THÈSE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

FACULTÉ DES SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

DIPLÔME NATIONAL - ARRÊTÉ DU 25 MAI 2016

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGÉNIERIE DES MATÉRIAUX, MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE

Présentée par :

Razvan BURCEA

Influence des défauts induits par implantation ionique sur les propriétés thermoélectriques du ScN

Directeur de thèse :

J.-F. BARBOT

Soutenue le 19 octobre 2023

Devant la Commission d'Examen

JURY

N. Frety	Professeure, ICGM, Université de Montpellier	Rapportrice
N. Horny	Maître de Conférences, ITheMM, Université de Reims	Rapporteur
T. Cabioc'h	Professeur, Institut P', Université de Poitiers	Examinateur
S. Dilhaire	Professeur, LOMA, Université de Bordeaux	Examinateur
A. Le Febvrier	Associate Professor, IFM, Linköping University	Examinateur
J.-F. Barbot	Professeur, Institut P', Université de Poitiers	Examinateur

Remerciements

Tout d'abord, j'aimerais exprimer ma reconnaissance envers Nicole Fréty et Nicolas Horny pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Un grand merci également à Thierry Cabioch, Arnaud Le Febvrier et Stefan Dilhaire pour leur implication dans le jury de thèse en tant qu'examinateurs. Plus largement, je tiens à vous remercier pour l'intérêt que vous avez apporté à l'égard de mon travail et pour les échanges très enrichissants que nous avons partagés.

Un énorme merci à mon directeur de thèse Jean-François Barbot, alias "Bab". Merci de m'avoir donné l'opportunité de découvrir et rejoindre le monde de la recherche et de m'avoir partagé ton expérience et ton savoir-faire. Merci également pour ta disponibilité tout au long de ces trois années de thèse, car grand bavard que je suis, tu as su être présent et tu as toujours éclairci mes interrogations quelques fois trop complexes. Merci aussi pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons eues autant sur le plan professionnel que sur le plan personnel. Aussi, je ne dois pas oublier de te remercier de m'avoir appris à faire des présentations agréables en me rappelant : "Simple Razvan ! Fait simple !".

J'aimerais remercier nos collaborateurs pour avoir participé à la réalisation de ces travaux de thèse. Merci Arnaud Le Febvrier et Per Eklund pour tous nos échanges concernant la thèse, pour la réalisation des dépôts de nos échantillons et pour votre accueil lors de mon séjour à l'Université de Linköping, en Suède. Merci Fabien Giovannelli du GREMAN (Blois) pour la caractérisation du coefficient Seebeck et pour toutes les mesures effectuées. Merci également à l'équipe du LOMA (Bordeaux) composée d'Ahmad Zenji, Jean-Michel Rampnoux et Stefan Dilhaire pour toutes les mesures de conductivité thermiques (TDTR et FDTR) que vous avez réalisés.

Je souhaite également remercier toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse, et il y en a beaucoup ! En premier lieu, merci à l'ensemble de l'équipe technique composée de Bruno Lamongie, Marc Marteau, Fabrice Berneau, Kévin Dessioux, Frédéric Gacioch, Anne-Marie Archambault (retraitée), Jason Garnaud, Claude Veillon,

Nicolas Desseigne et Patrick Tanguy (retraité) pour votre aide et votre implication. Sans vous ces travaux de thèse n'auraient pas pu voir le jour. Merci Marie-Noëlle Branlé et Benoit Metrot du service informatique pour tous les dépannages et soucis que vous avez réglés et surtout merci "Marie-No" pour toutes nos discussions diverses et variées. Merci Yoann Robin et Marc Marteau pour la réalisation d'une partie de mes implantations et pour toutes les autres pannes que vous avez rapidement résolues. Merci également à Marie-France Beaufort et Dominique Eyidi pour le partage de votre savoir-faire en microscopie et pour toutes les caractérisations que vous avez réalisées pour moi. Un grand merci à Pierre-Olivier Renault, dit "PO", pour ton expertise sur la DRX et nos échanges très enrichissants quel que soit le sujet. Merci aussi à Thierry Girardeau et Simon Hurand pour votre aide apportée sur l'interprétation des modèles optiques en Ellipsométrie. Sans oublier Hugo Bouteiller, Post-doctorant arrivé lors de ma dernière année de thèse. Merci pour toutes les mesures que tu as effectuées sur le PPMS mais aussi pour tout l'aide que tu as apportée afin que je finisse ces travaux à temps. Pour finir je tiens à remercier toutes les personnes que je n'ai pas citées et qui ont contribué de loin ou de près à la réussite de cette thèse. Merci à vous pour ces trois années qui ont été plus qu'enrichissantes.

