hbar^2} \tau_0 (\lambda + 1) (k_B T)^{\lambda+1} F_\lambda \quad (\text{A. 52})$$

$$\alpha_{3D_{2D}} = \mp \frac{k_B}{e} \left[ \zeta^* - \frac{(2 + \lambda) F_{1+\lambda}}{(1 + \lambda) F_\lambda} \right] \quad (\text{A. 53})$$

$$\lambda_{e,2D} = \frac{1}{d} \frac{\tau_0}{\pi \hbar^2} (k_B T)^{2+\lambda} k_B \left[ (3 + \lambda) F_{2+\lambda} - \frac{(2 + \lambda)^2 F_{1+\lambda}^2}{(1 + \lambda) F_\lambda} \right] \quad (\text{A. 54})$$

La concentration de porteurs est :

$$n_{3D_{2D}} = \int_0^\infty f_0 g_{3D_{2D}} d\varepsilon = \frac{1}{d} \frac{m^*}{\pi \hbar^2} k_B T F_0 \quad (\text{A. 55})$$

Si  $\lambda=0$ , l'équation (57) s'écrit sous la forme :

$$\sigma_{3D_{2D}} = e n_{3D_{2D}} \mu_{3D_{2D}} \text{ avec } \mu_{3D_{2D}} = e \tau_0 / m^* \text{ où } \mu_{3D_{2D}} \text{ est la mobilité des porteurs de charge.}$$

Si  $\lambda \neq 0$

$$\mu_{3D_{2D}} = \frac{e \tau_0 (\lambda + 1)}{m^*} (k_B T)^\lambda \frac{F_\lambda}{F_0} \quad (\text{A. 56})$$

Le facteur de mérite est défini par :

$$Z_{3D_{2D}} T = \frac{\sigma_{3D_{2D}} \alpha_{3D_{2D}}^2}{\lambda_{ph,3D_{2D}} + \lambda_{e,3D_{2D}}} T \quad (\text{A. 57})$$

En utilisant les équations (A. 49)-(A. 51), l'équation (A. 57) devient :



$$Z_{3D_{2D}} T = \frac{(1+\lambda) \left[ \frac{(2+\lambda)F_{1+\lambda}}{(1+\lambda)F_\lambda} - \zeta^* \right]^2 F_\lambda}{\frac{1}{B_{2D}} + (3+\lambda)F_{2+\lambda} - \frac{(2+\lambda)^2 F_{3/2+\lambda}^2}{(1+\lambda)F_\lambda}} \quad (\text{A. 58})$$

$$\text{avec } B_{2D} = \frac{1}{d} \frac{\tau_0}{\pi \hbar^2} (k_B T)^{2+\lambda} \frac{k_B}{\lambda_{ph,2D}} \quad (\text{A. 59})$$

### Annexe B - Modèle cinétique de la conductivité thermique

La densité d'énergie interne de vibration du réseau est donnée par :<sup>233</sup>

$$u = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k},s} \hbar \omega_s(\vec{k}) [n_s(\vec{k}) + 1/2] \quad (\text{A. 60})$$

où la somme est effectuée sur toutes les branches acoustiques et optiques  $s$  et sur tous les vecteurs d'onde  $\vec{k}$  de la relation de dispersion,  $\omega_s(\vec{k})$ , des phonons du matériau considéré.

Le nombre  $n_s(\vec{k})$  d'excitations ou encore le nombre des phonons de vecteur d'onde  $\vec{k}$  dans la branche  $s$  à l'équilibre thermique à la température  $T$  est tel que :

$$n_s(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1} \quad (\text{A. 61})$$

La chaleur spécifique par unité de volume à volume constant, est donnée par :

$$c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v \quad (\text{A. 62})$$

En injectant (A. 61) dans (A. 60) puis (A. 60) dans (A. 62), on obtient :

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k},s} c_{v_{\vec{k},s}} \quad (\text{A. 63})$$

où

$$c_{v_{\vec{k},s}} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_s}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1} \quad (\text{A. 64})$$

Considérons les phonons de la branche  $s$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}$  passant d'une région où la température est  $T+\Delta T$  à une région où la température est  $T$  distante de  $l_{\vec{k},s} = dx$ .

Imaginons qu'ils soient à cet instant thermalisés à la température  $T$ . Les phonons cèdent alors une énergie  $c_{v_{\vec{k},s}} \Delta T$ . Si  $\tau_{\vec{k},s}$  est le temps de relaxation et  $v_{x,\vec{k},s}$  la vitesse de ces particules suivant  $\vec{x}$ , la différence de température  $\Delta T$  est donnée en fonction du gradient de température par :<sup>234</sup>

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l_{\vec{k},s} = \frac{dT}{dx} v_{x,\vec{k},s} \tau_{\vec{k},s} \quad (\text{A. 65})$$

Le flux d'énergie  $J_x$  est donc :

$$\langle J_x \rangle = -\frac{1}{V} \sum_{\vec{k},s} n_{\vec{k},s} c_{v_{\vec{k},s}} \langle v_{x,\vec{k},s}^2 \rangle \tau_{\vec{k},s} \frac{dT}{dx} \quad (\text{A. 66})$$

or  $\langle v_{\vec{k},s}^2 \rangle = \langle v_{x,\vec{k},s}^2 \rangle + \langle v_{y,\vec{k},s}^2 \rangle + \langle v_{z,\vec{k},s}^2 \rangle$  et puisque que la vitesse de dérive due au gradient de température est bien plus faible que la vitesse due à l'agitation thermique, on a  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ . L'équation (A. 66) peut donc être réécrite sous la forme :

$$\langle J \rangle = -\frac{1}{3} \sum_{\vec{k},s} n_{\vec{k},s} \frac{c_{v_{\vec{k},s}}}{V} \langle v_{\vec{k},s}^2 \rangle \tau_{\vec{k},s} \frac{dT}{dx} \quad (\text{A. 67})$$

en posant

$$C_{v_{\vec{k},s}} = \frac{c_{v_{\vec{k},s}}}{V} \quad (\text{A. 68})$$

La conductivité thermique devient :

$$\lambda = \frac{1}{3} \sum_{\vec{k},s} n_{\vec{k},s} C_{v_{\vec{k},s}} \langle v_{\vec{k},s}^2 \rangle \tau_{\vec{k},s} \quad (\text{A. 69})$$

Nous allons maintenant supposer que l'écart entre les différents  $\vec{k}$  est suffisamment petit pour remplacer la somme dans (A. 69) par une intégrale.

Ainsi, la conductivité thermique peut s'écrire sous la forme :<sup>235</sup>

$$\lambda = \frac{1}{3} \sum_s \int g_s(\omega_s) c_{v_{\omega,s}} \langle v_{\omega,s}^2 \rangle \tau_{\omega,s} d\omega_s \quad (\text{A. 70})$$

où  $g_s(\omega_s)$  est le nombre de modes de vibration par unité de volume pour la branche  $s$  ayant leur pulsation entre  $\omega$  et  $\omega+d\omega$  et  $v_{\omega,s}$  est leur vitesse de groupe.

Dans l'approximation de Debye, on suppose que la relation de dispersion s'écrit sous la forme :

$$\begin{cases} \omega_s = v_s k \text{ si } k < k_d \\ \omega_s = 0 \text{ si } k > k_d \end{cases} \quad (\text{A. 71})$$

Dans un solide de volume  $V = L^3$ , il ne peut exister de modes de vibration avec une longueur d'onde plus grande que  $L$ . Le plus petit vecteur d'onde  $k_{min}$  pouvant exister dans un solide est donc  $2\pi/L$ . A l'inverse, le vecteur d'onde de Debye  $k_D$  est le plus grand vecteur d'onde qui puisse exister dans un solide. Dans un solide monocristallin et monoatomique, si  $a$  est le paramètre de maille on a  $k_D \sim a$ . En effet, il ne peut exister de mode de vibration ayant une longueur d'onde plus petite que la plus petite structure périodique du matériau.

Le nombre de modes de vibration de pulsation inférieure à  $\omega_s$  est donc :

$$N = \frac{4/3 \pi k^3}{k_{min}^3} \quad (\text{A. 72})$$

Finalement, le nombre de modes par unité de volume  $g_s(\omega_s)d\omega$  dans la branche  $s$  compris entre  $\omega$  et  $\omega+d\omega$  est :

$$g_s(\omega_s)d\omega = \frac{\omega_s^2}{2\pi^2 v_s^3} V d\omega \quad (\text{A. 73})$$

En remplaçant  $g_s(\omega_s)$ ,  $c_{v,\omega_s}$  par leurs expressions (A. 73) et (A. 63) dans (A. 70), on obtient :

$$\lambda = \frac{1}{3} \sum_s \int_0^{\omega_D} \frac{\omega_s^2}{2\pi^2 v_s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_s}{e^{\hbar \omega_s / k_B T} - 1} \tau_{\omega,s} d\omega_s \quad (\text{A. 74})$$

qui peut encore s'écrire :

$$\lambda = \frac{1}{3} \frac{1}{2\pi^2} \frac{k_B^3 T^2}{\hbar^2} \sum_s \int_0^{\omega_D} \frac{(\hbar \omega_s / k_B T)^4 e^{\hbar \omega_s / k_B T}}{(e^{\hbar \omega_s / k_B T} - 1)^2} \frac{\tau_{\omega,s}}{v_s} d\omega_s \quad (\text{A. 75})$$

Posons :

$$x = \hbar \omega_s / k_B T \quad (\text{A. 76})$$

La conductivité thermique s'écrit alors sous la forme :

$$\lambda = \frac{1}{3} \frac{k_B}{2\pi^2} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \sum_s \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \frac{\tau_{x,s}}{v_s} dx \quad (\text{A. 77})$$

### Annexe C - Modèle de Fuchs et Sondheimer

Nous allons résoudre l'équation de Boltzmann pour trouver les propriétés de transport d'une couche mince monocristalline en prenant en compte la diffusion des porteurs de charge (électrons ou trous) à la surface de la couche.<sup>236</sup> Nous négligerons ici les effets de taille quantiques. L'épaisseur  $d$  de la couche étudiée est donc bien plus grande que la longueur d'onde de De Broglie.

Dans l'approximation du temps de relaxation en régime stationnaire, en supposant que le potentiel chimique des porteurs de charge ne dépend pas de la température, l'équation de Boltzmann est (Annexe A) :

$$-\frac{f_n(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} = \vec{v}_n(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_n(\vec{k})}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \quad (\text{A. 78})$$

Si le plan de la couche est parallèle à  $(O, \vec{x}, \vec{y})$ , et qu'il est soumis à un champ électrique  $\vec{E}$  et à un gradient de température suivant l'axe  $\vec{x}$ , et que l'on ne considère qu'un seul type de porteur dans une bande d'énergie unique, l'équation (A. 78) s'écrit sous la forme :

$$-\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} = v_x(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + v_z(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial z} \pm \frac{eE_x}{\hbar} \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial k_x} \quad (\text{A. 79})$$

où  $e$  est la charge de l'électron. Le signe  $-$  se réfère aux électrons et le signe  $+$  se réfère aux trous.

Nous allons chercher les solutions de cette équation sous la forme de la somme de la fonction de distribution à l'équilibre  $f_0$  et d'une fonction  $f_1$  qui ne dépend que de  $\vec{v}$  et de  $z$ .

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + f_1(\vec{v}, z) \quad (\text{A. 80})$$

Puisque  $f_0$  ne dépend que de l'énergie et donc de  $k_x$  et de la température, l'équation (A. 79) devient alors :

$$-\frac{f_1(\vec{v}, z)}{\tau(\vec{k})} - v_z(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_1(\vec{v}, z)}{\partial z} = v_x(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \pm \frac{eE_x}{\hbar} \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial k_x} \quad (\text{A. 81})$$

Le membre de droite et de gauche de l'équation (A. 81) ne sont pas des fonctions des même variables. Pour que l'égalité soit vérifiée, on a nécessairement le membre de gauche et de droite qui sont égaux à une constante. La solution générale de l'équation différentielle (A. 81) en  $f_1$  est la somme de la solution de l'équation différentielle sans second membre,  $h_1(\vec{v}, z)$ , plus la solution particulière de l'équation différentielle avec second membre,  $h$  :

$$f_1(\vec{v}, z) = h_1(\vec{v}, z) + h \quad (\text{A. 82})$$

$h_1(\vec{v}, z)$  est la solution de :

$$\frac{h_1(\vec{v}, z)}{\tau(\vec{k})} + v_z(\vec{k}) \frac{\partial h_1(\vec{v}, z)}{\partial z} \quad (\text{A. 83})$$

et est de la forme :

$$h_1(\vec{v}, z) = H_1(\vec{v}) e^{-z/v_z \tau(\vec{k})} \quad (\text{A. 84})$$

La solution particulière de l'équation (A. 81) est simplement :

$$h = \tau(\vec{k}) \left[ v_x(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \pm \frac{eE_x}{\hbar} \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial k_x} \right] \quad (\text{A. 85})$$

Finalement la solution générale est :

$$f_1(\vec{v}, z) = \tau(\vec{k}) \left[ v_x(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \pm \frac{eE_x}{\hbar} \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial k_x} \right] \times \\ \times \left( 1 + F_1(\vec{v}) e^{-z/v_z \tau(\vec{k})} \right) \quad (\text{A. 86})$$

L'équation (A. 86) en  $\vec{k}$ , peut être réécrite en fonction de l'énergie  $\varepsilon$  :

$$f_1(\vec{v}, z) = \tau(\vec{k}) v_x(\vec{k}) \left( -\frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon} \right) \left( \pm eE_x - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \times \\ \times \left( 1 + F_1(\vec{v}) e^{-z/v_z \tau(\vec{k})} \right) \quad (\text{A. 87})$$

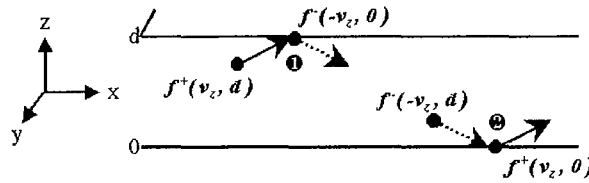


Figure A. 1 : Diffusion des électrons aux interfaces de la couche, conditions aux limites.

On définit le paramètre de spécularité  $p$  comme étant la fraction des porteurs de charge incidents qui sont réfléchis spéculairement par les surfaces de la couche, c'est-à-dire que la vitesse normale  $v_z$  au plan de la couche devient  $-v_z$  après la diffusion. A l'inverse, la fraction des porteurs de charge diffusés par la surface est  $1-p$ . Les électrons diffusés perdent toutes les informations sur la phase et se retrouvent dans l'équilibre thermique et ne contribuent plus aux phénomènes de transport.

Nous définissons deux fonctions de distribution, l'une  $f^+(+v_z, Z)$  pour les porteurs se dirigeant vers la surface de la couche (Figure A. 1) en  $z = d$  et l'autre  $f^-(-v_z, Z)$  pour les porteurs se dirigeant vers la surface de la couche en  $z = 0$ .

On considère les surfaces en  $z=0$  et  $z=d$  comme équivalentes, c'est-à-dire qu'elles diffusent les porteurs de charge de la même façon (même paramètre de spécularité pour les deux surfaces). On a deux équations de conservation : d'une part,  $p$  fois le nombre des électrons qui arrivent en ❶ (cf. figure 1) est égal au nombre d'électrons qui partent de ❶. D'autre part,  $p$  fois le nombre d'électrons qui arrivent en ❷ doit être égale au nombre d'électrons qui partent de ❷. En remarquant que les électrons à l'équilibre thermique ayant pour fonction de distribution  $f_0$ , ne contribuent pas aux phénomènes de transport et peuvent donc être négligés dans cette équation bilan, on a :

$$\begin{cases} pf_1^+(+v_z, d) = f_1^-(-v_z, d) \\ pf_1^-(-v_z, 0) = f_1^+(v_z, 0) \end{cases} \quad (\text{A. 88})$$

En utilisant (A. 86), le système d'équations (A. 88) devient :

$$\begin{cases} p(1 + F_1(v_z)e^{-d/v_z\tau(\vec{k})}) = 1 + F_1(-v_z)e^{d/v_z\tau(\vec{k})} \\ p(1 + F_1(-v_z)) = 1 + F_1(v_z) \end{cases} \quad (\text{A. 89})$$

La résolution de ce système d'équations conduit à :

$$F_1(v_z) = -\frac{1-p}{1-pe^{-d/v_z\tau(\bar{k})}} \quad (\text{A. 90})$$

et

$$F_1(-v_z) = -\frac{1-p}{1-pe^{d/v_z\tau(\bar{k})}} e^{d/v_z\tau(\bar{k})} \quad (\text{A. 91})$$

En remplaçant  $F_1(\vec{v})$  dans (A. 87) par ses expressions données en (A. 89) et (A. 91), on a :

$$\begin{aligned} f_1(\vec{v}, z) = & \tau(\bar{k}) v_x(\bar{k}) \left( -\frac{\partial f_0(\bar{k})}{\partial \varepsilon} \right) \left( \pm eE_x - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \times \\ & \times \left[ \left( 1 - \frac{(1-p)e^{-z/v_z\tau(\bar{k})}}{1-pe^{-d/v_z\tau(\bar{k})}} \right) \Big|_{v_z > 0} + \left( 1 - \frac{(1-p)e^{(d-z)/v_z\tau(\bar{k})}}{1-pe^{d/v_z\tau(\bar{k})}} \right) \Big|_{v_z < 0} \right] \end{aligned} \quad (\text{A. 92})$$

En remarquant que les électrons ayant pour fonction de distribution  $f_0$  ne contribuent pas aux propriétés de transport, pour un seul type de porteur et dans une bande d'énergie unique et en supposant que  $\mu$  ne dépende pas de  $\vec{r}$  (couche homogène), la densité de courant électrique est (Annexe A) :

$$J = \int \pm e g(\bar{k}) v_x(\bar{k}) f_1(\bar{k}) d\bar{k} \quad (\text{A. 93})$$

où  $g(\bar{k}) = 1/4\pi^3$  est la densité d'états.

