

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 : Généralités	7
I. Phénomènes physiques : effets thermoélectriques	9
I.1. Effet Seebeck	9
I.2. Effet Peltier	11
I.3. Effet Thomson	12
I.4. Relations de Kelvin	12
II. Comportement thermoélectrique	13
II.1. Critères de performance	13
II.1.a. Facteur de mérite (ZT)	13
II.1.b. Facteur de puissance (PF)	14
II.2. Comportement métallique	15
II.2.a. Métal	15
II.2.b. Semi-conducteur dégénéré	17
II.3. Semi-conducteur non dégénéré	19
II.4. Conduction polaronique	21
III. Différentes approches pour améliorer le facteur de mérite	24
III.1. Stratégies d'amélioration du facteur de puissance	24
III.2. Stratégies de diminution de la conductivité thermique	27
IV. Thermogénérateur	28
IV.1. Principe de fonctionnement d'un thermogénérateur	28
IV.2. Efficacité du module thermoélectrique (η)	30
IV.3. Applications actuelles	31
V. Matériaux thermoélectriques	34
V.1. Etat de l'art	34
V.2. Oxydes semi-conducteurs	37
V.3. Oxydes de type delafossite	39
V.3.a. Massifs	40
V.3.b. Couches minces	41
VI. Conclusions	43
VII. Références	44
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	55

I. Elaboration des couches minces	57
I.1. Pulvérisation cathodique magnétron	57
I.1.a. Principe	57
I.1.b. Morphologie des dépôts	60
I.1.c. Description du dispositif expérimental	61
I.1.d. Elaboration de la cible	62
I.2. Traitement thermique	63
II. Techniques de caractérisation	64
II.1. Spectroscopie à décharge luminescente	64
II.2. Dosage par microsonde de Castaing	65
II.3. Détermination des épaisseurs des couches minces par profilométrie	66
II.4. Caractérisations structurales et microstructurales	67
II.4.a. Analyse cristallographique par Diffraction des Rayons X (DRX)	67
II.4.b. Spectroscopie RAMAN	67
II.4.c. Microscopie à force atomique (AFM)	68
II.4.d. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)	70
II.4.e. Microscopie électronique en transmission (MET)	70
II.5. Caractérisations des propriétés de transport	71
II.5.a. Conductivité électrique en 4 pointes	71
II.5.b. Coefficient Seebeck	72
II.5.c. Conductivité thermique par la méthode 3ω	76
II.6. Caractérisations optiques	81
III. Références	82
Chapitre 3 : Etude des propriétés de transport des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$	85
I. Elaboration des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$	87
I.1. Dépôt par pulvérisation cathodique-magnétron	88
I.2. Traitement thermique	88
II. Influence de la température de recuit	89
II.1. Homogénéité et composition des couches minces.	89
II.2. Caractérisations structurales	91
II.2.a. Etude par diffraction de rayons X en incidence rasante	91
II.2.b. Etude par spectroscopie RAMAN	93
II.3. Caractérisations microstructurales	94

II.4. Analyse des propriétés optiques _____	96
II.5. Analyse des propriétés de transports _____	101
II.5.a. Propriétés électriques _____	101
II.5.b. Coefficient Seebeck _____	104
II.5.c. Facteur de puissance _____	107
II.6. Propriétés fondamentales de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ à partir des propriétés de transports ____	109
II.6.a. Densité de porteurs (n_s) _____	109
II.6.b. Mobilité (μ) _____	111
II.6.c. Energie de Fermi (E_F) _____	111
II.6.d. Masse effective équivalente des polarons (m^*) _____	112
III. Influence de l'épaisseur _____	113
III.1. Caractérisations structurales et microstructurales _____	113
III.1.a. Etude par diffraction de rayons X en incidence rasante _____	113
III.1.b. Etude par microscopie à force atomique _____	115
III.1.c. Etude par microscopie électronique à balayage à effet de champ _____	116
III.2. Analyse des propriétés optiques _____	118
III.3. Analyse des propriétés thermoélectriques et électriques _____	119
III.3.a. Coefficient Seebeck _____	119
III.3.b. Propriétés électriques _____	121
III.3.c. Facteur de puissance _____	126
IV. Conclusions _____	127
V. Références _____	129
Chapitre 4 : Etude du comportement thermoélectrique des couches minces de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ _____	137
I. Elaboration des couches minces de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ _____	139
I.1. Dépôt par pulvérisation cathodique-magnétron _____	140
I.2. Traitement thermique _____	140
II. Etude des films de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ _____	140
II.1. Vérification de la composition des couches minces _____	141
II.2. Caractérisations structurales et microstructurales _____	141
II.2.a. Etude par diffraction de rayons X en incidence rasante _____	141
II.2.b. Etude par microscopie électronique à balayage à effet de champ _____	146
II.2.c. Etude par microscopie électronique en transmission à haute résolution ____	148
II.2.d. Etude par spectrométrie optique de décharge lumineuse _____	150

II.2.e. Etude par microscopie à force atomique	151
II.3. Analyse des propriétés optiques	153
II.4. Analyse des propriétés électriques	155
II.5. Analyse des propriétés thermoélectriques	159
III. Conclusions	163
IV. Références	165
Chapitre 5 : Etude du comportement thermoélectrique des couches minces de $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2\text{:Mg}$	169
I. Elaboration des couches minces de $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2\text{:Mg}$	171
I.1. Dépôt par pulvérisation cathodique-magnétron	172
I.2. Traitement thermique	172
II. Etude de films de $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2\text{:Mg}$	172
II.1. Vérification de la composition des couches minces	173
II.2. Caractérisations structurales et microstructurales	173
II.2.a. Etude par diffraction de rayons X en incidence rasante	173
II.2.b. Etude par microscopie à force atomique	176
II.3. Analyse des propriétés optiques	178
II.4. Analyse des propriétés électriques	182
II.5. Analyse des propriétés thermoélectriques	184
II.6. Comparaison des propriétés de transport des trois composés	186
II.6.a. Coefficient Seebeck	186
II.6.b. Conductivité électrique	187
II.6.c. Facteur de puissance	189
III. Conclusions	190
IV. Références	192
Chapitre 6 : Etude des propriétés thermiques des couches minces et élaboration et caractérisation d'un module thermoélectrique	193
I. Etude des propriétés thermiques des couches minces	196
I.1. Conductivité thermique par la méthode 3ω	196
I.2. Modélisation thermique	199
I.2.a. Méthodologie	200
I.2.a.(i) Description du modèle	200
I.2.a.(ii) Description des lois physiques utilisées	201
I.2.b. Détermination expérimentale des paramètres physiques	203

I.2.c. Représentation des résultats	205
I.2.d. Vérification expérimentale de $T_{\text{mesurée}}$ et $T_{\text{simulée}}$	207
I.2.e. Résultats des simulations	208
I.2.e.(i) Influence de la conductivité thermique du film	208
I.2.e.(ii) Influence de l'épaisseur du film	209
I.2.e.(iii) Influence de l'émissivité	211
I.2.f. Facteur de mérite modifié	213
II. Etude d'un module thermoélectrique	215
II.1. Elaboration du module thermoélectrique	215
II.2. Caractérisation du module « unileg » avec $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$	215
III. Conclusions	222
IV. Références	223
Conclusions et perspectives	227

Rapport-Gratuit.com

Introduction

De nos jours, une grande partie de l'énergie produite est perdue sous forme de chaleur. Par exemple, aux Etats-Unis, cela correspond à une perte énergétique de 60 %. Dans le cadre de cette problématique éco-énergétique actuel, certains chercheurs travaillent sur la production d'énergie verte pour améliorer les rendements de conversion notamment en utilisant la thermoélectricité qui permet la conversion directe et réversible de l'énergie thermique en énergie électrique. Les thermogénérateurs proposent à cet effet la récupération de cette chaleur pour la convertir en énergie électrique.

Toutefois, le rendement des dispositifs thermoélectriques reste très faible pour une industrialisation à grande échelle. Par exemple, le rendement du module thermoélectrique le plus performant obtenu par l'entreprise TEC est actuellement de 12 % seulement. De plus, la plupart des composés utilisés en thermoélectricité comportent des éléments nocifs pour l'environnement et sont souvent instables pour une utilisation dans l'air ambiant. C'est notamment le cas du tellure de bismuth (Bi_2Te_3) utilisé dans les modules Peltier commerciaux, ou des alliages silicium-germanium (SiGe) utilisés dans des générateurs thermoélectriques pour différentes applications de « niche ». Pour y remédier, les deux principaux axes de recherche actuellement explorés afin de répondre aux exigences de performances et de stabilités sont d'une part, la recherche de nouveaux composés et d'autre part le développement de matériaux sous de nouvelles formes de basses dimensionnalités (nanostructuration, multicouches...). L'objectif principal est d'avoir un matériau avec un facteur de mérite (ZT) le plus élevé possible, c'est-à-dire avec un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés et une faible conductivité thermique.

Les familles de matériaux très étudiées qui répondent plus ou moins à ces critères sont les siliciures, les half-heuslers et les skutterudites. En ce qui concerne les oxydes, les études sur les phases de type NaCo_2O_4 ont révélé des propriétés thermoélectriques intéressantes du fait de leurs contributions orbitales et de spin et leur comportement hautement dégénéré. Les oxydes ont l'avantage d'être souvent plus stables en

température et sous air, plus légers et pour la plupart de ceux étudiés pour la thermoélectricité, d'être composés d'éléments moins polluants. Les oxydes de type delafossite sont largement reportés dans la littérature en tant que semi-conducteur transparent de type p avec des conductivités électriques relativement élevées et une grande énergie de gap, ce qui peut faire d'eux également de potentiels candidats pour les applications thermoélectriques.

De façon générale, la conductivité thermique d'un matériau sous forme de couche mince est plus faible que celle du même matériau à l'état massif en raison de la nanostructuration existante dans les films. Ainsi, une des possibilités pour diminuer la conductivité thermique des oxydes est de les élaborer sous forme de couche mince. Ce mode de mise en forme est par ailleurs souhaitable pour combler la demande en modules thermoélectriques miniaturisés dans le domaine de la microélectronique notamment en tant que thermogénérateur ou sonde de température de haute précision.

A cet effet, ce travail de thèse a consisté à élaborer et caractériser des couches minces à base d'oxydes $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) dopées au magnésium en vue d'optimiser leurs propriétés thermoélectriques.

Ce manuscrit se divise en six chapitres.

Le premier sera consacré à la définition de la thermoélectricité, à la présentation du comportement thermoélectrique de différents types de matériaux et aux stratégies d'amélioration potentielles. L'état de l'art sur les matériaux thermoélectriques et la description des thermo-générateurs en tant qu'exemple d'application y figureront également.

Le second chapitre présentera les techniques d'élaboration et de traitement thermique des films minces, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

Les propriétés de transport et les comportements thermoélectriques des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$, de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ et de $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2\text{:Mg}$ seront présentés respectivement dans les troisième, quatrième et cinquième chapitres. Les conditions d'élaboration et de traitements thermiques des couches minces seront décrites dans un

premier temps puis nous étudierons les influences de l'épaisseur et de la température de traitement thermique de ces couches sur les propriétés structurales, microstructurales et physiques.

Enfin, la dernière partie traitera des propriétés thermiques des couches minces. Pour cela, dans un premier temps, les résultats de mesures de conductivité thermique par la méthode 3ω seront présentés. Ensuite nous montrerons le résultat des modélisations par éléments finis des températures obtenues en surface des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ en prenant en compte les influences des paramètres et des propriétés du film et du substrat. Enfin, nous exposerons les performances électriques d'un module thermoélectrique « unileg » en couches minces comportant des jambes de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$.

Chapitre 1 : Généralités

Dans ce premier chapitre, nous définirons les effets thermoélectriques et nous présenterons les critères de performance puis les propriétés thermoélectriques des métaux et des semi-conducteurs. Nous décrirons ensuite les différentes approches utilisées pour améliorer les performances des matériaux thermoélectriques puis nous présenterons le thermogénérateur en décrivant son principe de fonctionnement et les applications actuelles. Enfin nous détaillerons l'état de l'art des matériaux thermoélectriques et avant de conclure, nous traiterons de l'oxyde de lafossite sous forme de couche mince qui a été choisi pour notre étude.

I. Phénomènes physiques : effets thermoélectriques

La découverte des effets thermoélectriques date de la première moitié du 19^{ème} siècle. Thomas Seebeck, Jean Charles Peltier et William Thomson connu sous le nom de Kelvin ont contribué progressivement à la compréhension de ce phénomène physique.

I.1. Effet Seebeck

En 1821, Thomas Seebeck remarqua que l'aiguille d'une boussole placée au centre d'un circuit constitué de deux matériaux distincts est déviée lorsque l'une des deux jonctions entre les matériaux est chauffée (Figure 1-1) ¹.

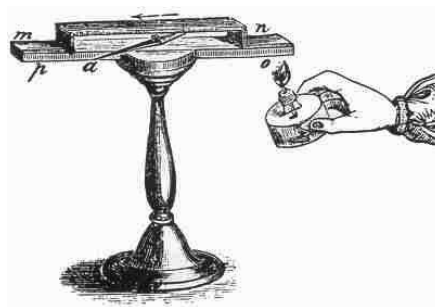


Figure 1-1 : Illustration de l'expérience effectuée par T. Seebeck ¹.

Il expliqua ce phénomène par l'apparition d'un champ magnétique mais il s'agit en réalité d'un effet thermoélectrique. Autrement dit, lorsqu'on soumet un barreau allongé à une

différence de température (ΔT), une différence de potentiel (ΔV) est générée à ses bornes (Figure 1-2).

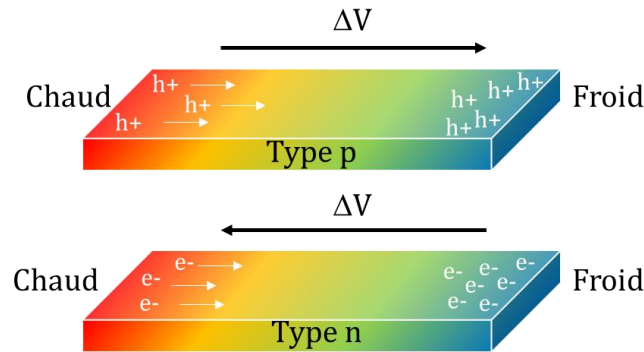


Figure 1-2 : Barreau allongé soumis à un gradient de température dans le cas d'un matériau type p et type n.

La relation macroscopique entre ces deux grandeurs s'écrit:

$$\Delta V = -S \Delta T \quad (1-1)$$

Où S est le coefficient Seebeck exprimé en $V.K^{-1}$. Ce coefficient également appelé pouvoir thermoélectrique absolu du matériau est sensible à la densité des porteurs de charges (électrons, trous) ². En effet, lorsque le barreau est soumis à un gradient de température, les porteurs de charge quelle que soit leur nature, se déplacent du côté chaud vers le côté froid par agitation thermique satisfaisant l'équation de Drift-diffusion. Pour les porteurs de charge type trou, dans le sens conventionnel, le potentiel électrique est négatif et donc le coefficient Seebeck est positif. De la même façon, pour les porteurs de charge de type électron, le coefficient Seebeck est négatif.

Dans la pratique, la mesure du coefficient Seebeck n'est pas simple ³⁻⁵. Il ne peut être mesuré que pour un couple de matériaux, d'où la nécessité de disposer d'une référence connue. La mesure de coefficient Seebeck sur une référence est rendue possible par la propriété des matériaux supraconducteurs d'avoir un coefficient Seebeck (S) strictement nul. Dans ce cas, la tension mesurée n'est due qu'à la contribution du matériau de référence ⁴. L'inconvénient de cette méthode est que la température imposée doit être inférieure à la température critique du matériau pour obtenir la phase supraconductrice. Pour déterminer le coefficient Seebeck à haute température, il y a une autre méthode qui

repose sur l'utilisation du coefficient Thomson défini dans le paragraphe I.3 qui est mesurable dans un matériau unique. Des organismes spécialistes tels que *National Institute of Standard and Technology (NIST)* aux Etats-Unis utilisent cette méthode pour la détermination précise des valeurs du coefficient Seebeck des références à plus haute température. En effet, le coefficient Seebeck peut être obtenu par l'intégration à partir d'une température (T) où sa valeur est connue :

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\tau}{T} dT \quad (1-2)$$

Où τ est le coefficient Thomson. $S(T_0)$ est obtenu en utilisant une référence. La principale difficulté de cette méthode est dans la mesure du coefficient Thomson. En effet, la contribution de l'effet Thomson décrit dans le paragraphe I.3 est négligeable devant l'effet Joule concernant la production de chaleur.

I.2. Effet Peltier

Une dizaine d'années après la découverte de l'effet Seebeck, le physicien Jean-Charles Peltier, montre qu'un gradient de potentiel n'engendre pas seulement un flux de charge (\vec{j}) mais également un flux de chaleur (\vec{q}) ⁶.

$$\vec{q} = \Pi \vec{j} \quad (1-3)$$

Où Π est le coefficient Peltier.

Lorsque deux matériaux a et b sont mis en contact et parcourus par un courant électrique (I) comme montré à la Figure 1-3, si $\Pi_a > \Pi_b$, il y aura un dégagement de chaleur à la jonction. Si $\Pi_a < \Pi_b$ la jonction va se refroidir. Le raisonnement est inversé si le courant électrique est orienté de b vers a. La puissance thermique dégagée ou absorbée (Q) est proportionnelle à l'intensité du courant (I) ².

$$Q = (\Pi_a - \Pi_b) I \quad (1-4)$$

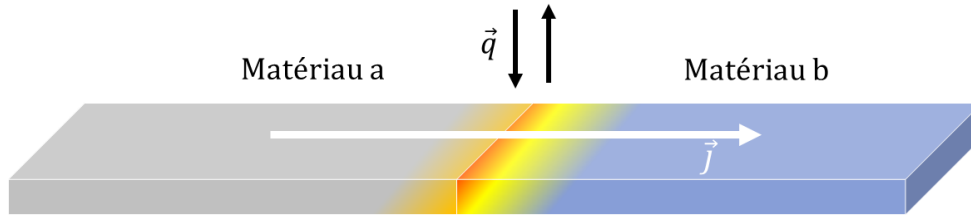


Figure 1-3 : Illustration de l'effet Peltier.

I.3. Effet Thomson

L'effet Thomson ⁷ considère un conducteur unique traversé par un courant électrique d'intensité (I), dont les deux extrémités sont soumises à une différence de température (ΔT). Dans ce cas, le matériau échange avec l'extérieur une quantité de chaleur qui peut être positive ou négative suivant le sens du courant et le gradient de température (Figure 1-4). La quantité de chaleur absorbée ou émise (Q_T) par unité de temps et de volume s'exprime par :

$$Q_T = -\tau \vec{J} \vec{\Delta T} \quad (1-5)$$

Où τ est le coefficient de Thomson exprimé en $V.K^{-1}$.

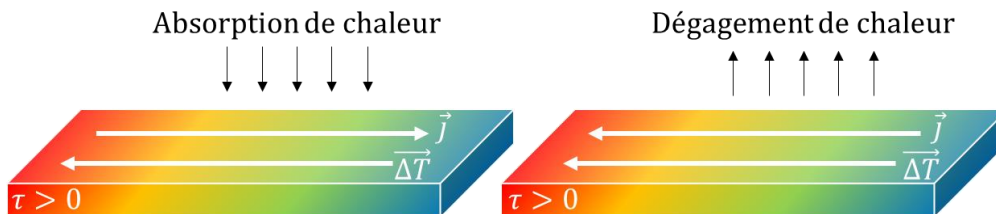


Figure 1-4 : Illustration de l'effet Thomson.

I.4. Relations de Kelvin

En plus d'avoir mis en évidence le troisième effet thermoélectrique présenté ci-dessus, William Thomson connu sous le nom de Lord Kelvin, a montré que les coefficients S , Π et τ sont liés entre eux selon :

$$\Pi = ST \quad (1-6)$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (1-7)$$

Ces deux équations constituent les relations de Kelvin. Elles résultent de l'application de la thermodynamique des processus irréversibles. Leur validité a été démontrée pour plusieurs matériaux thermoélectriques et il est admis que ces relations sont valables pour tous les matériaux utilisés pour des applications thermoélectriques. Les trois coefficients (S , Π et τ) sont également dépendants de la température ².

II. Comportement thermoélectrique

Les critères de performance et les comportements thermoélectriques des métaux et des semi-conducteurs seront décrits ci-dessous.

II.1. Critères de performance

Le facteur de mérite (ZT) et le facteur de puissance (PF) évaluent la performance des matériaux thermoélectriques.

II.1.a. Facteur de mérite (ZT)

En 1957, A.F Ioffe, physicien soviétique introduit le facteur de mérite pour caractériser les matériaux thermoélectriques ⁸. Il montre que les meilleurs matériaux thermoélectriques doivent avoir un coefficient Seebeck (S) élevé, avec une conductivité thermique (κ) faible pour maintenir un gradient de température suffisant, ainsi qu'une forte conductivité électrique (σ), pour diminuer la chaleur perdue par effet Joule.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1-8)$$

Où T est la température.

La conductivité thermique (κ) est constituée de deux contributions, l'une liée aux porteurs de charges ($\kappa_{\text{électrons}}$), et l'autre aux vibrations du réseau (κ_{phonons}).

$$\kappa = \kappa_{\text{électrons}} + \kappa_{\text{phonons}} \quad (1-9)$$

La contribution électronique est liée à la conductivité électrique (σ) par la loi de Wiedeman-Franz ⁹.

$$\kappa_{\text{électrons}} = LT\sigma \quad (1-10)$$

Avec L le nombre de Lorenz $2.4 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ pour les électrons libres (ce qui ne satisfait pas tous les matériaux).

La conductivité thermique due aux vibrations du réseau est causée par l'interaction phonon-phonon et électron-phonon. La diffusion des phonons réduit leur libre parcours moyen, elle peut être due aux défauts, aux interfaces et aux autres phonons. Cela permet d'avoir une conductivité thermique faible et donc un ZT élevé.

II.1.b. Facteur de puissance (PF)

L'amélioration du facteur de mérite des matériaux thermoélectriques est donc une étape primordiale pour pouvoir les utiliser dans les modules thermoélectriques. Pour cela, dans un premier temps, nous allons présenter comment maximiser le facteur de puissance (PF) qui tient en compte uniquement le coefficient Seebeck et la conductivité électrique :

$$PF = S^2\sigma \quad (1-11)$$

Etant donné que le coefficient Seebeck et la conductivité sont reliés entre eux via la densité de porteurs, lorsque cette dernière augmente le coefficient Seebeck diminue et la conductivité électrique augmente. De ce fait, il est intéressant de trouver un facteur de puissance optimal pour les matériaux étudiés avant de s'intéresser à la conductivité thermique.

Les propriétés thermoélectriques notamment le coefficient Seebeck et la conductivité électrique dépendent de la densité de porteurs du matériau ¹⁰ et donc de son comportement métallique, semi-conducteur non dégénéré ou dégénéré ¹¹. De ce fait, elles obéissent à des lois différentes. La Figure 1-5 montre la variation du coefficient Seebeck,

de la conductivité électrique et du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charges. Etant donné que le coefficient Seebeck et la conductivité électrique varient inversement avec la densité de porteurs, le facteur de puissance optimal est obtenu pour les matériaux fortement dopés pour lesquels la densité de porteurs est de l'ordre de 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} . Ces valeurs correspondent à des semi-conducteurs dégénérés.

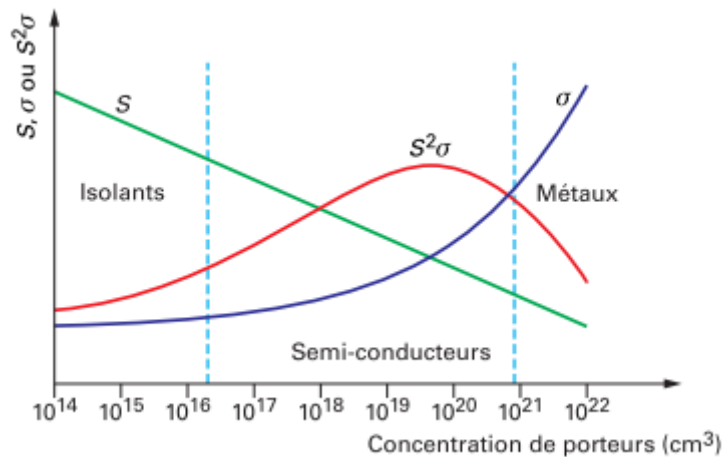


Figure 1-5 : Influence de la concentration de porteurs de charges sur le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et le facteur de puissance ¹⁰.

Suivant la nature du matériau (métal ou semi-conducteur), les propriétés thermoélectriques ne sont pas décrites de la même façon.

II.2. Comportement métallique

II.2.a. Métal

Les métaux sont une classe de matériaux où le niveau de Fermi est dans une bande permise (Figure 1-6). Leur coefficient Seebeck et leur conductivité électrique sont reliés via l'équation (1-12) dans le modèle semi-classique par la relation de Mott ¹² :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3q} T \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (1-12)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), q est la charge électrique, E est l'énergie et E_F est l'énergie de Fermi.

La conductivité électrique à une énergie donnée, quant à elle, est donnée par la relation suivante :

$$\sigma(E) = qn(E)\mu(E) \quad (1-13)$$

Où $n(E)$ et $\mu(E)$ sont respectivement la densité d'état et la mobilité électronique à une énergie donnée.

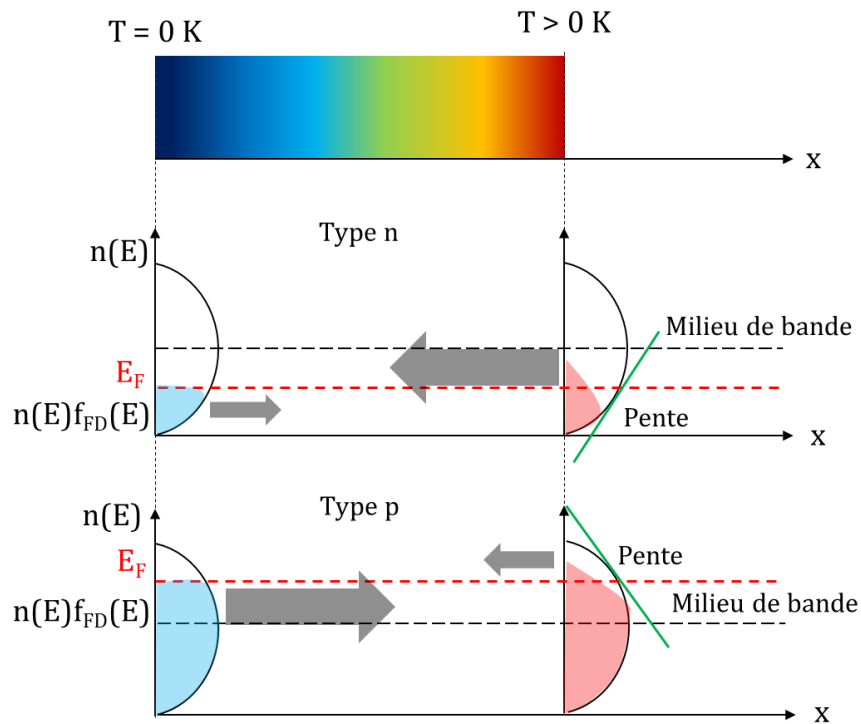


Figure 1-6 : Schéma explicatif du coefficient Seebeck dans un métal.

La fonction de distribution Fermi –Dirac (f_{FD}) donne la probabilité d'occupation des états électroniques. L'aire sous la courbe $n(E)f_{FD}(E)$ qui s'élargit avec la température, correspond donc au nombre de « particules ». En combinant les équations (1-12) et (1-13), nous pouvons constater que le coefficient Seebeck sera maximal si $n(E)$ présente

une pente maximale (dérivée) au niveau de l'énergie de Fermi (Figure 1-6) qui ne varie pas en fonction de la température dans un métal. La dérivée de la densité d'état électronique près du niveau de Fermi est responsable du signe du coefficient Seebeck. De ce fait, attribuer le signe du coefficient Seebeck au type de porteur de charge (trou ou électron) n'est pas assez rigoureux comme analyse. Dans le cas du métal, on parle plutôt d'électrons chauds situés au-dessus de l'énergie de Fermi (type n) et d'électrons froids situés en dessous de l'énergie de Fermi (type p) qui diffusent majoritairement sous un gradient thermique comme le montre la Figure 1-6. Il y a également un flux inverse minoritaire qui s'explique par la densité d'états disponibles à faible énergie. En effet, dans le métal où les porteurs de charge sont des électrons, il existe de nombreux cas où le coefficient Seebeck est positif ¹³ pour des structures de bande complexes.

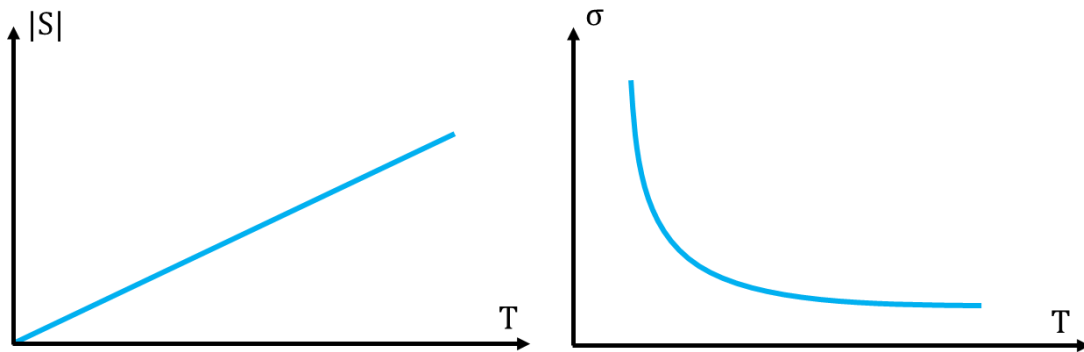


Figure 1-7 : Coefficient Seebeck et conductivité électrique en fonction de la température dans un métal classique.

La variation classique du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique en fonction de la température dans un métal est décrite à la Figure 1-7. Lorsque la température augmente, le phénomène de diffusion des électrons augmente donc la mobilité diminue, ce qui se traduit également par une diminution de la conductivité électrique. De plus, la distribution de Fermi sera plus étendue avec la température (Figure 1-6) en permettant l'accès à des plus hautes énergies et donc le coefficient Seebeck augmente.

II.2.b. Semi-conducteur dégénéré

Le semi-conducteur dégénéré est un matériau fortement dopé qui a un comportement métallique. Son niveau de Fermi se situe près de la bande de conduction (type n) ou de valence (type p). La Figure 1-8 montre la densité d'états électronique en fonction de

l'énergie dans un semi-conducteur dégénéré de type p. Dans ce cas, l'énergie de Fermi se situe à $\pm 3k_B T$ du bord de la bande de valence (zone grisée).

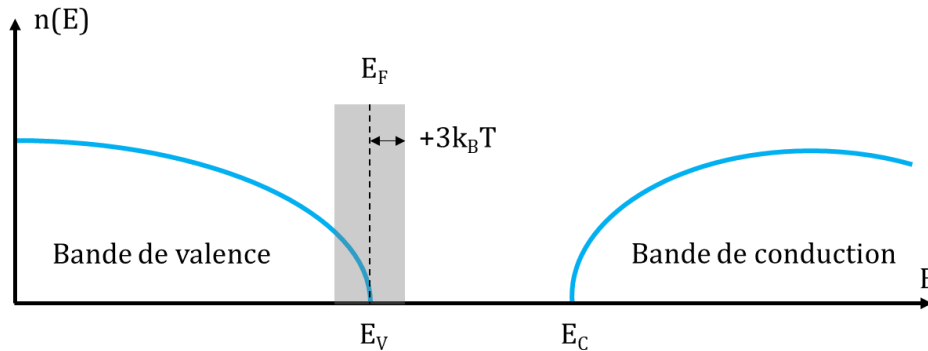


Figure 1-8 : Densité d'état électronique en fonction de l'énergie dans un semi-conducteur dégénéré de type p.

Les porteurs libres dans le semi-conducteur dégénéré se comportent comme dans un métal. De ce fait, les équations et les variations du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique (Figure 1-7) décrits pour le métal restent valides dans ce cas.

Pour déterminer le caractère dégénéré d'un semi-conducteur, on peut utiliser la relation de Jonker ¹⁴ donnée dans l'équation(1-14) qui est basée sur le modèle des bandes de valence et de conduction parabolique. En effet, en traçant le coefficient Seebeck en fonction du logarithme népérien de la conductivité électrique, nous pouvons constater si :

- la courbe obtenue est parallèle à la pente k_B/q qui traduit le comportement des gaz d'électrons libres activé thermiquement, le semi-conducteur étudié est non-dégénéré,
- elle ne suit pas la pente k_B/q , dans ce cas le semi-conducteur étudié est dégénéré.

$$S = \pm \frac{k_B}{q} (\ln \sigma - \ln \sigma_0) \quad (1-14)$$

Avec $\ln(\sigma_0)$ une constante.

II.3. Semi-conducteur non dégénéré

Un semi-conducteur se définit par l'existence d'une bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction. Un semi-conducteur non dégénéré est un matériau pour lequel le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite (zone grisée) et plus précisément proche du centre s'il est pur, comme le montre la Figure 1-9. Pour un semi-conducteur dopé, le niveau de Fermi dépend des niveaux dopants et de la température.

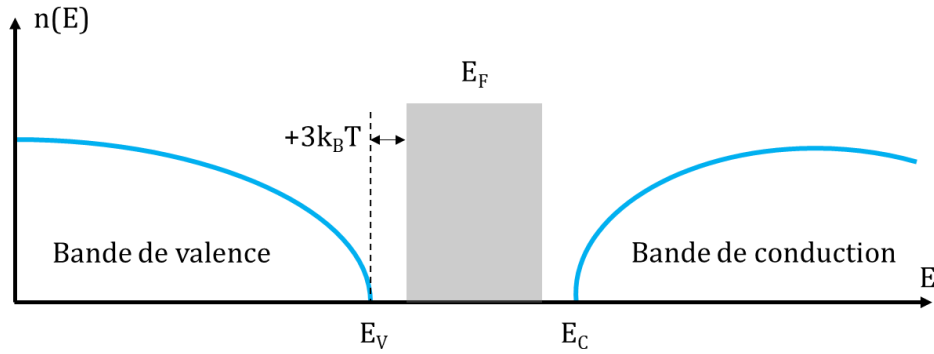


Figure 1-9 : Densité d'état électronique en fonction de l'énergie dans un semi-conducteur non dégénéré.

Dans ce cas, $|E_F - E| \ll 3 k_B T$ ($E = E_C$ ou E_V) et le coefficient Seebeck pour une conduction par des trous et par des électrons ^{15, 16} est donné respectivement par:

$$\text{Pour un type p,} \quad S = \frac{k_B}{q} \left(\frac{E_F - E_V}{k_B T} + A_s \right) \quad (1-15)$$

$$\text{Pour un type n,} \quad S = \frac{k_B}{q} \left(\frac{E_C - E_F}{k_B T} + A_s \right) \quad (1-16)$$

Où A_s est une constante de transport ($0 \leq A_s \leq 4$) qui est égale à $s+5/2$ avec s un paramètre de diffusion.

La conductivité électrique est donnée par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (1-17)$$

Où $\sigma_0 = N_v \mu \exp(As)$ avec N_v la densité d'état effective dans la bande. E_A est l'énergie d'activation des porteurs de charge qui correspond à l'énergie nécessaire pour franchir la bande interdite.

La variation classique du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique en fonction de la température dans un semi-conducteur non dégénéré est schématisée dans la Figure 1-10. Le coefficient Seebeck augmente à basse température, atteint un maximum puis diminue lorsque la température augmente. Cette variation peut être expliquée par la conduction bipolaire qui implique à la fois les électrons et les trous ¹⁷. Le coefficient Seebeck macroscopique est alors donné par :

$$S = \frac{\sigma_p S_p - \sigma_n |S_n|}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (1-18)$$

Où σ_n , σ_p , S_n et S_p sont respectivement la conductivité électrique et le coefficient Seebeck dû aux électrons et aux trous.

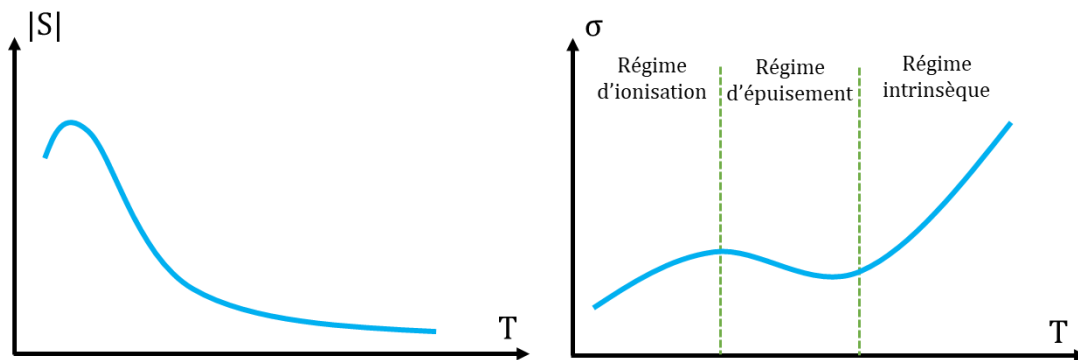


Figure 1-10 : Coefficient Seebeck et conductivité électrique en fonction de la température dans un semi-conducteur non dégénéré.

En régime intrinsèque, le coefficient Seebeck tend toujours vers une valeur asymptotique à haute température. Lorsqu'il y a autant d'électrons que de trous avec des mobilités similaires, il tend vers zéro. Quant à la variation de la conductivité électrique, elle peut

être expliquée par la variation de la densité de porteurs qui augmente dans le régime d'ionisation (les niveaux donneurs ou accepteurs sont ionisés progressivement) puis diminue dans le régime d'épuisement en raison de la diffusion des porteurs (les niveaux donneurs ou accepteurs ont tous été ionisés). Dans le régime intrinsèque à haute température, elle augmente de nouveau en fonction de la température par transition inter-bande.

II.4. Conduction polaronique

Dans un réseau périodique neutre composé de cations et d'anions, l'introduction d'un porteur de charge (électron ou trou) par un dopant génère une polarisation électrique au voisinage (création de valence mixte dans le cas des oxydes), conduisant à une modification locale des positions des ions autour du porteur de charge (Figure 1-11). Un polaron est donc une quasi particule composée d'un électron ou d'un trou et une déformation de maille qui l'accompagne jusqu'à une distance r (le rayon de polaron). L'interaction entre le porteur de charge et le réseau dicte la taille de polaron. Dans le cas où cette interaction est forte : la déformation au voisinage de porteur de charge est limitée aux atomes les plus proches. On parle alors de petit polaron.

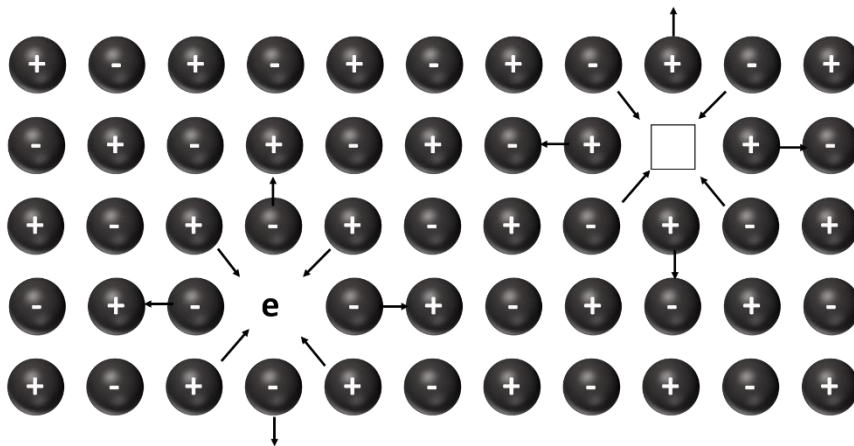


Figure 1-11 : Schéma représentant la formation d'un polaron.

Le transport de charge peut donc être également assuré par des polarons. Les polarons se déplacent d'un site à un autre par distorsion de réseau associée à ceux-ci. Dans ce cas, le coefficient Seebeck n'obéit pas aux mêmes lois que les porteurs libres. En effet, les

modèles de bande et de Drude ne sont pas satisfaits. Il s'agit donc d'un cas particulier de semi-conducteur.

Le coefficient Seebeck est alors donné par une approche thermodynamique basé sur l'entropie. En effet, le coefficient Seebeck (S) et le potentiel chimique (μ) sont reliés via la formule suivante :

$$S = \frac{\mu}{qT} \quad (1-19)$$

Le potentiel chimique, dépend de l'entropie (\mathcal{S}) par porteur n à une énergie (E) et un volume (V) donnés.

$$\mu = T \left(\frac{d\mathcal{S}}{dn} \right)_{E,V} \quad (1-20)$$

Les équations (1-19) et (1-20) donnent :

$$S = \frac{1}{q} \left(\frac{d\mathcal{S}}{dn} \right)_{E,V} \quad (1-21)$$

L'entropie se définit avec la relation :

$$\mathcal{S} = k_B \ln \Omega \quad (1-22)$$

Avec (Ω) le nombre d'états disponibles.

En combinant les équations (1-21) et (1-22), le coefficient Seebeck suit la loi de Heikes ¹⁸ étendue développée par Koshibae *et al* ¹⁹.

$$S = \frac{k_B}{q} \ln \left(\frac{g_A}{g_B} \frac{x}{1-x} \right) \quad (1-23)$$

Où g_A et g_B sont respectivement la dégénérescence du couplage spin-orbite des ions A et B et x est le ratio de la concentration d'ions B autrement dit le taux de porteurs de charge introduit dans la structure.

Dans le cas d'une conduction polaronique, le coefficient Seebeck est donc indépendant de la température comme le montre l'équation (1-23).

La mobilité des polarons est faible comparée à celle des porteurs libres et sa masse effective équivalente est élevée. L'énergie thermique est nécessaire pour le saut des polarons. Deux mécanismes de transport des polarons sont possibles suivant le domaine de température. La connaissance de la température de Debye (T_θ) du matériau devient indispensable pour différencier les deux mécanismes de transport par polarons.

Pour $T < T_\theta/2$, le transport des polarons est assisté par des phonons. La conduction se fait par un mécanisme de saut des petits polarons à distance variable. Dans ce cas, la conductivité électrique suit la loi de Mott ¹² :

$$\ln \sigma \propto -(1/T)^{1/4} \quad (1-24)$$

Pour $T > T_\theta/2$, la conduction polaronique est activée thermiquement et elle est donnée par :

$$\sigma = \frac{nq^2 f d^2}{k_B T} \exp(-2\Phi d) \exp\left(-\frac{E_{\sigma p}}{k_B T}\right) \quad (1-25)$$

Avec n la densité de porteurs, f la fréquence de saut, d la distance de saut moyenne entre deux sites, $E_{\sigma p}$ l'énergie d'activation polaronique et $\exp(-2\Phi d)$ une constante qui décrit la décroissance de l'amplitude de la fonction d'onde où $\phi = \frac{\sqrt{2mU}}{\hbar}$ avec U la barrière de potentiel.

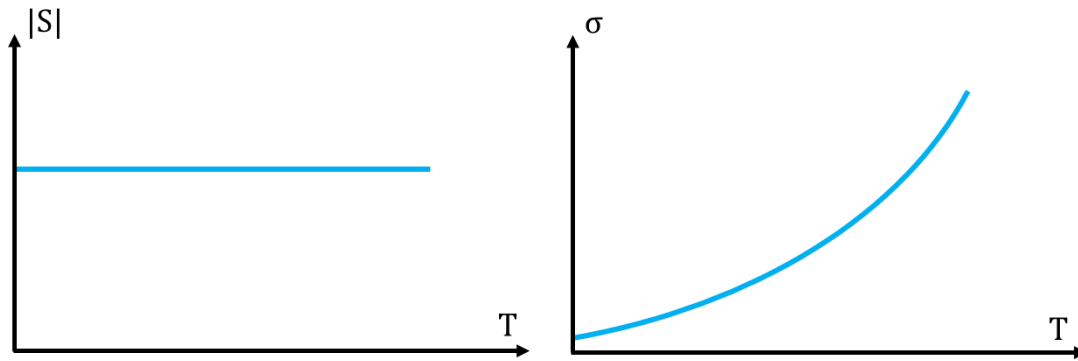


Figure 1-12 : Coefficient Seebeck et conductivité électrique caractéristique d'une conduction polaronique en fonction de la température.

La représentation schématique du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique dans le cas d'une conduction polaronique est montrée en fonction de la température à la Figure 1-12. Le coefficient Seebeck ne varie pas tandis que la conductivité électrique augmente avec la température. L'invariance du coefficient Seebeck est le résultat de la densité de porteurs qui est constante avec la température. Quant à la conductivité électrique, elle augmente avec la température car le saut de polarons d'un site à l'autre devient de plus en plus probable avec l'augmentation de la température.

III. Différentes approches pour améliorer le facteur de mérite

Le comportement thermoélectrique des différents types de matériaux décrits ci-dessus peut être amélioré pour avoir un facteur de mérite élevé. Plusieurs auteurs ²⁰⁻²² ont publié différentes approches d'amélioration. Nous présenterons ici quelques stratégies couramment utilisées pour maximiser le facteur de puissance et minimiser la conductivité thermique.

III.1. Stratégies d'amélioration du facteur de puissance

- Confinement quantique :

Hick and Dresselhaus ²³ sont les premiers à proposer l'amélioration du coefficient Seebeck par confinement quantique dans les structures à basses dimensions. Ils ont montré qu'il est possible d'induire une modification considérable dans la densité d'états en diminuant la taille du système dans une orientation donnée par confinement des

porteurs (Figure 1-13). Cela permettrait d'améliorer considérablement le coefficient Seebeck (et également de diminuer la conductivité thermique dû aux phonons). Leur étude a conduit à un engouement pour des systèmes comme les super réseaux ²⁴⁻²⁶ ou les puits quantiques ^{27, 28}.

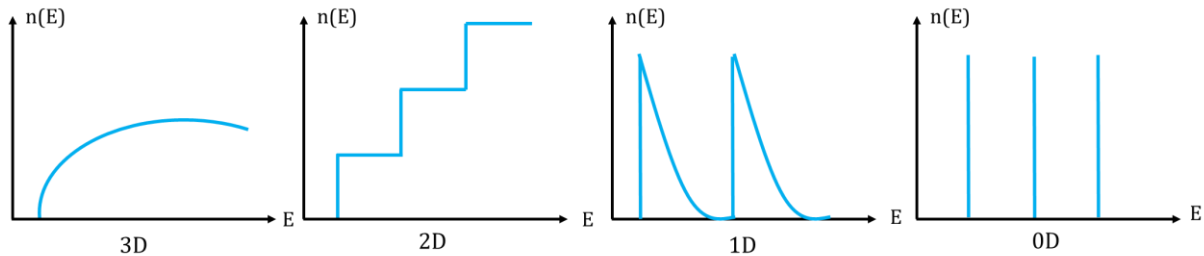


Figure 1-13 : Variation de la densité d'état électronique en fonction de l'énergie lorsque la dimensionnalité du système diminue (3D : massif, 2D : puit quantique, 1D : nano fils, 0D : point quantique).

- Création d'état électronique de résonance :

Plus la masse effective est élevée (faible courbure de bande) plus le coefficient Seebeck peut être grand. En effet, pour une petite variation d'énergie, le nombre d'états disponibles est élevé si les bandes sont plus larges et moins courbées. Cependant une masse effective élevée induit une faible mobilité de porteurs de charge d'où l'intérêt de créer des états électroniques de résonance localement. Cela peut être réalisé en dopant le matériau thermoélectrique de telle façon que les niveaux d'énergie du dopant se situent au voisinage de l'énergie de Fermi du matériau thermoélectrique ^{20, 22}. La diffusion causée par la résonance augmentera alors la densité d'état au niveau de l'énergie de Fermi (Figure 1-14).

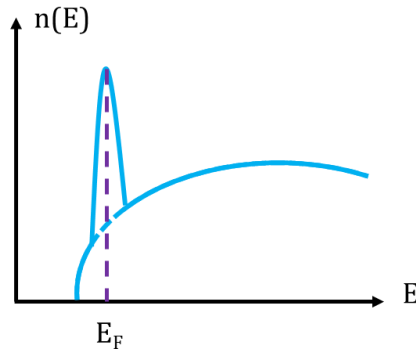


Figure 1-14 : Densité d'état électronique avec le niveau de résonance dû au dopage en fonction de l'énergie.

- Filtrage d'énergie des électrons

Le filtrage d'énergie d'électrons consiste à utiliser une barrière pour bloquer les électrons à faibles énergies et il permet ainsi d'augmenter le transfert de chaleur moyen par porteur de charge et donc améliorer le coefficient Seebeck ²⁹⁻³¹. Par exemple, dans les multicouches, l'interface entre les couches peut se comporter comme le filtre d'énergie. Cependant cette approche peut réduire la mobilité par diffusion de porteurs aux interfaces. Il est donc nécessaire de faire un compromis entre la conductivité électrique et le coefficient Seebeck.

- Dopage modulé

Dans cette approche introduit par Stormer et al ³², les électrons libres dans un matériau thermoélectrique sont spatialement séparés d'un potentiel donneur d'ions, ainsi, la diffusion de l'électron avec le dopant est évitée. La mobilité reste donc élevée ^{33, 34}, ce qui se traduit par une conductivité électrique et donc un facteur de puissance élevés, malgré une conductivité thermique due aux électrons qui reste également élevée.

- Alignement des cristallites

Le but de cette approche est d'améliorer la mobilité des porteurs de charge d'un matériau polycristallin en orientant les cristallites ou les grains suivant une direction favorable au transport. Cette amélioration de la mobilité des porteurs conduit à une conductivité électrique élevée ³⁵⁻³⁷.

III.2. Stratégies de diminution de la conductivité thermique

Parmi les différentes approches proposées afin d'améliorer la performance des matériaux thermoélectriques, l'approche dite du « verre de phonon/cristal d'électrons » a été proposée par Glen Slack en 1995 ³⁸. Il s'agit de réduire la conductivité thermique due aux phonons sans modifier la conductivité thermique due aux électrons. Les conditions qui peuvent permettre à la conductivité thermique d'un cristal de s'approcher de celle d'un verre sont :

- Une structure cristalline complexe

Slack a montré que le transport de la chaleur est réalisé majoritairement par les modes de phonons acoustiques ³⁹. Un matériau composé de N atomes par maille aura 3 modes acoustiques, et $3(N-1)$ modes optiques. Par conséquent, en utilisant des structures complexes, la majorité des modes de phonons seront des modes optiques qui participent peu à la conduction thermique.

- Des atomes faiblement liés au réseau

En insérant des atomes de petite taille dans des structures en forme de cage, la conductivité thermique due aux phonons peut être réduite. Ces atomes pour lesquels les positions ne sont pas bien définies, induisent un désordre qui favorise la diffusion des phonons.

- Diffusion des phonons par des défauts ponctuels, interstitiels et lacunes

L'objectif ici est de créer des défauts ponctuels, des lacunes ou d'insérer des atomes interstitiels pour favoriser la diffusion des phonons ^{38, 40}. C'est la méthode la plus utilisée pour diminuer la conductivité thermique due aux phonons ^{41–43}.

- Diffusion des phonons à l'interface due à la microstructure

La conductivité thermique due aux phonons est liée à la longueur d'onde et au libre parcours moyen des phonons. Plus ce dernier est court plus les phonons sont diffusés à l'intérieur des matériaux nanostructurés. En revanche, la diffusion des phonons qui ont un libre parcours moyen long est atteint en introduisant des structures ayant une taille

de 100 nm à 5 μm dans le matériau. De cette manière, la diffusion des phonons abaisse la conductivité thermique ⁴⁴⁻⁴⁷.

IV. Thermogénérateur

La conversion d'énergie au même titre que la production de l'énergie est un enjeu majeur de notre époque. Les effets thermoélectriques décrits au paragraphe I, offrent la possibilité de transformer l'énergie thermique perdue en énergie électrique utile et vice-versa. Dans cette partie, un module thermoélectrique en mode thermogénérateur sera décrit avec différents paramètres d'évaluation et les voies de recherches suivies à l'heure actuelle pour améliorer les performances seront également présentées.

IV.1. Principe de fonctionnement d'un thermogénérateur

Son fonctionnement est basé sur l'utilisation d'un matériau soumis à une différence de température (ΔT) de façon à ce que les porteurs de charges du côté chaud se déplacent vers le côté froid pour revenir vers un état d'équilibre en créant au passage un courant de diffusion (i).

En circuit fermé (Figure 1-15), le courant de diffusion (i) circule du côté chaud vers le côté froid dans le matériau type p et il circule dans le sens opposé dans le matériau type n. En effet, par convention le sens du courant électrique est le sens opposé à celui des électrons et le même sens que celui des trous. De cette façon, l'énergie thermique est convertie en énergie électrique.

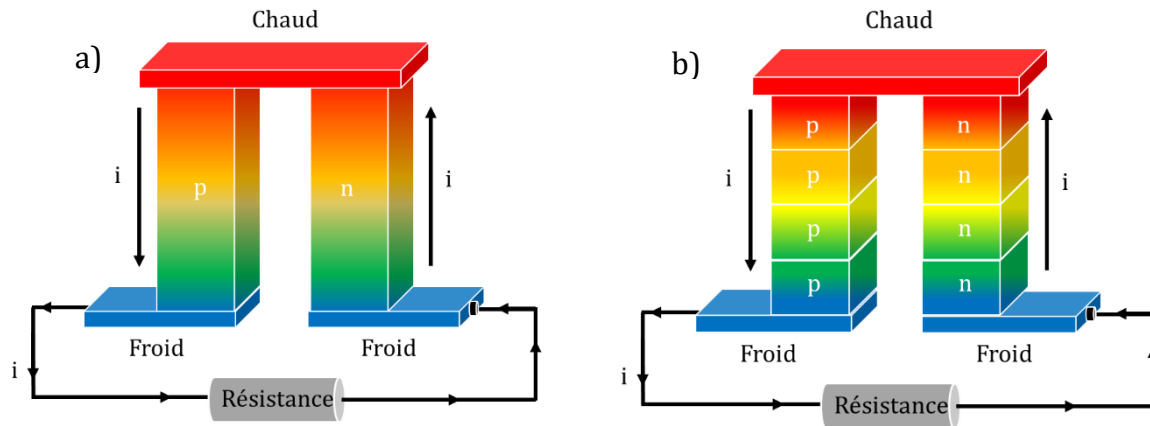


Figure 1-15 : Schéma a) d'un thermogénérateur simple et b) d'un thermogénérateur segmenté en circuit fermé constitué de deux jambes thermoélectriques basées sur des matériaux massifs de type p et de type n connectées en série électriquement et en parallèle thermiquement.

Il existe plusieurs configurations possibles pour les modules thermoélectriques : le module simple (Figure 1-15a) et le module segmenté ⁴⁸ (Figure 1-15b). Un module simple est constitué d'un matériau type n et d'un matériau type p et chacun de ces matériaux ont une plage de température d'utilisation restreinte alors qu'un module segmenté est constitué de plusieurs matériaux dans chaque branche. Ainsi en choisissant les matériaux suivant la gamme de température pour laquelle il est le plus performant, le module segmenté permet de couvrir une large gamme de température d'utilisation.

Les modules thermoélectriques à base de couche mince peuvent également avoir plusieurs configurations :

- Géométries similaires aux modules massifs avec les jambes thermoélectriques sous forme de couches minces ⁴⁹.
- Géométrie planaire comme le montre la Figure 1-16a pour le module simple ⁵⁰ et la Figure 1-16b pour le module segmenté.

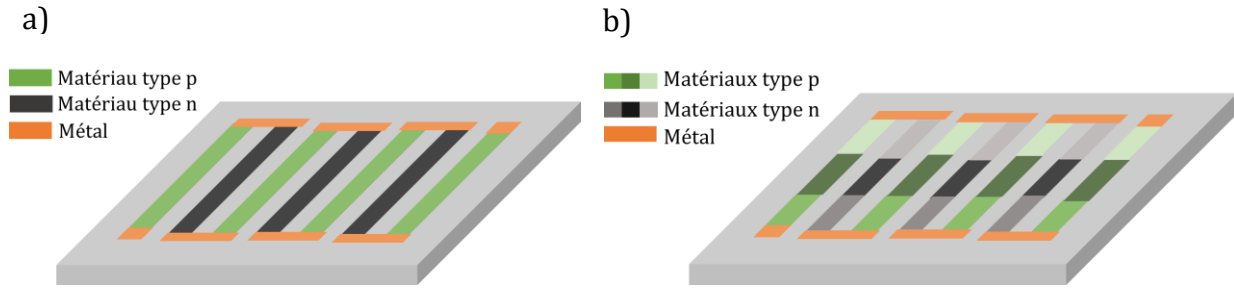


Figure 1-16 : Schéma représentant un module thermoélectrique sous forme de couche mince ou épaisse a) simple et b) segmenté.

IV.2. Efficacité du module thermoélectrique (η)

L'efficacité du module mesure la proportion de l'énergie convertie par rapport à la quantité d'énergie primaire fournie. Un système fonctionnant entre deux sources de chaleur données, ne peut être plus efficace qu'une machine de Carnot fonctionnant entre les deux sources précédentes. L'efficacité maximale d'une machine de Carnot vaut :

$$\eta_{carnot} = \frac{T_{chaud} - T_{froid}}{T_{chaud}} \quad (1-26)$$

Il est nécessaire de trouver des matériaux thermoélectriques performants pour que l'efficacité du module thermoélectrique soit la plus proche de l'efficacité de Carnot. L'efficacité maximale d'un thermogénérateur ou module Seebeck est définie par ²⁰:

$$\eta_{max} = \eta_{carnot} \left(\frac{\sqrt{1 + ZT_{moy}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{moy}} + T_{froid}/T_{chaud}} \right) \quad (1-27)$$

Où ZT_{moy} est le facteur de mérite moyen des matériaux thermoélectriques utilisés dans le module.

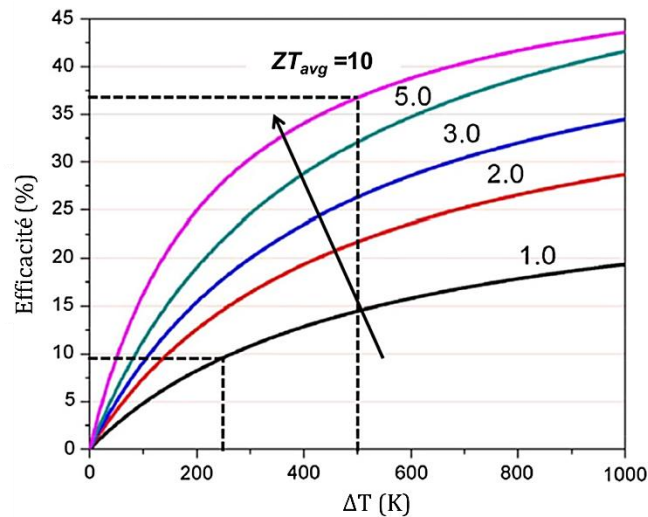


Figure 1-17 : Efficacité maximale théorique du thermogénérateur en fonction de la différence de température (le côté froid est fixé à 27 °C) ²⁰.

Aswal et al ²⁰ ont publié l'efficacité maximale théorique d'un module en fonction de la différence de température avec la source froide à 27 °C pour différents facteurs de mérite (Figure 1-17). Celle-ci augmente lorsque la différence de température augmente mais également lorsque le facteur de mérite du matériau thermoélectrique augmente.

IV.3. Applications actuelles

Les thermogénérateurs sont actuellement utilisés dans différentes gammes de températures dans les applications niches. Quelques exemples d'applications seront présentés ci-dessous. La première utilisation d'un thermogénérateur (Pb-Te) date de 1961 dans le satellite de navigation Transit (1961) de la « U.S. Navy ». Les générateurs thermoélectriques radio-isotopiques voient le jour dans le domaine spatial pour une température de fonctionnement entre 400 °C et 1000 °C (Figure 1-18). Ils utilisent la chaleur provenant de la désintégration radioactive naturelle du plutonium 238. Ils ont été utilisés par la NASA dans les sondes spatiales ⁵¹ (Voyager, Apollo).

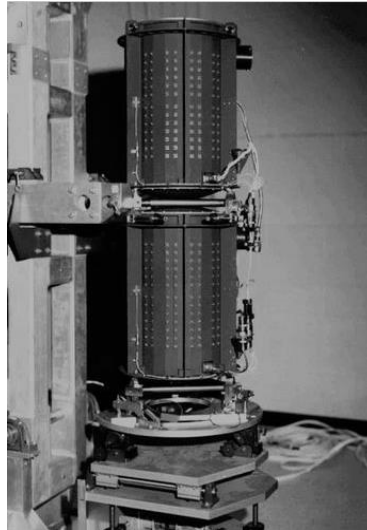


Figure 1-18 : Générateur thermoélectrique radio-isotopique ⁵².

A basse température, entre 20 °C et 150 °C, les modules Seebeck sont utilisés pour la conversion d'énergie en sites isolés notamment dans les pipelines de pétrole ou de gaz, dans les plateformes marines (Figure 1-19), où il y a une source chaude et froide à proximité. En effet, le module Seebeck peut être une solution pour les applications critiques nécessitant une source d'énergie extrêmement fiable avec une maintenance très faible, une grande durée de vie, des conditions climatiques extrêmes (chaud, froid, humide, sec) en situation isolée et difficile d'accès.



Figure 1-19 : Thermogénérateur (1000 Watt) en mer au Gabon ⁵³.

Gentherm Global Power Technologies offre une gamme complète de thermogénérateur (15-500 Watt) avec 25000 produits installés dans 55 pays ⁵⁴. Il existe également des Start-up comme BioLite qui propose des thermogénérateurs pour alimenter des appareils nomades dans les pays en voie de développement.

Concernant les nouvelles applications, plusieurs constructeurs automobile (Ford, BMW, Fiat, Renault, Toyota...) s'intéressent aux thermogénérateurs pour récupérer l'énergie thermique perdue dans les véhicules automobiles ^{55, 56}.

De plus, la miniaturisation des modules thermoélectriques offre une large gamme d'applications notamment dans le domaine de la microélectronique à faible consommation. Les micro-capteurs modernes (de température, de gaz...) sans fils et les micro-actionneurs électriques (MEMS : « Microelectromechanical systems ») fonctionnent avec $\sim 100 \mu\text{W} - 10 \text{ mW}$. Les entreprises comme Laird Technologies ou encore Micropelt fabriquent à cet effet, des modules thermoélectriques miniaturisés. En termes de taille et de masse, la structure la plus efficace est obtenue avec le module miniaturisé (Figure 1-20a) ⁵⁷. Plusieurs auteurs ^{2, 50, 58, 59} ont travaillé sur les modules thermoélectriques à base de couche mince afin de faciliter l'intégration et réduire les pertes thermiques. Par exemple, l'équipe de Dan Hewak de l'université de Southampton a étudié un module sous forme de couche mince sur un substrat souple (Figure 1-20b) ⁶⁰.

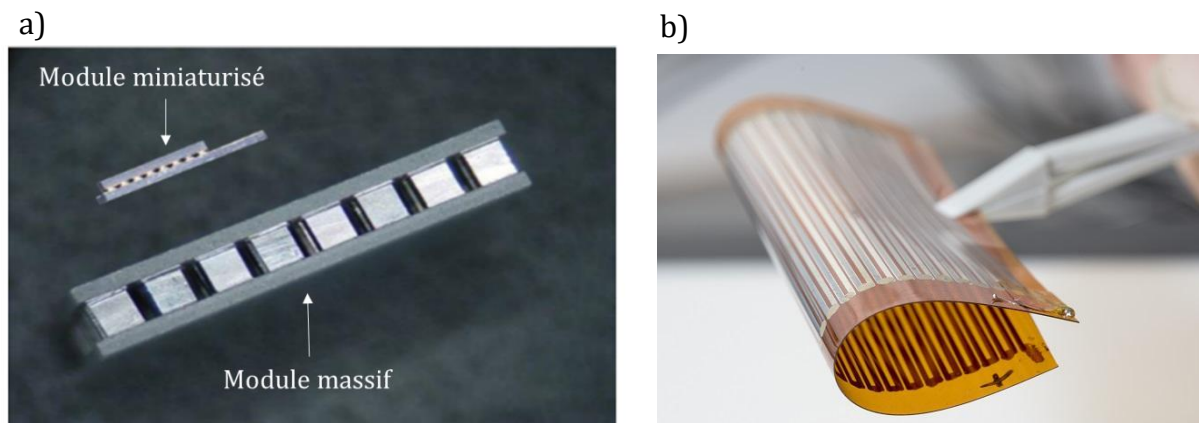


Figure 1-20 : Photographies des modules thermoélectriques a) sous forme massif et couche mince fabriqués par Laird Technologies ⁵⁷ et b) sous forme de couche mince déposée sur un substrat souple étudié par Dan Hewak et al ⁶⁰.

Malgré une faible efficacité (7 à 14 % dans les applications spatiales à haute température et 2 à 3 % pour les applications à basse température), les modules thermoélectriques sont commercialisés par plusieurs entreprises dans les marchés de niches. En France, Hot Block onBoard est la seule start-up qui travaille sur les thermogénérateurs. Pour les applications de masse, il est donc nécessaire de poursuivre les efforts de recherche afin d'augmenter les performances des modules

V. Matériaux thermoélectriques

Les meilleurs matériaux thermoélectriques sont généralement des semi-conducteurs dégénérés fortement dopés. Leurs critères de performance et les différentes approches pour les améliorer ont été présentés aux paragraphes II et III. Dans cette partie nous décrirons l'état de l'art des matériaux thermoélectriques puis nous nous intéresserons aux oxydes semi-conducteurs étudiés dans la littérature sous forme de massifs et de couches minces puis plus précisément à l'oxyde de type delafossite.

V.1. Etat de l'art

La plupart des matériaux thermoélectriques commercialisés sont à base de tellure de bismuth (Bi_2Te_3), de tellure de plomb (PbTe), d'alliages de silicium-germanium (SiGe). D'ailleurs, le tellure de bismuth (PbTe) a été l'un des premiers matériaux à être étudié pour ses performances en thermoélectricité à une température de 400 °C.

La Figure 1-21 montre la variation des facteurs de mérite des matériaux de type n et p les plus utilisés pour les applications thermoélectriques en fonction de la température ^{10, 61}. Jusqu'en 1990, les valeurs du facteur de mérite thermoélectrique ont stagné autour de 1. La seule application à grande échelle était réalisée avec Bi_2Te_3 pour le refroidissement (module Peltier). En théorie, pour un module en mode thermogénérateur fonctionnant avec un matériau dont le ZT est proche de 3, l'efficacité de conversion (environ 30% pour un $\Delta T = 500 \text{ K}$) peut être dans le même ordre de grandeur qu'un générateur mécanique conventionnel ²⁰. Bien qu'en pratique, le ZT maximal obtenu à ce jour à température ambiante reste inférieur à 3, un générateur thermoélectrique est facile à mettre en place, ne possède pas de pièce mobile et ainsi ne nécessite pas d'intervention humaine contrairement aux générateurs mécaniques (Stirling...).

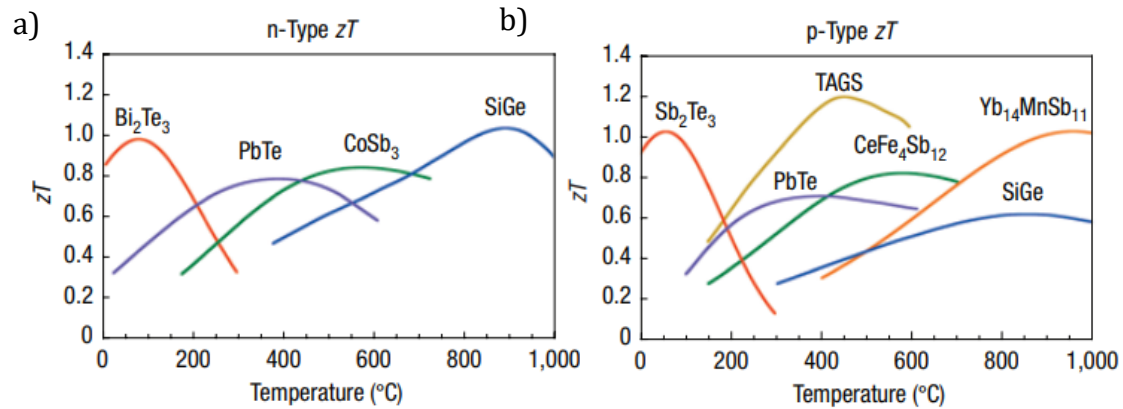


Figure 1-21 : Facteurs de mérite ZT des matériaux thermoélectriques a) de type n b) de type p sous forme massif en fonction de la température ⁶¹.

Température	Matériaux	ZT	Réf
< 25 °C	CsBi ₄ Te ₆	0,8 à - 48 °C	62
	BiSb:Sn	0,13 à - 35 °C	63
25 - 250 °C	Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)	0,25 à 23 °C	64
	Cu ₂ Se _{1-x} I _x	2,3 à 27 °C	65
	Bi _{0,5} Sb _{1,5} Te ₃	1,86 à 47 °C	66
	Bi ₂ Te _{3-x} Se _x	1,15 à 97 °C	67
250 - 650 °C	Demi-Heusler : Hf _{0,5} Ti _{0,25} Zr _{0,25} NiSn _{0,99} Sb _{0,01}	1,0 à 500 °C	68
	Siliciure : Mg ₂ Si _{0,4} Sn _{0,6}	1,1 à 527 °C	69
	Skuttérudite : Ba _{0,08} La _{0,05} Yb _{0,04} Co ₄ Sb ₁₂	1,7 à 577 °C	70
	Chalcogénure : Cu ₂ ZnSn _{0,9} In _{0,1} Se ₄	0,95 à 577 °C	71
> 650 °C	Bi _{0,875} Ba _{0,125} CuSeO	1,4 à 650 °C	72
	Cu ₂ Se	2,1 à 700 °C	73
	Si ₈₀ Ge ₁₈ B ₂	0,67 à 727 °C	74
	Demi-Heusler : FeNb _{0,88} Hf _{0,12} Sb	1,5 à 927 °C	75

Tableau 1-1 : Facteur de mérite de différents matériaux thermoélectriques suivant les domaines de température.