Une pensée également à Alicia Lecesve, Béatrice Peguin et Justine Clerte pour le soutien administratif que vous avez apporté. Et surtout merci à Alicia et Justine pour les cafés et toutes nos discussions.

Je tiens également à remercier mes amis doctorants Charlélie Chil, Thibault Chommaux, Axel Zuber, Florian Brette, Valentin Gazagne et Cécile Marsal pour tous les bons moments passés à vos côtés et surtout pour les parties de babyfoot et de coinche. Merci aussi à mes collègues de bureau Yen Fred Woguem, Fakhry Hatta et Karan Solanki pour votre bonne humeur et tous nos échanges. Merci également aux autres doctorants et post-doctorants que j'ai eu la chance de croiser au cours de ces trois années et qui apportent cette bonne ambiance au sein du laboratoire.

Enfin, mes derniers mots s'adressent à mes amis et à ma famille qui m'ont soutenu pendant ces trois années. Une attention particulière est adressée à Emily, mon épouse, et mon petit garçon Elias qui ont représenté ma plus grande source de motivation pendant cette période remplie d'émotions.

Table des matières

Introduction **1**

I Fondamentaux, voies de recherche sur la thermoélectricité et introduction aux couches minces de ScN **5**

I.1 Effets thermoélectriques 6

I.1.1 Effet Seebeck 6

I.1.2 Effet Peltier 7

I.1.3 Effet Thomson 8

I.2 Modules thermoélectriques et applications 9

I.2.1 Fonctionnement d'un module 9

I.2.2 Applications 11

I.3 Facteur de mérite 16

I.3.1 Coefficient Seebeck S 19

I.3.2 Conductivité électrique σ 20

I.3.3 Conductivité thermique κ 22

I.4 Matériaux conventionnels 25

I.5 Stratégies d'optimisation 28

I.6 L'implantation ionique, une stratégie à part 31

I.7 Le nitrure de scandium 40

I.7.1 Généralités 40

I.7.2 Croissance 41

I.7.3 Rôles des défauts 46

I.7.4 Optimisation du ScN 48

I.7.5 Conclusion sur les propriétés du ScN 50

II Méthodes expérimentales : Élaboration et méthodes de caractérisation des couches minces de ScN **53**

II.1 Élaboration des couches minces de ScN 55

II.1.1 Principe de la pulvérisation magnétron réactive 55

II.1.2 Conditions de pulvérisation 57
II.2 Implantation ionique 58
II.2.1 Interaction ion/matière 58
II.2.2 Principe du dispositif expérimental 59
II.2.3 Simulations SRIM 60
II.3 Caractérisation optique 62
II.3.1 Principe de mesure 62
II.3.2 Modèle optique 63
II.4 Caractérisations structurales 65
II.4.1 Diffraction des rayons X 65
II.4.2 Microscopie électronique en transmission 68
II.5 Caractérisation des propriétés thermoélectriques 72
II.5.1 Mesures de résistivité et mobilité 72
II.5.2 Mesures du coefficient Seebeck 74
II.5.3 Mesures de la conductivité thermique 76