En remplaçant  $f_1(\bar{k})$  dans (A. 93) par son expression (A. 92) et en intégrant sur l'épaisseur de la couche :

$$\begin{aligned} J = & \frac{1}{4\pi^3 d} \int_0^d \int \pm e \tau(\bar{k}) v_x^2(\bar{k}) \left( -\frac{\partial f_0(\bar{k})}{\partial \varepsilon} \right) \left( \pm eE_x - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \times \\ & \times \left[ \left( 1 - \frac{(1-p)e^{-z/v_z\tau(\bar{k})}}{1-pe^{-d/v_z\tau(\bar{k})}} \right) \Big|_{v_z > 0} + \left( 1 - \frac{(1-p)e^{(d-z)/v_z\tau(\bar{k})}}{1-pe^{d/v_z\tau(\bar{k})}} \right) \Big|_{v_z < 0} \right] d^3 kdz \end{aligned} \quad (\text{A. 94})$$

Posons :

$$\begin{aligned} K_r = & \frac{1}{4\pi^3 d} \int_0^d \int \varepsilon^r \tau(\varepsilon) v_x^2(\bar{k}) \left( -\frac{\partial f_0(\bar{k})}{\partial \varepsilon} \right) \times \\ & \times \left[ \left( 1 - \frac{(1-p)e^{-z/v_z\tau(\bar{k})}}{1-pe^{-d/v_z\tau(\bar{k})}} \right) \Big|_{v_z > 0} + \left( 1 - \frac{(1-p)e^{(d-z)/v_z\tau(\bar{k})}}{1-pe^{d/v_z\tau(\bar{k})}} \right) \Big|_{v_z < 0} \right] d^3 kdz \end{aligned} \quad (\text{A. 95})$$

Les  $K_r$  sont les coefficients de transport modifiés pour prendre en compte la diffusion aux interfaces.

Pour calculer la conductivité électrique,  $\sigma$  ( $\sigma = J/E_x$ ), il suffit de poser  $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$  dans

(A. 94). On obtient :

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (\text{A. 96})$$

Pour calculer le pouvoir thermoélectrique ( $\alpha$ ), il suffit de poser une densité de courant électrique nulle ( $J = 0$ ) dans l'équation (A. 94), on obtient :

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{T} \left( \xi^* - \frac{K_1}{K_0} \right) \text{ avec } \xi^* = \xi/k_B T \quad (\text{A. 97})$$

Afin de calculer  $K_r$ , il est intéressant de passer dans un système de coordonnées sphériques<sup>237</sup> (Figure A. 2).

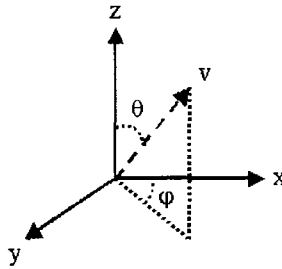


Figure A. 2 : Système de coordonnées utilisé pour exprimer les coefficients de transport modifiés  $K_r$  pour prendre en compte la diffusion aux interfaces.

Les coordonnées du vecteur vitesse  $\vec{v}$  sont telles que :

$$\begin{cases} v_x = v \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ v_y = v \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ v_z = v \cos(\theta) \end{cases} \quad (\text{A. 98})$$

De plus,

$$d^3 k = k^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi dk \quad (\text{A. 99})$$

Puisque  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ , l'équation (A. 99) devient :

$$d^3 k = \frac{1}{2\hbar^3} (2m^*)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \sin(\theta) d\theta d\varphi d\varepsilon \quad (\text{A. 100})$$



En remarquant que  $v_z = \sqrt{2\varepsilon/m} \cos(\theta)$ ,  $v_x^2 = v^2 \sin^2(\theta) \cos^2(\theta)$  et  $v^2 = 2\varepsilon/m^*$  en notant  $s = \frac{d\sqrt{m}}{\tau(\varepsilon)\sqrt{2\varepsilon}}$ , les coefficients de transport deviennent :<sup>25</sup>

$$K_r = 2 \frac{(2m^*)^{3/2}}{m^* h^3} \int_0^\infty \int \int \varepsilon^{r+3/2} \tau(\varepsilon) \sin^3(\theta) \cos^2(\varphi) \left( -\frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon} \right) \times \\ \times \left( 1 - \frac{(1-p) \cos(\theta) (1 - e^{-s/\cos(\theta)})}{s(1 - p e^{-s/\cos(\theta)})} \right) d\theta d\varphi d\varepsilon \quad (\text{A. 101})$$

La concentration de porteurs est :

$$n_{3D} = \int_0^\infty f_0 g_{3D} d\varepsilon \quad (\text{A. 102})$$

avec

$$g_{3D} = \frac{4\pi (2m^*)^{3/2} \varepsilon^{1/2}}{h^3} \quad (\text{A. 103})$$

d'où

$$n_{3D} = \frac{4\pi (2m^*)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty f_0 \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (\text{A. 104})$$

La conductivité électrique du matériau massif peut s'écrire aussi sous la forme :

$$\sigma_{3D} = e n_{3D} \mu_{3D} \text{ où } \mu_{3D} = e \frac{\langle \tau_{3D} \rangle}{m^*} \quad (\text{A. 105})$$

d'où

$$\langle \tau_{3D} \rangle = \frac{m^* \sigma_{3D}}{e^2 n_{3D}} \quad (\text{A. 106})$$

or (Annexe A)

$$\sigma_{3D} = \frac{2e^2}{3m^*} \int_0^\infty g_{3D} \tau \varepsilon \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (\text{A. 107})$$

Donc

$$\langle \tau_{3D} \rangle = \frac{2}{3} \int_0^\infty \tau \varepsilon^{3/2} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon / \varepsilon^{1/2} \int_0^\infty f_0 d\varepsilon \quad (\text{A. 108})$$

Similairement, on définit  $\langle \tau_{3D} \rangle_r$  par :

$$\langle \tau_{3D} \rangle_r = \frac{2}{3} \int_0^\infty \tau \varepsilon^{r+3/2} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \Big/ \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} f_0 d\varepsilon \quad (\text{A. 109})$$

et en accord avec cette définition  $\langle \tau_{3D} \rangle = \langle \tau_{3D} \rangle_0$

De même pour la couche, on a :

$$\langle \tau_{film} \rangle_r = \frac{m^* K_r}{n_{3D}} \quad (\text{A. 110})$$

On définit une fonction adimensionnelle qui est égale à 1 si la diffusion des porteurs aux interfaces est spéculaire ou si le libre parcours moyen des porteurs est bien plus faible que l'épaisseur de la couche qui est égale à :

$$G_r = \frac{\langle \tau_{film} \rangle_r}{\langle \tau_{3D} \rangle_r} \quad (\text{A. 111})$$

En utilisant (A. 101), (A. 104) et (A. 108), on a :

$$G_r = \frac{\left[ 2 \frac{(2m^*)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \varepsilon^{r+3/2} \tau(\varepsilon) \sin^3(\theta) \cos^2(\varphi) \left( -\frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon} \right) \times \left( 1 - \frac{(1-p) \cos(\theta) (1 - e^{-s/\cos(\theta)})}{s(1 - p e^{-s/\cos(\theta)})} \right) d\theta d\varphi d\varepsilon \right]}{\frac{4\pi (2m^*)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty f_0 \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \times \frac{2}{3} \int_0^\infty \tau(\varepsilon) \varepsilon^{r+3/2} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \Big/ \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} f_0 d\varepsilon}$$

qui se simplifie et s'écrit :

$$G_r = \frac{\left[ \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \varepsilon^{r+3/2} \tau(\varepsilon) \sin^3(\theta) \cos^2(\varphi) \left( -\frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon} \right) \times \frac{6}{\pi} \times \left( 1 - \frac{(1-p) \cos(\theta) (1 - e^{-s/\cos(\theta)})}{1 - p e^{-s/\cos(\theta)}} \right) d\theta d\varphi d\varepsilon \right]}{\int_0^\infty \tau(\varepsilon) \varepsilon^{r+3/2} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} \quad (\text{A. 112})$$

Compte-tenu de (A. 108) en posant  $r = 0$ , la conductivité électrique du film est :

$$\sigma_{film} = G_0 \sigma_{3D} \quad (\text{A. 113})$$

Le pouvoir thermoélectrique peut être calculé en fonction de  $G_0$  et  $G_1$ . En utilisant les équations (A. 97), (A. 108) et (A. 112) :

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left( \xi^* - \frac{\langle \tau_{3D} \rangle_1 G_1}{k_B T \langle \tau_{3D} \rangle_0 G_0} \right) \quad (\text{A. 114})$$

Nous pouvons tirer deux importantes conclusions de ces calculs :

1. La conductivité électrique diminue si  $p$  tend vers 0 et si le libre parcours moyen  $\langle l \rangle$  devient bien plus grand que l'épaisseur du film. En effet, en remarquant que  $s / \cos(\theta)$  ( $= d / v_z \tau = d / \langle l \rangle$ ), peut en première approximation être considéré comme le rapport entre l'épaisseur du film et le libre parcours moyen, il est bien évident que :

$$\lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ d/\langle l \rangle \rightarrow 0}} 1 - \frac{(1-p)(1-e^{-d/\langle l \rangle})}{(d/\langle l \rangle)(1-pe^{-d/\langle l \rangle})} = 0$$

2. L'effet de l'épaisseur du film sur le pouvoir thermoélectrique peut se faire sentir si le libre parcours moyen est plus grand que l'épaisseur du film. Cependant son influence est en général faible puisque le pouvoir thermoélectrique dépend du rapport des fonctions  $G_1$  et  $G_0$  qui, en faisant abstraction de la différence de puissance de l'énergie, ont la même dépendance en épaisseur.<sup>238</sup>

### ***Annexe D - Conductivité thermique de solutions solides polycristallines***

Nous allons calculer la conductivité thermique du réseau d'une solution solide, c'est-à-dire d'un alliage ou d'un matériau ayant une grande concentration de défauts ponctuels en prenant en compte la diffusion des phonons aux joints de grains. La diffusion des phonons de grandes énergies par les défauts ponctuels ou par effet d'alliage, diminue leur contribution à la conductivité thermique alors qu'elle n'affecte pas la propagation des phonons de grandes longueurs d'ondes. Nous voulons montrer, en faisant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, que la conductivité thermique d'une solution solide est susceptible d'être grandement réduite par la diffusion des phonons de grandes longueurs d'ondes aux joints de grains, et que cette réduction est d'autant plus forte que le matériau contient beaucoup de défauts ponctuels ou est un alliage.<sup>239</sup>

Nous allons considérer trois mécanismes de diffusion dont les temps de relaxation  $\tau$  des phonons de pulsation  $\omega$  des branches  $s$  des relations de dispersion qui sont :

$$\text{Si } 0 < \omega_s < \omega_1 : \text{diffusion phonons-phonons} \quad \tau_{s,u} = \frac{A_{s,u}}{\omega_s^2} \quad (\text{A. 115})$$

$$\text{Si } \omega_1 < \omega_s < \omega_2 : \text{diffusion phonons-défauts ponctuels} \quad \tau_{s,p} = \frac{A_{s,p}}{\omega_s^2} \quad (\text{A. 116})$$

$$\text{Si } \omega_2 < \omega_s < \omega_3 : \text{diffusion phonons-joints de grains} \quad \tau_{s,L} = \frac{L}{v_s} \quad (\text{A. 117})$$

Où  $A_{s,u}$ ,  $A_{s,p}$ , sont des constantes,  $L$  est la taille de grains et  $v_s$  la vitesse du son.

La conductivité thermique de réseau dans l'approximation de Debye est calculée à partir de (annexe B) :

$$\lambda_L = \frac{1}{3} \frac{k_B}{2\pi^2} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \sum_s \int_0^{\theta_D/T} \frac{1}{v_s} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \tau_{x,s} dx \quad (\text{A. 118})$$

Nous allons considérer que les deux branches  $s$ , transversale et longitudinale, sont équivalentes ( $v_s \rightarrow v$ ,  $\tau_{s,u} \rightarrow \tau_u$ ,  $\tau_{s,p} \rightarrow \tau_p$ ,  $A_{s,u} \rightarrow A_u$ ,  $A_{s,p} \rightarrow A_p$ ) de sorte que l'équation (A. 118) devienne :

$$\lambda_L = \frac{1}{3} \frac{3k_B}{2\pi^2 v} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \tau_x dx \quad (\text{A. 119})$$

Nous simplifions encore cette formule en prenant  $x^2 e^x / (e^x - 1)^2$  égale à 1. Cette simplification est justifiée si  $x < 1$  c'est-à-dire pour une température supérieure à la température de Debye (Figure A. 3).

Ainsi, l'équation (A. 119) devient :

$$\lambda_L = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 \tau_x dx \quad (\text{A. 120})$$

Posons

$$x = \hbar\omega/k_B T \quad (\text{A. 121})$$

L'équation (A. 120) devient :

$$\lambda_L = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \int_0^{\omega_D} \tau_\omega \omega^2 d\omega \quad (\text{A. 122})$$

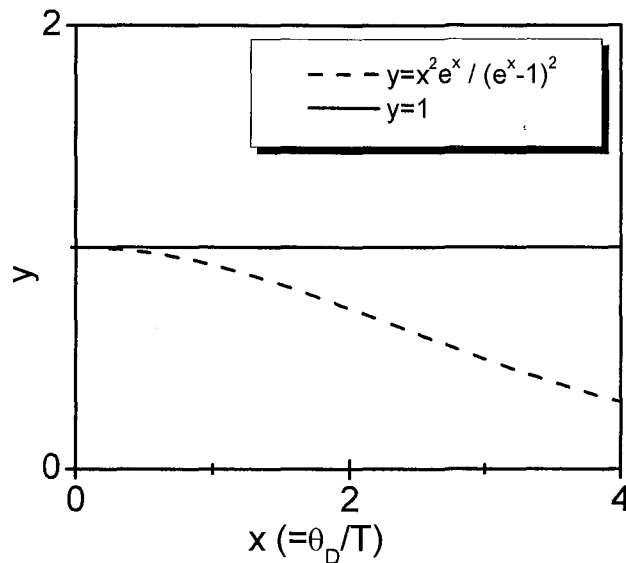


Figure A. 3 : Limite de validité de l'approximation par la fonction unité de la fonction entrant dans le calcul de l'intégrale de l'équation (A. 119) permettant de calculer la conductivité thermique.

Puisque  $\omega_D = vk_D$ , l'équation (A. 122) est aussi égale à :

$$\lambda_L = 3k_B \frac{k_D^3}{6\pi^2} \frac{1}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} v^2 \tau_\omega \omega^2 d\omega \quad (\text{A. 123})$$

Or le nombre de modes par unité de volume est :

$$n = \frac{1k_D^3}{2\pi^2} \quad (\text{A. 124})$$

et puisque la chaleur spécifique à hautes températures est donnée par la loi de Dulong et Petit :

$$C_v = 3nk_B \quad (\text{A. 125})$$

En posant  $C = C_v / \omega_D^3$  et  $\lambda(\omega) = Cv^2 \tau_\omega \omega^2$ , l'équation (A. 123) devient finalement :

$$\lambda_L = \int_0^{\omega_D} \lambda(\omega) d\omega \quad (\text{A. 126})$$

La dépendance en fréquence des mécanismes de diffusion des phonons par eux-mêmes, par les défauts ponctuels ou par les joints de grain est très différente. On peut donc en première approximation considérer un seul mécanisme de diffusion à une fréquence particulière (Figure A. 4).

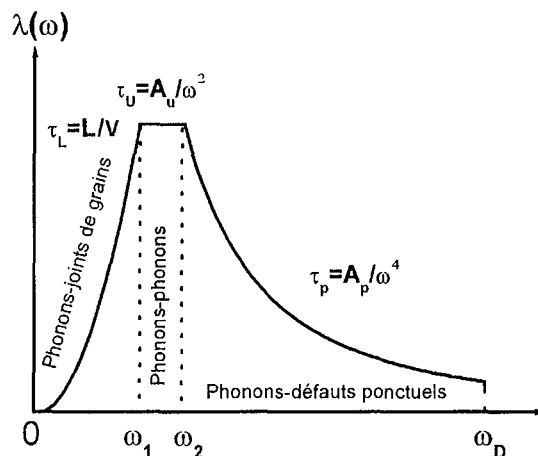


Figure A. 4 : Contribution à la conductivité thermique de la diffusion des phonons par eux-mêmes, par les défauts ponctuels et par les joints de grains.

Dans ces conditions et en tenant compte des temps de relaxation définis précédemment, l'équation (A. 126) devient :

$$\lambda_L = Cv^2 \int_0^{\omega_1} \frac{L}{c} \omega^2 d\omega + Cv^2 \int_{\omega_1}^{\omega_2} A_u d\omega + Cv^2 \int_{\omega_2}^{\omega_D} \frac{A_p}{\omega^2} d\omega \quad (\text{A. 127})$$

d'où

$$\lambda_L = Cv^2 \frac{L}{3c} \omega_1^3 + Cv^2 A_u (\omega_2 - \omega_1) + Cv^2 A_p \left( \frac{1}{\omega_2} - \frac{1}{\omega_D} \right) \quad (\text{A. 128})$$

Soit  $\lambda_0$  la conductivité thermique d'un monocristal de taille infinie, pouvant être un alliage mais dont la réduction de la conductivité thermique due à l'effet d'alliage ou à des défauts ponctuels est négligée :

$$\lambda_0 = Cv^2 A_u \int_0^{\omega_D} d\omega = Cv^2 A_u \omega_D \quad (\text{A. 129})$$

d'où :

$$A_u = \frac{\lambda_0}{Cv^2 \omega_D} \quad (\text{A. 130})$$

Soit  $\lambda_s$ , la conductivité thermique d'un solide monocristallin de taille infinie. Sa conductivité thermique est :

$$\lambda_s = Cv^2 \int_0^{\omega_2} A_u d\omega + Cv^2 \int_{\omega_2}^{\omega_D} \frac{A_p}{\omega^2} d\omega \quad (\text{A. 131})$$

d'où

$$\lambda_s = Cv^2 A_u \omega_2 + Cv^2 \left( \frac{1}{\omega_2} - \frac{1}{\omega_D} \right) \quad (\text{A. 132})$$

A la fréquence  $\omega_2$ , on a  $\tau_u = \tau_p$ , d'où :

$$\frac{A_u}{\omega_2^2} = \frac{A_p}{\omega_2^4} \quad (\text{A. 133})$$

et donc :

$$A_p = \frac{\lambda_0}{Cv^2 \omega_D} \omega_2^2 \quad (\text{A. 134})$$

En remplaçant  $A_u$  et  $A_p$  dans (A. 128) par leurs expressions (A. 133)-(A. 134), on a :

$$\lambda_L = \frac{CvL}{3} \omega_1^3 + \frac{\lambda_0 \omega_2}{\omega_D} \left( 2 - \frac{\omega_1}{\omega_D} - \frac{\omega_2}{\omega_D} \right) \quad (\text{A. 135})$$

En remplaçant  $A_u$  et  $A_p$  dans (A. 132) par leurs expressions (A. 133)-(A. 134), on a :

$$\lambda_s = \frac{\lambda_0 \omega_2}{\omega_D} \left( 2 - \frac{\omega_2}{\omega_D} \right) \quad (\text{A. 136})$$

A la fréquence  $\omega_1$  on a  $\tau_L = \tau_u$ , d'où :

$$\frac{L}{c} = \frac{A_u}{\omega_1^2} = \frac{\lambda_0}{Ccv^2 \omega_D \omega_1^2} \quad (\text{A. 137})$$

or (Annexe E) :

$$\lambda_0 = \frac{1}{3} C_v \langle l \rangle v \quad (\text{A. 138})$$

où  $\langle l \rangle$  est le libre parcours moyen des phonons.