La Figure 1-21 montre que pour tous les matériaux thermoélectriques l'optimum de ZT est obtenu à une certaine température. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du facteur de puissance à cette température. Les matériaux thermoélectriques ont donc toujours leur propre domaine de température où ils sont performants. Le Tableau 1-1 montre les facteurs de mérite de différents matériaux étudiés dans la littérature pour les domaines de températures optimaux. A l'exception des matériaux organiques pour

lesquels le ZT est faible, les autres matériaux inorganiques reportés dans le Tableau 1-1 sont composés d'éléments nocifs pour l'environnement et l'être humain.

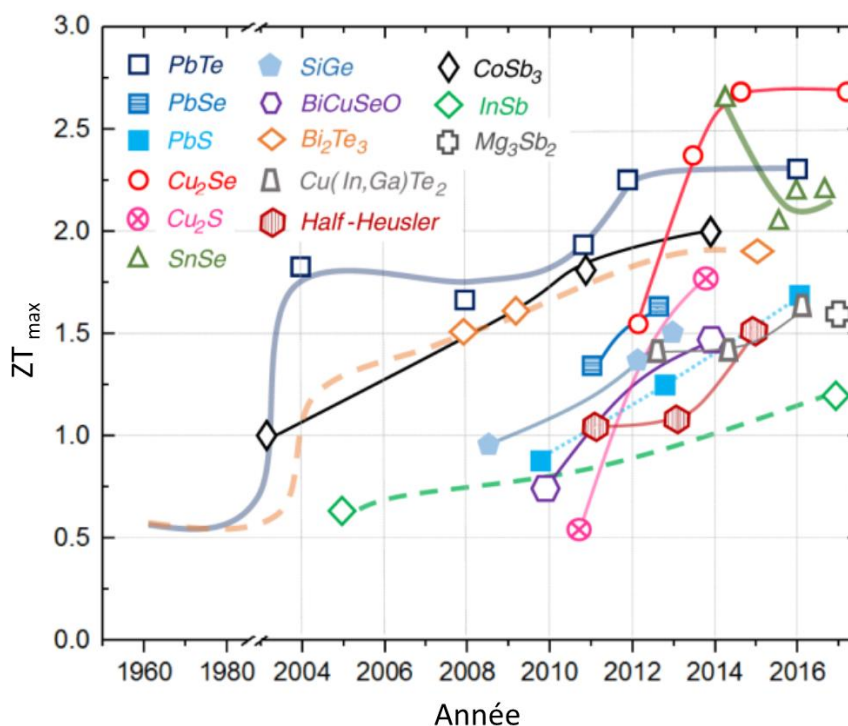


Figure 1-22 : Evolution du ZT_{\max} dans le temps pour quelques matériaux représentatifs ⁷⁶.

La Figure 1-22 montre l'évolution de ZT_{\max} dans le temps pour quelques matériaux représentatifs ⁷⁶. Il y a eu trois avancées significatives au cours des années. La première commence vers les années 1950-1960 avec la découverte des semi-conducteurs. La deuxième débute à partir des années 2000, avec les nouvelles approches pour identifier des nouveaux matériaux présentant des ZT plus élevés. La troisième découle du développement de matériaux à fort potentiel intégrant à la structuration des systèmes de basses dimensions.

Les matériaux thermoélectriques les plus performants de nos jours sont à base de composés nocifs, lourds et instables sous air, d'où l'intérêt de les améliorer en développant des matériaux respectueux de la nature. Par exemple, Fujita *et al* ⁷⁷ ont montré que l'oxyde $Na_xCoO_{2-\delta}$ présente un ZT de 1,5 à 527 °C (résultat non reproduit à ce jour). Ce matériau est le premier à être étudié pour les propriétés thermoélectriques et a

montré que les oxydes peuvent être de bons candidats pour la thermoélectricité à haute température et même sous air.

V.2. Oxydes semi-conducteurs

Le développement des oxydes pour la thermoélectricité est associé aux travaux de Terasaki en 1997 ³⁷. Il a montré des propriétés thermoélectriques remarquables dans le composé NaCo_2O_4 . Ce composé présente simultanément un fort coefficient Seebeck et une faible résistivité électrique. Le Tableau 1-2 montre les coefficients thermoélectriques de NaCo_2O_4 en comparaison avec Bi_2Te_3 à 300 K. Le facteur de puissance (S^2/ρ) de l'oxyde est plus grand que celui de Bi_2Te_3 . L'intérêt pour les oxydes naît à partir de cette période et se focalise sur la compréhension et la recherche de nouveaux oxydes thermoélectriques.

Paramètres	Unités	NaCo_2O_4	Bi_2Te_3
Résistivité, ρ	m Ω .cm	0,2	1
Coefficient Seebeck, $ S $	$\mu\text{V/K}$	100	200
Facteur de puissance, S^2/ρ	$\mu\text{W/K}^2\text{.cm}$	50	40
Mobilité, μ	$\text{cm}^2/\text{V.s}$	13	150

Tableau 1-2 : Coefficients thermoélectriques de NaCo_2O_4 et de Bi_2Te_3 à 300 K ³⁷.

Les explications proposées pour comprendre les propriétés thermoélectriques de NaCo_2O_4 sont :

- Potentiel de désordre lié au Na^+
- Présence de fortes corrélations électroniques et d'entropie de spin : valence mixte du cobalt (Co^{3+} et Co^{4+}), états bas spin du cobalt (remplissage particulier des orbitales t_{2g}).

Une des particularités des oxydes est en effet l'existence de fortes corrélations électroniques avec la microstructure des matériaux, susceptible d'induire des valeurs élevées de coefficients de Seebeck par des effets de modifications de la structure de bande (paragraphe II et III).

Compositions	T (K)	S ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	σ (S.m^{-1})	κ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Réf.
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.13}	300	300			78
Na _x CoO ₂	300	100	$5,0 \times 10^5$	2-5	37
LaCoO ₃	300	640	13,3		79
La _{0.98} Sr _{0.02} CoO ₃	300	332	$4,5 \times 10^2$	0,4	79
La _{0.99} Ce _{0.01} CoO ₃	300	-302	4,0	0,5	79
CaMnO ₃	300	-550			80
Ca _{0.9} La _{0.1} MnO ₃	1000	-150	10^4	1,8	81
Ca _{0.9} Dy _{0.1} MnO ₃	1000	-150	2×10^4	1,8	81
Ca _{0.9} Yb _{0.1} MnO ₃	1000	-150	$1,5 \times 10^4$	1,6	81
Ca _{0.9} Y _{0.1} MnO ₃	1000	-150	$1,4 \times 10^4$	2,0	81
Sr _{0.9} Dy _{0.1} TiO ₃	300	-100	5×10^4	3,4	82
Sr _{0.9} La _{0.1} TiO ₃	300	-100	3×10^4	5,8	82
Sr _{0.9} Sm _{0.1} TiO ₃	300	-110	3×10^4	3,6	82
Sr _{0.9} Gd _{0.1} TiO ₃	300	-100	3×10^4	3,6	82
Sr _{0.9} Y _{0.1} TiO ₃	300	-100	10^5	3,8	82
In ₂ O ₃	300	-165		10	83
In _{1.8} Ge _{0.2} O ₃	300	-60	$1,2 \times 10^5$	3,3	83
Ca ₃ Co ₄ O ₉	300	167	$6,6 \times 10^3$		84
Ca _{2,5} Ce ₅ Co ₄ O ₉	336	128	$1,4 \times 10^3$		85
Ca _{2,9} La _{0,1} Co ₄ O ₉	464	80	3×10^3	1,8	86
Ca _{2,99} Ba _{0,01} Co ₄ O ₉	300	153	$6,7 \times 10^3$		87
Zn _{0.98} Al _{0.02} O	300	-100	10^5	40,2	88
Nb ₅ W ₁₂ O ₄₇	300	-50	$7,4 \times 10^2$	1,2	89

Tableau 1-3 : Coefficients Seebeck (S), conductivités électriques (σ) et thermiques (κ) de quelques oxydes à une température donnée (T).

Le Tableau 1-3 montre quelques exemples d'oxydes avec leurs caractéristiques thermoélectriques à différentes températures. Pour augmenter les performances thermoélectriques, c'est-à-dire, augmenter la conductivité électrique et le coefficient Seebeck tout en diminuant la conductivité thermique, la principale technique mise en œuvre est le dopage par un élément lourd ou la substitution d'un élément par un autre. Cependant leur facteur de mérite reste faible (inférieur à 1) comparé à des matériaux thermoélectriques usuels.

Les oxydes ont l'avantage d'être stables à l'air, performants à haute température, non polluants et d'avoir un coût de production faible. De ce fait, de nombreuses recherches

ont été entreprises sur les oxydes. Dans ces travaux de thèse, nous nous intéresserons à des oxydes de type delafossite.

V.3. Oxydes de type delafossite

Charles Friedel, un minéralogiste et chimiste français, découvre en 1873 l'existence d'un composé CuFeO_2 . Il le nomme delafossite en l'honneur du minéralogiste et cristallographe français Gabriel Delafosse ⁹⁰. Depuis, on qualifie les oxydes de « delafossite » lorsqu'ils ont la même structure que CuFeO_2 , c'est-à-dire une structure de type AMO_2 .

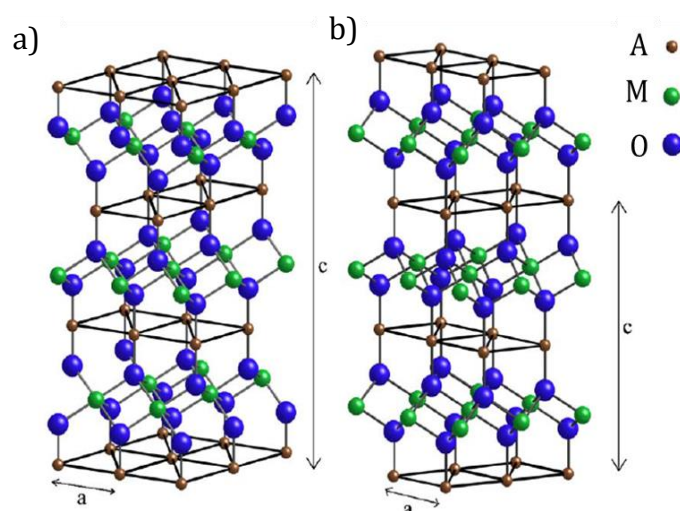


Figure 1-23 : Représentation de la structure delafossite a) 3R, groupe d'espace $R\bar{3}m$ et b) 2H, groupe d'espace $P6_3/mmc$ ⁹¹.

Dans cette structure cristallographique, le cation A est un métal noble monovalent et le cation M est un métal trivalent. Elle peut être décrite comme une alternance de couches de cations A^+ et de couches d'octaèdres MO_6 reliés entre eux par les arêtes. Chaque cation A^+ est linéairement coordonné à deux oxygènes appartenant aux couches d'octaèdres MO_6 supérieure et inférieure ⁹¹. Suivant l'empilement des plans d'oxygènes, deux polytypes peuvent être distingués : le polytype rhomboédrique 3R (le plus courant) et le polytype hexagonal 2H (Figure 1-23).

Les delafossites peuvent exister pour un grand nombre d'ions A^+ et M^{3+} . Shannon ⁹² et Prewitt ⁹³ ont synthétisé la série des delafossites en utilisant dans le site A^+ des ions Cu^+ , Ag^+ , Pd^+ et Pt^+ . Quant au site M^{3+} Ishiguro ⁹⁴, Hass ⁹⁵, Benko et Koffyberg ⁹⁶ ont synthétisé des delafossites de type CuMO_2 avec $M=\text{Y}$, La, Nd, Sm, Eu, Pr. Cerqueira et al ⁹⁷ ont exploré

le tableau périodique afin de prédire l'existence de nouveaux oxydes de type delafossite. Ils ont modélisé la stabilité de près de 183 différents oxydes AMoO_2 avec $A = (\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})$. D'après le calcul DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) en utilisant la méthode de « minima hopping », ils ont annoncé 81 structures stables thermodynamiquement. Par exemple, d'après leur simulation, CuCrO_2 est plus stable que CuTiO_2 (Figure 1-24). La majorité de ces composés n'a pas encore été synthétisée.

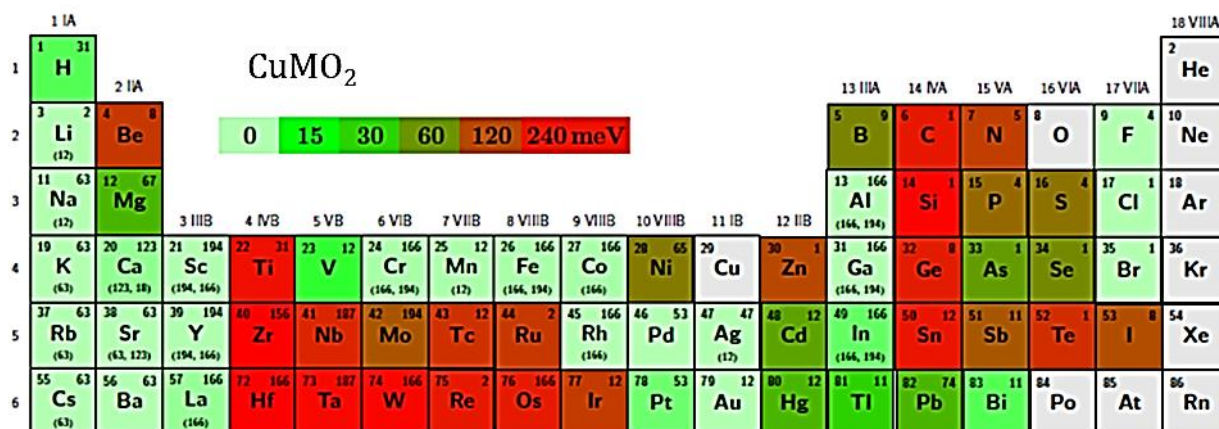


Figure 1-24 : Distance à l'enveloppe convexe de la stabilité des delafossites au cuivre (les éléments les plus stables sont représentés en vert clair) ⁹⁷.

Les oxydes delafossites au cuivre (CuMoO_2) ont été très étudiés notamment pour leurs propriétés optoélectroniques en tant que semi-conducteur transparent de type p^{96, 98–106}. Cependant, ils présentent également des propriétés thermoélectriques intéressantes ^{107–115} et un large gap optique de l'ordre de 3eV qui permet d'éviter la présence simultanée d'électrons et de trous. Ces oxydes peuvent être dopés pour favoriser la conduction électrique.

En ce qui concerne la synthèse des delafossites, il existe différentes méthodes ^{92, 93, 116} et en particulier en phase solide ^{117–119}, par réaction d'échange ⁹², par réaction sous flux oxydant ¹²⁰, par synthèse hydrothermale ¹²¹.

V.3.a. Massifs

Les oxydes delafossites sont élaborés le plus souvent sous forme de pastilles. Ils ont en général une conductivité électrique plus élevée que les couches minces. Le Tableau 1-4 regroupe les valeurs de conductivité électrique, de coefficient de Seebeck et de facteur de

puissance à 300 K de quelques oxydes delafossites étudiés sous forme de massifs. Les valeurs de facteur de puissance varient énormément d'un oxyde à l'autre suivant l'élément dopant. En 2009, Nozaki *et al*¹¹⁴ ont montré avec $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ que le traitement de la surface, notamment la gravure de la surface avec un mélange d'acide, a une influence positive sur les propriétés thermoélectriques du matériau. Il existe donc encore plusieurs stratégies d'amélioration des propriétés thermoélectriques des composés delafossite massifs.

Compositions	σ (S.cm ⁻¹)	S (μV.K ⁻¹)	$\sigma.S^2$ (μW/mK ²)	Réf.
CuAlO ₂	2,7	480	62,2	107
CuGaO ₂	0,003	780	0,201	122
CuFeO ₂	1,5	544	45,2	123
CuCoO ₂	0,002	-175	0,006	124
CuCrO ₂	0,02	585	0,41	125
CuCr _{0,95} Mg _{0,05} O ₂	0,077	150	0,173	126
CuCr _{0,97} Mg _{0,03} O ₂	15,0	70	7,3	126
CuCr _{0,95} Ca _{0,05} O ₂	0,010	1210	1,4	96
CuFe _{0,98} Mg _{0,02} O ₂	9,0	359	115,9	123
CuFe _{0,95} Mg _{0,05} O ₂	8,9	330	97,2	123
CuFe _{0,92} Mg _{0,08} O ₂	6,1	304	56,6	123
CuFe _{0,99} Sn _{0,01} O ₂	0,0006	-415	0,001	123
CuFe _{0,75} Cr _{0,25} O ₂	21	470	225	127
CuGa _{0,95} Ca _{0,05} O ₂	0,006	790	0,34	128
CuY _{0,95} Ca _{0,05} O ₂	0,002	720	0,11	129
CuFe _{0,95} Sn _{0,05} O ₂	0,000	-318	0,002	107
CuFe _{0,98} Ni _{0,02} O ₂	30,0	384	442,3	114
Cu _{0,98} Ag _{0,02} AlO ₂	2,40	520	64,8	130
Cu _{0,979} Ag _{0,02} Ni _{0,001} AlO ₂	2,20	460	46,5	130
Cu _{0,979} Ag _{0,02} Zn _{0,001} AlO ₂	4,10	560	128,5	130

Tableau 1-4 : Conductivités électriques, coefficients Seebeck et facteurs de puissance de plusieurs composés delafossite massifs à 300 K.

V.3.b. Couches minces

A l'échelle nanométrique, il y a un changement significatif de structure de bande des semi-conducteurs (paragraphe III.1), ce qui permet de modifier le coefficient Seebeck ainsi que les conductivités électrique et thermique. Par conséquent, il est intéressant d'étudier les matériaux thermoélectriques sous forme de couche mince. Les voies d'amélioration sont

nombreuses. Leurs propriétés peuvent être modulées notamment par la micro-structuration, l'optimisation de l'épaisseur, les contraintes, les orientations de croissance etc. De plus, en nano-structurant ces couches minces, l'effet de confinement quantique et les propriétés surfaciques deviennent plus importants. Le confinement quantique des porteurs de charges dans les couches minces nano-structurées permet d'augmenter les valeurs de PF et de ZT grâce à un large gap. La nano-structuration crée des obstacles qui peuvent favoriser la diffusion des phonons sans affecter la conductivité électrique ⁹.

Compositions	σ (S.cm ⁻¹)	S(μV.K ⁻¹)	$\sigma.S^2$ (μW/mK ²)	Réf.
CuCr _{0,97} Mg _{0,03} O ₂	1,40	110	1,69	103
CuGaO ₂	0,063	560	1,9	122
CuGa _{0,5} Fe _{0,5} O ₂	1,0	500	25	131
CuIn _{0,95} Sn _{0,05} O ₂	0,004	-50	0,0009	100
CuIn _{0,93} Ca _{0,07} O ₂	0,003	480	0,064	100
CuYO ₂ : 1-2%Ca	1,0	275	7,5	104
CuNi _{2/3} Sb _{1/3} O ₂ : 10% Sn	0,050	250	0,3	131
CuCr _{0,93} Mg _{0,07} O ₂	1,0	70	0,49	132
CuCr _{0,95} Mg _{0,05} O ₂	220,0	153	514,9	126
CuIn _{0,93} Ca _{0,07} O ₂	0,003	480	0,064	100
CuY _{0,98} Ca _{0,02} O ₂	1,0	275	7,56	104

Tableau 1-5 : Conductivités électriques, coefficients Seebeck et facteurs de puissance des delafossites sous forme de couches minces à 300 K.

Le Tableau 1-5 regroupe la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et le facteur de puissance à 300 K de quelques oxydes delafossites étudiés sous forme de couches minces. Les facteurs de puissances reportés restent faibles comparés aux massifs à l'exception de la couche mince de CuCr_{0,95}Mg_{0,05}O₂ étudiée par Nagarajan *et al* ¹²⁶. Cependant, son résultat n'a jamais été reproduit. Les couches minces peuvent se distinguer des massifs de par leurs propriétés thermiques car en général, leur conductivité thermique est inférieure à celle des matériaux massifs ^{133, 134}. Cependant, en raison de la difficulté de la mesure, elle est rarement reportée dans la littérature.

La vitesse de chauffage et de refroidissement des couches minces est nettement plus élevée que le massif. De ce fait, il existe des besoins spécifiques pour les modules thermoélectriques notamment dans le domaine de la microélectronique. De plus, l'intégration des couches minces est simple et ne nécessite pas une mise en place de techniques spécifiques puisque les technologies pour le dépôt des couches minces dans le domaine de la microélectronique sont déjà bien développées. Malgré tous ces avantages,

les couches minces pour la thermoélectricité restent encore très peu explorées en comparaison avec les matériaux massifs.

VI. Conclusions

Dans ce premier chapitre, les effets thermoélectriques ont été définis, puis le principe de fonctionnement du module Seebeck a été décrit en donnant des exemples d'applications concrètes. Les critères de performance des modules et des matériaux thermoélectriques ont été détaillés par la suite. Tant en refroidissement qu'en génération d'électricité, le rendement des modules thermoélectriques reste très faible. De ce fait, les différentes voies d'amélioration proposées dans la littérature sont exposées.

Nous pouvons constater que des progrès ont été réalisés à basse température, à température ambiante mais aussi à température modérée avec les oxydes. Les percées les plus spectaculaires ont été observées dans des matériaux massifs à structures cristallines complexes (demi Heuslers, skutterudites...) ou dans les couches minces nano-structurées. Trouver des matériaux performants et stables chimiquement est l'un des premiers défis mais l'intégration des matériaux performants dans les modules thermoélectriques est un autre défi à surmonter. Les oxydes apportent le critère de stabilité en température et en travaillant avec les couches minces, l'intégration est facilitée car la technologie microélectronique est déjà adaptée pour ce système.

VII. Références

- [1] **T. J. Seebeck**, Akad Wiss., 1822, *Ueber den Magnetismus der galvanischen Kette*.
- [2] **P. Fan, Z. Zheng, Z. Cai, T. Chen, P. Liu, X. Cai, D. Zhang, G. Liang, J. Luo**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 3, p. 033904, 2013, *The high performance of a thin film thermoelectric generator with heat flow running parallel to film surface*.
- [3] **H. Werheit, U. Kuhlmann, B. Herstell, W. Winkelbauer**, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 176, p. 012037, 2009, *Reliable measurement of Seebeck coefficient in semiconductors*.
- [4] **J. Martin, T. Tritt, C. Uher**, *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 12, p. 121101, 2010, *High temperature Seebeck coefficient metrology*.
- [5] **K. A. Borup, J. de Boor, H. Wang, F. Drymiotis, F. Gascoin, X. Shi, L. Chen, M. I. Fedorov, E. Müller, B. B. Iversen, G. J. Snyder**, *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 423–435, 2015, *Measuring thermoelectric transport properties of materials*.
- [6] **J.-C. Peltier**, *Ann. Chim.*, vol. 56, p. 371, 1834, *Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques*.
- [7] **W. Thomson**, *Proc. R. Soc. Edinburgh*, vol. 3, pp. 91–98, 1857, 4. *On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents*.
- [8] **A. F. Ioffe, L. S. Stil'bans, E. K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya, A. Gelbtuch, G. Vineyard**, *Phys. Today*, vol. 12, no. 5, pp. 42–42, 1959, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*.
- [9] **S. Walia, S. Balendhran, H. Nili, S. Zhuiykov, G. Rosengarten, Q. H. Wang, M. Bhaskaran, S. Sriram, M. S. Strano, K. Kalantar-zadeh**, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 8, pp. 1443–1489, 2013, *Transition metal oxides – Thermoelectric properties*.
- [10] **C. Godart**, *Tech. l'ingénieur Matériaux actifs intelligents. Surfaces Fonct.*, vol. 1, no. 1500, pp. 1–16, 2009, *Matériaux à effets thermoélectriques*.
- [11] **H. J. Goldsmid**, Springer, 2010, pp. 23–41, *Thermoelectric Properties of Metals and Semiconductors*.
- [12] **N. F. Mott**, *Contemp. Phys.*, vol. 14, no. 5, pp. 401–413, 1973, *Metal-insulator transitions*.
- [13] **B. Xu, M. J. Verstraete**, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 19, p. 196603, 2014, *First Principles Explanation of the Positive Seebeck Coefficient of Lithium*.
- [14] **G. H. Jonker**, *Philips Res. Repts*, vol. 23, pp. 131–138, 1968, *The application of combined conductivity and Seebeck effect plots for the analysis of semiconductor properties*.
- [15] **P. A. Cox**, Oxford, pp. 1–273, 1992, *Transition metal oxides : an introduction to*

their electronic structure and properties.

- [16] **Y. Mishima, Y. Kimura, S. Wng Kim**, *Nanomaterials*, 2006, pp. 383–418, *Enhancement of Thermoelectric Figure of Merit through Nanostructural Control on Intermetallic Semiconductors toward High-Temperature Applications.*
- [17] **Z. M. Gibbs, H.-S. Kim, H. Wang, G. J. Snyder**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 2, p. 022112, 2015, *Band gap estimation from temperature dependent Seebeck measurement—Deviations from the $2e|S|_{\max}T_{\max}$ relation.*
- [18] **R.R.Heikes and R.W. Ure**, Interscience, 1961, *Thermoelectricity: science and engineering.*
- [19] **W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa**, *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 11, pp. 6869–6872, 2000, *Thermopower in cobalt oxides.*
- [20] **D. K. Aswal, R. Basu, A. Singh**, *Energy Convers. Manag.*, vol. 114, pp. 50–67, 2016, *Key issues in development of thermoelectric power generators: High figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects.*
- [21] **H. Alam, S. Ramakrishna**, *Nano Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 190–212, 2013, *A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials.*
- [22] **A. Mehdizadeh Dehkordi, M. Zebarjadi, J. He, T. M. Tritt**, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 97, pp. 1–22, 2015, *Thermoelectric power factor: Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials.*
- [23] **L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus**, *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 19, pp. 12727–12731, 1993, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit.*
- [24] **J. O. Sofo, G. D. Mahan**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 21, pp. 2690–2692, 1994, *Thermoelectric figure of merit of superlattices.*
- [25] **D. A. Broido, T. L. Reinecke**, *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 13797–13800, 1995, *Effect of superlattice structure on the thermoelectric figure of merit.*
- [26] **K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, R. Funahashi**, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 363–394, 2010, *Oxide Thermoelectric Materials: A Nanostructuring Approach.*
- [27] **T. C. Harman, D. L. Spears, M. J. Manfra**, *J. Electron. Mater.*, vol. 25, no. 7, pp. 1121–1127, 1996, *High thermoelectric figures of merit in PbTe quantum wells.*
- [28] **L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, M. S. Dresselhaus**, *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 16, pp. R10493–R10496, 1996, *Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit.*
- [29] **M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen**, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5147–5162, 2012, *Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications.*

- [30] **D. M. Rowe, G. Min**, *AIP Conference Proceedings*, 1994, vol. 316, no. 1, pp. 339–342, *Multiple potential barriers as a possible mechanism to increase the Seebeck coefficient and electrical power factor*.
- [31] **L. W. Whitlow, T. Hirano**, *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 9, pp. 5460–5466, 1995, *Superlattice applications to thermoelectricity*.
- [32] **H. Störmer, R. Dingle, A. C. Gossard, W. Wiegmann, M. D. Sturge**, *Solid State Commun.*, vol. 29, no. 10, pp. 705–709, 1979, *Two-dimensional electron gas at a semiconductor-semiconductor interface*.
- [33] **D. Laroche, S. Das Sarma, G. Gervais, M. P. Lilly, J. L. Reno**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 16, p. 162112, 2010, *Scattering mechanism in modulation-doped shallow two-dimensional electron gases*.
- [34] **L. Pfeiffer, K. W. West, H. L. Stormer, K. W. Baldwin**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 18, pp. 1888–1890, 1989, *Electron mobilities exceeding $10^7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in modulation-doped GaAs*.
- [35] **T. Caillat, M. Carle, P. Pierrat, H. Scherrer, S. Scherrer**, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 53, no. 8, pp. 1121–1129, 1992, *Thermoelectric properties of $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ single crystal solid solutions grown by the T.H.M. method*.
- [36] **M. Carle, P. Pierrat, C. Lahalle-Gravier, S. Scherrer, H. Scherrer**, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 56, no. 2, pp. 201–209, 1995, *Transport properties of n-type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ single crystal solid solutions ($x \leq 0.05$)*.
- [37] **I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura**, *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 20, pp. R12685–R12687, 1997, *Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals*.
- [38] **D.M. Rowe**, D. Rowe, Ed., 1995, *CRC Handbook of Thermoelectrics*.
- [39] **G. A. Slack**, in *Solid State Physics*, vol. 34, 1979, pp. 1–71 *The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals*.
- [40] **D. M. Rowe, C. M. Bhandari**, Reston Pub., 1983, *Modern thermoelectrics*.
- [41] **Y. Pei, D. T. Morelli**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 12, p. 122112, 2009, *Vacancy phonon scattering in thermoelectric In_2Te_3 – InSb solid solutions*.
- [42] **G. H. Zhu, H. Lee, Y. C. Lan, X. W. Wang, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, D. Vashaee, H. Guilbert, A. Pillitteri, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren**, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 19, p. 196803, 2009, *Increased Phonon Scattering by Nanograins and Point Defects in Nanostructured Silicon with a Low Concentration of Germanium*.
- [43] **C.-C. Lin, R. Lydia, J. H. Yun, H. S. Lee, J. S. Rhyee**, *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 12, pp. 5344–5352, 2017, *Extremely Low Lattice Thermal Conductivity and Point Defect Scattering of Phonons in Ag-doped $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{SnS})_x$ Compounds*.
- [44] **H. Wu, J. Carrete, Z. Zhang, Y. Qu, X. Shen, Z. Wang, L.-D. Zhao, J. He**, *NPG Asia*

- Mater.*, vol. 6, no. 6, pp. e108–e108, 2014, *Strong enhancement of phonon scattering through nanoscale grains in lead sulfide thermoelectrics*.
- [45] **L.-D. Zhao, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis**, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 251–268, 2014, *The panoscopic approach to high performance thermoelectrics*.
- [46] **K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis**, *Nature*, vol. 489, no. 7416, pp. 414–418, 2012, *High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures*.
- [47] **H. J. Goldsmid, A. W. Penn**, *Phys. Lett. A*, vol. 27, no. 8, pp. 523–524, 1968, *Boundary scattering of phonons in solid solutions*.
- [48] **K. Koumoto, R. Funahashi, E. Guilmeau, Y. Miyazaki, A. Weidenkaff, Y. Wang, C. Wan**, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 1, pp. 1–23, 2013, *Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting*.
- [49] **T. Schneider, R. Alley, D. Koester, S. Lee**, [http://edge.rit.edu/edge/P08451/public/Nextreme Thin Film TEG Paper](http://edge.rit.edu/edge/P08451/public/Nextreme%20Thin%20Film%20TEG%20Paper), 2007, *Thin Film Thermoelectric Power Generation Enabling Waste Heat Recovery in High Heat Flux Environments*.
- [50] **M. Mizoshiri, M. Mikami, K. Ozaki, K. Kobayashi**, *J. Electron. Mater.*, vol. 41, no. 6, pp. 1713–1719, 2012, *Thin-Film Thermoelectric Modules for Power Generation Using Focused Solar Light*.
- [51] **Ryan Bechtel**, <https://rps.nasa.gov/resources/58/multi-mission-radioisotope-thermoelectric-generator-mmrtg/>, 2013, *Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator (MMRTG) : NASA Radioisotope Power Systems*.
- [52] **P. De Brem**, *Banque des savoirs*, 2005. [Online]. Available: [http://www.savoirs.essonne.fr/thematiques/lunivers/exploration-spatiale/la-propulsion-nucleaire-dans-lespace/La propulsion nucléaire dans l'espace](http://www.savoirs.essonne.fr/thematiques/lunivers/exploration-spatiale/la-propulsion-nucleaire-dans-lespace/La%20propulsion%20nucl%C3%A9aire%20dans%20l'espace).
- [53] **Global Gentherm**, [Online]. Available: [http://www.genthermglobalpower.com/sites/default/files/product_files/67202_D_rev1 TEG Brochure GPT Web.pdf](http://www.genthermglobalpower.com/sites/default/files/product_files/67202_D_rev1%20TEG%20Brochure%20GPT%20Web.pdf) *The world's leading manufacturer core values*.
- [54] **Gentherm**, 2018. [Online]. Available: <http://www.genthermglobalpower.com/products/thermoelectric-generators-tegs> *Thermoelectric Generators (TEGs) | Gentherm Global Power Technologies*.
- [55] **S. Kim, S. Park, S. Kim, S.-H. Rhi**, *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no. 5, pp. 812–816, 2011, *A Thermoelectric Generator Using Engine Coolant for Light-Duty Internal Combustion Engine-Powered Vehicles*.
- [56] **N. Baatar, S. Kim**, *TELKOMNIKA (Telecommunication Comput. Electron. Control)*, vol. 9, no. 3, p. 523, 2011, *A Thermoelectric Generator Replacing Radiator for Internal Combustion Engine Vehicles*.
- [57] **Laird Technologies**, [https://www.digikey.gr/Web Export/Supplier](https://www.digikey.gr/Web%20Export/Supplier)

Content/laird-thermal-926/pdf/lt-pi-thin-film-thermo-intro.pdf, *Advantages of Thin Film Technology Thermoelectric Cooling*.

- [58] **P. Fan, Z. Zheng, Y. Li, Q. Lin, J. Luo, G. Liang, X. Cai, D. Zhang, F. Ye**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 7, p. 073901, 2015, *Low-cost flexible thin film thermoelectric generator on zinc based thermoelectric materials*.
- [59] **Y. Ito, M. Mizoshiri, M. Mikami, T. Kondo, J. Sakurai, S. Hata**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 6S1, p. 06GN06, 2017, *Fabrication of thin-film thermoelectric generators with ball lenses for conversion of near-infrared solar light*.
- [60] **EurekAlert**, 2016. [Online]. Available: https://www.eurekalert.org/pub_releases/2016-10/uos-nct101316.php *New collaboration to lead exploration of novel GLS thin film coatings*.
- [61] **G. J. Snyder, E. S. Toberer**, *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 105–114, 2008, *Complex thermoelectric materials*.
- [62] **D. Chung**, *Science*, vol. 287, no. 5455, pp. 1024–1027, 2000, *CsBi₄Te₆: A High-Performance Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications*.
- [63] **H. Jin, C. M. Jaworski, J. P. Heremans**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 5, p. 053904, 2012, *Enhancement in the figure of merit of p-type Bi_{100-x}Sb_x alloys through multiple valence-band doping*.
- [64] **O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin**, *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 429–433, 2011, *Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*.
- [65] **H. Liu, X. Yuan, P. Lu, X. Shi, F. Xu, Y. He, Y. Tang, S. Bai, W. Zhang, L. Chen, Y. Lin, L. Shi, H. Lin, X. Gao, X. Zhang, H. Chi, C. Uher**, *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 45, pp. 6607–6612, 2013, *Ultrahigh Thermoelectric Performance by Electron and Phonon Critical Scattering in Cu₂Se_{1-x}I_x*.
- [66] **Q. Jiang, H. Yan, J. Khaliq, H. Ning, S. Grasso, K. Simpson, M. J. Reece**, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 16, pp. 5785–5790, 2014, *Large ZT enhancement in hot forged nanostructured p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ bulk alloys*.
- [67] **L.-P. Hu, T.-J. Zhu, Y.-G. Wang, H.-H. Xie, Z.-J. Xu, X.-B. Zhao**, *NPG Asia Mater.*, vol. 6, no. 2, pp. 88, 2014, *Shifting up the optimum figure of merit of p-type bismuth telluride-based thermoelectric materials for power generation by suppressing intrinsic conduction*.
- [68] **G. Joshi, T. Dahal, S. Chen, H. Wang, J. Shiomi, G. Chen, Z. Ren**, *Nano Energy*, vol. 2, no. 1, pp. 82–87, 2013, *Enhancement of thermoelectric figure-of-merit at low temperatures by titanium substitution for hafnium in n-type half-Heuslers Hf_{0.75-x}Ti_xZr_{0.25}NiSn_{0.99}Sb_{0.01}*.
- [69] **W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, C. Uher**, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 16, p. 166601, 2012, *Convergence of Conduction Bands as a Means of*

Enhancing Thermoelectric Performance of n type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ solid solutions.

- [70] **X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, L. Chen**, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 20, pp. 7837–7846, 2011, *Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports.*
- [71] **X. Y. Shi, F. Q. Huang, M. L. Liu, L. D. Chen**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 12, p. 122103, 2009, *Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds $Cu_2ZnSn_{1-x}In_xSe_4$.*
- [72] **J. Sui, J. Li, J. He, Y.-L. Pei, D. Berardan, H. Wu, N. Dragoe, W. Cai, L.-D. Zhao**, *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 10, p. 2916, 2013, *Texturation boosts the thermoelectric performance of BiCuSeO oxyselenides.*
- [73] **B. Gahtori, S. Bathula, K. Tyagi, M. Jayasimhadri, A. K. Srivastava, S. Singh, R. C. Budhani, A. Dhar**, *Nano Energy*, vol. 13, pp. 36–46, 2015, *Giant enhancement in thermoelectric performance of copper selenide by incorporation of different nanoscale dimensional defect features.*
- [74] **C. Wang, S. Lin, H. Chen, Y. Zhao, L. Zhao, H. Wang, D. Huo, X. Chen**, *Energy Convers. Manag.*, vol. 94, pp. 331–336, 2015, *Thermoelectric performance of $Si_{80}Ge_{20-x}Sb_x$ based multiphase alloys with inhomogeneous dopant distribution.*
- [75] **G. Joshi, R. He, M. Engber, G. Samsonidze, T. Pantha, E. Dahal, K. Dahal, J. Yang, Y. Lan, B. Kozinsky, Z. Ren**, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 4070–4076, 2014, *NbFeSb-based p-type half-Heuslers for power generation applications.*
- [76] **J. He, T. M. Tritt**, *Science*, vol. 357, no. 6358, p. eaak9997, 2017, *Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward.*
- [77] **K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 7, pp. 4644–4647, 2001, *High-Temperature Thermoelectric Properties of $Na_xCoO_{2-\delta}$ Single Crystals.*
- [78] **S. D. Obertelli, J. R. Cooper, J. L. Tallon**, *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 22, pp. 14928–14931, 1992, *Systematics in the thermoelectric power of high- T_c oxides.*
- [79] **A. Maignan, D. Flahaut, S. Hébert**, *Eur. Phys. J. B*, vol. 39, no. 2, pp. 145–148, 2004, *Sign change of the thermoelectric power in $LaCoO_3$.*
- [80] **J. L. Cohn, C. Chiorescu, J. J. Neumeier**, *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 2, p. 024422, 2005, *Polaron transport in the paramagnetic phase of electron-doped manganites.*
- [81] **Y. Wang, Y. Sui, H. Fan, X. Wang, Y. Su, W. Su, X. Liu**, *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 19, pp. 4653–4660, 2009, *High Temperature Thermoelectric Response of Electron-Doped $CaMnO_3$.*
- [82] **H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka**, *J. Alloys Compd.*, vol. 350, no. 1–2, pp. 292–295, 2003, *Thermoelectric properties of rare earth doped $SrTiO_3$.*

- [83] **D. Bérardan, E. Guilmeau, A. Maignan, B. Raveau**, 2008, *Promising ZT values in Ge-doped In_2O_3 n-type thermoelectric oxide*.
- [84] **M. A. Madre, F. M. Costa, N. M. Ferreira, A. Sotelo, M. A. Torres, G. Constantinescu, S. Rasekh, J. C. Diez**, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 10, pp. 1747–1754, 2013, *Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method*.
- [85] **G. D. Tang, Z. H. Wang, X. N. Xu, L. Qiu, Y. W. Du**, *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 5, p. 053715, 2010, *Evidence of spin-density-wave transition and enhanced thermoelectric properties in $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$* .
- [86] **J. Nan, J. Wu, Y. Deng, C.-W. Nan**, *Solid State Commun.*, vol. 124, no. 7, pp. 243–246, 2002, *Thermoelectric properties of La-doped Ca–Co–O misfit cobaltites*.
- [87] **G. Constantinescu, S. Rasekh, M. A. Torres, M. A. Madre, A. Sotelo, J. C. Diez**, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 6, pp. 3466–3473, 2015, *Improvement of thermoelectric properties in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by Ba doping*.
- [88] **M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai**, *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 3, pp. 1816–1818, 1996, *High-temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$* .
- [89] **G. Cerretti, M. Schrade, X. Song, B. Balke, H. Lu, T. Weidner, I. Lieberwirth, M. Panthöfer, T. Norby, W. Tremel**, *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 20, pp. 9768–9774, 2017, *Thermal stability and enhanced thermoelectric properties of the tetragonal tungsten bronzes $\text{Nb}_{8-x}\text{W}_{9+x}\text{O}_{47}$ ($0 \leq x \leq 5$)*.
- [90] **J. Wisniak**, *Educ. Química*, vol. 20, no. 4, pp. 447–455, 2009, *Charles Friedel*.
- [91] **M. A. Marquardt, N. A. Ashmore, D. P. Cann**, *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 1, pp. 146–156, 2006, *Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure*.
- [92] **R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt**, *Inorg. Chem.*, vol. 10, no. 4, pp. 713–718, 1971, *Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of ABO_2 delafossite compounds*.
- [93] **C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers**, *Inorg. Chem.*, vol. 10, no. 4, pp. 719–723, 1971, *Chemistry of noble metal oxides: II. Crystal Structures of PtCoO_2 , PdCoO_2 , CuFeO_2 and AgFeO_2* .
- [94] **R. E. Walstedt, R. J. Cava, R. F. Bell, J. J. Krajewski, W. F. Peck**, *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 17, pp. 12369–12372, 1994, *Cu-63 Nmr-Study of Conducting Delafossites*.
- [95] **L. F. Mattheiss**, *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 24, pp. 18300–18303, 1993, *Electronic-Properties of the Ordered Delafossite-Type Superoxides $\text{YCuO}_{2+\delta}$* .
- [96] **F. A. Benko, F. P. Koffyberg**, *Mater. Res. Bull.*, vol. 21, no. 6, pp. 753–757, 1986, *Preparation and opto-electronic properties of semiconducting CuCrO_2* .
- [97] **T. F. T. Cerqueira, S. Lin, M. Amsler, S. Goedecker, S. Botti, M. a. L. Marques**,

- Chem. Mater.*, vol. 27, no. 13, pp. 4562–4573, 2015, *Identification of Novel Cu, Ag, and Au Ternary Oxides from Global Structural Prediction*.
- [98] **H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono**, *Nature*, vol. 389, pp. 939–942, 1997, *p-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂*.
- [99] **R. Nagarajan, N. Duan, M. K. Jayaraj, J. Li, K. A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A. W. Sleight**, *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 265–270, 2001, *p-Type conductivity in the delafossite structure*.
- [100] **H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 11, pp. 1583–1585, 2001, *Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor CuInO₂ with delafossite structure*.
- [101] **A. N. Banerjee, K. K. Chattopadhyay**, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 50, no. 1–3, pp. 52–105, 2005, *Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films*.
- [102] **A. Stadler**, *Materials*, vol. 5, no. 4, pp. 661–683, 2012, *Transparent Conducting Oxides-An Up-To-Date Overview*.
- [103] **A. Barnabé, Y. Thimont, M. Lalanne, L. Presmanes, P. Tailhades**, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 23, pp. 6012–6024, 2015, *p-Type conducting transparent characteristics of delafossite Mg-doped CuCrO₂ thin films prepared by RF-sputtering*.
- [104] **M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, J. Tate, A. W. Sleight**, *Thin Solid Films*, vol. 397, no. 1–2, pp. 244–248, 2001, *p-Type transparent thin films of CuY_{1-x}Ca_xO₂*.
- [105] **H. Sun, M. A. P. Yazdi, S.-C. Chen, C.-K. Wen, F. Sanchette, A. Billard**, *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 19, pp. 11537–11546, 2017, *Ag composition gradient CuCr_{0.93}Mg_{0.07}O₂/Ag/CuCr_{0.93}Mg_{0.07}O₂ coatings with improved p-type optoelectronic performances*.
- [106] **A. Renaud, L. Cario, P. Deniard, E. Gautron, X. Rocquefelte, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel, S. Jobic**, *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 1, pp. 54–59, 2014, *Impact of Mg Doping on Performances of CuGaO₂ Based p-Type Dye-Sensitized Solar Cells*.
- [107] **T. Suriwong, T. Thongtem, S. Thongtem**, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 14, no. 9, pp. 1257–1262, 2014, *Thermoelectric and optical properties of CuAlO₂ synthesized by direct microwave heating*.
- [108] **K. Hayashi, T. Nozaki, T. Kajitani**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 8A, pp. 5226–5229, 2007, *Structure and High Temperature Thermoelectric Properties of Delafossite-Type Oxide CuFe_{1-x}Ni_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.05)*.
- [109] **K. Park, K. Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm**, *J. Alloys Compd.*, vol. 437, no. 1–2, pp. 1–6, 2007, *Improvement in thermoelectric properties of CuAlO₂ by adding Fe₂O₃*.
- [110] **K. Isawa, Y. Yaegashi, S. Ogota, M. Nagano, S. Sudo, K. Yamada, H. Yamauchi**, *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 13, pp. 7950–7954, 1998, *Thermoelectric power of*

delafossite-derived compounds, $RCuO_{2+\delta}$ ($R = Y, La, Pr, Nd, Sm, \text{ and } Eu$).

- [111] **A. N. Banerjee, R. Maity, P. K. Ghosh, K. K. Chattopadhyay**, *Thin Solid Films*, vol. 474, no. 1–2, pp. 261–266, 2005, *Thermoelectric properties and electrical characteristics of sputter-deposited p-CuAlO₂ thin films*.
- [112] **K. Park, K. Y. Ko, W.-S. Seo**, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12, pp. 2219–2222, 2005, *Thermoelectric properties of CuAlO₂*.
- [113] **E. Guilmeau, A. Maignan, C. Martin**, *J. Electron. Mater.*, vol. 38, no. 7, pp. 1104–1107, 2009, *Thermoelectric Oxides: Effect of Doping in Delafossites and Zinc Oxide*.
- [114] **T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani**, *J. Electron. Mater.*, vol. 38, no. 7, pp. 1282–1286, 2009, *Electronic Structure and Thermoelectric Properties of the Delafossite-Type Oxides $CuFe_{1-x}Ni_xO_2$* .
- [115] **C. Ruttanapun**, *J. Solid State Chem.*, vol. 215, pp. 43–49, 2014, *Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite $Cu_{1-x}Pd_xFeO_2$ ($x=0.01, 0.03 \text{ and } 0.05$)*.
- [116] **R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt, J. L. Gillson**, *Inorg. Chem.*, vol. 10, no. 4, pp. 723–727, 1971, *Chemistry of noble metal oxides. III. Electrical transport properties and crystal chemistry of ABO_2 compounds with the delafossite structure*.
- [117] **A. P. Amrute, Z. Łodziana, C. Mondelli, F. Krumeich, J. Pérez-Ramírez**, *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 21, pp. 4423–4435, 2013, *Solid-State Chemistry of Cuprous Delafossites: Synthesis and Stability Aspects*.
- [118] **D. Y. Shahriari, A. Barnabè, T. O. Mason, K. R. Poeppelmeier**, *Inorg. Chem.*, vol. 40, no. 23, pp. 5734–5735, 2001, *A High-Yield Hydrothermal Preparation of CuAlO₂*.
- [119] **A. M. Sukeshini, H. Kobayashi, M. Tabuchi, H. Kageyama**, *Solid State Ionics*, vol. 128, no. 1, pp. 33–41, 2000, *Physicochemical characterization of CuFeO₂ and lithium intercalation*.
- [120] **J. P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, P. Hagenmuller**, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 48, no. 1, pp. 37–43, 1987, *Sur quelques nouveaux composés de structure de type delafossite*.
- [121] **W. C. Sheets, E. Mugnier, A. Barnabé, T. J. Marks, K. R. Poeppelmeier**, *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 7–20, 2006, *Hydrothermal Synthesis of Delafossite-Type Oxides*.
- [122] **K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano**, *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 3, p. 1790, 2001, *Epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO₂ thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition*.
- [123] **F. A. A. Benko, F. P. P. Koffyberg**, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 48, no. 5, pp. 431–434, 1987, *Opto-electronic properties of p- and n-type delafossite, CuFeO₂*.

- [124] **M. Beekman, J. Salvador, X. Shi, G. S. Nolas, J. Yang**, *J. Alloys Compd.*, vol. 489, no. 2, pp. 336–338, 2010, *Characterization of delafossite-type CuCoO_2 prepared by ion exchange*.
- [125] **T. N. M. Ngo, T. T. M. Palstra, G. R. Blake**, *RSC Adv.*, vol. 6, no. 94, pp. 91171–91178, 2016, *Crystallite size dependence of thermoelectric performance of CuCrO_2* .
- [126] **R. Nagarajan, A. D. Draeseke, A. W. Sleight, J. Tate**, *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 12, pp. 8022–8025, 2001, *p -type conductivity in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films and powders*.
- [127] **C. Ruttanapun, S. Maensiri**, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 49, p. 495103, 2015, *Effects of spin entropy and lattice strain from mixed-trivalent $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ on the electronic, thermoelectric and optical properties of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$* .
- [128] **F. A. Benko, F. P. Koffyberg**, *Phys. status solidi*, vol. 94, no. 1, pp. 231–234, 1986, *The Optical Interband Transitions of the Semiconductor CuGaO_2* .
- [129] **F. A. Benko, F. P. Koffyberg**, *Can. J. Phys.*, vol. 63, no. 10, pp. 1306–1308, 1985, *The optical bandgap and band-edge positions of semiconducting p -type CuYO_2* .
- [130] **S. Yanagiya, N. Van Nong, J. Xu, N. Pryds**, *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 1, pp. 318–328, 2010, *The Effect of (Ag, Ni, Zn)-Addition on the Thermoelectric Properties of Copper Aluminate*.
- [131] **J. Tate, M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, T. Ulbrich, A. W. Sleight, K. A. Vanaja, R. Nagarajan, J. F. Wager, R. L. Hoffman**, *Thin Solid Films*, vol. 411, no. 1, pp. 119–124, 2002, *p-Type oxides for use in transparent diodes*.
- [132] **A. C. Rastogi, S. H. Lim, S. B. Desu**, *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 2, p. 023712, 2008, *Structure and optoelectronic properties of spray deposited Mg doped p- CuCrO_2 semiconductor oxide thin films*.
- [133] **D. G. Cahill, H. E. Fischer, T. Klitsner, E. T. Swartz, R. O. Pohl**, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 7, no. 3, pp. 1259–1266, 1989, *Thermal conductivity of thin films: Measurements and understanding*.
- [134] **J. Loureiro, J. R. Santos, A. Nogueira, F. Wyczisk, L. Divay, S. Reparaz, F. Alzina, C. M. Sotomayor Torres, J. Cuffe, F. Montemor, R. Martins, I. Ferreira**, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 18, pp. 6456–6462, 2014, *Nanostructured p-type $\text{Cr}/\text{V}_2\text{O}_5$ thin films with boosted thermoelectric properties*.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Au cours de ces travaux de thèse, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées afin d'élaborer les oxydes et étudier leurs structures, leurs microstructures, leurs propriétés optiques, électriques, thermiques et thermoélectriques. Pour cela, les équipements disponibles au sein du laboratoire CIRIMAT et au Centre de Microcaratérisation Raimond Castaing ont été utilisés. De plus, un dispositif de mesure Seebeck a également été développé durant cette thèse.

Dans ce second chapitre du manuscrit, toutes les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées seront détaillées.

I. Elaboration des couches minces

Les couches minces d'oxydes à structure delafossite $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$, $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ et $\text{CuCr}_{0.835}\text{Fe}_{0.165}\text{O}_2\text{:Mg}$ ont été déposées sur des substrats de silice amorphe préalablement nettoyés dans une solution tensioactive alcaline, puis rincés plusieurs fois à l'eau désionisée dans un bac à ultrasons et enfin séchés à l'azote.

La méthode de dépôt utilisée est la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron. Les couches minces déposées ont ensuite été traitées thermiquement sous vide primaire pour obtenir la phase delafossite.

I.1. Pulvérisation cathodique magnétron

Son principe de fonctionnement, l'aspect microstructural des dépôts et le dispositif expérimental utilisé seront décrits ci-dessous.

I.1.a. Principe

La pulvérisation cathodique est l'un des nombreux procédés classés dans la famille des dépôts sous vide dits PVD (Physical Vapor Deposition) c'est-à-dire dépôt physique en phase vapeur. Elle correspond au processus d'éjection des atomes provenant des premières couches atomiques d'un matériau appelé cible soumis à un bombardement par

des ions lourds. Les particules éjectées viennent se condenser sur le substrat et font croître ainsi la couche mince.

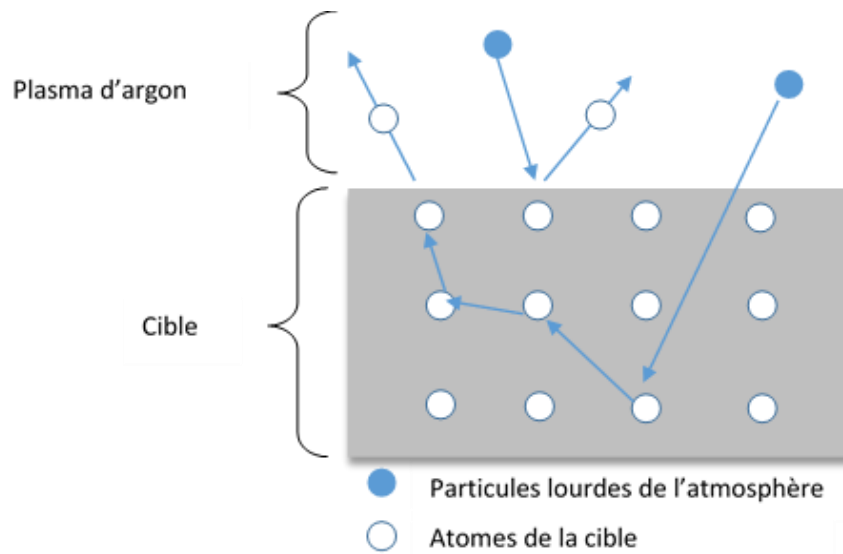


Figure 2-1 : Mécanisme de pulvérisation de la cible.

Les particules incidentes sont issues de l'ionisation d'un gaz inerte généralement l'argon, produite à partir d'une décharge électrique qui forme un plasma constitué d'ions, de radicaux libres et d'électrons. Les particules chargées positivement du plasma sont attirées par la cible qui est polarisée négativement et joue le rôle de cathode. Ainsi, la collision de ces particules provoque l'éjection des atomes de la cible comme le montre la Figure 2-1. Le mécanisme de pulvérisation est un processus purement mécanique. En effet, il s'agit du transfert de quantité de mouvement des ions incidents aux atomes de la cible¹ suivant la relation :

$$T = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \times E_c \quad (2-1)$$

Avec T l'énergie transmise, m_1 et m_2 les masses des particules en collision, θ angle d'incidence et E_c énergie cinétique de la particule en collision.

Présence de magnétron :

Le champ magnétique du magnétron permet de donner une trajectoire hélicoïdale aux particules chargées à proximité de la cible et ainsi venir augmenter au sein de cette zone

le nombre de collisions afin d'accroître le rendement de la pulvérisation (Figure 2-2). Les atomes qui ont acquis une quantité de mouvement suffisamment élevée traversent le plasma et se condensent sur le substrat. L'épaisseur du dépôt variant linéairement en première approximation avec le temps du dépôt dans une configuration identique (pression, puissance, distance cible-substrat), il est possible d'avoir des épaisseurs nanométriques de la couche.

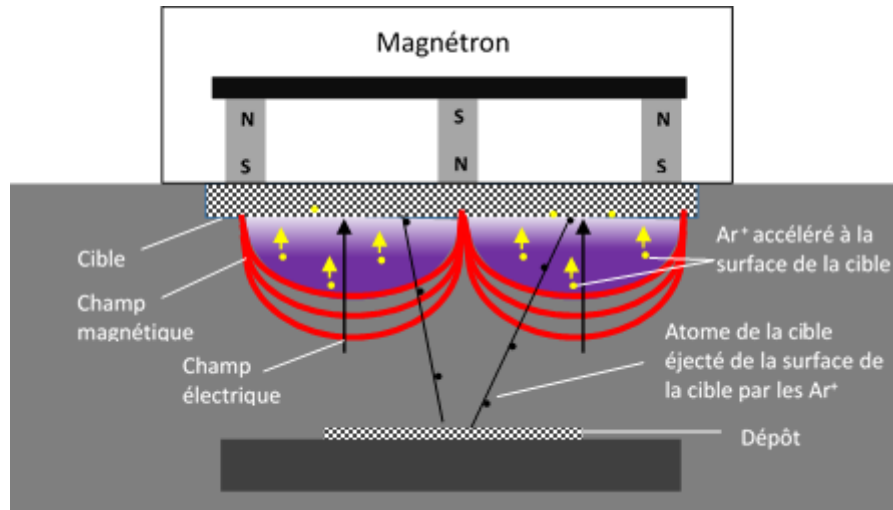


Figure 2-2 : Schéma descriptif de la pulvérisation cathodique magnétron.

Pulvérisation cathodique radiofréquence :

La pulvérisation cathodique en tension continue s'applique essentiellement aux matériaux conducteurs. Les matériaux isolants ne peuvent être élaborés par ce procédé. En effet, l'accumulation des charges positives apportées par les ions à la surface de la cible ne peut être neutralisée et interdit toute pulvérisation. Les oxydes, qui sont généralement semi-conducteurs voire isolants sont donc pulvérisés en mode radiofréquence (RF).

L'application d'une tension alternative (d'une fréquence radio fixée par convention à 13,56 MHz) permet la neutralisation des charges accumulées au cours de chaque cycle à la surface d'un matériau isolant. Alors qu'à cette fréquence les ions sont pratiquement insensibles au champ RF, les électrons oscillent dans ce champ. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant une alternance positive est supérieur au nombre d'ions qui arrivent pendant une alternance négative. Il y a donc apparition d'une charge statique négative sur la cible créant un potentiel continu négatif appelé potentiel d'auto-

polarisation. Ce champ continu permet d'accélérer les ions formés dans le plasma qui acquièrent une énergie suffisante pour pulvériser le matériau cible.

I.1.b. Morphologie des dépôts

Ce procédé permet de contrôler la morphologie des dépôts en ajustant les paramètres d'élaboration. La croissance d'une couche mince par pulvérisation cathodique se déroule suivant trois étapes.

Tout d'abord, les atomes incidents transfèrent l'énergie cinétique au substrat et par conséquent ils sont adsorbés à la surface du substrat. Le déplacement des atomes de la cible vers le substrat est influencé par la pression du gaz de décharge. Ces atomes faiblement liés au substrat diffusent à la surface jusqu'à qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation ou bien piégés par d'autres espèces adsorbées créant ainsi des amas.

Le processus de nucléation se met ensuite en place à partir de ces amas qui se développent généralement dans les trois dimensions de l'espace et entrent en contact les uns avec les autres. L'adsorption des atomes sur le substrat ou sur la couche et la diffusion dans la couche jusqu'à la position d'équilibre sont dictés par l'énergie des atomes incidents et la température du substrat.

Une fois la couche continue formée, celle-ci évolue jusqu'à sa microstructure finale telle que décrite par le modèle de Thornton. Le mode de croissance résulte alors d'une compétition entre les énergies disponibles pour la mobilité des espèces à la surface du substrat et pour leur migration volumique, ainsi que les effets d'ombrage. Le diagramme de Thornton ² de la Figure 2-3 montre l'influence de la pression d'argon et de la température de la couche en croissance.

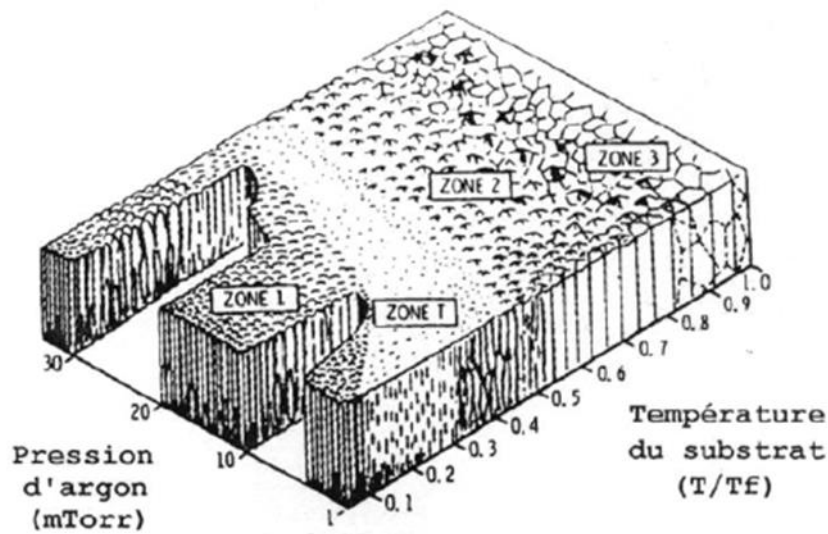


Figure 2-3 : Diagramme de Thornton ² pour la pulvérisation cathodique radiofréquence.

La microstructure de la couche déposée évolue en fonction de ces deux paramètres et adopte des morphologies suivantes :

- Zone 1 : morphologie colonnaire et poreuse
- Zone T : morphologie dense à grains fins
- Zone 2 : morphologie dense à grains colonnaires
- Zone 3 : morphologie dense à grains équiaxes grossiers

I.1.c. Description du dispositif expérimental

Le bâti de pulvérisation utilisé au cours de la thèse est un appareil ALCATEL CIT du type A450 (Figure 2-4) à configuration diode équipé de :

- Un générateur radiofréquence d'une puissance maximale de 600 W permettant la polarisation de la cathode en mode pulvérisation et d'un générateur 300 W permettant la pulvérisation polarisée du substrat,
- Un système de pompage (une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire turbomoléculaire) permettant d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-6} Pa,
- Un porte-cible refroidi pouvant recevoir deux cibles d'un diamètre maximal de 100 mm,

- Deux aimants amovibles pouvant être placés derrière les cibles lors des phases de dépôt en configuration magnétron,
- Un sas d'isolement permettant de charger et de décharger les substrats sans remettre la chambre à la pression atmosphérique.



Figure 2-4 : Appareil de pulvérisation cathodique magnétron ALCATEL CIT de type A450.

I.1.d. Elaboration de la cible

Les cibles nécessaires pour le dépôt des oxydes delafossites ont été élaborées pendant les travaux de thèse de Maeva Lalanne ³, par synthèse en phase solide au sein du laboratoire à partir des oxydes simples commerciaux Cu_2O (ACROS, 97 %), Fe_2O_3 (ALDRICH, 99 %) Cr_2O_3 (ACROS, 99+%) et MgO (ALDRICH, 99 %). Le protocole d'élaboration utilisé est le suivant :

- Synthèse en phase solide de la poudre de delafossite à 900°C pendant 10 heures sous flux d'azote,
- Ajout d'un liant organique (Rhodoviol© ou Duramax©) à la poudre de delafossite,
- Mise en forme de la céramique dans une matrice de 10 cm de diamètre à l'aide d'une presse hydraulique sous une charge uniaxiale de 55 tonnes (68 MPa),
- Délantage de la cible,
- Frittage de la cible.

La composition chimique du film élaboré dépend également de celle de la cible. Chaque atome possède en effet un rendement de pulvérisation différent comme le montre la Figure 2-5. Celui-ci est défini comme étant le nombre d'atomes pulvérisés par atome d'argon incident et dépend de l'énergie des particules incidentes, de leur angle d'incidence ainsi que de la force des liaisons chimiques des atomes de surface.

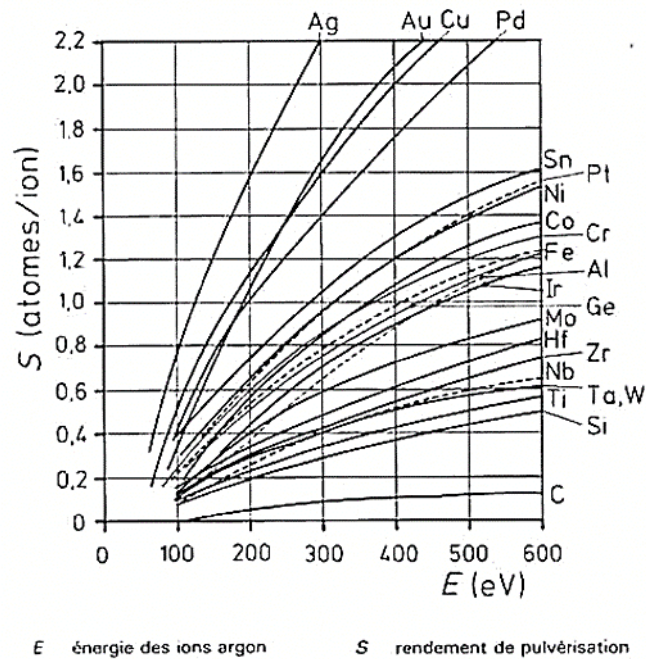


Figure 2-5 : Rendement de pulvérisation suivant la nature de la cible (pour des ions Ar^+ d'énergie comprise entre 0 et 600 eV)⁴.

Un mécanisme simple en pulvérisation, permet en théorie, d'élaborer des couches minces ayant la même composition que le matériau cible. En effet, pendant les premiers instants de la pulvérisation, la composition de la surface de la cible sera déficiente de l'élément dont le rendement est le plus élevé. Elle s'enrichit donc, indirectement, en élément, de plus faible rendement. Puisque sa concentration augmente, la probabilité de pulvérisation de cet élément augmente. Un équilibre va donc s'installer à la surface de la cible.

I.2. Traitement thermique

A la sortie du bâti de pulvérisation, les couches minces déposées à partir de cibles d'oxydes de lafossite sont nanocristallines. Pour former la phase de lafossite, les couches minces ont été traitées thermiquement. Le traitement thermique permet la densification par cristallisation du matériau. Le four utilisé à cet effet est de type tubulaire comportant

un automate de marque West 2050 pour régler la température en fonction des séquences programmées (Figure 2-6a). L'échantillon est introduit dans une chambre en quartz étanche permettant de traiter sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Le programme de recuit représenté ci-dessous (Figure 2-6b) a été modifié pour chaque température de recuit étudiée. Pour éviter que la température dépasse la consigne par l'inertie thermique, la vitesse de montée en température a été ralentie avant d'atteindre la température du palier (T_{recuit}).

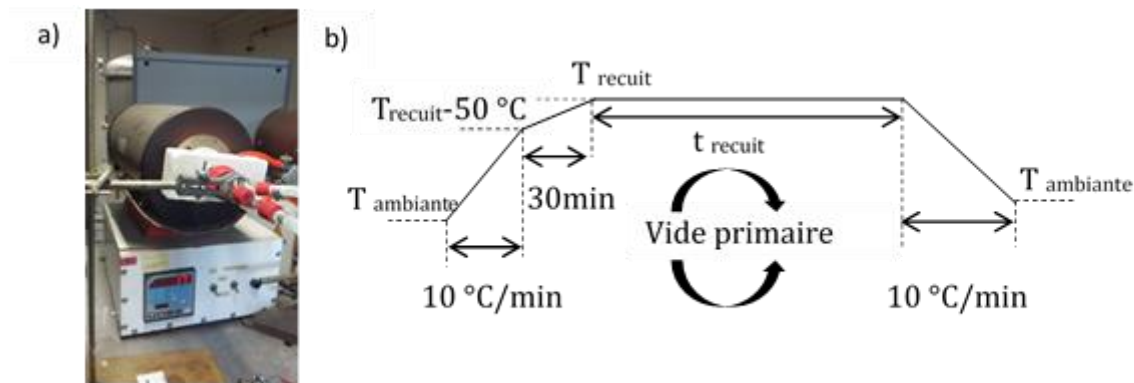


Figure 2-6 : a) Four tubulaire ADAMEL-LHOMAGY FN50. b) Programme de recuit.

II. Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les matériaux élaborés sont décrites ci-dessous.

II.1. Spectroscopie à décharge lumineuse

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) ou Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES) est une technique d'analyse spectrochimique utilisant une décharge lumineuse couplée à un spectromètre optique ⁵. Le principe de fonctionnement simplifié est montré sur la Figure 2-7. Ces analyses ont été effectuées au Centre de Microcaratérisation Raimond Castaing. Cette technique utilise une décharge lumineuse à basse pression qui permet de pulvériser une zone représentative de l'échantillon à analyser. Le matériau pulvérisé est ensuite excité par collision avec les espèces énergétiques présentes dans le plasma de décharge. Le rayonnement émis par les atomes excités est analysé en temps réel par des spectromètres optiques qui donnent

donc une information temporelle correspondant à des profondeurs d'attaques successives.

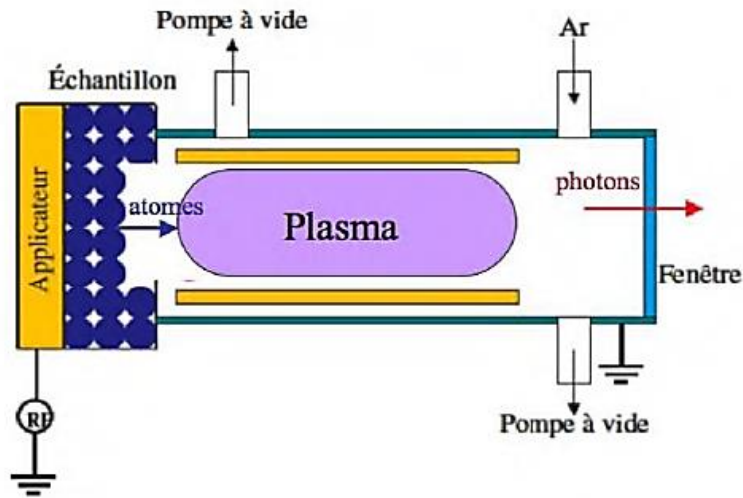


Figure 2-7 : Principe de fonctionnement simplifié de la GD-OES.