III Caractérisation des propriétés des couches minces de ScN à l'état initial 81
III.1 Introduction 82
III.2 Propriétés structurales 83
III.2.1 Analyse de la microstructure par MET 83
III.2.2 Analyse de la microstructure par diffraction de rayons X 86
III.2.3 Propriétés optiques 88
III.3 Propriétés thermoélectriques 93
III.3.1 Résistivité et mobilité 93
III.3.2 Coefficient Seebeck S 98
III.3.3 Conductivité thermique κ 101
III.4 Conclusion sur les propriétés initiales du ScN 103

IV Modification des propriétés physiques par implantation d'argon 107
IV.1 Introduction 109
IV.2 Régime d'endommagement élevé (5 dpa) 111
IV.2.1 Présentation des paramètres d'implantation 111
IV.2.2 1ère étude à 5 dpa 113
IV.2.3 2nde étude à 5 dpa 130
IV.3 Vers les bas régimes d'endommagement 143

IV.3.1 Présentation des paramètres d'implantation 143
IV.3.2 Influence sur les mécanismes de conduction électrique 144
IV.3.3 Évolution de l'endommagement maximal 150
IV.4 Discussion 153
IV.5 Conclusion 159

V Modification des propriétés physiques par implantation d'hélium 161
V.1 Introduction et paramètres d'implantation 162
V.2 Régime d'endommagement intermédiaire (1 dpa) 164
V.2.1 Évolution des propriétés structurales 164
V.2.2 Propriétés thermoélectriques 169
V.3 Mécanismes de conduction à 1 dpa et implantation cumulative 175
V.3.1 Influence sur les mécanismes de conduction 175
V.3.2 Évolution de l'endommagement maximal 177
V.4 Discussion 179
V.5 Conclusion 184

Conclusion générale 187

Bibliographie 193

Annexes 210

Annexe A : Description des oscillateurs optiques 213

Annexe B : Fichiers de références ICCD 215

Glossaire

Liste des abréviations

- TE(s) : "Thermoélectrique(s)" ;
- TEG : "Générateur Thermoélectrique" ;
- TEC : "Refroidisseur Thermoélectrique" ;
- RTG : "Générateur Thermoélectrique Radioisotopique" ;
- SC : "Semi-conducteur" ;
- ScN : "Nitrure de Scandium" ;
- DOS : "Densité d'états" ;
- DFT : "Density Functional Theory" ;
- PVD : "Déposition par voie physique" ;
- dpa : "displacement per atom" ;
- SRIM : "Stopping and Range Ions Matter" ;
- DRX : "Diffraction des rayons X" ;
- FWHM : "Largeur à mi-hauteur" ;
- MET : "Microscopie électronique en transmission" ;
- BF : "Champ clair" ;
- DF : "Champ sombre" ;
- STEM : "Microscopie électronique en transmission et à balayage" ;
- EDX : "Spectroscopie X à dispersion d'énergie" ;
- HMS : "Hall measurement system" ;
- PPMS : "Physical Propertie Measurement System" ;
- TDTR/FDTR : "Time Domain ThermoReflectance/Frequency Domain ThermoReflectance" ;
- RT : "Température ambiante" ;
- VRH : "Variable Range Hopping".

Liste des symboles

- zT : facteur de mérite ;
- PF : facteur de puissance ($W.m^{-1}.K^{-2}$) ;
- T : température (°C ou K) ;
- S : coefficient Seebeck ($\mu V.K^{-1}$) ;
- κ : conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) ;
- σ : conductivité électrique ($S.m^{-1}$) ;
- ρ : résistivité électrique ($\Omega.m^{-1}$) ;
- n_e : densité de porteurs de charge (cm^{-3}) ;
- μ : mobilité des porteurs ($cm^2/V.s$) ;
- m_0 : masse de l'électron ($9{,}1 \times 10^{-31} kg$) ;
- m^* : masse effective ;
- n et k : indice de réfraction et coefficient d'extinction ;
- E_G : bande interdite (eV) ;
- θ_D : température de Debye (K) ;
- E : module d'Young (GPa) ;
- ν : coefficient de Poisson ;
- a : paramètre de maille (nm) ;
- a_0 : paramètre de maille libre de contraintes (nm) ;
- σ_r : contrainte résiduelle (GPa) ;