Donc en remplaçant  $\lambda_0$  dans l'équation (A. 137) par son expression (A. 138) et puisque

$C = C_v / \omega_D^3$ , on a :

$$\frac{\omega_1}{\omega_D} = \sqrt{\frac{1 \langle l \rangle}{3 L}} \quad (\text{A. 139})$$

En réarrangeant (A. 135) et en identifiant  $\lambda_s$  par son expression (A. 136), on a :

$$\lambda_L = \frac{CvL}{3} \omega_1^3 + \lambda_s - \lambda_0 \frac{\omega_1}{\omega_D} \quad (\text{A. 140})$$

En remplaçant  $L$  par son expression (A. 137), l'équation (A. 140) devient :

$$\lambda_L = \lambda_0 - \frac{2}{3} \lambda_0 \frac{\omega_1}{\omega_D} \quad (\text{A. 141})$$

D'où finalement en remplaçant  $\omega_1/\omega_D$  par son expression donnée en (A. 139), on a :

$$\lambda_L = \lambda_s - \frac{2}{3} \lambda_0 \sqrt{\frac{\langle I \rangle}{3L}} \quad (\text{A. 142})$$

## ***Annexe E - Modèle analytique des microgénérateurs thermoélectriques planaires***

### **PUISSANCE ELECTRIQUE UTILE**

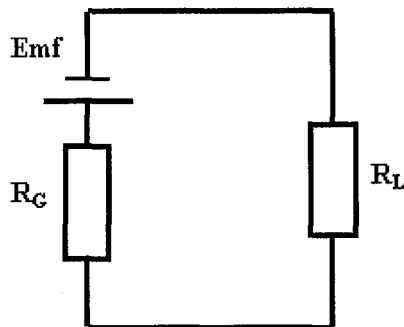


Figure A. 5 : Circuit électrique équivalent du microgénérateur thermoélectrique planaire connecté à une résistance de charge

### **NOMENCLATURE**

**Emf** Force électromotrice

**N** Nombre de couples thermoélectriques par mètre de microgénérateur

$\alpha_{np}$  Pouvoir thermoélectrique d'un couple pn

$\Delta T$  Différence de température sur les éléments thermoélectriques

**R<sub>G</sub>** Résistance interne du microgénérateur thermoélectrique par mètre de microgénérateur

**R<sub>L</sub>** Résistance de la charge par mètre de microgénérateur

**I** Courant électrique passant dans la charge

**W<sub>L</sub>** Puissance électrique utile par mètre de microgénérateur

La puissance électrique utile est :

$$W_L = R_L I^2 \quad (\text{A. 143})$$

Le courant électrique dans la charge est :



$$I = \frac{N\alpha_{np}\Delta T}{R_L + R_G} \quad (\text{A. 144})$$

Ainsi, on a pour  $W_L$  :

$$W_L = \frac{N^2\alpha_{np}^2\Delta T^2 R_L}{(R_G + R_L)^2} \quad (\text{A. 145})$$

La puissance électrique utile par unité de longueur est maximale lorsque  $\frac{\partial W_L}{\partial R_L} = 0$ , soit

quand :

$$R_L = R_G \quad (\text{A. 146})$$

d'où

$$W_L = \frac{N^2\alpha_{np}^2\Delta T^2}{4R_L} \quad (\text{A. 147})$$

## GRADIENT DE TEMPERATURE SUR LES THERMOELEMENTS

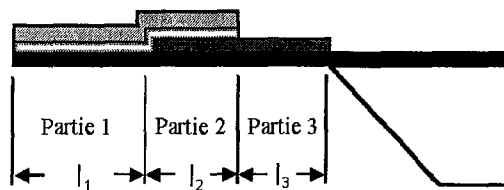







Figure A. 6 : Demi-vue de coupe du microgénérateur thermoélectrique planaire

### NOMENCLATURE

-  Puits thermique
-  Élément chauffant
-  Isolant électrique
-  Substrat autoporteur
-  Élément thermoélectrique
- $q_0$  Energie produite par l'élément chauffant par unité de surface
- $l_i, d_i$  Longueur et épaisseur totale de la partie  $i$
- $d_F$  Epaisseur de l'élément chauffant
- $\lambda_F$  Conductivité thermique de l'élément chauffant
- $d_T, \lambda_T$  Epaisseur et conductivité thermique des éléments thermoélectriques
- $l_T$  Longueur des éléments thermoélectriques

$d_s, \lambda_s$	Epaisseur et conductivité thermique du substrat autoporteur
$\sigma$	Conductivité électrique du matériau thermoélectrique
$q_i, q_i'$	Densité de flux de chaleur en tête et en queue de la partie i
$\lambda_i$	Conductivité thermique moyenne de la partie i
$h_i$	Coefficient de transfert de chaleur par convection rapporté à l'unité de longueur dans la partie i
$\varepsilon_i$	Emissivité moyenne de la face supérieure de la partie i
$x_i$	Coordonnée d'un point dans la partie i, défini par rapport à la tête de la partie
$T_i$	Température de la partie i en $x_i$
$T_0$	Température du puits thermique
$\sigma_B$	Constante de Stephan-Boltzmann

### Radiation et convection négligées

La différence de température  $T_3|_{x_3=0} - T_0$  sur les éléments thermoélectriques est calculée en résolvant l'équation de Fourier en régime stationnaire dans les parties 1, 2 et 3 de la Figure A. 6. En supposant que cette différence de température engendre un courant suffisamment faible pour ne pas modifier la distribution de température, ce qui est vrai si ZT est petit, en notant  $T' = T_1 - T_0$ ,  $T'' = T_2 - T_0$  et  $T''' = T_3 - T_0$ , l'équation du transfert de la chaleur en régime stationnaire dans la partie 1, 2 et 3 est :

$$-\lambda_1 d_1 \frac{\partial^2 T'}{\partial x_1^2} = q_0 ; -\lambda_2 d_2 \frac{\partial^2 T''}{\partial x_2^2} = q_0 ; \frac{\partial^2 T'''}{\partial x_3^2} = 0 \quad (\text{A. 148})$$

En notant que  $\left. \frac{\partial T'}{\partial x_1} \right|_{x_1=0} = 0$ ,  $T'|_{x_1=l_1} = T''|_{x_2=0}$ ,  $T''|_{x_2=l_2} = T'''|_{x_3=0}$ ,

$d_1 \lambda_1 \left. \frac{\partial T'}{\partial x_1} \right|_{x_1=l_1} = d_2 \lambda_2 \left. \frac{\partial T''}{\partial x_2} \right|_{x_2=0}$ ,  $d_2 \lambda_2 \left. \frac{\partial T''}{\partial x_2} \right|_{x_2=l_2} = d_3 \lambda_3 \left. \frac{\partial T'''}{\partial x_3} \right|_{x_3=0}$  et en posant

$T_0 = 0$  les solutions des équations (A. 148) sont :

Partie 1 :

$$T' = -\frac{q_0}{2\lambda_1 d_1} x_1^2 + q_0 \left( \frac{l_1^2}{2\lambda_1 d_1} + \frac{l_2^2}{2\lambda_2 d_2} + \frac{l_3(l_1 + l_2)}{\lambda_3 d_3} + \frac{l_1 l_2}{\lambda_2 d_2} \right) \quad (\text{A. 149})$$

Partie 2 :

$$T'' = -\frac{q_0}{2\lambda_2 d_2} x_2^2 - \frac{q_0 l_1 x_2}{\lambda_2 d_2} + q_0 \left( \frac{l_3(l_1 + l_2)}{\lambda_3 d_3} + \frac{l_2^2}{2\lambda_2 d_2} + \frac{l_1 l_2}{\lambda_2 d_2} \right) \quad (\text{A. 150})$$

Partie 3 :

$$T''' = -\frac{q_0(l_1 + l_2)}{\lambda_3 d_3} (x_3 - l_3) \quad (\text{A. 151})$$

Et finalement, la différence de température sur les thermoéléments est :

$$\Delta T = T''|_{x_2=0} = q_0 \left( \frac{l_2^2}{2\lambda_2 d_2} + \frac{l_3(l_1 + l_2)}{\lambda_3 d_3} + \frac{l_1 l_2}{\lambda_2 d_2} \right) \quad (\text{A. 152})$$

### Optimisation de la géométrie

Posons :

$$\begin{cases} l = l_1 + l_2 + l_3 \\ \alpha = \frac{l_1 + l_2}{l} \\ \beta = \frac{l_2}{l_1 + l_2} \end{cases} \quad (\text{A. 153})$$

où  $l$  est la demi-largeur de la membrane,  $\alpha$  est la fraction de membrane recouverte par l'élément chauffant et  $\beta$  est la fraction de l'élément chauffant qui recouvre l'élément thermoélectrique.

On montre facilement à partir des équations (A. 153) que  $l_1 = \alpha(1 - \beta)l$ ,  $l_2 = \alpha\beta l$  et  $l_3 = (1 - \alpha)l$ .

Et finalement on a :

$$\Delta T = q_0 l^2 \left( \frac{\alpha(1 - \alpha)}{\lambda_3 d_3} + \frac{\alpha^2 \beta^2}{2\lambda_2 d_2} + \frac{\alpha^2 \beta(1 - \beta)}{\lambda_2 d_2} \right) \quad (\text{A. 154})$$

La résistance interne pour une longueur d'un mètre du générateur est :

$$R_L = \frac{1}{\sigma} \frac{l_2 + l_3}{d_T \cdot 1} \quad (\text{A. 155})$$

La puissance utile pour une longueur d'un mètre du microgénérateur est :

$$W_L = \frac{1}{4} \sigma_{np} N^2 \alpha_{np}^2 d_T q_0^2 l^3 \frac{1}{1 - \alpha + \alpha\beta} \left( \frac{\alpha(1 - \alpha)}{\lambda_3 d_3} + \frac{\alpha^2 \beta^2}{2\lambda_2 d_2} + \frac{\alpha^2 \beta(1 - \beta)}{\lambda_2 d_2} \right)^2 \quad (\text{A. 156})$$

Cas particulier :  $\beta=0$

La fraction de membrane optimale donnant lieu à une puissance utile maximale est telle que :

$$\left. \frac{\partial W_L}{\partial \alpha} \right|_{\beta=0} = 0, \text{ ce qui implique}$$

$$\alpha = \frac{2}{3} \quad (\text{A. 157})$$

et

$$W_L = \frac{1}{27} \frac{\sigma_{np} N^2 \alpha_{np}^2 d_T q_0^2 l^3}{\lambda_3^2 d_3^2} \quad (\text{A. 158})$$

Notons que la puissance électrique utile est proportionnelle au facteur de mérite divisé par la conductivité thermique.

Calculons maintenant l'épaisseur optimale de la couche thermoélectrique. Notons que  $d_3 = d_T + d_S$ . L'épaisseur optimale est donnée par :

$$\left. \frac{\partial W_L}{\partial d_T} \right|_{\beta=0} = 0, \text{ ce qui implique}$$

$$d_T = \frac{\lambda_S d_S}{\lambda_T} \quad (\text{A. 159})$$

### **Radiation et convection prises en compte**

La différence de température  $T_3|_{x_3=0} - T_0$  sur les éléments thermoélectriques est calculée en résolvant l'équation de Fourier en régime stationnaire dans les parties 1, 2 et 3. En supposant que cette différence de température engendre un courant suffisamment faible pour ne pas modifier la distribution de température, ce qui est vrai si  $ZT$  est petit, l'équation du transfert de la chaleur en régime stationnaire dans la partie 1 est :

$$-\lambda_1 d_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x_1^2} + 2h_1(T_1 - T_0) + 2\sigma_B \varepsilon_1 (T_1^4 - T_0^4) = q_0 \quad (\text{A. 160})$$

Si  $T_1 - T_0 \ll T_0$  et en posant :

$$A_i = 2h_i + 8\sigma_B \varepsilon_i T_0^3 \text{ et } T' = T_1 - T_0 \quad (\text{A. 161})$$

l'équation (A. 160) devient :

$$-\lambda_1 d_1 \frac{\partial^2 T'}{\partial x_1^2} + A_1 T' = q_0 \quad (\text{A. 162})$$

La solution générale de l'équation (A. 162) est :

$$T' = C_1 e^{-\rho_1 x_1} + D_1 e^{\rho_1 x_1} + E \quad (\text{A. 163})$$

où

$$\rho_i = \sqrt{\frac{A_i}{\lambda_i d_i}} \quad (\text{A. 164})$$

Les conditions aux limites sont :

$$-\lambda_1 \frac{\partial T'}{\partial x_1} \Big|_{x_1=0} = 0 \text{ et } -\lambda_1 \frac{\partial T'}{\partial x_1} \Big|_{x_1=l_1} = q'_1 \quad (\text{A. 165})$$

La solution de l'équation (A. 162) pour les conditions aux limites (A. 165) est :

$$T' = \frac{q_0}{A_1} - \frac{q'_1 \operatorname{ch}(\rho_1 x_1)}{\lambda_1 \rho_1 \operatorname{sh}(\rho_1 l_1)} \quad (\text{A. 166})$$

L'équation du transfert de la chaleur en régime stationnaire dans la partie 2 est :

$$-\lambda_2 d_2 \frac{\partial^2 T''}{\partial x_2^2} + A_2 T'' = q_0 \text{ où } T'' = T_2 - T_0 \quad (\text{A. 167})$$

Les conditions aux limites sont :

$$\begin{cases} q_2 = \frac{d_1}{d_2} q'_1 \\ q_3 = \frac{d_2}{d_3} q'_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -\lambda_2 \frac{\partial T''}{\partial x_2} \Big|_{x_2=0} = \frac{d_1}{d_2} q'_1 \\ -\lambda_2 \frac{\partial T''}{\partial x_2} \Big|_{x_2=l_2} = q'_2 \end{cases} \quad (\text{A. 168})$$

La solution de l'équation (A. 167) pour les conditions aux limites (A. 168) est :

$$T'' = \frac{d_1}{\lambda_2 \rho_2} \left[ -\frac{q'_1}{d_2} e^{\rho_2 x_2} + \frac{2}{1 - e^{-2\rho_2 l_2}} \left( \frac{q'_1}{d_2} - \frac{q'_2}{d_1} e^{-\rho_2 l_2} \right) \operatorname{ch}(\rho_2 x_2) \right] + \frac{q_0}{A_2} \quad (\text{A. 169})$$

L'équation du transfert de la chaleur en régime stationnaire dans la partie 3 de la Figure A. 6 est :

$$-\lambda_3 d_3 \frac{\partial^2 T'''}{\partial x_3^2} + A_3 T''' = 0 \text{ où } T''' = T_3 - T_0 \quad (\text{A. 170})$$

Si  $T_0=0$ , les conditions aux limites sont :

$$\begin{cases} T'''|_{x_3=l_3} = 0 \\ -\lambda_3 \frac{\partial T'''}{\partial x_3} \Big|_{x_3=0} = q_3 \end{cases} \quad (\text{A. 171})$$

La solution de l'équation (A. 170) pour les conditions aux limites (A. 171) est :

$$T''' = \frac{1}{\lambda_3 \rho_3} q_3 \frac{\text{sh}(\rho_3(l_3 - x_3))}{\text{ch}(\rho_3 l_3)}$$

or

$$q_3 = \frac{d_2}{d_3} q'_2$$

donc

$$T''' = \frac{1}{\lambda_3 \rho_3} \frac{d_2}{d_3} q'_2 \frac{\text{sh}(\rho_3(l_3 - x_3))}{\text{ch}(\rho_3 l_3)} \quad (\text{A. 172})$$

$q'_2$  peut être calculé en remarquant que le champ de température doit être continu à la jonction des parties 1, 2 et 3 de la Figure A. 6 :

$$\begin{cases} T''|_{x_2=l_2} = T'''|_{x_3=0} \\ T'|_{x_1=l_1} = T''|_{x_2=0} \end{cases} \quad (\text{A. 173})$$

Tous calculs fait, on obtient le système linéaire (A. 174) de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{pmatrix} \frac{d_1 e^{\rho_2 l_2}}{\lambda_2 \rho_2 d_2} \left( 1 - \frac{\text{ch}(\rho_2 l_2)}{\text{sh}(\rho_2 l_2)} \right) & \frac{d_2}{\lambda_3 \rho_3 d_3} \frac{\text{sh}(\rho_3 l_3)}{\text{ch}(\rho_3 l_3)} + \frac{1}{\lambda_2 \rho_2} \frac{\text{ch}(\rho_2 l_2)}{\text{sh}(\rho_2 l_2)} \\ -\frac{\text{ch}(\rho_1 l_1)}{\lambda_1 \rho_1 \text{sh}(\rho_1 l_1)} - \frac{d_1}{\lambda_2 \rho_2 d_2} \frac{\text{ch}(\rho_2 l_2)}{\text{sh}(\rho_2 l_2)} & \frac{1}{\lambda_2 \rho_2} \frac{1}{\text{sh}(\rho_2 l_2)} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} q'_1 \\ q'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{q_0}{A_3} \\ \frac{q_0}{A_2} - \frac{q_0}{A_1} \end{pmatrix} \quad (\text{A. 174})$$

qui peut s'écrire encore sous la forme :

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q'_1 \\ q'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \quad (\text{A. 175})$$

d'où

$$q'_1 = \det \begin{pmatrix} b_1 & a_{12} \\ b_2 & a_{22} \end{pmatrix} / \det \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{A. 176})$$

et

$$q'_2 = \det \begin{pmatrix} a_{11} & b_1 \\ a_{21} & b_2 \end{pmatrix} / \det \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{A. 177})$$

Finalement, la différence de température sur les thermoéléments est :

$$\Delta T = T'|_{x_1=l_1} = \frac{q_0}{A_1} - \frac{q'_1 \text{ch}(\rho_1 l_1)}{\lambda_1 \rho_1 \text{sh}(\rho_1 l_1)} \quad (\text{A. 178})$$

Cas particulier :  $l_2 \rightarrow 0$

$$\lim_{l_2 \rightarrow 0} \frac{\text{ch}(\rho_2 l_2)}{\text{sh}(\rho_2 l_2)} = \frac{1}{\rho_2 l_2}$$

Le système d'équations linéaires devient :

$$\begin{cases} \frac{d_1}{d_2} q'_1 - q'_2 = 0 \\ \frac{d_1}{d_2} q'_1 - q'_2 = 0 \end{cases}$$

Il est bien évident que si  $l_2 \rightarrow 0$  alors on doit avoir  $d_1 = d_2$ ,  $q'_1 = q'_2$  et  $q'_3 = \frac{d_1}{d_3} q'_1$

Dans ce cas et puisque  $T'|_{x_1=l_1} = T''|_{x_3=0}$ , on a :

$$q'_1 = \frac{q_0 \lambda_1 \lambda_3 \rho_1 \rho_3}{A_1 \left[ \lambda_3 \rho_3 \coth(\rho_1 l_1) + \lambda_1 \rho_1 \frac{d_1}{d_3} \text{th}(\rho_3 l_3) \right]} \quad (\text{A. 179})$$

et

$$T''|_{x_3=0} = \frac{q_0 \lambda_1 \rho_1 \text{th}(\rho_3 l_3)}{A_1 \left[ \lambda_3 \rho_3 \coth(\rho_1 l_1) + \lambda_1 \rho_1 \frac{d_1}{d_3} \text{th}(\rho_3 l_3) \right]} \quad (\text{A. 180})$$

Les équations (A. 179) et (A. 180) diffèrent des équations publiées par Koslov<sup>146</sup> par le rapport  $d_1/d_3$  aux dénominateurs.