II.2. Dosage par microsonde de Castaing

La quantification des éléments chimiques a été réalisée sur les couches minces à l'aide de la microsonde électronique CAMECA SXFIVE FE du centre de microcaractérisation Raimond Castaing. Son principe de fonctionnement consiste à bombarder un échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre de rayons X caractéristique émis par l'échantillon sous cette sollicitation. En effet, certains électrons cèdent une partie de leur énergie cinétique à l'atome, provoquant l'éjection d'un électron de l'atome ; l'atome est dit « excité ». Si l'électron éjecté est proche du cœur, un électron périphérique va aller à la place de l'électron éjecté (l'atome se désexcite), et ce faisant, il va émettre un photon dont l'énergie correspond à l'écart entre les niveaux d'énergie de l'électron. Du fait de l'énergie de transition, ce photon va appartenir au domaine des rayons X.

La microsonde SXFIVE Fe est équipée d'un spectromètre dispersif en longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive Spectrometer) automatisé par le système SAM'X qui analyse les photons X émis par l'échantillon. En effet, ce spectromètre est doté de cristaux analyseurs qui vont diffracter les photons X de l'échantillon sous l'impact du faisceau électronique. Les photons sont diffractés vers le compteur proportionnel à gaz Ar-CH₄ qui transmet les informations via une chaîne de comptage pour le traitement quantitatif des

données. La microsonde de Castaing est équipée de trois spectromètres WDS avec pour chacun une tourelle rotative à plusieurs réseaux interchangeables (2 ou 4). Le choix d'utilisation d'un cristal dépend de l'élément à doser : pour le cuivre, le fer et le chrome, on utilise un spectromètre équipé d'un cristal de fluorure de lithium. Des résultats quantitatifs sont obtenus en comparant le matériau à analyser avec des témoins dont la composition a été déterminée par d'autres techniques analytiques. Ces analyses sont ponctuelles et non destructives. Elles sont effectuées dans un volume de quelques microns cube, avec des limites de détection d'environ 100 ppm (0,01%).

II.3. Détermination des épaisseurs des couches minces par profilométrie

Les épaisseurs des couches minces ont été déterminées à l'aide d'un profilomètre DEKTAK 3030 ST (VEECO) dont le principe repose sur la mesure du relief grâce au déplacement d'un stylet à pointe diamant à la surface de l'échantillon.

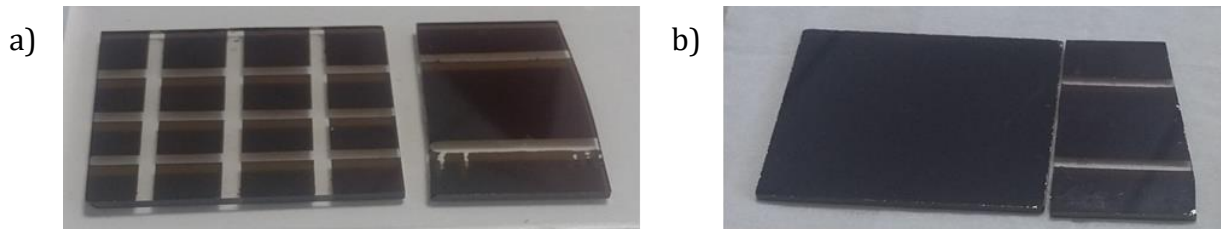


Figure 2-8 : a) Échantillons pour la détermination de la vitesse de dépôt. b) Couche mince sur silice amorphe (à gauche) et couche étalon sur verre (à droite).

Afin de connaître le temps de dépôt pour une épaisseur donnée, la vitesse de dépôt a été déterminée sur un échantillon où des marches ont été obtenues par dissolution dans l'acétone de plusieurs traits de feutres apposés sous forme de quadrillage avant dépôt (Figure 2-8a). Un étalon est également placé près du substrat pendant le dépôt sur lequel deux marches sont obtenues de la même façon (Figure 2-8b). Cet étalon permet de vérifier qu'il n'y a pas de dérive de la vitesse de dépôt au cours du temps.

II.4. Caractérisations structurales et microstructurales

II.4.a. Analyse cristallographique par Diffraction des Rayons X (DRX)

L'identification de phase sur les couches minces d'oxydes recuites a été effectuée par un diffractomètre SIEMENS D5000 utilisé en incidence rasante à température ambiante (Figure 2-9). Le détecteur utilisé est un détecteur ponctuel à semi-conducteur (BRUKER Sol-X) refroidi par effet Peltier. La grande résolution en énergie de ce détecteur ($\Delta E < 0,3$ keV) permet d'éliminer les pics de diffraction non désirés (comme la $K\alpha_2$) ultérieurement lors du traitement information en utilisant le logiciel « Eva ». L'angle faisceau-échantillon reste constant et sa valeur est fixée à $\alpha = 1^\circ$. La longueur d'onde de la radiation est celle de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda (\text{Cu}K\alpha_1) = 1,54 \text{ \AA}$).

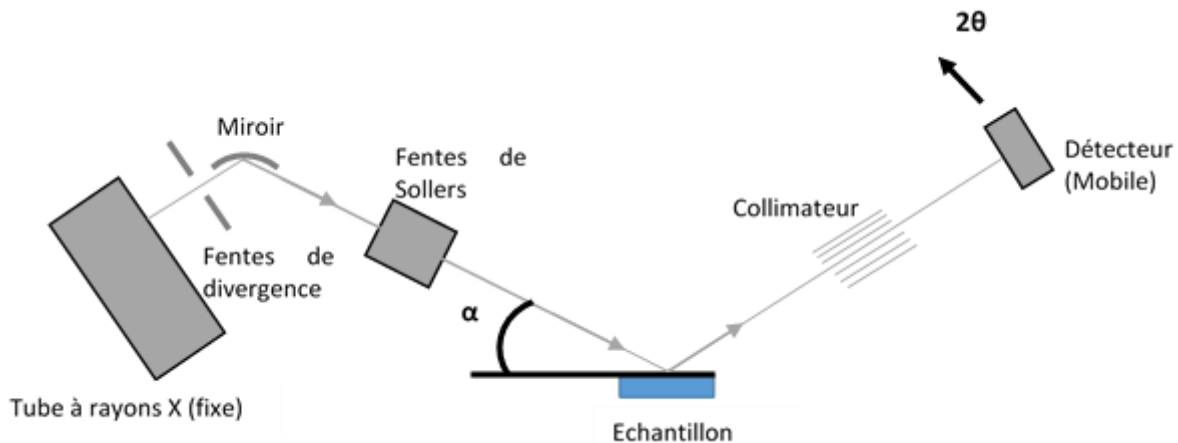


Figure 2-9 : Configuration du montage de diffraction des rayons X en incidence rasante.

II.4.b. Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. L'analyse se fait par excitation du matériau par une puissante source lumineuse monochromatique de type LASER. La diffusion Raman de la lumière par les phonons est une diffusion inélastique, causée par les fluctuations de la polarisabilité électronique du cristal, dues aux vibrations du réseau ⁶. La lumière diffusée par le cristal contient des photons dit Rayleigh, majoritaires, dont l'énergie $h\nu$ ($\nu = 1/\lambda$) est égale à celle de l'excitation $h\nu_{\text{diff}} = h\nu_0$, mais également des photons Raman, beaucoup moins nombreux, dont l'énergie est modifiée par des transitions vibrationnelles : $h\nu_0 - h\nu_{\text{vib}}$ (photons Raman Stokes) et $h\nu_0 + h\nu_{\text{vib}}$ (photons Raman anti-Stokes) comme le montre la Figure 2-10. Etant de plus forte

probabilité, donc plus intense, la composante Raman Stokes est utilisée par défaut. Par la nature du phénomène de diffusion de la lumière, la diffusion Raman est observable avec les longueurs d'onde d'excitation allant de l'UV au proche IR, en passant par le visible.

L'appareil de spectroscopie Raman utilisé dans ces travaux est le microscope confocal RAMAN Horiba Jobin Yvon Labram HR 800. Il est constitué d'un spectromètre Raman et d'un microscope optique standard, ce qui permet une visualisation à grande échelle d'un échantillon et une analyse Raman avec une tache laser microscopique. Le laser utilisé émet à une longueur d'onde de 532 nm. Un étalonnage sur un échantillon de Si est fait systématiquement avant toute mesure.

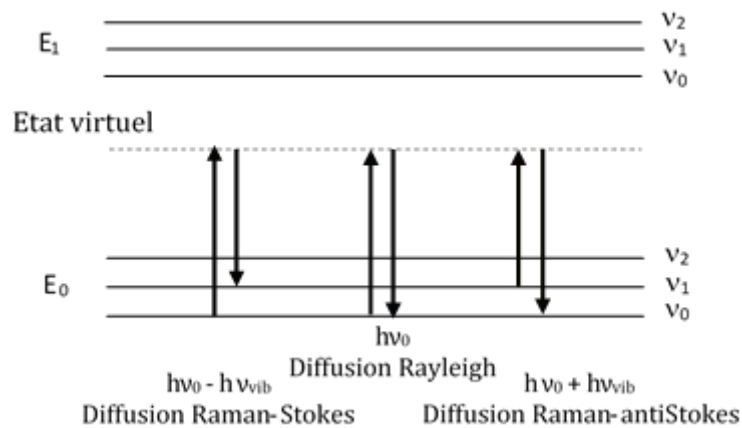


Figure 2-10 : Schéma décrivant les diffusions Raman-stokes, Reyleigh et Raman-antiStokes.

II.4.c. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscopy en anglais) utilisée pour cartographier la microstructure de surface de la couche mince a été réalisée sur un dispositif D3000 commercialisé par VEECO. Celui-ci comprend un système à visée optique et un système informatique d'acquisition et de traitement d'images. Il s'agit d'une technique de microscopie à sonde locale qui permet d'observer le relief d'une surface. L'avantage de cette technique est de pouvoir observer directement, sans préparation préalable de l'échantillon, sa topographie de surface avec une importante résolution (quelques angströms dans les meilleures conditions), ainsi qu'une valeur de sa rugosité et des informations sur la microstructure.

Pour cela, une pointe très fine de Si_3N_4 supportée par un microlevier balaye l'échantillon. Une céramique piézo-électrique impose à la pointe un mouvement de balayage dans le plan horizontal. La pointe très proche de la surface subit de la part de celle-ci une force attractive ou répulsive selon la distance pointe-surface mesurée par la déviation du levier. Le système optique est constitué d'une diode laser dont le faisceau est focalisé sur la pointe à l'extrémité d'un cantilever. La direction du faisceau réfléchi est ensuite analysée par un système de quatre photodiodes couplées de manière différentielle (Figure 2-11).

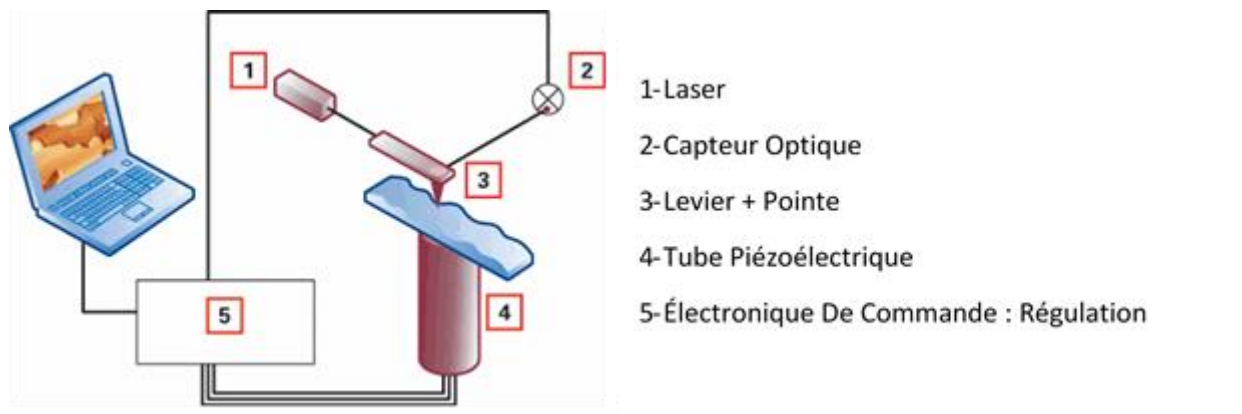


Figure 2-11 : Schéma descriptif d'un AFM.

Au-delà de l'imagerie, cette technique de caractérisation permet également de déterminer la taille moyenne des grains par traitement d'image (logiciel utilisé « Gwyddion » ⁷) en segmentant les grains avec la fonction « marquage par immersion » et l'évaluation de la rugosité de surface R_a . La rugosité de surface est définie comme étant la déviation moyenne arithmétique à partir de l'axe des abscisses, ramenée à la longueur de mesure l_m . Elle s'exprime selon l'équation suivante :

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |z| dx \quad (2-2)$$

Où x et z correspondent respectivement au déplacement sur l'axe des abscisses et la déviation selon l'axe des ordonnées de la pointe AFM.

II.4.d. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)

Son principe de fonctionnement est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau (1 μm) et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des rayons X et des électrons Auger. En principe un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photons "X".

Le MEB utilisé pour caractériser la microstructure des films d'oxydes par observation en coupe transverse est JEOL JSM 6700F, un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). Il se différencie d'un MEB classique grâce à un canon à émission de champ aussi appelé source FEG (Field Emission Gun), un vide secondaire et une technologie digitale qui permet l'acquisition d'images de très haute résolution et de très grande qualité. Sa limite de résolution, $\sim 2 \text{ nm}$ à 5 kV, à des grossissements similaires est plus importantes que pour les MEB classiques.

II.4.e. Microscopie électronique en transmission (MET)

L'observation de la microstructure de couches minces a été également effectuée à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) à émission de champ couplé à un spectromètre EDX et à un spectromètre en perte d'énergie (EELS) en mode haute résolution (MEHR) et en configuration balayage en transmission (Scanning Transmission Electron Microscopy ou STEM). La préparation de l'échantillon pour l'observation a été faite en utilisant la sonde ionique focalisée (Focused Ion Beam ou FIB) couplé au MEB modèle FEI HELIOS 600i. La découpe de l'échantillon a été réalisée en utilisant un faisceau d'ions gallium après un dépôt de platine pour protéger la surface. Pour faciliter le déplacement de la tranche découpée, à la moitié de la découpe, l'échantillon est soudé avec du platine sur la grille de microscopie qui est en molybdène. Une fois placée sur la grille, un dépôt de carbone a été effectué pour rendre l'échantillon conducteur.

L'épaisseur des échantillons observés doit être suffisamment faible pour qu'ils soient transparents aux électrons. En configuration STEM, le microscope permet, grâce à des bobines défectrices de réaliser un balayage de la sonde sur l'échantillon. Un détecteur annulaire, des diaphragmes de sélection ainsi que les capteurs permettent de reconstruire l'image en champ clair ou en champ sombre point par point.

II.5. Caractérisations des propriétés de transport

II.5.a. Conductivité électrique en 4 pointes

La méthode de 4 pointes permet de déterminer la résistivité des couches minces. Pour cela, un dispositif de mesure quatre pointes composé d'un générateur/mesureur KEITHLEY 237, d'une tête quatre pointes haute température QUAD PRO Resistivity System et d'un contrôleur de température SIGNATONE model S-1060R a été utilisés. Ce type de générateur/mesureur permet de mesurer au maximum des résistances de $10^{10} \Omega$.

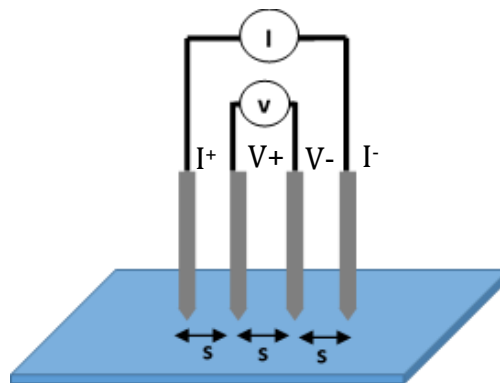


Figure 2-12 : Schéma du dispositif de mesure 4 pointes sur couche mince.

La Figure 2-12 représente le schéma du dispositif de mesure. Les électrodes sont en carbure de tungstène. Les deux électrodes extérieures font circuler le courant électrique et les deux électrodes intérieures permettent de mesurer le potentiel électrique induit par la résistance de la couche. Cette méthode 4 pointes permet de réduire l'erreur due aux résistances de contact entre les électrodes et le matériau, erreur présente dans la méthode traditionnelle à deux pointes.

Pour déterminer la conductivité électrique (σ) des couches minces, la formule suivante a été utilisée ⁸ :

$$\sigma = \frac{I}{U \times e \times C} \quad (2-3)$$

Avec I , le courant électrique injecté (en A), U le potentiel électrique mesuré (V), e l'épaisseur de la couche mince (cm) et C le facteur de correction ⁸ qui fait intervenir la distance entre les pointes (s) et les dimensions de l'échantillon afin d'éliminer les effets de bords. Dans notre cas, la distance entre les pointes vaut 1,6 mm et la dimension des échantillons est de 25x25 mm².

Il est possible d'obtenir la conductivité électrique en température. Pour cela, la couche mince est posée sur la plaque chauffante pilotée par le contrôleur de température.

II.5.b. Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck est un paramètre de transport qui dépend des mécanismes spécifiques d'interaction entre les porteurs de charges, le réseau, les impuretés et les défauts ⁹. La mesure du coefficient Seebeck est simple en théorie. En effet, il s'agit du rapport entre la différence de potentiel électrique et la différence de température aux bornes d'un matériau mais en pratique plusieurs facteurs gênent la fiabilité de la mesure. L'un des principaux défis est la mesure de la température et du potentiel électrique au même point sur l'échantillon ¹⁰ à l'état stationnaire. D'ailleurs, dans la littérature, il existe plusieurs études faites uniquement sur la fiabilité du dispositif de mesure du coefficient Seebeck ⁹⁻¹³. La mesure du coefficient Seebeck sur couche mince et à haute température pose une autre difficulté : maintenir un bon contact thermique et électrique sans modifier la nature de l'échantillon ¹³. En tenant compte de ces difficultés le plus possible, un dispositif de mesure du coefficient Seebeck en température a été développé (Figure 2-13).

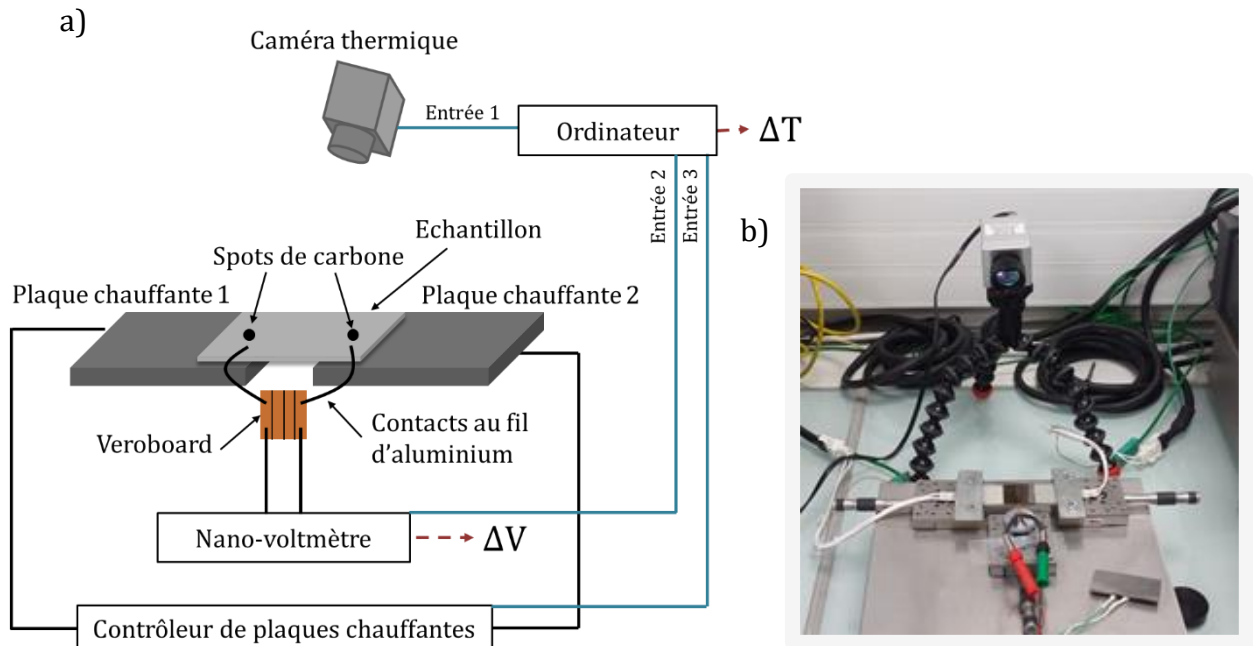


Figure 2-13 : a) Schéma de montage du dispositif de mesure de coefficient de Seebeck. b) Photo du montage.

Ce dispositif thermoélectrique comprend deux plaques chauffantes céramiques en nitrure d'aluminium (ULTRAMIC Watlow) capable de monter jusqu'à 400 °C et permettant ainsi d'avoir deux températures différentes afin d'appliquer un gradient thermique dans le plan de la couche mince. Le chauffage des plaques est commandé par un régulateur (Omicron).

Pour mesurer la température aux bornes de la couche mince, une caméra thermique a été utilisée (Optris®PI 160). Ainsi, l'erreur sur le gradient thermique obtenu est très faible comparé à l'erreur sur la mesure d'une température absolue. En effet, les thermocouples favorisent le pompage thermique induisant un biais dans la lecture de la température. La mesure de température avec une caméra thermique nécessite de connaître l'émissivité de la surface de l'échantillon. L'émissivité des oxydes étudiés n'étant pas connue, deux spots de carbone ont été créés en pulvérisant à travers un masque une solution colloïdale de carbone aux bornes de la couche mince. Les spots de carbone ainsi créés sont considérés comme un corps noir dont l'émissivité est de 1. Néanmoins, l'intensité du rayonnement infrarouge émis par chaque corps dépend de la température de la surface. Cependant, il varie très peu pour le carbone.

De ce fait, plusieurs hypothèses ont été faites à cette étape :

- Les spots de carbone sont homogènes et identiques.
- L'épaisseur de carbone pulvérisée est telle que la différence de température entre la couche mince et le spot de carbone est négligeable. (Le carbone est un bon conducteur thermique).
- La variation de l'émissivité des spots de carbone dans la gamme de température étudiée est négligeable.
- Les spots de carbone émettent les photons infrarouges de la même façon suivant toutes les directions.

Concernant la mesure de la différence de potentiel électrique, deux fils d'aluminium d'un diamètre de 25 μm sont soudés par ultrasons à la surface de l'échantillon, et à une plaquette de relais en cuivre (veroboard) à l'aide d'un « wire bonder » (HYBOND modèle 626). Cette plaquette de relais est câblée à un nanovoltmètre PM2525 pour mesurer la différence de potentiel. La nature des contacts électriques est systématiquement vérifiée avant la mesure en traçant la courbe caractéristique $I(V)$ (contact ohmique : Figure 2-14). Les spots de carbone et les contacts électriques sont alignés pour être sur la même isotherme.

Les hypothèses faites pour la mesure du potentiel électrique sont :

- L'absence d'une autre phase à l'interface entre le fil et la couche mince
- La soudure au fil d'aluminium ne contamine pas la couche mince par diffusion.
- La nature du contact électrique n'évolue pas en température.

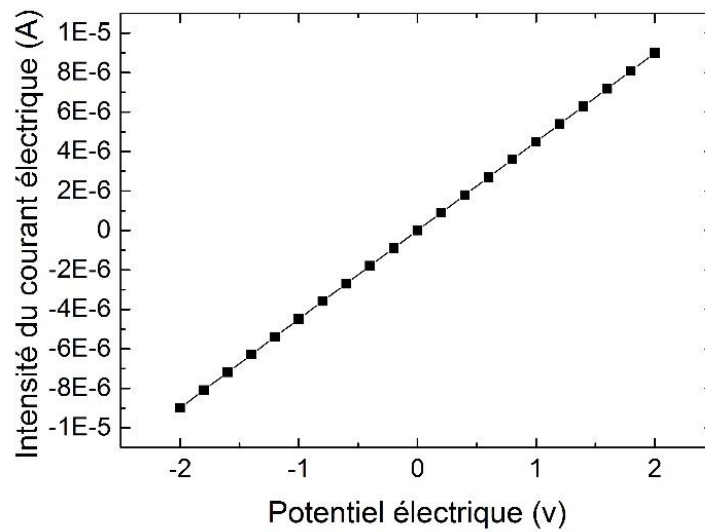


Figure 2-14 : Courbe caractéristique $I(V)$ du contact électrique à la surface de l'oxyde delafossite $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$.

Lorsque les températures de consigne sont atteintes sur les plaques chauffantes, les valeurs de la différence de température (ΔT) et la différence de potentiel (ΔV) aux bornes du film sont enregistrées automatiquement à l'aide d'un programme LabVIEW sous format « .dat » après une période de stabilisation pour les deux points de mesure. Le coefficient Seebeck (S) est déterminé avec ces valeurs enregistrées (équation (2-4)). Le coefficient Seebeck de la référence (S_{ref}) correspond au coefficient Seebeck du film d'aluminium. L'aluminium est un matériau dont l'énergie de Fermi se trouve vers le milieu de bande d'énergie de ce fait son coefficient Seebeck est très faible et devient négligeable devant le coefficient Seebeck des oxydes tels que la delafossite.

$$S = S_{\text{ref}} - \frac{\Delta V}{\Delta T} \approx -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2-4)$$

La fiabilité du montage Seebeck a été vérifiée avec un barreau de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dopé 1% Ag qui présente un coefficient Seebeck élevé. Le coefficient Seebeck de ce barreau a été mesuré dans un autre laboratoire à l'aide d'un ZEM 3 et vaut $125 \mu\text{V.K}^{-1}$ à température ambiante. Ce même barreau a un coefficient Seebeck de $131 \mu\text{V.K}^{-1}$ à température ambiante (Figure 2-15) avec le montage décrit ci-dessus.

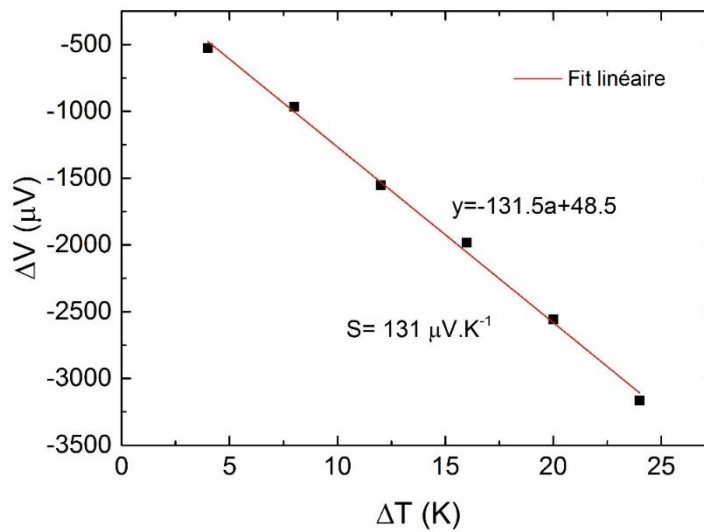


Figure 2-15 : Différence du potentielle en fonction de la différence de température aux bornes du barreau $Ca_3Co_4O_9$ dopé 1%Ag.

II.5.c. Conductivité thermique par la méthode 3ω

La méthode 3ω est généralement utilisée pour mesurer la conductivité thermique des couches minces. Cette méthode introduite par Cahill en 1990 ¹⁴ fait l'objet encore aujourd'hui de nombreuses études ¹⁵⁻²¹. Elle peut être utilisée également sur les gaz, liquides et solides (couches minces, multicouches et massifs). La mesure de conductivité thermique par la méthode 3ω sur les couches minces d'oxydes étudiées a été faite à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier.

Le principe de base de cette méthode consiste à utiliser un élément chauffant (source de chaleur infiniment long) pour à la fois engendrer la perturbation thermique et mesurer la température à la surface de l'échantillon. L'élément chauffant est une couche mince métallique déposée à l'aide des techniques de la microélectronique suivant un motif bien défini comme le montre la Figure 2-16. Un courant sinusoïdal (I) à la pulsation (ω) est injecté dans la couche métallique.

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad (2-5)$$

La couche métallique devient alors la source de chaleur par effet Joule. La puissance dissipée (Q) a une pulsation deux fois plus élevée que le courant injecté et se compose d'une partie constante (notée dc) et d'une partie alternative (notée ac).

$$Q = \frac{RI_0^2}{2} (1 + \cos(2\omega t)) = Q_{dc} + Q_{ac} \quad (2-6)$$

Avec R la résistance électrique.

La variation de la température en surface de l'échantillon aura donc une forme similaire à la puissance dissipée avec un déphasage (φ) en plus dû à la diffusivité thermique (cinétique).

$$T(t) = \Delta T_{dc} + \Delta T_{ac} \cos(2\omega t + \varphi) \quad (2-7)$$

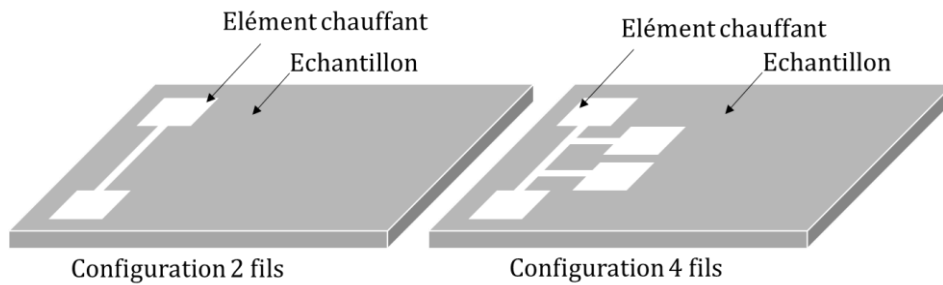


Figure 2-16 : Schéma descriptif de l'échantillon avec l'élément chauffant en configuration 2 fils et 4 fils.

L'effet thermo-résistif relie la résistance électrique à la température de façon linéaire dans les métaux.

$$R = R_0(1 + \alpha(T - T_0)) \quad (2-8)$$

Avec α le coefficient de température en résistance (CTR) en K^{-1} et R_0 la résistance à la température T_0 .

La résistance de l'élément chauffant va donc osciller à la même fréquence angulaire que la température autour d'une résistance « dc ». En mesurant la tension aux bornes de l'élément chauffant (en 2 fils ou en 4 fils), avec la loi d'Ohm, une composante oscillante à la fréquence 3ω (équation (2-12)) contenant les propriétés thermiques de l'échantillon est obtenue et elle est à l'origine du nom de la méthode.

$$V = V_{1\omega} \cos(\omega t) + V'_{1\omega} \cos(\omega t + \varphi) + V_{3\omega} \cos(3\omega t + \varphi) \quad (2-9)$$

$$V_{1\omega} = I_0 R_0 (1 + \alpha \Delta T_{dc}) \quad (2-10)$$

$$V_{3\omega} = I_0 R_0 \left(\frac{1}{2} \alpha T_{ac} \right) \quad (2-11)$$

$$V'_{1\omega} = I_0 R_0 \left(\frac{1}{2} \alpha T_{ac} \right) \quad (2-12)$$

Cependant, la mesure de la composante 3ω n'est pas simple car elle est dissimulée par la composante ω qui est trois ordres de grandeur plus élevée que la tension 3ω . Il est donc nécessaire de supprimer la tension ω afin de détecter la tension 3ω . Pour cela, un montage dit en « pont de Wheatstone » est utilisé (Figure 2-17).

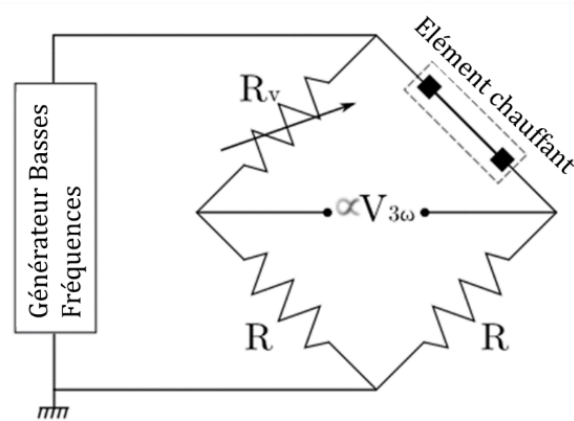


Figure 2-17 : Pont de Wheatstone.

Pour mesurer de façon synchrone l'amplitude des variations de température et le déphasage, un amplificateur « Lock-in » est utilisé.

Avec l'hypothèse du milieu infini, l'équation de la chaleur dans un système de coordonnées cylindriques s'écrit sous forme :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right) = \frac{1}{D} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} \quad (2-13)$$

Avec D la diffusivité thermique du milieu. Elle est donnée par :

$$D = \frac{\kappa}{\rho C_p} \quad (2-14)$$

Avec κ la conductivité thermique, ρ la masse volumique et C_p la capacité calorifique.

En prenant en compte l'équation (2-7), la température peut s'écrire :

$$T(r, t) = T_0 + \Delta T_{dc}(r) + \Delta T_{ac}(r, t) \quad (2-15)$$

Lorsque la demi-largeur de l'élément chauffant (b) est négligeable devant la longueur de pénétration thermique, on parle de régime linéaire. L'élévation de la température due à l'oscillation de la puissance dissipée (ΔT_{AC}) est alors donnée par :

$$\Delta T_{ac} \approx - \frac{P_{rms}}{2\pi l \kappa} \left(\ln(2\omega) + \ln\left(\frac{b^2}{D}\right) - 2\xi \right) - i \frac{P_{rms}}{4\pi l \kappa} \quad (2-16)$$

Avec P_{rms} la puissance électrique efficace dissipée par effet Joule, l la longueur de l'élément chauffant, ξ une constante d'ajustement ($\simeq 0,922$).

Lorsque la demi-largeur de l'élément chauffant (b) devient très grande devant la longueur de pénétration thermique, on parle de régime planaire. (ΔT_{AC}) est alors donnée par :

$$\Delta T_{ac} \approx \frac{P_{rms}}{2lb\sqrt{\kappa\rho C_p}\sqrt{2\omega}} \exp\left(-\frac{i\pi}{4}\right) \quad (2-17)$$

En mesurant ($V_{3\omega}$), on peut en déduire ΔT_{AC} d'après l'équation (2-12). La conductivité thermique de l'échantillon est donc la seule inconnue dans les équations (2-16) et (2-17).

Dans le cas des couches minces ²² (Figure 2-18), en utilisant la méthode différentielle (équation (2-18)), la conductivité thermique de la couche mince peut être déterminée (équation (2-19)).

$$\Delta T_f = T_{s+f} - T_s \quad (2-18)$$

$$\kappa_{fz} = \frac{P_{rms} t_f}{2bl \Delta T_f} \quad (2-19)$$

Avec t_f l'épaisseur de la couche mince.

Dans le cas des couches minces conductrices électriques, il est nécessaire de déposer une couche isolante entre la couche mince et l'élément chauffant pour éviter que le courant passe dans la couche mince.

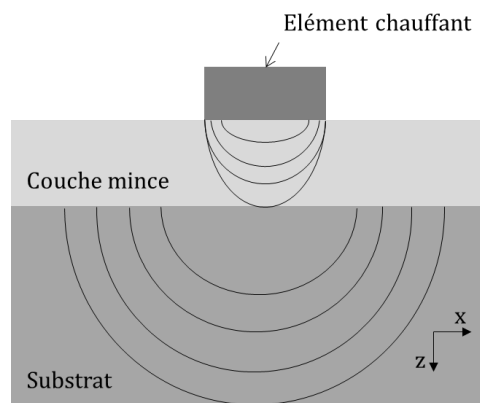


Figure 2-18 : Schéma descriptif de la couche mince déposée sur un substrat plus conducteur électrique et thermique.

Les hypothèses faites pour la validité de la méthode 3ω sont :

- Le substrat est isotherme ($k_s \rightarrow \infty$).
- Les effets de bord sont négligés.
- Le flux de chaleur est statique.
- Le substrat est semi infini.
- L'élément chauffant doit être 1D comparé au substrat ($b \rightarrow 0$).
- L'élément chauffant est infiniment long ($b \rightarrow 0$).
- La convection et le rayonnement sont négligés.

II.6. Caractérisations optiques

La transmission et la réflexion optique des couches minces d'oxyde ont été mesurées avec un spectromètre UV-visible BENTHAM PVE300 afin de déterminer l'énergie de gap. Les mesures ont été réalisées entre 300 et 1100 nm. L'appareil est équipé d'une source double lampe Xe/QH (Quartz Hydrogène), d'un monochromateur triple réseau TMc300 et d'une sphère intégrante pour les mesures totales ou diffuses de la transmission et de la réflexion.

Le coefficient d'absorption α (exprimé en cm^{-1}) est approximé par la relation suivante ²³ :

$$\alpha(h\nu) \simeq \frac{1}{t} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (2-20)$$

Où R est le coefficient de totale réflexion (%), T le coefficient de totale transmission (%), et t l'épaisseur de la couche.

Selon la méthode Tauc ²⁴ en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, l'équation ci-dessous relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption :

$$(\alpha h\nu)^r \simeq A(h\nu - E_g) \quad (2-21)$$

Où $r = 2$ pour les transitions directes sans incidence sur le réseau et $r = 1/2$ pour les transitions indirectes (perte par le réseau). h est la constante de Planck, ν , la fréquence d'onde, et A , une constante. En extrapolant la courbe pour $(\alpha h\nu)^r = 0$, la valeur de E_g a été déterminée.

Pour avoir une valeur d'énergie de gap plus précise, une simulation optique est nécessaire car elle permet de s'affranchir de l'effet du substrat et des interférences multiples à chaque interface. Elle est faite avec le logiciel Scout en utilisant les mesures de transmission totale et de réflexion totale.

III. Références

- [1] **E. Alfonso, J. Olaya, G. Cubillos**, in *Crystallization - Science and Technology*, 2012 *Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications*.
- [2] **J. A. Thornton**, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 239–260, 1977, *High Rate Thick Film Growth*.
- [3] **M. Lalanne**, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2010, *Etude de phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$: vers de nouveaux TCO de type p*.
- [4] **J.-J. BESSOT**, *Trait. des métaux*, vol. 1, no. M1657, pp. 1–24, 1985, *Dépôts par pulvérisation cathodique*.
- [5] **J.-P. LAUDE, P. CHAPON**, *Tech. d'analyse*, vol. 4, no. P2715, pp. 1–18, 2006, *Spectrométrie de décharge lumineuse (GDOS et GDMS)*.
- [6] **N. X. XINH**, *Le J. Phys. Colloq.*, vol. 28, no. C1, pp. C1-103-C1-110, 1967, *Diffusion Raman de la lumière par les phonons des cristaux dopés*.
- [7] **D. Necas, Klapetek Petr, P. K. David Nečas**, [Online]. Available: [http://gwyddion.net/Gwyddion data analysis software](http://gwyddion.net/Gwyddion%20data%20analysis%20software).
- [8] **F. M. Smits**, *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 37, no. 3, pp. 711–718, 1958, *Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe*.
- [9] **L. Adnane, N. Williams, H. Silva, A. Gokirmak**, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 86, no. 10, p. 105119, 2015, *High temperature setup for measurements of Seebeck coefficient and electrical resistivity of thin films using inductive heating*.
- [10] **H. Werheit, U. Kuhlmann, B. Herstell, W. Winkelbauer**, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 176, p. 012037, 2009, *Reliable measurement of Seebeck coefficient in semiconductors*.
- [11] **M. Schrade, H. Fjeld, T. Norby, T. G. Finstad**, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, no. 10, p. 103906, 2014, *Versatile apparatus for thermoelectric characterization of oxides at high temperatures*.
- [12] **R. Mulla, M. K. Rabinal**, *ACS Comb. Sci.*, vol. 18, no. 4, pp. 177–181, 2016, *A Simple and Portable Setup for Thermopower Measurements*.
- [13] **J. Martin, T. Tritt, C. Uher**, *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 12, p. 121101, 2010, *High temperature Seebeck coefficient metrology*.
- [14] **D. G. Cahill**, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, no. 2, pp. 802–808, 1990, *Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method*.
- [15] **T. Borca-Tasciuc, W. Liu, J. Liu, T. Zeng, D. W. Song, C. D. Moore, G. Chen, K. L. Wang, M. S. Goorsky, T. Radetic, R. Gronsky, T. Koga, M. S. Dresselhaus**, *Superlattices Microstruct.*, vol. 28, no. 3, pp. 199–206, 2000, *Thermal conductivity*

of symmetrically strained Si/Ge superlattices.

- [16] **T. Y. Choi, M. H. Maneshian, B. Kang, W. S. Chang, C. S. Han, D. Poulikakos,** *Nanotechnology*, vol. 20, no. 31, p. 315706, 2009, *Measurement of the thermal conductivity of a water-based single-wall carbon nanotube colloidal suspension with a modified 3- ω method.*
- [17] **M. L. Bauer, C. M. Bauer, M. C. Fish, R. E. Matthews, G. T. Garner, A. W. Litchenberger, P. M. Norris,** *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 15, pp. 2960–2965, 2011, *Thin-film aerogel thermal conductivity measurements via 3 ω .*
- [18] **P. B. Kaul, K. A. Day, A. R. Abramson,** *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 8, p. 083507, 2007, *Application of the three omega method for the thermal conductivity measurement of polyaniline.*
- [19] **X. H. Zheng, L. Qiu, P. Yue, G. Wang, D. W. Tang,** *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 30, no. 25, p. 1650322, 2016, *3 ω slope comparative method for fluid and powder thermal conductivity measurements.*
- [20] **S. Gauthier,** Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2012, *Caractérisation thermique de la matière par la méthode 3 ω .*
- [21] **D. De Koninck,** McGill Univ. thesis, vol. 20, p. 90, 2008, *Thermal Conductivity Measurements Using the 3-Omega Technique: Application to Power Harvesting Microsystems.*
- [22] **N. Bodenschatz, A. Liemert, S. Schnurr, U. Wiedwald, P. Ziemann,** *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 8, p. 084904, 2013, *Extending the 3 ω method: Thermal conductivity characterization of thin films.*
- [23] **S. Ebraheem, A. El-Saied,** *Mater. Sci. Appl.*, vol. 04, no. 05, pp. 324–329, 2013, *Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO₂ by Using Diffuse Reflectance Technique.*
- [24] **J. Tauc,** *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1968, *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si.*

Chapitre 3 : Etude des propriétés de transport des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$

L'oxyde CuCrO_2 est un minéral appelé mcconnellite qui est isostructural de la delafossite. En effet, CuFeO_2 est le premier minéral à être appelé delafossite par le minéraliste et chimiste français, Charles Friedel ¹. Ce terme est ensuite généralisé à une famille de structure de type AMO_2 . Dans ces travaux de thèse, CuCrO_2 sera également appelé delafossite.

L'oxyde delafossite CuCrO_2 attire l'attention des chercheurs en raison de ses propriétés optoélectroniques ^{2–21}, magnétiques ^{22–24} thermoélectriques ^{25–30}, supraconductrices ³¹, photo-catalytiques ^{32, 33}, antibactériennes ³⁴, et est également étudié pour son application potentielle en tant que capteur de gaz ³⁵, pour le stockage d'énergie ³⁶, les cellules solaires sensibilisées par colorants de type-p ³⁷ et la production d'hydrogène par photocatalyse de l'eau ³⁸. La majorité des études sur ce matériau est réalisée pour ses propriétés TCO (Oxyde Transparent et Conducteur). Néanmoins, quelques auteurs se sont intéressés aux propriétés thermoélectriques de CuCrO_2 à l'état massif mais très peu sous forme de couche mince. De manière générale, les mesures du coefficient Seebeck de ce matériau présentées dans la bibliographie ne servent qu'à caractériser les propriétés physiques fondamentales (type de porteurs de charge, mécanisme de transport)^{2, 4, 9, 10, 12, 13, 19} notamment parce qu'il est difficile de déterminer ces propriétés par des mesures de l'effet Hall conventionnelles dans ce type de matériau.

Dans ce chapitre, nous étudierons les propriétés de transport des couches minces CuCrO_2 dopées par le magnésium recuites à différentes températures sous vide primaire.

I. Elaboration des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$

Les couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ ont été déposées sur les substrats de silice amorphe en utilisant la pulvérisation cathodique-magnétron radiofréquence. Cette technique de dépôt décrite au chapitre 2, nécessite au préalable, l'élaboration du matériau à déposer sous forme de disque céramique, appelé « cible ». La cible de CuCrO_2 dopée par 3% de magnésium ($\text{CuCr}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$) utilisée lors de cette étude a été fabriquée pour les travaux de thèse de Maeva LALANNE ³⁹ au sein du laboratoire CIRIMAT.

I.1. Dépôt par pulvérisation cathodique-magnétron

Les conditions de dépôt telles que la pression et la nature du gaz, la distance cible-substrat, la puissance RF, influencent fortement la vitesse de dépôt et la microstructure des films. De ce fait, nous avons choisi de travailler avec des conditions de dépôt optimales déterminées dans les travaux antérieurs ³⁹⁻⁴¹ (Tableau 3-1) et nous avons fait varier uniquement le temps de dépôt afin d'étudier différentes épaisseurs de couches minces. Pour cela, la vitesse de dépôt de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ de $0,14 \text{ nm.s}^{-1}$, a été déterminée sur un échantillon étalon comme détaillé dans le chapitre 2.

Les substrats ont été choisis avec une température de transition vitreuse plus élevée que la température maximale de traitement thermique et doivent avoir une conductivité thermique la plus faible possible pour maintenir un gradient élevé au cours de la mesure du coefficient Seebeck. L'utilisation de silice amorphe en tant que substrat ne requiert pas de précaution particulière à part un nettoyage au préalable. Cependant, après chaque introduction des substrats dans le bâti de dépôt et avant le dépôt, une mise sous vide secondaire (10^{-6} Pa) accompagnée d'une pré-pulvérisation de 15 minutes ont été systématiquement effectuées afin de désorber les molécules contaminantes telles que des molécules d'eau et des carbonates de la surface de la cible.

Cible	CuCrO_2 dopé 3% Mg
Substrat	Silice amorphe
Densité de puissance (W cm^{-2})	0,9
Magnétron	Oui
Pression d'argon (Pa)	0,5
Distance cible-substrat (cm)	5

Tableau 3-1 : Conditions de dépôt des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence.

I.2. Traitement thermique

Les dépôts bruts sortis de l'enceinte sont amorphes ou nanocristallins. De ce fait, ils ont été traités thermiquement à différentes températures sous vide primaire afin d'obtenir la structure delafossite. Les températures de recuit ont été choisies entre 450 et 650°C , en prenant en compte le diagramme des phases du système ternaire $\text{Cu-Cu}_2\text{O-CuO}$ ^{42, 43}. Le

programme de traitement thermique appliqué sur les dépôts bruts est représenté dans le Tableau 3-2.

T recuit (°C)	Durée de recuit	Rampe de montée et de descente	Atmosphère de recuit
450, 500, 550, 600 et 650 °C	4h	10 °C/ min	8,6 Pa Vide primaire

Tableau 3-2 : Conditions de traitement thermique pour $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$.

II. Influence de la température de recuit

Dans un premier temps, les couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 300 nm ont été préparées avec différentes températures de traitement thermique dans le but d'optimiser les propriétés structurales, microstructurales et les propriétés de transport.

II.1. Homogénéité et composition des couches minces.

L'homogénéité de la couche mince brute a été vérifiée par spectroscopie optique de décharge lumineuse (GD-OES). La pulvérisation des éléments a été effectuée à 350 Pa avec une puissance de 50 W et un pulse de 0,5. La Figure 3-1 montre le spectre obtenu où l'intensité de différents éléments chimiques constituant l'oxyde $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ est homogène dans la couche mince. L'interface entre la couche mince et le substrat est bien définie avec la décroissance de l'intensité des éléments de l'oxyde de lafossite et la croissance de l'intensité du silicium présent dans la silice amorphe. En particulier, nous constatons que le dopant est réparti de façon homogène dans toute l'épaisseur de la couche.

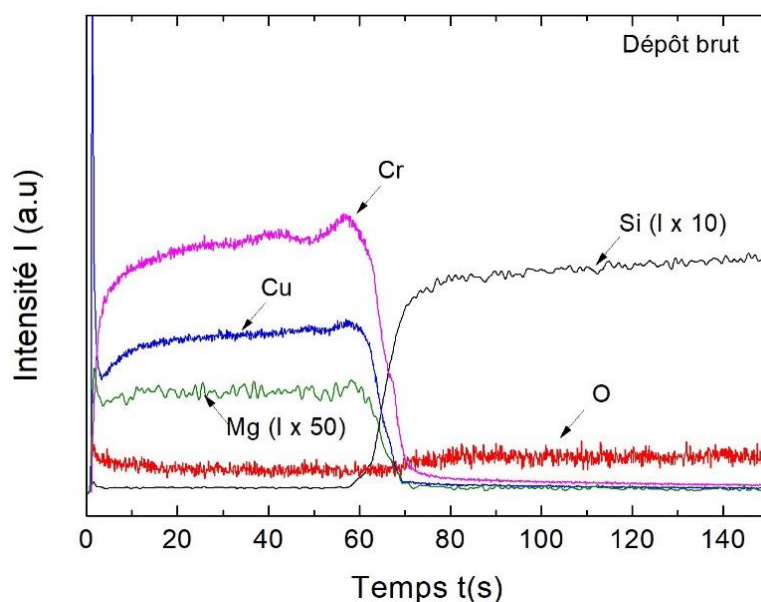


Figure 3-1 : Spectre d'émission lumineuse du dépôt brut obtenu par GD-OES.

Malgré des rendements de pulvérisation qui peuvent être différents entre les éléments de la cible, après une période d'initialisation, on considère généralement que la technique de pulvérisation cathodique reproduit la composition chimique de la cible sur le substrat. Néanmoins, dans le cas des cibles céramiques dont le refroidissement est difficile à assurer à l'extrême surface en contact avec le plasma, des phénomènes de diffusion peuvent se produire en empêchant les équilibres. C'est la raison pour laquelle la composition exacte de la couche mince à la sortie du dépôt a été vérifiée par microsonde de Castaing avec un faisceau à 15 kV et 50 nA. Pour cela, dix mesures de concentrations atomiques ont été réalisées sur un même échantillon pour obtenir une meilleure précision. La valeur moyenne des concentrations atomiques pour chaque élément est représentée dans le Tableau 3-3.

Cu (At%)	Cr (At%)	Mg (At%)	O (At%)
28,60±0,05	22,10±0,05	0,90±0,05	48,40±0,05

Tableau 3-3 : Concentration atomique de différentes espèces chimiques de la phase delafossite étudiée.

En normalisant sur le site M de delafossite, la composition, $\text{Cu}_{1,24}(\text{Cr}_{0,96}\text{Mg}_{0,04})\text{O}_{2,10}$, a été déterminée à partir de ces mesures de concentrations atomiques. A ce stade de l'étude, il est difficile de savoir si l'excès de cuivre quantifié forme une phase secondaire telle que

CuO ou Cu_2O ou s'il est présent dans la structure delafossite. Des travaux très récents au laboratoire et en cours de publication montrent que la structure delafossite peut accepter un rapport cuivre/fer supérieur à 1 ($\simeq 1,15$ au maximum). Toutefois, la teneur en cuivre mesuré dans les films est bien au-delà de cette valeur et nous pouvons nous attendre à le trouver en dehors de la structure delafossite.

II.2. Caractérisations structurales

La diffraction de rayons X en incidence rasante et la spectroscopie RAMAN ont été utilisées pour caractériser la structure cristallographique des couches minces étudiées et déterminer les phases en présence.

II.2.a. Etude par diffraction de rayons X en incidence rasante

Les diffractogrammes des échantillons recuits entre 450 et 650 °C et d'un film non traité ont été enregistrés à température ambiante avec un angle $\alpha = 1^\circ$ par rapport à la surface de l'échantillon et pour des valeurs de 2θ comprises entre 20 et 80 ° avec $\lambda_{\text{Cu}}(\text{K}\alpha_1) = 1,54 \text{ \AA}$ (Figure 3-2a). L'échantillon brut et l'échantillon recuit à 450 °C ne présentent aucun autre pic que celui présent à 36 °. La largeur du pic indique que les couches minces sont nano-cristallisées après dépôt. De plus, une température de 450 °C n'est pas suffisante pour former et stabiliser la structure delafossite. En revanche, les échantillons recuits au-delà de 500 °C présentent les pics caractéristiques de la structure delafossite. Le pic (001) a une intensité très faible comparée à l'intensité théorique reportée dans les fiches JCPDS, ce qui a déjà été observé dans la littérature pour d'autres films de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ ^{3, 12}. Aucun pic correspondant à des phases secondaires n'est observé. Cependant un léger épaulement présent vers 38,7 ° pour les échantillons recuits à 600 °C et à 650 °C pourrait correspondre à la phase CuO . Les paramètres de maille, $a = 2,96(7) \text{ \AA}$ et $c = 17,14(5) \text{ \AA}$, ont été déterminés par « profile matching ».

La Figure 3-2b montre la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (012) en fonction de la température de traitement thermique et elle diminue fortement lorsque la température de recuit augmente jusqu'à 550 °C. A partir de 550 °C, elle se stabilise. La

variation de FWHM montre que la croissance des cristallites se fait principalement entre 450 et 550 °C.

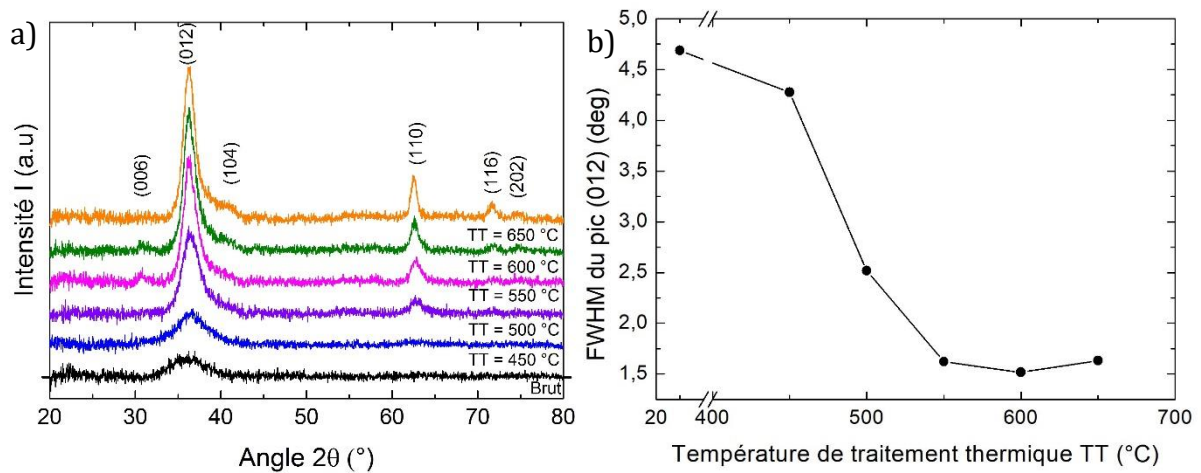


Figure 3-2 : a) Diffractogrammes des rayons X en incidence rasante ($\alpha = 1^\circ$) des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 300 nm. b) FWHM du pic (012) en fonction de la température de traitement thermique.

Afin de vérifier la stabilité structurale de la phase delafossite sous air durant les caractérisations en température ultérieures (de T_{ambiant} à 220 °C), la DRX en incidence rasante a été réalisée sur tous les échantillons initialement recuits sous vide après un deuxième traitement thermique sous air à 240 °C. La Figure 3-3 montre à titre d'exemple les diffractogrammes des échantillons recuits à 450 °C et à 650 °C sous vide, et les diffractogrammes de ces mêmes échantillons après le deuxième traitement thermique sous air à 240 °C.

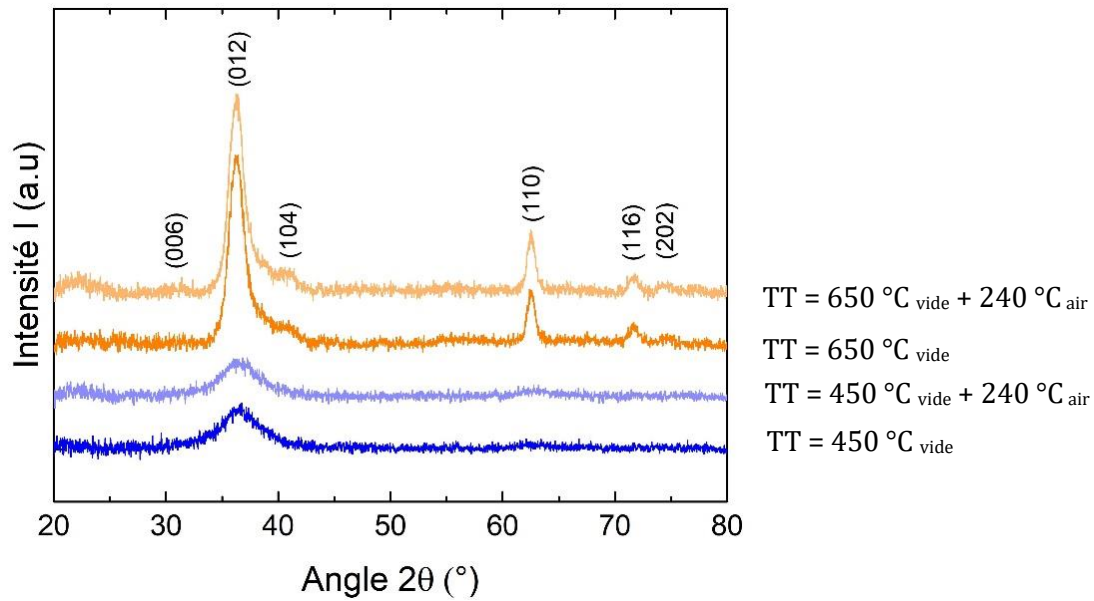


Figure 3-3 : Diffractogrammes des échantillons recuits à 450 °C et 650 °C sous vide et diffractogrammes des mêmes échantillons initialement recuits sous vide après un traitement thermique sous air à 240 °C.

Les diffractogrammes sont identiques avant et après le traitement thermique sous air et indiquent ainsi qu'il n'y a pas eu de changement de structure ou d'apparition de nouvelles phases. De ce fait, les caractérisations des grandeurs physiques en température (jusqu'à 240 °C) peuvent être faites sur les couches minces sans avoir le risque de dégrader ou de modifier la phase delafossite.

II.2.b. Etude par spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman a été utilisée pour vérifier les phases présentes dans les couches minces après le recuit sous vide en complément aux informations fournies par la DRX. En effet, la présence des phases secondaires en petite quantité, non détectable en DRX peut être révélée grâce à la spectroscopie Raman.

La structure delafossite présente trois modes actifs en spectroscopie Raman (A_g , E_g et A_{1g}) d'après la littérature ⁴⁴. Nous l'avons vérifié expérimentalement sur une poudre CuCrO_2 (Figure 3-4) où $\sigma(A_g) = 204 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma(E_g) = 454 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma(A_{1g}) = 707 \text{ cm}^{-1}$.

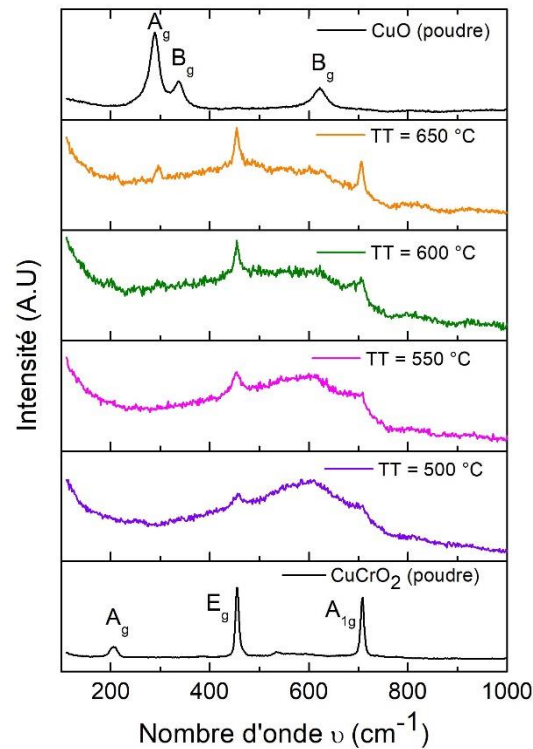


Figure 3-4 : Spectres Raman des couches minces recuites à 500, 600, 650 et 650 °C et des poudres de référence CuO et CuCrO_2 .

Les couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites à 500 °C et à 550 °C présentent seulement deux pics correspondant aux modes E_g et A_{1g} de la structure delafossite. Avec l'augmentation de la température de recuit, l'intensité des pics augmente. Deux pics supplémentaires apparaissent sur les spectres Raman des échantillons recuits à 600 °C et à 650 °C. Celui à 204 cm^{-1} correspond au mode A_g de delafossite alors que la présence du pic à 295 cm^{-1} n'est pas attendue et peut correspondre au pic le plus intense associé au mode A_g de la structure CuO ⁴⁵. Cela est en accord avec l'existence du léger épaulement observé par DRX sur ces échantillons. L'excès de cuivre n'est donc perceptible sous forme d'oxyde de cuivre que pour des traitements réalisés à haute température. En dessous de 600 °C, il est difficile de savoir si l'excès de cuivre est nanocristallisé ou inséré dans la structure delafossite.

II.3. Caractérisations microstructurales

La microstructure de la couche mince est un paramètre important qui peut impacter les propriétés physiques telles que la conductivité électrique et la conductivité thermique. Il est donc crucial de connaître la variation de la microstructure de la couche mince

$\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ en fonction de la température de recuit. Pour cela, la morphologie des couches minces a été étudiée en utilisant la microscopie à force atomique (Figure 3-5) et la microscopie électronique à balayage en vue transverse (Figure 3-6).

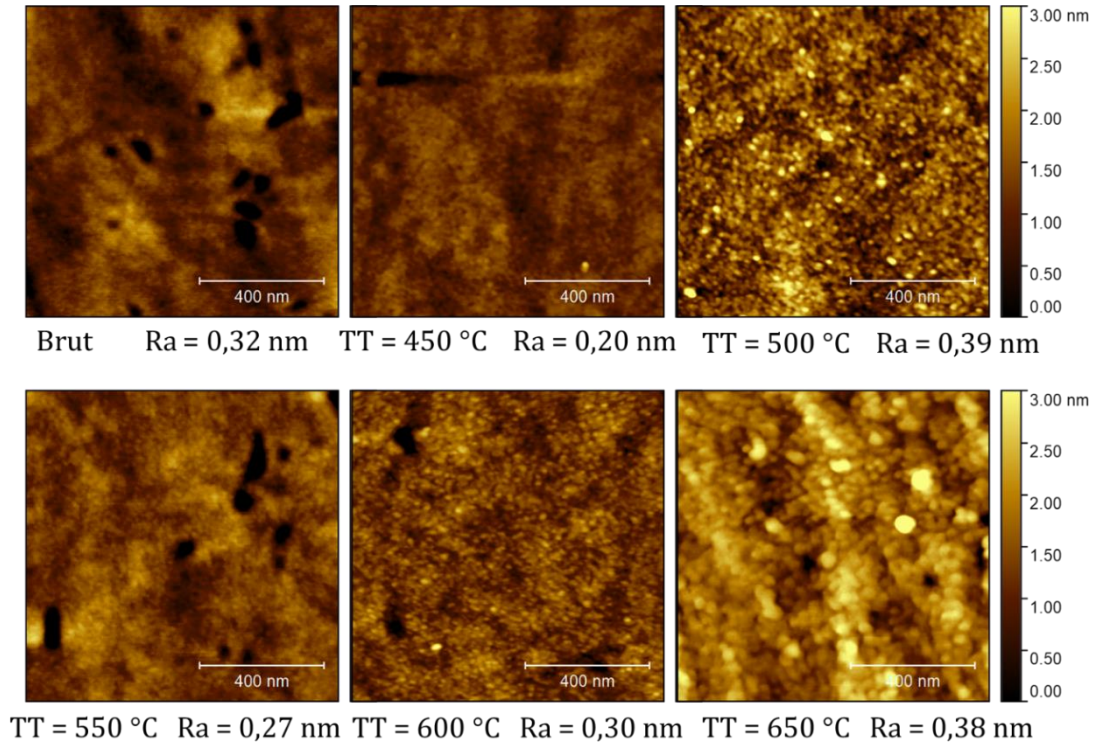


Figure 3-5 : Micrographies AFM de la couche mince brute et des couches minces d'épaisseurs 300 nm recuites sous vide primaire.

Le dépôt brut et les couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites à différentes températures révèlent de façon générale une microstructure très dense avec une rugosité de surface (R_a) très faible (Figure 3-5). Le dépôt brut et la couche mince recuite à 450 °C ne présentent pas de grain observable avec l'AFM, ce qui est en accord avec les résultats des caractérisations par DRX. A 500 °C, les grains apparaissent avec une augmentation de R_a par rapport à l'échantillon recuit à 450 °C. L'échantillon recuit à 550 °C a une surface lisse comparée à l'échantillon recuit à 500 °C et ne permet pas d'observer des grains. A partir de 600 °C, les grains sont à nouveau observables et sont bien définis à 650 °C. Pour ce dernier, la taille de grain moyenne de 18 nm est alors estimée avec le logiciel Gwyddion où les grains sont marqués par « ligne de partage des eaux ». Cette évolution de la microstructure avec la température de recuit est inattendue et spécifique à CuCrO_2 ou au mode de cristallisation. En effet, l'évolution classique de la microstructure est

l'augmentation de la taille de grain et de la rugosité de surface avec la température de recuit ⁴⁶.

La rugosité de surface étant très faible, seules les vues transverses ont pu être observées par MEB-FEG. La Figure 3-6 montre une micrographie (vue transverse) de la couche mince $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuite à 550 °C et confirme que la microstructure est très dense, ce qui est en accord avec les micrographies AFM. Cette microstructure dense présente un grand avantage pour les propriétés électriques car elle pourrait permettre de diminuer la diffusion des porteurs au joint de grains. La couche mince a également une très bonne adhérence sur le substrat de silice amorphe.

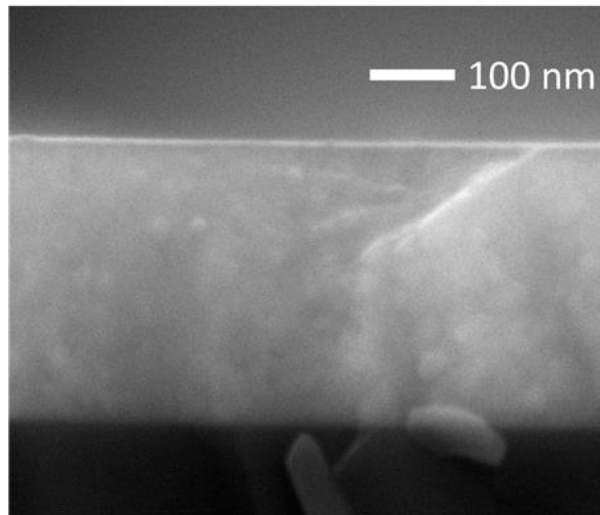


Figure 3-6 : Micrographie MEB-FEG de la couche mince $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 300 nm recuite à 550 °C sous vide primaire.

II.4. Analyse des propriétés optiques

La transmission optique totale (spéculaire et diffuse) des couches minces a été étudiée pour les longueurs d'onde allant de 300 à 1100 nm. En partant du dépôt brut, le traitement thermique appliqué aux couches minces favorise l'augmentation de la transmission totale. Par exemple, pour la couche mince brute, la transmission moyenne est de 10 % dans le visible et elle atteint 39 % pour la couche mince recuite à 650 °C. L'état de cristallisation du dépôt a donc clairement une influence sur les propriétés optiques de la couche mince (Figure 3-7).

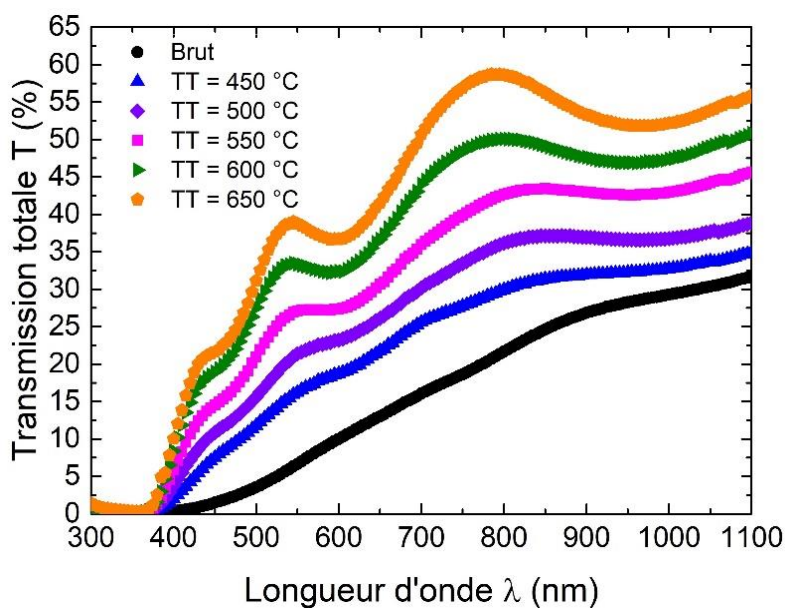


Figure 3-7 : Transmission totale du dépôt brut et des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites sous vide en fonction de la longueur d'onde.

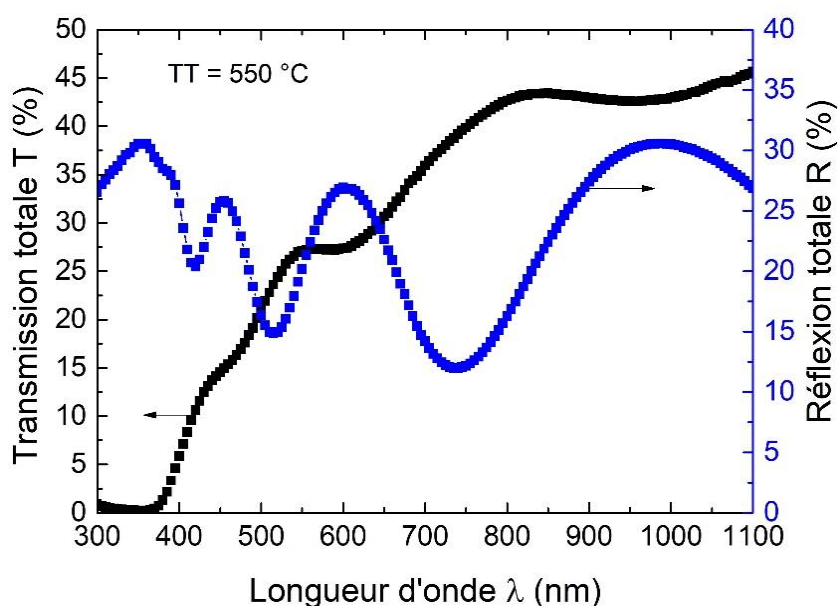


Figure 3-8 : Transmission totale et réflexion totale de la couche mince $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuite sous vide à 550 °C en fonction de la longueur d'onde.