Introduction

La transition énergétique repose en grande partie sur le développement de technologies innovantes. Néanmoins, les matières premières, telles que les terres rares, sont difficiles à produire et soumises à des tensions géopolitiques et environnementales, ce qui peut constituer un frein à la transition énergétique. Le changement climatique, la réduction de la biodiversité, la diminution des ressources naturelles, la décarbonisation, l'augmentation des risques environnementaux et autres enjeux sont devenus des préoccupations majeures dans nos sociétés. Donc, si aujourd'hui il est nécessaire de repenser notre manière de vivre et de consommer, la science peut accompagner la transition vers un modèle plus durable et plus performant tout en conciliant productivité et baisse sur l'impact énergétique et climatique. S'orienter vers de nouvelles méthodes de production d'énergie est devenu une priorité. Dans ce nouveau paysage énergétique, la thermoélectricité s'avère être une solution élégante pour concilier performance et durabilité.

Découverte au XIXème siècle, la thermoélectricité désigne la capacité d'un matériau à générer un courant lorsqu'un gradient de température lui est imposé, et inversement. Ces matériaux possèdent donc un fort potentiel dans la production d'énergie et notamment dans le recyclage des pertes de chaleurs, très importantes dans la plupart des dispositifs thermiques et électroniques entre autres [1]. Les modules thermoélectriques (TEs) ont ouvert la voie à de nombreux dispositifs dans divers domaines tels que l'aérospatial, l'automobile ou l'industrie du bâtiment [2–4]. Tout comme l'industrie de la micro-électronique et la loi de Moore, ces dispositifs voient leur dimension s'amenuiser et permettent l'accès à de nouvelles applications innovatrices comme les générateurs thermoélectriques pliables et portables (bracelet, vêtements, micro-électronique, ...) [5–7]. Plus généralement, ces dispositifs disposent de nombreuses qualités comme leur durabilité dans le temps, l'absence de parties mobiles ou la faible maintenance nécessaire à leur fonctionnement, ce qui les rend particulièrement attractifs. Cependant, leur coût élevé et leur faible rendement vis-à-vis d'autres techniques de conversion d'énergie "vertes" (éolien, photovoltaïque, géothermique, ...) représentent un frein à leur développement.

Le rendement des modules TEs est dépendant de l'efficacité des matériaux qui les composent. Cette efficacité est tributaire du gradient thermique, des résistances de contacts mais surtout du facteur de mérite zT. Ce terme adimensionnel dépend de différentes grandeurs physiques dont le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique. Pour accroitre l'efficacité des dispositifs TEs, la communauté scientifique s'attache à concevoir et modifier par différentes voies les propriétés des matériaux sans oublier les contraintes environnementales (toxicité, abondance, ...) et économiques. Le défi majeur est de concevoir des matériaux dont les propriétés thermiques et électriques seraient découplées, c'est-à-dire un bon conducteur électrique qui conduirait mal la chaleur. Dans cette optique, on peut citer l'approche dite de Phonon Glass Electron Crystal (PGEC) ou la nanostructuration qui ont permis d'importants développements de performances sur des matériaux TEs usuels tels que le PbTe ou le Bi_2Te_3 [8–11]. Plus récemment, quelques scientifiques se sont tournés vers les semi-conducteurs des groupes III-V et plus particulièrement les nitrures tels que le ScN et CrN [12]. Leur abondance, leur résistance thermique et leur résistance à l'oxydation en font des candidats très intéressants pour la thermoélectricité.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de Tureson *et al.* qui ont étudié l'influence des défauts générés par implantation (réalisée à l'institut Pprime) d'ions Mg^+ sur des couches minces de ScN [13]. Ils ont notamment montré que la conductivité thermique des films pouvait être fortement diminuée tout en modifiant les propriétés de transport électronique et espérer une amélioration du facteur de mérite. De cette étude est née une collaboration scientifique entre l'Université de Poitiers (Institut Pprime) et l'Université de Linköping (IFM) qui a donné suite à l'envie de poursuivre les recherches sur ce matériau en utilisant les techniques de faisceaux d'ions pour modifier ses propriétés. L'originalité de cette thèse se retrouve dans l'utilisation d'éléments inertes lors du processus d'implantation, évitant tout effet de dopage et se focalisant uniquement sur l'effet des défauts ainsi formés. L'objectif principal est donc de comprendre comment les défauts induits influencent les propriétés TEs des couches minces de ScN. Bien évidemment, le second objectif est d'améliorer les propriétés de ce matériau et ainsi pérenniser le potentiel que possède l'implantation ionique à servir d'outil de modulation des propriétés physiques des matériaux TEs.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à un état de l'art sur la thermoélectricité et sur les propriétés des couches minces de ScN. En premier lieu, une description des effets thermoélectriques sera présentée, suivie de différents exemples