Cas particulier :  $l_1 \rightarrow 0$

En remarquant que  $d_1 = d_2$  et  $q'_1 = 0$  et en partant des équations (A. 175), on obtient :

$$q'_2 = \frac{q_0 \lambda_2 \lambda_3 \rho_2 \rho_3}{A_2 \left[ \lambda_3 \rho_3 \coth(\rho_2 l_2) + \lambda_2 \rho_2 \frac{d_2}{d_3} \text{th}(\rho_3 l_3) \right]} \quad (\text{A. 181})$$

En utilisant l'équation (A. 169), on obtient :

$$T''|_{x_2=0} = \frac{q_0}{A_2} \left[ 1 - \frac{\lambda_3 \rho_3}{\left[ \lambda_3 \rho_3 \coth(\rho_2 l_2) + \lambda_2 \rho_2 \frac{d_2}{d_3} \text{th}(\rho_3 l_3) \right] \text{sh}(\rho_2 l_2)} \right] \quad (\text{A. 182})$$

Cas particulier :  $\varepsilon_i, h_i \rightarrow 0$

En supposant que  $A_i = A$ , quel que soit  $i$  et en posant  $\rho_i = \sqrt{\frac{A_i}{\lambda_i d_i}} = k_i \sqrt{A} =$

Le système d'équations linéaires (A. 175) devient en première approximation :

$$\begin{pmatrix} \frac{d_1 e^{\rho_2 l_2}}{\lambda_2 \rho_2 d_2} \left( 1 - \frac{1}{k_2 l_2 \sqrt{A}} \right) & \frac{d_2}{\lambda_3 \rho_3 d_3} k_3 l_3 \sqrt{A} + \frac{1}{\lambda_2 \rho_2} \frac{1}{k_2 l_2 \sqrt{A}} \\ -\frac{1}{\lambda_1 \rho_1} \frac{1}{k_1 l_1 \sqrt{A}} - \frac{1}{\lambda_2 \rho_2 d_2} \frac{1}{k_2 l_2 \sqrt{A}} & \frac{1}{\lambda_2 \rho_2} \frac{1}{k_2 l_2 \sqrt{A}} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} q'_1 \\ q'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{q_0}{A} \\ \frac{q_0}{A} - \frac{q_0}{A} \end{pmatrix} \quad (\text{A. 183})$$

En poussant un peu plus loin l'approximation on obtient :

$$\begin{pmatrix} -\frac{d_1}{\lambda_2 d_2} \frac{1}{k_2 l_2} & \frac{1}{\lambda_2} \frac{1}{k_2 l_2} \\ -\frac{1}{\lambda_1} \frac{1}{k_1 l_1} - \frac{1}{\lambda_2 d_2} \frac{1}{k_2 l_2} & \frac{1}{\lambda_2} \frac{1}{k_2 l_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q'_1 \\ q'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A. 184})$$

et encore :

$$\begin{pmatrix} -\frac{d_1}{d_2 l_2} & \frac{1}{l_2} \\ \frac{d_1}{l_1} + \frac{d_1}{d_2} & -\frac{d_2}{l_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q'_1 \\ q'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A. 185})$$



d'où

$$d_1 q'_1 = I_1 q_0, \text{ qui est la loi de conservation de l'énergie dans la partie 1.}$$

et

$$d_2 q'_2 = I_2 q_0 + I_1 q_0 \text{ qui est la loi de conservation de l'énergie dans la partie 2.}$$

### Annexe F - Résolution de l'équation de la chaleur avec effets thermoélectriques par la méthode des volumes finis

Nous allons décrire une méthode numérique permettant de trouver la distribution de température sur le microgénérateur planaire afin de calculer l'énergie électrique produite par celui-ci. Pour cela nous avons utilisé la méthode des volumes finis<sup>83</sup> pour résoudre l'équation de la chaleur en régime stationnaire en prenant en compte les effets thermoélectriques.

Nous allons traiter le problème en deux dimensions. Une portion d'un maillage bidimensionnel est représentée sur la Figure A. 7. Pour le point P, ses voisins dans la direction X sont notés E et W alors que ses voisins dans la direction Y sont notés N et S.

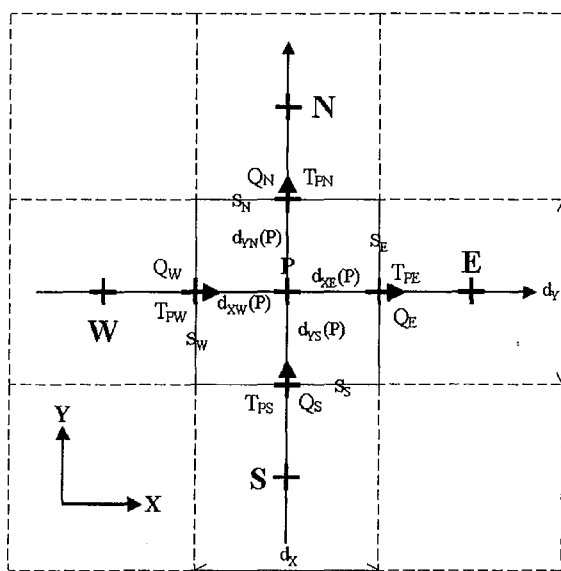


Figure A. 7 : Volume élémentaire centré en P où est calculée une équation linéaire reliant la température au point P aux températures des volumes élémentaires voisins.

#### NOMENCLATURE



Volume élémentaire centré en P

$d_x, d_y$  Longueur et largeur de l'élément de volume centré en P

$S_w, S_e$  Surfaces à l'ouest et à l'est de l'élément de volume centré en P

$S_n, S_s$  Surfaces au nord et au sud de l'élément de volume centré en P

$T_P, T_W, T_E$	Températures des éléments de volume centrés en P, W, E, S et N
$T_S, T_N$	Températures des éléments de volume centrés en S et N
$T_{BW}, T_{BE}$	Températures des surfaces est et ouest des éléments de volume centrés en P
$T_{BS}, T_{BN}$	Températures des surfaces sud et nord des éléments de volume centrés en P
$d_{XW}, d_{XE}$	Distance entre le point P et la surface ouest et est du volume centré en P
$d_{YS}, d_{YN}$	Distance entre le point P et la surface sud et nord du volume centré en P
$e$	Epaisseur de l'élément de volume élémentaire centré en P
$e_{TE}$	Epaisseur des éléments thermoélectriques
$\alpha_n, \alpha_p$	Pouvoirs thermoélectriques des matériaux thermoélectriques n et p
$\Delta\alpha$	$\alpha = \alpha_n - \alpha_p$
$\tau_n, \tau_p$	Coefficients Thomson des matériaux thermoélectriques n et p
$\tau$	$\langle \tau \rangle = \langle \tau_n, \tau_p \rangle$
$\varepsilon$	Emissivité moyenne de l'élément de volume élémentaire centré en P
$h$	Coefficient de transfert de chaleur par convection
$\lambda$	Conductivité thermique moyenne de l'élément de volume centré en P
$\rho$	Résistivité électrique moyenne des matériaux thermoélectriques n et p
$Q_W$	Flux de chaleur entrant dans l'élément de volume centré en P par l'ouest
$Q_E$	Flux de chaleur sortant de l'élément de volume centré en P par l'est
$Q_S$	Flux de chaleur entrant dans l'élément de volume centré en P par le sud
$Q_N$	Flux de chaleur sortant de l'élément de volume centré en P par le nord
$Q_R$	Flux de chaleur sortant par radiation de l'élément de volume centré en P
$Q_C$	Flux de chaleur sortant par convection de l'élément de volume centré en P
$Q_J$	Puissance thermique par effet Joule dans l'élément de volume centré en P
$J_x$	Densité de courant électrique de l'élément P suivant l'axe est-ouest
$J_y$	Densité de courant électrique de l'élément P suivant l'axe sud-nord
$\sigma_B$	Constante de Stephan-Boltzmann

Nous allons faire un bilan d'énergie sur l'élément de volume centré en P que nous supposons être à la température  $T_p$  afin d'obtenir une équation linéaire de la forme :

$$T_p = a_W T_W + a_E T_E + a_S T_S + a_N T_N + \gamma \quad (\text{A. 186})$$

Nous allons aussi faire un bilan d'énergie sur les éléments de volume nul centrés en  $T_{PW}$ ,  $T_{PE}$ ,  $T_{PS}$  et  $T_{PN}$  qui sont situés entre les éléments de volume centrés en  $T_W$  et  $T_P$ ,  $T_P$  et  $T_E$ ,  $T_S$  et  $T_P$ , et  $T_P$  et  $T_N$  respectivement. Les équations bilans seront de la forme :

$$T_{PX} = g_{PX}T_P + g_{XP}T_X \quad X = \{W, E, S, N\} \quad (\text{A. 187})$$

Le générateur thermoélectrique est maillé de telle façon qu'il n'existe pas de volume centré en P ayant une jonction entre des matériaux thermoélectriques de type n et p à l'intérieur d'un élément de volume non nul.

L'énergie éventuellement pompée ou rejetée par effet Peltier sur les faces du volume P n'interviendra pas directement dans le calcul des  $T_P$  mais sera pris en compte lors du calcul des  $T_{PW}$ ,  $T_{PE}$ ,  $T_{PS}$  et  $T_{PN}$ .

Le bilan d'énergie au niveau de l'élément de volume centré en P est de la forme :

$$+ (\text{chaleur qui entre dans le volume centré en P}) - (\text{chaleur qui sort du volume centré en P}) + (\text{chaleur produite dans l'élément P}) - (\text{chaleur pompée de l'élément centré en P}) = 0 \quad (\text{A. 188})$$

L'équation bilan s'écrit aussi sous la forme :

$$Q_W - Q_E + Q_S - Q_N - Q_R - Q_C + Q_J = 0 \quad (\text{A. 189})$$

La chaleur entre et sort du volume P par conduction et radiation. La chaleur est créée par effet Joule, elle peut être absorbée ou rejetée du volume P par effet Thomson.

avec

$$Q_X = q_{XP}T_P + q_{XX}T_X \quad X = \{W, E, S, N\} \quad (\text{A. 190})$$

Les  $q_{XP}$  sont tels que :

$$q_{WP} = \left( -\tau J_X e_{TE} d_Y + \frac{\lambda e d_Y}{d_{XW}} \right) g_{PW} - \frac{\lambda e d_Y}{d_{XW}}$$

$$\text{et } q_{WW} = \left( -\tau J_X e_{TE} d_Y + \frac{\lambda e d_Y}{d_{XW}} \right) g_{WP} \quad (\text{A. 191})$$

$$q_{EP} = \left( -\tau J_X e_{TE} d_Y - \frac{\lambda e d_Y}{d_{XE}} \right) g_{PE} + \frac{\lambda e d_Y}{d_{XE}}$$

$$\text{et } q_{EE} = \left( -\tau J_X e_{TE} d_Y - \frac{\lambda e d_Y}{d_{XE}} \right) g_{EP} \quad (\text{A. 192})$$

$$q_{SP} = \left( -\tau J_Y e_{TE} d_X + \frac{\lambda e d_X}{d_{YS}} \right) g_{PS} - \frac{\lambda e d_X}{d_{YS}}$$

$$\text{et } q_{SS} = \left( -\tau J_Y e_{TE} d_X + \frac{\lambda e d_X}{d_{YS}} \right) g_{SP} \quad (\text{A. 193})$$

$$q_{NP} = \left( -\tau J_Y e_{TE} d_X - \frac{\lambda e d_X}{d_{YN}} \right) g_{PN} + \frac{\lambda e d_X}{d_{YN}}$$

$$\text{et } q_{NN} = \left( -\tau J_Y e_{TE} d_X - \frac{\lambda e d_X}{d_{YN}} \right) g_{NP} \quad (\text{A. 194})$$

Les  $Q_R, Q_C$  et  $Q_J$  sont égales à :

$$Q_R = 2\varepsilon\sigma_B(T_P^4 - T_0^4)d_X d_Y \quad (\text{A. 195})$$

$$Q_C = 2\beta(T_P - T_0)d_X d_Y \quad (\text{A. 196})$$

$$Q_J = \rho(J_X^2 + J_Y^2)e_{TE}d_X d_Y \quad (\text{A. 197})$$

Si  $T_p$  est voisin de  $T_0$  alors l'équation (A. 195) se linéarise et on a :

$$Q_R = q_R(T_P - T_0)d_X d_Y \quad (\text{A. 198})$$

où

$$q_R = 8\varepsilon\sigma_B T_0^3 \quad (\text{A. 199})$$

Posons :

$$q_P = -q_{WP} + q_{EP} - q_{SP} + q_{NP} + q_R + 2\beta \quad (\text{A. 200})$$

Par identification avec (1) on a :

$$a_x = q_{xx}/q_P \quad x = \{W, E, S, N\} \quad (\text{A. 201})$$

et

$$\gamma = (q_R T_0 + 2\beta T_0 + Q_J)/q_P \quad (\text{A. 202})$$

Le bilan d'énergie sur les éléments de volume centrés en  $T_{PW}, T_{PE}, T_{PS}$  et  $T_{PN}$  est de la forme :

$$+ (\text{Chaleur qui entre dans l'élément}) - (\text{chaleur qui sort de l'élément}) - (\text{chaleur créée ou absorbée à la jonction par effet Peltier}) = 0 \quad (\text{A. 203})$$

Traitons le cas du volume centré en  $T_{PE}$  (Figure A. 8).

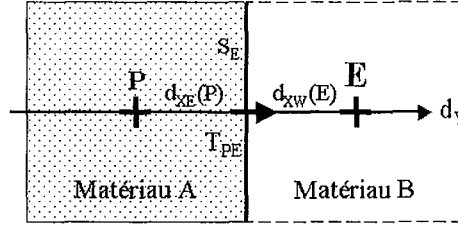


Figure A. 8 : Volume élémentaire centré en P où est calculé une équation linéaire reliant la température au point P aux températures des volumes élémentaires voisins lorsqu'il est voisin de volumes dont la nature est différente.

On a :

$$\frac{\lambda(P)d_Y e}{d_{XE}(P)} (T_P - T_{PE}) + \frac{\lambda(E)d_Y e}{d_{XW}(E)} (T_{PE} - T_E) + J_X d_Y e_{TE} \kappa \Delta \alpha = 0 \quad (\text{A. 204})$$

où  $\kappa = 1/2$  si les thermoéléments n et p sont les uns à côté des autres et  $\kappa = 1$  si ils sont les uns sur les autres.

en identifiant  $g_{PE}$  et  $g_{EP}$  en mettant (A. 204) sous la forme (A. 187) pour  $X=E$ , on obtient :

$$g_{PE} = \frac{\lambda(P)e d_{XW}(E)}{\lambda(P)e d_{XW}(E) + \lambda(E)e d_{XE}(P) + J_X d_Y e_{TE} \kappa \Delta \alpha} \quad (\text{A. 205})$$

et

$$g_{EP} = \frac{\lambda(E)e d_{XE}(P)}{\lambda(P)e d_{XW}(E) + \lambda(E)e d_{XE}(P) + J_X e_{TE} d_Y \kappa \Delta \alpha} \quad (\text{A. 206})$$

De même, on montre que :

$$g_{PW} = \frac{\lambda(P)e d_{XE}(W)}{\lambda(P)e d_{XE}(W) + \lambda(W)e d_{XW}(P) + J_X e_{TE} d_Y \kappa \Delta \alpha} \quad (\text{A. 207})$$

$$g_{WP} = \frac{\lambda(W)e d_{XW}(P)}{\lambda(P)e d_{XE}(P) + \lambda(W)e d_{XW}(P) + J_X e_{TE} d_Y \kappa \Delta \alpha} \quad (\text{A. 208})$$

$$g_{PS} = \frac{\lambda(P)e d_{YN}(S)}{\lambda(P)e d_{YN}(S) + \lambda(S)e d_{YS}(P) + J_Y e_{TE} d_X \Delta \alpha} \quad (\text{A. 209})$$

$$g_{SP} = \frac{\lambda(S)ed_{YS}(P)}{\lambda(P)ed_{YN}(S) + \lambda(S)ed_{YS}(P) + J_Y e_{TE} d_X \kappa \Delta \alpha} \quad (A. 210)$$

$$g_{PN} = \frac{\lambda(P)ed_{YS}(N)}{\lambda(N)ed_{YN}(P) + \lambda(P)ed_{YS}(N) + J_Y e_{TE} d_X \kappa \Delta \alpha} \quad (A. 211)$$

$$g_{NP} = \frac{\lambda(N)ed_{YN}(P)}{\lambda(P)ed_{YN}(P) + \lambda(N)ed_{YS}(N) + J_Y e_{TE} d_X \kappa \Delta \alpha} \quad (A. 212)$$

L'ensemble des équations (A. 186) forme un système linéaire de la forme  $MT = C$  où  $M$  est une matrice dont les éléments non nuls se trouvent près de la diagonale et où  $T$  et  $C$  sont des vecteurs de dimension égale au nombre de volumes de type  $P$ . Ce système d'équations linéaires peut être facilement résolu par la méthode itérative de Gauss-Seidel.<sup>240</sup> Ainsi connaissant le vecteur densité de courant dans les éléments thermoélectriques, on peut calculer la distribution de température dans le générateur thermoélectrique et donc connaître la différence de température sur les éléments thermoélectriques.

Il est bien évident que ce n'est pas la distribution de température, mais la puissance électrique utile sur la charge connectée au générateur qui nous intéresse et par-là le courant électrique dans les éléments thermoélectriques. Pour calculer la puissance électrique utile, pour une charge donnée, il nous faut donc calculer la distribution de température avec un courant électrique nul puis le courant électrique pour cette distribution de température puis recalculer le courant électrique et recommencer jusqu'à ce que la valeur du courant électrique ne change plus. L'algorithme permettant de calculer la puissance électrique d'un microgénérateur est décrit dans la Figure A. 9.