Tauc et al. ⁴⁷ ont proposé une méthode pour estimer l'énergie de la transition inter bande en utilisant les données d'absorbance optique tracées de manière appropriée par rapport à l'énergie dans l'approximation des bandes paraboliques. L'estimation de l'énergie de gap optique E_g est décrite sur l'échantillon recuit à 550 °C à partir des mesures de

transmission totale (T) et de réflexion totale (R) (Figure 3-8), en calculant le coefficient d'absorption α d'après les équations suivantes :

$$\alpha \approx \frac{1}{t} \ln \left[\frac{(1 - R)^2}{T} \right] \quad (3-1)$$

$$(\alpha h\nu)^m \approx A(h\nu - E_g) \quad (3-2)$$

Où t est l'épaisseur de la couche mince, $h\nu$ l'énergie de photon incident, A un paramètre constant et $m = 2$ pour une transition directe et $m = 1/2$ pour une transition indirecte.

La méthode de Tauc donne accès à l'énergie de gap optique direct (Figure 3-9b) et indirect (Figure 3-9a) au point d'intersection entre la droite d'extrapolation de la courbe $f(h\nu) = (\alpha h\nu)^m$ et l'axe des abscisses.

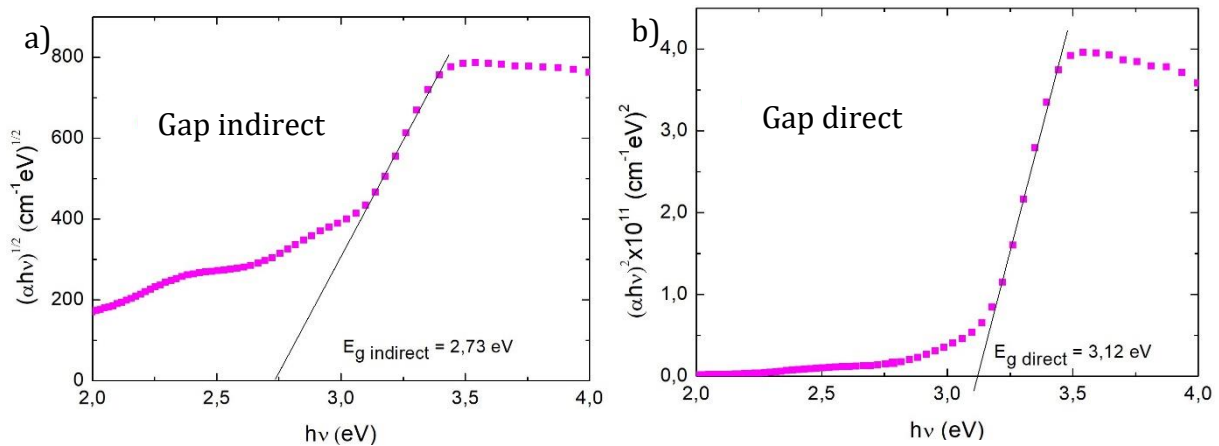


Figure 3-9 : a) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de la l'énergie de gap indirect. b) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de la l'énergie de gap direct de l'échantillon recuit sous vide à 550 °C.

Les énergies de gap ainsi obtenues pour les couches minces recuites sont reportées à la Figure 3-10a. Comme attendu, l'énergie de gap indirect est bien inférieure à l'énergie de gap direct. L'oxyde CuCrO₂:Mg est un semi-conducteur à gap indirect. Les énergies de gap indirect déterminées passent de 2,03 eV pour l'échantillon recuit à 450 °C à 2,73 eV pour l'échantillon recuit à 550 °C puis tendent à se stabiliser pour les températures de recuits supérieures, en accord avec les tendances déduites des DRX. La valeur de l'énergie de gap indirect trouvée pour l'échantillon recuit à 550 °C est cohérente avec les valeurs trouvées

dans la littérature pour ce matériau ^{10, 19, 48} et avec la structure de bande simulée dans la littérature ⁴⁹. Quant à l'énergie de gap direct, sa variation est minime avec la température de recuit des échantillons comparée à l'énergie de gap indirect et vaut 3,10 eV en accord avec la littérature ^{50, 51}. Dans un premier temps, les photons d'énergie supérieure à l'énergie de gap indirect génèrent des porteurs de charge (trous dans la bande de valence et électrons dans la bande de conduction) par des transitions des électrons entre les bandes permises (Figure 3-10b). Lorsque le remplissage de la bande indirecte atteint le niveau d'énergie de gap direct, la transition directe prend le relais.

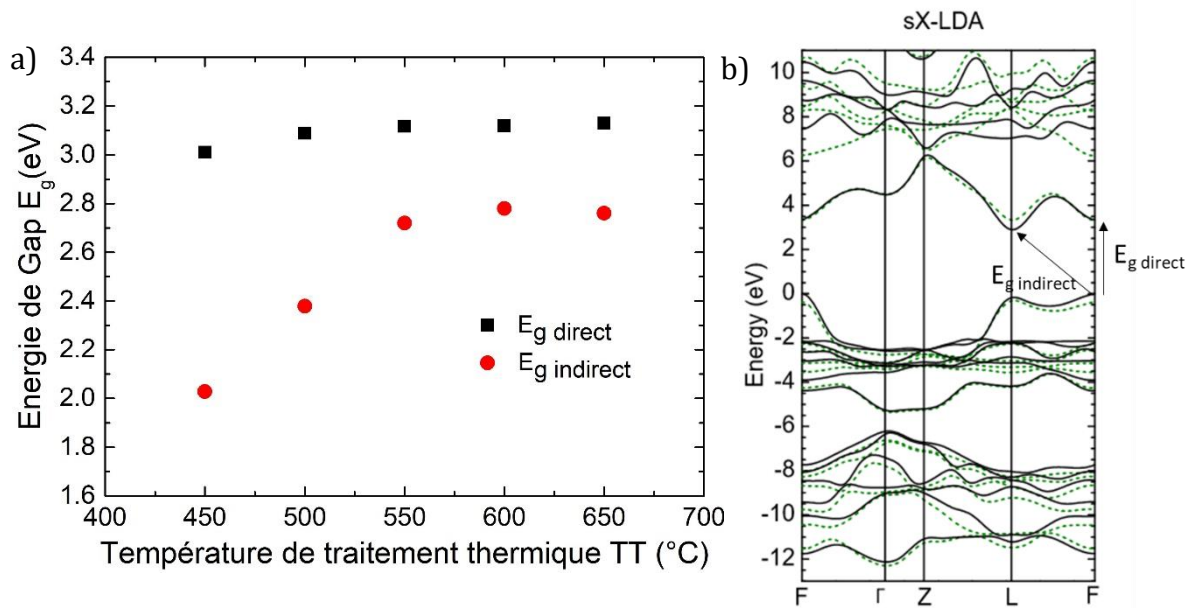


Figure 3-10 : a) Energies de gap optiques en fonction de la température de traitement thermique des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. b) Représentation de la structure de bande de CuCrO_2 calculée par Gillen et al ⁴⁹.

Afin de valider les valeurs des énergies de gap trouvées par la méthode de Tauc, la modélisation optoélectronique avec le logiciel Scout ⁵² a été réalisée sur les données optiques de la couche mince recuite à 550 °C. La courbe modélisée est ajustée à la courbe expérimentale en utilisant les modèles diélectriques qui prennent en compte les relations de Kramer Kronig ⁵³, le modèle OJL (O'Leary, Johnson et Lim) ⁵⁴ pour les transitions inter bandes et le modèle d'oscillateur de Kim ⁵⁵. L'oscillateur de Kim intègre la fréquence de résonance, la force de l'oscillateur et les paramètres d'amortissement du réseau (phonons). L'épaisseur de la couche mince mesurée avec le profilomètre est indiquée comme une des données d'entrée. Un paramètre de distribution d'épaisseur a également

été ajouté. L'affinement des paramètres des modèles (la force d'oscillateur, l'énergie de gap, la fréquence de résonance, l'amortissement) ainsi que l'épaisseur de la couche mince ont permis d'ajuster au mieux de façon simultanée les courbes simulées aux courbes expérimentales de la transmission (Figure 3-11a) et de la réflexion (Figure 3-11b). Le léger écart entre les courbes simulées et les courbes expérimentales peut venir de l'inhomogénéité de l'épaisseur de la couche mince mais également du fait que la modélisation permet d'extraire directement les propriétés optiques du film en s'affranchissant de l'influence optique du substrat qui n'est pas complètement nulle. L'énergie de gap déduite à partir de cet ajustement est de 2,92 eV, ce qui est cohérent avec la valeur trouvée avec la méthode de Tauc.

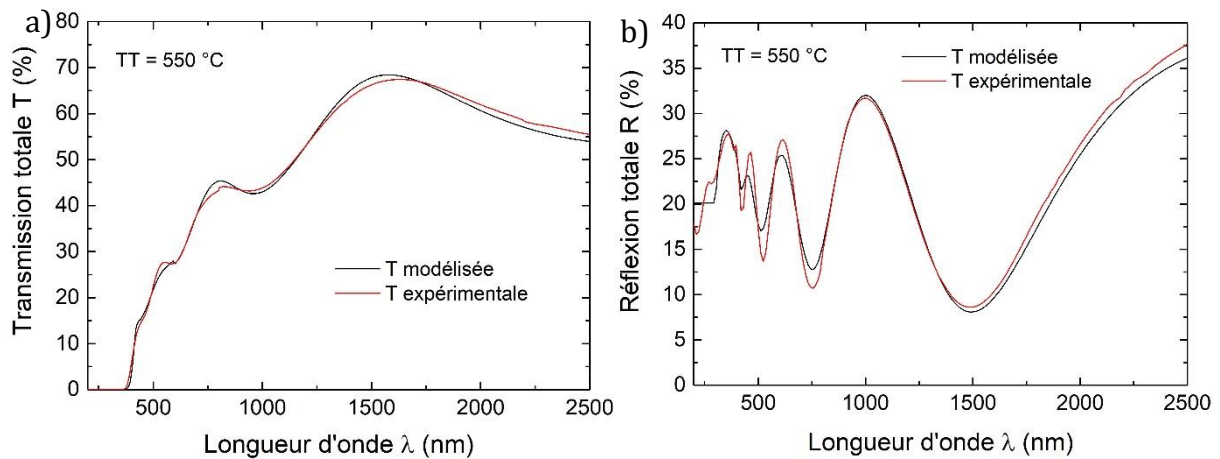


Figure 3-11 : a) Transmission totale et b) réflexion totale mesurées et modélisées de la couche mince $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuite sous vide à 550 °C.

Pour un matériau thermoélectrique, il est préférable d'avoir une énergie de gap large pour éviter la présence simultanée des électrons et des trous et ainsi obtenir un coefficient Seebeck élevé même à haute température, ce qui est le cas de la couche mince $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. En effet, la température nécessaire pour activer les porteurs, dans le régime intrinsèque, est donnée par $10 k_B T > 2,73 \text{ eV}$ pour l'échantillon recuit à 550 °C et vaut donc 3168 K, ce qui est très élevé. Il s'agit donc d'un résultat intéressant car, cela permet de ne pas avoir les deux types de porteurs simultanément.

II.5. Analyse des propriétés de transports

Les propriétés de transports notamment les propriétés électriques et thermoélectriques ont été étudiées dans le but d'estimer dans un premier temps les facteurs de puissance thermoélectrique des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ traitées thermiquement sous vide primaire.

II.5.a. Propriétés électriques

La conductivité électrique des couches minces étudiées a été calculée à partir des mesures du potentiel électrique pour différentes intensités de courant électrique appliquées comme décrit dans le chapitre 2. Le dépôt brut a la conductivité électrique la plus faible ($\sigma = 6,10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C). Pour les échantillons recuits sous vide, la conductivité électrique augmente avec la température de recuit de 450°C à 550°C , elle atteint $0,51 \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C pour la couche mince recuite à 550°C . Ensuite, elle diminue légèrement pour les températures de recuit supérieures (Figure 3-12a). Ces résultats sont en accord avec les résultats de DRX où la cristallinité de la couche mince augmente avec la température de recuit et avec les résultats d'AFM où la rugosité de surface est la plus faible pour l'échantillon recuit à 550°C . Cela favorise la mobilité des trous d'un grain à l'autre (meilleure percolation). Une diminution similaire de la conductivité électrique à des températures de recuit élevées a déjà été observée par différents auteurs et attribuée à la diminution des lacunes de cuivre et des oxygènes interstitiels ^{6, 11} et/ou à des changements microstructuraux ². Dans la littérature, la conductivité électrique des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ varie de $0,033$ à $1,6 \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante ^{2, 5, 10, 14, 19, 56}, à l'exception de Nagarajan *et al* ¹² qui sont les seuls à avoir reporté jusqu'à présent, une valeur de 220 S.cm^{-1} pour ce matériau. La conductivité électrique déterminée dans cette étude pour les couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 300 nm est cohérente avec cette gamme de valeur.

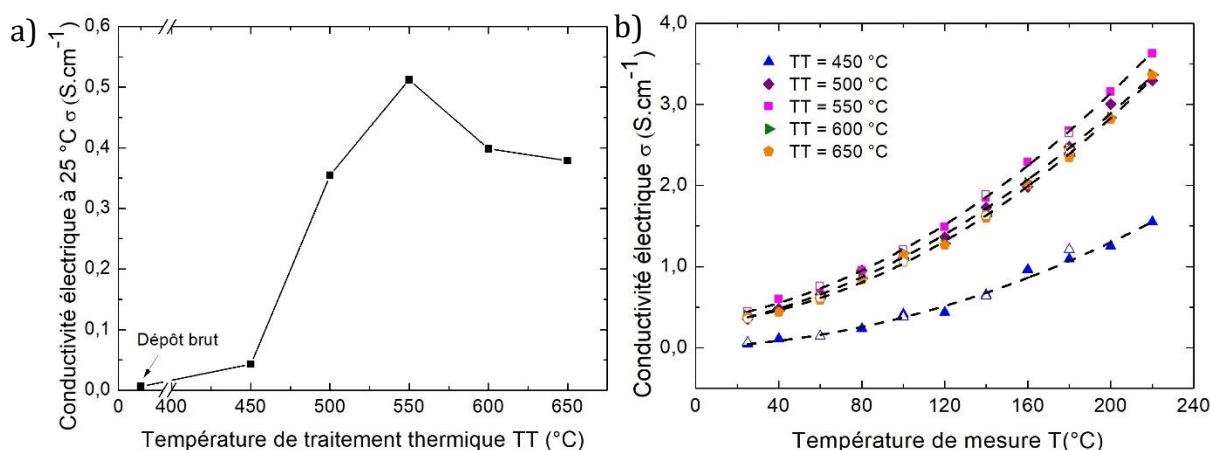


Figure 3-12 : a) Conductivité électrique à 25 °C des couches minces étudiées en fonction de la température de recuit. b) Conductivité électrique des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ (300 nm) recuites en fonction de la température de mesure (symbole plein pour la montée en température et symbole vide pour la descente en température).

La conductivité électrique des couches minces recuites a également été déterminée en température de 25 à 220 °C lors de la montée et de la descente en température (Figure 3-12b). La totale réversibilité de la conductivité électrique jusqu'à 220 °C montre qu'il n'y a pas de modification de structure et/ou de la stœchiométrie en oxygène, magnésium ou cuivre dans la structure qui affecterait les propriétés électriques, ce qui est cohérent avec les résultats de DRX (Figure 3-3). De plus, son augmentation avec la température de mesure révèle le comportement caractéristique des oxydes semi-conducteurs.

Pour un semi-conducteur, le comportement de la conductivité électrique avec la température peut être décrit de deux façons, dans le cas où l'énergie thermique est suffisante pour activer les porteurs de charge (correspondant au mode de conduction classique où la densité de porteurs varie avec la température) ou non (correspondant au mécanisme de conduction par saut de polarons où la mobilité augmente avec la température). L'oxyde CuCrO_2 est connu pour être un matériau pour lequel le mécanisme de transport est dicté par le saut des petits polarons^{20, 57–60}. Dans ce cas, deux mécanismes de transport de polarons peuvent être envisagés selon la température.

- Pour les températures inférieures à la moitié de la température de Debye ($T < T_D/2$) :

Le transport des polarons est assisté par phonons et peut être associé à un processus de saut à distance variable (VRH) des petits polarons. Dans ce cas, la variation de la conductivité en fonction de la température suit la loi de Mott ⁶¹ :

$$\ln \sigma \propto -(1/T)^{1/4} \quad (3-3)$$

- Pour les températures supérieures à la moitié de la température de Debye ($T > T_D/2$) :

Le transport des polarons est activé thermiquement. Dans ce cas, l'expression de la conductivité électrique est donnée par la relation ⁶² suivante:

$$\sigma = \frac{h_s q^2 f d^2}{k_B T} \exp(-2\Phi d) \exp\left(-\frac{E_{\sigma p}}{k_B T}\right) \quad (3-4)$$

Avec h_s la densité de porteurs, q la charge électrique, f la fréquence de saut, d la distance de saut moyenne entre deux sites de cuivre, $\exp(-2\Phi d)$ un paramètre qui décrit la décroissance de l'amplitude de la fonction d'onde avec la distance, $E_{\sigma p}$ l'énergie d'activation polaronique.

La température de Debye publiée par Okuda *et al* ⁶³ pour CuCrO₂:3% Mg est de 870 K. Les couches minces CuCrO₂:Mg ont donc un mode de conduction par saut de petit polarons à distance variable pour des températures inférieures à 162 °C. Pour des températures supérieures à 162 °C, la conduction par « hopping » est activée thermiquement.

La relation de la conductivité électrique simplifiée peut s'écrire de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{A_{\sigma p}}{T} e^{-\frac{E_{\sigma p}}{k_B T}} \quad (3-5)$$

Avec $A_{\sigma p}$ une constante indépendante de la température.

L'énergie d'activation polaronique de CuCrO₂:Mg a été déterminée en traçant $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1000/T$ (Figure 3-13). Les courbes obtenues ont une variation linéaire et la pente de ces courbes est égale à $E_{\sigma p}/k_B$. La couche mince recuite à 450 °C n'a pas la même

énergie d'activation que le reste des échantillons car la cristallisation de la couche à cette température de traitement thermique est incomplète, en accord avec les résultats de la DRX. Les couches minces recuites à partir de 500 °C ont une énergie d'activation polaronique qui est plus faible que la couche mince recuite à 450 °C et qui ne varie quasiment pas avec la température de traitement thermique. La valeur de l'énergie d'activation de la couche mince $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ qui est une propriété intrinsèque du matériau et indépendante de la température, vaut donc 175 meV. Elle est en accord avec la littérature ^{29, 39}.

Lorsque $T > \frac{T_\theta}{2} = 162 \text{ °C}$, l'énergie d'activation déterminée à la Figure 3-13 vaut :

$$E_{\sigma p} = W_H + \frac{W_D}{2} \quad (3-6)$$

Avec une contribution de l'énergie de saut des polarons (W_H) et l'énergie de désordre (W_D).

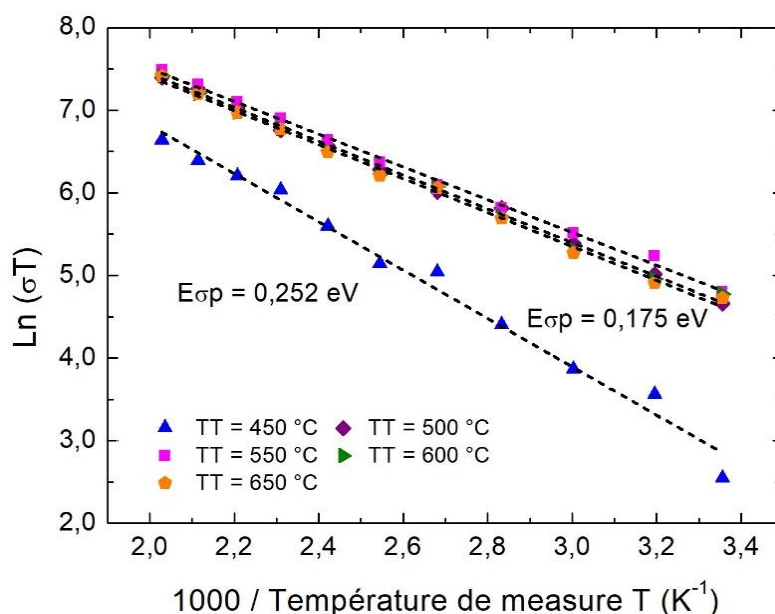


Figure 3-13 : $\text{Ln}(\sigma T)$ des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites sous vide en fonction de $1000/T$.

II.5.b. Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck des couches minces étudiées a été mesuré en utilisant un montage expérimental décrit dans le chapitre 2. Etant donné que ce montage ne comporte pas de

système de refroidissement, la première température de mesure est d'environ 40 °C. Cette dernière correspond à la valeur moyenne des températures mesurées à la surface de l'échantillon lorsque les différences de température sont appliquées (ΔT_{max} est de 15 °C). Pour avoir une bonne précision des mesures, trois températures sont appliquées sur chaque côté de l'échantillon afin d'avoir respectivement 5, 10 et 15 °C de différence de température. Le coefficient Seebeck est alors calculé à partir de la différence de potentiel mesurée aux bornes de l'échantillon pour chaque différence de température appliquée.

Le coefficient Seebeck des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ est positif quel que soit le traitement thermique, ce qui confirme qu'il s'agit bien d'un semi-conducteur de type p. En outre, le dépôt brut a un coefficient Seebeck élevé et les couches minces recuites ont un coefficient Seebeck qui diminue avec la température de traitement thermique jusqu'à 550 °C puis reste stable pour les températures de recuit supérieures (Figure 3-14a). La variation du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique pour les températures de recuit inférieures à 550 °C s'explique par le fait que ces deux propriétés sont reliées via la densité de porteurs et que la densité de trous n'est pas maximale pour ces températures de recuit.

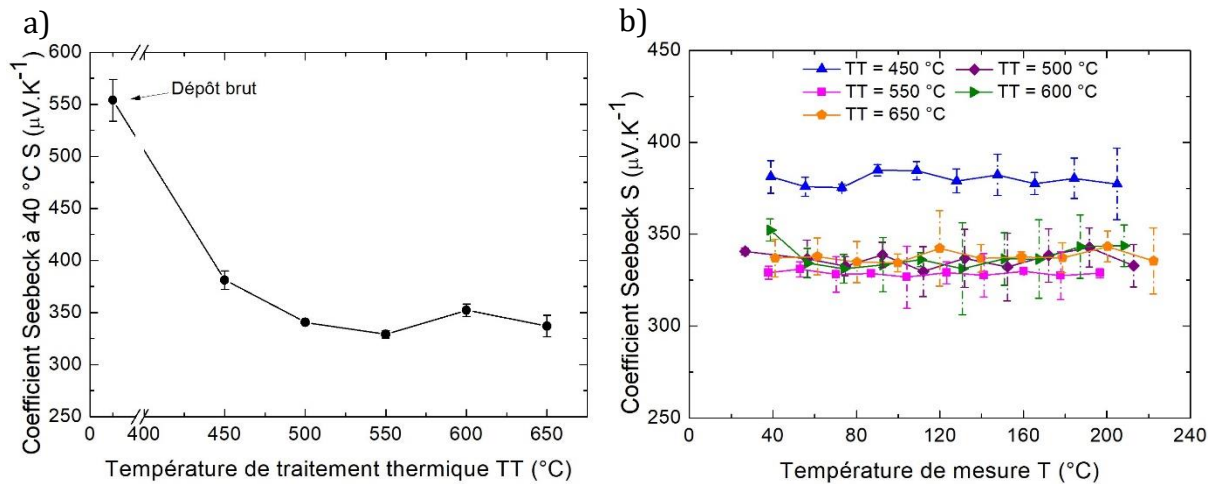


Figure 3-14 : a) Coefficient Seebeck à 40 °C du dépôt brut et des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites en fonction de la température de traitement thermique. b) Coefficient Seebeck des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites en fonction de la température de mesure.

La température de mesure de 40 à 220 °C n'a aucune influence sur le coefficient Seebeck des couches minces étudiées. Dans la littérature, le coefficient Seebeck de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ massif varie entre +200 et +500 $\mu\text{V.K}^{-1}$ et est quasiment constant en température entre 77

°C et 827 °C ^{25, 27, 28, 64}, ce qui est cohérent avec les mesures du coefficient Seebeck représentées à la Figure 3-14b. Tripathi *et al* ⁹ (pour les couches minces CuCrO₂ non dopées) et Guilmeau *et al* ⁶⁴ (pour CuCrO₂ massif dopé Mg) ont publiés des valeurs du coefficient Seebeck comparables ($\approx +300 \mu\text{V.K}^{-1}$ à température ambiante).

L'invariance du coefficient Seebeck en température indique l'invariance du potentiel chimique. Autrement dit, la densité de trous est également constante entre 40 et 220 °C. Du coup, l'augmentation de la conductivité électrique en température observée à la Figure 3-12b résulte de l'augmentation de la probabilité du saut de polarons (mobilité). Contrairement au mode de conduction d'un semi-conducteur classique avec des porteurs libres, si le coefficient Seebeck varie peu en température (régime d'épuisement) la conductivité électrique est censée diminuer en température en raison de la diminution de la mobilité des porteurs de charges ($\mu \propto T^{-3/2}$).

Le caractère dégénéré de la densité d'états électroniques (DOS) des couches minces CuCrO₂:Mg (où l'énergie de Fermi se situerait à $\pm 3k_B T$ de l'énergie du haut de la bande de valence) pourrait être déterminé en utilisant la relation de Jonker ⁶⁵ (équation (3-7)) basée sur le modèle des bandes de valence et de conduction paraboliques.

$$S = \pm \frac{k_B}{q} (\ln \sigma - \ln \sigma_0) \quad (3-7)$$

Avec $\ln(\sigma_0)$ une constante.

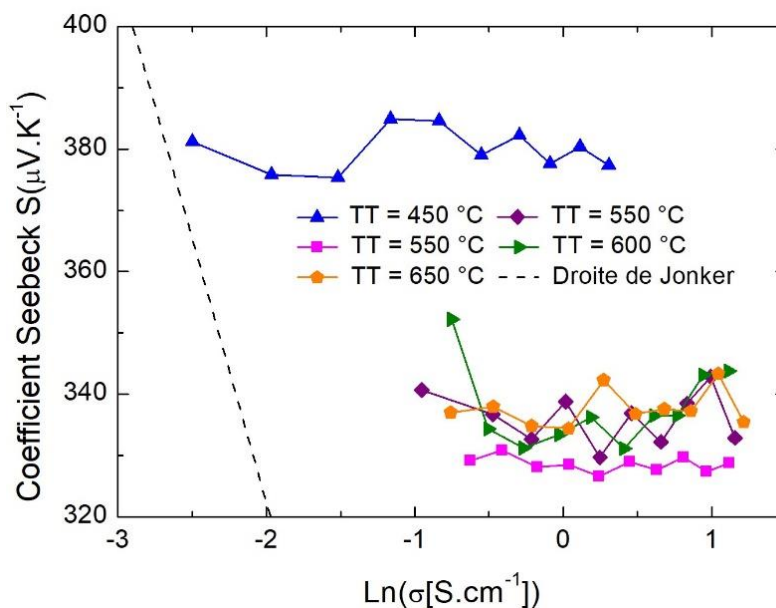


Figure 3-15 : Coefficient Seebeck des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites sous vide en fonction de $\text{Ln}(\sigma)$: « Jonker plot ».

La courbe représentant le coefficient Seebeck (S) en fonction de $\text{Ln}(\sigma)$ donnerait une pente qui est égale à $k_B/q = \pm 86,17 \mu\text{V.K}^{-1}$ (droite de Jonker) dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré activé thermiquement (comportement des porteurs libres). Dans notre cas, aucune courbe n'a la même pente que la droite de Jonker (Figure 3-15), ce qui est normal car le coefficient Seebeck est constant avec la température. Ce résultat devrait confirmer le caractère dégénéré du matériau étudié en accord avec la littérature ^{17, 20, 24} Cependant, il est difficile d'attribuer l'invariance du coefficient Seebeck en température à la dégénérescence de la DOS. En effet, dans le cas de la conduction par « hopping », le coefficient Seebeck est uniquement dû à la variation de la densité de porteurs d'après la relation de Heikes ⁶⁶ décrite ci-après (équation (3-8)) et comme le taux de dopage ne varie pas en température, la densité de porteurs reste constante en température. Ainsi, on ne peut pas montrer que le semiconducteur est dégénéré de cette manière.

II.5.c. Facteur de puissance

Les facteurs de puissance (PF) des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites ont été calculés en utilisant la conductivité électrique et le coefficient Seebeck ($\text{PF} = \sigma S^2$) jusqu' à 220 °C. Les PF les plus élevés sont obtenus pour les couches minces recuites entre 550 et 600 °C (Figure 3-16a). Dans notre cas, même si le coefficient Seebeck est au carré dans la formule

de PF, sa variation reste bien inférieure à celle la conductivité électrique qui influence plus fortement la variation de PF en fonction de la température de traitement thermique.

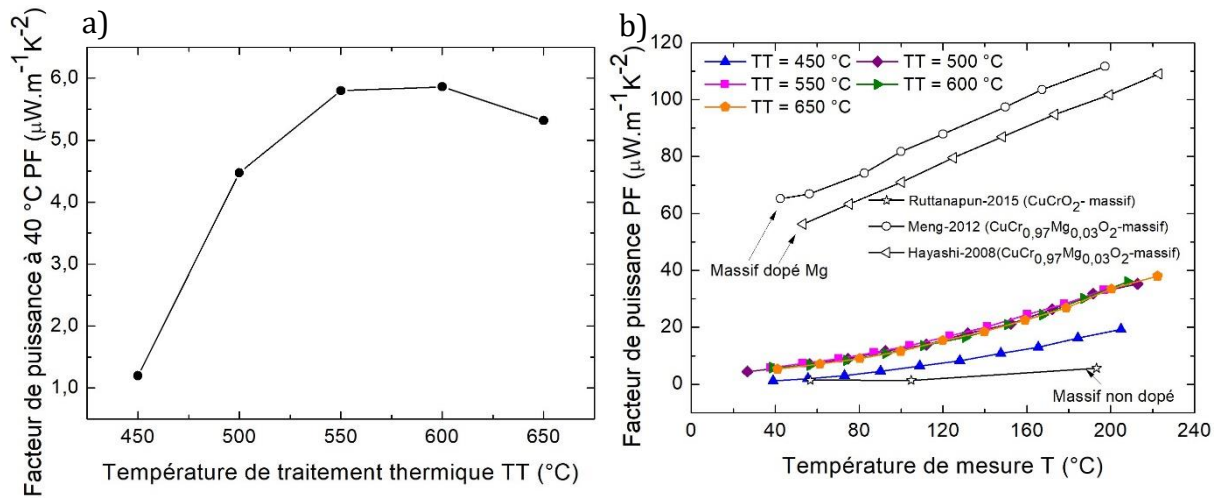


Figure 3-16 : a) Facteur de puissance à 40 °C des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ en fonction de la température de traitement thermique. b) Facteur de puissance des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuite sous vide en fonction de la température de mesure en comparaison avec les données de la littérature.

Par ailleurs, comme les coefficients Seebeck des couches minces étudiées ne varient pas en température, les PF suivent la même variation que la conductivité électrique et augmentent avec la température de mesure (Figure 3-16b). La couche mince recuite à 450 °C a un PF moins élevé sur toute la gamme de température de mesure étudiée comparée à la série d'échantillon recuite entre 500 et 650 °C qui ont quasiment une variation identique. L'échantillon recuit à 550 °C atteint un PF de $33 \mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 220 °C. Lorsque ces résultats sur films sont comparés avec les PF du massif, les couches minces CuCrO_2 dopée Mg montrent un facteur de puissance élevé comparé au massif non dopé étudié par Ruttanapun et al. ³⁰ due à une conductivité électrique plus élevée grâce au dopage et le déplacement du niveau de Fermi par l'existence de niveaux d'énergie du dopant. Par contre, le CuCrO_2 massif dopé Mg a un PF plus élevé que la couche mince dopée Mg grâce à une meilleure conductivité électrique dans le massif. Par exemple, Meng et al. ont trouvé $65 \mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 40 °C pour $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ massif ²⁵. Toutefois, les PF des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ peuvent être encore améliorés en optimisant l'épaisseur et la nanostructure. En effet, il est important d'étudier les matériaux sous forme de couche minces et d'améliorer leurs propriétés thermoélectriques afin d'élargir les domaines d'application

des matériaux thermoélectriques car les couches minces et les matériaux massifs ne répondent pas à des besoins identiques.

II.6. Propriétés fondamentales de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ à partir des propriétés de transports

Les mesures de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck donnent accès à des propriétés fondamentales des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ notamment à la densité de porteurs, la mobilité, l'énergie de Fermi et la masse effective équivalente. La précision des valeurs obtenues pour ces différents paramètres est limitée par la précision des coefficients Seebeck et de la conductivité électrique mesurés expérimentalement.

II.6.a. Densité de porteurs (n_s)

D'après le modèle de Hubbard ^{67, 68} où les fermions interagissent entre eux uniquement lorsqu'ils sont sur le même site et la relation de Heikes ⁶⁶ étendue adaptée pour les semi-conducteurs avec un mécanisme de conduction par saut de polarons, le coefficient Seebeck peut être écrit de la façon suivante :

$$S = + \frac{k_B}{q} \ln \left[\frac{g_1 [\text{Cu}^+]}{g_2 [\text{Cu}^{2+}]} \right] \quad (3-8)$$

Où g est la dégénérescence du couplage spin-orbite, $[\text{Cu}^+]$ et $[\text{Cu}^{2+}]$ sont respectivement la concentration des ions Cu^+ et Cu^{2+} .

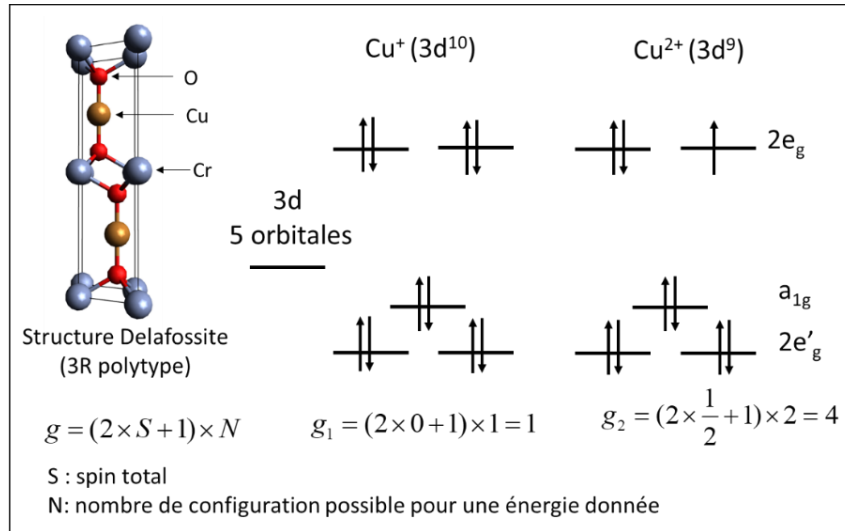


Figure 3-17 : Description de la dégénérescence de spin-orbite de Cu^+ et de Cu^{2+} dans la structure delafossite

En considérant que la stœchiométrie en oxygène est constante, le remplacement de Cr^{3+} par Mg^{2+} en site octaédrique induit l'apparition du couple $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ dans la structure delafossite d'après $(\text{Cu}^{+1-x}\text{Cu}^{2+x})(\text{Cr}^{3+1-x}\text{Mg}^{2+x})\text{O}_2$. De ce fait, à haute température, le coefficient Seebeck qui est une mesure d'entropie par porteur de charge, est donnée par la dégénérescence de spin-orbite ^{4, 69} et le ratio entre $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. La Figure 3-17 montre la dégénérescence de spin-orbite de $\text{Cu}^+(g_1)$ et de $\text{Cu}^{2+}(g_2)$ en coordinance 2. En utilisant l'équation (3-8), à partir des coefficients Seebeck mesurés, les concentrations de Cu^+ et de Cu^{2+} ont été estimées et valent respectivement 0,995 et 0,005. Ces valeurs sont quasiment constantes pour les températures de traitement thermique entre 500 et 650 °C. La densité totale de site de Cu (d_{Cu}) a été calculée avec le volume de maille primitive obtenu avec les mesures de DRX et vaut $(2,30 \pm 0,02) \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. La densité de trous, (h_s), qui est alors reliée à la concentration des ions Cu^{2+} , est égale à $d_{\text{Cu}} \times [\text{Cu}^{2+}] = (1,17 \pm 0,05) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La valeur trouvée est de l'ordre de grandeur de la densité de porteurs d'un semi-conducteur dégénéré ($> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et pourrait satisfaire le fait que $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ soit également dégénéré.

II.6.b. Mobilité (μ)

La mobilité macroscopique des trous, μ , dans CuCrO₂:Mg peut être déterminée avec la densité de porteurs calculée à partir des valeurs du coefficient Seebeck et la conductivité électrique mesurée. D'après la formule suivante :

$$\sigma = q h_s \mu \quad (3-9)$$

A 25 °C, la mobilité de CuCrO₂:Mg vaut 0,027 cm².V⁻¹s⁻¹. La valeur obtenue est cohérente comparée à des valeurs trouvées dans la littérature ^{2, 17, 24, 70}. De plus, elle est bien inférieure à la limite de Bosman et Van Daal ($\mu < 0,1$ cm².V⁻¹s⁻¹) ce qui confirme que le transport des charges dans les couches minces de CuCrO₂:Mg est bien limité par le mécanisme de saut de petit polarons ⁷¹ caractérisé par des faibles mobilités.

La mobilité des matériaux est généralement déterminée par des mesures d'effet Hall qui consiste à imposer un courant électrique à un matériau soumis à un champ magnétique et mesurer la tension de Hall perpendiculaire engendrée par la différence de densité de porteurs déviés. Les mesures de l'effet Hall sont concluantes lorsque les matériaux ont une mobilité élevée et une densité de porteurs faible. C'est pour cette raison que dans la littérature, la mobilité de CuCrO₂ est décrite comme un paramètre difficile à obtenir par la mesure d'effet Hall ²²⁰ conventionnelle . Il faut travailler en mode AC et avec des forts champs magnétiques pour y parvenir ²⁴.

II.6.c. Energie de Fermi (E_F)

L'énergie de Fermi, (E_F), est estimée en utilisant la formule de Mott ⁷² en utilisant le coefficient Seebeck mesuré pour une température donnée (dans notre cas le coefficient Seebeck est invariant dans la gamme de température de mesure). Dans notre cas, l'approximation de gaz d'électron dégénéré est utilisée en raison de la densité de porteurs élevée.

$$E_F \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3qS} \quad (3-10)$$

En considérant un modèle de bande large dans le cas de hopping avec une faible mobilité, l'énergie de Fermi, prise à partir du bord de la bande de valence vaut 22 ± 2 meV à 40 °C. Il s'agit d'une valeur moyenne prise sur toute la gamme de température de mesure de coefficient Seebeck. Il est intéressant de noter que la valeur de l'énergie de Fermi obtenue est bien inférieure à l'énergie thermique ($3k_B T = 81$ meV à 40 °C) dans la largeur de distribution de Fermi. L'énergie de Fermi par rapport à l'énergie de valence augmente lorsque la température augmente et se rapproche du centre de la bande interdite. Or la densité de porteurs est constante avec la température, ce qui signifie que le nombre de porteurs est limité par la densité d'état (impureté, dopants).

Le niveau de Fermi déterminé donne accès au travail de sortie de la delafossite CuCrO₂:Mg, une information précieuse qui permet de bien choisir le métal utilisé pour les électrodes afin d'avoir un contact de type ohmique ou de type Schottky selon l'application visée. Cette information est nécessaire dès lors que l'on s'intéresse aux applications dans le domaine de la thermoélectricité mais aussi pour les applications optoélectroniques et photo-catalytiques.

II.6.d. Masse effective équivalente des polarons (m^*)

La masse effective équivalente des polarons, (m^*), a été calculée, avec la même approximation que pour la détermination de l'énergie de Fermi, en utilisant la formule suivante :

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2E_F} (3\pi^2 h_s)^{2/3} \quad (3-11)$$

Où \hbar est la constante de Planck réduite.

La masse effective des trous calculée pour CuCrO₂:Mg correspond approximativement à la masse effective des polarons et vaut $3,80 \pm 0,2 m_0$. La valeur obtenue est relativement

proche de celle calculée théoriquement pour CuCrO₂ par Scanlon et al.⁷³ qui ont trouvé $m_{th}^* = 4,53 m_0$ avec couplage spin-orbite. Les valeurs de masse effective des trous sont rarement publiées pour ce type de matériau et sa valeur élevée décrit des bandes effectives larges (équation (3-12)).

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \quad (3-12)$$

En effet, l'élargissement des bandes favorise un coefficient Seebeck élevé, autrement dit pour une petite augmentation d'énergie, le nombre de place disponible (densité d'état) s'accroît plus vite. La valeur élevée de la masse effective est donc cohérente avec le coefficient Seebeck mesuré.

III. Influence de l'épaisseur

Les travaux présentés dans la partie précédente ont permis de conclure que la température de traitement thermique optimale pour les propriétés électriques est de 550 °C sous vide primaire. Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de l'épaisseur des couches minces du même matériau recuit à la température optimale sur leurs structures et microstructures mais également la variation de leurs propriétés optiques, électriques et thermoélectriques.

III.1. Caractérisations structurales et microstructurales

Les couches minces CuCrO₂:Mg d'épaisseur différentes (25, 50, 100, 200, 300, 400 et 600 nm) recuites à 550 °C sous vide primaire pendant 4h ont été analysées par DRX en incidence rasante, AFM et MEB-FEG afin d'obtenir leurs caractéristiques structurales et microstructurales.

III.1.a. Etude par diffraction de rayons X en incidence rasante

La structure cristallographique des couches minces recuites à la température optimale, 550 °C, a été examinée en fonction de l'épaisseur (Figure 3-18a). Pour les couches minces d'épaisseur 25 et 50 nm, l'intensité du signal est faible car la quantité de matière présente

est insuffisante. Au-delà de 100 nm, les pics caractéristiques de la phase delafossite notamment (006), (012), (110), (104), (116) et (202) commencent à apparaître progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur. Ces pics correspondent bien au groupe d'espace R-3m de la structure delafossite indexés dans le fichier JCPDS #39-0247. Aucun autre pic correspondant à des phases autre que la delafossite n'a été observé sur ces diagrammes.

La Figure 3-18b représente la distance interréticulaire (012) en fonction de l'épaisseur des couches minces. Pour les couches minces de 25 et 50 nm, la précision de la valeur de $d_{(012)}$ est faible dû à la faible intensité du pic. Même si les valeurs de $d_{(012)}$ déterminées sont proches de la valeur calculée à partir des paramètres de maille de la cible, $d_{(012)}$ tend à diminuer lorsque l'épaisseur augmente de 25 à 300 nm puis tend à stabiliser au-delà de 300 nm. Cette tendance montre l'accumulation de contrainte dans la structure delafossite avec l'augmentation de l'épaisseur. Ces contraintes tendent à se créer lors du refroidissement qui suit le recuit en raison de la différence de coefficient de dilatation thermique entre la silice amorphe ($0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)⁷⁴ et la couche mince $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ ($\approx 30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ déterminée par dilatométrie sur CuFeO_2 par Juliano SCHORNE PINTO pour ses travaux de thèse en cours au Cirimat).

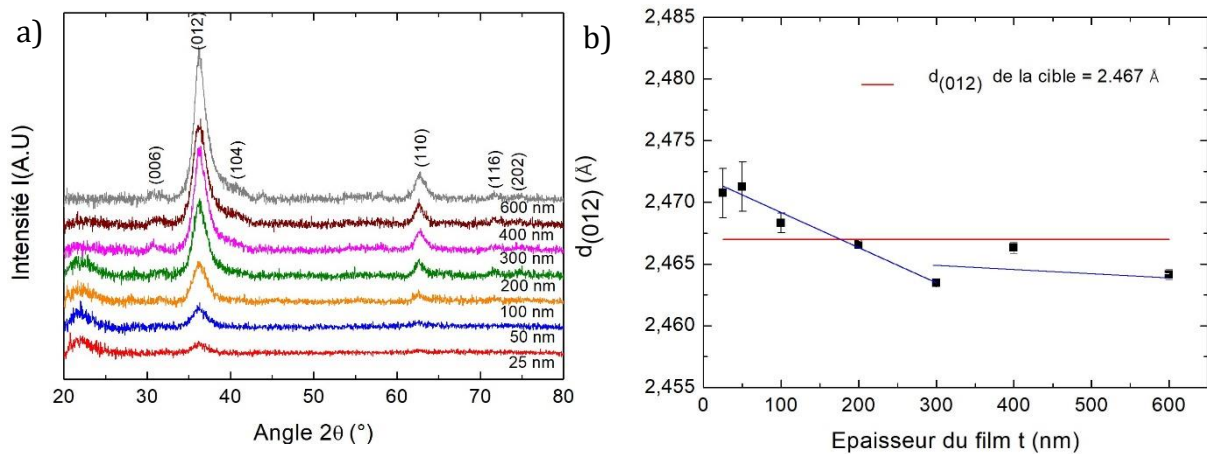


Figure 3-18 : a) Diffractogrammes en incidence rasante des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ de différentes épaisseurs recuites à 550 °C sous vide. b) $d_{(012)}$ en fonction de l'épaisseur du film.

La microstructure pourrait être affectée par la présence des contraintes et sera investiguée avec la microscopie à force atomique et la microscopie électronique à balayage.

III.1.b. Etude par microscopie à force atomique

Les micrographies AFM des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites à 550 °C (Figure 3-19) montrent une surface lisse pour les couches minces d'épaisseur 25 et 50 nm où seuls les défauts du substrat sont observés. A partir de 100 nm, les grains commencent à être visibles avec la rugosité surfacique (R_a) qui augmente avec l'épaisseur à l'exception de 300 nm. La taille des grains a été estimée en utilisant la segmentation et localisation par ligne de partage des eaux. Les couches minces d'épaisseur 100, 200 et 400 nm ont respectivement 16, 23 et 32 nm de tailles de grain. Les couches minces d'épaisseur 300 nm et 600 nm montrent une morphologie différente. En effet, la couche mince d'épaisseur 300 nm a une surface lisse avec une faible rugosité de surface ce qui limite la détermination de taille de grain pour cette épaisseur. Quant à la couche mince d'épaisseur 600 nm, celle-ci présente des petits grains (25 nm) qui forment des larges clusters de taille de l'ordre de 91 nm avec une rugosité de surface très élevée. De façon générale, le résultat obtenu montre que le diamètre surfacique des grains augmente avec l'épaisseur du film à l'exception de l'épaisseur de 300 nm.

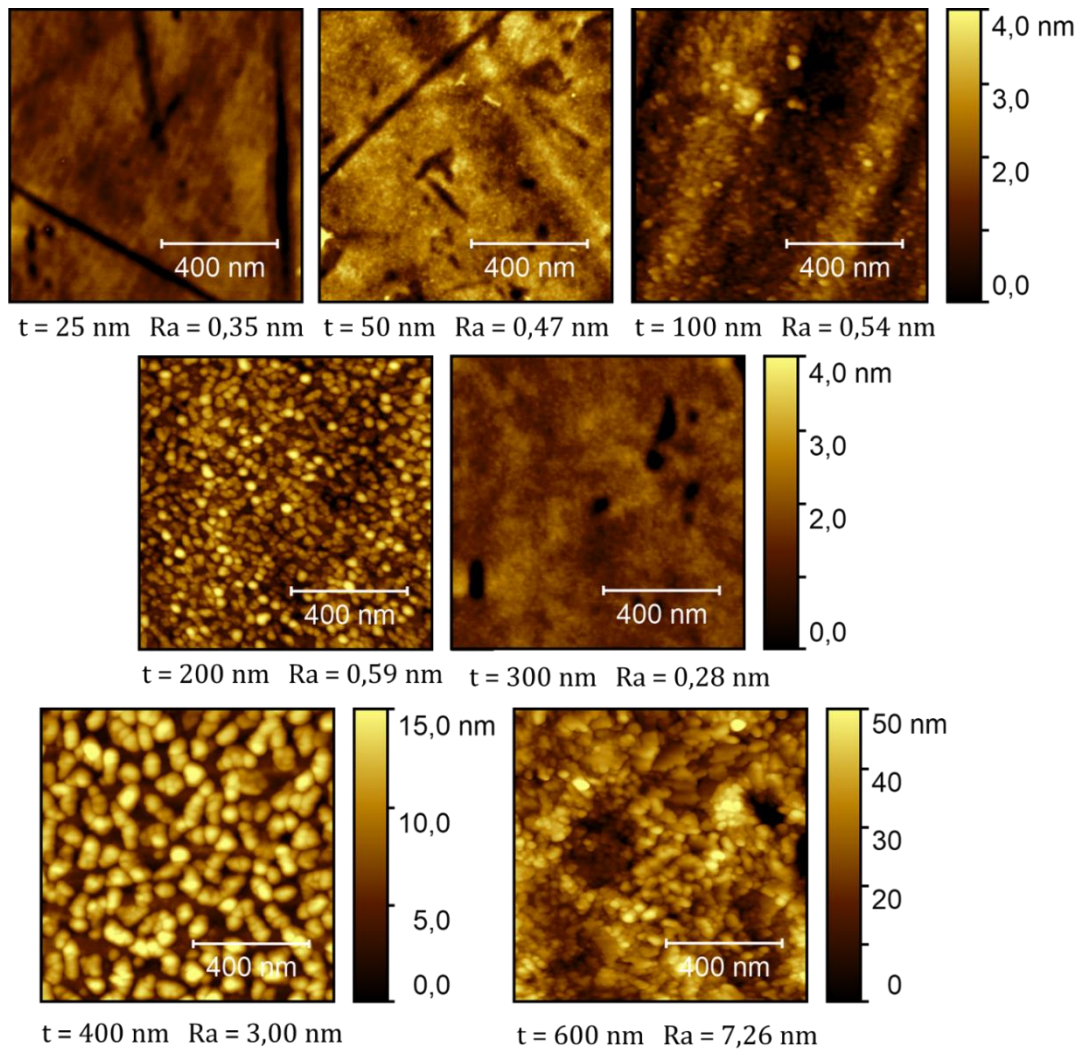


Figure 3-19 : Micrographies AFM des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites à 550 °C.

III.1.c. Etude par microscopie électronique à balayage à effet de champ

Les micrographies MEB-FEG (Figure 3-20) montrent une morphologie des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites à 550 °C quasiment identique à celles observées avec AFM. De plus, la vue transverse révèle une microstructure dense en accord avec les faibles rugosités de surface déterminées avec les micrographies AFM mais également avec celles observées dans les travaux précédents ^{39, 75}.

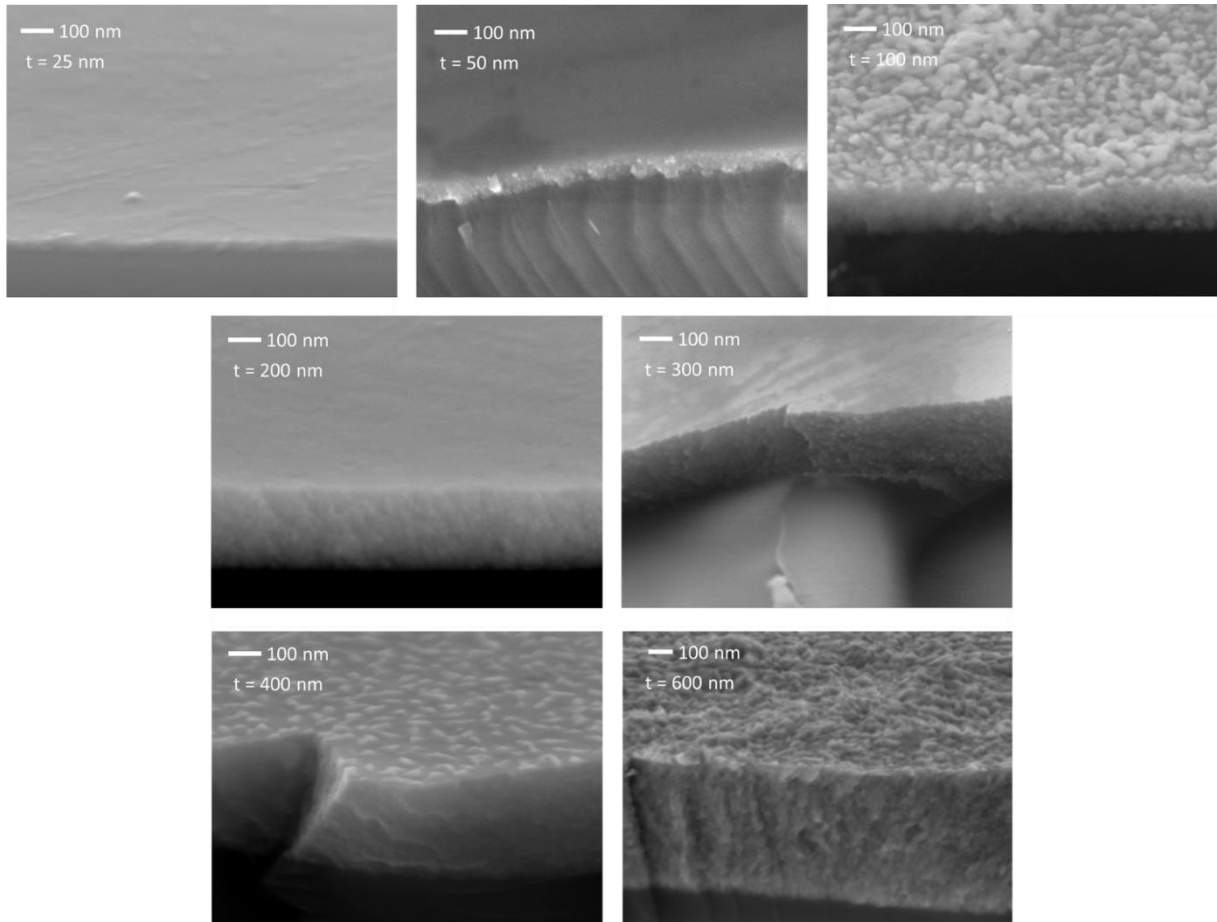


Figure 3-20 : Micrographies MEB-FEG en tranche des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites à 550°C sous vide.

La surface et la tranche des films montrent un aspect diffus contrairement aux micrographies AFM, ce qui peut s'expliquer par la présence d'une couche de pollution qui est d'autant plus visible que la rugosité de surface des films est faible.

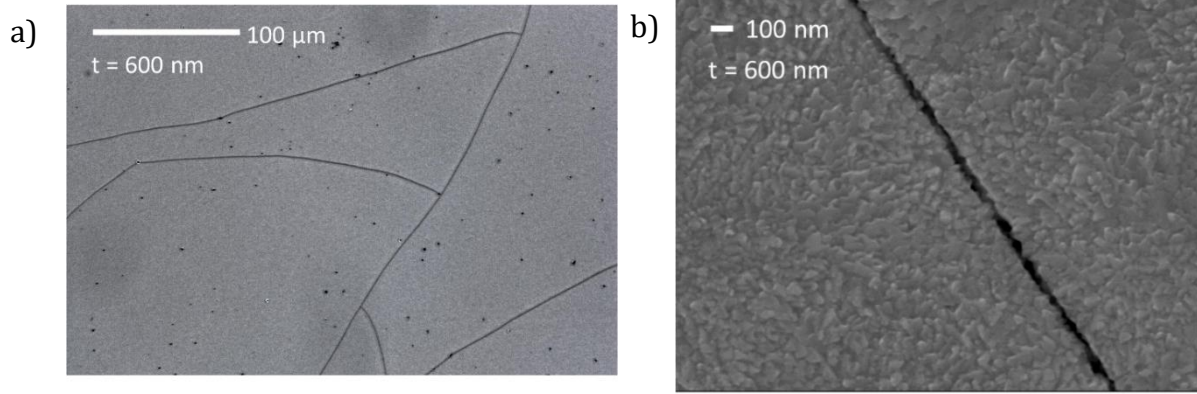


Figure 3-21 : a) Micrographie optique et b) Micrographie MEB-FEG de la couche mince $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 600 nm recuite à 550 °C.

La vue surfacique de la couche mince d'épaisseur 600 nm observée par microscope optique et MEB-FEG (Figure 3-21) révèle des fissures larges. La présence des fissures à 600 nm indique que la couche mince a subi une contrainte pendant le traitement thermique et que cette contrainte a été partiellement ou totalement relâchée par des fissures lors de la phase de refroidissement, ce qui est en accord avec les résultats de DRX. Pour les épaisseurs inférieures à 600 nm, nous n'avons pas observé de fissures, ce qui semble confirmer que les contraintes de traction n'ont pas été relâchées.

III.2. Analyse des propriétés optiques

En utilisant la méthode de Tauc⁴⁷ comme décrite dans le paragraphe II.4, l'énergie de gap indirect a été déterminée pour les différentes épaisseurs des films et tracée dans la Figure 3-22. Nous observons une diminution de l'énergie de gap quand l'épaisseur augmente. Une variation similaire a été observée par Sun *et al*⁷⁶ pour les couches minces CuCrO_2 et ces auteurs ont expliqué cette variation par la contribution de la taille de grain qui croît avec l'épaisseur^{77, 78}. Dans notre cas, la variation de la contrainte induite par le substrat pourrait également influencer l'énergie de gap, en plus de la taille de grains. En effet, la diminution de l'énergie de gap lorsque l'épaisseur augmente pourrait s'expliquer par la déformation de maille comme le montre la variation de $d_{(012)}$ à la Figure 3-18b. La faible variation pour les plus fortes épaisseurs pourrait être due au phénomène de relaxation par fissuration que nous avons observé par microscopie (Figure 3-21).

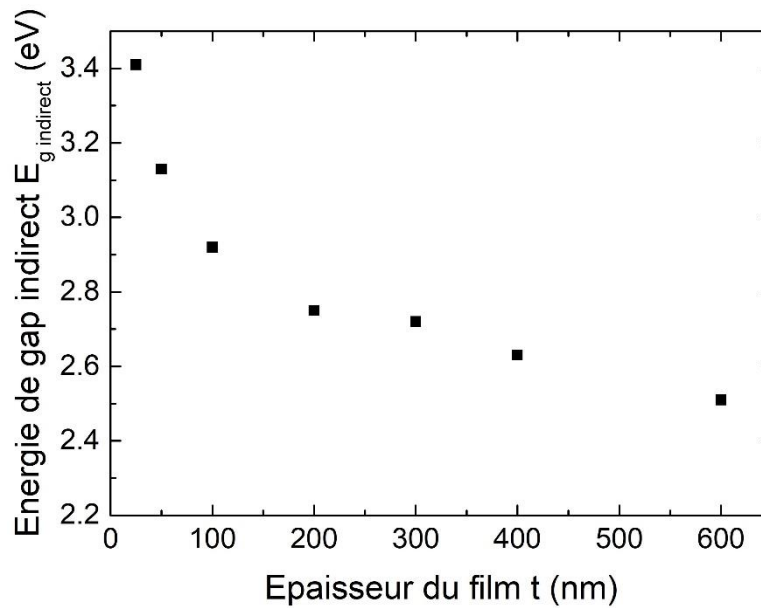


Figure 3-22 : Energie de gap indirect des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuite à 550 °C en fonction de l'épaisseur.

III.3. Analyse des propriétés thermoélectriques et électriques

III.3.a. Coefficient Seebeck

La mesure du coefficient Seebeck qui est, en théorie, indépendante de l'épaisseur et de la microstructure, (à condition d'avoir une percolation pour assurer la conduction) montre des valeurs positives pour toutes les épaisseurs, ce qui confirme une fois de plus que le type de porteurs du semi-conducteur $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ sont des trous. Le coefficient Seebeck est constant pour une épaisseur donnée en fonction de la température de mesure (Figure 3-23) ce qui signifie que le niveau de Fermi est constant avec la température. Ce résultat est en accord avec le mode de conduction par « hopping ».

De plus, l'énergie de gap indirect est assez grande, ce qui évite les transitions électroniques inter-bandes ainsi la présence simultanée des trous et des électrons, qui diminuerait la valeur du coefficient Seebeck.

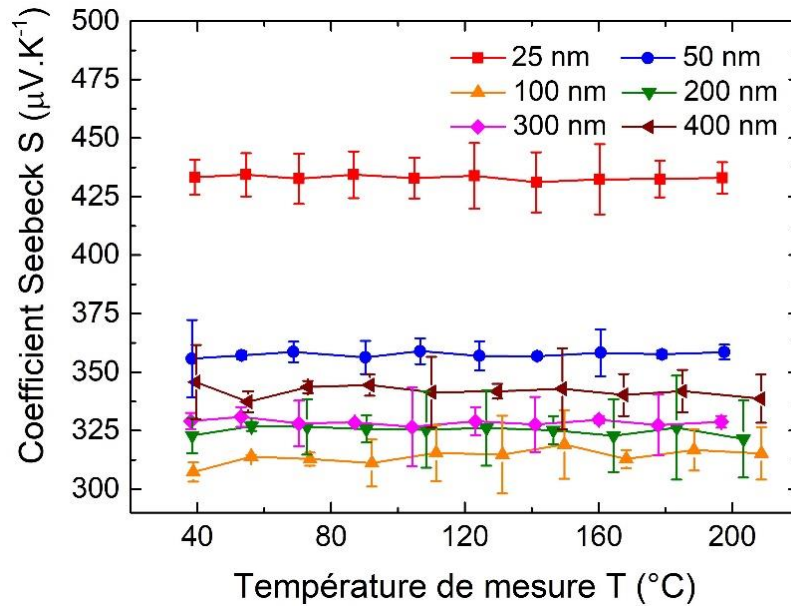


Figure 3-23 : Coefficient Seebeck des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites sous vide à 550 °C en fonction de la température de mesure.

Dans le cas d'une conduction par « hopping », le coefficient Seebeck est relié à la densité de porteurs d'après la formule de Heikes ⁶⁶. L'invariance du coefficient Seebeck montre que la densité de porteurs ne varie pas en température. Cependant, le coefficient Seebeck varie avec l'épaisseur. Il diminue de 25 à 100 nm puis se stabilise à partir de 100 nm aux incertitudes de mesure près. La couche mince d'épaisseur 600 nm a un coefficient Seebeck de 300 $\mu\text{V.K}^{-1}$ à 220 °C. La présence de fissures sur cet échantillon a posé des difficultés pour la mesure du coefficient Seebeck à basse température mais a permis de montrer à 220 °C que le coefficient Seebeck obtenu est proche des valeurs observées pour les échantillons d'épaisseurs supérieures à 100 nm. La densité de porteurs calculée à partir de la formule de Heikes (décrite dans II.6.a), augmente de $3,85 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 25 nm à $1,25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à 100 nm puis ne varie pas pour les épaisseurs supérieures à 100 nm.

La variation du coefficient Seebeck donc la variation de densité de porteurs pour les épaisseurs inférieures à 100 nm n'est pas attendue et peut être reliée à une insertion différente du Mg dans la structure selon l'épaisseur du film. Afin de vérifier cette hypothèse, la spectrométrie optique à décharge lumineuse a été utilisée sur les couches minces d'épaisseur 25, 50 et 100 nm (Figure 3-24). Le magnésium est en effet présent de façon inhomogène dans la couche mince d'épaisseur 25 et 50 nm. Son intensité est maximale à la surface et l'interface entre la couche mince et le substrat, contrairement à

la couche mince d'épaisseur 100 nm qui présente une répartition du Mg homogène en épaisseur.

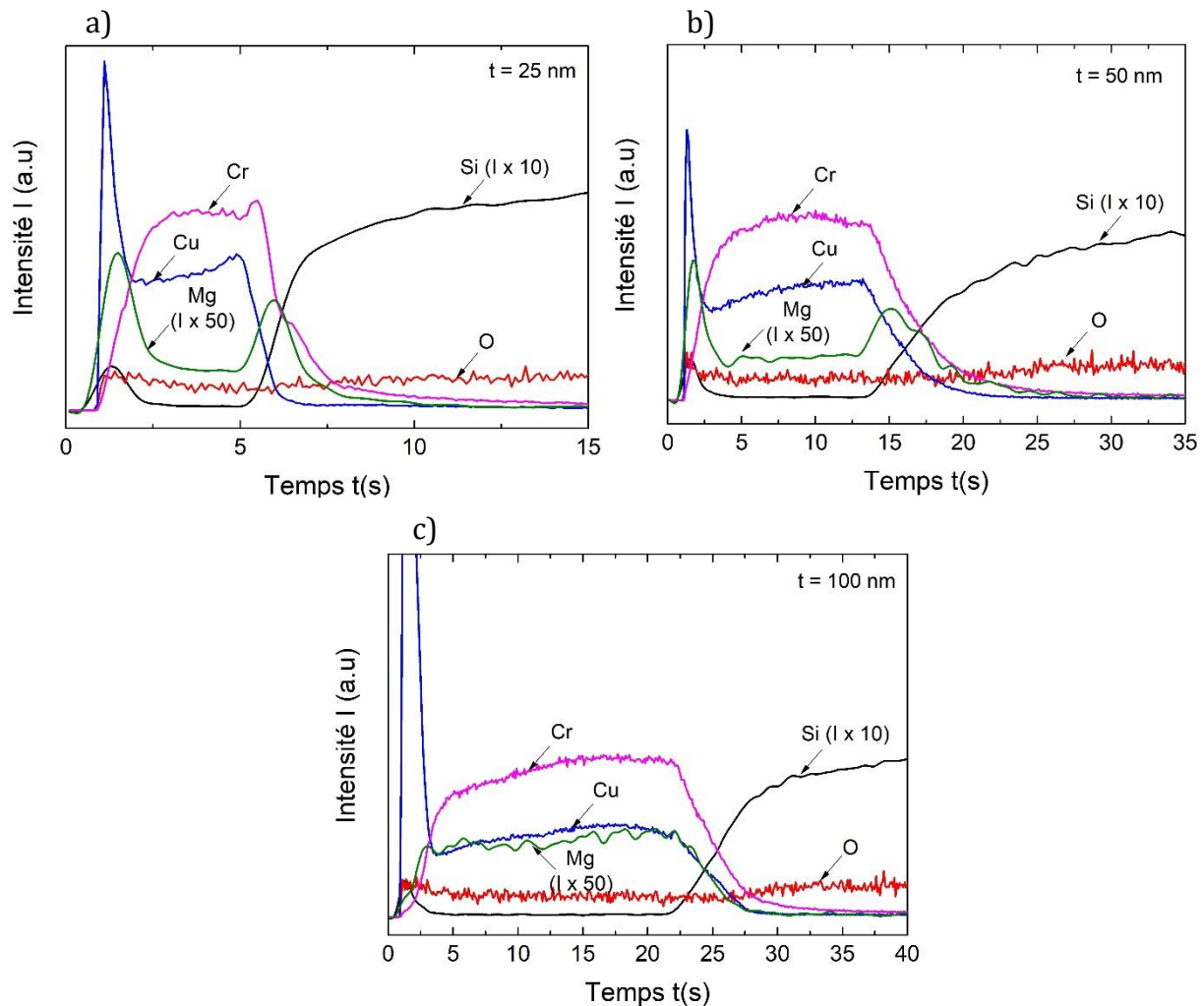


Figure 3-24 : Spectres d'émission lumineuse des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites à 550 °C d'épaisseur a) 25 nm, b) 50 nm et c) 100 nm.

Les couches minces dont les épaisseurs sont inférieures à 100 nm ont donc un dopage moins effectif dans l'intégralité de l'épaisseur ce qui entraîne une diminution globale de la densité de porteurs.

III.3.b. Propriétés électriques

La variation de la résistivité électrique à 25 °C en fonction de l'épaisseur du film n'est pas représentative de la variation classique (Figure 3-25). Les modèles annoncés par Fuches-

Sondheimer ^{79, 80} et Mayadas-Shatzkes ⁸¹ prédisent une décroissance de la résistivité lorsque l'épaisseur augmente due à la diminution des phénomènes de diffusion des porteurs (diffusion aux joints de grain, aux interfaces et à la surface) puis une stabilisation de la résistivité du film à la valeur de celle du massif au-delà d'une certaine épaisseur.

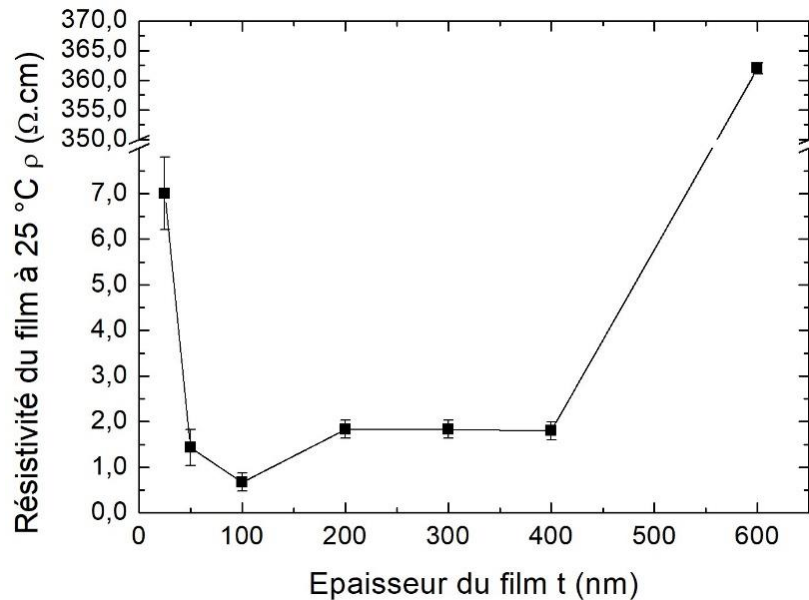


Figure 3-25 : Résistivité électrique du film à 25 °C des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites à 550 °C.