d'applications qui emploient ces phénomènes physiques. Par la suite, la notion de facteur de mérite, paramètre central dans l'optimisation des matériaux thermoélectriques (TEs), sera introduit au lecteur afin de mieux comprendre les contraintes imposées par la physique de ces matériaux. S'en suivra une présentation des matériaux TEs usuels et les stratégies adoptées pour les améliorer. En particulier, un panorama des différentes études utilisant l'implantation ionique comme outil de modulation des propriétés TEs sera proposé. Enfin, un état de l'art détaillé sur le nitrure de scandium (ScN) sera présenté.

Le second chapitre présente les différentes techniques expérimentales employées dans ces travaux de thèse. Tout d'abord, l'élaboration des échantillons déposés par pulvérisation magnétron en collaboration avec l'Université de Linköping (Suède) sera brièvement présentée. La seconde partie de ce chapitre est dédiée à l'implantation ionique qui a permis la modification des propriétés TEs et la dernière partie décrit les différentes techniques de caractérisations structurales et TEs utilisées.

Le troisième chapitre est dédié à la caractérisation des couches minces de ScN avant toute modification de ses propriétés par implantation ionique. Les couches étant sensibles aux conditions de dépôts (flux d'Ar, température, pression, ...), des différences peuvent exister entre les campagnes de dépôt, notamment quand plusieurs années les séparent, et il est donc nécessaire de les caractériser en amont pour connaitre leur état initial. Les caractérisations de la microstructure et des propriétés TEs sont présentées et comparées aux résultats obtenus dans la littérature.

Dans le quatrième chapitre, le rôle des défauts induits par implantation à l'argon dans les couches de ScN, selon un régime d'endommagement élevé (5 dpa), est étudié. Dans un premier temps, les caractérisations structurales, optiques et TEs sont présentées, permettant d'obtenir une vision très globale sur la modification des propriétés des films. Un ensemble de corrélations entre les différents résultats est obtenu comme par exemple le piégeage des porteurs de charge et l'amélioration du coefficient Seebeck, ou encore l'évolution des défauts en bulles d'argon par recuit thermique et la guérison de l'endommagement induit. En particulier, ce régime d'endommagement est appliqué sur deux séries distinctes afin de vérifier la reproductibilité du processus d'implantation. Dans un second temps, le changement de mécanisme de conduction est décrit dans le cadre d'un régime d'endommagement plus faible (1 dpa). Le lien entre les types de défauts induits et leur influence sur la résistivité est établi. L'évolution

de l'endommagement maximal provoqué dans les couches ScN est également présentée.