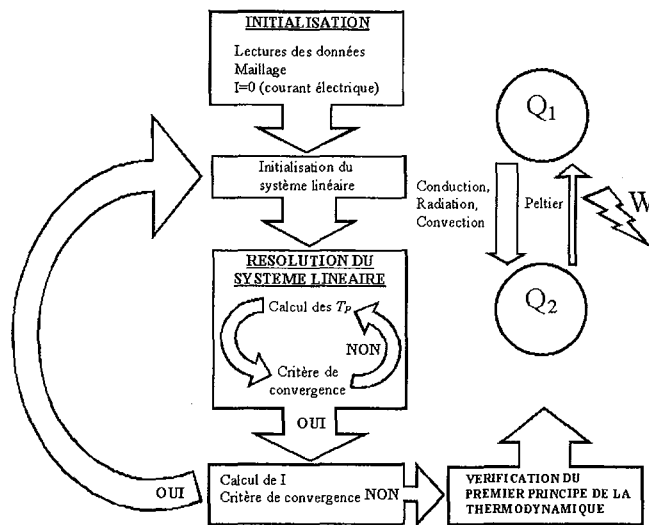


Figure A. 9 : Algorithme simplifié permettant de calculer la puissance électrique  $W$  des microgénérateurs planaires.  $Q_1$  est la source chaude,  $Q_2$  la source froide.

**Annexe G - Utilisation du vernis photosensible AZ5214**

Step #	Step name	Step description		
0	Checking	Check that the hotplate are set at 150°C and 105°C		
1	Bare Wafer Cleaning	Acetone bath, ultrasonic beaker, 5 min; Propanol wash; DI rinse, 2 min;		
2	Dry Wafer	Careful N <sub>2</sub> blow		
3	Dehydration Bake	Hot plate, 150°C, t > 5 min		
4	Cool Down	Place wafer on an aluminum block at room temperature, 10sec		
5	Adhesion Coat	HMDS beaker, 10 min (maybe 3-5 min is enough, for dioxide surface maybe longer)		
6	Prespin	Use an aluminum foil to protect the bowl to getting dirty. Center wafer, spin, blow with N <sub>2</sub> gun, check speed and time		
7	Photo resist Coat	AZ5214, 2 ½ dropper (1/3 of the wafer should be covered with photoresist), spin right away.		
Recipe for Headway 790 Spinner to get a 1.4 µm thick photoresist layer	Step	Speed	Ramp	Time
	1	500	500	5
	2	2000	1000	3
	3	4000	2000	45
	4	0	4000	4
	5	0	100	0
Recipe for Headway 790 Spinner to get a 1.8 µm thick photoresist layer	Step	Speed	Ramp	Time
	1	500	500	4
	2	2000	1000	45
	4	0	4000	4
5	0	100	0	
8	Soft bake	Hotplate, 105°C, 30 sec then put the wafer in a box and protect the wafer from light with aluminum foil even if you are in a yellow room		
9	Chlorobenzene Bath	Chlorobenzene bath, 5 min (ultrasonic bath is not needed). This step is needed for lift-off, if small features have to be made (~ 1 µm)		
10	Dry Wafer	Careful N <sub>2</sub> blow, Hot plate, 105°C, 30 sec		
11	Mask Aligner/ Exposure	Karl Suss, visual alignment	Lamp power [W] : 275	Intensity during exposure [mW/cm <sup>2</sup> ] 6.5
Recipe for Karl Suss'MA6	Contact mode	Alignment gap	Exposure time	
	Soft contact	60 microns	20 s	
12	Development	AZ400K beaker, 6:1 solution, 60 sec (120ml water 25ml AZ400K developer); DI water rinse, 2 min		
13	Dry Wafer	Careful N <sub>2</sub> blow		
14	Inspection	Microscope		
15	Hard Bake	Hotplate, 120°C, 2 min. This step is needed only for wet chemical etching of RIE		
16	Descum	RIE, Power :100 W, O <sub>2</sub> : 200 mtorr (26 Pa) 20 sec		



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- <sup>1</sup> M. Gerl, J.-P. Issi, "Physique des Matériaux", Chapitre 8, (Presses Polytechniques et Universitaire Romandes, Lausanne, 1997).
- <sup>2</sup> A. Linder, "La thermoélectricité", Chapitre 3, (Presses Universitaires de France, Paris, 1970).
- <sup>3</sup> M.V. Vedernikov, V.A. Kutasov, L.N. Lukyanova, P.P. Konstantinov, "Optimization of (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> – based thermoelectrics for low-temperature applications", Proceeding of the 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, (Dresden, Germany, August 26-27), pp. 56-62 (1997).
- <sup>4</sup> N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State Physics", Chapitre 13, (Harcourt College Publishers, New York, 1976).
- <sup>5</sup> H.J. Goldsmid, "Thermoelectric Refrigeration", Chapitre 2, (Temple Press Book LTD, London 1964).
- <sup>6</sup> H.J. Goldsmid, "Thermoelectric refrigeration", Chapitre 3, (Temple Press Book LTD, London 1964).
- <sup>7</sup> D.M. Rowe, "CRC Handbook of Thermoelectrics", (CRC Press, London, 1995).
- <sup>8</sup> M.T. Dove, "Introduction to Lattice Dynamics", (Cambridge University Press, New York, 1993).
- <sup>9</sup> N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State Physics", Chapitre 25, (Harcourt College Publishers, New York, 1976).
- <sup>10</sup> E.J. Winder, A.B. Ellis, G.C. Lisensky, "Thermoelectric devices: solid-state refrigerators and electrical generators in the classroom", Journal of Chemical Education, Vol. 73, N°10, pp. 940-6 (1996).
- <sup>11</sup> B. Lenoir, "Elaboration d'alliages bismuth-antimoine - contribution à l'étude des propriétés de transport", Thèse soutenue à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, le 24 mai 1994.
- <sup>12</sup> B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer, S. Scherrer, "Transport properties of Bi-rich Bi-Sb alloys", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 59, N°1, 129-34 (1998).
- <sup>13</sup> V.M. Grabov, O.N. Uryupin, "Magneto-thermoelectric properties of undoped and doped Bi-Sb single crystals", Proceeding of the 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, (Dresden, Germany, August 26-27), pp. 176-9 (1997).
- <sup>14</sup> J.-S. Choi, H.-J Kim, H.-C Kim, D. -B. Hyun, T.-S. Oh, "Comparison of the thermoelectrics properties of n-type PbTe fabricated with different powder processing methods", Proceeding of the 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, (Dresden, Germany, August 26-27), pp. 263-6 (1997).
- <sup>15</sup> B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, "Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials", Science, Vol. 272, pp. 1325-8 (1996).
- <sup>16</sup> G. Mahan, B. Sales, J. Sharp, "Thermoelectric materials: new approach to an old problem", Physics Today, March, pp. 42-7 (1997).
- <sup>17</sup> C.V. Vining, W. Laskow, J.O. Hanson, R.R. Van-der-Beck, P.D. Gorsuch, "Thermoelectric properties of pressure-sintered Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> thermoelectric alloys", Journal of Applied Physics, Vol. 69, N°8, pp. 4333-40 (1991).

- 
- <sup>18</sup> A.A. Pustovalov, "Nuclear thermoelectric power units in Russia, USA and European space agency research programs", Proceeding of the 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, (Dresden, Germany, August 26-27), pp. 559-562 (1997).
- <sup>19</sup> T. Caillat, J.-P. Fleurial, G.J. Snyder, A. Borshchevsky, "Development of high efficiency segmented thermoelectric unicouples", Proceeding of the 21<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, (Beijing, China, June 8-11), pp. 282-5 (2001).
- <sup>20</sup> T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. La Forge, "Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices Science", Science, Vol. 297 pp. 2229-32 (2002).
- <sup>21</sup> R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit", Nature, Vol. 143, N°11, pp. 597-602 (2001).
- <sup>22</sup> K. Fuchs, "The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals", Proceeding of Cambridge Philosophical Society, Vol. 34, pp. 100-8 (1938).
- <sup>23</sup> C.R. Tellier, A.J. Tosser, "Size Effects in Thin Films", Chapitre 1 (Elsevier, New York, 1982).
- <sup>24</sup> E.H. Sondheimer, "The mean free path of electrons in metals", Advances in Physics -- supplement of the Philosophical Magazine, Vol. 1, N°1, pp. 1-42 (1952).
- <sup>25</sup> F. Völklein, E. Kessler, "Temperature and thickness dependence of electrical and thermal transport coefficients of Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> films in an anisotropic, non-degenerate two-band model", Physica Status Solidi B, Vol. 134, pp. 351-62 (1986).
- <sup>26</sup> A.F. Mayadas, M. Shatzkes, J.F. Janack, "Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of specular reflection at external surfaces", Vol. 14, N°11, pp. 345-7 (1969).
- <sup>27</sup> A.F. Mayadas, M. Shatzkes, "Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces", Physical Review B, Vol. 1, N°4, pp. 1382-9 (1970).
- <sup>28</sup> G. Chen, T. Zeng, T. Borca-Tasciuc, D. Song, "Phonon engineering in nanostructures for solid-state energy conversion", Materials Science and Engineering A292, pp. 155-61 (2000).
- <sup>29</sup> G. A. Slack, "Solid State Physics" edited by F.Seitz and D.Turnbull, Vol. 34 (Academic Press, New York, 1979).
- <sup>30</sup> D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl "Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals", Physical Review B, Vol. 46, N°10, pp. 6131-40 (1992).
- <sup>31</sup> D.G. Cahill, R.O. Pohl, "Heat flow and lattice vibrations in glasses", Solid State Communications, Vol. 70, N°10, pp. 927-30, (1989).
- <sup>32</sup> A. Shik, "Quantum wells: Physics and Electronics of Two-Dimensional Systems", Chapitre 2, (World Scientific, London, 1997).
- <sup>33</sup> L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit", Physical Review B, Vol. 47, N° 19, pp. 12727-31 (1993).
- <sup>34</sup> A. Shik, "Quantum wells: Physics and Electronics of Two-Dimensional Systems", Chapitre 4, (World Scientific, London, 1997).
- <sup>35</sup> A. Shik, "Quantum wells: Physics and Electronics of Two-Dimensional Systems", Chapitre 3, (World Scientific, London, 1997).

- 
- <sup>36</sup> B. Yang, G. Chen, "Lattice dynamics study of phonon heat conduction in quantum wells", *Physics of Low-Dimensional Structures*, Vol. 5/6, pp. 37-48 (2000).
- <sup>37</sup> W.L. Liu, T. Borca-Tasciuc, G. Chen, J.L. Liu, K.L. Wang, "Anisotropy thermal conductivity of Ge-quantum dot and symmetrically strained Si/Ge superlattice", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 1, No. 1, pp. 39-42 (2001).
- <sup>38</sup> H. Beyer, A. Lambrecht, J. Nurnus, H. Böttner, H. Griessmann, A. Heinrich, L. Schmitt, M. Blumers, F. Völklein, "Thermoelectric properties of epitaxial PbSrTe and PbSrSe bulk and MQW thin films", *Proceeding of the 18th International Conference on Thermoelectrics*, (Baltimore, USA, 29 August - 2 September), pp. 687-95 (1999).
- <sup>39</sup> B. Van Zehgbroeck, "Principles of semiconductor devices", <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/> (2002).
- <sup>40</sup> A.A. Zakhidov, Yu. I. Ravich, D.A. Pchenoy-Severin, "Thermopower enhancement and optimal ZT in p-n junction arrays", *Proceeding of the 18th International Conference on Thermoelectrics*, (Baltimore, USA, 29 August - 2 September), pp. 193-7 (1999).
- <sup>41</sup> Y. Nishio, T. Hirano, "Improvement of the efficiency of thermoelectric energy conversion by utilizing potential barriers", *Japanese Journal of Physics*, Vol. 36, Part 1, N°1A, pp. 170-4 (1997).
- <sup>42</sup> A.J. Griffin, F.R. Brotzen, P.J. Loos, "Effect of thickness on the transverse thermal conductivity of thin dielectric films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 75, N°8, pp. 3761-4 (1994).
- <sup>43</sup> J.E. Graebner, "Simple method for measuring the thermal conductivity of a thin plate", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 64, N°11, pp. 3245-7 (1993).
- <sup>44</sup> E.T. Swartz, R.O. Pohl, "Thermal resistance at interfaces", *Applied Physics Letters*, Vol. 51, N°26, pp. 2200-2 (1987).
- <sup>45</sup> I. Hatta, "Thermal diffusivity measurement of thin films by means of an ac calorimetric method", *Review of Scientific Instrument*, Vol. 56, N°8, pp. 1643-7 (1985).
- <sup>46</sup> G. Chen, C.L. Tien, X. Wu, J.S. Smith, "Thermal diffusivity measurement of GaAs/AlGaAs thin films structures", *Journal of Heat Transfer*, Vol. 116, pp. 325-31 (1994).
- <sup>47</sup> D.G. Cahill, H.E. Fischer, T. Klitcher, E.T. Swartz, R.O. Pohl, "Thermal conductivity of thin films: measurements and understanding", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 7, N°3, pp. 1259-65 (1989).
- <sup>48</sup> G.B.M. Fiege, A. Altes, "Quantitative thermal conductivity measurements with nanometer resolution", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 32, L13-17 (1999).
- <sup>49</sup> S. Bauer, A.S. De Reggi, "Pulsed electrothermal technique for measuring the thermal diffusivity of dielectric films on conducting substrates", *Journal of Applied Physics*, Vol. 80, N°11, pp. 6124-8 (1996).
- <sup>50</sup> S.E. Gustafsson, E. Karawacki, "Transient hot-strip probe for measuring thermal properties of insulating solids and liquids", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 54, N°6, pp. 744-7 (1983).
- <sup>51</sup> M. Bhusari, C.W. Teng, K.H. Chen, S.L. Wei, L.C. Chen, "Traveling wave method for measurement of thermal conductivity of thin films", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 68, N°11, pp. 4180-3 (1997).
- <sup>52</sup> F. Völklein, E. Kessler, "Methods for the measurement of thermal conductivity and thermal diffusivity of very thin films and foils", *Measurement*, Vol. 5, N°1, pp. 38-45 (1987).

- 
- <sup>53</sup> S. Govorkov, W. Ruderman, M.W. Horn, R.B. Goodman, M. Rothschild, "A new method for measuring thermal conductivity of thin films", *Review of Scientific Instrument*, Vol. 68, N°10, pp. 3829-34 (1997).
- <sup>54</sup> J. Hartmann, P. Voigt, M. Reichling, "Measuring local thermal conductivity in polycrystalline diamond with a high resolution photothermal microscope", *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, N°7, pp. 2966-72 (1997).
- <sup>55</sup> L. Pottier, "Micrometer visualization of thermal waves by photorefectance microscopy", *Applied Physics Letters*, Vol. 64, N°13, pp. 1618-9 (1994).
- <sup>56</sup> D.G. Cahill, *Review of Scientific Instrument*, "Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3 omega method", Vol. 61, N°2, pp. 802-8 (1990).
- <sup>57</sup> D.G. Cahill, R.O. Pohl, "Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau", *Physical Review B*, Vol. 35, N°8, pp. 4067-73 (1987).
- <sup>58</sup> R. Venkatasubramanian, "Lattice thermal conductivity reduction and phonon localization like behavior in superlattice structures", *Physical Review B*, Vol. 61, N°4, pp. 3091-7 (2000).
- <sup>59</sup> D.G. Cahill, M. Katiyar, J.R. Abelson, "Heat transport in micron thick a-Si:H films", *Physical Review B*, Vol. 50, N°9, pp. 6077-81 (1994).
- <sup>60</sup> S.M. Lee, D.G. Cahill, R. Venkatasubramanian, "Thermal conductivity of Si-Ge superlattices", *Applied Physics Letters*, Vol. 70, N°22, pp. 2957-2959 (1997).
- <sup>61</sup> D.G. Cahill, S.M. Lee, T. I. Selinder, "Thermal conductivity of  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wear-resistant coatings", *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, N°11, pp. 5783-86 (1998).
- <sup>62</sup> G. Chen, S.Q. Zhou, D.Y. Yao, C.J. Kim, X.Y. Zheng, Z.L. Liu, K.L. Wang, "Heat conduction in alloy-based superlattices", *Proceeding of the 17<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, (Nagoya, Japan, May 24-28), pp. 202-205 (1998).
- <sup>63</sup> T. Borca-Tasciuc, D. Song, J.L. Liu, G. Chen, K.L. Wang, X. Sun, M.S. Dresselhaus, T. Radetic, R. Gronski, "Anisotropic thermal conductivity of Si/Ge superlattice", *Proceeding of the Materials Research Society Symposium. Proc. 545*, pp. 473-8 (1999).
- <sup>64</sup> A.J. Griffin, Jr., F.R. Brotzen, P.J. Loos, "Effect of thickness on the transverse thermal conductivity of thin dielectric films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 75, N°8, pp. 3761-4 (1994).
- <sup>65</sup> S. Huxtable, A. Shakouri, P. Abraham, Y.J. Chiu, X. Fan, J.E. Bowers, A. Majumdar, "Thermal conductivity of indium phosphide based superlattices", *Proceeding of the 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, (Baltimore, USA, August 29-September 2), pp. 594-7 (1999).
- <sup>66</sup> D. Song, C. Caylor, W.L. Liu, T. Zeng, T. Borca-Tasciuc, T.D. Sands, G. Chen, "Thermal conductivity characterization of skutterudite thin films", *Proceeding of the 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, (Baltimore, USA, , 29 August-2 September), pp. 679-82 (1999).
- <sup>67</sup> H. Beyer, J. Nurnus, H. Böttner, A. Lambrecht, T. Roch, G. Bauer, "PbTe based superlattice structures with high thermoelectric efficiency", *Applied Physics Letters*, Vol. 80, N°7, pp. 1216-18 (2002).
- <sup>68</sup> G.R. Steward, "Measurement of low-temperature specific heat", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 54, N°1, pp. 1-11 (1983).
- <sup>69</sup> R. Frank, V. Drach, J. Fricke, "Determination of thermal conductivity and specific heat by a combined  $3\omega$ /decay technique", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 64, N°3, pp. 760-5 (1993).