Dans notre cas, le mécanisme de transport de charge se fait par saut de polaron. Le phénomène de diffusion dans ce cas est différent du transport des porteurs libres. En effet, la longueur de saut des porteurs est du même ordre de grandeur que le paramètre de maille (d'un site de cuivre à un site de cuivre voisin) ce qui est largement inférieur à l'épaisseur des films donc dans ces conditions la diffusion aux interfaces peut être clairement négligée. Par contre, l'impact de la diffusion aux joints de grain sur la conduction par « hopping » est très probable notamment par ajout de barrières de potentiel. Ce phénomène sera alors d'autant plus important que l'épaisseur est faible car la taille des grains diminue avec l'épaisseur du film (Figure 3-19).

Pour les faibles épaisseurs, la contribution de faible densité de porteurs déterminée avec les mesures Seebeck peut partiellement expliquer la résistivité électrique élevée. Cependant, pour la couche mince d'épaisseur 25 nm, la mobilité calculée ($\mu_{\text{hop}} = 2,32 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) en utilisant l'équation (3-13), est inférieure à la valeur macroscopique obtenue pour la couche mince d'épaisseur 100 nm ($\mu_{\text{hop}} = 7,43 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

$$\sigma = q \times h_s \times \mu_{hop} \quad (3-13)$$

Où h_s est la densité de porteurs obtenue avec la formule de Heikes.

Dans le cas d'un transport par saut de polarons, la mobilité peut être exprimée par la relation suivante :

$$\mu_{hop} = \frac{q f d^2}{n k_B T} \exp(-2\Phi d) \exp\left(\frac{-E_{sp}}{k_B T}\right) \quad (3-14)$$

Où f est la fréquence du saut, d la distance de saut moyenne entre les sites de cuivre, T la température, $\exp(-2\Phi d)$ un paramètre qui décrit la décroissance de l'amplitude de la fonction d'onde, E_{sp} l'énergie d'activation et n un paramètre constant qui dépend de la dimension du saut ($n = 2$ dans le cas des sauts linéaires, $n = 4$ pour les sauts 2D et $n = 6$ pour les sauts 3D). Pour CuCrO₂:Mg, la conduction effective par saut de polarons se fait principalement suivant l'axe \vec{a} et \vec{b} d'un site de cuivre à un autre site de cuivre (l'octaèdre CrO₆ le long de l'axe c peut être considéré comme une barrière pour le saut de trou), ce qui correspond à un mécanisme de transport 2D.

Dans ce cas, seuls les paramètres d et/ou E_a peuvent modifier la mobilité globale des polarons.

Même si la déformation de maille causée par les contraintes ⁸² entraîne une variation de la distance entre les sites de cuivre, l'analyse de DRX en incidence rasante montre que la variation de $d_{(012)}$ est très faible ($< 0,4\%$) pour toutes les épaisseurs. De ce fait, la variation de la mobilité ne peut pas s'expliquer par la variation du paramètre d à partir de l'équation (3-14).

Par conséquent, la cause la plus probable de la baisse de mobilité pour les faibles épaisseurs est la variation de l'énergie d'activation qui peut être due à l'augmentation de barrières de potentiels qui sont localisées aux joints de grain ⁸³. Ce résultat est en accord avec les observations AFM (Figure 3-19). De plus, l'énergie d'activation déterminée (Figure 3-26b) à partir des pentes de $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1000/T$ (Figure 3-26a) confirme cette hypothèse.

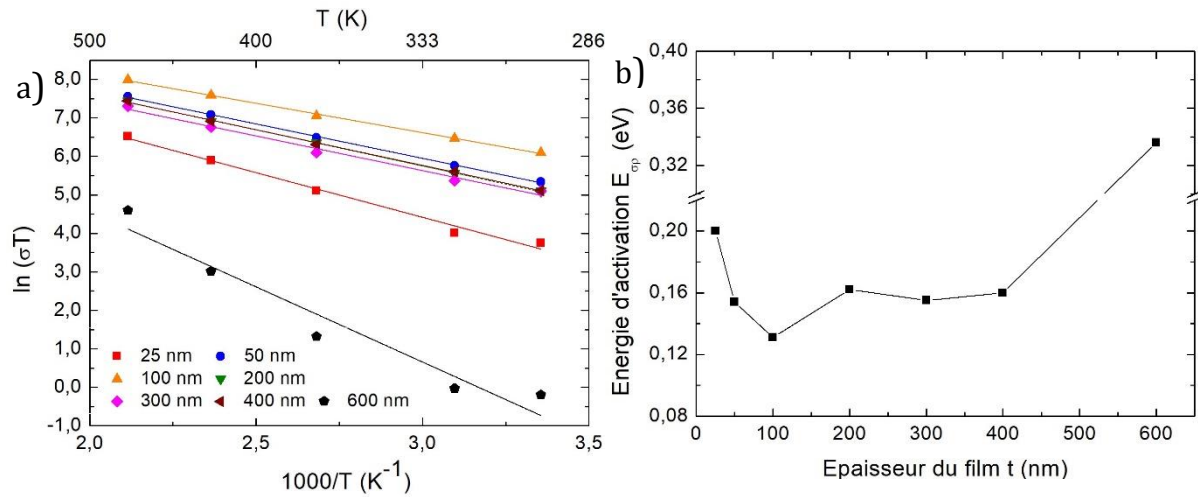


Figure 3-26 : a) $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1000/T$. b) Energie d'activation en fonction des épaisseurs des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites à 550°C

A partir de 100 nm, la résistivité électrique augmente, ce qui n'est pas attendu. En effet, cette variation n'est pas due à la variation de la densité de porteurs car le coefficient Seebeck est quasiment constant lorsque l'épaisseur du film augmente au-delà de 100 nm. Par contre, une diminution de la mobilité due aux effets de contrainte⁸⁴ révélée par des fissures sur les films plus épais (Figure 3-21a et b), peut expliquer cette augmentation de la résistivité électrique au-delà de 100 nm. A 600 nm, ce phénomène est amplifié avec la présence des fissures larges et profondes qui diminuent l'épaisseur utile pour la conduction.

En résumé, dû à des effets de microstructure, de contrainte et de déformation, $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ ne suit pas les modèles classiques proposés pour les couches minces et montre une épaisseur optimale de 100 nm pour les propriétés électriques. Rastogi *et al*¹⁹ ont également montré que la conductivité électrique de la couche mince $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 115 nm est plus élevée que la couche mince d'épaisseur 355 nm. Ils ont expliqué ce résultat avec les défauts aux joints de grain pour les épaisseurs élevées.

La Figure 3-27 montre la variation de la mobilité en fonction de la distance de saut moyenne des polarons (d) pour différentes valeurs de l'énergie (U) nécessaire pour franchir la barrière de potentiel. Ces mobilités sont calculées à 200°C ($200^\circ\text{C} > T_0/2$ où $T_0 = 870\text{ K}$ ⁶³) à partir de l'équation (3-14) en utilisant l'énergie d'activation et la fréquence de saut des polarons dans la couche mince $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 300 nm. La

fréquence de saut des polarons est extraite à partir des mesures optiques avec le modèle de l'oscillateur de Kim ⁵⁵ en utilisant le logiciel Scout et vaut $2,60 \times 10^{14}$ Hz. Le terme Φ de l'équation (3-15) peut être écrit en fonction de (U) comme suit :

$$\Phi = \frac{\sqrt{2mU}}{\hbar} \quad (3-15)$$

Avec m la masse de l'électron.

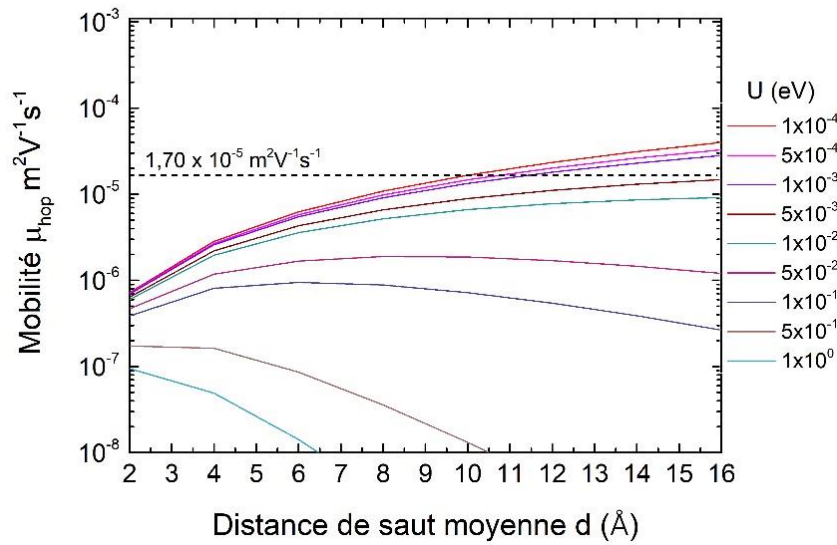


Figure 3-27 : Mobilité calculée en fonction de la distance de saut moyenne des polarons.

Pour la mobilité expérimentale de la couche mince d'épaisseur 300 nm ($1,70 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), la distance de saut moyenne des polarons est d'environ 10 Å. Cette distance est quasiment trois fois plus que la distance Cu-Cu dans la structure delafossite qui est de 2,96(7) Å. Cette distance de saut moyenne augmente lorsque l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel augmente. Les valeurs de mobilités indiquent que U doit être faible. De plus, il est intéressant de noter que la fréquence de saut utilisée correspond au mode de phonons optiques et non acoustique. En effet les phonons acoustiques ont des fréquences faibles comparés aux phonons optiques et lorsqu'on diminue la fréquence de saut, la distance moyenne de saut obtenue pour la mobilité expérimentale tend vers des valeurs aberrantes. La présence des phonons optiques à haute fréquence dans la

delafossite a été reportée dans la littérature par Takatsu *et al* ⁸⁵ en accord avec notre résultat.

III.3.c. Facteur de puissance

A partir des mesures de coefficient Seebeck et de conductivité électrique, le facteur de puissance des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ de différentes épaisseurs a été calculé et tracé en fonction de la température de mesure (Figure 3-28). Ce dernier augmente avec la température de mesure. L'épaisseur optimale, 100 nm, atteint un facteur de puissance de $60 \mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 200°C . Même si, l'étude de l'influence de l'épaisseur sur les propriétés thermoélectriques a permis de trouver une épaisseur optimale donnant un PF élevé, les valeurs de PF des couches minces restent inférieures à celles des massifs. En effet, pour $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ massif, Hayashi *et al* ²⁷ ont publié un PF de $56 \mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 40°C et Meng *et al* ²⁵ ont annoncé un PF de $65 \mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 40°C . Cependant, l'augmentation rapide de PF en température est très intéressante pour de potentielles applications à haute température.

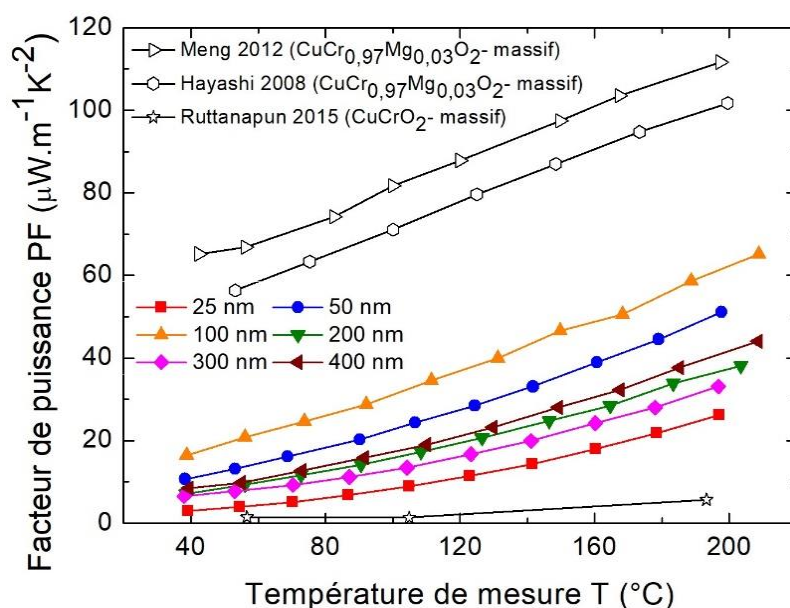


Figure 3-28 : Facteur de puissance des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites à 550°C sous vide en fonction de la température de recuit en comparaison avec les données de la littérature.

De plus, les couches minces peuvent avoir des facteurs de mérite plus grand que le massif car l'épaisseur de la couche mince étant négligeable devant celle du substrat, le transport de chaleur se fait principalement par le substrat et la conductivité thermique du substrat utilisé ($\kappa_{\text{(silice amorphe)}} = 1,38 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à T_{ambiante} ⁸⁶) est très faible comparée au $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$

massif ($\kappa(\text{CuCrO}_2\text{:Mg massif}) = 7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à T_{ambiante} ²⁸). En effet, contrairement au massif, la couche mince ne peut pas être considérée seule. Elle forme un matériau composite avec le substrat. De ce fait, le facteur de mérite utilisé pour le massif ne peut pas être valide dans le cas de la couche mince. Un facteur de mérite modifié peut être utilisé en prenant en compte la conductivité thermique du substrat (la conductivité électrique et le coefficient Seebeck de la couche mince ne sont pas affectés par la présence du substrat). L'étude de transfert thermique dans les couches minces de lafossite déposées sur la silice amorphe et la validité du facteur de mérite modifié seront présentés dans le chapitre 5.

IV. Conclusions

Dans ce chapitre, après avoir décrit l'élaboration des couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ par pulvérisation cathodique – magnétron radiofréquence et le traitement thermique appliqué, nous avons étudié l'influence de la température de recuit et l'influence de l'épaisseur des films sur les propriétés structurales et microstructurales ainsi que sur les propriétés optiques, électriques et thermoélectriques.

Dans un premier temps, l'étude de l'influence de la température de recuit a permis de montrer que le dépôt brut et la couche mince recuite à 450 °C sont amorphes ou nano cristallisés alors que les couches minces recuites à partir de 500 °C ont une structure de lafossite pure. La conductivité électrique la plus élevée ($0,60 \text{ S.cm}^{-1}$ à 40 °C) est obtenue pour la couche mince recuite à 550 °C qui a un coefficient Seebeck de $+329 \mu\text{V.K}^{-1}$. Pour ce matériau, un comportement d'un semi-conducteur dégénéré et un mécanisme de conduction par saut de petits polarons ont été identifiés. De plus, grâce à un coefficient Seebeck élevé et qui ne varie pas en température entre 40 et 220 °C, le facteur de puissance suit la même variation que la conductivité électrique, c'est-à-dire une augmentation avec la température de mesure qui atteint $38 \mu\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-2}$ à 220 °C. Cette étude montre donc des résultats encourageants pour une potentielle application de ce matériau dans des dispositifs de mesure de température de haute précision grâce à leur stabilité à l'atmosphère ambiante et aussi dans des dispositifs TE transparents grâce à ses propriétés TCO.

De ce fait, dans un deuxième temps, l'influence de l'épaisseur des films sur les propriétés structurales, microstructurales et thermoélectriques a été étudiée. La variation de

microstructure notamment la distance entre les plans (012), la taille des grains, les contraintes et les fissures, en fonction de l'épaisseur, a permis d'expliquer les propriétés physiques observées. Le comportement de semi-conducteur dégénéré a été démontré pour toutes les épaisseurs étudiées avec un coefficient Seebeck qui ne varie pas en fonction de la température de mesure. Cependant, une variation de coefficient Seebeck en fonction de l'épaisseur a été observée. Le coefficient Seebeck a diminué pour les couches minces d'épaisseur entre 25 nm et 100 nm avant de se stabiliser pour les épaisseurs supérieures. Les hypothèses proposées sont la déformation de maille et la ségrégation du magnésium aux interfaces qui diminueraient la densité de porteurs pour les faibles épaisseurs. La conséquence de la diminution de la densité de porteurs pour les épaisseurs inférieures à 100 nm est l'augmentation de la résistivité électrique. A partir de 100 nm, le dopage est effectif. La variation de la résistivité électrique est également affectée par la variation de la mobilité des trous. A partir du PF calculé, l'épaisseur optimale pour avoir une performance thermoélectrique maximale est de 100 nm avec une conductivité électrique de $1,7 \text{ S.cm}^{-1}$ et un coefficient Seebeck de $307 \mu\text{V.K}^{-1}$, tous deux à 40°C . Pour cet échantillon, le facteur de puissance atteint $59 \mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 200°C . Par optimisation de l'épaisseur, la conductivité électrique a été augmentée sans impact négatif sur le coefficient de Seebeck. Cette étude révèle que le modèle et les théories prédisent l'influence de l'épaisseur sur les propriétés physiques mais ne tiennent pas compte de plusieurs paramètres tels que les contraintes, les déformations et les microfissures qui peuvent affecter fortement ces propriétés.

V. Références

- [1] **A. F. Rogers**, *Am. J. Sci.*, vol. s4-35, no. 207, pp. 290–294, 1913, *Delafossite, a cuprous metaferrite from Bisbee, Arizona*.
- [2] **A. Barnabé, Y. Thimont, M. Lalanne, L. Presmanes, P. Tailhades**, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 23, pp. 6012–6024, 2015, *p-Type conducting transparent characteristics of delafossite Mg-doped CuCrO_2 thin films prepared by RF-sputtering*.
- [3] **K. Tonooka, N. Kikuchi**, *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 2415–2418, 2006, *Preparation of transparent $\text{CuCrO}_2\text{:Mg/ZnO}$ p-n junctions by pulsed laser deposition*.
- [4] **P. Lunca Popa, J. Crépellière, R. Leturcq, D. Lenoble**, *Thin Solid Films*, vol. 612, pp. 194–201, 2016, *Electrical and optical properties of Cu–Cr–O thin films fabricated by chemical vapour deposition*.
- [5] **S. Götzendörfer, P. Löbmann**, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 57, no. 2, pp. 157–163, 2011, *Influence of single layer thickness on the performance of undoped and Mg-doped CuCrO_2 thin films by sol-gel processing*.
- [6] **S. Götzendörfer, R. Bywalez, P. Löbmann**, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 52, no. 1, pp. 113–119, 2009, *Preparation of p-type conducting transparent CuCrO_2 and $\text{CuAl}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films by sol-gel processing*.
- [7] **A. Barnabé, A. Chapelle, L. Presmanes, P. Tailhades**, *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 9, pp. 3386–3394, 2013, *Copper and iron based thin film nanocomposites prepared by radio frequency sputtering. Part I: elaboration and characterization of metal/oxide thin film nanocomposites using controlled in situ reduction process*.
- [8] **A. G. Romashin, Y. E. Pivinskii**, *Refractories*, vol. 9, no. 9–10, pp. 590–595, 1968, *Properties of fused silica ceramics*.
- [9] **T. S. Tripathi, J.-P. Niemelä, M. Karppinen**, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 32, pp. 8364–8371, 2015, *Atomic layer deposition of transparent semiconducting oxide CuCrO_2 thin films*.
- [10] **E. Chikoidze, M. Boshta, M. Goma, T. Tchelidze, D. Daraselia, D. Japaridze, A. Shengelaya, Y. Dumont, M. Neumann-Spallart**, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, no. 20, p. 205107, 2016, *Control of p-type conduction in Mg doped monophase CuCrO_2 thin layers*.
- [11] **T.-W. Chiu, S.-W. Tsai, Y.-P. Wang, K.-H. Hsu**, *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. S673–S676, 2012, *Preparation of p-type conductive transparent $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ thin films by chemical solution deposition with two-step annealing*.
- [12] **R. Nagarajan, A. D. Draeseke, A. W. Sleight, J. Tate**, *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 12, pp. 8022–8025, 2001, *p -type conductivity in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films and powders*.
- [13] **S. H. H. Lim, S. Desu, A. C. C. Rastogi**, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 8, pp. 2047–

- 2056, 2008, *Chemical spray pyrolysis deposition and characterization of p-type $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ transparent oxide semiconductor thin films.*
- [14] **H. Chen, J. Wu, C. Huang**, *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 180–185, 2016, *Development of a fast annealing process to prepare transparent conductive Mg-doped CuCrO_2 thin films.*
 - [15] **H.-Y. Chen, K.-P. Chang, C.-C. Yang**, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 273, no. 0, pp. 324–329, 2013, *Characterization of transparent conductive delafossite- $\text{CuCr}_{1-x}\text{O}_2$ films.*
 - [16] **R.-S. Yu, C.-P. Tasi**, *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8211–8217, 2014, *Structure, composition and properties of p-type CuCrO_2 thin films.*
 - [17] **J. Cr  pelli  re, P. L. Popa, N. Bahlawane, R. Leturcq, F. Werner, S. Siebentritt, D. Lenoble**, *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 19, pp. 4278–4287, 2016, *Transparent conductive CuCrO_2 thin films deposited by pulsed injection metal organic chemical vapor deposition: up-scalable process technology for an improved transparency/conductivity trade-off.*
 - [18] **F. Lin, C. Gao, X. Zhou, W. Shi, A. Liu**, *J. Alloys Compd.*, vol. 581, pp. 502–507, 2013, *Magnetic, electrical and optical properties of p-type Fe-doped CuCrO_2 semiconductor thin films.*
 - [19] **A. C. Rastogi, S. H. Lim, S. B. Desu**, *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 2, p. 023712, 2008, *Structure and optoelectronic properties of spray deposited Mg doped p- CuCrO_2 semiconductor oxide thin films.*
 - [20] **L. Farrell, E. Norton, C. M. Smith, D. Caffrey, I. V Shvets, K. Fleischer**, *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 1, pp. 126–134, 2016, *Synthesis of nanocrystalline Cu deficient CuCrO_2 – a high figure of merit p-type transparent semiconductor.*
 - [21] **D. Li, X. Fang, Z. Deng, S. Zhou, R. Tao, W. Dong, T. Wang, Y. Zhao, G. Meng, X. Zhu**, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 16, pp. 4910–4915, 2007, *Electrical, optical and structural properties of CuCrO_2 films prepared by pulsed laser deposition.*
 - [22] **A. Maignan, C. Martin, R. Fr  sard, V. Eyert, E. Guilmeau, S. Hébert, M. Poienar, D. Pelloquin**, *Solid State Commun.*, vol. 149, no. 23–24, pp. 962–967, 2009, *On the strong impact of doping in the triangular antiferromagnet CuCrO_2 .*
 - [23] **P. Rattanathrum, C. Taddee, N. Chanlek, P. Thongbai, T. Kamwanna**, *Ceram. Int.*, vol. 43, pp. S417–S422, 2017, *Structural and physical properties of Ge-doped CuCrO_2 delafossite oxide.*
 - [24] **M. O’Sullivan, P. Stamenov, J. Alaria, M. Venkatesan, J. M. D. Coey**, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 200, no. 5, p. 052021, 2010, *Magnetoresistance of CuCrO_2 -based delafossite films.*
 - [25] **Q. Meng, S. Lu, S. Lu, Y. Xiang**, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 63, no. 1, pp. 1–7, 2012, *Preparation of p-type $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ bulk with improved thermoelectric properties by sol-gel method.*

- [26] **T. N. M. Ngo, T. T. M. Palstra, G. R. Blake**, *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 91171–91178, 2016, *Crystallite size dependence of thermoelectric performance of CuCrO_2* .
- [27] **K. Hayashi, K. Sato, T. Nozaki, T. Kajitani**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, pp. 59–63, 2008, *Effect of Doping on Thermoelectric Properties of Delafossite-Type Oxide CuCrO_2* .
- [28] **Y. Ono, K. Satoh, T. Nozaki, T. Kajitani**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, pp. 1071–1075, 2007, *Structural, Magnetic and Thermoelectric Properties of Delafossite-type Oxide, $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$)*.
- [29] **T. Okuda, N. Jufuku, S. Hidaka, N. Terada**, *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 14, p. 144403, 2005, *Magnetic, transport, and thermoelectric $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$)*.
- [30] **C. Ruttanapun, S. Maensiri**, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 49, p. 495103, 2015, *Effects of spin entropy and lattice strain from mixed-trivalent $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ on the electronic, thermoelectric and optical properties of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$)*.
- [31] **C. Taddee, T. Kamwanna, V. Amornkitbamrung**, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 380, pp. 237–242, 2016, *Characterization of transparent superconductivity Fe-doped CuCrO_2 delafossite oxide*.
- [32] **S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari**, *Sol. Energy*, vol. 80, pp. 272–280, 2006, *Photocatalytic hydrogen evolution over CuCrO_2* .
- [33] **T. Ahmad, R. Phul, P. Alam, I. H. Lone, M. Shahazad, J. Ahmed, T. Ahamad, S. M. Alshehri**, *RSC Adv.*, vol. 7, no. 44, pp. 27549–27557, 2017, *Dielectric, optical and enhanced photocatalytic properties of CuCrO_2 nanoparticles*.
- [34] **T.-W. Chiu, Y.-C. Yang, A.-C. Yeh, Y.-P. Wang, Y.-W. Feng**, *Vacuum*, vol. 87, pp. 174–177, 2013, *Antibacterial property of CuCrO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering deposition*.
- [35] **S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, D. Li, W. Dong, R. Tao, G. Meng, T. Wang**, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 143, no. 1, pp. 119–123, 2009, *Room temperature ozone sensing properties of p-type CuCrO_2 nanocrystals*.
- [36] **J. Shu, X. Zhu, T. Yi**, *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 10, pp. 2795–2799, 2009, *RETRACTED: CuCrO_2 as anode material for lithium ion batteries*.
- [37] **S. Powar, D. Xiong, T. Daeneke, M. T. Ma, A. Gupta, G. Lee, S. Makuta, Y. Tachibana, W. Chen, L. Spiccia, Y.-B. Cheng, G. Götz, P. Bäuerle, U. Bach**, *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 30, pp. 16375–16379, 2014, *Improved Photovoltages for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells Using CuCrO_2 Nanoparticles*.
- [38] **A. K. Díaz-García, T. Lana-Villarreal, R. Gómez**, *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 39, pp. 19683–19687, 2015, *Sol-gel copper chromium delafossite thin films as stable oxide photocathodes for water splitting*.
- [39] **M. Lalanne**, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2010, *Etude de phases*

delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$: vers de nouveaux TCO de type p.

- [40] **E. Mugnier**, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2007, *Elaboration et caractérisation de couches minces du système Cu-Fe-O : des nanocomposites $\text{Cu}/\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ à la delafossite CuFeO_2 : vers l'élaboration de conducteurs transparents de type p.*
- [41] **B. Mauvernay**, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2007, *Nanocomposites d'oxydes de fer en couches minces Etudes de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique.*
- [42] **R. D. Schmidt-Whitley, M. Martinez-Clemente, A. Revcolevschi**, *J. Cryst. Growth*, vol. 23, no. 2, pp. 113–120, 1974, *Growth and microstructural control of single crystal cuprous oxide Cu_2O .*
- [43] **T. Narushima, H. Tsukamoto, T. Yonezawa**, *AIP Adv.*, vol. 2, no. 4, p. 042113, 2012, *High temperature oxidation event of gelatin nanoskin-coated copper fine particles observed by in situ TEM.*
- [44] **T. Elkhouni, M. Amami, P. Strobel, A. Ben Salah**, *World J. Condens. Matter Phys.*, vol. 03, no. 01, pp. 1–8, 2013, *Structural and Magnetic Properties of Substituted Delafossite-Type Oxides $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_2$.*
- [45] **H. Hagemann, H. Bill, W. Sadowski, E. Walker, M. François**, *Solid State Commun.*, vol. 73, no. 6, pp. 447–451, 1990, *Raman spectra of single crystal CuO .*
- [46] **R.-S. Yu, C.-M. Wu**, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 282, pp. 92–97, 2013, *Characteristics of p-type transparent conductive CuCrO_2 thin films.*
- [47] **J. Tauc**, *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1968, *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si.*
- [48] **İ. C. Kaya, M. A. Sevindik, H. Akyıldız**, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 3, pp. 2404–2411, 2016, *Characteristics of Fe- and Mg-doped CuCrO_2 nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis.*
- [49] **R. Gillen, J. Robertson**, *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 3, p. 035125, 2011, *Band structure calculations of CuAlO_2 , CuGaO_2 , CuInO_2 and CuCrO_2 by screened exchange.*
- [50] **X. Li, M. Han, X. Zhang, C. Shan, Z. Hu, Z. Zhu, J. Chu**, *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 3, p. 035308, 2014, *Temperature-dependent band gap, interband transitions, and exciton formation in transparent p-type delafossite $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films.*
- [51] **P. W. Sadik, M. Ivill, V. Craciun, D. P. Norton**, *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 11, pp. 3211–3215, 2009, *Electrical transport and structural study of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ delafossite thin films grown by pulsed laser deposition.*
- [52] **W. Theiss**, [Online]. Available: <http://www.mtheiss.com/Hard and Software>.
- [53] **F. Demichelis, G. Kaniadakis, A. Tagliaferro, E. Tresso**, *Appl. Opt.*, vol. 26, no. 9, p. 1737, 1987, *New approach to optical analysis of absorbing thin solid films.*

- [54] **S. K. O'Leary, S. R. Johnson, P. K. Lim**, *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 7, pp. 3334–3340, 1997, *The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis*.
- [55] **C. C. Kim, J. W. Garland, H. Abad, P. M. Raccach**, *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 20, pp. 11749–11767, 1992, *Modeling the optical dielectric function of semiconductors: Extension of the critical-point parabolic-band approximation*.
- [56] **C. Lin, J. Wang**, *Mater. Lett.*, vol. 165, pp. 111–114, 2016, *Sol-gel preparation of delafossite $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ thin films by nitrate salts*.
- [57] **D. O. Scanlon, G. W. Watson**, *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 11, p. 3655, 2011, *Understanding the p-type defect chemistry of CuCrO_2* .
- [58] **B. J. Ingram, G. B. González, T. O. Mason, D. Y. Shahriari, A. Barnabé, D. Ko, K. R. Poeppelmeier**, *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 26, pp. 5616–5622, 2004, *Transport and Defect Mechanisms in Cuprous Delafossites. 1. Comparison of Hydrothermal and Standard Solid-State Synthesis in CuAlO_2* .
- [59] **B. J. Ingram, M. I. Bertoni, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason**, *Thin Solid Films*, vol. 486, no. 1–2, pp. 86–93, 2005, *Point defects and transport mechanisms in transparent conducting oxides of intermediate conductivity*.
- [60] **E. Norton, L. Farrell, S. D. Callaghan, C. McGuinness, I. V. Shvets, K. Fleischer**, *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 11, p. 115302, 2016, *X-ray spectroscopic studies of the electronic structure of chromium-based p-type transparent conducting oxides*.
- [61] **N. F. Mott**, *Contemp. Phys.*, vol. 14, no. 5, pp. 401–413, 1973, *Metal-insulator transitions*.
- [62] **P. A. Cox**, 1992, Oxford., *Transition metal oxides : an introduction to their electronic structure and properties*.
- [63] **T. Okuda, Y. Beppu, Y. Fujii, T. Onoe, N. Terada, S. Miyasaka**, *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 13, p. 134423, 2008, *Specific heat of delafossite oxide $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.03$)*.
- [64] **E. Guilmeau, M. Poienar, S. Kremer, S. Marinel, S. Hébert, R. Frésard, A. Maignan**, *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 23, pp. 1798–1801, 2011, *Mg substitution in CuCrO_2 delafossite compounds*.
- [65] **G. H. Jonker**, *Philips Res. Repts*, vol. 23, pp. 131–138, 1968, *The application of combined conductivity and Seebeck effect plots for the analysis of semiconductor properties*.
- [66] **R.R.Heikes and R.W. Ure**, 1961, Interscien., *Thermoelectricity: science and engineering*.
- [67] **H. Tasaki**, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, pp. 4353–4378, 1998, *The Hubbard Model: Introduction and Selected Rigorous Results*.

- [68] **P. M. Chaikin, G. Beni**, *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 2, pp. 647–651, 1976, *Thermopower in the correlated hopping regime*.
- [69] **W. Ketir, S. Saadi, M. Trari**, *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 1, pp. 213–218, 2012, *Physical and photoelectrochemical characterization of CuCrO_2 single crystal*.
- [70] **L. Farrell, E. Norton, B. J. O'Dowd, D. Caffrey, I. V Shvets, K. Fleischer**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 3, p. 031901, 2015, *Spray pyrolysis growth of a high figure of merit, nano-crystalline, p -type transparent conducting material at low temperature*.
- [71] **A. J. Bosman, H. J. van Daal**, *Adv. Phys.*, vol. 19, no. 77, pp. 1–117, 1970, *Small-polaron versus band conduction in some transition-metal oxides*.
- [72] **N. F. Mott**, 1987, *Conduction in non-crystalline materials*.
- [73] **D. O. Scanlon, K. G. Godinho, B. J. Morgan, G. W. Watson**, *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 2, p. 024707, 2010, *Understanding conductivity anomalies in CuI -based delafossite transparent conducting oxides: Theoretical insights*.
- [74] **K. Geoffrey**, *Retrospect. Theses Diss.*, p. 6571, 1978, *Thermal expansion of glasses at low temperatures*.
- [75] **L. Presmanes**, Toulouse 3, 1995, *Couches minces de ferrites mixtes de cobalt-manganèse et de cobaltites mixtes de fer-manganèse pour l'enregistrement magnéto-optique*.
- [76] **H. Sun, M. Arab Pour Yazdi, C. Ducros, S.-C. Chen, E. Aubry, C.-K. Wen, J.-H. Hsieh, F. Sanchette, A. Billard**, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 63, pp. 295–302, 2017, *Thickness-dependent optoelectronic properties of $\text{CuCr}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ thin films deposited by reactive magnetron sputtering*.
- [77] **C. V. Ramana, R. J. Smith, O. M. Hussain**, *Phys. status solidi*, vol. 199, no. 1, pp. R4–R6, 2003, *Grain size effects on the optical characteristics of pulsed-laser deposited vanadium oxide thin films*.
- [78] **T. S. Tripathi, I. Terasaki, M. Karppinen**, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 47, p. 475801, 2016, *Anomalous thickness-dependent optical energy gap of ALD-grown ultra-thin CuO films*.
- [79] **K. Fuchs, N. F. Mott**, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 34, no. 01, p. 100, 1938, *The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals*.
- [80] **E. H. Sondheimer**, *Adv. Phys.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–42, 1952, *The mean free path of electrons in metals*.
- [81] **A. F. Mayadas, M. Shatzkes**, *Phys. Rev. B*, vol. 1, no. 4, pp. 1382–1389, 1970, *Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces*.

- [82] **G. C. A. M. Janssen**, *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 17, pp. 6654–6664, 2007, *Stress and strain in polycrystalline thin films*.
- [83] **S. Tsunekawa ***, **K. Kido**, **T. Watanabe**, *Philos. Mag. Lett.*, vol. 85, no. 1, pp. 41–49, 2005, *Measurements of potential barrier height of grain boundaries in polycrystalline silicon by Kelvin probe force microscopy*.
- [84] **A. Fluri**, **D. Pergolesi**, **V. Roddatis**, **A. Wokaun**, **T. Lippert**, *Nat. Commun.*, vol. 7, pp. 10692, 2016, *In situ stress observation in oxide films and how tensile stress influences oxygen ion conduction*.
- [85] **H. Takatsu**, **S. Yonezawa**, **S. Mouri**, **S. Nakatsuji**, **K. Tanaka**, **Y. Maeno**, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 76, no. 10, pp. 104701, 2007, *Roles of High-Frequency Optical Phonons in the Physical Properties of the Conductive Delafossite PdCoO₂*.
- [86] **P. Combis**, **P. Cormont**, **L. Gallais**, **D. Hebert**, **L. Robin**, **J.-L. Rullier**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 21, pp. 211908, 2012, *Evaluation of the fused silica thermal conductivity by comparing infrared thermometry measurements with two-dimensional simulations*.

Chapitre 4 : Etude du comportement thermoélectrique des couches minces de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$

A l'état massif, CuFeO₂ fait partie des oxydes de lafossites qui présentent une forte conductivité électrique. Il suscite notamment un grand intérêt pour ses propriétés magnétiques et magnétoélectriques ¹⁻⁴ mais également pour ses propriétés optoélectroniques ⁵⁻⁸ et thermoélectriques (TE) ⁹⁻¹². Ces différentes propriétés ont été améliorées grâce au dopage avec Ni ⁹, Mg ⁷, Pd ¹⁰, Pt ¹², Co ¹³ et Ti ¹³ et à la sur-stœchiométrie en oxygène ^{14, 15}.

La majorité des études sur CuFeO₂ ont été menées sur des échantillons massifs. Peu d'auteurs ont préparé ce matériau sous forme de couche mince en utilisant différentes techniques de dépôt comme l'ablation laser pulsé ¹⁶⁻¹⁹, la pulvérisation cathodique radiofréquence ^{20, 21}, l'enduction centrifuge ²²⁻²⁴, l'électrodéposition ²⁵ et la pyrolyse par pulvérisation ²⁶. De plus, le comportement thermoélectrique de CuFeO₂ dopé ou non dopé est rarement étudié sur les couches minces. Stocker *et al* ¹⁴ sont les seuls à avoir étudié les propriétés thermoélectriques d'un film épais de CuFeO₂ (épaisseur de 25 µm) élaboré par un dépôt d'aérosol.

Les propriétés électriques et thermoélectriques publiées pour les oxydes de CuFeO₂ massifs dopés ^{7, 9, 10, 12, 13} sont très prometteuses. De ce fait, dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au comportement thermoélectrique des couches minces de CuFeO₂ dopé Mg. Pour cela, les couches minces ont été déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence puis les propriétés physiques (électrique, thermoélectrique et optique) ont été étudiées, comparées à celles des couches minces de CuCrO₂ dopé Mg (chapitre 3) et reliées à des effets de structure et de microstructure.

I. Elaboration des couches minces de CuFeO₂:Mg

Les couches minces ont été déposées sur des substrats de silice amorphe avec les paramètres de dépôt identiques à ceux utilisés pour CuCrO₂:3% Mg. La cible de CuFe_{0,97}Mg_{0,03}O₂ utilisée pour l'élaboration de ces couches minces a été fabriquée pour les travaux de thèse de Maeva Lalanne ²⁷.

I.1. Dépôt par pulvérisation cathodique-magnétron

Les conditions de dépôt sont reportées dans le Tableau 4-1. La vitesse de dépôt déterminée vaut 0,18 nm.s⁻¹.

Cible	CuFeO ₂ :3% Mg
Substrat	Silice amorphe
Densité de puissance (W cm ⁻²)	0,9
Magnétron	Oui
Pression d'argon P (Pa)	0,5
Distance cible-substrat d(cm)	5

Tableau 4-1 : Conditions de dépôt des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence.

I.2. Traitement thermique

Les couches minces brutes à l'issue du dépôt sont nanocristallines. Pour former la phase delafossite, il est nécessaire d'apporter de l'énergie. En prenant en compte le diagramme de phases du système ternaire Cu-Cu₂O-CuO ^{28, 29} valable pour les massifs, une large gamme de température de traitement thermique a pu être choisie dans le domaine de stabilité de Cu^I afin d'étudier l'influence de la cristallinité de la phase delafossite sur les propriétés physiques (Tableau 4-2).

Matériaux	T recuit (°C)	Durée de recuit	Rampe de montée et de descente	Atmosphère de recuit
CuFeO ₂ :3% Mg	350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 °C	4h	10 °C/ min	8,6 Pa Vide primaire

Tableau 4-2 : Conditions de traitement thermique pour CuFeO₂:Mg.

II. Etude des films de CuFeO₂:Mg

Dans cette partie, les couches minces de CuFeO₂:Mg brutes et recuites d'épaisseur 300 nm, ont été étudiées. Les caractéristiques structurales et microstructurales ont été

analysées afin de comprendre les propriétés optiques, électriques et thermoélectriques de ce matériau.

II.1. Vérification de la composition des couches minces

Les dépôts bruts ont été analysés avec la microsonde de Castaing afin de vérifier la composition des couches minces. La valeur moyenne de pourcentage atomique est obtenue en moyennant dix mesures sur un même échantillon (Tableau 4-3).

Cu (At%)	Fe (At%)	Mg (At%)	O (At%)
29,63±0,05	21,87±0,05	0,87±0,05	47,62±0,05

Tableau 4-3 : Concentration atomique de différentes espèces chimiques de la phase delafossite étudiée.

En normalisant sur le site M (CuMO₂), la composition trouvée à partir de ces mesures est : Cu_{1,30}Fe_{0,97}Mg_{0,03}O_{2,09}. De la même façon que pour les couches minces CuCrO₂:Mg (Chapitre 3), un excès de cuivre est observé, ce qui peut être expliqué par le rendement de pulvérisation plus élevé du cuivre comparé au celui du fer ³⁰ (Chapitre 2). Il est nécessaire de savoir sous quelle forme se retrouve cet excès de cuivre.

II.2. Caractérisations structurales et microstructurales

Les couches minces de CuFeO₂:Mg brutes ont été traitées thermiquement sous vide aux températures définies dans le Tableau 4-2. La structure cristallographique et la microstructure obtenues ont été caractérisées avec la diffraction de rayons X en incidence rasante, la microscopie électronique à balayage à effet de champ, la microscopie électronique en transmission à haute résolution et la microscopie à force atomique.

II.2.a. Etude par diffraction de rayons X en incidence rasante

Les diffractogrammes des couches minces brutes et recuites entre 350 et 750 °C pour les valeurs de 2θ comprises entre 28 et 45 ° sont présentés dans la Figure 4-1. L'échantillon brut et celui traité à 350 °C ne montrent aucun pic de diffraction, ils sont donc amorphes ou nanocristallisés. A partir de 400 °C, les pics de diffraction correspondant à la phase

spinelle et cuprite commencent à apparaître progressivement et augmentent en intensité jusqu'à 500 °C. Le pic de diffraction vers 35,8 ° est difficilement attribuable à une seule phase car il peut correspondre aux pics de diffraction le plus intense de CuFeO₂ (012), de CuO (-111) et de CuFe₂O₄ (311). Par conséquent, la présence de la phase delafossite pour les températures de traitement thermique inférieures à 500 °C est difficile à confirmer. Ce résultat est en accord avec le diagramme de phases du système Cu-Fe calculé en utilisant le logiciel Factsage d'après les données de la publication de Shishin *et al*³¹ pour la pression d'oxygène mesurée dans le four lors du traitement thermique (Figure 4-2). Même si ce diagramme de phase n'est pas adapté dans le cas des couches minces à cause du fort rapport surface-volume et des contraintes mécaniques, les domaines de stabilité des différentes phases cristallines restent cependant cohérents avec les résultats de cette étude. En effet, le diagramme de phases prédit la stabilité de la phase delafossite à partir de 549 °C. Sur les diffractogrammes, les pics de la structure delafossite correspondant aux plans (006), (101), (012) et (104) du groupe d'espace R-3m (fiche : #01-070-6670) apparaissent effectivement au-delà de 550 °C et leur intensité reste quasiment constante avec la température de recuit. En outre, il est intéressant de noter la présence du pic (006) avec une intensité relative prédite pour la phase delafossite, contrairement aux couches de CuCrO₂:Mg étudiées dans le chapitre 3. La configuration étant en incidence rasante, il est difficile de mettre en évidence une orientation préférentielle car les pics obtenus correspondent à des plans qui ont tous un angle différent par rapport à la surface. Cependant, la comparaison des échantillons caractérisés dans les mêmes conditions demeure possible.

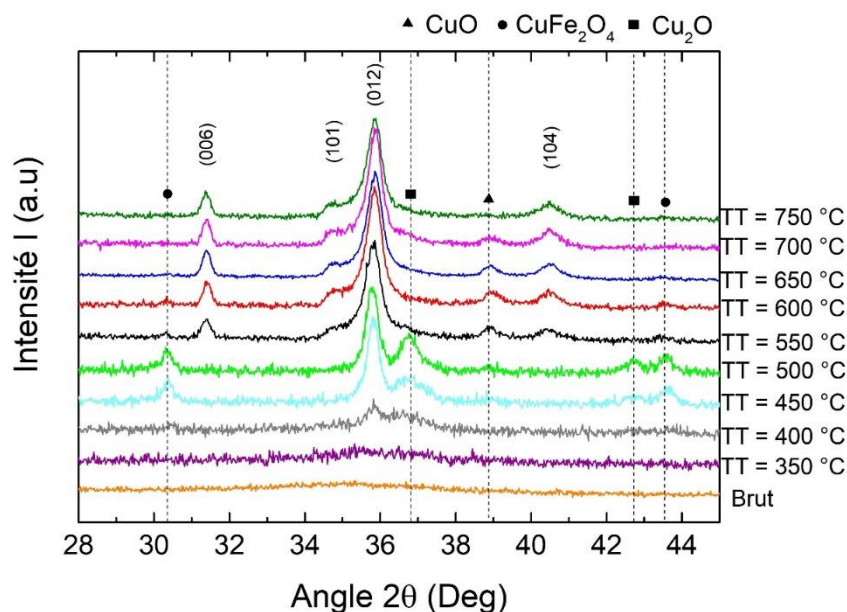


Figure 4-1 : Diffractogrammes des rayons X en incidence rasante ($\alpha = 1^\circ$) des échantillons de 300 nm bruts et recuits entre 350 et 750 °C.

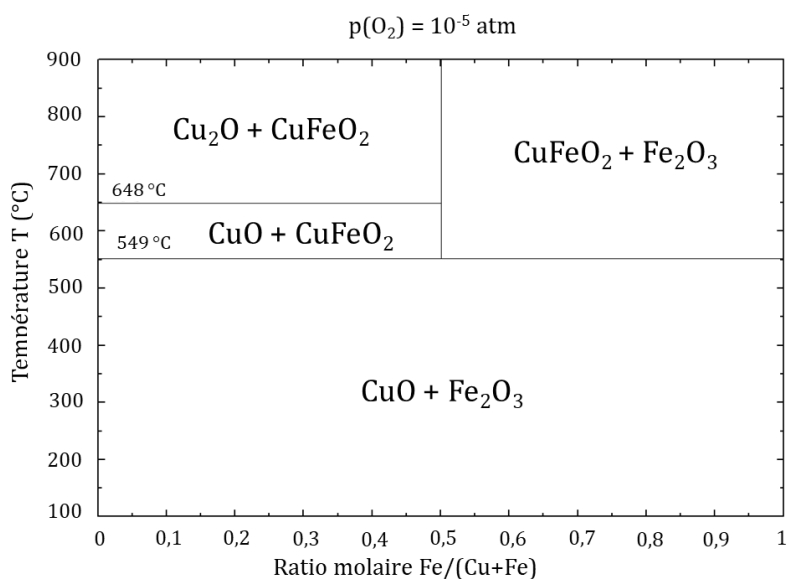


Figure 4-2 : Diagramme de phases du système Cu-Fe calculé à partir des résultats de Shishin et al³¹ pour une pression d'oxygène de 8,6 Pa (pression dans le four).

Les phases cristallines présentes pour les faibles températures de recuit sont CuFe_2O_4 et Cu_2O . Leurs intensités diminuent progressivement avec la température de traitement en laissant apparaître les pics correspondant à la phase delafossite CuFeO_2 et CuO . Plus la température de traitement augmente la phase CuO diminue en intensité. A 750 °C aucun

pic de ces phases secondaires ne peut être observé, seuls les pics de diffractions de la phase delafossite CuFeO₂ sont visibles.

La présence de CuO et de Cu₂O est prédite par le diagramme de phases lorsque le cuivre est en excès. L'excès de cuivre observé avec la microsonde est probablement sous forme de Cu^{II} dans la couche après dépôt. La diminution de l'intensité du pic correspondant à la phase ténorite (CuO) peut donc s'expliquer par la transformation de Cu^{II} en Cu^I et l'insertion de ce dernier dans la structure delafossite. Les travaux très récents au Cirimat et en cours de publications ont montré que dans la structure delafossite le ratio Cu/Fe peut être égal à 1,15, autrement dit la structure delafossite peut accepter soit une sur-stœchiométrie en cuivre, soit une sous-stœchiométrie en fer allant jusqu'à 15 %. Le reste de l'excès de cuivre peut se trouver sous forme mal cristallisé, en petite quantité et éventuellement avec une répartition non homogène dans la couche. C'est la raison pour laquelle nous ne pouvons pas l'observer sur le diffractogramme à 750 °C. La présence des phases secondaires comme le spinelle, la ténorite et la cuprite est également reportée dans la littérature ^{9, 12, 32} lors de l'élaboration de delafossite au fer.

A partir de ces diffractogrammes, la distance interréticulaire (006) de la structure delafossite a été déterminée en fonction de la température de traitement thermique et représentée à la Figure 4-3. La précision des valeurs déterminées fait que seule une interprétation qualitative peut être faite. La distance entre les plans (006) diminue de 550 °C à 600 °C puis augmente avec la température de recuit à partir en indiquant une expansion de la maille suivant l'axe \vec{c} . A ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas interpréter cette variation car elle peut être due soit à des effets de composition (insertion du dopant, sur-stœchiométrie en Cu...), soit à des effets de contrainte.

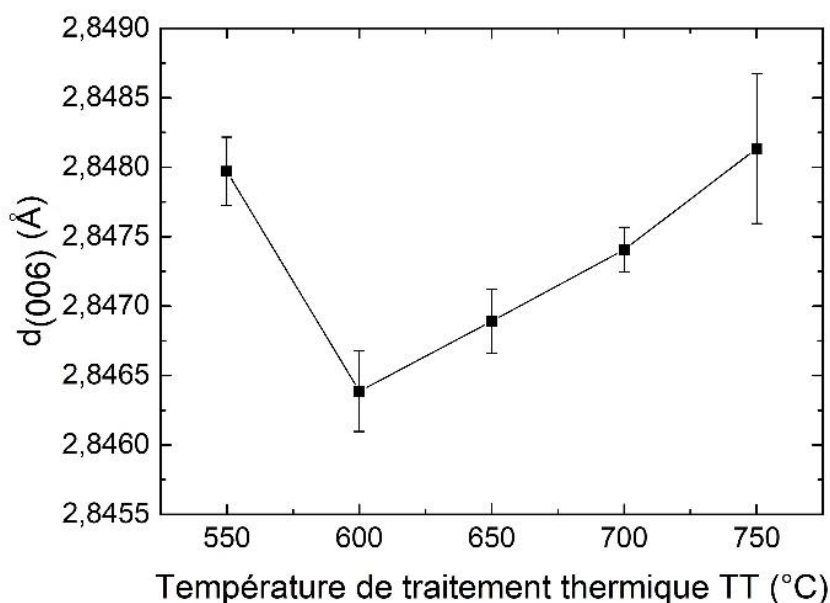


Figure 4-3 : Variation de la distance (006) en fonction de la température de traitement thermique.

La Figure 4-4 montre une micrographie optique de l'échantillon recuit à 750 °C où de nombreuses fissures sont observables. Les échantillons recuits à des températures inférieures à 750 °C ne présentent pas de fissure visible par microscopie optique.

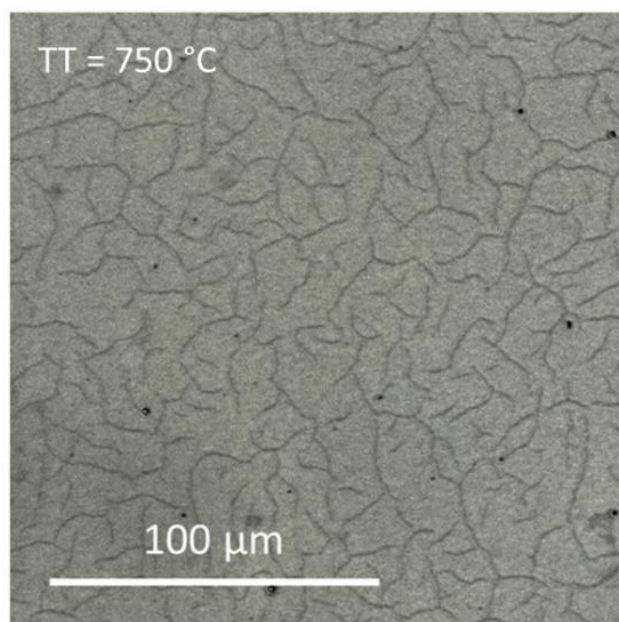


Figure 4-4 : Micrographie optique de la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ recuite à 750 °C.

II.2.b. Etude par microscopie électronique à balayage à effet de champ

Afin de vérifier la température de formation des microfissures à la surface des échantillons recuits à moins de 750 °C, une étude par microscopie électronique à balayage a été faite (Figure 4-5). Les résultats montrent qu'à 600 °C, il n'y a pas de fissures et à partir de 650 °C, les fissures s'accroissent en taille et en nombre.

La variation de la distance (006) (Figure 4-3) et les observations faites avec les microscopies (Figure 4-4 et Figure 4-5) amènent à la conclusion qu'il y a une accumulation de contraintes de tension jusqu' à 600 °C suivie par une relaxation progressive de ces contraintes par un phénomène de fissuration qui débute à partir de 650 °C. Cela est probablement dû à la différence importante de coefficient de dilatation thermique volumique entre la couche mince de CuFeO₂ (valeur de $30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ déterminée par dilatométrie par Juliano SCHORNE PINTO pour ses travaux de thèse en cours au Cirimat) et le substrat de silice amorphe ($0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)³³.

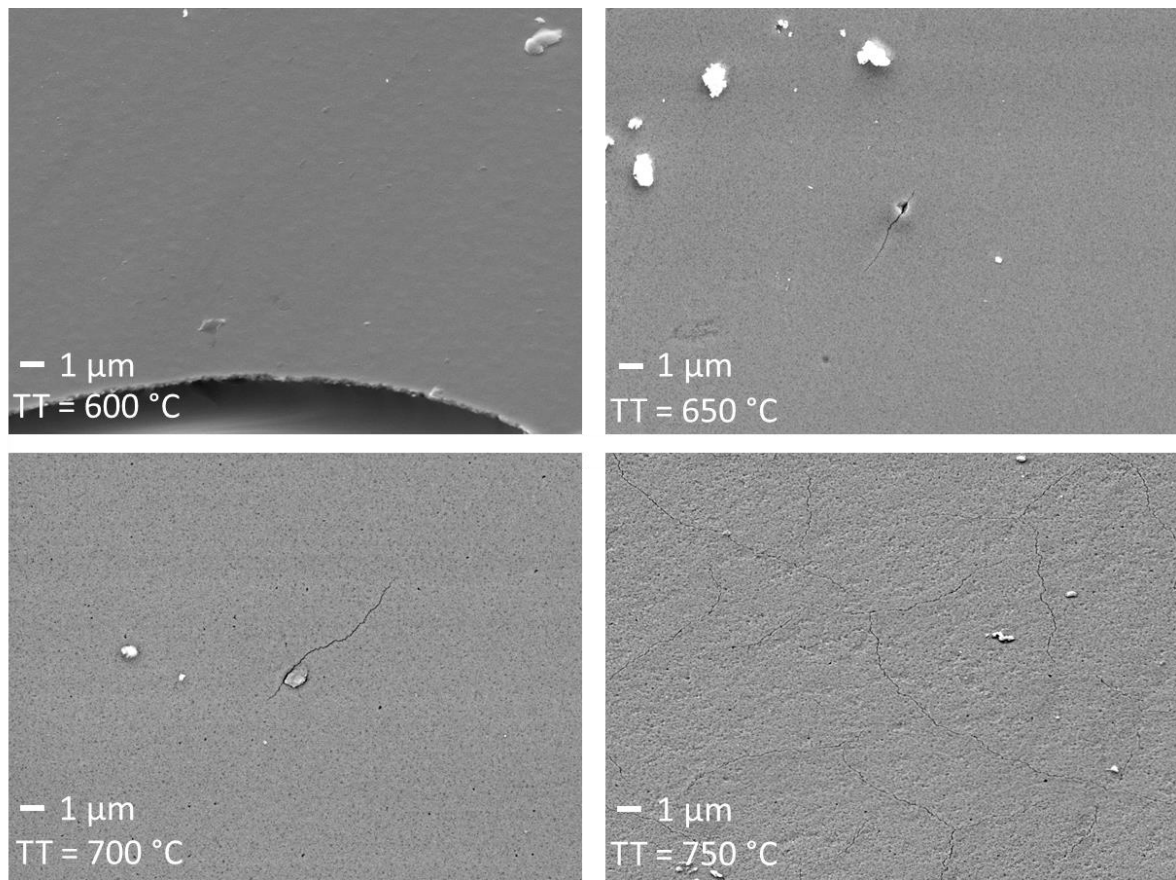


Figure 4-5 : Micrographies MEB-FEG des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm.

La couche mince recuite à 700 °C a été observée de façon approfondie sur la tranche et en surface en utilisant un détecteur d'électrons secondaires TLD (Through the Lens Detector) et un détecteur d'électrons rétrodiffusés CBS (Concentric BackScattered). La vue surfacique de la couche mince analysée avec le détecteur d'électrons secondaires montre de la porosité inter-granulaire avec des zones sombres qui entourent les grains (Figure 4-6a). La Figure 4-6b montre également la vue surfacique mais elle est analysée avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés qui donne une image en contraste chimique et est sensible à la densité électronique. Dans ce cas les zones sombres correspondent à la porosité dans le film ou à des éléments de faible densité électronique. La porosité intergranulaire observée en surface à la Figure 4-6a est également visualisée avec la détection d'électrons secondaires. Toutefois, nous pouvons observer la présence de pores plus gros qui ne sont pas visibles en vue surfacique et qui sont donc présents dans l'épaisseur du film. Les parties claires correspondent à une densité électronique élevée et peuvent être attribuées à la phase CuO (phase ayant la plus forte densité électronique) en accord avec les résultats de la DRX. La vue transversale (Figure 4-6c) montre que le film adhère parfaitement au substrat de silice amorphe et présente une structure dense à l'exception de quelques pores clairement visible à l'interface entre le substrat et la couche mince avec des dimensions moyennes identiques à celles des pores observés en vue surfacique (Figure 4-6b). Cette porosité peut être le résultat du début de la fissuration qui serait initiée à l'interface entre la couche et le substrat.

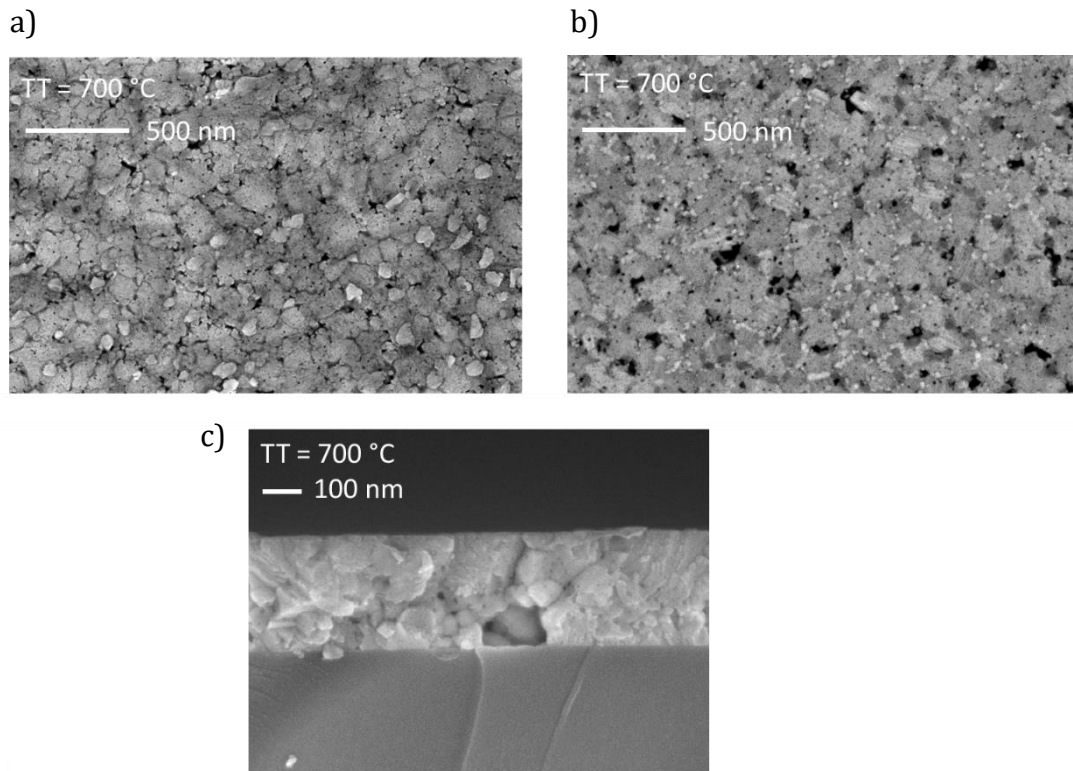


Figure 4-6 : Micrographies MEB-FEG de la vue surfacique a) avec le détecteur d'électrons secondaires, b) avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés et c) de la vue transversale avec le détecteur d'électrons secondaires de la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ recuite à 700 °C.

II.2.c. Etude par microscopie électronique en transmission à haute résolution

Afin de comprendre au mieux le mécanisme de fissuration de la couche mince observée grâce à l'analyse MEB-FEG, une étude par microscopie électronique en transmission à haute résolution a été faite sur la tranche de l'échantillon recuit à 700 °C (Figure 4-7). Les micrographies obtenues montrent la formation de porosités à l'interface entre la couche et le substrat. La préparation de l'échantillon a été faite par FIB qui ne peut générer ces porosités. Le refroidissement qui suit l'étape de recuit sous vide de la couche mince, cause la rétraction différentielle de la couche mince et du substrat selon leurs coefficients de dilatations thermiques respectifs. Cette rétraction finit donc par former ces fissures à l'interface qui s'amplifient avec la température.

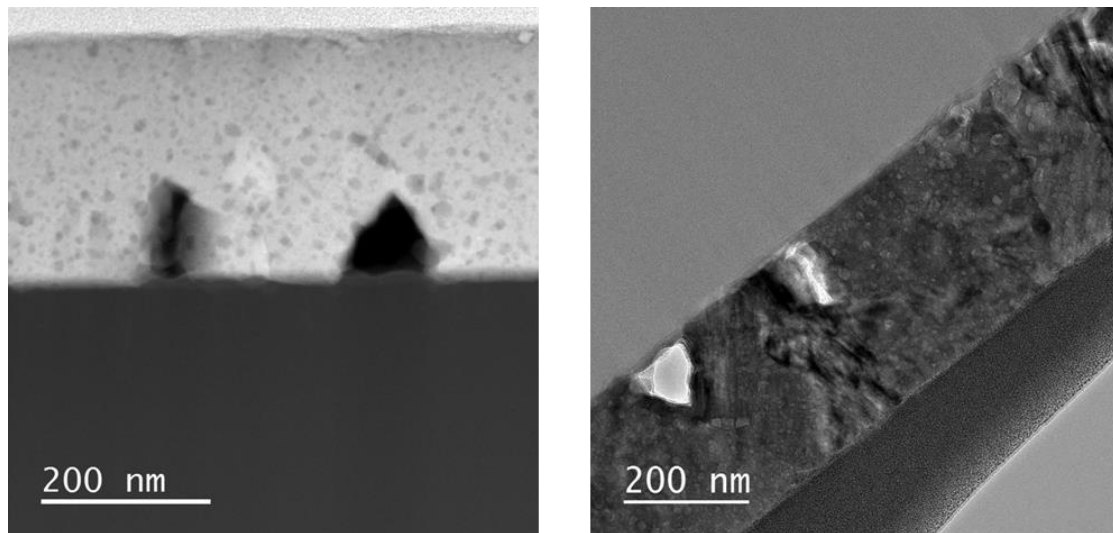


Figure 4-7 : Micrographies MET en vue transversale de la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 300 nm recuite à 700 °C.

La Figure 4-8 montre la répartition des éléments chimiques dans l'épaisseur de la couche mince recuite à 700 °C. Le cuivre et le fer sont répartis majoritairement de façon homogène à l'exception de quelques zones. Le magnésium n'est pas homogène dans la couche. Sa concentration est élevée à la surface et on le trouve également en plus forte concentration dans certaines zones dans la couche (zones 1) proches de l'interface film-substrat. Ces zones coïncident avec des régions plus pauvres en cuivre et enrichies en fer. Néanmoins, en effectuant des calculs de composition sur ces zones d'après les cartographies EDS nous n'avons pas pu trouver de composition correspondant à un spinelle (CuFe_2O_4 ou MgFe_2O_4). Les résultats de DRX ont également montré la présence des phases CuO et Cu_2O . On retrouve bien sur les cartographies EDS des zones riches en cuivre et appauvries en fer (zones 2). Cette inhomogénéité de la couche mince peut affecter considérablement ses propriétés physiques. Toutefois, au vu des DRX la phase majoritaire reste la phase delafossite.

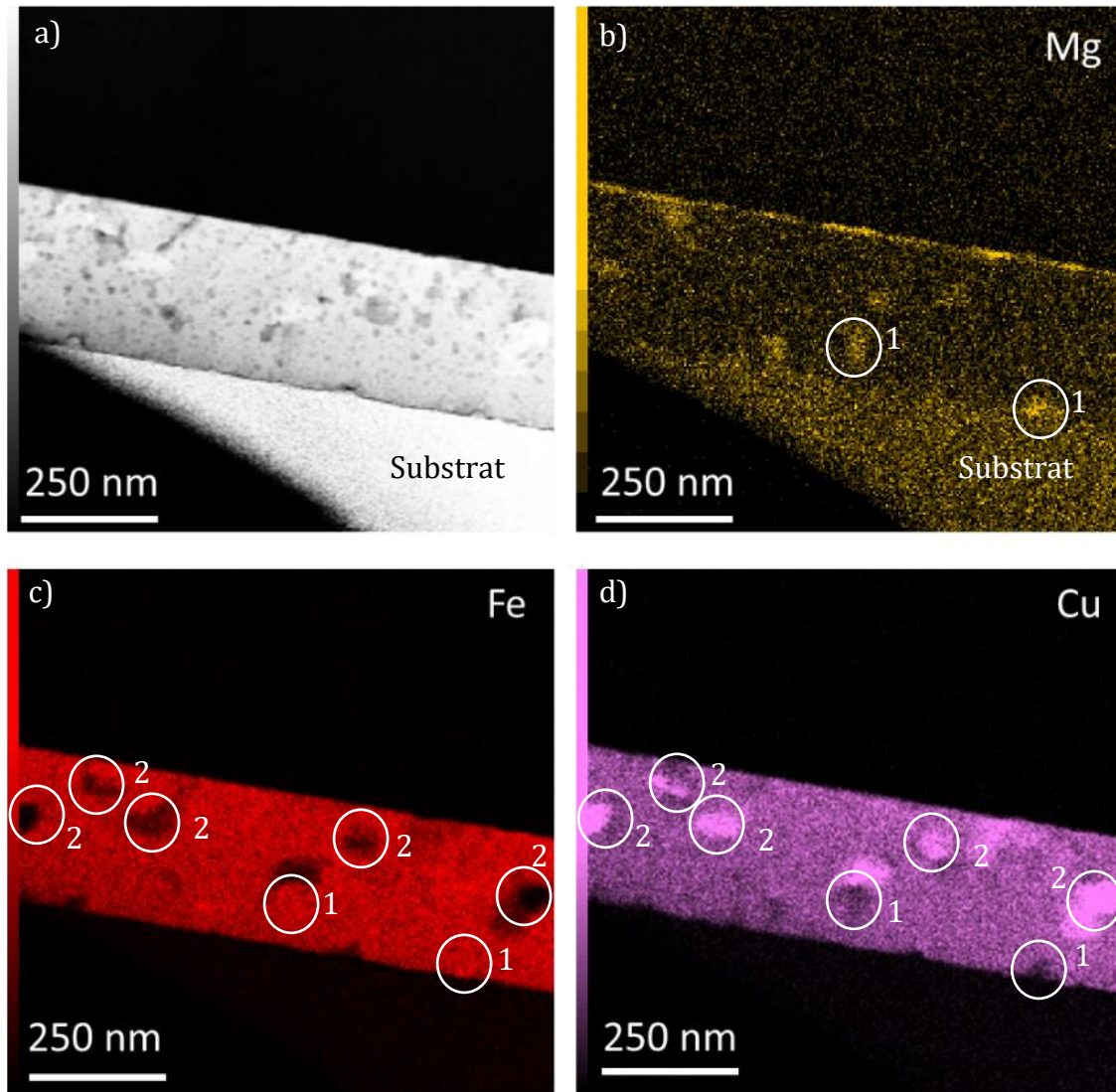


Figure 4-8 : a) Micrographie TEM en champ clair et cartographies EDS des éléments b) Mg c) Fe et d) Cu.

II.2.d. Etude par spectrométrie optique de décharge lumineuse

La Figure 4-9 montre le spectre d'émission lumineuse de différents éléments chimiques de la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ brute et recuite à 700 °C. La pulvérisation des éléments a été effectuée à 350 Pa avec une puissance de 50 W et un pulse de 0,5. Les intensités du silicium et du magnésium ont été multipliées respectivement par 10 et 50 pour bien mettre en évidence leur variation. La Figure 4-9a indique que la couche mince brute a une répartition homogène des éléments chimiques en profondeur alors que la couche mince traitée à 700 °C montre un enrichissement en magnésium à la surface et à l'interface

(Figure 4-9b). Même si en général, l'interprétation des résultats sur les premières couches pulvérisées n'est pas significative, le fait d'observer une forte intensité du magnésium vers les premières secondes sur l'échantillon traité confirme une forte concentration à la surface en accord avec la Figure 4-8b. Le traitement thermique favorise donc la migration du magnésium à la surface et à l'interface. Ces résultats accompagnés des cartographies EDX (Figure 4-8) confirment que le dopage au magnésium n'est pas complètement effectif dans la couche mince de CuFeO₂:Mg.