- 
- <sup>70</sup> S.-Min Lee, S.I. Kwun, "Heat capacity measurement of dielectric solids using a linear surface heater: Application to ferroelectrics", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 65, N°4, pp. 966-70 (1994).
- <sup>71</sup> I.K. Moon, Y.H. Jeong, S.I. Kwun, "The  $3\omega$  technique for measuring dynamic specific heat and thermal conductivity of a liquid or solid", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 67, N°1, pp. 29-35 (1996).
- <sup>72</sup> N.O. Birge, "Specific-heat spectroscopy of glycerol and propylene glycol near the glass transition", *Physical Review B*, Vol. 34, N°3, pp. 1631-42 (1986).
- <sup>73</sup> N.O. Birge, S.R. Nagel, "Wide-frequency specific heat spectrometer", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 58, N°8, pp. 1465-70 (1987).
- <sup>74</sup> N.O. Birge, S.R. Nagel, "Specific-heat spectroscopy of the glass transition", *Physical Review Letters*, Vol. 54, N°25, pp. 2674-7 (1985).
- <sup>75</sup> M. Beiner, J. Korus, H. Lockwenz, K. Schröter, E. Donth, "Heat capacity spectroscopy compared to other linear response methods at the dynamic glass transition in poly (vinyl acetate)", *Macromolecules*, Vol. 29, pp. 5183-9 (1996).
- <sup>76</sup> J. Korus, M. Beiner, K. Busse, S. Kahle, R. Unger, E. Donth, "Heat capacity spectroscopy at the glass transition in polymers", *Thermochimica Acta*, Vol. 304-305, pp. 99-110 (1997).
- <sup>77</sup> M. Beiner, S. Kahle, E. Hempel, K. Schröter, E. Donth, "Two calorimetrically distinct parts of the dynamic glass transition", *Europhysics Letters*, Vol. 44, N°3, pp. 321-7 (1998).
- <sup>78</sup> U. G. Jonsson, O. Andersson, "Investigations of low- and high-frequency response of  $3\omega$ -sensors used in dynamic heat capacity measurements", *Measurement Science and Technology*, Vol. 9, pp. 1873-85 (1998).
- <sup>79</sup> Y.S. Ju, K. Kurabayashi, K.E. Goodson, "Thermal characterization of anisotropic thin dielectric films using harmonic Joule heating", *Thin Solid Films*, Vol. 339, pp. 160-4 (1999).
- <sup>80</sup> A. Jacquot, M. Stölzer, J. Meusel, O. Boffoué, B. Lenoir, A. Dauscher, "Thermal conductivity measurement by the  $3\omega$  method" – Proceeding of the 5th European Workshop on Thermoelectrics, (Pardubice, Czech Republic, September 20-21), pp 31-6 (1999).
- <sup>81</sup> M. Stachel, "Virtual Lock-In Experiment", [www.lockin.de](http://www.lockin.de).
- <sup>82</sup> F. Rodier, "Distributions et Transformation de Fourier", Chapitre IX, (Ediscience International, Paris, 1993).
- <sup>83</sup> H. Combeau, A. Jardy, Cour E12 "Phénomènes de transport" donné à l'Ecole des Mines de Nancy.
- <sup>84</sup> A. Jacquot, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Stölzer, J. Meusel, "Numerical simulation of the  $3\omega$  method for measuring the thermal conductivity", *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, N°7, pp. 4733-38 (2002).
- <sup>85</sup> A. M. James, M. P. Lord, *Macmillan's Chemical and Physical Data*, (Macmillan, London 1992).
- <sup>86</sup> Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, P. G. Klemens, "Thermophysical Properties of Matter", *The TPRC Data Series Vols. 1 et 2* (IFI/Plenum, New York, 1970).
- <sup>87</sup> Y. S. Touloukian, E. H. Buyco, "Thermophysical Properties of Matter", *The TPRC Data Series Vols. 4 et 5* (IFI/Plenum, New York, 1970).
- <sup>88</sup> Kapton polyimide: General Specification, Dupont.
- <sup>89</sup> Y. I. Ravich, B. A. Efimova, I. A. Smirnov, "Semiconducting Lead Chalcogenides", (Plenum Press, New York-London, 1970).

- 
- <sup>90</sup> Barium fluoride : General specification, Crystran ([www.crystran.co.uk](http://www.crystran.co.uk))
- <sup>91</sup> T. Borca-Tasciuc, A. R. Kumar, G. Chen, "Data reduction in  $3\omega$  method for thin-film thermal conductivity determination", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 72, N°4, pp. 2139-47 (2001).
- <sup>92</sup> I.K. Moon, Y.H. Jeong, S.I. Kwun, "The  $3\omega$  technique for measuring dynamic specific heat and thermal conductivity of a liquid or solid", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 67, N°6, pp. 29-35 (1996).
- <sup>93</sup> S.M. Lee, D.G. Cahill, "Heat transport in thin dielectric films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, N°6, pp. 2590-95 (1997).
- <sup>94</sup> H.H. Kim, A. Feldman, D. Novotny, "Application of the three omega thermal conductivity measurement method to a film on a substrate of finite thickness", *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, N°7, pp. 3959-63 (1999).
- <sup>95</sup> A. Jacquot, M. Stölzer, J. Meusel, O. Boffoué, B. Lenoir, A. Dauscher, "On the use of the  $3\omega$  method for measuring the thermal conductivity of low dimensional structures", *Le Vide: Science, Technique et Applications*, Vol. 295, pp 367-9 (2000).
- <sup>96</sup> G. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl, J.W. Vandersande, "The Intrinsic Thermal Conductivity of AlN", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 48, N°7, pp. 641-47 (1987).
- <sup>97</sup> A.V. Virkar et T.B. Jackson, R. A. Cutler, "Thermodynamic and kinetic effect of oxygen removal on the thermal conductivity of aluminum nitride", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 72, N°11, pp. 2031-42 (1989).
- <sup>98</sup> A. Jacquot, B. Lenoir, A. Dausche, P. Verardi, F. Craciun, M. Stölzer, M. Gartner, M. Dinescu, "Optical and thermal characterization of AlN films deposited by pulsed laser deposition", *Applied Surface Science*, Vol. 186, N°1-4, pp. 507-12 (2002).
- <sup>99</sup> P. Verardi, M. Dinescu, C. Gerardi, L. Mirengi, V. Sandu, "AlN thin films deposition by laser ablation of Al target in nitrogen reactive atmosphere", *Applied Surface Science*, Vol. 109/110, pp. 371-5, (1997).
- <sup>100</sup> P. Verardi, M. Dinescu, C. Stanciu, C. Gerardi, L. Mirengi, V. Sandu, "A parametric study of AlN thin films grown by pulsed laser deposition", *Materials Science & Engineering B*, Vol. 50, N°1-3, pp. 223-7, (1997).
- <sup>101</sup> V.I. Koshchenko, Y.K. Grinberg, "Thermodynamic properties of AlN", *Inorganic Materials*, Vol. 20, pp. 1550-3, (1985).
- <sup>102</sup> J.C. Nipko, C.-K. Loong, "Phonon excitations and related thermal properties of aluminium nitride", *Physical Review B*, Vol. 57, N°17, pp. 10550-4 (1998).
- <sup>103</sup> D. Gerlich, S.L. Dole, G.A. Slack, "Elastic properties of aluminum nitride", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 47, N°5, pp. 437-41 (1986).
- <sup>104</sup> F. Völklein, T. Stärz, "Thermal conductivity of thin films – Experimental methods and theoretical interpretation", *Proceeding of the 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, (Dresden, Germany, 26-29 August), pp. 711-8 (1997).
- <sup>105</sup> F. Völklein, "Thermal conductivity and diffusivity of thin SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sandwich system", *Thin Solid Films*, Vol. 188, N°1, pp. 27-33 (1990).



- 
- <sup>106</sup> F. Völklein, E. Kessler, "Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity of thin foils and films", *Experimentelle Technik der Physik*, Vol. 33, pp. 343-50 (1985).
- <sup>107</sup> M. Elwenspoek, Wiegerink, "Mechanical Microsensor" (Springer-Verlag, New York, 2001).
- <sup>108</sup> A. Jacquot, W.L. Liu, G. Chen, J.- P. Fleurial, A. Dauscher, B. Lenoir, "Improvements of on-membrane method for thin-film thermal conductivity and emissivity measurement", *Proceeding of the 21<sup>th</sup> International Conference on thermoelectrics*, sous presse, (Long Beach, USA, August 26-29, 2002).
- <sup>109</sup> S. Habermehl, "Stress relaxation in Si-rich silicon nitride thin films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, No. 8, pp. 4672-77 (1998).
- <sup>110</sup> T. Makino, "Composition and structure control by source gas ratio in LPCVD SiN<sub>x</sub>", *Journal of Electrochemistry Society: Solid-State Science and Technology*, Vol. 130, N°2, pp. 450-5 (1983).
- <sup>111</sup> E. Dehan, P. Temple-Boyer, R. Henda, J.J. Pedroviejo, E. Scheid, "Optical and structural properties of SiO<sub>x</sub> and SiN<sub>x</sub> materials", *Thin Solid Films*, Vol. 266, pp. 14-19 (1995).
- <sup>112</sup> M. Stadtmüller, "Mechanical stress of CVD-dielectrics", *Journal of Electrochemistry Society*, Vol. 139, N°12, pp. 3669-3674 (1992).
- <sup>113</sup> M. Madou, "Fundamentals of microfabrication", Chapitre I, p. 14 (CRC Press, New York, 1997)
- <sup>114</sup> M.- von Arx, H. Baltes, Process-dependent thin-film Thermal conductivities for thermal CMOS MEMS, *Journal of Electromechanical Systems*, Vol. 9, No. 1, pp. 136-45 (2000).
- <sup>115</sup> S. Uma, A.D. McConnel, M. Asheghi, K. Kurabayashi, K.E. Goodson, "Temperature-dependent thermal conductivity of undoped polycrystalline silicon layer", *International Journal of Thermophysics*, Vol. 22, N°2, pp. 605-16 (2001).
- <sup>116</sup> W. Woltersdorff, *Z. Physik*, 91, 230 (1944).
- <sup>117</sup> F. Völklein, G. Min, D.M. Rowe, "Modeling of a micromechanical thermoelectric cooler", *Sensors and Actuators A*, Vol. 75, pp. 95-101 (1999).
- <sup>118</sup> J. Taine, J.-P Petit, "Transfert Thermique - Mécanique des Fluides Anisothermes", (Paris, Dunod, 1989).
- <sup>119</sup> S.S. Kutateladze, V.M. Borish, "A concise encyclopedia of heat transfer" (Pergamon Press, 1966).
- <sup>120</sup> S. Van Herwaarden, "Sensor applications of thermoelectric thin films", *16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, (Dresden, Germany, August 26-29), pp.47-55 (1997).
- <sup>121</sup> A.W. Van Herwaarden, P.M. Sarro, "Thermal sensors based on the Seebeck effect", *Sensors and Actuators*, Vol. 10, N°3-4, pp. 321-46 (1986).
- <sup>122</sup> G.R. Lahiji, K.D. Wise, "A batch-fabricated silicon thermopile infrared detector", *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 29, N°1, pp. 14-22 (1982).
- <sup>123</sup> T. Toriyama, M. Yajima, S. Sugiyama, "Thermoelectric micro power generator utilizing self-standing polysilicon-metal thermopile", *Proceeding of the 14<sup>th</sup> International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 562-97 (2001).
- <sup>124</sup> F. Völklein, A. Wiegand, V. Baier, "High-sensitivity radiation thermopiles made of Bi-Sb-Te films", *Sensors and Actuators A*, N° 29, pp. 87-91 (1991).
- <sup>125</sup> F. Völklein, A. Wiegand, "High sensitivity and detectivity radiation thermopiles made by multi-layer technology", *Sensors and Actuators A*, N°24, pp. 1-4 (1990).

- 
- <sup>126</sup> M. Stordeur, I. Stark, "Low power thermoelectric generator – self sufficient energy supply for micro systems", XVI International Conference on thermoelectrics, (Dresden, Germany, August 26-29), pp. 575-7 (1997).
- <sup>127</sup> M. Strasser, R. Aigner, M. Franosch, G. Wachutka, "Miniaturized thermoelectric generators based on poly-Si and poly-SiGe surface micromachining", *Sensors and Actuators A*, Vol. 97-98, pp. 535-42 (2002).
- <sup>128</sup> H. Glosch, M. Ashauer, U. Pfeiffer et W. Lang, "A thermoelectric converter for energy supply", *Sensors and actuators N°74*, pp. 246-50 (1999).
- <sup>129</sup> M. Kishi, H. Nemoto, T. Hamao, M. Yamamoto, S. Sudou, M. Mandai, S. Yamamoto, "Micro-thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source", *Proceeding of the 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, (Baltimore, USA, August 29-September 2), pp. 301-7 (1999).
- <sup>130</sup> A. Jacquot, W.L. Liu, G. Chen, J.- P. Fleurial, A. Dauscher, B. Lenoir, "Fabrication and modelling of an in-plane thermoelectric micro-generator", *21<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, sous presse, (Long Beach, USA, August 26-29, 2002).
- <sup>131</sup> K. Koumoto, "Importance of substrate materials in thin film thermoelectric devices", *Journal of Materials Research Letters*, Vol. 7, pp. 1245-56 (1988).
- <sup>132</sup> C. Rossi, P. Temple-Boyer, D. Estève, "Realization and performance of thin SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> membrane for microheater applications", *Sensors and Actuators A*, N° 64, pp. 241-5 (1998).
- <sup>133</sup> M. Gad-El-Hak, "The MEMS Handbook", (CRC Press, New York, 2001).
- <sup>134</sup> M. J. Madou, "Fundamentals of Microfabrications", (CRC Press, New York, 1997).
- <sup>135</sup> G.T.A. Kovacs, "Micromachined Transducers Sourcebook", (McGraw-Hill, New York, 1998).
- <sup>136</sup> K.R. William, R.S. Müller, "Etch rates for micromachined processing", *Journal of Electromechanical Systems*, Vol. 5, N°4, pp. 256-69 (1996).
- <sup>137</sup> Y. Okuyama, T. Hashimoto, T. Koguchi, "High dose ion implantation into photoresist", *Journal of Electrochemical Society – Solid-state Science and Technology*, Vol. 125, N°8, pp. 1293-1298 (1978).
- <sup>138</sup> J.F. Ziegler, "Ion Implantation Science and Technology", (Second Edition, Academic Press, 1988).
- <sup>139</sup> G. Baccarani, K.A. Picklar, "Range and straggle of boron in photoresist", *Solid-State Electronics*, Vol. 15, pp. 239-43 (1972).
- <sup>140</sup> J.F. Gibbons, "Projected range statistics: semiconductors and related materials" (Second Edition, Halsted Press, New York, 1975).
- <sup>141</sup> G.T.A. Kovacs, "Micromachined Transducers Sourcebook", Chapitre 2, partie 6, (McGraw-Hill, New York, 1998).
- <sup>142</sup> J.T. Kung, A.N. Karanicolas, H-S. Lee, "A compact, inexpensive apparatus for one-side etching in KOH and HF", *Sensors and Actuators A*, N° 29, pp. 209-15 (1991).
- <sup>143</sup> J. Brugger, G. Beljakovic, M. Despont, H. Biebuyck, N.F. de Rooij, P. Vettiger, "High-yield wafer chuck for single-sided wet etching of MEMS structures", *International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, pp. 711-13 (Chicago, USA, June 16-19, 1997)

- <sup>144</sup> F. Völklein, M. Blumers, L. Schmitt, "Thermoelectric microsesensors and microactuators (MEMS) fabricated by thin film technology and micromachining", Proceeding of the 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, (Baltimore, USA, August 29-September 2), pp. 285-93 (1999).
- <sup>145</sup> B. Van Zeghbroek, "Principles of Semiconductor Devices", Chapitre 3, Tableau 3.2.1, <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/>, (2002).
- <sup>146</sup> A.G. Koslov, "Optimization of thin-film thermoelectric radiation sensor with separate disposition of absorbing layer comb thermoelectric transducer", Sensors and Actuators, No. 84, pp. 259-69 (2000).
- <sup>147</sup> A.G. Koslov, "Optimization of thin-film thermoelectric radiation sensor with comb thermoelectric transducer", Sensors and Actuators, No. 75, pp. 139-50 (1999).
- <sup>148</sup> A. Jacquot, W.L. Liu, G. Chen, J.- P. Fleurial, A. Dauscher, B. Lenoir, "Figure-of-merit and emissivity measurement of fine-grained polycrystalline silicon thin films", Proceeding of the 21<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, sous presse, (Long Beach, USA, August 26-29, 2002).
- <sup>149</sup> D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, pp. 334-5 (1995).
- <sup>150</sup> H.J. Goldsmith, "Electronic Refrigeration", (Routledge Kegan & Paul, London , 1987).
- <sup>151</sup> Y.S. Kang, M. Niino, I.A. Nishida, J. Yoshino, "Development and evaluation of 3-stage segmented thermoelectric elements", Proceeding of the 17<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics (Nagoya, Japan, May 24-28), pp. 429-32 (1998).
- <sup>152</sup> D. Haranath, G.M. Pajonk, P.B. Wagh, R. A. Venkateswara, "Effect of sol-gel processing parameters on thermal properties of silica aerogels", Materials Chemistry and Physics, Vol. 49, N°2, pp. 129-34 (1997).
- <sup>153</sup> Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, "Thermal properties of silica aerogels", <http://eande.lbl.gov/ECS/aerogels/satcond.htm>.
- <sup>154</sup> A. Missenard, "Conductivité Thermique des Solides, Liquides, Gaz et de leurs Mélanges", (Editions Eyrolles, Paris, 1965).
- <sup>155</sup> A. Dauscher, A. Thomy, H. Scherrer, "Pulsed laser deposition of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films", Thin Solid Films, Vol. 280, pp. 61-6 (1996).
- <sup>156</sup> A. Slaoui, R. Monna, J. Poortmans, T. Vermeulen, O. Evrard, K. Said, J. Nijs, "Crystalline silicon thin films: a promising approach for photovoltaics?", Journal of Materials Research, Vol. 13, N°10, pp. 2763-74 (1998).
- <sup>157</sup> R.T. Howe, B.E. Boser, A.P. Pisano, "Polysilicon integrated microsystems: technologies and applications", Sensors and Actuators A, Vol. 56, pp. 167-77 (1996).
- <sup>158</sup> K.E. Petersen, "Silicon as a mechanical material", Proceeding of the IEEE, Vol. 70, N°5, pp. 420-57 (1982).
- <sup>159</sup> B.A. Akimov, A.V. Dmitriev, D.R. Khohlov, L.I. Ryabova, "Carrier transport and non-equilibrium phenomena in doped PbTe and related materials", Physica Status Solidi A, Vol. 137, N°1, pp. 9-55 (1993).
- <sup>160</sup> Z. Shi, M. Tacke, A. Lambrecht, H. Böttner, "Midinfrared lead salt multi-quantum-well diode lasers with 282 K operation", Applied Physics Letters, Vol. 66, N°19, pp. 2537-9 (1995).
- <sup>161</sup> Z. Feit, M. Mc Donald, R.J.Woods, V. Archambault, P. Mark, "Low threshold PbEuSeTe/PbTe separate confinement buried heterostructure diode lasers", Applied Physics Letters, Vol. 68, N°6, 738-40 (1996).

- <sup>162</sup> G. Springholz, T. Schwarzl, W. Heiß, H. Seyringer, S. Lanzerstorfer, H. Krenn, "MBE growth of highly efficient lead-salt-based Bragg mirrors on BaF<sub>2</sub> (111) for 4-6 µm wavelength region", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 201-202, pp. 999-1004 (1999).
- <sup>163</sup> T.C. Harman, L. Spears, M.P. Walsh, "PbTe/Te superlattice with enhanced thermoelectric figures of merit", *Journal of Electronic Materials Letters*, Vol. 28, N°1, pp. L1-L4 (1999).
- <sup>164</sup> K. Alchalabi, D. Zimin, H. Zogg, W. Buttler, "Monolithic heteroepitaxial PbTe-on-Si infrared focal plane array with 96x128 pixels", *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 22, N°3, pp. 110-2 (2001).
- <sup>165</sup> H. Zogg, S. Blumier, A. Fack, C. Maissen, P. Müller, S. Theodoropol, V. Meyer, G. Kostorz, A. Dommann, T. Richmond, "Thermal-mismatch-strain relaxation in CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> and PbSe/BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> layers on Si (111) after many temperature cycles", *Physical Review B*, Vol. 50, N°15, pp. 10801-10 (1994).
- <sup>166</sup> M. Baleva, E. Mateeva, "Influence of doping and substrate type on the metastable phase growth in pulsed-laser evaporated PbTe films", *Journal of Materials Science*, Vol. 31, pp. 1213-9 (1996).
- <sup>167</sup> H. Tada, A.E. Kumpel, R.E. Lathrop, J.B. Slamina, P. Nieva, P. Zavraky, I.N. Miaoulis, P.Y. Wong, "Thermal expansion coefficient of polycrystalline silicon and silicon dioxide thin films at high temperatures", *Journal of Applied Physics*, Vol. 87, N° 9, pp. 4189-93 (2000).
- <sup>168</sup> P. Müller, A. Fach, J. John, A.N. Tiwari, H. Zogg, G. Kostorz, "Structure of epitaxial PbSe grown on Si(111) and Si(100) without a fluoride buffer layer", *Journal of Applied Physics*, Vol. 79, N°4, pp. 1911-16 (1996).
- <sup>169</sup> J. Nurnus, H. Böttner, C. Künzel, U. Vetter, A. Lambrecht, J. Schumann, F. Völklein, "Thin film based thermoelectric energy conversion systems", *Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics*, (Pamplona, Spain, October 3-4<sup>th</sup>, 2002).
- <sup>170</sup> J. Nurnus, J. John, H. Griefsmann, "Thermoelectric properties of heteroepitaxial PbTe films on Si", *4<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics*, Madrid, Spain, pp. 93-5 (1998).
- <sup>171</sup> D.M. Rowe, "Theoretical optimization of the thermoelectric figure of merit of heavily doped hot-pressed germanium-silicon alloys", *Journal of Physics: Applied Physics D*, Vol. 7, pp. 1843-46 (1974).
- <sup>172</sup> J.W. Sharp, H.J. Goldsmid, "Boundary scattering of charge carriers and phonons", *18th International Conference on Thermoelectrics*, (Baltimore, USA, 29 August - 2 September), pp. 709-12 (1999).
- <sup>173</sup> G.A. Slack, M.A. Hussain, "The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators", *Journal of Applied Physics*, Vol. 70, N°5, pp. 2694-717 (1991).
- <sup>174</sup> D.M Rowe, V.S. Shukla, "The effect of phonon-grain boundary scattering on the lattice thermal conductivity and thermoelectric conversion efficiency of heavily doped fine-grained, hot-pressed silicon germanium alloy", *Journal of Applied Physics*, Vol 52, N°12, pp. 7421-26 (1981).
- <sup>175</sup> R. Martin-Lopez, A. Dauscher, H. Scherrer, J. Hejtmanek, H. Kenzari, B. Lenoir, "Thermoelectric properties of mechanically alloyed Bi-Sb alloys", *Applied Physics A*, Vol. 68, pp. 597-602 (1999).
- <sup>176</sup> E. H. Volkmann, H.J. Goldsmid, J. Sharp, "Observation of the effect of grain size on the lattice thermal conductivity of polycrystalline bismuth antimony", *15<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, (Pasadena, USA, March 26- 29), pp. 22-26 (1996).
- <sup>177</sup> T. Tritt, "Semiconductors and semimetals - Recent Trends in Thermoelectric Materials Research – part one", *Academic Press*, Vol. 69, p.101 (2000).

- <sup>178</sup> H. O. McMahon, "Thermal radiation from partially transparent reflecting bodies", *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 40, N°6, pp. 376-380 (1950).
- <sup>179</sup> J. F. Gibbons, "Projected Range Statistics: Semiconductors and Related Materials", 2d ed., (Halsted Press, New York, 1975).
- <sup>180</sup> P.-E. Hellberg, A. Gagnor, S.-L. Zhang, CS. Paterson, "Boron-doped polycrystalline Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> films -Dopant activation and solubility limit", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 144, N°11, pp. 3968-73 (1997).
- <sup>181</sup> H. Schaber, R.V. Criegenb, I. Weitzel, "Analysis of polycrystalline silicon diffusion sources by secondary ion mass spectrometry", *Journal of Applied Physics*, Vol. 58, N°11, pp. 4036-42 (1985).
- <sup>182</sup> H. Glosch, M. Ashauer, U. Pfeiffer, W. Lang, "A thermoelectric converter for energy supply", *Sensors and Actuators* N°74, pp. 246-50 (1999).
- <sup>183</sup> W. K. Hofker, "Physical aspects of ion implantation", *Acta Electronica*, Vol. 19, N°1, pp. 29-40 (1976).
- <sup>184</sup> L. Crowder, F.F. Morehead, "Annealing characteristics of n-type dopants in ion-implanted silicon", *Applied Physics Letters*, Vol. 14, N°10, pp. 313-5 (1969).
- <sup>185</sup> S.M. Sze, "VLSI Technology", 2nd ed, p. 313 (McGraw-Hill, New York, 1988).
- <sup>186</sup> H. Ryssel, "Ion Implantation", Chapitre xvii, p. 97 (Wiley, New York, 1986).
- <sup>187</sup> F. Völklein, H. Baltes "A microstructure for measurement of thermal conductivity of polysilicon thin film", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 1, N°4, pp. 193-6 (1992).
- <sup>188</sup> T. H. Geballe, G.H. Hull, "Seebeck effect in silicon", *Physical Review*, Vol. 98, N°4, pp. 940-7 (1955).
- <sup>189</sup> F.J. Morin, J.P. Maita, "Electrical properties of silicon containing arsenic and boron", *Physical Review*, Vol. 96, N°1, pp. 28-35 (1954).
- <sup>190</sup> G. A. Slack, "Thermal conductivity of pure and impure silicon, silicon carbide, and diamond", *Journal of Applied Physics*, Vol. 35, N°12, pp. 3460-66 (1964).
- <sup>191</sup> L. Wei, M. Vaudin, C.S. Hwang, G. White, J. Xu, A.J. Steckl, "Heat conduction in silicon thin films: effect of microstructure", *Journal of Material Research*, Vol. 10, N°8, 1889-95 (1995).
- <sup>192</sup> S. Das, R. Shriram, K.N. Bhat, P.R.S. Rao, "Effects of deposition and annealing conditions on the structure and electrical properties of LPCVD silicon films", *Journal of Materials Science*, Vol. 35, pp. 4743-46 (2000).
- <sup>193</sup> S.J. Krause, S.R. Wilson, "Grain growth during transient annealing of As-implanted polycrystalline silicon films", *Applied Physic Letters*, Vol. 45, N°7, pp. 778-80 (1984).
- <sup>194</sup> S. Uma, A.D. McConnell, M. Ashegui, K. Kurabayashi, K.E. Goodson, "Temperature-dependent thermal conductivity of undoped polycrystalline layers", *International Journal of Thermophysics*, Vol. 22, N°2, pp. 605-16 (2001).
- <sup>195</sup> A.D. McConnell, S. Uma, "Thermal conductivity of doped polysilicon layers", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 10, N°3, pp. 360-9 (2001).
- <sup>196</sup> M.I. Flik, B.I. Choi, K.E. Goodson, "Heat transfer regimes in microstructures," *ASME Journal of Heat Transfer*, Vol. 114, pp. 666-74 (1992).
- <sup>197</sup> G. Chen, "Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices," *Physical Review B*, Vol. 57, N°23, pp. 14958-73 (1998).

- <sup>198</sup> K.E. Goodson, "Thermal conduction in nonhomogeneous CVD diamond layers in electronic microstructures", *Journal of Heat Transfer*, Vol. 118, pp. 279-86 (1996).
- <sup>199</sup> N. G. Nakhodkin, "The mechanism of secondary grain growth in polysilicon films", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 171, pp. 50-5 (1997).
- <sup>200</sup> The University of Reading – Infrared Multilayer Laboratory  
<http://www.cyber.rdg.ac.uk/ISP/infrared/home.htm>.
- <sup>201</sup> J. Szczyrbowski, K. Schmalzbauer, H. Hoffmann, "Optical properties of rough thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 130, pp. 57-73 (1985).
- <sup>202</sup> T. Sato, "Spectral emissivity of silicon", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 6, N°3, pp. 339-47 (1967).
- <sup>203</sup> N.M. Ravindra, B. Sopori, O.H. Gokce, S.X. Cheng, A. Shenoy, L. Jin, S. Abedrabbo, W. Chen, Y. Zhang, "Emissivity measurements and modeling of silicon-related materials: an overview", *International Journal of Thermophysics*, Vol. 22, N°5, pp.1593-611 (2001).
- <sup>204</sup> N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State Physics", Appendice K, (Harcourt College Publishers, 1976).
- <sup>205</sup> P. Yeh, "Optical Waves in Layered Media", (Wiley, New York, 1988).
- <sup>206</sup> M. Stölzer, "Kombinierte Transport- und optisch-spektroskopische Untersuchung an ausgewählten Kristallen des Systems  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ", Université de Halle-Saale, Département de Physique, Diplomarbeit (1985).
- <sup>207</sup> G.J. Hawkins, "Spectral characterization of infrared optical materials and filters", PhD Thesis (#R7935), The University of Reading, UK (1998).
- <sup>208</sup> C.L. Tien, G. Chen, "Challenges in microscale conductive and radiative heat transfer", *Journal of Heat Transfer*, Vol. 116, pp. 799-807 (1994).
- <sup>209</sup> A. Jacquot, B. Lenoir, M.O. Boffoué, A. Dauscher. "Pulsed laser deposition of PbTe films on glass substrates", *Appl. Phys. A*, Vol. 69, pp. S613-S15 (1999).
- <sup>210</sup> A. Dauscher, M. Dinescu, A. Jacquot, B. Lenoir, "Temperature dependant growth of PbTe pulsed laser deposited films on various substrate", *Journal of Crystal Growth*, soumis.
- <sup>211</sup> A. Dauscher, A. Jacquot, B Lenoir., "Temperature dependent growth of pulsed laser deposited Bi films on  $\text{BaF}_2$  (111)", *Applied Surface Science*, Vol. 186, pp. 513-20 (2002).
- <sup>212</sup> M.O. Boffoué, B. Lenoir, A. Jacquot, H. Scherrer, A. Dauscher, M. Stölzer, "Structure and transport properties of polycrystalline Bi films", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 61, N°12, pp. 1979-83 (2000).
- <sup>213</sup> A. Jacquot, B. Lenoir, M.O. Boffoué, A. Dauscher, "Influence of target morphology on droplet emission and thickness profiles with pulsed laser depositions", *Applied Physics A*, Vol. 69, pp. S195-S99 (1999).
- <sup>214</sup> A. Jacquot, M.O. Boffoué, B. Lenoir, A. Dauscher, "The effect of different scanning schemes on target and film properties in pulsed laser deposition of bismuth", *Applied Surface Science*, Vol. 156, pp 169-176 (2000).
- <sup>215</sup> M.O. Boffoué, "Elaboration par ablation laser de couches minces de Bi et PbTe – Caractérisation microstructurale et propriétés de transport", Thèse soutenue à l'Institut National Polytechnique de Lorraine le 13 juillet 1999.

- 
- <sup>216</sup> J.-C. Lin, K.-C. Hsieh, R.C. Sharma, Y.A. Chang, "The Pb-Te (lead-tellurium) systems", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 10, N°4, pp. 340-7 (1989).
- <sup>217</sup> R.E. Honig, "Vapor pressure data for the solid and liquid elements", *RCA Review*, Vol. 23, pp. 567-6 (1962).
- <sup>218</sup> M. Baleva, L. Bozukov, E. Tzukeva, "Crystal structure of PbTe films grown on KCl substrates by laser-assisted deposition", *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 8, N°7, pp. 1208-16 (1993).
- <sup>219</sup> M. Stölzer, V. Bechstein, J. Meusel, "Thermopower measurement on thin films", 4<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics, (Madrid, Spain, september 17-18), pp. 97-100 (1998).
- <sup>220</sup> R. Ressel, E. Bauer, T. Nakama, M. Higa, K. Yagasaki, A.T. Burkov, "A new kind of gradient heating for thermopower measurements at low temperatures and high magnetic fields", 14<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, (Russia, St Petersburg, June 27-30), pp. 354-6 (1995).
- <sup>221</sup> C. Künzel, H. Beyer, M. Braun, A. Feißt, A. Lambrecht, J. Nurnus, G. Plescher, U. Vetter, "Thermoelectric Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> and PbTe thin films for device applications", *Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics*, (Pamplona, Spain, october 3-4, 2002).
- <sup>222</sup> Y.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov, "Semiconducting Lead Chalcogenides", Chapitre I, p. 38, (Plenum Press, New York, 1970).
- <sup>223</sup> V.A. Komorov, V.M. Grabov, O.N. Uryupin, "Influence of films and substrates thermal expansion discrepancy on bismuth film thermoelectric properties", 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, (Baltimore, USA, 29 August - 2 September), pp. 440-3 (1999).
- <sup>224</sup> B. Lenoir, A. Jacquot, M.O. Boffoué, H. Scherrer, A. Dauscher, M. Stölzer, "Structural and thermoelectric properties of pulsed laser deposited PbTe thin films", *Proceeding of the 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, (Baltimore, USA, 29 August – 2 September), pp. 142-5 (1999).
- <sup>225</sup> V. Damodara Das, C. Bahulayan, "Thickness and temperature effects on thermoelectric properties of Pb<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Te thin films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 80, N°3, pp. 1633-39 (1996).
- <sup>226</sup> W. L. Liu, G. Chen, J. L. Liu, K. L. Wang, "Quantum and classical size effects on thermoelectric transport in Si/Ge superlattices", *Proceeding of the 21<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, sous presse, (Long Beach, USA, August 26-29, 2002).
- <sup>227</sup> N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State Physics", Chapitre 13, (Harcourt College Publishers, New York, 1976).
- <sup>228</sup> N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State Physics", Chapitre 16, (Harcourt College Publishers, New York, 1976).
- <sup>229</sup> B. Lenoir, "Thermoélectricité", cours de l'Ecole des mines de Nancy, SM 152 (2002-3).
- <sup>230</sup> H.J. Goldsmid, "Thermoelectric Refrigeration", (Temple Press Book LTD, Chapitre 3, London, 1964).
- <sup>231</sup> H.J. Goldsmid, "Thermoelectric Refrigeration", (Temple press book LTD, London, 1964).
- <sup>232</sup> A. Shik, "Quantum wells: Physics and Electronics of Two-Dimensional Systems", Chapitre 4, (World Scientific, London, 1997).
- <sup>233</sup> N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State Physics", Chapitre 23, (Harcourt College Publishers, New York, 1976).

- 
- <sup>234</sup> C. Kittel, "Physique de l'Etat Solide", Chapitre 11, (Dunod, Paris, 1983).
- <sup>235</sup> R. Berman, "Heat conduction in non-metallic crystals", Scientific Progress, Oxford, Vol. 55, pp. 357-37 (1967).
- <sup>236</sup> C.R. Tellier, A.J. Tossier, "Size Effects in Thin Films", Chapitre 1, (Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1982).
- <sup>237</sup> K. Fuchs, "The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals", Proceeding of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 34, pp. 100-8 (1938)
- <sup>238</sup> F. Völklein, "Review of the thermoelectric efficiency of bulk and thin films materials", Sensors and Materials, Vol. 8, N°6, pp. 389-408 (1996).
- <sup>239</sup> H.J. Goldsmid, H.B. Lyon, J.W. Sharp, "A simplified theory of phonon boundary scattering in solid solutions", Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, (St Petersburg, Russia, June 27-30), pp. 16-9 (1995).
- <sup>240</sup> S.V. Patankar, "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow", Chapitre 3, (Hemisphere Publishing Corporation, London, 1980).



# Projektierung und Herstellung thermoelektrischer Planarwerkstoffe und Planarmikrogeneratoren

## **Zusammenfassung:**

Thermoelektrische Generatoren können durch Anwendung von Mikrofabrikationstechniken ohne Verlust ihres Wirkungsgrades leicht miniaturisiert werden, da sie keine beweglichen Teile besitzen. Umgekehrt sind Turbinen- und Wechselstromgeneratoren schwer zu miniaturisieren, und ihr Wirkungsgrad verringert sich, sobald man ihre Größe reduziert, da sich der Reibungseffekt erhöht. Das Hauptziel dieser Dissertation bestand darin, die Möglichkeiten zu erforschen, thermoelektrische Generatoren aus dünnen Schichten herzustellen, Messeinrichtungen zu entwickeln, die für eine Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften und vor allem der Wärmeleitfähigkeit der dünnen Schichten erforderlich sind, die geometrische Anordnung der Mikrogeneratoren zu optimieren, die Leistungen der thermoelektrischen Werkstoffe in Form von dünnen Schichten zu verbessern und ihre Integration in Mikrosysteme zu erleichtern.

Zunächst haben wir das Prinzip und die Durchführung von zwei Methoden (der  $3\omega$ -Methode und der Methode von Völklein) für die Messung der Wärmeleitfähigkeit von dünnen Schichten beschrieben. Die Methoden wurden experimentell mit bekannten Testmaterialien bestätigt. Wir haben numerische Methoden entwickelt, um die jeweiligen Anwendungsfelder dieser Methoden auszuleuchten.

Im Weiteren haben wir die Geometrie der thermoelektrischen Planarmikrogeneratoren für eine bestimmte Anwendung definiert und optimiert (Dicke der thermoelektrischen Schichten, Länge der Thermoelemente...). Wir haben die Machbarkeit der Herstellung dieses Generatorentyps unter Verwendung von polykristallinem Silizium als thermoelektrischem Material, dessen Fabrikationsprozess wir im Detail beschreiben, nachgewiesen. Dieses Material kam wegen seiner leichten Herstellung und Integration in Mikrosysteme zur Anwendung.