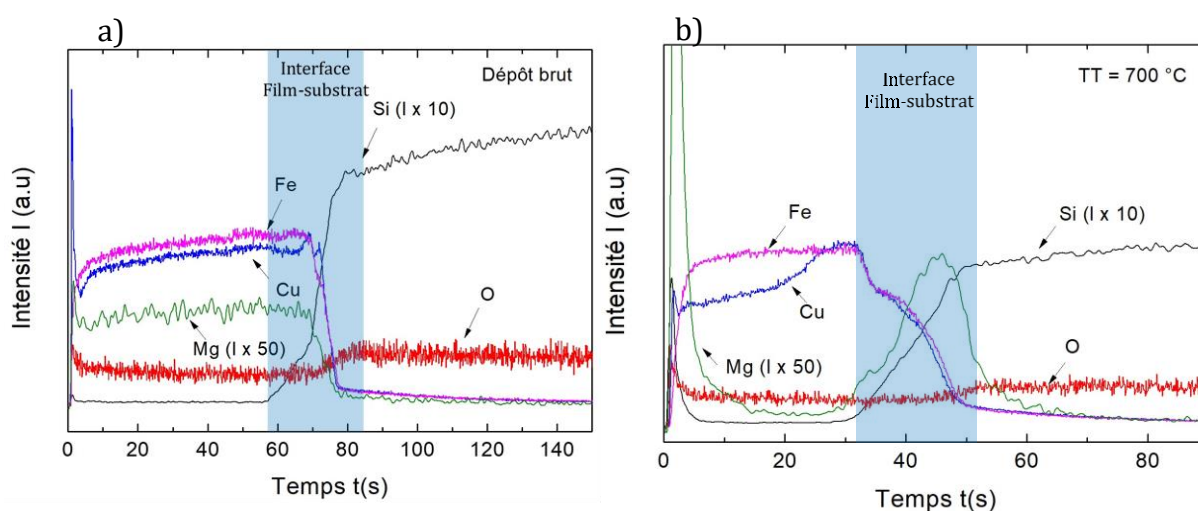


Figure 4-9 : Spectre d'émission lumineuse de la couche mince de CuFeO₂:Mg a) brute et b) recuite à 700 °C.

II.2.e. Etude par microscopie à force atomique

La microstructure des couches minces de CuFeO₂:Mg observées à l'AFM montre une surface totalement différente de celle des couches minces de CuCrO₂:Mg (Figure 4-10). En effet, contrairement à ces dernières, il est difficile de distinguer des grains individuels sur les micrographies obtenues, ce qui complique la détermination des tailles de grains. La présence d'orientation selon (006) observée dans le cas de CuFeO₂:Mg avec la DRX contrairement à la couche mince CuCrO₂:Mg pourrait impacter la microstructure. La rugosité de surface (RMS) a été déterminée avec le logiciel Gwyddion et augmente avec la température de traitement thermique (Figure 4-11). Cela peut être le résultat de la croissance des grains avec la température de recuit. Les couches minces recuites au-delà de 700 °C présentent un accroissement très marqué de la rugosité inter-granulaire

concomitant avec l'apparition des fissures mises en évidence dans les micrographies de la Figure 4-5 et de la Figure 4-7.

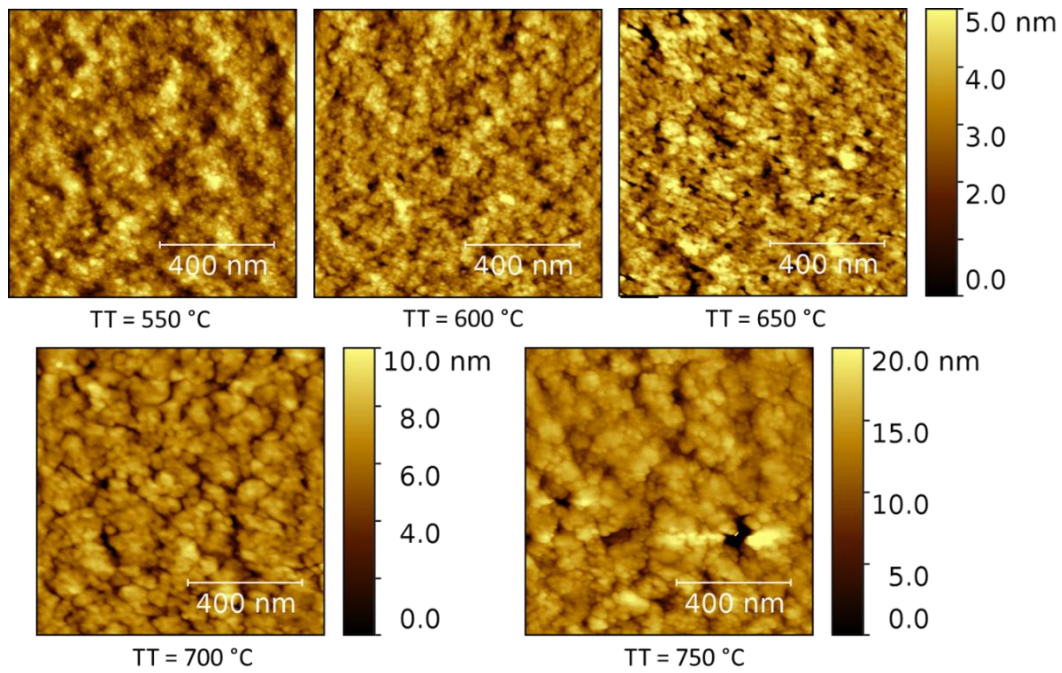


Figure 4-10 : Micrographies AFM des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm recuites à différentes températures.

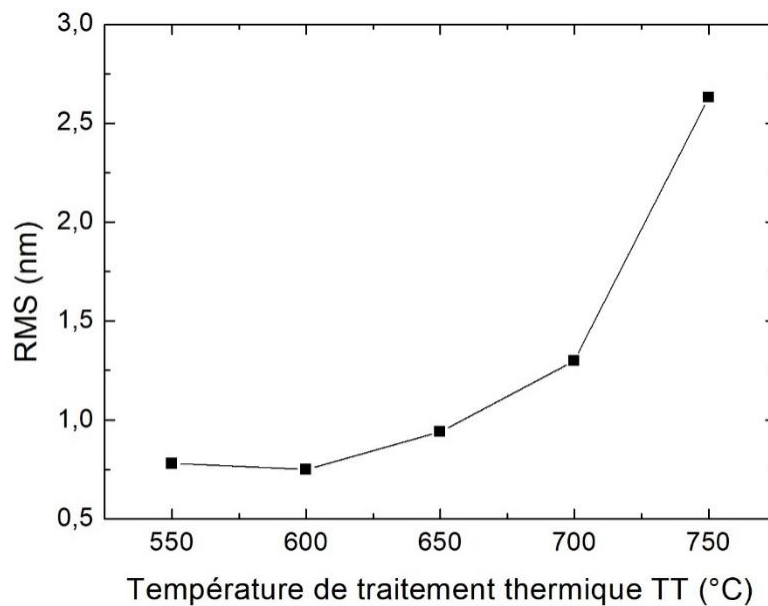


Figure 4-11 : Rugosité de surface des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm en fonction de la température de traitement thermique.

II.3. Analyse des propriétés optiques

CuFeO₂ n'est pas transparent dans le visible mais il a été longtemps étudié en tant que semi-conducteur transparent dans l'infrarouge (TCO) et absorbant dans le visible ³⁴ grâce à ses propriétés optiques ^{5-7, 15, 19, 26, 35, 36}. La transmission totale et la réflexion totale ont été mesurées sur les couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm traitées à différentes températures sous vide (Figure 4-12). Les résultats obtenus montrent que la température de recuit influence les propriétés optiques de la couche mince. La transmission totale moyenne de la couche mince recuite à 750 °C, qui ne contient pas de phase d'impureté visible en DRX, est de 8 % et sa réflexion totale moyenne est de 19 % pour les longueurs d'onde du visible (400-800 nm).

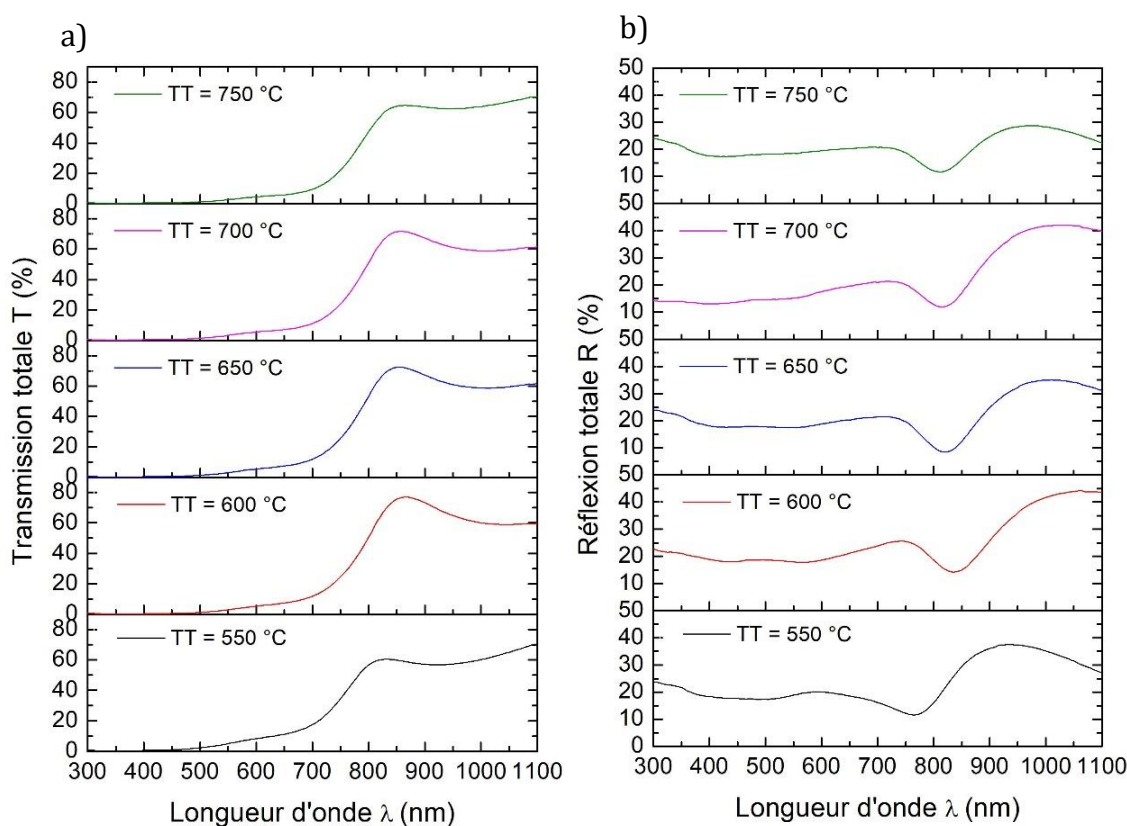


Figure 4-12 : a) Transmission totale et b) réflexion totale des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm en fonction de la longueur d'onde.

Dans un premier temps, la méthode de Tauc ³⁷ expliquée dans le chapitre 3 a été utilisée pour déterminer les énergies de gap direct et indirect. Pour cela, les courbes représentant $(\alpha h\nu)^2$ pour une transition directe et $(\alpha h\nu)^{1/2}$ pour une transition indirecte ont été tracées

en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ (Figure 4-13 a et b). Les variations de ces courbes (forme arrondie) ne permettent pas une bonne extrapolation linéaire afin d'estimer une valeur de l'énergie de gap direct et indirect. Cependant, la Figure 4-13a et la Figure 4-13b montrent plusieurs portions quasiment linéaires en indiquant la présence de plusieurs transitions optiques possibles avec l'énergie de gap indirect la moins énergétique approximée à $\simeq 0,94 \pm 0,05$ eV. Benko et Koffyberg ⁷, Ong *et al* ³⁸ et Deng *et al* ⁶ ont également montré l'existence de plusieurs transitions optiques pour CuFeO₂ (Tableau 4-4). Cela est en accord avec une structure de bande complexe avec des multi vallées paraboliques.

	Eg indirect	ΔE_1	ΔE_2
Benko et Koffyberg ⁷	1,15 eV	2,03 eV	3,35 eV
Ong <i>et al</i> ³⁸	1,30 eV	2,06 eV	3,10 eV
Deng <i>et al</i> ⁶	1 eV	2,04 eV	-

Tableau 4-4 : Quelques valeurs d'énergie de gap de CuFeO₂ trouvées dans la littérature.

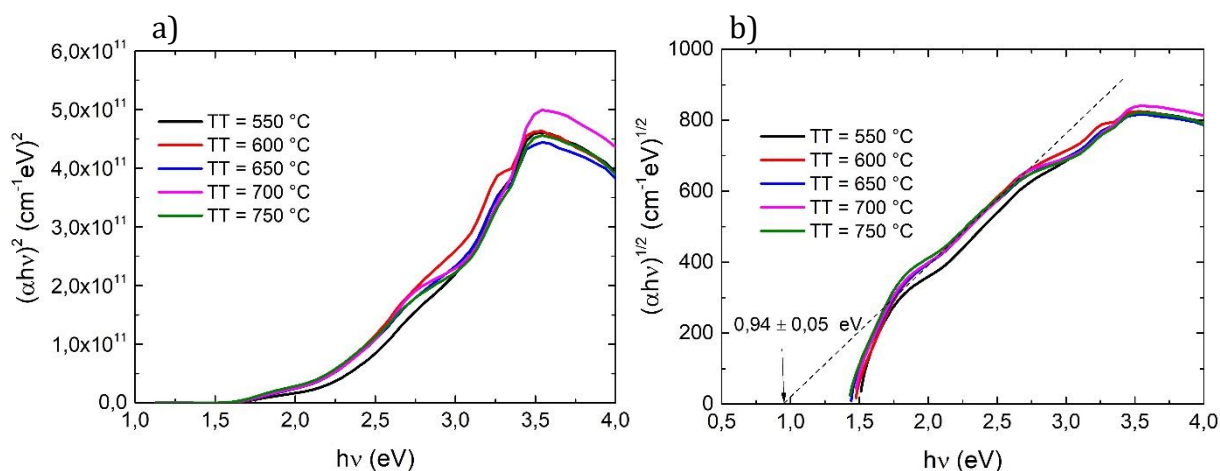


Figure 4-13 : a) $(\alpha h\nu)^2$ et b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm.

Pour déterminer les énergies de gap avec plus de précision, la simulation avec le logiciel Scout ³⁹ a été réalisée sur les données optiques de la couche mince recuite à 750 °C puisque celle-ci ne montre pas d'impureté sur le diffractogramme (Figure 4-14). La courbe simulée est ajustée à la courbe expérimentale en utilisant les mêmes modèles utilisés pour l'oxyde CuCrO₂:Mg mais avec trois transitions de bandes. Il s'agit du nombre

de transition de bande minimale pour ajuster correctement les données expérimentales. En affinant les paramètres du modèle et pour une épaisseur de film ajustée de 328 nm la simulation donne une énergie de gap de 1,5 eV et des transitions optiques à 1,76 eV et à 2,35 eV qui restent éloignées des valeurs représentées au Tableau 4-4. Cependant, les valeurs d'énergies de gap expérimentales et théoriques pour CuFeO₂ ont une large dispersion entre 0,15 eV et 1,55 eV dans la littérature ^{6, 7, 18, 25, 38, 40-42}. La valeur obtenue (1,5 eV) reste néanmoins inférieure à celle trouvée pour CuCrO₂:Mg (2,92 eV) en accord avec la littérature ⁷. Même si la couche caractérisée était parfaitement pure par DRX, une légère contribution de CuO ou Cu₂O ne peut pas être exclue puisque l'analyse chimique a montré un faible excès de cuivre.

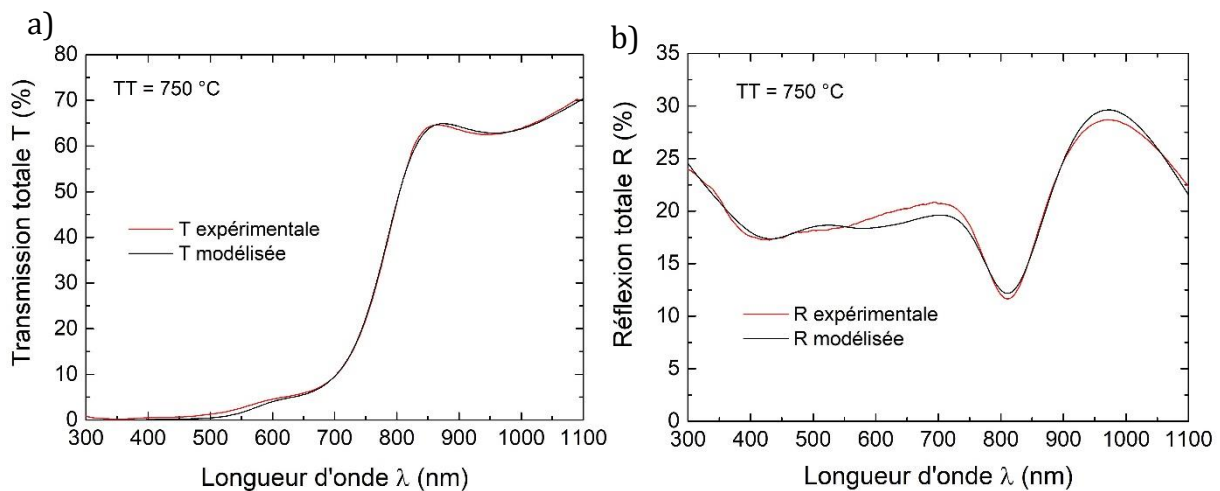


Figure 4-14 : a) Transmission totale et b) réflexion totale mesurées et modélisées de la couche mince de CuFeO₂:Mg recuite à 750 °C.

Pour les propriétés thermoélectriques intéressantes, il est nécessaire d'avoir une énergie de gap élevée car la transition interbande sera à des températures plus élevées ($E_g = 10k_B T$). Dans le cas de CuFeO₂:Mg, pour une énergie de gap de 1,5 eV, la température de transition interbande calculée est de 1471°C, ce qui reste tout de même très élevée.

II.4. Analyse des propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de CuFeO₂:Mg ont été déterminées avec la méthode des quatre pointes. La conductivité électrique à 25 °C des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm en fonction de la température de traitement thermique

est représentée à la Figure 4-15a. Elle augmente avec la température de recuit jusqu'à 700 °C et atteint 1,08 S.cm⁻¹ puis diminue drastiquement après un recuit à 750 °C. Les caractérisations microstructurales (insert de la Figure 4-15a) ont montré que la couche mince recuite à 750 °C présente des larges fissures limitant le volume utile de conduction du courant. Ceci explique la faible valeur de la conductivité électrique à cette température de recuit. De ce fait, l'étude sur la couche mince recuite à 750 °C ne sera pas poursuivie. La conductivité électrique maximale est obtenue pour la couche mince recuite à 700 °C.

L'étude des propriétés électriques sur l'oxyde CuCrO₂:Mg a montré que la conductivité électrique est optimale pour une épaisseur de 100 nm. Afin de trouver l'épaisseur optimale pour les couches minces de CuFeO₂:Mg, quatre épaisseurs différentes ont été étudiées dans cette partie. Pour cela, la conductivité électrique a été mesurée sur les couches minces d'épaisseurs 100 nm, 200 nm, 300 nm et 400 nm traitées à 700 °C. La Figure 4-15b montre une augmentation de la conductivité électrique avec l'épaisseur jusqu'à 300 nm puis une diminution à 400 nm. Cette diminution de la conductivité électrique peut également être expliquée par la présence des fissures dans la couche mince (insert de la Figure 4-15b). La conductivité électrique maximale est donc obtenue pour la couche mince d'épaisseur de 300 nm. L'augmentation de la température de recuit et l'augmentation de l'épaisseur provoquent tous les deux, l'accumulation des contraintes qui se traduit par des fissures à partir d'un certain seuil.

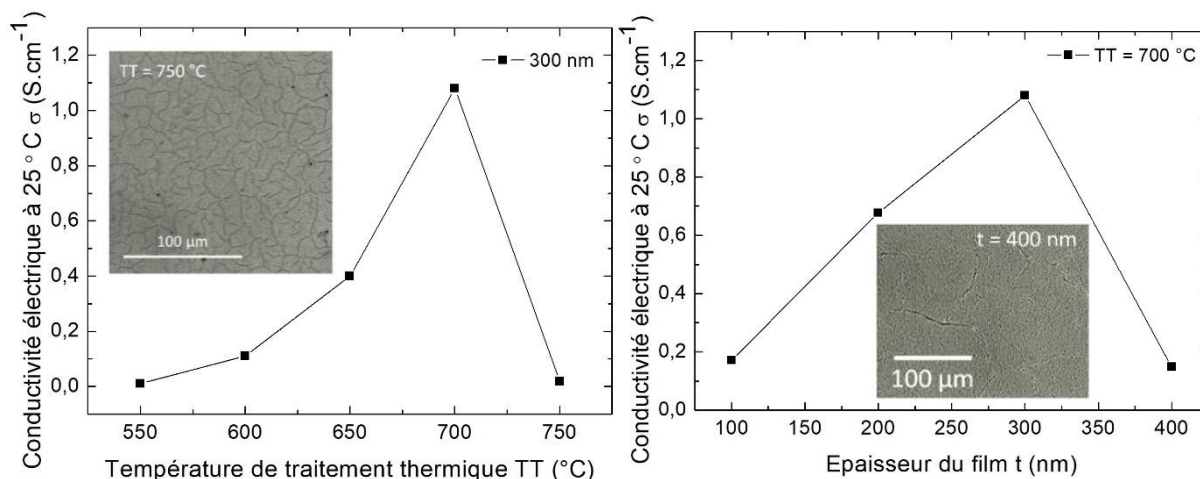


Figure 4-15 : Conductivité électrique à 25 °C a) des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm en fonction de la température de traitement thermique, insert : micrographie optique de la couche mince recuite à 750 °C b) des couches minces de CuFeO₂:Mg traitées à 700 °C en fonction de l'épaisseur, insert : micrographie optique de la couche mince d'épaisseur 400 nm.

A partir de ces résultats, les couches minces d'épaisseur 300 nm ont été choisies pour poursuivre l'étude. Avant de caractériser ces échantillons en température, la stabilité chimique et structurale ont été vérifiées sous air jusqu'à 400 °C par DRX en incidence rasante. La conductivité électrique (Figure 4-16) augmente avec la température due à une augmentation de porteur de charge et/ou de leur mobilité, ce qui correspond bien à un comportement semi-conducteur. La variation de la conductivité électrique est identique lors de la montée et de la descente en température, ce qui confirme la stabilité de la couche dans la gamme de mesure. La valeur de conductivité électrique ($\sigma = 1,08 \text{ S.cm}^{-1}$ à 25 °C) obtenue pour l'échantillon recuit à 700 °C est supérieure à celle publiée par Deng *et al*⁶ ($\sigma = 0,31 \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante) pour la couche mince de CuFeO₂ dopée à 2% Mg et Chen *et al*⁵ ($\sigma = 0,358 \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante) pour la couche mince de CuFeO₂ non dopée. D'après les résultats publiés par ces auteurs, le dopage de la couche mince de CuFeO₂ n'améliore pas significativement la conductivité électrique⁶. D'une part, la répartition du dopant dans la couche mince peut affecter plus ou moins la conductivité électrique (dopage non effectif). Dans le cas d'un dopage inhomogène, le dopant pourrait se retrouver sous forme d'oxyde aux joints de grains et ainsi favoriser l'augmentation de barrière de potentiel ce qui a pour résultat une diminution de la conductivité électrique. D'autre part, suivant la technique de dépôt utilisée, la variation de microstructure, les lacunes et les défauts font que la couche mince de CuFeO₂ non dopée peut avoir une

conductivité électrique plus grande que la couche mince de CuFeO₂ dopée. Par exemple, Zhang et al ont trouvé 1,72 S.cm⁻¹ à 300 K pour une couche mince de CuFeO₂ épitaxiée et non dopée où l'absence de joints de grains favorise la conduction électrique.

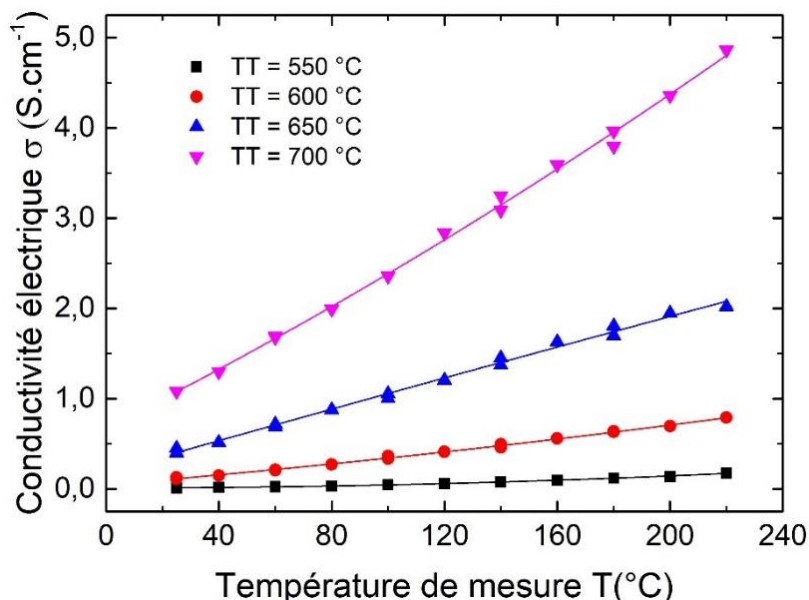


Figure 4-16 : La conductivité électrique des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm recuites à différentes températures en fonction de la température de mesure en montée et en descente de température.

Le mécanisme de conduction dans CuFeO₂ n'est pas très bien compris d'après la littérature. Certains auteurs ^{5, 12, 22} ont publié que CuFeO₂ présente une conduction de bande alors que d'autres auteurs ^{7, 43} lui ont attribué une conduction par saut de petits polarons à température ambiante. Benko et Koffyberg assignent l'absence d'effet Hall à la faible mobilité ($\approx 10^{-4}$ m²V⁻¹s⁻¹) et ils montrent ainsi un mécanisme de conduction par saut de petits polarons dans le cas de CuFeO₂. Afin de vérifier la présence de ce mécanisme de conduction, la tension de l'effet Hall a été mesurée sur la couche mince de CuFeO₂:Mg traitée à 700 °C sous un champ magnétique de 0,5 T à température ambiante. L'absence de variation de la tension de Hall avec et sans champ magnétique est également confirmée dans notre cas. De ce fait, le mécanisme de saut de petits polarons entre Cu⁺ et Cu²⁺ est le plus probable à température ambiante et sera pris en considération. En dopant l'oxyde CuFeO₂ par Mg, des porteurs de charges de type trous sont formés en majorité par compensation de charge lorsque Mg²⁺ se substitue à Fe³⁺. L'énergie d'activation des polarons (trou + champ de polarisation) dans ce cas est donnée par la pente de la courbe

$\ln(\sigma T)$ en fonction de $1000/T$ représentée dans la Figure 4-17a. L'énergie d'activation diminue avec la température de recuit comme le montre la Figure 4-17b. La variation de l'énergie d'activation peut être attribuée à la fois à la cristallisation de la couche mince et à la diminution de la quantité de phases secondaires avec la température de recuit en accord avec les résultats de DRX.

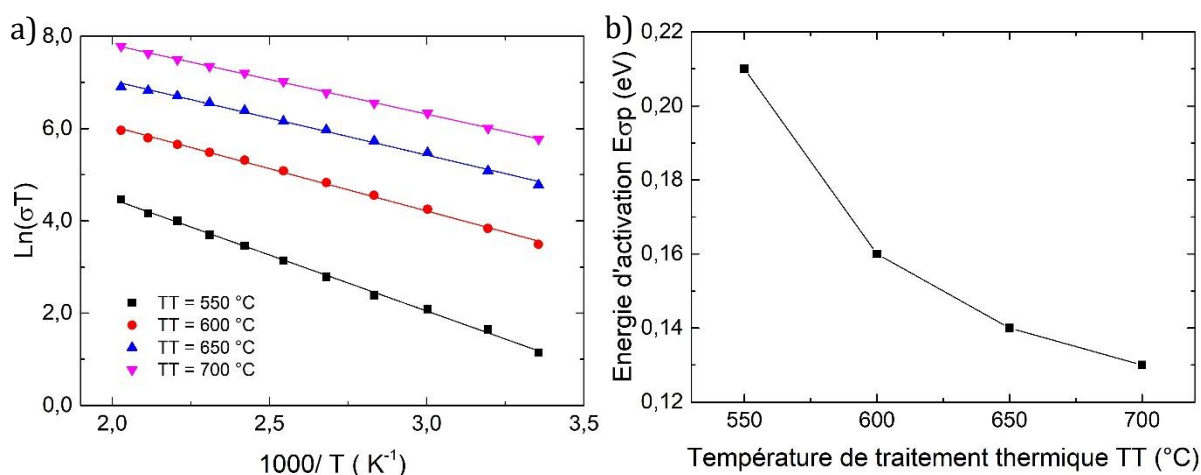


Figure 4-17 : a) $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1000/T$ et b) énergie d'activation en fonction de la température de traitement thermique des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm.

II.5. Analyse des propriétés thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques des couches minces de CuFeO₂:Mg sont rarement étudiées dans la littérature. Néanmoins, ces couches minces présentent une bonne conductivité électrique qui, de plus, augmente avec la température, ce qui est un avantage pour les propriétés thermoélectriques et pour une application potentielle à haute température. Dans cette partie, la contribution de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck pour les propriétés thermoélectriques des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300nm seront étudiées. Quant à la conductivité thermique, elle sera discutée dans le chapitre suivant.

La Figure 4-18 montre la variation de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck à 40 °C en fonction de la température de traitement thermique des couches minces de CuFeO₂:Mg. Lorsque la conductivité augmente le coefficient Seebeck diminue et vice-versa. Ceci traduit le fait que les deux propriétés sont reliées via la densité de porteurs. En négligeant toute variation de la stœchiométrie en oxygène, l'évolution de la densité de

porteurs avec la température de recuit pourrait indiquer à première vue que l'insertion des atomes de Mg dans la structure de la fessite s'accroît avec la température de traitement thermique. Cependant, l'étude par spectrométrie optique de décharge lumineuse a montré que le traitement thermique favorise l'enrichissement du magnésium à l'interface et à la surface et rend le dopage moins effectif. Par conséquent, il est plus probable que la diminution de la proportion de phases secondaires avec la température de traitement observée par DRX soit responsable de cette variation de la densité de porteurs. La couche mince recuite à 700 °C a la conductivité électrique la plus élevée et le coefficient Seebeck le plus faible. Par conséquent, elle a une densité de porteurs maximale qui vaut $3,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur a été calculée en utilisant la relation de Heikes⁴⁴ décrite dans le chapitre 1 dans le cas d'une conduction par saut de petit polarons avec la dégénérescence du couplage spin-orbite de Cu⁺ et de Cu²⁺ qui vaut respectivement 1 et 4. De plus, le signe du coefficient Seebeck indique que CuFeO₂:Mg est un semi-conducteur de type p en accord avec la littérature⁷.

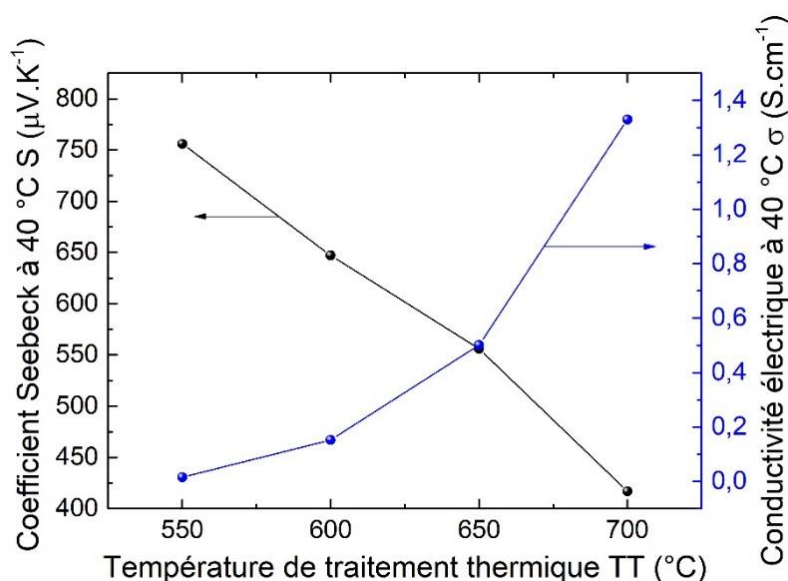


Figure 4-18 : Variation de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck à 40 °C des couches minces de CuFeO₂:Mg en fonction de la température de traitement thermique.

Le coefficient Seebeck des couches minces de CuFeO₂:Mg a été mesuré en température en utilisant le montage décrit dans le chapitre 2 (Figure 4-19a). Il diminue avec la température avant de se stabiliser vers 150 °C pour tous les échantillons excepté la couche mince recuite à 700 °C pour lequel il ne varie pas avec la température entre 40 et 250 °C.

La Figure 4-19b montre la répétabilité de la mesure du coefficient Seebeck de la couche mince recuite à 700 °C. La variation identique du coefficient Seebeck lors de la montée et de la descente en température pendant la mesure confirme une fois de plus la stabilité de la phase delafossite sous air jusqu' à 250 °C.

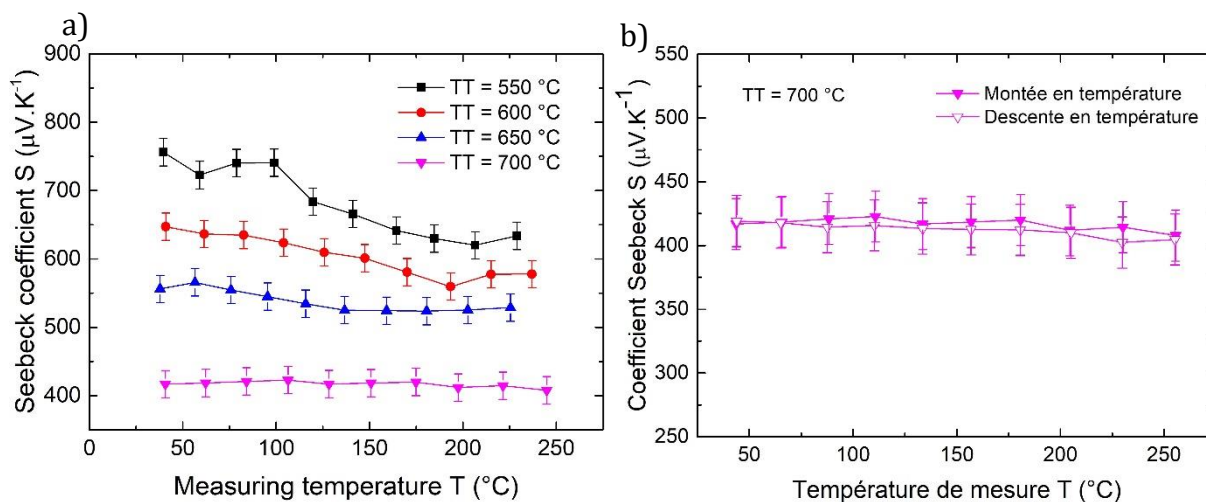


Figure 4-19 : a) Coefficient Seebeck des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm en fonction de la température de mesure. b) Coefficient Seebeck de l'échantillon recuit à 700 °C en fonction de la température de mesure en montée et en descente de température.

L'invariance du coefficient Seebeck avec la température confirme le mode de conduction par hopping de la couche mince recuite à 700 °C. En revanche les couches minces recuites à des températures inférieures à 700 °C ont un coefficient Seebeck qui varie à basse température. Le «Jonker plot»⁴⁵ montre le comportement non dégénéré entre 40 et 150 °C probablement dû aux impuretés (par exemple : CuO type-p) (Figure 4-19a et Figure 4-20). Cependant, il est difficile d'attribuer le comportement dégénéré aux couches minces de CuFeO₂:Mg à haute température lorsque la pente des courbes à la Figure 4-20 est différente de celle de la droite de Jonker ($k_B/q = \pm 86,17 \mu\text{V.K}^{-1}$) car dans le cas d'une conduction par saut de polarons, le coefficient Seebeck ne dépend que de la densité de porteurs d'après la relation de Heikes⁴⁴ et est donc indépendant de la température.

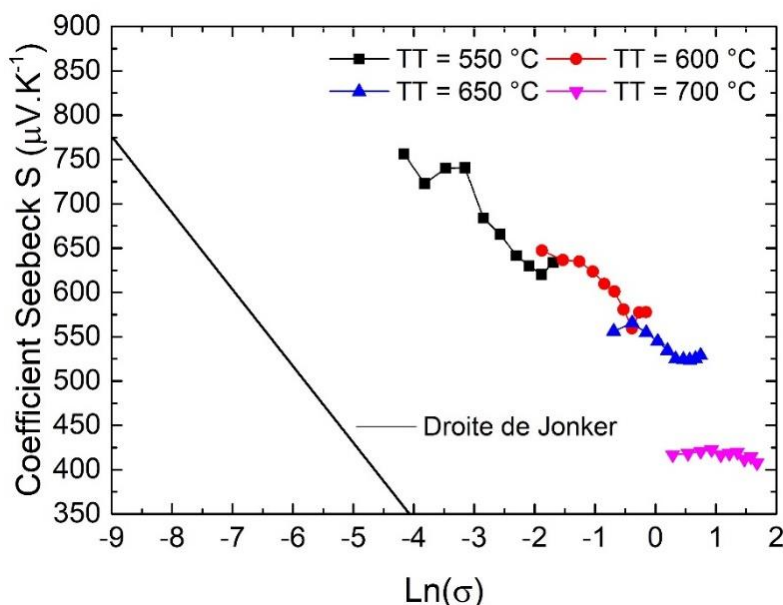


Figure 4-20 : Coefficient Seebeck des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm en fonction de $\ln(\sigma)$: « Jonker plot ».

Pour évaluer les performances thermoélectriques des couches minces de CuFeO₂:Mg recuites à différentes températures, le facteur de puissance ($PF = \sigma S^2$) a été calculé en utilisant la conductivité électrique et le coefficient Seebeck. La Figure 4-21a montre le facteur de puissance en fonction de la température de mesure et la comparaison avec les données de la littérature pour les matériaux massifs. En accord avec la littérature^{12, 46}, les facteurs de puissance calculés augmentent avec la température de mesure. La Figure 4-21b montre l'augmentation du facteur de puissance avec la température de traitement thermique. En raison de la forte croissance de la conductivité électrique (Figure 4-18), le maximum est obtenu pour l'échantillon recuit à 700 °C et vaut 83 $\mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 200 °C. Cependant, ces valeurs restent inférieures à celle du massif dopé au Mg publié par Nozaki *et al*¹³ mais supérieures au massif non dopé publié par Ruttanapun *et al*⁴⁶. Stöcker *et al*¹⁴ ont également montré que CuFeO₂ massif a un facteur de puissance plus élevé que des films déposés par voie aérosol (3 $\mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 400 °C). En comparaison avec les films étudiés par Stöcker *et al*, la couche mince de CuFeO₂:Mg déposée par pulvérisation cathodique magnétron et recuite à 700 °C étudiée dans nos travaux présente des propriétés thermoélectriques bien plus performantes.

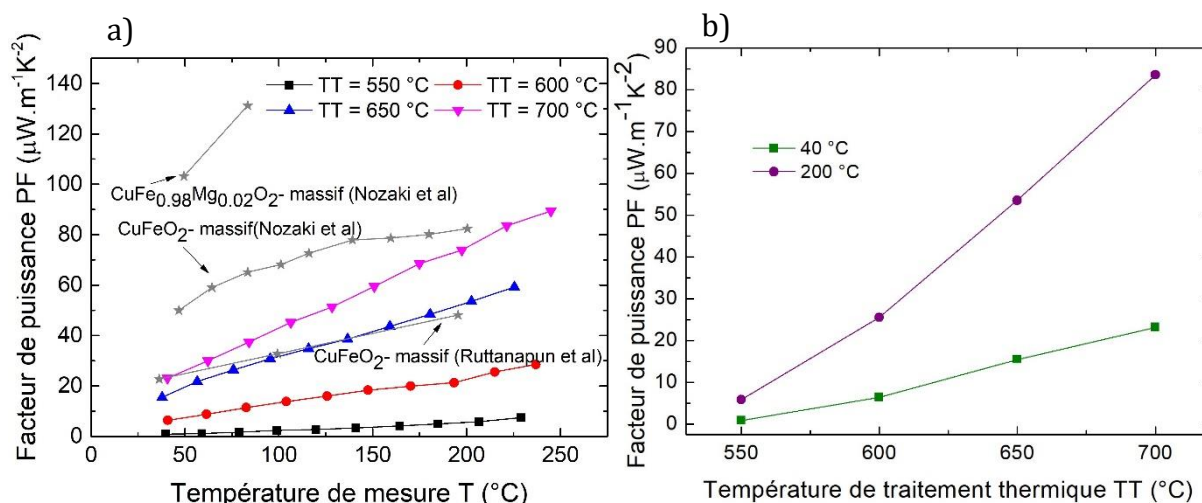


Figure 4-21 : a) Facteur de puissance en fonction de la température de mesure avec les données de la littérature. b) Facteur de puissance en fonction de la température de traitement thermique pour deux températures de mesure des couches minces de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm.

L'étude sur les couches minces CuFe_{0.97}Mg_{0.03}O₂ a révélé des propriétés thermoélectriques intéressantes. Toutefois, ce matériau est difficile à obtenir à l'état pur. De plus, CuFeO₂ tend à se décomposer en un mélange constitué de CuFe₂O₄ et de CuO à partir de 500 °C²⁷ alors que CuCrO₂ est stable jusqu'à 1000 °C⁴⁷. Cette instabilité de CuFeO₂ pourrait être un frein pour des applications potentielles à haute température malgré un facteur de puissance élevé par rapport à la couche mince CuCrO₂:Mg.

III. Conclusions

Dans ce chapitre 4, les couches minces de CuFeO₂:Mg ont été étudiées pour leurs propriétés thermoélectriques. Les conditions de dépôt sont identiques à celles de CuCrO₂:Mg à l'exception du temps de dépôt qui a été adapté à chaque épaisseur. Un traitement thermique sous vide primaire pendant 4h a été appliqué aux couches minces brutes afin de former la phase delafossite.

La caractérisation structurale des couches minces de CuFeO₂:Mg traitées entre 550 et 750 °C a révélé la présence de phases secondaires qui disparaissent progressivement jusqu'à 750 °C. La couche mince recuite à 750 °C présente une phase delafossite pure en diffraction des rayons X. Cependant, cet échantillon révèle des fissures au MEB. La formation de ces fissures sur les échantillons recuits à des températures inférieures à

750°C a été étudiée avec le MET. Les spectres d'émissions lumineuses des couches minces et l'analyse EDS ont montré qu'à l'état brut, les éléments chimiques sont répartis de façon homogène dans la couche alors qu'après un traitement thermique à 700 °C le magnésium est enrichi en surface et à l'interface. La microstructure observée à l'AFM est très différente de celle des couches minces de CuCrO₂:Mg, avec une rugosité de surface plus élevée par rapport à ces dernières. Les propriétés physiques étudiées sont impactées par la structure et la microstructure de ces couches minces. Les mesures optiques ont permis de déterminer par simulation l'énergie de gap de 1,5 eV. La conductivité électrique optimale est obtenue pour la couche mince d'épaisseur 300 nm recuite à 700 °C et vaut 1,08 S.cm⁻¹ à 25 °C. Grâce à un coefficient Seebeck constant et une conductivité électrique élevée, le facteur de puissance atteint 89 μW.m⁻¹K⁻² à 245 °C.

En résumé, la couche mince de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300 nm recuite à 700 °C présente les meilleures propriétés thermoélectriques en termes de facteur de puissance en comparaison avec la couche mince CuCrO₂:Mg. Les études antérieures ont montré que CuFeO₂ est stable jusqu'à 500 °C sous air, ce qui donne la possibilité à ce matériau d'être un candidat potentiel pour des applications dans les dispositifs thermoélectriques à des températures d'utilisation inférieures à 500 °C.

IV. Références

- [1] **K. Hayashi, R. Fukatsu, T. Nozaki, Y. Miyazaki, T. Kajitani**, *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 6, p. 064418, 2013, *Structural, magnetic, and ferroelectric properties of CuFe_{1-x}Mn_xO₂*.
- [2] **J. T. Haraldsen, F. Ye, R. S. Fishman, J. A. Fernandez-Baca, Y. Yamaguchi, K. Kimura, T. Kimura**, *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 2, p. 020404, 2010, *Multiferroic phase of doped delafossite CuFeO₂ identified using inelastic neutron scattering*.
- [3] **K. Hayashi, T. Nozaki, R. Fukatsu, Y. Miyazaki, T. Kajitani**, *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 14, p. 144413, 2009, *Spin dynamics of triangular lattice antiferromagnet CuFeO₂ : Crossover from spin-liquid to paramagnetic phase*.
- [4] **J. T. Haraldsen, R. S. Fishman, G. Brown**, *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 2, p. 024412, 2012, *Spin-wave dynamics for the high-magnetic-field phases of the frustrated CuFeO₂ antiferromagnet: Predictions for inelastic neutron scattering*.
- [5] **H.-Y. Chen, J.-H. Wu**, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 11, pp. 4844–4847, 2012, *Transparent conductive CuFeO₂ thin films prepared by sol–gel processing*.
- [6] **Z. Deng, X. Fang, S. Wu, Y. Zhao, W. Dong, J. Shao, S. Wang**, *J. Alloys Compd.*, vol. 577, pp. 658–662, 2013, *Structure and optoelectronic properties of Mg-doped CuFeO₂ thin films prepared by sol–gel method*.
- [7] **F. A. Benko, F. P. Koffyberg**, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 48, no. 5, pp. 431–434, 1987, *Opto-electronic properties of p- and n-type delafossite, CuFeO₂*.
- [8] **Y. Oh, W. Yang, J. Tan, H. Lee, J. Park, J. Moon**, *Nanoscale*, vol. 10, no. 8, pp. 3720–3729, 2018, *Photoelectrodes based on 2D opals assembled from Cu-delafossite double-shelled microspheres for an enhanced photoelectrochemical response*.
- [9] **T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani**, *J. Electron. Mater.*, vol. 38, no. 7, pp. 1282–1286, 2009, *Electronic Structure and Thermoelectric Properties of the Delafossite-Type Oxides CuFe_{1-x}Ni_xO₂*.
- [10] **C. Ruttanapun**, *J. Solid State Chem.*, vol. 215, pp. 43–49, 2014, *Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite Cu_{1-x}Pd_xFeO₂ (x=0.01, 0.03 and 0.05)*.
- [11] **C. Ruttanapun, P. Jindajitawat, W. Thowladda, W. Neeyakorn, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee**, *Adv. Mater. Res.*, vol. 802, pp. 17–21, 2013, *Thermoelectric Properties of Sn²⁺-Substituted CuFeO₂ Delafossite-Oxide*.
- [12] **C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, T. Seetawan**, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 13, pp. 4588–4594, 2011, *Thermoelectric properties of Cu_{1-x}Pt_xFeO₂ (0.0≤x≤0.05) delafossite-type transition oxide*.

- [13] **T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani**, in *2007 26th International Conference on Thermoelectrics*, 2007, vol. 2, pp. 167–170, *High temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxides CuFe_{0.98}M_{0.02}O₂ (M=Mg, Zn, Ni, Co, Mn, or Ti)*.
- [14] **T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, M. Streibl, R. Moos**, *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 4, p. 227, 2016, *Influence of Oxygen Partial Pressure during Processing on the Thermoelectric Properties of Aerosol-Deposited CuFeO₂*.
- [15] **C. Rudradawong, C. Ruttanapun**, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 526, pp. 21–27, 2017, *Effect of excess oxygen for CuFeO_{2.06} delafossite on thermoelectric and optical properties*.
- [16] **D. H. Choi, S. J. Moon, J. S. Hong, S. Y. An, I.-B. Shim, C. S. Kim**, *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 14, pp. 3987–3989, 2009, *Impurity dependent semiconductor type of epitaxial CuFeO₂ (111) thin films deposited by using a pulsed laser deposition*.
- [17] **S. Z. Li, J. -M. Liu, X. . Wang, B. W. Yan, H. Li, J. -M. Liu**, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, no. 13, pp. 2412–2415, 2012, *Epitaxial growth of delafossite CuFeO₂ thin films by pulse laser deposition*.
- [18] **T. Joshi, T. R. Senty, R. Trappen, J. Zhou, S. Chen, P. Ferrari, P. Borisov, X. Song, M. B. Holcomb, A. D. Bristow, A. L. Cabrera, D. Lederman**, *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 1, p. 013908, 2015, *Structural and magnetic properties of epitaxial delafossite CuFeO₂ thin films grown by pulsed laser deposition*.
- [19] **R. A. Wheatley, S. Rojas, C. Oppolzer, T. Joshi, P. Borisov, D. Lederman, A. L. Cabrera**, *Thin Solid Films*, vol. 626, pp. 110–116, 2017, *Comparative study of the structural and optical properties of epitaxial CuFeO₂ and CuFe_{1-x}Ga_xO₂ delafossite thin films grown by pulsed laser deposition methods*.
- [20] **A. Barnabé, E. Mugnier, L. Presmanes, P. Tailhades**, *Mater. Lett.*, vol. 60, pp. 3468–3470, 2006, *Preparation of delafossite CuFeO₂ thin films by rf-sputtering on conventional glass substrate*.
- [21] **E. Mugnier, A. Barnabé, L. Presmanes, P. Tailhades**, *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 7, pp. 1453–1456, 2008, *Thin films preparation by rf-sputtering of copper/iron ceramic targets with Cu/Fe=1: From nanocomposites to delafossite compounds*.
- [22] **L. Zhang, P. Li, K. Huang, Z. Tang, G. Liu, Y. Li**, *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 21–22, pp. 3289–3291, 2011, *Chemical solution deposition and transport properties of epitaxial CuFeO₂ thin films*.
- [23] **H.-Y. Chen, J.-R. Fu**, *Mater. Lett.*, vol. 120, pp. 47–49, 2014, *Delafossite–CuFeO₂ thin films prepared by atmospheric pressure plasma annealing*.
- [24] **A. Bera, K. Deb, S. Sinthika, R. Thapa, B. Saha**, *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 1, p. 015909, 2018, *Chemical modulation of valance band in delafossite structured CuFeO₂ thin film and its photoresponse*.
- [25] **C. G. Read, Y. Park, K.-S. Choi**, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 14, pp. 1872–1876, 2012, *Electrochemical Synthesis of p-Type CuFeO₂ Electrodes for Use in a*

Photoelectrochemical Cell.

- [26] **A. H. Omran Alkhayatt, S. M. Thahab, I. A. Zgair**, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 127, no. 8, pp. 3745–3749, 2016, *Structure, surface morphology and optical properties of post-annealed delafossite CuFeO₂ thin films.*
- [27] **M. Lalanne**, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2010, *Etude de phases delafossite CuFe_{1-x}Cr_xO₂ : vers de nouveaux TCO de type p.*
- [28] **R. D. Schmidt-Whitley, M. Martinez-Clemente, A. Revcolevschi**, *J. Cryst. Growth*, vol. 23, no. 2, pp. 113–120, 1974, *Growth and microstructural control of single crystal cuprous oxide Cu₂O.*
- [29] **T. Narushima, H. Tsukamoto, T. Yonezawa**, *AIP Adv.*, vol. 2, no. 4, p. 042113, 2012, *High temperature oxidation event of gelatin nanoskin-coated copper fine particles observed by in situ TEM.*
- [30] **J.-J. BESSOT**, *Trait. des métaux*, vol. 1, no. M1657, pp. 1–24, 1985, *Dépôts par pulvérisation cathodique.*
- [31] **D. Shishin, T. Hidayat, E. Jak, S. A. Decterov**, *Calphad*, vol. 41, pp. 160–179, 2013, *Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu–Fe–O system.*
- [32] **E. MUGNIER, A. BARNABE, P. TAILHADES**, *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 5–6, pp. 607–612, 2006, *Synthesis and characterization of CuFeO_{2+δ} delafossite powders.*
- [33] **K. Geoffrey**, *Retros. Theses Diss.*, p. 6571, 1978, *Thermal expansion of glasses at low temperatures.*
- [34] **C. Tablero Crespo**, *Sol. Energy*, vol. 163, pp. 162–166, 2018, *Potentiality of CuFeO₂-delafossite as a solar energy converter.*
- [35] **H.-Y. Chen, J.-H. Wu**, *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 15, pp. 5029–5035, 2012, *Characterization and optoelectronic properties of sol–gel-derived CuFeO₂ thin films.*
- [36] **C. Ruttanapun, W. Prachamon, A. Wichainchai**, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 1, pp. 166–170, 2012, *Optoelectronic properties of Cu_{1-x}Pt_xFeO₂ (0 ≤ x ≤ 0.05) delafossite for p-type transparent conducting oxide.*
- [37] **J. Tauc**, *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1968, *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si.*
- [38] **K. P. Ong, K. Bai, P. Blaha, P. Wu**, *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 634–640, 2007, *Electronic Structure and Optical Properties of AFeO₂ (A = Ag, Cu) within GGA Calculations.*
- [39] **W.Theiss**, [Online]. Available: <http://www.mtheiss.com/Hard and Software>.
- [40] **K. Sivula, R. van de Krol**, *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 2, p. 15010, 2016, *Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion.*

- [41] **J. Gu, A. Wuttig, J. W. Krizan, Y. Hu, Z. M. Detweiler, R. J. Cava, A. B. Bocarsly, J.** *Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 24, pp. 12415–12422, 2013, *Mg-Doped CuFeO₂ Photocathodes for Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide*.
- [42] **S.-D. Guo**, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 377, pp. 226–228, 2015, *X-ray emission spectra and gaps of CuFeO₂ with the modified Becke–Johnson potential*.
- [43] **M. Lalanne, P. Demont, A. Barnabé**, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 18, p. 185401, 2011, *Ac conductivity and dielectric properties of CuFe_{1-x}Cr_xO₂ : Mg delafossite*.
- [44] **R.R.Heikes and R.W. Ure**, 1961, Interscien., *Thermoelectricity: science and engineering*.
- [45] **G. H. Jonker**, *Philips Res. Repts*, vol. 23, pp. 131–138, 1968, *The application of combined conductivity and Seebeck effect plots for the analysis of semiconductor properties*.
- [46] **C. Ruttanapun, S. Maensiri**, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 49, p. 495103, 2015, *Effects of spin entropy and lattice strain from mixed-trivalent Fe³⁺ /Cr³⁺ on the electronic, thermoelectric and optical properties of delafossite CuFe_{1-x}Cr_xO₂ (x = 0.25, 0.5, 0.75)*.
- [47] **S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari**, *Sol. Energy*, vol. 80, pp. 272–280, 2006, *Photocatalytic hydrogen evolution over CuCrO₂*.

Chapitre 5 : Etude du comportement thermoélectrique des couches minces de $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2\text{:Mg}$

Les couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ et de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ ont été étudiées dans les chapitres précédents et ont montrées des intérêts différents. La couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ optimale a été obtenue à une température de traitement de 550 °C sous vide, ne contient pas de phase secondaire et est stable jusqu'à 1000 °C sous air ¹. De plus, le dopage en Mg est homogène dans la couche. Quant à la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ optimale, elle présente un meilleur facteur de puissance malgré une répartition inhomogène du Mg dans l'épaisseur de la couche et une forte fissuration.

Dans ce chapitre, nous avons étudié une solution solide en substituant quelques atomes de chrome par le fer dans la structure $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. La composition choisie arbitrairement ($\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2$ dopé 3% Mg) demeure riche en chrome pour garder la stabilité en température de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. L'objectif était donc de vérifier si cette substitution améliore les propriétés thermoélectriques et de transport. Ruttanapun *et al* ² ont montré en effet que dans le massif $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique pouvaient être améliorés grâce à la présence des ions Cr^{3+} et Fe^{3+} et la conductivité thermique pouvait être diminuée par les contraintes de maille.

Pour mener cette étude, les couches minces de ce matériau sont déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence et ses propriétés thermoélectriques ont été étudiées et comparées à celles des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ (chapitre 3) et de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ (chapitre 4).

I. Elaboration des couches minces de $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2\text{:Mg}$

Les couches minces ont été déposées sur des substrats de silice amorphe avec les paramètres de dépôt identiques à ceux utilisés pour $\text{CuCrO}_2\text{:3% Mg}$ et $\text{CuFeO}_2\text{:3% Mg}$. La cible de $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2\text{:3% Mg}$ utilisée pour l'élaboration de ces couches minces a été fabriquée au cours des travaux de thèse de Maeva Lalanne ¹.

I.1. Dépôt par pulvérisation cathodique-magnétron

Les conditions de dépôts sont reportées dans le Tableau 5-1. La vitesse de dépôt vaut $0,15 \text{ nm.s}^{-1}$. Elle est comprise entre celle de $\text{CuCrO}_2\text{:3\% Mg}$ ($0,14 \text{ nm.s}^{-1}$) et de $\text{CuFeO}_2\text{:3\% Mg}$ ($0,18 \text{ nm.s}^{-1}$), tout en demeurant proche de celle de delafossite au chrome compte tenu de sa faible substitution en fer.

Cible	$\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2\text{:3\% Mg}$
Substrat	Silice amorphe
Densité de puissance (W cm^{-2})	0,9
Magnétron	Oui
Pression d'argon P (Pa)	0,5
Distance cible-substrat d(cm)	5

Tableau 5-1 : Conditions de dépôt des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence.

I.2. Traitement thermique

Une large gamme de température de traitement thermique a été choisie en prenant en compte la température de traitement thermique optimale de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ (550°C) et de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ (700°C). Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 5-2.

Matériaux	T recuit ($^\circ\text{C}$)	Durée de recuit	Rampe de montée et de descente	Atmosphère de recuit
$\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2\text{:3\% Mg}$	500, 550, 600, 650, 700, 800°C	4h	10°C/min	$8,6 \text{ Pa}$ Vide primaire

Tableau 5-2 : Conditions de traitement thermique pour $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2\text{:Mg}$.

II. Etude de films de $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2\text{:Mg}$

En raison de la teneur en chrome qui est proche de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$, nous avons choisi d'étudier des couches minces d'épaisseur 100 nm correspondant à l'épaisseur optimale de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ trouvée dans le chapitre 3. La substitution de quelques atomes de Cr par les atomes de Fe dans l'oxyde $\text{CuCr}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ devrait influencer la distance moyenne Cu-Cu qui pourrait affecter les propriétés de transport de ce nouveau matériau.

II.1. Vérification de la composition des couches minces

La composition chimique des couches minces déposées a été vérifiée en utilisant la microsonde de Castaing. Le Tableau 5-3 représente la concentration atomique, moyenne sur dix mesures, des différentes espèces chimiques présentes dans les couches minces déposées. La présence de Fe et de Mg dans la couche mince a été confirmée. En normalisant à 1 les valeurs obtenues sur le site M, la formule chimique de la phase delafossite obtenue est $\text{Cu}_{1.23}(\text{Cr}_{0.79}\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{0.04})\text{O}_{2,05}$. Le rapport Cr/Fe est proche de la valeur recherchée. Cependant, un excès de cuivre est observé comme dans le cas des oxydes $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ et $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$.

Cu (At%)	Cr(At%)	Fe (At%)	Mg (At%)	O (At%)
$28,87 \pm 0,05$	$18,42 \pm 0,05$	$3,92 \pm 0,05$	$0,87 \pm 0,05$	$47,93 \pm 0,05$

Tableau 5-3 : Concentration atomique des différentes espèces chimiques dans les couches minces déposées.

D'après les études dans les chapitres précédents, cet excès de cuivre se trouve sous forme CuO dans les couches minces. Il est intéressant de vérifier si c'est le cas dans les couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$.

II.2. Caractérisations structurales et microstructurales

Les couches minces déposées ont été traitées thermiquement entre 500 et 800 °C sous vide primaire pendant 4h pour former la phase delafossite $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$. La structure et la microstructure de ces couches minces ont été étudiées dans cette partie.

II.2.a. Etude par diffraction de rayons X en incidence rasante

Les couches minces traitées ont été analysées par diffraction de rayons X en incidence rasante. Les diffractogrammes correspondants sont reportés à la Figure 5-1. Les pics de diffraction de la phase delafossite apparaissent graduellement par augmentation de leur intensité lorsque la température de traitement thermique augmente. Les couches minces traitées à 600 et 650 °C présentent un pic de diffraction de la phase ténorite (CuO) vers 38,7 ° qui disparaît à plus haute température de recuit. Ce pic est à peine perceptible sur

les diffractogrammes de l'oxyde $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ étudié dans le chapitre 3. L'excès de cuivre mis en évidence par l'analyse microsonde cristallise donc sous forme de CuO progressivement avec la température de recuit jusqu'à 650°C . A partir de 650°C , cet excès de cuivre n'est plus observable sur les diffractogrammes.

L'oxyde $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ a une intensité relative du pic (006) très faible comme dans le cas de l'oxyde $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. Ce résultat est probablement dû au fait que les paramètres de maille des couches mines de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ demeurent proches de ceux de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$.

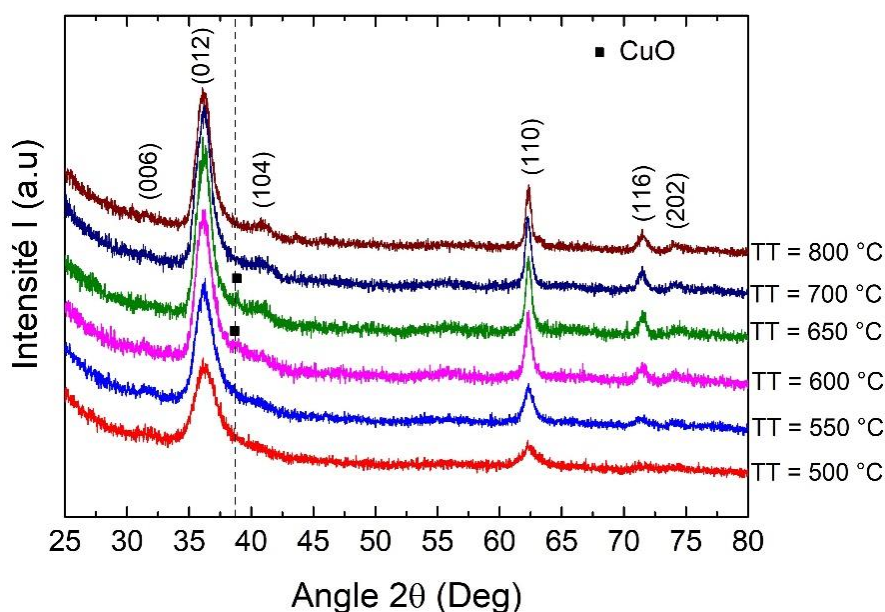


Figure 5-1 : Diffractogrammes des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ recuites.

Nous avons choisi de reporter la variation des distances entre les plans (110) et la largeur à mi-hauteur du pic associé qui est le second le plus intense, en fonction de la température de traitement. En effet le pic (012) peut contenir la contribution d'autres phases et en particulier la ténorite dont les plans (-111) diffractent vers $35,56^\circ$, c'est-à-dire proche du pic (012) de la delafossite. La Figure 5-2a montre la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (110) en fonction de la température de traitement thermique. En négligeant les imperfections du réseau (micro-contraintes, défauts etc), la diminution de FWHM traduit de façon qualitative une augmentation de taille des cristallites d'après la relation de Scherrer. La croissance des cristallites avec l'augmentation de la température de recuit est un phénomène classique dans le cas des couches minces.

La Figure 5-2b montre l'augmentation de $d(110)$ en fonction de la température de recuit. Il est difficile d'interpréter cette variation car elle peut être expliquée soit par les effets de compositions ou soit par les effets de contraintes.

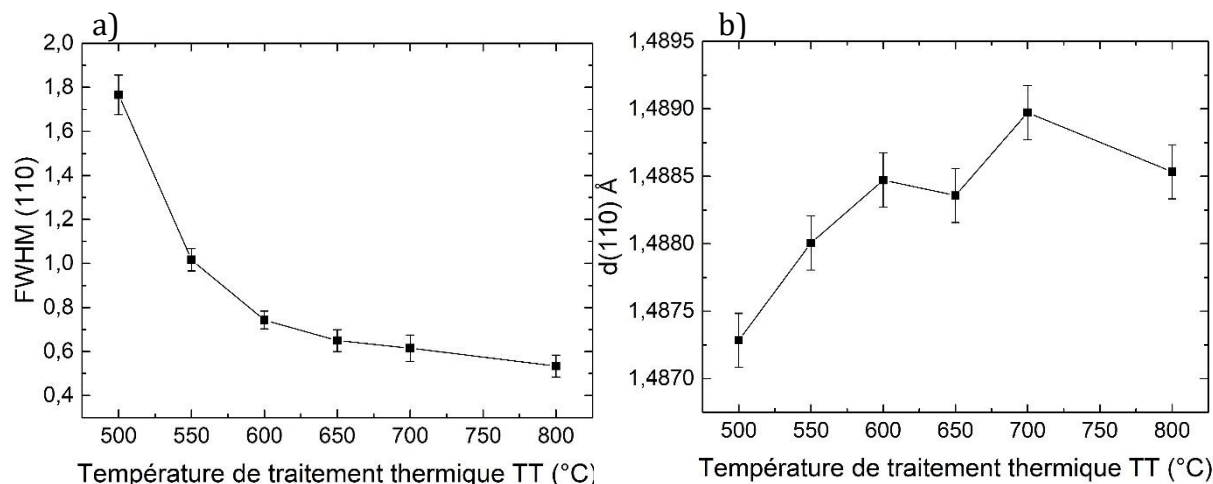


Figure 5-2 : a) FWHM du pic (110) et b) $d(110)$ en fonction de la température de traitement thermique.

Les distances interréticulaires $d_{(012)}$ et $d_{(110)}$ des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ et de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ de 100 nm d'épaisseur ont été calculées et reportées dans le Tableau 5-4. Les valeurs obtenues montrent un agrandissement de la maille lorsque les atomes de chrome sont substitués par des atomes de fer, ce qui est cohérent avec la taille des ions Cr^{3+} (0,615 Å) et des ions Fe^{3+} (0,645 Å). En supposant que le coefficient de dilatation de l'oxyde mixte est proche de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ (composition proche), la contrainte est considérée comme étant la même pour les deux couches et l'augmentation des distances interréticulaires confirme donc l'insertion des atomes de fer dans la structure de la fosse $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$.

Echantillons	$d_{(012)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)
$\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ (t = 100 nm ; TT = 550 °C)	$2,474 \pm 0,002$	$1,481 \pm 0,002$
$\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ (t = 100 nm ; TT = 550 °C)	$2,479 \pm 0,002$	$1,488 \pm 0,002$

Tableau 5-4 : Comparaison des distances interréticulaires.

II.2.b. Etude par microscopie à force atomique

La microstructure des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ recuites a été analysée avec la microscopie à force atomique. Les images traitées avec le logiciel Gwyddion sont reportées à la Figure 5-3. Elles montrent une croissance des grains entre 500 °C et 550 °C. Ce résultat est cohérent avec la variation des FWHM observée par diffraction des rayons X (Figure 5-2). Par contre, au-delà de 550 °C, les micrographies AFM ne permettent pas de distinguer des grains individuels à la surface alors que la diminution de FWHM montre une croissance continue des cristallites jusqu'à 650 °C. Cette différence observée peut être expliquée par le fait que la diffraction des rayons X est sensible à la taille des cristallites sur toute l'épaisseur alors que l'AFM ne donne qu'une image des grains de la surface qui peuvent être constitués de plusieurs cristallites. L'échantillon recuit à 800 °C montre des microfissures à la surface qui ne sont pas visibles au microscope optique. La présence de ces microfissures aux températures de traitement les plus hautes pourrait expliquer l'inversion de la variation de $d(110)$ au-delà de 700 °C (Figure 5-2b).

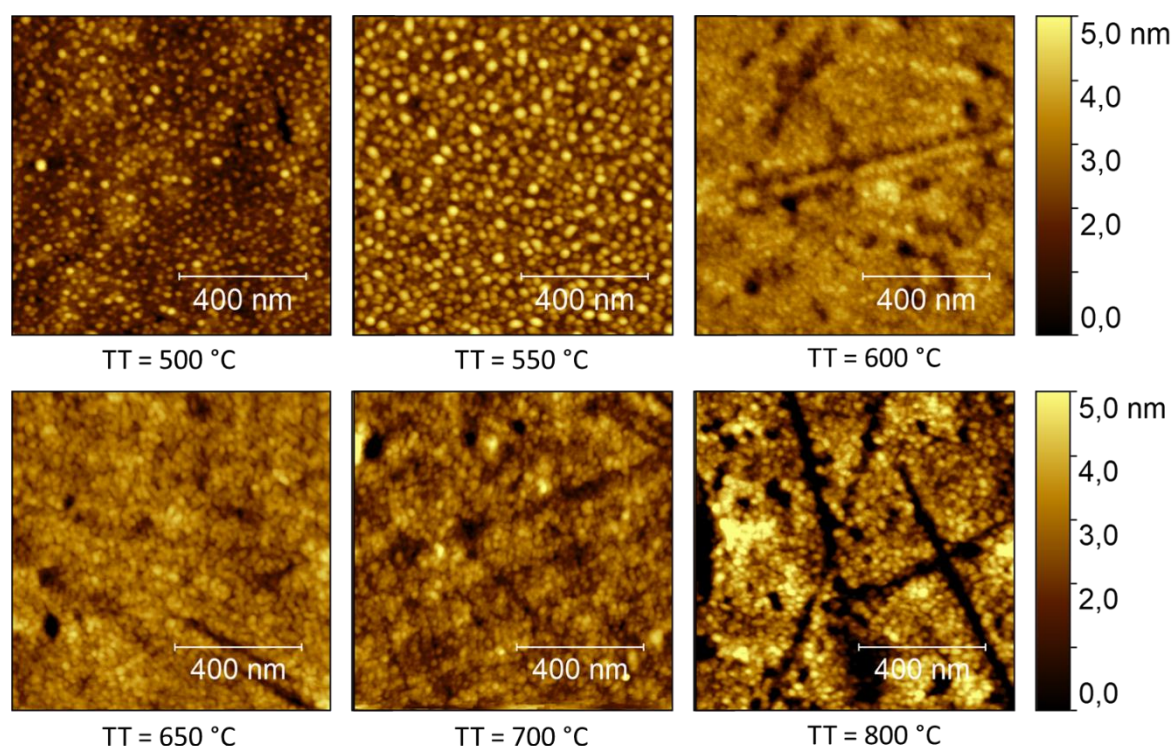


Figure 5-3 : Micrographies AFM des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ traitées.