Außerdem haben wir uns der strukturellen Auslegung und Herstellung der thermoelektrischen Materialien gewidmet. Wir haben die Integration von dünnen Schichten aus PbTe in Mikrosysteme verbessert, indem wir Mehrfachschichten auf der Basis dieses Materials hergestellt haben.

Die  $3\omega$ -Methode, die zunächst zur Messung der Wärmeleitfähigkeit amorpher Werkstoffe entwickelt wurde, ist eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit in senkrechter Richtung zur Ebene von dünnen Schichten und Nanostrukturen, ohne das Substrat entfernen zu müssen. Wir haben eine einfache und leicht zu vervielfältigende Teststruktur aufgebaut und eigene numerische Methoden zur Analyse der Versuchsergebnisse entwickelt. Wir haben diese Methoden an unterschiedlichen Probestypen (Glas, Oxidschicht, Kaptonfolie) bestätigt. Die  $3\omega$ -Methode hat es uns ermöglicht, die Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumnitridschichten zu messen und die Auswirkungen der Korngröße auf die Wärmeleitfähigkeit zu untersuchen. Die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit in den Aluminiumnitridschichten, deren Korngröße sich im Gegensatz zu den einkristallinen Massivwerkstoffen auf einige Nanometer beläuft, ist äußerst stark (2 Größenordnungen bei 300 K). Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von dünnen nanokristallinen Aluminiumnitridschichten wurde erklärt, indem die Schwingung der Nanokristalle anstelle der Schwingung der Atome in der Berechnung der minimalen Relaxationszeit in Betracht gezogen wurde. Unser Modell sagt eine geringere Debye-Temperatur in den Nanostrukturen als in den äquivalenten Monokristallen voraus, was durch unsere Versuchsergebnisse bestätigt wird. Es wird vorgeschlagen, dass dieses Resultat zur Grundlage der Interpretation der Wärmeleitfähigkeit von Supergittern und Nanostrukturen dient.

Die Ergebnisse der numerischen Simulationen lassen erkennen, dass die  $3\omega$ -Methode zur Messung der Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit dicker thermoelektrischer Schichten zum Einsatz gelangen kann, deren Charakterisierung zur Zeit noch nicht erfolgt ist und deren Technologie von offensichtlichem Interesse für die Thermoelektrizität ist.

Wir haben die Potentiale der  $3\omega$ -Methode ergründet, die Wärmeleitfähigkeit von auf Bariumfluorid aufgetragenen Bleitelluridschichten zu messen. Diese rein numerische Untersuchung erlaubt es uns zu schlussfolgern, dass die Möglichkeiten der  $3\omega$ -Methode, die Wärmeleitfähigkeit in der Ebene der Schichten zu messen, begrenzt sind, da die Herstellung von ausreichend schmalen Heizbändern mit konstanter Breite durch Photolithographie sich als schwierig erweist. Es weist alles darauf hin, dass es sehr von Vorteil wäre, die Heizbänder durch Elektronenlithographie herzustellen.

Die Projektierung und Realisierung von thermoelektrischen Planarmikrogeneratoren d.h. von solchen, die einen Wärmefluss in den Richtungen der Ebene der Schicht aufweisen,

verlangt die Entwicklung von angepassten Messtechniken für die Wärmeleitfähigkeit. Die  $3\omega$ -Methode kann bisher noch keine angepassten präzisen Messungen der Wärmeleitfähigkeit in der Ebene der Schichten bieten. Wir haben eine andere Methode anwenden müssen, um die Wärmeleitfähigkeit in dieser Richtung zu messen. Da die thermoelektrischen Mikrogeneratoren planaren Typs ein sehr großes Verhältnis von Oberfläche pro Volumen aufweisen, ist es darüber hinaus unabdingbar, neben der Wärmeleitfähigkeit die Emissivität und den Wärmeübergangskoeffizienten durch Konvektion zu messen. Um eine Datenbank zu erstellen, wurden diese Messungen an zahlreichen Materialtypen durchgeführt (thermoelektrische Werkstoffe, dielektrische Werkstoffe, Metalle). Mit Hilfe der erfassten Daten konnte die optimale Geometrie und die erwarteten Leistungen errechnet und die Verwendungsmöglichkeiten der Mikrothermogeneratoren definiert werden.

Unter allen Messverfahren ist das von Völklein und seinen Mitarbeitern entwickelte das geeignetste, um die Wärmeleitfähigkeit in der Ebene der Schichten sowie deren Emissivität zu messen. Indessen wird jedoch bei dieser Technik entweder die Herstellung großer freitragender Membranen des zu messenden Werkstoffes oder das Auftragen des Werkstoffes auf solche erforderlich. Diese Membranen müssen ein hohes Verhältnis von Länge und Breite aufweisen, in erster Linie wegen der bisher zur Interpretation der Versuchsergebnisse verwendeten Analysemethoden. Hierdurch wird die Anwendung der Methode eingeschränkt, da es nicht immer möglich ist, große Membranen mit spröden Materialien wie Supergittern oder mit starken inneren Spannungen herzustellen. Des Weiteren wurde die Völklein-Methode noch nie zur Wärmeleitfähigkeitsmessung von bei hoher Temperatur aufgetragenen thermoelektrischen Werkstoffen eingesetzt, wegen der Schwierigkeiten bei der Herstellung der Teststrukturen.

Durch die Völklein-Methode konnten wir die Wärmeleitfähigkeit und die Emissivität der Werkstoffe, mit Hilfe derer wir ein Demonstrationsbeispiel eines thermoelektrischen Mikrogenerators hergestellt haben, messen: mehrschichtiges  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ , mehrschichtiges  $\text{Cr}/\text{Au}$ , nicht dotiertes und mit Bor oder mit Phosphor dotiertes polykristallines Silizium. Wir haben die Kapazitäten dieser Methode auf die Messung von dünnen Schichten erweitert, die auf kleinen Membranen angefertigt werden und die bei hohen Temperaturen durch chemisches Aufdampfen (LPCVD) aufgebracht wurden.

Die Messungen des Wärmeübertragungskoeffizienten durch Konvektion, die in einer Luftatmosphäre mit atmosphärischem Druck auf unterschiedlich großen Membranen durchgeführt wurden, haben die Existenz eines Übergangs von einem Bereich konvektiven Wärmedurchgangs in einen Bereich des Wärmeübergangs durch Leitung in der

Luftatmosphäre in der Nähe der Membran nachgewiesen, wenn sich die Größe der Membran verringert. A priori ist dieser Übergang ungünstig für Mikrogeneratoren, deren kalte Quelle Luft ist, da das Wegfallen der konvektiven Bewegung die Erneuerung der durch die Membran aufgewärmten Luftmassen verhindert, was zu einem Absinken des Temperaturgradienten auf den Thermoelementen führt. Es wird vorgeschlagen, die kalte Quelle künstlich, mittels eines metallischen Kühlkörpers, der größer als die Membran ist, relativ nah an die Membran heranzuführen, wobei die Quelle im übrigen überall anders als im Bereich der Membran perfekt von der Wärmequelle isoliert sein muss.

Die Herstellung mit Hilfe der Mikrofabrikationsmethoden, die für das Silizium eines thermoelektrischen Mikrogenerators mit bis zu 39 thermoelektrischen Elementen pro Quadratmillimeter entwickelt wurden und für die Silizium als aktiver Werkstoff zur Anwendung kommt, wird vorgestellt. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass ein hohes Temperaturgefälle für die thermoelektrischen Elemente des mit sehr kleinen Wärmequellen betriebenen Mikrogenerators zustande kommt, wodurch die Möglichkeit eines guten Wirkungsgrades zu vermuten ist. Besonders hohe elektrische Übergangswiderstände haben jedoch die Messung der Leistungen der thermoelektrischen Energieumwandlungen des Mikrogenerators verhindert.

Wir haben analytische Formeln aufgestellt, mittels derer die geometrische Auslegung des Mikrogenerators in einfachen Fällen optimiert werden kann, und wir haben diese Resultate durch numerische Simulation bestätigt und sie hierdurch auf komplexe Geometrien und leistungsfähige thermoelektrische Materialien erweitert. Zwei mögliche Anwendungen eines solchen Generortyps haben wir unsere Aufmerksamkeit gewidmet: ein thermoelektrischer Mikrogenerator, der mit Hilfe einer radioaktiven Wärmequelle funktioniert (micro radio-isotope thermoelectric generator, mRTG) und eine thermoelektrische Uhr (body heat powered wristwatch, BHPW).

In der vorliegenden Dissertation haben wir das erste Mal analytisch und numerisch die optimale Dicke und Länge der Thermoelemente eines Mikrogenerators in Abhängigkeit von der Dicke, der Wärmeleitfähigkeit und der Größe des Substrats (der Membran) berechnet, ebenso wie Wärmeverluste durch Strahlung und Konvektion im Bereich der Membran. Das numerische Modell führt vor, dass die Länge und Dicke der Thermoelemente ebenfalls in Beziehung zu deren elektrischer und thermischer Leitfähigkeit stehen. Die optimale Dicke ist umso größer als die Wärmeleitfähigkeit des thermoelektrischen Werkstoffes schwächer ist. Zum Beispiel ist bei einem Material wie  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ein minimaler Wert von 5  $\mu\text{m}$  erforderlich,

damit die thermoelektrischen Planarmikrogeneratoren einen zufriedenstellenden Wirkungsgrad aufweisen, wenn sie unter Luftatmosphäre arbeiten. Wir haben gezeigt, dass die optimale Dicke der thermoelektrischen Elemente gleichzeitig ansteigt, während die Wärmeverluste durch Konvektion und Strahlung zunehmen. Dünne Schichten von weniger als 5  $\mu\text{m}$  Dicke sind für die thermoelektrische Energieerzeugung von eingeschränktem Interesse.

Die thermoelektrischen Mikrogeneratoren auf der Basis von dünnen Schichten sind sehr vielversprechend für die Versorgung von Mikrosystemen. Die Methoden der Mikrofabrikation ermöglichen die Herstellung einer großen Anzahl thermoelektrischer Elemente auf einer sehr kleinen Oberfläche, wodurch theoretisch eine elektromotorische Kraft von einigen Volt selbst mit sehr geringen Temperaturdifferenzen ( $< 10\text{ K}$ ) erreicht werden kann.

Die thermoelektrischen Mikrogeneratoren auf der Basis von dicken (5-10  $\mu\text{m}$ ) thermoelektrischen Schichten können zu kommerziellen Verwendungszwecken herangezogen werden, indem sie kleine elektronische Geräte versorgen, die nur einige Dutzend Mikrowatt elektrische Leistung benötigen. Diese Mikrogeneratoren können sich Wärmequellen bedienen, die eine sehr geringe Qualität aufweisen und wirksam mit Luft abgekühlt werden, dank ihres großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen im Bereich  $10^5$ . Hierbei könnte auch von den neusten Fortschritten durch Quanteneffekte in Materialien geringer Dimension profitiert werden.

Indessen können diese Mikrogeneratoren offenbar den konventionellen thermoelektrischen Generatoren bei der Erzeugung großer Leistungen ( $\geq 10\text{mW}$ ) keine Konkurrenz bieten. Diese werden im übrigen im Wettbewerb mit anderen Technologien in diesem Leistungsbereich stehen.

Der Schwachpunkt der thermoelektrischen Planarmikrosysteme könnte im Unterschied in der thermischen Expansion zwischen den thermoelektrischen Werkstoffen und dem Substrat liegen, welcher die Anwendung dieser Geräte auf einen eingeschränkten Temperaturbereich begrenzen würde. Die guten thermoelektrischen Materialien haben bei niedrigen Temperaturen und bis zur Umgebungstemperatur die Eigenschaft, sehr hohe Wärmeausdehnungskoeffizienten aufzuweisen. Die Stabilität der Schichten bei hohen Temperaturen lohnt es sich ebenfalls aufmerksam zu betrachten: Wir haben beispielsweise nachgewiesen, dass das Glühen unserer Siliziumschichten von einer abnehmenden Konzentration von Ladungsträgern an der Oberfläche durch Verdampfen der Dotierungsatome bei hoher Temperatur begleitet wird. Die geringe Kontaktfläche der Verbindungen zwischen den thermoelektrischen Elementen in den Mikrogeneratoren verleiht

annähern kann. Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit der durch Laserablation erzeugten PbTe-Schichten ist die  $3\omega$ -Methode nicht die am einfachsten durchführbare. Tatsächlich haben die nicht getemperten Schichten eine Tendenz dazu, sich abzulösen, wenn sie in eine Flüssigkeit getaucht werden oder wenn sie einem Thermoschock ausgesetzt werden. Im weiteren macht das Vorhandensein von Partikeln mikrometrischer Größe auf den Schichten, selbst in geringer Menge, jegliche elektrische Isolierung gegenüber dem Heizkörper schwierig. Wir glauben, dass die Völklein-Methode bei diesen Schichten einfacher durchzuführen ist, indem man die zu messende Schicht direkt auf die Teststrukturen aufbringt.

Die thermische und elektrische Leitfähigkeit der PbTe-Schichten nehmen während der thermischen Zyklen ab. Diese Abnahme hat als Ursache den großen Unterschied in der thermischen Ausdehnung zwischen dem PbTe und dem Substrat (Glas), was zu inneren Spannungen führt, die in Schichten, deren Wachstumsrichtung (100) ist, nicht einfach entspannt werden können und die zu Mikrorissen führen können. Die Fabrikation von Mehrschicht- PbTe/Bi hat es uns ermöglicht, dieses Problem zu lösen. Das Experiment wurde mit PbTe/Te-Schichten wiederholt, was zu völlig anderen Ergebnissen führte. Die Verwendung von Verbundwerkstoffen, deren Konstituenten sorgfältig ausgewählt werden müssen, hat technologischen Nutzen, um zuverlässige thermoelektrische Mikrosysteme herzustellen, die in einem großen Temperaturintervall funktionieren. Die Diffusion der Bestandteile in diesen Verbundwerkstoffen schränkt zweifelsohne die Verwendung dieser Materialien auf relativ niedrige Temperaturen ein.

Die Diffusion von Tellur in n-leitendem PbTe durch Tempern von mehrschichtigem PbTe/Te hat es nicht ermöglicht, ein Material des Typs p zu erhalten, obwohl die Ausbreitung von Tellur den Seebeck-Koeffizienten erhöhen konnte. Da der Erhalt einer p-leitenden PbTe-Schicht durch Laserablation auf Glas sehr schwierig ist, ohne dass sich die Zusammensetzung der Auftreffplatte ändert, muss auf die Erarbeitung ternärer Verbindungen in der Form von dünnen Schichten (z.B. PbSnTe) orientiert werden, die natürlicherweise vom Typ p sind.

Wir haben gut kristallisierte Schichten erhalten, obwohl ein sehr geringer Bleiüberschuss bei so niedrigen Temperaturen wie  $90^{\circ}\text{C}$  zu verzeichnen ist. Das würde es beispielsweise ermöglichen, unsere Schichten durch eine leicht durchzuführende Methode wie das Lift-off zu strukturieren.

Es sind weitere Forschungsbemühungen erforderlich, um neue Herstellungsverfahren für thermoelektrische Mikrogeneratoren zu entwickeln, die gleichzeitig einfacher sind und zu leistungsfähigeren Generatoren führen. Hierzu sind innovative Herstellungstechniken von

dicken thermoelektrischen Schichten (z.B. Elektroplattierung, Verwendung von nanoporösen dotierten Materialien) anzuwenden. Die Herstellung von thermoelektrischen Werkstoffen in Form von Mehrfachschichten bietet die Möglichkeit, die Wärmeleitfähigkeit herabzusetzen. Die während dieser Dissertation erlangte Erfahrung müsste es uns ermöglichen, die Wärmeleitfähigkeit dieser Strukturen zu messen.





**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Jean-Paul ISSI, Professeur, PCPM, Louvain-la-Neuve, Belgique**

**Monsieur Koji MIYAZAKI, Professeur, Kyushu Institute of Technology, Japon**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur JACQUOT Alexandre**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Ingénierie des Matériaux et des Microgénérateurs Thermoélectriques Planaires. "**

en vue de l'obtention du titre de :

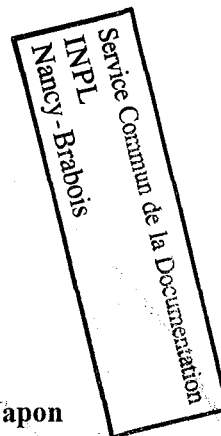
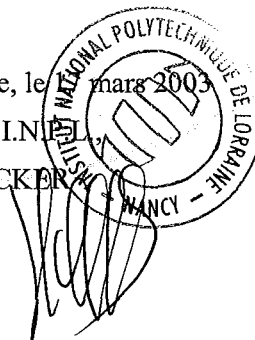
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « **Science et Ingénierie des Matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le **17 mars 2003**

Le Président de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANCEUVRE CEDEX



## Résumé :

Les microgénérateurs thermoélectriques planaires sont de nouvelles sources d'énergie pour l'électronique portable. Nous avons optimisé leur géométrie à l'aide d'un modèle analytique et numérique. La fabrication d'un générateur utilisant comme matériau actif du silicium est également présentée.

L'accès à la conductivité thermique est essentiel pour l'ingénierie des matériaux thermoélectriques utilisés dans ces microsystèmes. Le potentiel des méthodes 3omega et Völklein à mesurer cette grandeur sur des couches minces est étudié expérimentalement et par simulations numériques. Le transfert de chaleur entre les microsystèmes et leur environnement est étudié par la méthode Völklein.

Le facteur de mérite de couches de silicium polycristallin bien qu'améliorés par un facteur trois en diminuant la taille de grains reste faible. Les propriétés électriques de multicouches à base de PbTe ouvrent des perspectives intéressantes pour leur intégration dans les microsystèmes.

## **Planar thermoelectric microgenerators and materials engineering**

Planar microthermoelectric generators are new energy sources for portable electronics. We have optimized their geometry by using an analytical and numerical model. The fabrication process of a generator using polycrystallin silicon as the active material is also presented. The access to the thermal conductivity is essential for the engineering of thermoelectric materials the microgenerators are made of. The potential of the 3omega and Völklein methods to measure the thermal conductivity of thin films is investigated experimentally and by numerical simulations. The heat transfer between microsystems and their environment is studied by the Völklein method. The figure of merit of polycrystallin silicon layers has been improved by a factor of three but is still very low. The electrical properties of lead telluride-based multilayers offer good prospects for their integration in microsystems.

Discipline : Science et Ingénierie des matériaux

Mots-Clés : thermoélectricité, microgénérateur thermoélectrique planaire, silicium polycristallin, tellure de plomb, conductivité thermique, couches minces, multicouches, émissivité

Laboratoire : Laboratoire de Physique des Matériaux, UMR 7556,  
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, parc de Saurupt 54 042  
Nancy cedex.