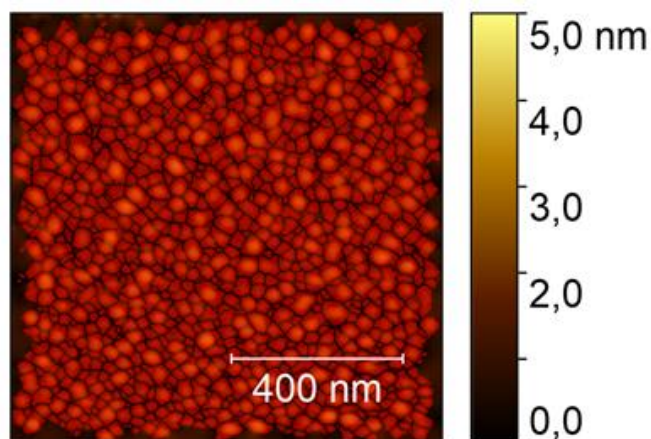


Figure 5-4 : Marquage des grains par ligne de partage des eaux sur la micrographie AFM de la couche mince de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ recuite à 550 °C.

La micrographie AFM de l'échantillon recuit à 550 °C qui présente des grains bien définis a été marquée en utilisant l'algorithme de segmentation par ligne de partage des eaux afin de déterminer la taille moyenne de grain. La Figure 5-4 montre le masque obtenu avec cet algorithme. La taille moyenne de grain déduite est de 21 nm.

La rugosité de surface déterminée avec le logiciel Gwyddion est représentée à la Figure 5-5 en fonction de la température de traitement thermique. Elle augmente entre 500 et 550 °C, ce qui correspond à la croissance des grains puis diminue entre 550 et 650 °C. Cette diminution de rugosité est également observée sur les couches minces $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ mais pour des températures inférieures, entre 500 et 550 °C. L'augmentation de la rugosité entre 700 et 800 °C est principalement due à l'apparition de microfissures très nettement mises en évidence sur la micrographie AFM de l'échantillon traité à 800 °C (Figure 5-3).

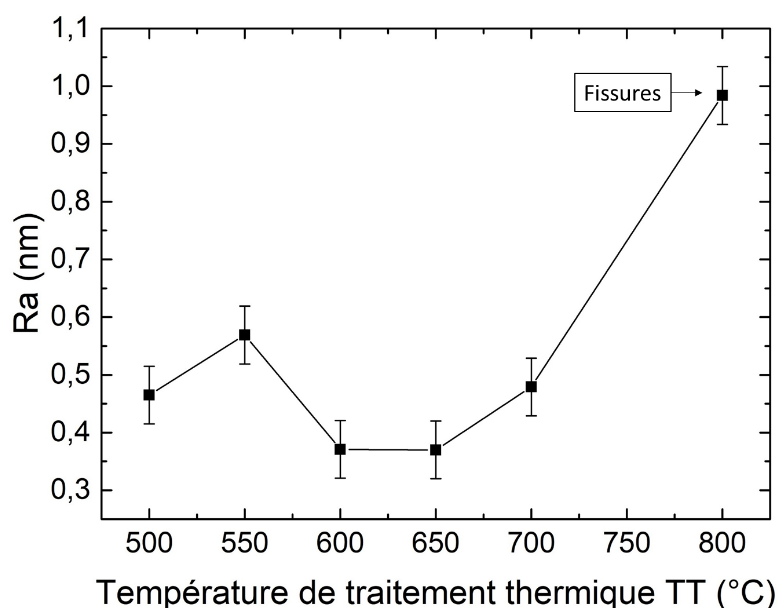


Figure 5-5 : Rugosité R_a des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ traitées en fonction de la température de traitement thermique.

II.3. Analyse des propriétés optiques

La transmission et la réflexion totale des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ traitées ont été mesurées de la même façon que les deux autres compositions étudiées. Ces propriétés optiques pour les longueurs d'onde comprises entre 300 et 1100 nm sont reportées à la Figure 5-6. La transmission des couches minces augmente avec la température de recuit comme le montre également la Figure 5-7. La Figure 5-8 montre la transmission en fonction de la longueur d'onde de la couche mince $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ et de la couche mince de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ toutes deux recuites à 550 °C. Une diminution de la transmission dans les longueurs d'onde du visible due à l'insertion des atomes de fer dans la structure de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ est constatée.

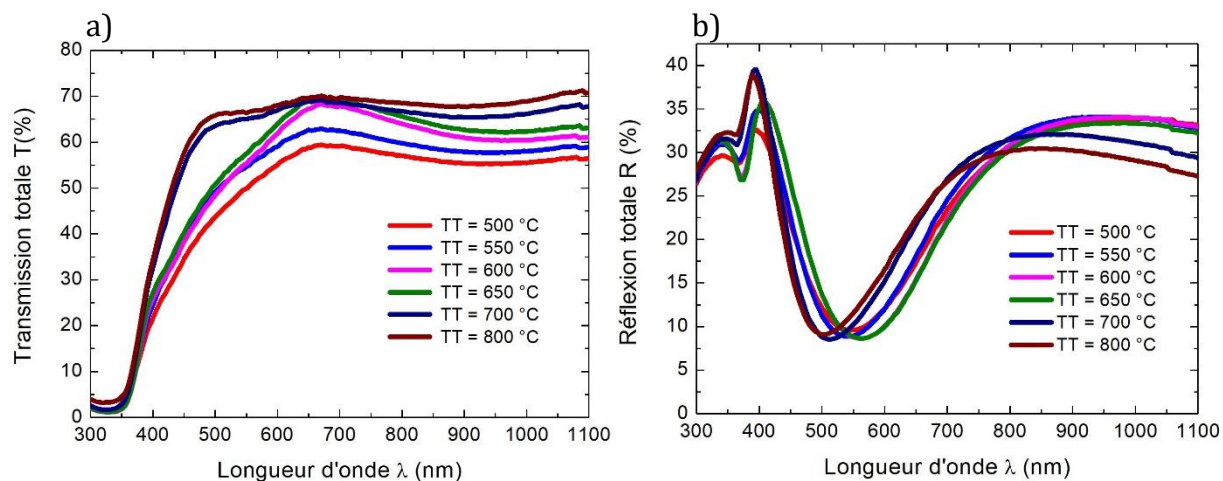


Figure 5-6 : a) Transmission totale et b) réflexion totale des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2:\text{Mg}$ d'épaisseur 100 nm pour différentes températures de recuit.



Figure 5-7 : Photographie des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2:\text{Mg}$ traitées.

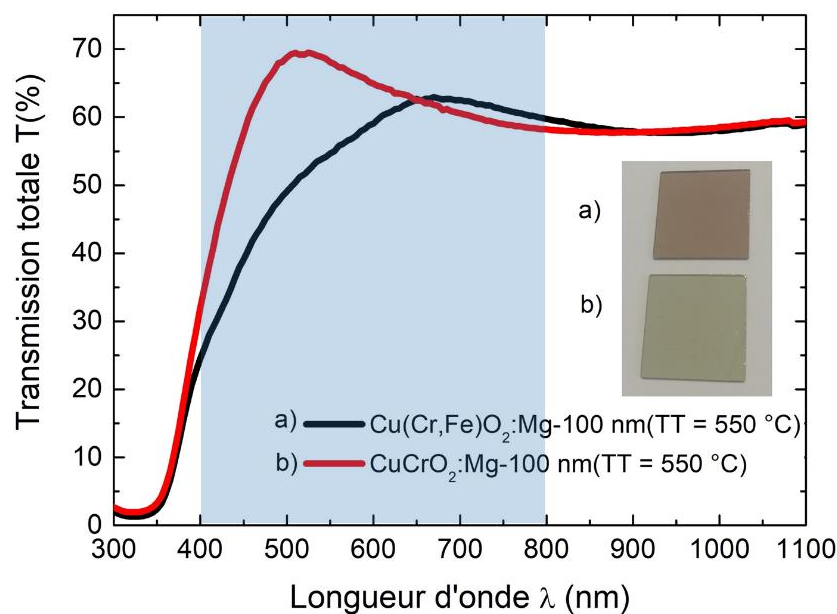


Figure 5-8 : Transmission totale des couches minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ et de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2:\text{Mg}$ d'épaisseur 100 nm et recuites à 550 °C en fonction de la longueur d'onde.

En utilisant la méthode de Tauc ³ sur les données expérimentales de transmission et de réflexion (Figure 5-6a et b), les énergies de gap direct et indirect des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ ont été déterminées (Figure 5-9). L'énergie de gap direct ne varie pas avec la température de traitement thermique et vaut 3,28 eV. Elle est légèrement élevée par rapport à l'énergie de gap direct de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuit à 550 °C ($E_{\text{g direct}} = 3,12$ eV). En ce qui concerne l'énergie de gap optique indirect, elle vaut 2,87 eV pour les échantillons recuits entre 500 et 650 °C, ce qui est également plus élevé que la valeur obtenue pour les couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ ($E_{\text{g indirect}} = 2,73$ eV). Les couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ recuites à 700 et à 800 °C présentent une valeur d'énergie de gap indirect plus élevée (2,98 eV) que les échantillons recuits à des températures inférieures.

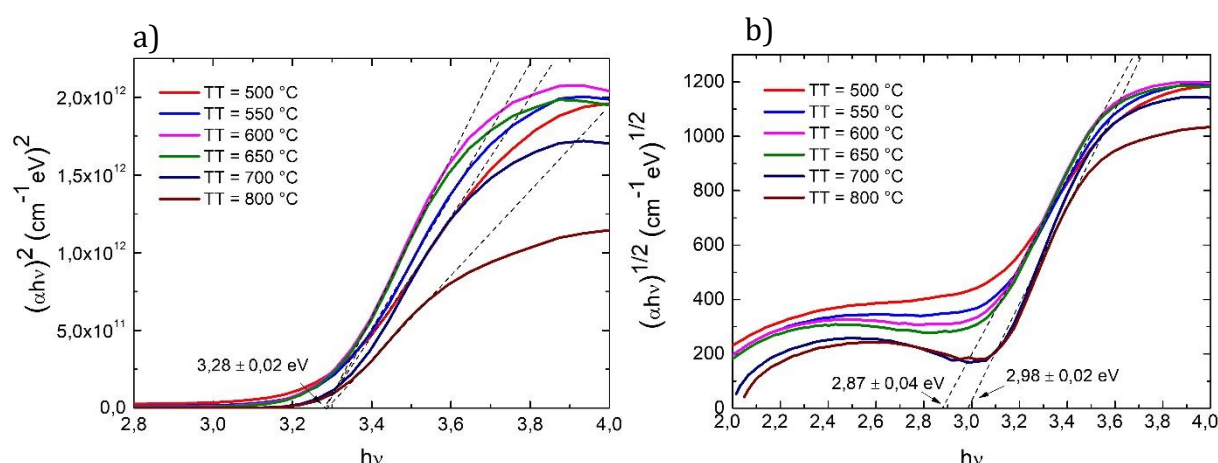


Figure 5-9 : Courbe représentant a) $(\alpha h\nu)^2$ et b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 100 nm traitées à différentes températures.

Les données optiques expérimentales de l'échantillon recuit sous vide à 550 °C ont été modélisées avec le logiciel Scout de la même manière que les couches minces d'oxydes étudiées précédemment (Figure 5-10 a et b). Les courbes modélisées donnent une énergie de gap de 3,12 eV qui est également plus élevée que la valeur de l'énergie de gap indirect de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. Le Tableau 5-5 regroupe les valeurs des énergies de gap déterminées. Les Figure 5-10 c et d montrent la variation des indices de réfraction (n et k) modélisés en fonction de la longueur d'onde. On constate que la variation est quasiment similaire pour les couches minces de lafossite riches en chrome. De plus, la réfraction est plus importante pour les longueurs d'onde plus faible.

Matériaux	E_g direct (eV) (méthode de Tauc)	E_g indirect (eV) (méthode de Tauc)	E_g indirect (eV) (modélisation Scout)
$\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$	3,12	2,73	2,92
$\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2:\text{Mg}$	3,28	2,87	3,12
$\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$	-	0,94	1,5

Tableau 5-5 : Récapitulatif des énergies de gaps des couches minces étudiées et traitées à 550 °C.

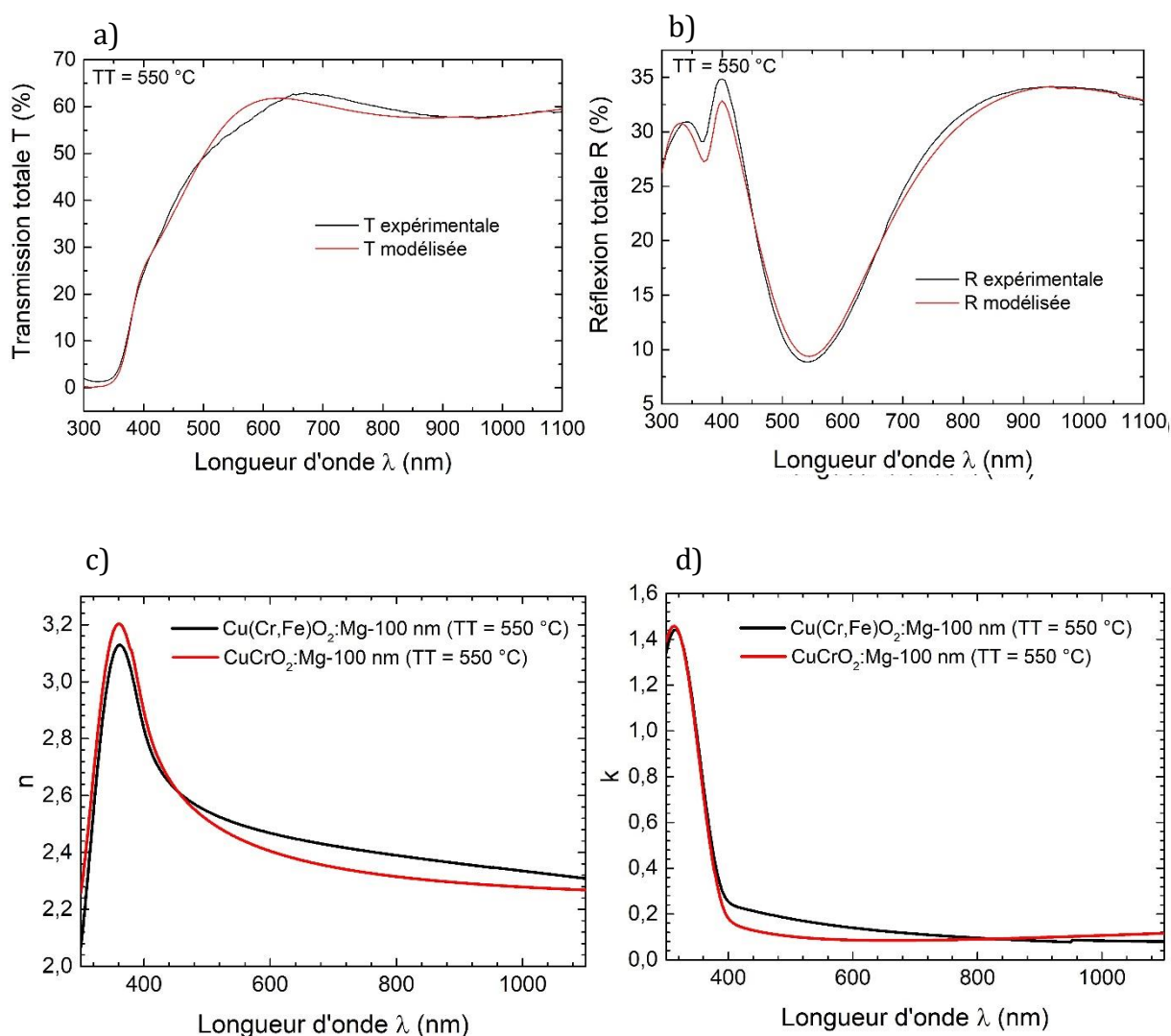


Figure 5-10 : a) Transmission totale et b) réflexion totale mesurées et modélisées de la couche mince de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2:\text{Mg}$ recuite à 550 °C, c) n et d) k modélisées des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2:\text{Mg}$ et de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ recuites à 550 °C.

La substitution de quelques atomes de chrome par des atomes de fer augmente donc l'énergie de gap optique. Ruttanapun *et al*² ont constaté une diminution de l'énergie de

gap lorsque le chrome est substitué par le fer dans une solution solide de $\text{CuCr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ sous forme de massif. Dans notre cas, on observe donc une tendance inverse dont l'origine pourrait être attribuée à des effets de déformation de la maille plus importants dans l'oxyde mixte que dans la delafossite au chrome.

II.4. Analyse des propriétés électriques

Après vérification de la stabilité de la structure cristalline jusqu'à 250 °C sous air, la méthode 4 pointes a été utilisée pour obtenir la conductivité électrique des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$. La Figure 5-11a montre la variation de la conductivité électrique calculée en fonction de la température de mesure. De la même façon que les couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ et de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$, la conductivité électrique des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ augmente avec la température de mesure, ce qui indique un comportement semi-conducteur du matériau. De plus, la densité de porteurs de charge est supposée constante dans ce matériau car sa composition est proche de celle de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ pour laquelle il n'y a pas de variation de densité de porteurs (chapitre 3). De ce fait l'augmentation de la conductivité électrique avec la température s'explique par l'augmentation de la mobilité des porteurs. La Figure 5-11b montre la conductivité électrique à 25 °C en fonction de la température de traitement thermique. La conductivité électrique est optimale pour l'échantillon recuit à 550 °C ensuite diminue avec la température de recuit. La substitution des atomes de fer à 16% dans la structure de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ ne modifie pas la température de recuit optimale pour les propriétés électriques. La couche mince recuite à 800 °C ne montre pas une conductivité électrique mesurable à 25 °C car elle présente des microfissures (micrographie AFM à la Figure 5-3).

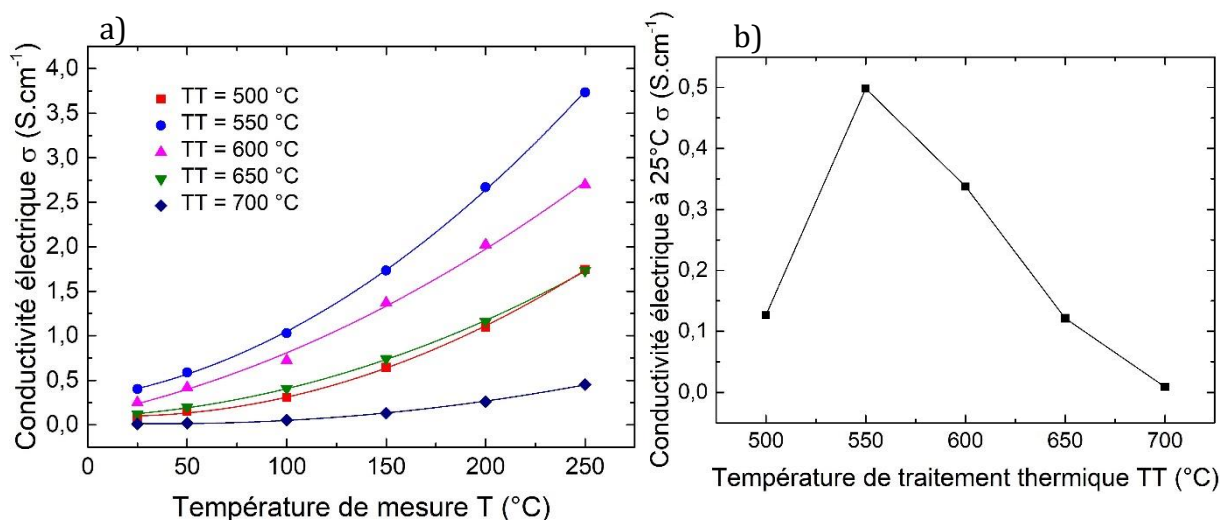


Figure 5-11 : a) Conductivité électrique des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ recuites en fonction de la température de mesure. b) Conductivité électrique à 25°C en fonction de la température de traitement.

Les oxydes de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ et de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ présentent une conduction par saut de petit polarons. En utilisant le même mécanisme de conduction pour l'oxyde $(\text{Cu}^{+0,97}/\text{Cu}^{2+0,03})(\text{Cr}^{3+0,84}/\text{Fe}^{3+0,16})_{0,97}\text{Mg}^{2+0,03}\text{O}^{2-2}$ où les polarons se propageraient d'un site de cuivre à un autre ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+} + \text{h}^{+}$), l'énergie d'activation des petits polarons a été déterminée pour différentes températures de recuit.

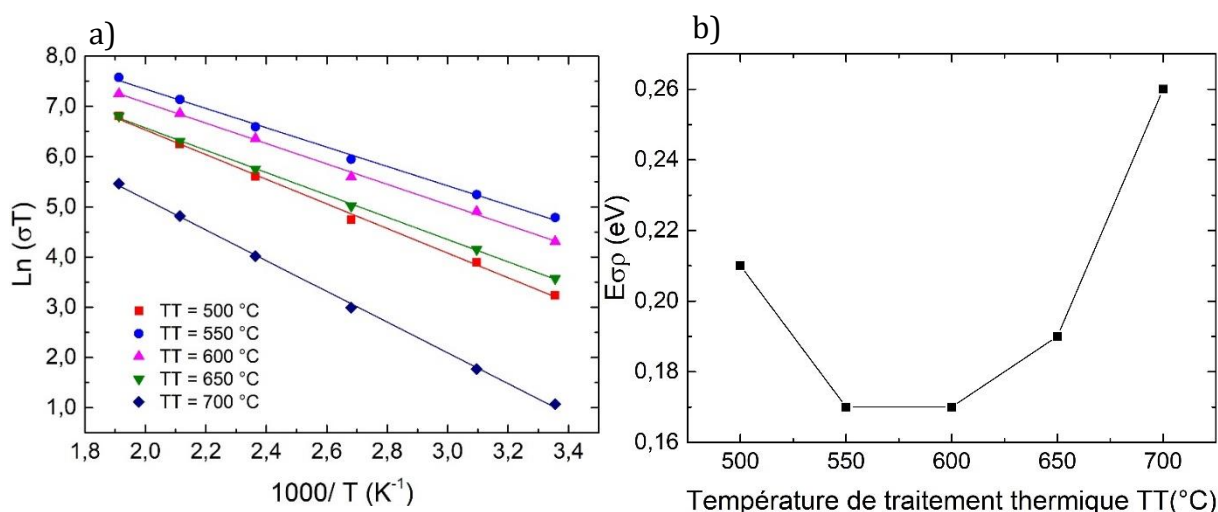


Figure 5-12 : a) $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1000/T$. b) Énergie d'activation en fonction de la température de traitement thermique des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 100 nm.

La Figure 5-12a montre le tracé de $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1000/T$ dont la pente donne accès à l'énergie d'activation des petits polarons qui est représentée en fonction de la température de traitement thermique à la Figure 5-12b. La diminution de l'énergie d'activation entre 500 °C et 550 °C pourrait s'expliquer par le fait que la couche mince recuite à 550 °C est mieux cristallisée comme l'a montré l'évolution des largeurs à mi-hauteur du pic de diffraction (110) et les observations par AFM. Les couches minces recuites à 550 et 600 °C ont une énergie d'activation de 0,17 eV. Cette valeur est quasiment identique à l'énergie d'activation des couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuites dans la même gamme de température (0,18 eV).

Une accumulation de contraintes pourrait également être associée à ces effets de cristallisation lorsque l'on augmente la température de recuit comme montré par la variation de $d(110)$ (Figure 5-2b). En effet l'augmentation de la distance Cu-Cu indique qu'une éventuelle déformation de la maille à lieu ce qui peut expliquer l'augmentation de l'énergie d'activation aux températures de traitement les plus hautes.

II.5. Analyse des propriétés thermoélectriques

La Figure 5-13 montre le coefficient Seebeck des couches minces d'oxyde mixte en fonction de la température de mesure. Les coefficients Seebeck obtenus ne varient pas avec la température pour les échantillons recuits entre 500 et 650 °C, ce qui est similaire à la variation du coefficient Seebeck observée pour les couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. Le coefficient Seebeck de la couche mince recuite à 700 °C est constant jusqu'à 150 °C puis augmente avec la température. Cette augmentation est inattendue et pourrait être la conséquence de la présence d'une phase secondaire en faible quantité provenant de l'excès du cuivre observée avec la microsonde de Castaing.

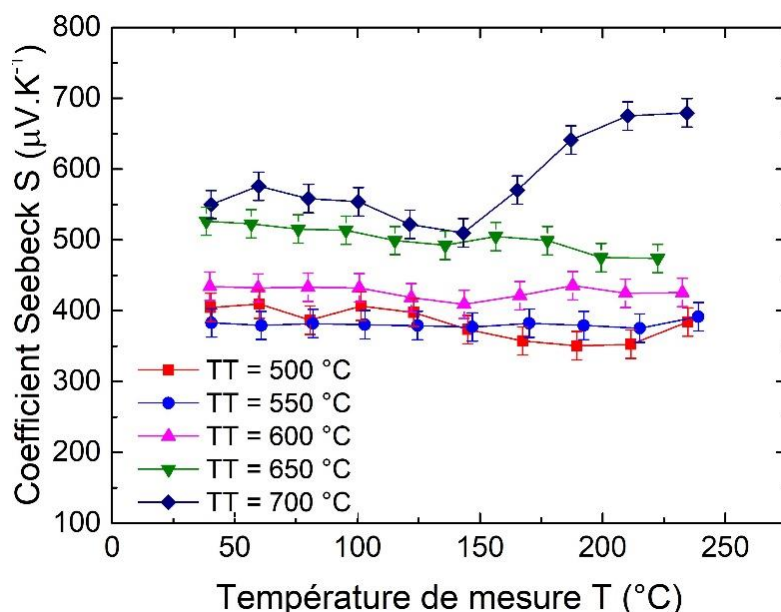


Figure 5-13 : Coefficient Seebeck des couches minces de $\text{Cu(Cr,Fe)O}_2\text{:Mg}$ traitées en fonction de la température de mesure.

La Figure 5-14 montre la variation du facteur de puissance en fonction de la température de mesure. Celui-ci suit la même variation que la conductivité électrique, c'est-à-dire une augmentation avec la température pour tous les échantillons. Les couches minces de $\text{Cu(Cr,Fe)O}_2\text{:Mg}$ sont donc elles aussi, d'autant plus intéressantes qu'elles sont utilisées à haute température.

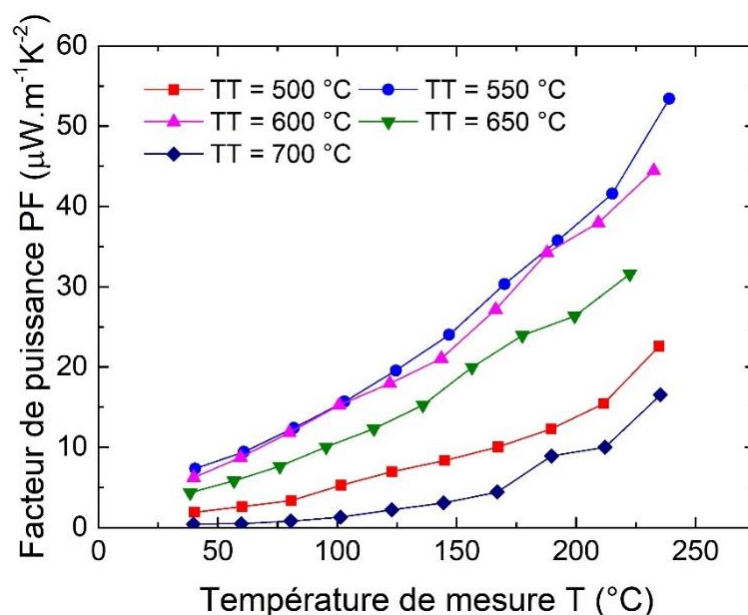


Figure 5-14 : Facteur de puissance des couches minces de $\text{Cu(Cr,Fe)O}_2\text{:Mg}$ traitées en fonction de la température de mesure.

II.6. Comparaison des propriétés de transport des trois composés

Les propriétés de transport des trois oxydes delafossite étudiés dans ces travaux de thèse seront comparées et discutées dans cette partie.

II.6.a. Coefficient Seebeck

L'étude de l'influence de l'épaisseur des couches minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ a montré que le coefficient Seebeck ne varie pas, aux incertitudes de mesure près, entre 100 et 400 nm (Chapitre 3). De ce fait, les coefficients Seebeck des couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2:\text{Mg}$ d'épaisseur 100 nm peuvent être comparés aux coefficients Seebeck des oxydes de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ et de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ d'épaisseur 300 nm en fonction de la température de traitement thermique.

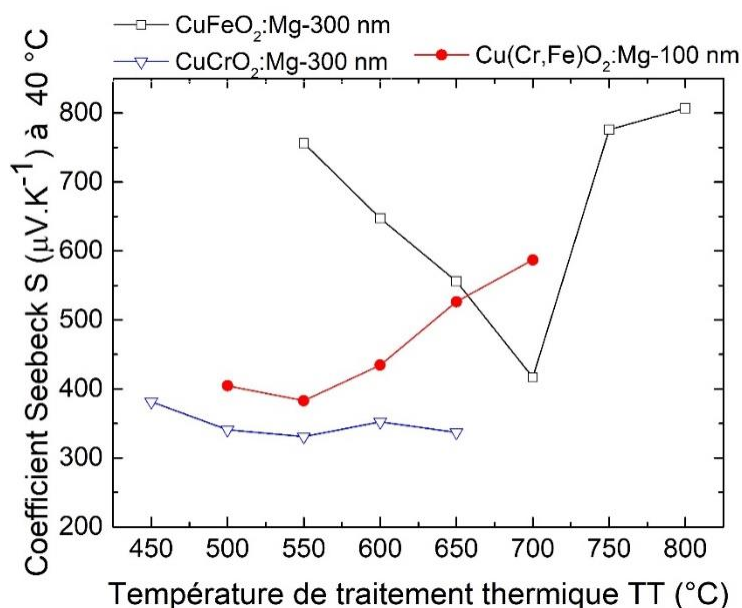


Figure 5-15 : Coefficient Seebeck à 40 °C des oxydes delafossite étudiés en fonction de la température de traitement thermique.

La Figure 5-15 montre que le coefficient Seebeck des couches minces de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ est élevé par rapport à l'oxyde $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$. Ruttanapun *et al*² ont constaté une tendance inverse avec un coefficient Seebeck plus élevé dans le cas de CuCrO_2 en comparaison avec CuFeO_2 . Toutefois, les phases delafossite n'étaient pas dopées. Ce résultat montre que le

dopage au magnésium permet d'avoir une densité de porteurs plus élevée dans le cas de l'oxyde CuCrO_2 que l'oxyde CuFeO_2 . En effet, un coefficient Seebeck élevé traduit une faible densité de porteurs dans le cas du transport par « hopping ». Les spectres d'émission lumineuse des couches minces de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ et $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ traitées à 550 °C (Figure 5-16) confirment ce résultat en montrant une inhomogénéité du magnésium dans la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ contrairement à la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. En effet, le magnésium se trouve principalement à l'interface et à la surface dans la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ alors que dans la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ traitée à la même température, le magnésium est réparti de façon homogène dans la couche. Dans le cas de l'oxyde mixte $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ la substitution de quelques atomes de chrome par des atomes de fer pourrait ainsi rendre le dopage au magnésium légèrement moins effectif par rapport à l'oxyde $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$, ce qui aurait pour conséquence une diminution de la densité de porteurs et une augmentation du coefficient Seebeck.

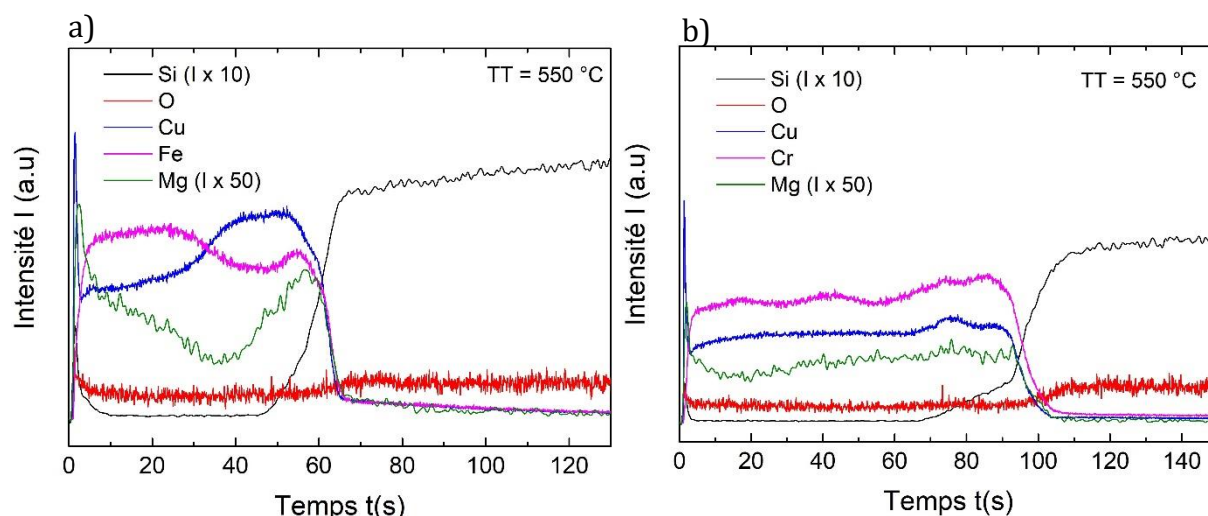


Figure 5-16 : Spectre d'émission lumineuse a) de la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ et b) $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ toutes les deux d'épaisseur 300 nm et traitées à 550 °C sous vide.

II.6.b. Conductivité électrique

La conductivité électrique optimale (en température de recuit et en épaisseur) est tracée en fonction de la température de traitement thermique à la Figure 5-17.

Epaisseur de couche = 100 nm :

La conductivité électrique de la couche mince $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 100 nm est plus élevée que celle de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ de même épaisseur, ce qui peut encore une fois être expliqué par la plus faible densité de porteurs. Celle-ci serait la conséquence du dopage moins effectif justifié par les résultats de GD-OES montrant un enrichissement du dopant aux interfaces (Figure 5-16).

L'insertion de quelques atomes de fer dans $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ dégrade la conductivité électrique par rapport à $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. En effet, la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ recuite à 550 °C d'épaisseur 100 nm a une conductivité électrique de $1,73 \text{ S.cm}^{-1}$ à 40 °C alors que la couche mince de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ recuite à la même température et ayant la même épaisseur a une conductivité électrique trois fois plus faible. De façon générale, la distance Cu-Cu augmente lorsque le chrome est substitué par le fer car le fer est plus grand (augmentation de $d(110)$ au Tableau 5-4), donc pour une même probabilité de saut et une même énergie d'activation, la mobilité intrinsèque des polarons devrait augmenter. Cependant, la microstructure peut diminuer la mobilité macroscopique. D'après les travaux de thèse de Maéva Lalanne avec les mesure de conductivité électrique sur les poudres delafossite ¹, et nos résultats de GD-OES (Figure 5-16), nous pouvons conclure que la densité de porteurs diminue avec l'insertion du fer dans $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$, ce qui est en accord avec la variation du coefficient Seebeck. Par conséquent, la diminution de la conductivité électrique de l'oxyde mixte par rapport à la delafossite au chrome est le résultat de la diminution de la densité de porteurs mais pourrait être également due à une diminution de la mobilité macroscopique.

Epaisseur de couche = 300 nm :

A 300 nm, la tendance en termes de conductivité électrique optimale entre les oxydes $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ et $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ est inversée. En effet, la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ est plus conductrice que celle de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. Même si la densité de porteurs reste faible dans le cas de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$, la présence de plans (006) parallèles à la surface devient favorable pour la conduction par saut de polarons entre les sites du cuivre lorsque l'épaisseur est augmentée.

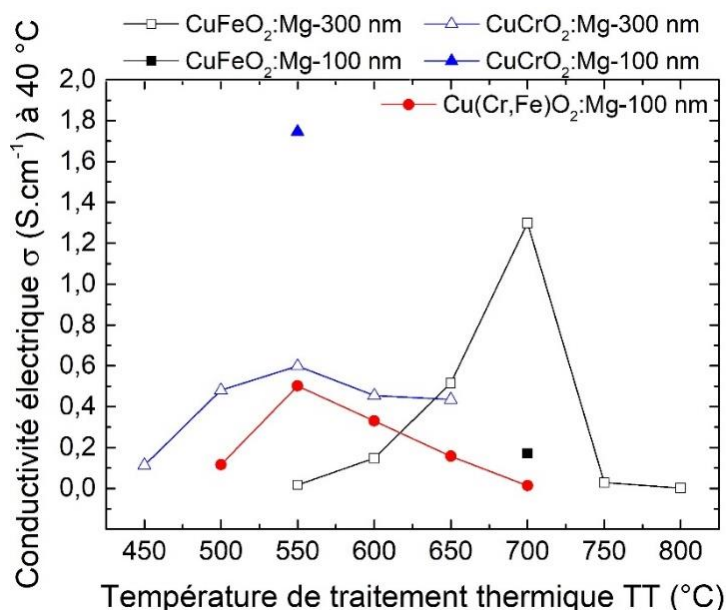


Figure 5-17 : Conductivité électrique à 40 °C des oxydes de lafossite étudiés en fonction de la température de traitement thermique.

II.6.c. Facteur de puissance

La Figure 5-18 montre qu'une légère substitution en fer dans la structure de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ n'améliore pas suffisamment le coefficient Seebeck et la conductivité électrique pour avoir un facteur de puissance plus élevé que l'oxyde $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ ou $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$. En effet, le facteur de puissance de la couche mince de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ d'épaisseur 100 nm recuite à 550 °C est de $16,5 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-2}$ à 40 °C alors que la valeur obtenue pour la couche mince de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2:\text{Mg}$ de même épaisseur, traitée à la même température, est deux fois inférieure, soit $7,3 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-2}$ à 40 °C (Figure 5-18a). Le facteur de puissance le plus élevé est obtenu pour la couche mince de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ d'épaisseur 300 nm recuite à 700 °C quel que soit la température comme le montre la Figure 5-18b.

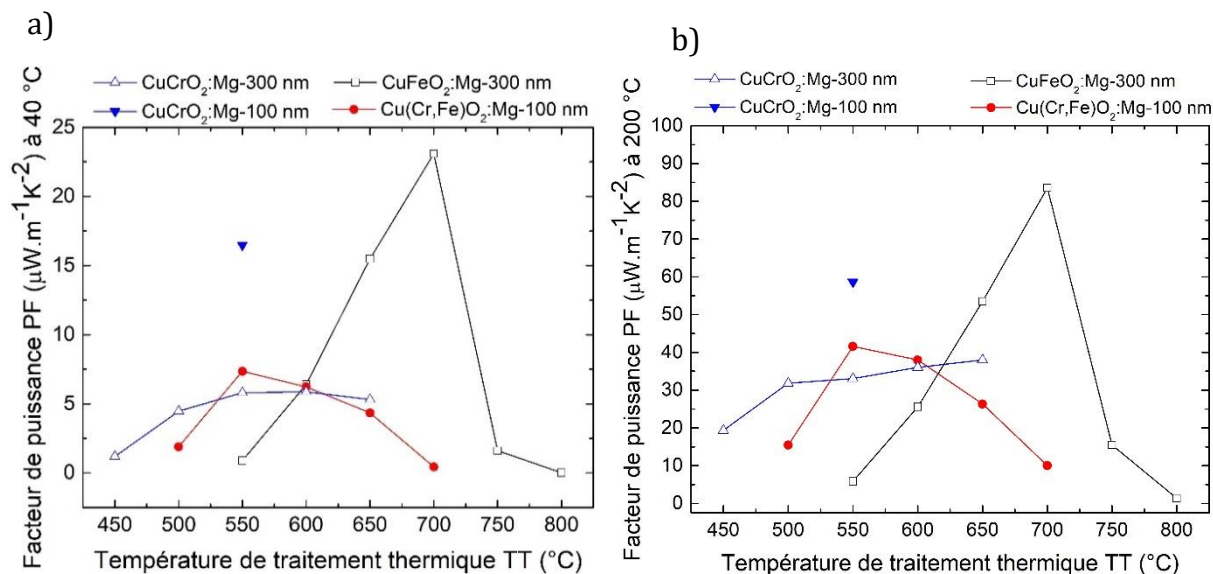


Figure 5-18 : Comparaison des facteurs de puissance des couches minces étudiées a) à 40 $^{\circ}\text{C}$ et b) à 200 $^{\circ}\text{C}$ en fonction de la température de traitement thermique sous vide.

La couche mince $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ ($t = 300\text{nm}$; $\text{TT} = 550^{\circ}\text{C}$) présente les meilleures propriétés thermoélectriques. Cependant, cet échantillon a révélé une répartition du magnésium inhomogène en épaisseur et des fissures. Malgré cela, un coefficient Seebeck élevé et une conductivité électrique améliorée sont obtenus, respectivement grâce à une densité de porteurs faible et une plus grande proportion des plans de cuivre (006) responsables de la conduction, parallèles à la surface.

III. Conclusions

Dans ce chapitre, les couches minces de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2:\text{Mg}$ d'épaisseur 100 nm traitées entre 500 et 800 $^{\circ}\text{C}$ ont été étudiées pour leurs propriétés thermoélectriques en comparaison avec les oxydes $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ et $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$. Les propriétés structurales et microstructurales sont proches de celles des couches minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$. La présence des microfissures sur l'échantillon recuit à 800 $^{\circ}\text{C}$ a été montrée avec l'observation AFM et la variation de $d(110)$ a permis de montrer la présence des contraintes pour des températures inférieures à 800 $^{\circ}\text{C}$. La conductivité électrique maximale est obtenue pour l'échantillon recuit à la même température optimale que l'oxyde $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ c'est-à-dire à 550 $^{\circ}\text{C}$. Cependant, la conductivité électrique de la solution solide n'a pas été améliorée en comparaison avec celle de la couche mince de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$. Quant au coefficient Seebeck, la

présence des atomes de fer dans $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ a été bénéfique mais n'a pas suffi à augmenter le facteur de puissance comparé à la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 100 nm. En effet, le facteur de puissance optimal de la couche mince de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ est de $36 \mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 200°C alors que celui de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ est de $60 \mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à la même température. Autrement dit, la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 100 nm traitée à 550°C présente des propriétés thermoélectriques encourageantes comparées à l'oxyde mixte de $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$.

L'étude comparative des trois composés a révélé que la couche mince $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 300 nm traitée à 700°C est le plus performant en termes de facteur de puissance avec $84 \mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 200°C . Cela est dû à la faible densité de porteurs et une orientation des plans de cuivre favorable à la conduction électrique dans le plan de la couche mince.

Toutefois, il faut noter que la conductivité thermique est une propriété dont il faut tenir en compte pour évaluer la performance thermoélectrique d'un matériau. De ce fait, le transfert thermique dans les couches minces sera étudié dans le chapitre suivant, afin d'identifier des spécialités liées d'une part à la propriété des couches minces et d'autre part à la présence du substrat qui contribue également au transfert thermique.

IV. Références

- [1] **M. Lalanne**, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2010, *Etude de phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$: vers de nouveaux TCO de type p.*
- [2] **C. Ruttanapun, S. Maensiri**, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 49, p. 495103, 2015, *Effects of spin entropy and lattice strain from mixed-trivalent $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ on the electronic, thermoelectric and optical properties of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$).*
- [3] **J. Tauc**, *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1968, *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si.*

Chapitre 6 : Etude des propriétés thermiques des couches minces et élaboration et caractérisation d'un module thermoélectrique

Ce chapitre est consacré aux propriétés thermiques des couches minces et à l'étude préliminaire d'un module thermoélectrique.

Dans la première partie, les propriétés thermiques des couches minces seront le sujet d'étude. En effet, parmi les propriétés physiques des matériaux, la connaissance des propriétés thermiques est cruciale pour une large gamme d'applications telles que la microélectronique ^{1, 2}, les systèmes micro électromécaniques ³, les barrières thermiques ^{4, 5}, la photonique ⁶ et la thermoélectricité ⁷. En particulier, la détermination de la conductivité thermique est essentielle pour calculer le facteur de mérite ZT qui révèle la performance d'un matériau thermoélectrique. La mesure de la conductivité thermique est bien maîtrisée dans le cas des matériaux massifs. Les méthodes les plus utilisées sont la méthode de plaque chaude gardée ^{8, 9} et la méthode du flux radial ¹⁰ à l'état stationnaire, la méthode du fil chaud ¹¹ et la sonde thermique ¹² en régime quasi-établi et la méthode de laser flash ¹³ et la méthode de la source plane ¹⁴ en régime transitoire. Ces techniques de mesure ont plusieurs inconvénients notamment le temps de mesure, le coût, la taille, le type (conducteur, isolant...) et la préparation de l'échantillon ¹⁵. Cependant, il est encore plus difficile de déterminer la conductivité thermique dans le cas d'une couche mince en raison de la faible quantité de matière responsable du transfert de chaleur. En plus de la méthode de la thermo-réflectance ¹⁶, la méthode 3ω ^{17, 18} qui est généralement utilisée pour caractériser la conductivité thermique d'une couche mince, nécessite quelques approximations comme un substrat isotherme (conductivité thermique élevée) et semi-infini, un flux de chaleur quasi-statique et 1D dans le film et une convection et un rayonnement négligeables. Cette méthode est également restrictive du fait de l'utilisation des procédés microélectroniques à plusieurs étapes et n'est pas valable pour les échantillons à forte porosité ¹⁹. Pour ces raisons, la conductivité thermique des oxydes étudiés n'a pas pu être mesurée au sein du laboratoire. De ce fait, dans un premier temps une couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 300 nm traitée à 700 °C a été envoyée à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM) afin d'obtenir sa conductivité thermique par la méthode 3ω . La valeur de conductivité thermique obtenue avec cette méthode nous a ainsi permis de calculer le facteur de mérite de la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$.

Dans la littérature certains auteurs ont pris seulement en compte la contribution du substrat dans la détermination de ZT ²⁰. Pérez-Rivero *et al* ²¹ ont calculé un facteur de mérite modifié, ZT' , en utilisant la conductivité thermique du substrat, cependant sans aucune démonstration de la validité de cette relation. Il est vrai que dans le cas d'une couche mince, le gradient thermique dans le film peut être considérablement influencé par la conductivité thermique du substrat. A cet effet, dans un deuxième temps, une étude sur le transfert de chaleur dans les couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ déposées sur le substrat de silice amorphe a été menée en utilisant la modélisation par la méthode des éléments finis avec le logiciel «Comsol Multiphysics». Le choix de ce matériau s'explique par sa stabilité en température sous air et l'absence de fissure (chapitre 3). Pour analyser la contribution des propriétés thermiques du substrat sur le comportement thermique du film, l'impact des différentes caractéristiques du film telles que l'émissivité, la conductivité thermique et l'épaisseur sur le gradient de température à la surface de la couche mince a été étudié et comparé au gradient de température à la surface du substrat seul, lorsqu'une température chaude est appliquée sur un côté.

La seconde partie de ce chapitre a été dédiée à un module thermoélectrique réalisé à partir d'une couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. Après la description de l'élaboration de ce module, ses performances ont été présentées en termes de puissance électrique et comparées aux données de la littérature.

I. Etude des propriétés thermiques des couches minces

Le comportement thermique des couches minces sera étudié dans cette partie tout d'abord d'un point de vue expérimental par la mesure de la conduction thermique à l'aide de la méthode 3ω appliquée sur un film de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ déposé sur un substrat de silicium et dans un second temps par une approche de modélisation en prenant un exemple d'un film de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ déposé sur un substrat de silice amorphe.

I.1. Conductivité thermique par la méthode 3ω

La mesure de la conductivité thermique par la méthode 3ω a été réalisée à l'ICGM en fin de thèse. Etant donné que la cible de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ était complètement utilisée au moment de

préparer l'échantillon à mesurer, nous avons choisi la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ qui a montré le meilleur facteur de puissance lorsqu'elle était recuite à 700°C .

Pour cela, 300 nm de ce matériau a été déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence sur un substrat de silicium et recuit à 700°C sous vide. Afin d'éviter la diffusion du cuivre de la delafossite dans le silicium, une couche mince de 30 nm de SiO_2 a été élaborée par dépôt chimique en phase vapeur au préalable sur le substrat. Une couche supplémentaire de SiO_2 isolante électriquement, a également été déposée après le dépôt de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ pour l'isoler de l'élément chauffant comme le décrit la Figure 6-1. L'élément chauffant a été placé sur cette couche isolante avec une largeur de $29\text{ }\mu\text{m}$ (contrôlé au profilomètre).

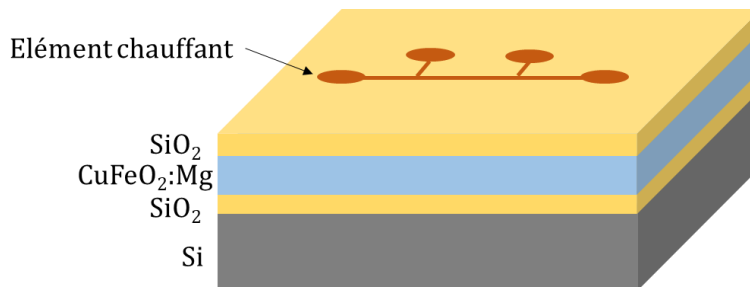


Figure 6-1 : Schéma décrivant l'échantillon pour la mesure de conductivité thermique par la méthode 3ω

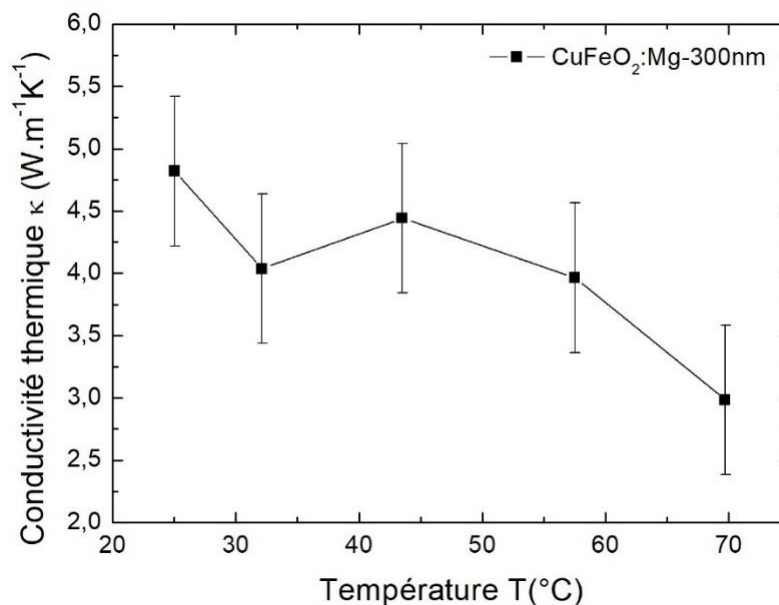


Figure 6-2 : Conductivité thermique de la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 300 nm traitée à 700°C en fonction de la température.

Les faibles valeurs de la conductivité thermique obtenue pour ce matériau contrairement à d'autres oxydes comme ZnO ²² s'explique en partie par le mécanisme de conduction polaronique où la contribution des porteurs à la conductivité thermique est considérée faible. La loi de Wiedeman-Franz ²³ (chapitre 1) qui relie la contribution électronique de la conductivité thermique à la conductivité électrique ne s'applique pas dans le cas de ces matériaux. La Figure 6-2 montre la diminution de la conductivité thermique de la couche mince de CuFeO₂:Mg en fonction de la température. Les valeurs obtenues sont inférieures aux valeurs de conductivité thermique du massif CuFeO₂ déterminées par Nozaki *et al* ²⁴ (8,6 W.m⁻¹K⁻¹ à 28 °C) et Ruttanapun *et al* ²⁵ (6,0 W.m⁻¹K⁻¹ à 31 °C) à l'aide de la méthode laser flash. Ce résultat est en accord avec le comportement généralement admis des matériaux en couches minces dans lesquelles les effets de micro- et nanostructuration provoquent une diminution de la conductivité thermique par rapport aux mêmes matériaux à l'état massif.

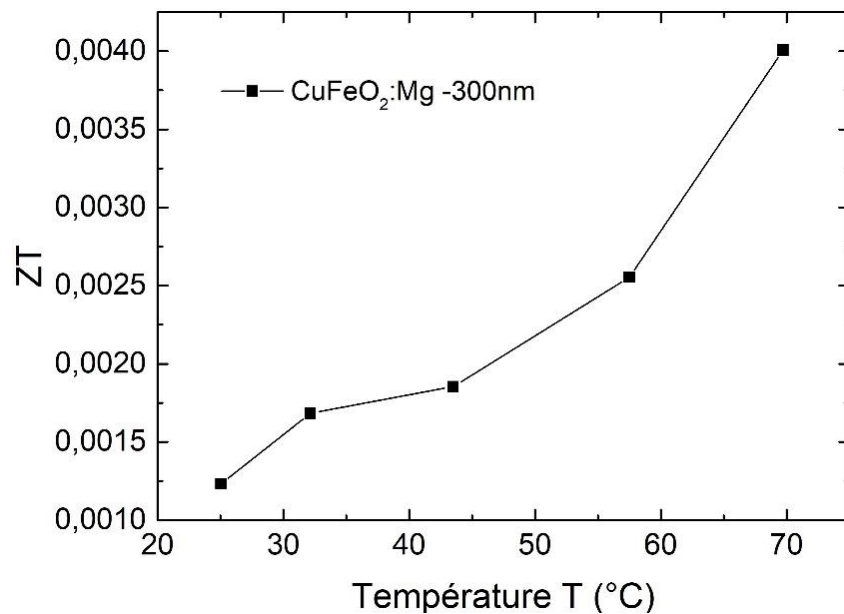


Figure 6-3 : Facteur de mérite de la couche mince de CuFeO₂:Mg d'épaisseur 300nm traitée à 700 °C en fonction de la température.

La Figure 6-3 montre le facteur de mérite ZT de la couche mince de CuFeO₂:Mg calculé avec la conductivité thermique déterminée avec la méthode 3 ω en fonction de la température. Dans la littérature ²⁶, le ZT de la delafossite est limité par une conductivité thermique qui demeure encore trop élevée (5-10 W.m⁻¹K⁻¹) par rapport à d'autres matériaux thermoélectriques car la propagation des phonons est facilitée via les couches

d'octaèdres MO_6 . Cependant, la conductivité thermique du film est diminuée par rapport au massif ($< 5\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) ce qui aboutit à un facteur de mérite encourageant de 0,004 à 70 °C qui reste une température faible pour une application thermoélectrique. Toutefois, il est encore possible d'améliorer la performance thermoélectrique en induisant un désordre dans les couches d'octaèdres FeO_6 pour augmenter la diffusion des phonons.

I.2. Modélisation thermique

Dans le cas où le matériau thermoélectrique est une couche mince, les propriétés physiques prises en compte pour le calcul de ZT , et notamment la conductivité thermique, sont celles du film. L'influence du substrat est totalement négligée. Cependant, une couche mince avec le substrat peut être considérée comme un nouveau matériau (composite). Le substrat ne contribue ni dans la conductivité électrique, ni dans le coefficient Seebeck (s'il est choisi parmi un isolant électrique comme c'est le cas pour la silice amorphe) mais participe à la conduction thermique. Quelques auteurs ²¹ ont proposé une formule modifiée $(ZT)^*$ dans laquelle la conductivité thermique de la couche mince a été négligée du fait d'une épaisseur très petite par rapport au substrat et seule la conductivité thermique du substrat (k_s) a été prise en compte.

$$(ZT)^* = \frac{\sigma S^2}{k_s} T \quad (6-1)$$

L'obtention d'une différence de température élevée entre deux points distincts à la surface de la couche mince est primordiale pour les propriétés thermoélectriques.

Dans cette partie, nous avons recherché les conditions de validité permettant l'utilisation du facteur de mérite modifié dans le cas de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ déposé sur silice amorphe. Pour ce faire, nous avons déterminé les limites aux valeurs de l'épaisseur, l'émissivité et la conductivité thermique de la couche mince menant à un écart de température entre la surface de la couche et du substrat seul de moins de 1% à un point donné.

Pour cela, le transfert de chaleur dans les solides qui se définit comme l'échange d'énergie dû à une différence de température, a été modélisé en utilisant la méthode des éléments finis avec le logiciel Comsol Multiphysics. Cette méthode permet d'étudier un objet

physique continu par un modèle discret approximé en résolvant des équations différentielles partielles à partir des conditions aux limites.

I.2.a. Méthodologie

I.2.a.(i) Description du modèle

La géométrie étudiée est basée sur un modèle 3D du substrat de $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ (dimensions des substrats utilisés au cours de ces travaux de thèse). Dans ce modèle, la couche mince est considérée comme étant la surface supérieure (Figure 6-4). Elle est définie comme surface (modèle de coque) en raison de la difficulté de maillage engendrée par la grande différence d'épaisseur entre le substrat (1 mm) et la couche mince (centaines de nm). Dans cette partie, le substrat et la couche mince sont considérés comme étant de la silice amorphe et du $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ respectivement.

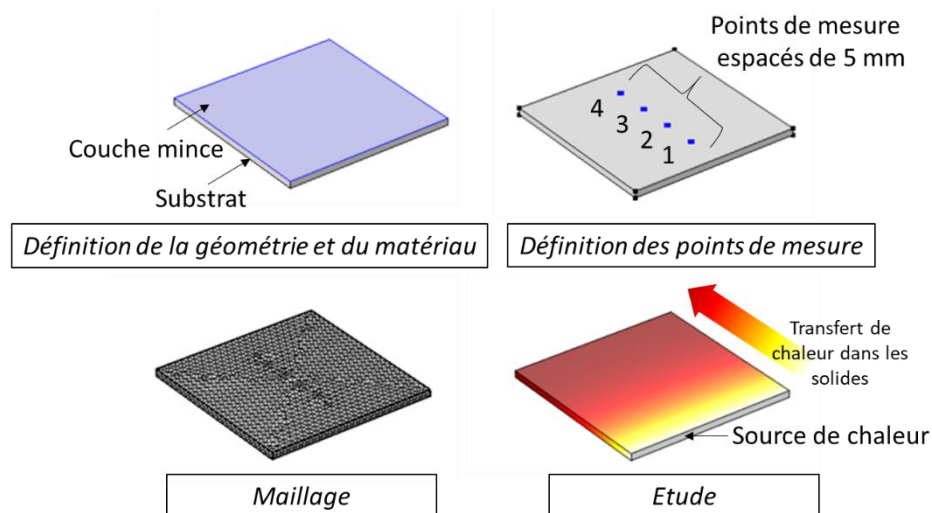


Figure 6-4 : Description de la géométrie du modèle.

Afin d'étudier le transfert de chaleur et déterminer le profil de température, quatre points de mesure sont placés à la surface de la couche mince et à la surface du substrat seul. Ensuite, les lois physiques qui régissent le transfert de chaleur dans les solides sont appliquées. Ces lois physiques qui sont décrites ci-dessous, exigent de connaître au préalable quelques propriétés physiques (émissivité, capacité calorifique, conductivité thermique, coefficient de convection), les conditions initiales (température de la source chaude et température ambiante) et les conditions aux bords (épaisseurs, dimension de l'échantillon). Concernant le maillage, les éléments tétraédriques à mailles fines sont bien

adaptés à ce modèle et sont géométriquement simples. En effet, le type de maillage peut fortement affecter les résultats de la simulation, donc les éléments de maillage et leur taille ont été soigneusement choisis pour avoir un temps de calcul correct tout en ayant des résultats fiables. Une fois que le maillage est correctement réalisé et que les nœuds des éléments (sommets des tétraèdres) coïncident avec les points de mesure, l'étude est réalisée en régime permanent. Les équations physiques qui découlent des lois physiques sont résolues aux nœuds du maillage.

I.2.a.(ii) Description des lois physiques utilisées

Le module « transfert de chaleur dans les solides » de Comsol est utilisé pour cette étude et peut être caractérisé par trois mécanismes de transfert thermique décrits à la Figure 6-5. Les données d'entrée de ce module sont la densité, la capacité calorifique, l'émissivité, la conductivité thermique, l'épaisseur des matériaux, la température ambiante et celle de la source de chaleur. La source de chaleur décrit la génération de la chaleur dans un domaine du modèle. Dans cette étude, la température de la source de chaleur est fixée à 100 °C. Dans certains cas, elle a été augmentée à 250 °C afin d'étudier son influence sur les propriétés thermiques du système (film+substrat).

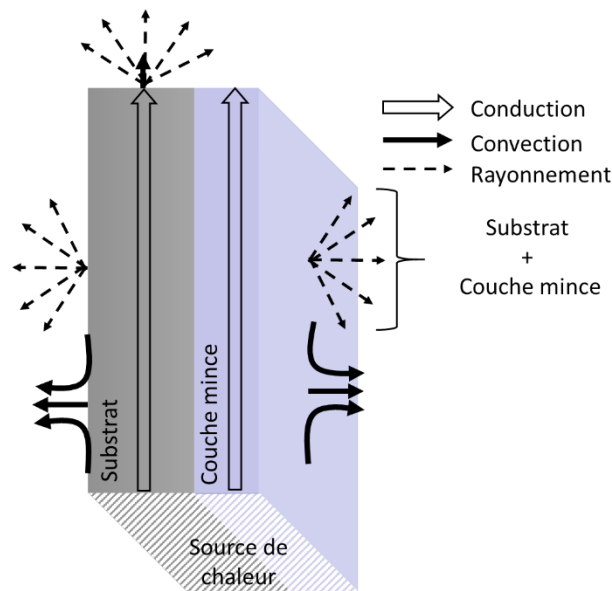


Figure 6-5 : Schéma représentant les trois mécanismes du transfert de chaleur pour la géométrie adoptée.

La résistance de contact entre le substrat et la couche mince a été négligée car la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ est dense et adhère bien au substrat (chapitre 3). Autrement dit, l'effet de la diffusion est supposé faible à cette interface.

La Figure 6-5 décrit les trois mécanismes de transfert de chaleur (conduction, convection et rayonnement) appliqués au modèle.

- La conduction correspond au transfert de chaleur qui se produit par le mouvement des porteurs et la vibration du réseau (phonons). Le transfert de chaleur dans les solides est majoritairement dû à la conduction thermique décrite par la loi de Fourier ²⁷ donnée par l'équation (6-2):

$$\vec{q} = -k\vec{\Delta T} \quad (6-2)$$

Où k est la conductivité thermique qui est considérée comme isotrope et indépendante de la température dans cette étude (les couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ ont des grains isotropes) et ΔT est le gradient thermique.

- La convection thermique se produit lorsque la chaleur est dissipée par un fluide qui s'écoule ²⁸. La dissipation thermique d'une surface solide par un fluide est décrite par le coefficient de transfert de chaleur, h , suivant l'équation (6-3):

$$\vec{n} \cdot \vec{q} = h (T - T_\infty) \quad (6-3)$$

Où \vec{n} est le vecteur normal à la surface et T_∞ est la température ambiante.

Dans notre cas, la convection naturelle externe avec un flux d'air laminaire ²⁹ déjà implémentée dans Comsol a été choisie.

- Le transfert de chaleur par rayonnement est dû à la perte d'énergie du matériau qui émet des photons infrarouges par sa surface et il est décrit par la loi de Stefan Boltzmann (Equation (6-4)) :

$$\vec{n} \cdot \vec{q} = \varepsilon \sigma (T^4 - T_\infty^4) \quad (6-4)$$

Avec ε l'émissivité, σ la constante de Stefan Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}\text{K}^{-4}$).

I.2.b. Détermination expérimentale des paramètres physiques

Afin de résoudre les équations ci-dessus, certaines propriétés de la couche mince et du substrat comme la capacité calorifique, l'émissivité, la densité et la conductivité thermique doivent être déterminées au préalable.

La capacité calorifique (Cp):

A l'état stationnaire, la capacité calorifique n'affecte pas le transfert thermique et devient inutile. Cependant, nous l'avons tout de même déterminée pour une poudre de CuCrO₂:Mg. Elle a été obtenue en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour « Differential Scanning Calorimetry ») modèle Mettler Toledo DSC1 avec un capteur HSS7. Les mesures DSC ont été effectuées sur le bac vide, la référence (alumine) et l'échantillon en utilisant les mêmes conditions (Figure 6-6). A partir de ces signaux DSC, la capacité calorifique de la poudre de CuCrO₂:Mg est calculée ³⁰ suivant la formule:

$$Cp = \frac{H}{h} \times \frac{m_r}{m_s} \times C_{pr} \quad (6-5)$$

Où H est la différence entre le signal DSC de l'échantillon et du bac vide, h la différence entre le signal de la référence et le bac vide, m_r la masse de la référence, m_s la masse de l'échantillon et C_{pr} la capacité calorifique de la référence ³¹.

La capacité calorifique augmente avec la température, ce qui est un comportement normal (absence de transition de phase) et les valeurs obtenues sont en accord avec la littérature ³².

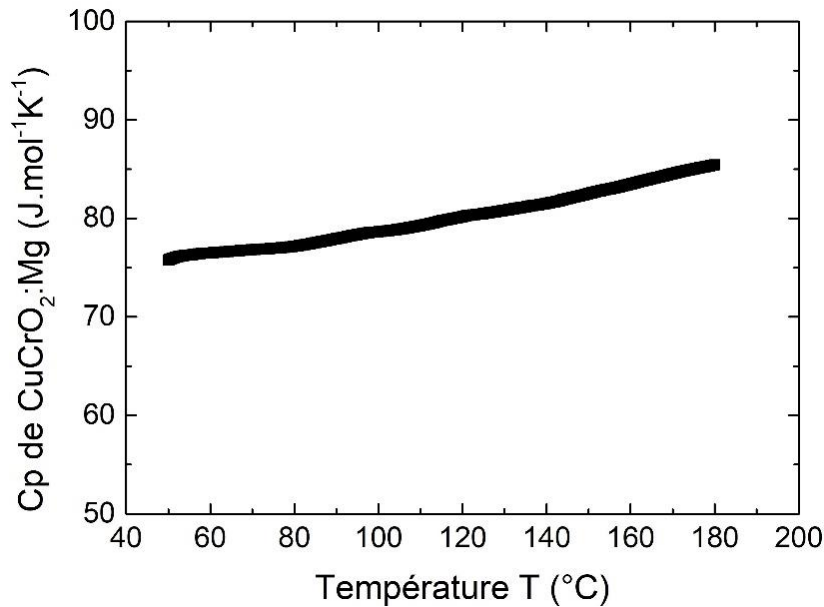


Figure 6-6 : Capacité calorifique mesurée sur une poudre de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ en fonction de la température.

L'émissivité (ϵ) :

L'émissivité de la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ et du substrat (silice amorphe) ont été mesurées avec un émissomètre modèle AE1. Cet appareil de mesure approxime l'émittance hémisphérique totale à 65 °C. La calibration de l'appareil est faite en utilisant un matériau à base d'aluminium qui a une émissivité de 0,87 et un matériau à base de laiton avec un dépôt de nickel qui a une émissivité de 0,06. La mesure de l'émissivité donne 0,83 pour la silice amorphe et 0,76 pour la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ déposée sur le substrat de silice amorphe. Pour vérifier que les mesures sur films ne sont pas influencées par le substrat, trois épaisseurs différentes (100, 300 et 600 nm) ont été mesurées et ont donné la même valeur de l'émissivité à l'incertitude près. Les films sont donc opaques aux photons infrarouges émis par le substrat, par conséquent, dans cette étude elle est considérée comme constante avec l'épaisseur. De plus, nous avons fait l'approximation qu'elle reste constante dans la gamme de température utilisée pour le modèle (25 °C-250 °C).

La densité (ρ) :

La densité de la silice amorphe a été prise dans la littérature ³³ et vaut $2,21 \text{ g.cm}^{-3}$. Celle de CuCrO_2 a été calculée théoriquement en utilisant le volume de la maille ($133,7 \text{ \AA}$) et vaut $5,49 \text{ g.cm}^{-3}$.

La conductivité thermique (k) :

La conductivité thermique de la silice amorphe également prise dans la littérature ³⁴, vaut $1,38 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à température ambiante et varie peu jusqu'à $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Par conséquent, elle est prise comme constante. Celle du $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ massif ³⁵ vaut $7 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à température ambiante et elle est inconnue dans le cas des couches minces.

Propriétés physiques	$\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$	Silice amorphe
C_p à $100 \text{ }^\circ\text{C}$	$536 \text{ J.Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (mesurée sur la poudre)	$730 \text{ J.Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (donnée de la littérature ³³)
ϵ	$0,76$ (mesurée sur la couche mince)	$0,83$ (mesurée sur le substrat)
ρ	$5,49 \text{ g.cm}^{-3}$ (calculée théoriquement)	$2,21 \text{ g.cm}^{-3}$ (donnée de la littérature ³³)
k à $25 \text{ }^\circ\text{C}$	$7 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (donnée de la littérature ³⁵)	$1,38 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (donnée de la littérature ³⁴)

Tableau 6-1 : Propriétés physiques de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ et de la silice amorphe utilisées dans la simulation

Les propriétés physiques de la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ et du substrat utilisées dans la simulation sont résumées dans le Tableau 6-1. Pour étudier l'influence de ces propriétés sur le transfert thermique, nous avons fait varier la conductivité thermique, l'émissivité et l'épaisseur de la couche mince dans une large gamme.

I.2.c. Représentation des résultats

La simulation du modèle décrit ci-dessus donne la répartition de la température à la surface de la couche mince déposée sur le substrat et à la surface du substrat seul. La Figure 6-7 montre un schéma de la couche mince déposée sur le substrat et décrit les positions où les températures sont prises en indiquant un exemple avec le point 4.

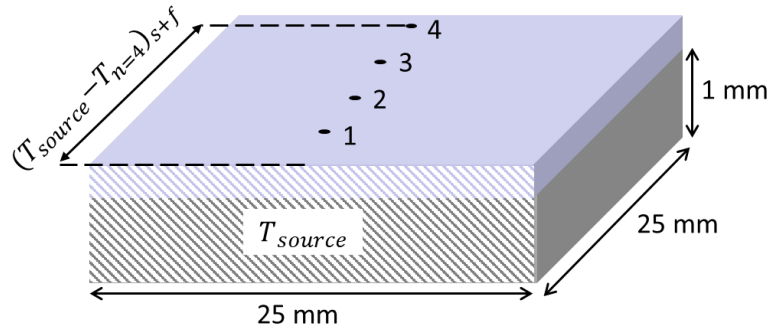


Figure 6-7 : Schéma représentant la couche mince déposée sur le substrat.

$$\alpha = \frac{(T_{source} - T_n)_{s+f}}{(T_{source} - T_n)_s} \quad (6-6)$$

En utilisant ces températures, le coefficient α peut être calculé et il relie la différence de température à la surface du substrat seul $((T_{source}-T_n)_s)$ à la différence de température à la surface de la couche mince $(T_{source}-T_n)_{s+f})$ à une position « n » donnée de l'échantillon (Equation (6-6)). Par définition, le coefficient α met en évidence l'influence de la couche mince sur le transfert thermique de l'ensemble couche mince et substrat. Toutefois, afin de faciliter la représentation des résultats, c'est le paramètre $(1-\alpha)$ qui a été utilisé à la place de α dans la suite du chapitre. Si $(1-\alpha)$ est positif, $(0 < \alpha < 1)$, la présence de la couche mince augmente la température au point « n », en comparaison avec la température qui serait obtenue à la surface du substrat seul. Si $(1-\alpha)$ est négatif, $(\alpha > 1)$, la température à la surface de la couche mince est plus faible. Enfin, si $(1-\alpha)$ est égal à 0 $(\alpha = 1)$, la présence de la couche mince n'affecte pas la différence de température. Autrement dit, la température à la surface de la couche mince déposée sur le substrat est la même que la température à la surface du substrat seul, au point « n ».

Les résultats de la simulation devraient donc nous renseigner sur l'influence du film sur le gradient thermique obtenu en surface. Nous avons recherché en particulier à déterminer les valeurs limites de l'épaisseur, de l'émissivité et de la conductivité thermique de la couche mince permettant d'obtenir $(1-\alpha) < 0,01$. Pour ces conditions limites la variation de température à la surface de la couche mince comparée à la variation sur le substrat seul, à un point donné, sera inférieure à 1 %.

I.2.d. Vérification expérimentale de $T_{\text{mesurée}}$ et $T_{\text{simulée}}$

Afin de valider les températures données par le modèle, la température à la surface du substrat de silice amorphe (car sa conductivité thermique est connue) a été simulée et mesurée expérimentalement sur ce même échantillon. La Figure 6-8a montre le schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure de la température à l'horizontale. Comme on peut le voir, le substrat est collé avec une pâte thermique horizontalement sur la plaque chauffante. Cela permet d'éviter l'échauffement par la convection de la plaque chauffante. En effet, la surface de la plaque chauffante est grande devant la surface du substrat et ne fait pas partie du modèle précédent. La température à la surface du substrat est simulée dans ce cas en utilisant « la convection naturelle externe sur une plaque horizontale » également implémenté dans le logiciel Comsol.

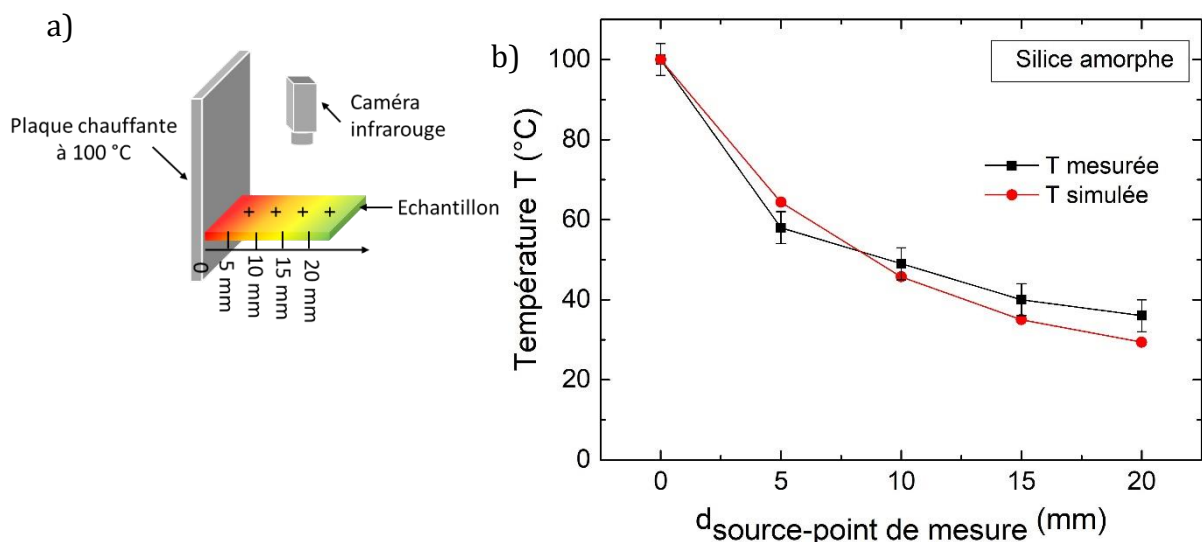


Figure 6-8 : a) Schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure de température à l'horizontale. b) Température mesurée et température simulée à la surface du substrat de silice amorphe.

La température de surface a été mesurée à l'aide d'une caméra infrarouge sur quatre points recouverts de carbone situés à des distances similaires à celles utilisées pour la simulation. Les températures simulées et mesurées sont tracées à la Figure 6-8b en fonction de la distance entre la source de chaleur et les points de mesures. Ces températures ont une variation similaire. L'écart observé est dû soit à l'incertitude de mesure de la caméra infrarouge ou soit à la perturbation thermique causée par la présence de la plaque chauffante qui dépasse. Néanmoins, les points simulés donnent des

valeurs qui rentrent dans la gamme d'incertitude de la mesure expérimentale, ce qui permet de valider le modèle simulé avec le logiciel Comsol en utilisant la méthode des éléments finis.

I.2.e. Résultats des simulations

I.2.e.(i) Influence de la conductivité thermique du film

La Figure 6-9a montre la variation de $(1-\alpha)$ en fonction de la conductivité thermique du film lorsque les autres propriétés (émissivité, épaisseur) sont fixées. Nous avons fait varier la conductivité thermique entre 0,5 et 1000 $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$. La limite à 1% de $(1-\alpha)$ due à la présence de la couche mince est représentée en pointillé dans la Figure 6-9a. Dans cette gamme de conductivité thermique, $(1-\alpha)$ est positif pour les quatre points de mesure, ce qui indique que la présence d'une couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 300 nm augmente la température à la surface de la couche mince comparée au substrat seul. Cette augmentation de température est de plus en plus élevée lorsque la conductivité thermique de la couche mince devient grande. De plus, elle dépend évidemment de la position des points de mesure par rapport à la source de chaleur. Les résultats de la simulation montrent des valeurs positives pour $(1-\alpha)$ lorsque la conductivité thermique du film est inférieure à 1,38 $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, ce qui permet de révéler l'importance du transfert thermique par convection et par rayonnement même si la conduction prédomine. Comme la convection thermique est supposée être la même dans le cas du substrat seul et de la couche mince déposée sur le substrat car la géométrie de l'échantillon ne change pas, l'obtention de valeurs de $(1-\alpha)$ positives pour les conductivités inférieures à celle du substrat peut être attribuée au transfert de chaleur par rayonnement plus grand dans le cas du substrat seul.

Afin de visualiser plus facilement les conditions limites, nous avons reporté dans la Figure 6-9b les valeurs de conductivité thermique du film pour lesquelles $(1-\alpha = 1\%)$ en fonction de la distance simulée. La zone hachurée correspond aux valeurs de la conductivité thermique de la couche mince pour lesquelles, la variation de la température à la surface de la couche mince comparée au substrat seul est inférieure à 1% lorsque 100 °C ou 250 °C sont appliquées sur la tranche de l'échantillon (couche mince/substrat). D'ailleurs cette

zone s'élargie lorsque la température de la source de chaleur augmente mais également lorsque la distance entre le point de mesure et la source de chaleur augmente.

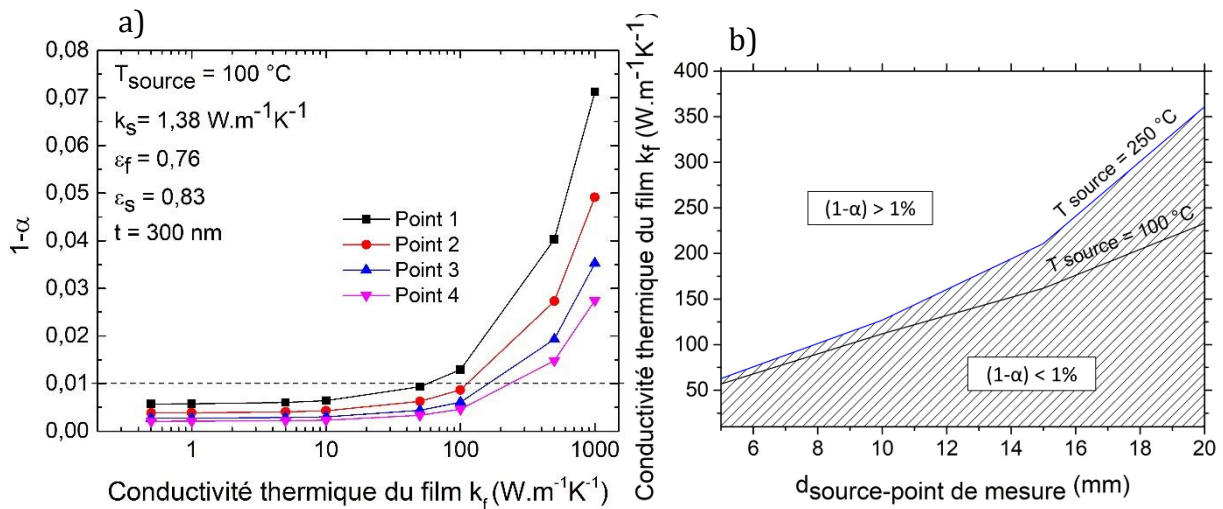


Figure 6-9 : a) Variation de $(1-\alpha)$ en fonction de la conductivité thermique du film lorsque l'on applique 100°C . b) Limite de la conductivité thermique du film en fonction de la distance entre la source et le point de mesure pour deux températures appliquées (100 et 250°C).

D'après la Figure 6-9b, nous pouvons voir par exemple que pour avoir $(1-\alpha)$ supérieur à 1%, une jambe thermoélectrique de 10 mm devrait avoir une conductivité thermique supérieure à $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, qui est bien plus élevée que pour $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ massif. En effet, la bibliographie indique que la conductivité thermique de $\text{CuCrO}_2\text{ Mg}$ massif est de $7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300 K et varie peu avec la température. De plus, les couches minces ont généralement une conductivité thermique inférieure à celle du massif.

Les résultats des simulations indiquent donc que dans les couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 300 nm déposées sur silice amorphe, la valeur de $(1-\alpha)$ reste inférieure à 1% quel que soit la longueur de jambe et pour une gamme de température appliquée suffisamment élevée. Le facteur de mérite modifié peut donc être utilisé dans le cas de nos couches.

I.2.e.(ii) Influence de l'épaisseur du film

L'épaisseur de la couche mince est un paramètre important et contrôlable qui influence le transfert de chaleur dans les solides. La Figure 6-10a montre la variation de l'épaisseur limite ($(1-\alpha) = 0,01$) en fonction de la distance entre la source de chaleur et le point de mesure de la température pour trois conductivités thermiques différentes du film.

L'épaisseur limite augmente lorsque la distance entre la source et le point de mesure augmente pour une conductivité thermique du film donnée. Par exemple, la couche mince d'épaisseur 100 nm est dans le domaine où $(1-\alpha)$ est inférieur à 1% même avec une conductivité thermique de $100 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$.

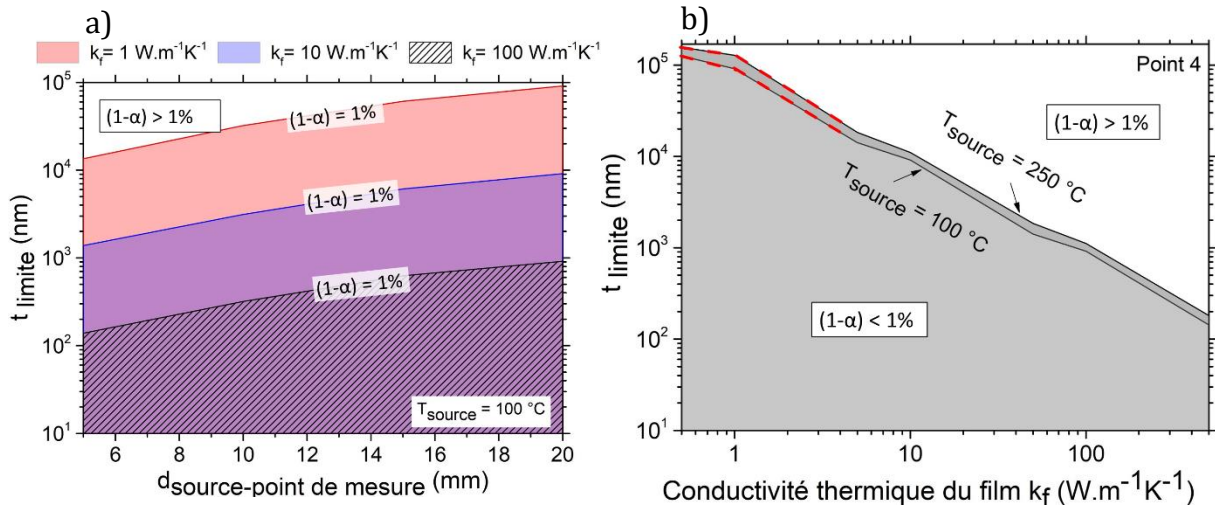


Figure 6-10 : a) Epaisseur limite du film en fonction de la distance entre la source et le point de mesure pour trois conductivités thermiques du film. b) Epaisseur limite en fonction de la conductivité thermique du film pour deux températures de la source de chaleur au point de mesure 4.

La Figure 6-10b montre l'épaisseur limite de la couche mince en fonction de la conductivité thermique du film pour deux températures de la source au point de mesure 4 ($d_{\text{source-point de mesure}} = 20 \text{ mm}$). La variation est similaire pour tous les points de mesure qui ne sont pas représentés à la Figure 6-10b. L'épaisseur limite du film diminue lorsque la conductivité thermique du film augmente. Ce résultat montre que plus la couche mince a une épaisseur faible, plus elle peut avoir une conductivité thermique élevée sans affecter le gradient thermique de l'ensemble couche mince et substrat. Compte tenu de la conductivité thermique de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ massif de $7 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300 K, l'épaisseur limite approximative atteint $10 \text{ }\mu\text{m}$ si la température est prise à une distance de 20 mm de la source chaleur. Par conséquent, pour les épaisseurs de couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ inférieures à $10 \text{ }\mu\text{m}$, la contribution de la conductivité thermique du film dans le calcul de facteur de mérite peut alors être négligée.

I.2.e.(iii) Influence de l'émissivité

Il est nécessaire de connaître l'impact de l'émissivité du film sur le gradient thermique à la surface de la couche mince. L'émissivité reflète la capacité du matériau à perdre de la chaleur par rayonnement. C'est une propriété intrinsèque du matériau qui varie de 0 à 1 pour un matériau dense. Le transfert de chaleur par rayonnement peut être augmenté par la rugosité de surface, dans ce cas on parle de l'émissivité effective qui peut être supérieure à 1. Dans cette étude, la rugosité de surface de la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ est négligée car les micrographies AFM ont montré des valeurs de 'Ra' très faibles (0,3 nm). Les valeurs d'émissivité utilisées dans le modèle ont donc été limitées à 1. Pour un point de mesure donné, il est ainsi possible de définir une plage d'émissivité à l'intérieur de laquelle la différence de température entre la couche mince déposée (T_{f+s}) et le substrat seul (T_s) est moins de 1%.

La Figure 6-11a représente ces domaines de valeurs d'émissivité du film (zones colorées) en fonction de la distance par rapport à la source, pour trois valeurs différentes de conductivité thermique du film. Les domaines sont délimités par les valeurs limites d'émissivité pour lesquelles la variation de température du film par rapport au substrat seul est de 1%. Les valeurs situées en dessous de la limite basse de ε_f correspondent aux émissivités pour lesquelles la température du film sera supérieure à celle du substrat seul ($T_{f+s} > T_s$) avec un écart supérieur à 1%. Au contraire, les valeurs situées au-dessus de la limite haute de ε_f correspondent aux émissivités pour lesquelles la température du film sera inférieure à celle du substrat ($T_{f+s} < T_s$) avec un écart supérieur à 1%. Dans ce dernier cas, la limite haute est seulement visible pour les distances inférieures à 10 mm par rapport à la source de chaleur et pour les films avec de faibles conductivités thermiques. Pour les grandes distances et les fortes conductivités thermiques du film, la limite haute correspondrait à des valeurs de ε_f supérieures à 1, qui ne s'appliquent pas à notre cas. Il n'est donc pas possible d'avoir une température plus faible que le substrat seul par le biais de l'émissivité si le film est thermiquement trop conducteur ou si le point de mesure est à une distance trop éloignée de la source.

La Figure 6-11a montre également que quel que soit la conductivité thermique, le domaine d'émissivité permis afin d'avoir des différences de température inférieures à 1% s'élargit avec la distance par rapport à la source. A partir de ces résultats, on confirme à nouveau que $(ZT)^*$ peut être utilisé pour une couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ de 300 nm

d'épaisseur qui a une émissivité de 0,76 et une conductivité thermique de $7 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300 K sous forme massif.

Sur la Figure 6-11b, on remarque que le domaine d'émissivité permis s'accroît avec l'augmentation de la température de la source. L'émissivité limite basse diminue lorsque cette température augmente pour n'importe quelle valeur de conductivité thermique du film. Ainsi lorsque la température de la source est élevée, il est possible d'utiliser un matériau moins émissif sans impacter le gradient de température obtenu à la surface. Cette tendance est la même pour tous les points de mesures qui ne sont pas représentés ci-dessous.

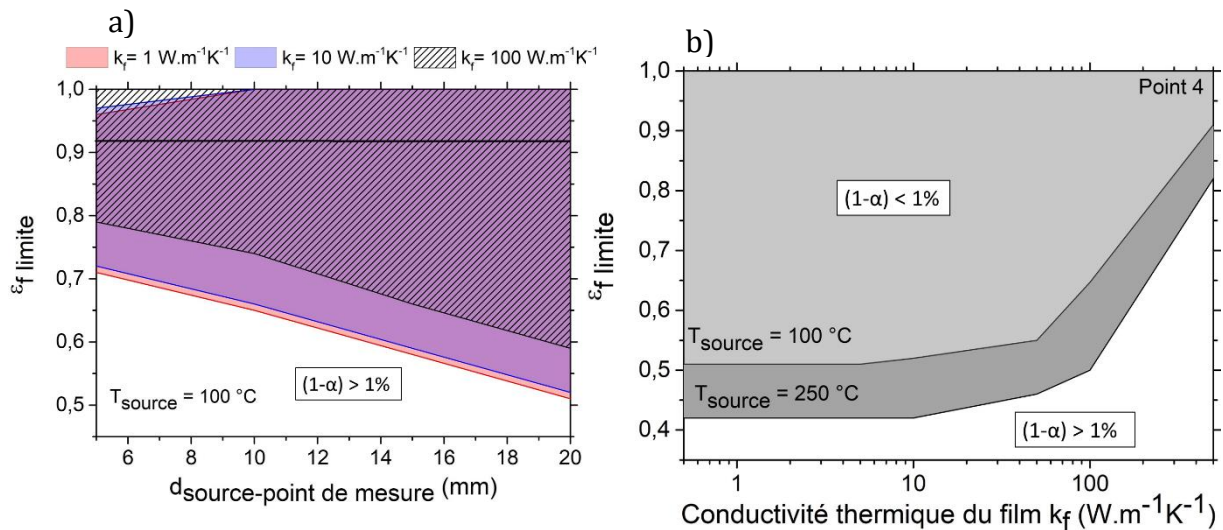


Figure 6-11 : a) Emissivité limite en fonction de la distance entre la source et le point de mesure pour trois conductivités thermiques du film. b) Emissivité limite en fonction de la conductivité thermique du film pour deux températures de la source de chaleur au point 4.

La Figure 6-12 représente l'évolution de l'émissivité nécessaire afin de n'avoir aucune différence de température entre le film déposé et le substrat seul ($1-\alpha = 0$). Nos simulations ont montré que cette valeur d'émissivité est indépendante de la distance par rapport à la source et de la température de la source. Sur la courbe on peut ainsi constater que lorsque la conductivité thermique du film augmente il est possible de conserver un gradient thermique constant en utilisant une couche mince dont l'émissivité est plus élevée. Cette dernière est en générale négligée dans les matériaux en couches minces.

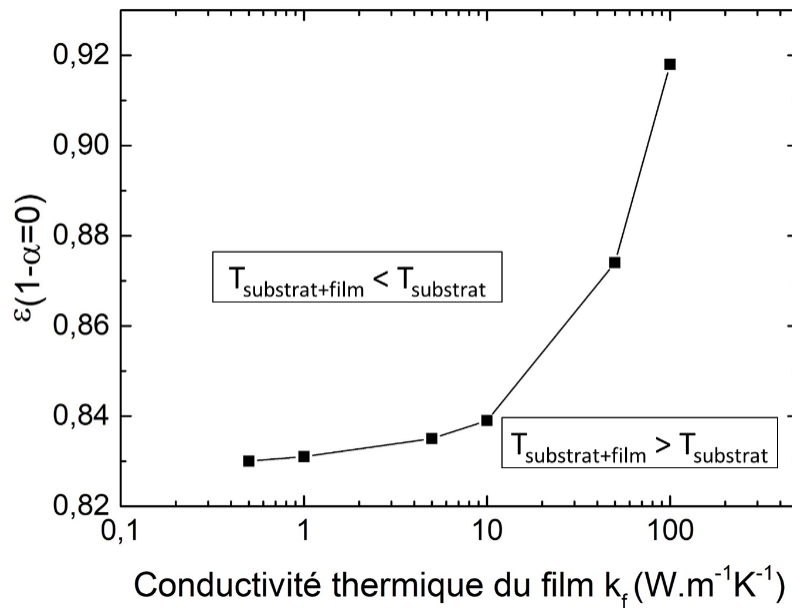


Figure 6-12 : Emissivité de la couche mince déposée pour avoir ($1-\alpha = 0$) en fonction de la conductivité thermique du film pour toutes positions et températures de la source de chaleur.

En conclusion, on remarque que tout comme la conductivité thermique et l'épaisseur du film, l'émissivité joue un rôle particulièrement important pour le gradient thermique dans le cas des couches minces. Cependant elle est rarement prise en compte pour les applications thermoélectriques alors qu'elle peut, lorsqu'elle est élevée, permettre d'obtenir des gradients de température plus importants et être de ce fait fortement profitable aux applications thermoélectriques.

I.2.f. Facteur de mérite modifié

Le facteur de mérite modifié $(ZT)^*$ a été calculé pour la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ optimale trouvée dans le chapitre 3 (Température de recuit = 550 °C ; épaisseur = 100 nm) en utilisant la conductivité électrique et le coefficient Seebeck présentés dans le chapitre 3 et la conductivité thermique de la silice amorphe (substrat) publiée par Combis *et al* ³⁴. La Figure 6-13a montre le facteur de mérite modifié de cet échantillon en fonction de la température en comparaison avec les données de la littérature. Grace aux propriétés thermiques du substrat, $(ZT)^*$ de la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 100 nm atteint 0,02 à 210 °C alors que $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ massif étudié par Hayashi *et al* ³⁵ a un ZT de 0,008 à la même température. Ce résultat montre clairement l'amélioration potentielle

pouvant être obtenue dans un dispositif en couche mince par rapport à un dispositif thermoélectrique massif avec un matériau de même composition.

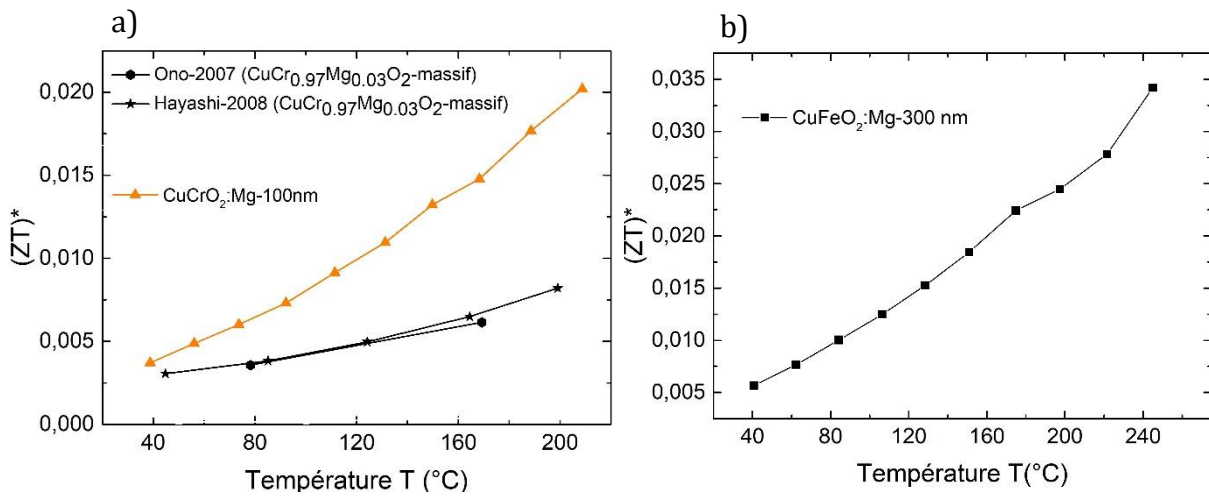


Figure 6-13 : a) Facteur de mérite modifié $(ZT)^*$ de la couche mince de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ d'épaisseur 100 nm recuite à 550 °C en comparaison avec les données de la littérature et b) de la couche mince de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ d'épaisseur 300 nm traitée à 700 °C.

En utilisant le même raisonnement que la couche mince de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$, le facteur de mérite modifié de la couche mince de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ traitée à 700 °C sous vide peut être calculé à partir de la conductivité thermique du substrat de silice amorphe. En effet, la conductivité thermique du massif ($6 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$)²⁵, l'émissivité (0,72) et l'épaisseur (300 nm) de la couche mince de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ sont bien inférieures aux limites prédites par le modèle pour avoir $(1-\alpha) < 1\%$. La Figure 6-13b montre que $(ZT)^*$ atteint 0,02 à 160 °C comparé à la couche mince de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ qui atteint le même $(ZT)^*$ à 210 °C. Cette augmentation du facteur de mérite modifié dans le cas de la couche mince de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ est due au facteur de puissance plus élevé en comparaison avec la couche mince de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$. Cependant, Maëva Lalanne a montré dans les travaux de thèse³⁶ que la phase CuFeO_2 est instable à partir de 500 °C sous air contrairement à la phase CuCrO_2 car elle se décompose en CuO et CuFe_2O_4 , ce qui limiterait son application au-dessus de cette température.

II. Etude d'un module thermoélectrique

La couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 100 nm a montré des propriétés thermoélectriques intéressantes. De ce fait, un module planaire « unileg » (avec un seul matériau thermoélectrique) à base de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ a été élaboré et caractérisé.

II.1. Elaboration du module thermoélectrique

Le module thermoélectrique à base d'oxyde $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ a été élaboré en utilisant la technique de dépôt par pulvérisation cathodique-magnétron sur un substrat de silice amorphe avec les paramètres de dépôt décrits dans le chapitre 3. Pour cela, des masques en polymère (PacoPlus 4500) avec une épaisseur de 300 μm ont été réalisés par découpe laser afin de déposer les jambes thermoélectriques. Un masque a été placé au-dessus des substrats nettoyés au préalable afin de déposer 100 nm de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ comme le montre la Figure 6-14. Puis les jambes thermoélectriques obtenues ont été traitées à 550 °C sous vide. Enfin, les contacts électriques entre les extrémités des jambes thermoélectriques ont été réalisés à l'aide d'un autre masque au travers duquel une couche d'or d'une épaisseur de 100 nm a été déposée avec un métalliseur.

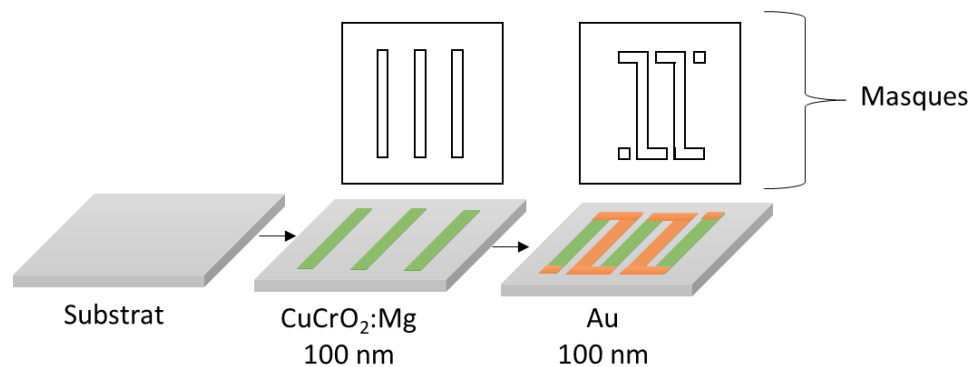


Figure 6-14 : Schéma représentant l'élaboration du module thermoélectrique « unileg ».

II.2. Caractérisation du module « unileg » avec $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$

Afin de caractériser le module, deux spots de carbone ont été placés à la surface du substrat pour la mesure de la température avec une caméra thermique. La Figure 6-15a montre une photographie de ce module avec les spots de carbone après la caractérisation.

Les contacts électriques ont été faits avec deux pointes en tungstène. La nature ohmique des contacts a été vérifiée en traçant le courant électrique en fonction du potentiel électrique comme le montre la Figure 6-15b.

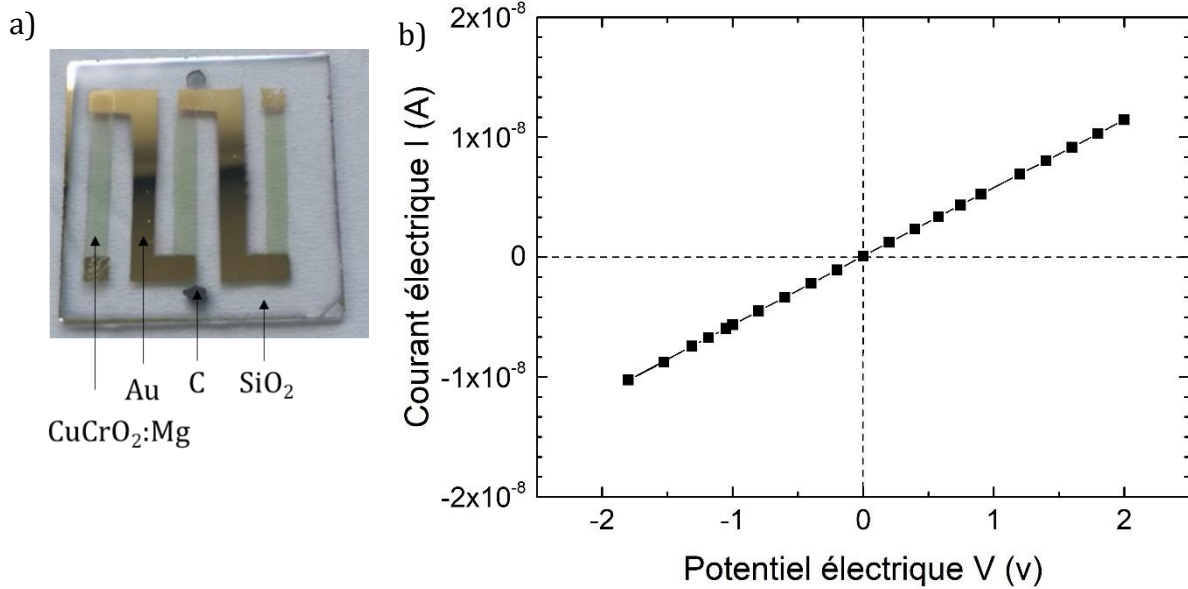


Figure 6-15 : a) Photographie du module « unileg ». b) Courant électrique en fonction du potentiel mesuré pour la détermination de la nature du contact électrique (pointes en tungstène).

Le coefficient Seebeck cumulé des jambes thermoélectriques a été mesuré de la même façon que la couche mince de CuCrO₂:Mg pleine plaque. Il s'agit d'une propriété qui est indépendante de la géométrie du matériau. Par conséquent, le coefficient Seebeck cumulé des trois jambes doit théoriquement être égal à :

$$S_{(\text{module}-3 \text{ legs})} = 3 \times S_{\text{CuCrO}_2:\text{Mg}} + 2 \times S_{\text{Au}} \quad (6-7)$$

La Figure 6-16 représente le coefficient Seebeck mesuré sur le module et sur la couche mince de CuCrO₂:Mg en fonction de la température. Le coefficient Seebeck du métal (Au) pouvant être négligé devant le coefficient Seebeck de l'oxyde CuCrO₂:Mg, ces résultats montrent que le module trois jambes a un coefficient Seebeck environ trois fois supérieur à celui du matériau seul avec une erreur de 17%. Cette erreur peut être due à l'hétérogénéité des jambes thermoélectriques et le gradient thermique non uniforme due aux effets de bord.

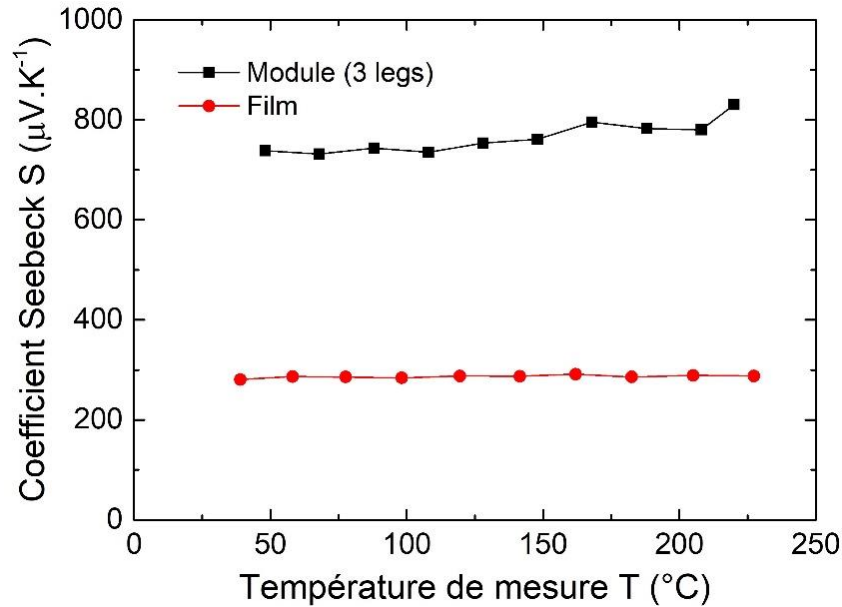


Figure 6-16 : Coefficient Seebeck du module à base de $CuCrO_2:Mg$ et du film pleine plaque en fonction de la température de mesure.

La puissance du module a été mesurée avec un gradient thermique imposé et un gradient thermique libre (Figure 6-17).

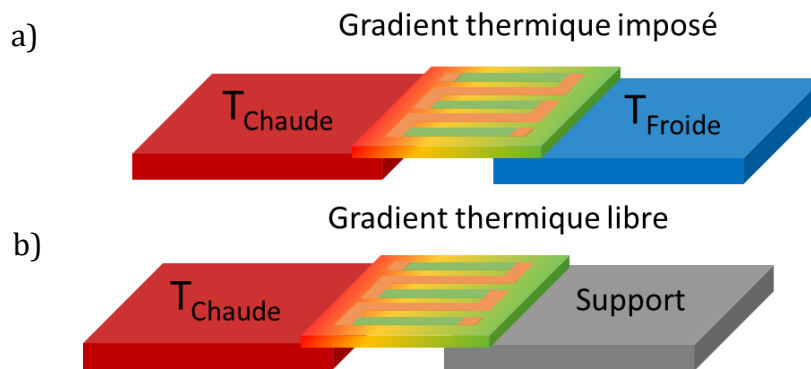


Figure 6-17 : Schéma représentant a) le gradient thermique contrôlé et b) le gradient thermique libre utilisé pour la caractérisation du module.

Dans un premier temps, le module a été soumis à un gradient thermique imposé (Figure 6-17a), c'est-à-dire, la température chaude et la température froide ont été appliquées sur chaque côté du module pour avoir trois différences de température (10, 20 et 30 $^{\circ}C$) et cela entre 40 et 220 $^{\circ}C$.

Dans un deuxième temps, un gradient thermique libre a été appliqué pour caractériser le module. Dans ce cas, la température chaude a été imposée et augmentée progressivement

pour la caractérisation à haute température (jusqu' à 220 °C) et la température froide a été laissée libre.

Afin de mesurer la puissance débitée par le module thermoélectrique lorsqu'il y a un gradient de température à ses bornes, le montage électrique représenté à la Figure 6-18 a été réalisé avec une résistance variable et un nano-voltmètre. En mesurant la tension aux bornes d'une résistance variable (U_m), le courant à la sortie du module (i) a été calculé en utilisant la loi d'Ohm. La puissance débitée est donnée par la formule :

$$P = i \times U_m \quad (6-8)$$

$$U_m = E - r \times i \quad (6-9)$$

Où E est la force électromotrice interne qui vient de l'effet Seebeck et r est la résistance électrique interne du module qui est reliée à la résistivité des jambes thermoélectriques et les résistances de contacts.

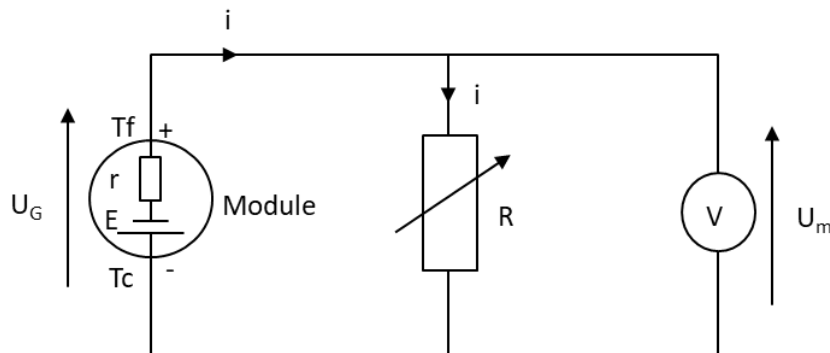


Figure 6-18 : Schéma représentant le montage électrique réalisé pour la mesure de la puissance du module.

En remplaçant l'équation (6-9) dans l'équation (6-8), on obtient :

$$P = E \times i - r \times i^2 \quad (6-10)$$

La puissance maximale est obtenue par :

$$P_{max} = \left(\frac{dP}{di} \right) = E - 2ri = 0 \quad (6-11)$$

Dans ce cas, i_{Pmax} et P_{max} sont données par :

$$i_{Pmax} = \frac{E}{2r} \quad (6-12)$$

$$P_{max} = \frac{E^2}{4r} \quad (6-13)$$

Gradient de température contrôlé :

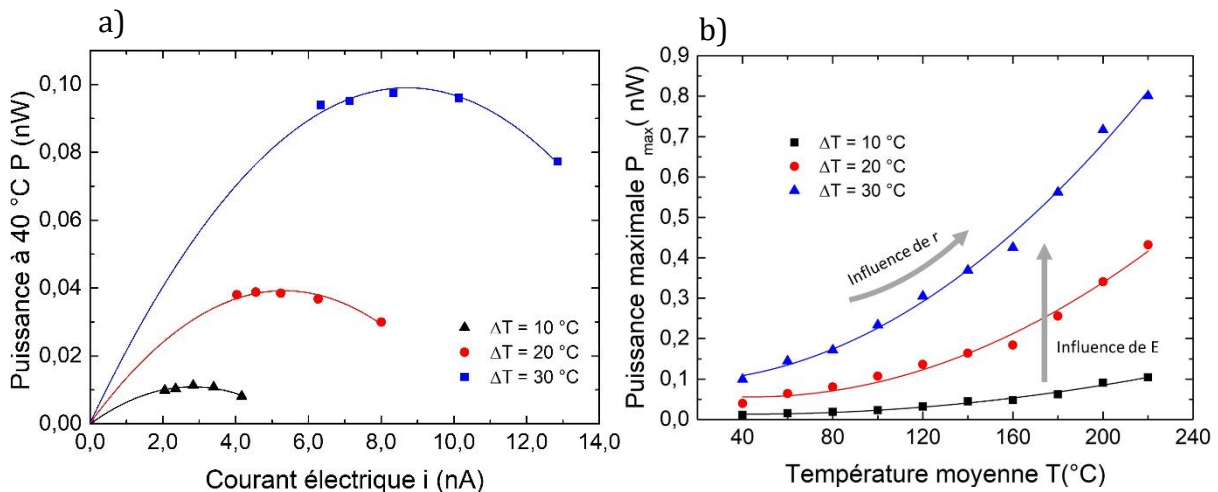


Figure 6-19 : a) Puissance débitée à 40 °C en fonction du courant électrique. b) Puissance maximale en fonction de la température moyenne pour différents gradients thermiques.

La puissance électrique mesurée a bien une variation parabolique en fonction du courant (Figure 6-19a) comme le décrit l'équation (6-10). Elle augmente lorsque le gradient thermique appliqué augmente en raison de l'accroissement de la tension Seebeck. La Figure 6-19b montre que la puissance maximale augmente également en fonction de la température moyenne car la résistance interne du module diminue (accroissement de la conductivité électrique de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ avec la température). Elle atteint 0,8 nW à 220 °C pour un gradient de température de 30 °C. Le module thermoélectrique « unileg » élaboré avec la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ montre donc des résultats intéressants qui peuvent

être améliorés en augmentant la différence de température notamment en appliquant un gradient libre.

Gradient thermique libre :

La température appliquée a été augmentée graduellement et la température sur le côté froid a été mesurée à l'aide d'une caméra infrarouge ciblée sur un spot carbone (Figure 6-17b et Figure 6-20a). Lorsque que la température sur le côté chaud atteint 220 °C, la température sur le côté froid ne dépasse pas 46 °C. Cette légère augmentation de température au côté froid est due au transfert de chaleur naturel et libre régi essentiellement par le substrat. Contrairement aux massifs, il est ainsi possible d'obtenir de très grands gradients thermiques en raison de la très faible conductivité thermique du substrat, ce qui est intéressant pour les performances thermoélectriques du module à base de couche mince.

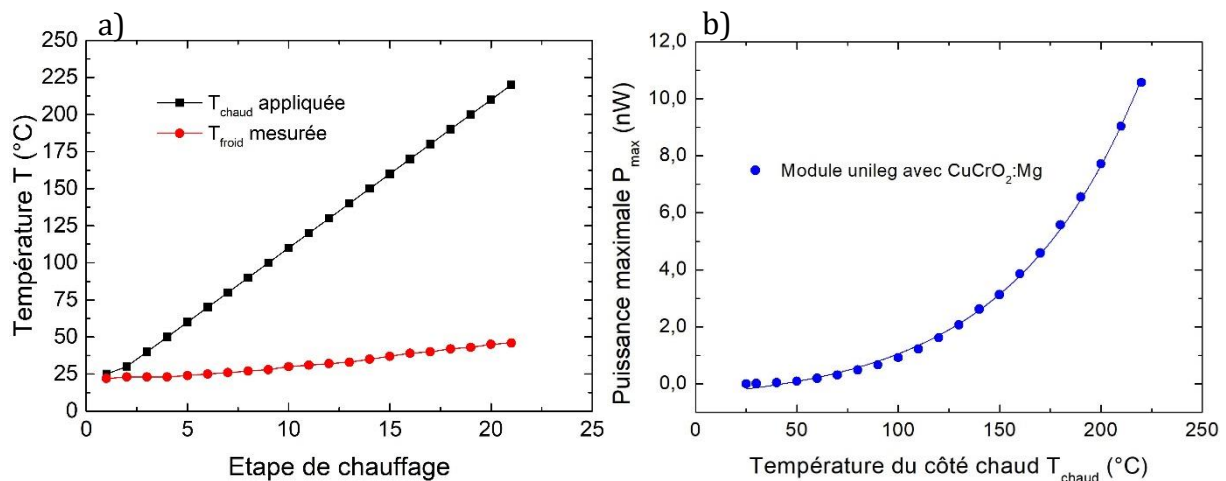


Figure 6-20 : a) Température appliquée sur le côté chaud et température mesurée sur le côté froid du module « unileg » en fonction de l'étape de chauffage. b) Puissance maximale en fonction de la température chaude.

La puissance maximale débitée par le module lorsque le gradient thermique libre est appliqué à ses bornes est tracée en fonction de la température chaude à la Figure 6-20b. Elle atteint 10,6 nW pour une température chaude de 220 °C. Saini *et al*³⁷ ont également étudié un module thermoélectrique bileg à base de couches minces d'oxydes. Ils ont choisi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ comme matériaux thermoélectrique de type p, et $\text{ZnO}:\text{Al}$ comme matériau thermoélectrique de type n. Avec ce module, ils atteignent au mieux 0,03 nW lorsque 300

°C est appliquée sur le côté chaud et avec une différence de température de 230 °C. Loureiro *et al* ³⁸ ont mesuré la puissance maximale d'une jambe thermoélectrique de ZNO:Al et ont trouvé 0,9 nW pour une différence de température de 3,6 °C. Comparé à ces résultats, le module thermoélectrique à partir de la couche mince d'oxyde CuCrO₂:Mg montre des résultats encourageants. Le gradient thermique libre permet donc d'avoir une puissance plus élevée pour ce type de géométrie car la différence de température aux bornes du module est plus grande. Cependant, la section de passage étant faible, le courant reste limité et est donc faible comparé aux modules thermoélectriques massifs. Néanmoins, les applications thermoélectriques visées par les modules thermoélectriques massifs et couches minces ne sont pas identiques. Les modules couches minces sont dédiés à des applications dans le domaine de microélectroniques à faible puissance.

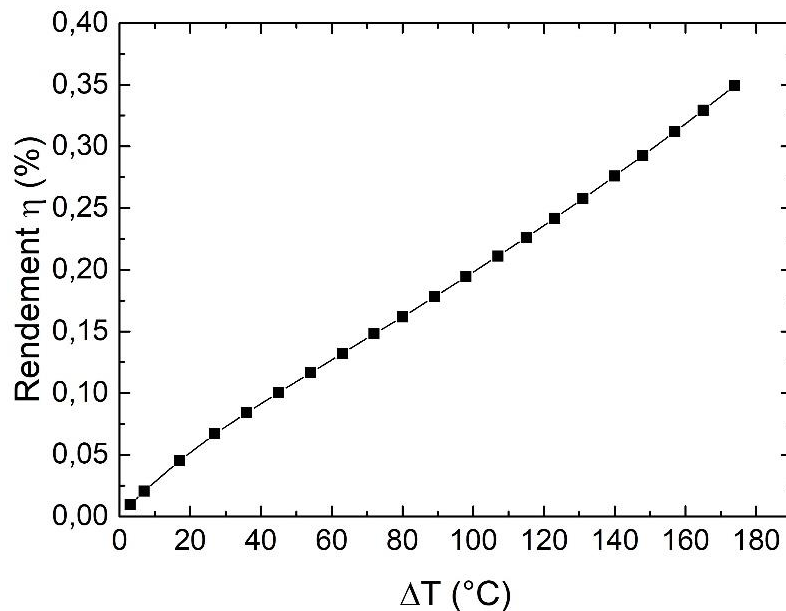


Figure 6-21 : Rendement du module en fonction du gradient thermique.

Le rendement du module (relation donnée dans le chapitre 1) a été calculé en utilisant le facteur de mérite modifié du composite de la couche mince de CuCrO₂:Mg déposée sur le substrat de silice amorphe et représenté à la Figure 6-21. Le rendement atteint 0,35 % pour une différence de température de 174 °C. Fan *et al* ³⁹ ont reporté 1,5 % de rendement pour un module thermoélectrique en couches minces de Bi₂Te₃ (type n) et de Sb₂Te₃ (type p), lorsque 110 °C et 25 °C sont appliquées respectivement sur côté chaud et froid. Dans notre cas, les oxydes qui sont dédiés pour des applications à haute température

pourraient présenter un rendement bien meilleur pour un gradient thermique élevé vers les plus hautes températures.

III. Conclusions

Dans ce chapitre, les propriétés thermiques et les modules thermoélectriques à base de couches minces d'oxydes delafossite ont été étudiés. Pour cela, dans un premier temps, la conductivité thermique de la couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ a été mesurée en utilisant la méthode 3ω , ce qui a permis de calculer le ZT de ce matériau.

Dans un deuxième temps, le transfert thermique dans les couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ a été modélisé en utilisant le logiciel Comsol multiphysique qui utilise la méthode des éléments finis. Grâce à cette modélisation, l'influence des paramètres et des propriétés telles que la conductivité thermique, l'épaisseur, l'émissivité de la couche mince sur le transfert thermique de la couche mince et du substrat a été discutée. Les résultats des simulations ont permis de trouver les limites dans lesquelles l'utilisation du facteur de mérite modifié $(ZT)^*$ est justifiée dans le cas des couches minces d'oxyde $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$.

Dans la dernière partie, un module thermoélectrique « unileg » à base de couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ a été élaboré en utilisant la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence et caractérisé électriquement. Pour cela, deux types de gradients thermiques ont été appliqués : un gradient thermique contrôlé et un gradient thermique libre. La puissance maximale débitée par le module a été déterminée pour les deux types de gradients. Dans les deux cas, elle augmente lorsque la différence de température à ses bornes augmente. Le gradient thermique libre permet d'avoir un grand gradient thermique à la surface du module dû à la faible conductivité thermique du composite (couche mince+ substrat). Il permet ainsi d'avoir une puissance maximale de 10,6 nW pour une température chaude de 220 °C et un rendement de conversion de 0,35 % pour une différence de température de 174 °C. Cette première étude concernant un module thermoélectrique à base de couche mince d'oxyde delafossite a montré des résultats encourageants en comparaison avec les modules à base de couches minces trouvés dans la littérature.

IV. Références

- [1] **J. Ma, H. H. Hng**, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 13, no. 8, pp. 461–464, 2002, *High thermal conductivity ceramic layered system substrates for microelectronic applications*.
- [2] **P. Procter, J. Solc**, in *1991 Proceedings 41st Electronic Components & Technology Conference*, pp. 835–842, *Improved thermal conductivity in microelectronic encapsulants*.
- [3] **L. Shi, C. Yu, J. Zhou**, *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 47, pp. 22102–22111, 2005, *Thermal Characterization and Sensor Applications of One-Dimensional Nanostructures Employing Microelectromechanical Systems*.
- [4] **P. G. Klemens, M. Gell**, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 245, no. 2, pp. 143–149, 1998, *Thermal conductivity of thermal barrier coatings*.
- [5] **A. J. Slifka, B. J. Filla, J. M. Phelps, G. Bancke, C. C. Berndt**, *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 7, no. 1, pp. 43–46, 1998, *Thermal Conductivity of a Zirconia Thermal Barrier Coating*.
- [6] **S. H. Aref, J. Yekta**, *Opt. Fiber Technol.*, vol. 20, no. 4, pp. 374–379, 2014, *Analysis of modal characteristics and thermal effects on photonic crystal fiber laser*.
- [7] **L. L. Baranowski, G. Jeffrey Snyder, E. S. Toberer**, *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 20, p. 204904, 2013, *Effective thermal conductivity in thermoelectric materials*.
- [8] **ASTM C177 - 04**, 2008, Annual book of ASTM Standard, Ed., *Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus*.
- [9] **M. C. I. Siu, C. Bulik**, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 52, no. 11, pp. 1709–1716, 1981, *National Bureau of Standards line-heat-source guarded-hot-plate apparatus*.
- [10] **D. R. Flynn**, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Eng. Instrumentation*, vol. 67, no. 2, pp. 129–137, *A Radial-Flow Apparatus for Determining the Thermal Conductivity of Loose-Fill Insulations to High Temperatures*.
- [11] **H. M. Roder**, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*, vol. 86, no. 5, p. 457, 1981, *A Transient Hot Wire Thermal Conductivity Apparatus for Fluids*.
- [12] **J.-C. KRAPEZ**, *Ref TIP672WEB - "Mesures Phys.*, 2007, *Mesure de l'effusivité thermique - Méthodes par contact*.
- [13] **W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott**, *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9, pp. 1679–1684, 1961, *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*.
- [14] **T. Log, S. E. Gustafsson**, *Fire Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 43–49, 1995, *Transient plane source (TPS) technique for measuring thermal transport properties of*

building materials.

- [15] **W. Buck, S. Rudtsch**, *Springer Handbook of Metrology and Testing*, 2011, pp. 453–483, *Thermal Properties*.
- [16] **A. J. Schmidt, R. Cheaito, M. Chiesa**, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 80, no. 9, p. 094901, 2009, *A frequency-domain thermoreflectance method for the characterization of thermal properties*.
- [17] **D. G. Cahill**, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, no. 2, pp. 802–808, 1990, *Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method*.
- [18] **D. Zhao, X. Qian, X. Gu, S. A. Jajja, R. Yang**, *J. Electron. Packag.*, vol. 138, no. 4, p. 040802, 2016, *Measurement Techniques for Thermal Conductivity and Interfacial Thermal Conductance of Bulk and Thin Film Materials*.
- [19] **C. Dames**, *Annu. Rev. heat Transf.*, pp. 7–45, 2013, *Chapter 2 Measuring the thermal conductivity of thin films: 3 omega and related electrothermal methods*.
- [20] **J. Alvarez-Quintana**, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 84, pp. 206–210, 2015, *Impact of the substrate on the efficiency of thin film thermoelectric technology*.
- [21] **A. Pérez-Rivero, M. Cabero, M. Varela, R. Ramírez-Jiménez, F. J. Mompean, J. Santamaría, J. L. Martínez, C. Prieto**, *J. Alloys Compd.*, vol. 710, no. 710, pp. 151–158, 2017, *Thermoelectric functionality of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ epitaxial thin films on yttria-stabilized zirconia crystalline substrate*.
- [22] **X. Wu, J. Lee, V. Varshney, J. L. Wohlwend, A. K. Roy, T. Luo**, *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 22504, 2016, *Thermal Conductivity of Wurtzite Zinc-Oxide from First-Principles Lattice Dynamics – a Comparative Study with Gallium Nitride*.
- [23] **S. Walia, S. Balendhran, H. Nili, S. Zhuiykov, G. Rosengarten, Q. H. Wang, M. Bhaskaran, S. Sriram, M. S. Strano, K. Kalantar-zadeh**, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 8, pp. 1443–1489, 2013, *Transition metal oxides – Thermoelectric properties*.
- [24] **T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani**, *J. Chem. Eng. JAPAN*, vol. 40, no. 13, pp. 1205–1209, 2007, *Thermoelectric Properties of Delafossite-Type Oxide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$)*.
- [25] **C. Ruttanapun, S. Maensiri**, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 49, p. 495103, 2015, *Effects of spin entropy and lattice strain from mixed-trivalent $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ on the electronic, thermoelectric and optical properties of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$)*.
- [26] **M. Schrade**, University of Oslo, 2014, *On the Oxygen Nonstoichiometry in Thermoelectric Oxides*.
- [27] **J. W. Gooch**, *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, 2011, pp. 323–323, *Fourier's Law of Heat Conduction*.
- [28] **M. Kaviany**, Springer, 2001, *Principles of convective heat transfer*.

- [29] **T. L. Bergman, F. P. Incropera**, *Sixth edition*, 2011, *Fundamentals of heat and mass transfer*.
- [30] **M. J. O'neili**, *Anal. Chem.*, vol. 38, no. 10, pp. 1331–1335, 1966, *Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry*.
- [31] **NETZSCH**, [Online]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/materials-applications/organics/alumina-specific-heat-determination/>. [Accessed: 27-Aug-2018] *Alumina — Specific Heat Determination*.
- [32] **T. Okuda, Y. Beppu, Y. Fujii, T. Onoe, N. Terada, S. Miyasaka**, *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 13, p. 134423, 2008, *Specific heat of delafossite oxide $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.03$)*.
- [33] **A. G. Romashin, Y. E. Pivinskii**, *Refractories*, vol. 9, no. 9–10, pp. 590–595, 1968, *Properties of fused silica ceramics*.
- [34] **P. Combis, P. Cormont, L. Gallais, D. Hebert, L. Robin, J.-L. Rullier**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 21, p. 211908, 2012, *Evaluation of the fused silica thermal conductivity by comparing infrared thermometry measurements with two-dimensional simulations*.
- [35] **K. Hayashi, K. Sato, T. Nozaki, T. Kajitani**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, pp. 59–63, 2008, *Effect of Doping on Thermoelectric Properties of Delafossite-Type Oxide CuCrO_2* .
- [36] **M. Lalanne**, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2010, *Etude de phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$: vers de nouveaux TCO de type p*.
- [37] **S. Saini, P. Mele, K. Miyazaki, A. Tiwari**, *Energy Convers. Manag.*, vol. 114, pp. 251–257, 2016, *On-chip thermoelectric module comprised of oxide thin film legs*.
- [38] **J. Loureiro, N. Neves, R. Barros, T. Mateus, R. Santos, S. Filonovich, S. Reparaz, C. M. Sotomayor-Torres, F. Wyczisk, L. Divay, R. Martins, I. Ferreira**, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 18, pp. 6649–6655, 2014, *Transparent aluminium zinc oxide thin films with enhanced thermoelectric properties*.
- [39] **P. Fan, Z. Zheng, Z. Cai, T. Chen, P. Liu, X. Cai, D. Zhang, G. Liang, J. Luo**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 3, p. 033904, 2013, *The high performance of a thin film thermoelectric generator with heat flow running parallel to film surface*.

Conclusions et perspectives

Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces d'oxydes de $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2:3\%\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1$) déposées sur des substrats de silice amorphe par pulvérisation cathodiques puis recuites sous vide. Nous avons étudié les influences de la température de traitement, de l'épaisseur et de la composition des films en vue d'optimiser leurs propriétés thermoélectriques.

Dans un premiers temps, nous avons élaboré des couches minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$. Pour étudier l'influence de la température de traitement de la couche sur les propriétés structurales, microstructurales et physiques, les couches minces d'épaisseur 300 nm ont été traitées entre 450 et 650 °C sous vide. La phase delafossite apparait à partir de 500°C et présente une microstructure dense. La conductivité électrique mesurée augmente avec la température de mesure en montrant ainsi un comportement classique d'un semi-conducteur. La valeur maximale ($0,60 \text{ S.cm}^{-1}$ à 40 °C) est obtenue pour l'échantillon recuit à 550 °C. En ce qui concerne le coefficient Seebeck, il est élevé ($325 \pm 25 \mu\text{V.K}^{-1}$) et constant avec la température de mesure, ce qui confirme une conduction de type polaronique et donne accès à la densité de porteurs grâce à la relation de Heikes étendue. La valeur obtenue ($(1,17 \pm 0,05) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) indique que la couche mince $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ étudiée est un semi-conducteur dégénéré. Les mesures optiques de réflexion et de transmission ont permis d'estimer l'énergie de gap optique. La valeur obtenue ($E_g = 2,92 \text{ eV}$) reste très élevée, ce qui est un avantage pour les propriétés thermoélectriques car cela permet d'éviter la présence simultanée des deux types de porteur à haute température et rend le matériau transparent dans le visible.

Par la suite, des couches minces d'épaisseurs différentes (25, 50, 100, 200, 300, 400 et 600 nm) ont été élaborées et traitées à 550 °C, ce qui correspond à la température de recuit optimale trouvée pour la conduction électrique. La variation de la microstructure et des contraintes en fonction de l'épaisseur ont permis d'expliquer les propriétés de transport. La conductivité électrique maximale est obtenue pour la couche mince d'épaisseur 100 nm et vaut $1,7 \text{ S.cm}^{-1}$ à 40°C. Le coefficient Seebeck diminue entre 25 et 100 nm puis reste constant avec l'épaisseur. Cette diminution entre 25 et 100 nm

pourrait être expliquée par la répartition inhomogène du Mg qui entrainerait un dopage non effectif et impacterait la densité de porteurs. Grâce à une conductivité électrique et un coefficient Seebeck élevé, le facteur de puissance optimal atteint $60 \mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 200°C pour un film de 100 nm d'épaisseur.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés thermoélectriques des couches minces de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$. Après un traitement thermique sous vide entre 550 et 800°C , soit les couches minces présentent des phases secondaires ($< 700^\circ\text{C}$), soit elles sont pures mais dans ce cas elles sont fissurées (800°C). La conductivité électrique optimale est obtenue pour la couche mince d'épaisseur 300 nm recuite à 700°C et vaut $1,08 \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C , malgré une mauvaise répartition du dopant observée dans la couche. Le coefficient Seebeck de l'échantillon optimal ne varie pas avec la température de mesure et reste élevé, ce qui conduit à un meilleur facteur de puissance que la couche mince d'oxyde $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ de même épaisseur.

Nous avons ensuite traité une solution solide $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 100 nm recuite entre 500 et 800°C . En effet, les études antérieures avaient montré que CuCrO_2 est stable jusqu'à 1000°C sous air alors que CuFeO_2 se décompose au-delà de 500°C sous air. Pour cette raison, une composition riche en chrome a été choisie afin de garder la stabilité en température de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ et de vérifier si cette substitution améliore les propriétés de transport. La conductivité électrique maximale est obtenue pour l'échantillon recuit à la même température optimale que l'oxyde $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ c'est-à-dire à 550°C . Cependant, la conductivité électrique de la solution solide a diminué en comparaison avec celle de la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. Quant au coefficient Seebeck, la présence des atomes de fer dans la structure de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ a été bénéfique mais n'a pas suffi à augmenter le facteur de puissance par rapport à la couche mince de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 100 nm dû la diminution de la conductivité électrique.

L'étude comparative des trois composés a montré que la couche mince $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ d'épaisseur 300 nm traitée à 700°C est le plus performant en termes de facteur de puissance ($84 \mu\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 200°C) grâce à une faible densité de porteurs et une orientation des plans de cuivre favorable à la conduction électrique dans le plan de la couche mince.

En dernière partie, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux propriétés thermiques des couches minces. Les mesures de conductivité thermique par la méthode 3ω ont été faites sur une couche mince de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$. Les valeurs obtenues sont inférieures à $5 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ entre 25 et 70 °C et sont plus faibles que les valeurs de conductivité thermique reportées dans la littérature pour les massifs de CuFeO_2 .

La modélisation Comsol nous a permis de déterminer les valeurs limites de la conductivité thermique, de l'émissivité et de l'épaisseur des films pour lesquelles l'utilisation du facteur de mérite modifié $((ZT)^* = S^2\sigma/k_s$ où k_s est la conductivité thermique du substrat) est valide dans le cas des couches minces d'oxyde $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. La limite a été fixée à moins de 1% d'augmentation de température à la surface du composite (substrat + couche mince) par rapport au substrat seul.

Dans cette partie, nous avons également montré une étude préliminaire d'un module thermoélectrique planaire « unileg » constitué de couches minces de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. La puissance maximale la plus élevée a été de 10,6 nW pour le gradient thermique libre avec une température chaude de 220 °C. Cette première étude concernant un module thermoélectrique à base de couche mince d'oxyde delafossite a montré des résultats encourageants en comparaison avec les modules à base de couches minces trouvés dans la littérature.

Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence l'intérêt des couches minces delafossite pour les propriétés thermoélectriques à haute température en vue d'une application potentielle dans les dispositifs de mesure de température de grande précision (grâce à un coefficient Seebeck constant en température et un faible pompage thermique) ou dans les circuits microélectroniques en tant que thermogénérateur.

En perspective, il serait intéressant de modifier le montage de mesure du coefficient Seebeck pour permettre la caractérisation des couches à de plus hautes températures et/ou sous atmosphère inerte. Dans ces travaux de thèse le coefficient Seebeck n'a été mesuré que jusqu'à 250 °C. Il serait pertinent de voir son évolution à haute température pour vérifier si le mécanisme de conduction change.

Dans cette étude, nous n'avons pas fait varier les conditions de dépôt qui pourtant ont une forte influence sur la microstructure des films et peuvent donc impacter leurs

propriétés de transport. Dans le cadre d'une étude ultérieure, la microstructure des couches minces de delafossite au chrome et au fer pourrait être optimisée en faisant varier la pression de dépôt. De plus nous avons constaté que la proportion en cuivre dans tous les films était supérieure à celle de la cible. En abaissant la puissance utilisée au cours du dépôt, il serait probablement possible d'obtenir une meilleure stœchiométrie.

Les couches minces présentées dans ce manuscrit ont toutes été déposées sur des substrats de silice amorphe. En raison de la très grande différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche mince de delafossite et le substrat, les couches minces traitées à hautes températures et avec des épaisseurs élevées ont présenté des fissures. Pour éviter cela, d'autres substrats pourraient être utilisés ou une couche d'adaptation pourrait être déposée entre la couche mince et le substrat. Par ailleurs, le substrat pourrait également être changé pour tenter d'accroître la quantité de plans (006) parallèles à la surface pour l'oxyde CuCrO_2 , ce qui permettrait d'augmenter sa conductivité électrique dans le plan en facilitant la mobilité des porteurs d'un point de vue macroscopique.

De plus, le dopant pourrait également être modifié pour améliorer d'avantage les propriétés thermoélectriques. En particulier, dans la littérature CuFeO_2 dopé Ni présente un facteur de puissance élevé sous forme massif. Le dopage des couches minces de delafossite par le nickel est donc une piste prometteuse à explorer. Enfin, il serait intéressant d'étudier, d'une part, d'autres compositions de delafossite, CuMO_2 , avec des éléments M différents et, d'autre part, des oxydes de type n afin de réaliser des modules thermoélectriques bilinges en couches minces. D'autres méthodes de traitement thermique (recuit thermique rapide, pulsé) pourraient être envisageables afin de préparer les matériaux thermoélectriques sur des substrats souples ouvrant d'autres possibilités d'applications thermoélectriques.

Résumé

L'objectif de cette thèse était d'étudier les propriétés thermoélectriques de couches minces d'oxyde de type delafossite déposées par pulvérisation cathodique magnétron.

Pour cela, les oxydes $\text{CuCrO}_2:3\%\text{Mg}$, $\text{CuFeO}_2:3\%\text{Mg}$ et $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2:3\%\text{Mg}$ ont été déposés avec différentes épaisseurs sur des substrats de silice amorphe puis traités sous vide à différentes températures afin d'obtenir la structure delafossite. La température de traitement thermique optimale permettant d'obtenir les meilleures propriétés thermoélectriques est de 550 °C pour $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ et $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2:\text{Mg}$ et de 700 °C pour $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$. L'épaisseur optimale des couches minces est de 100 nm pour la delafossite au chrome et de 300 nm pour celle au fer. La conductivité électrique des couches augmente avec la température tout en conservant un coefficient Seebeck positif et constant pour les trois compositions données impliquant un mécanisme par saut de polarons.

Le facteur de puissance des couches minces $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$, $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ et $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2:\text{Mg}$ dont l'épaisseur et la température de recuit ont été optimisées atteignent respectivement 59 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$, 84 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ et 36 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 200 °C. Les études microstructurales et structurales ont permis de comprendre la variation du facteur de puissance avec la température de recuit et l'épaisseur. Elles ont notamment montré que la décroissance de la conductivité électrique des films traités à haute température est due à des phénomènes concomitants de fissuration de la couche et de ségrégation du magnésium.

Une étude thermique utilisant la modélisation avec la méthode des éléments finis a permis de démontrer que dans le cas des couches minces, la conductivité thermique du substrat peut se substituer à celle du film dans le calcul de facteur de mérite. La validité du facteur de mérite modifié $((\text{ZT})^* = S^2\sigma/k_{\text{substrat}})$ a été énoncée en fonction de l'épaisseur, l'émissivité et la conductivité thermique de la couche mince. L'utilisation de la méthode 3ω a permis de déterminer une valeur de conductivité thermique de 4,82 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 25 °C pour le film mince $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$, qui se situe dans le domaine de validité établi pour l'utilisation de $(\text{ZT})^*$.

Des modules thermoélectriques à base de ces delafossites ont également été élaborés et étudiés dans cette thèse. Le module « unilég » à base de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ a montré une puissance maximale de 10,6 nW pour une température du côté chaud imposée à 220 °C et laissée libre du côté froid. Les couches minces d'oxydes delafossite qui sont stables en température et sous air apparaissent comme fortement prometteuses pour des applications thermoélectriques, dans le domaine de la microélectronique en tant que thermo-générateur mais surtout dans les dispositifs de mesure de température de haute précision.

Mots-clefs : delafossite, couches minces, pulvérisation cathodique radiofréquence, microstructures, propriétés thermoélectriques, propriétés électriques.

Abstract

The aim of this thesis was to study the thermoelectric properties of delafossite type oxides thin-films deposited by RF-magnetron sputtering.

Several thicknesses of $\text{CuCrO}_2:3\%\text{Mg}$, $\text{CuFeO}_2:3\%\text{Mg}$ and $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2:3\%\text{Mg}$ oxides were deposited on fused silica then annealed under vacuum at different temperatures in order to obtain delafossite structure. The optimal annealing temperature which leads to an acceptable thermoelectric properties is 550 °C for $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ and $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2:\text{Mg}$ thin films and 700 °C for $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ thin film. The optimal thickness is 100 nm for the delafossite with chrome and 300 nm for delafossite with iron. The electrical conductivity of the studied thin films increases with the temperature, while maintaining a positive and constant Seebeck coefficient for the three given compositions that implies a hopping mechanism.

The power factor of $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$, $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ and $\text{CuCr}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}_2:\text{Mg}$ thin films for which the annealing temperature and the thickness were optimized, reached 59 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$, 84 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ and 36 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ respectively at 200 °C. The microstructural and structural analysis allowed to understand the variation of the power factor with the annealing temperatures and the thicknesses. In particular, they showed that the decrease in the electrical conductivity of the thin films annealed at high temperature is due to concomitant phenomena of film cracking and magnesium segregation.

A thermal analysis using modeling with the finite element method has demonstrated that in the case of thin films, the thermal conductivity of the substrate can be substituted for the thermal conductivity of the film in the calculation of figure of merit. The validity of the modified figure of merit $((\text{ZT})^* = S^2\sigma/k_{\text{substrate}})$ was given as a function of the film thickness, emissivity and thermal conductivity. The thermal conductivity of $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ was measured using the 3ω method and it was 4.82 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 25 °C which is within the range of validity established for the use of $(\text{ZT})^*$.

Thermoelectric modules based on these delafossite have also been elaborated and studied in this thesis. The uni-leg module made with $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ thin films showed a maximum power of 10.6 nW for an applied hot side temperature at 220 °C and uncontrolled cold side temperature. Thanks to their stability in temperature and in air, the delafossite oxides thin films are promising candidates for thermoelectric applications in the field of microelectronics as a thermogenerator and specifically in high accuracy temperature measurement devices.

Keywords : delafossite, thin films, RF-magnetron sputtering, microstructures, thermoelectric properties, electrical properties.