Le cinquième et dernier chapitre explore l'effet de la concentration d'ions sur les différents changements apportés par les défauts. Des ions hélium sont implantés selon un régime d'endommagement équivalent à 1 dpa mais avec une concentration 25 fois supérieure à celle de l'argon (1 dpa). La première partie de cette étude est dédiée à la caractérisation globale des propriétés du ScN. Une attention particulière est portée sur la nature des défauts après implantation et leur évolution sous recuit thermique. De manière analogue à l'étude sur l'argon, le changement du mécanisme de conduction et l'évolution de l'endommagement maximal des films sont étudiés.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui reprend les axes de recherche principaux et les résultats obtenus, mais qui évoque également les différentes perspectives qui pourront être envisagées à l'issue de cette thèse.

Chapitre I

Fondamentaux, voies de recherche sur la thermoélectricité et introduction aux couches minces de ScN

Sommaire

I.1 Effets thermoélectriques 6

I.1.1 Effet Seebeck 6

I.1.2 Effet Peltier 7

I.1.3 Effet Thomson 8

I.2 Modules thermoélectriques et applications 9

I.2.1 Fonctionnement d'un module 9

I.2.2 Applications 11

I.3 Facteur de mérite 16

I.3.1 Coefficient Seebeck S 19

I.3.2 Conductivité électrique σ 20

I.3.3 Conductivité thermique κ 22

I.4 Matériaux conventionnels 25

I.5 Stratégies d'optimisation 28

I.6 L'implantation ionique, une stratégie à part 31

I.7 Le nitrure de scandium 40

I.7.1 Généralités 40

I.7.2 Croissance 41

I.7.3 Rôles des défauts 46

I.7.4 Optimisation du ScN 48

I.7.5 Conclusion sur les propriétés du ScN 50

I.1 Effets thermoélectriques

I.1.1 Effet Seebeck

L'effet Seebeck a été découvert en 1821 par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck [14]. Lors d'une expérience, il réalisa un circuit fermé composé de deux matériaux conducteurs de nature distincte et dont les jonctions étaient soumises à des températures différentes. Il observa alors que l'aiguille d'une boussole, placée entre ces deux matériaux, était déviée. Il attribua ce phénomène à une relation avec le magnétisme terrestre et l'appela "thermomagnétisme". Il faudra attendre les travaux du physicien danois Hans Christian Ørsted, qui montra alors que le gradient de température génère en réalité une différence de potentiel et était à l'origine de l'apparition d'un champ magnétique permettant la déviation de l'aiguille de la boussole [15].

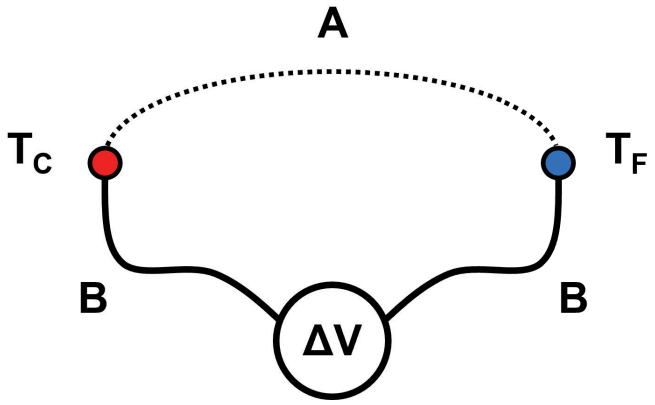


FIGURE I.1 – Schéma d'un dispositif Seebeck constitué de deux matériaux différents A et B, T_C et T_F sont respectivement la température chaude et la température froide et ΔV est le potentiel électrique.

Si l'on considère le circuit fermé illustré figure I.1, le potentiel électrique mesuré a pour origine l'apparition d'un flux de porteurs de charge (électrons ou trous) qui vont diffuser du côté chaud vers le côté froid. L'effet Seebeck permet ainsi d'introduire le coefficient Seebeck, noté S, connu aussi en tant que "Pouvoir thermoélectrique" (I.1) :

$$V_{AB}(T_F, T_C) = \int_{T_F}^{T_C} S_{AB}(T)dT = \int_{T_F}^{T_C} [S_B - S_A]dT \tag{I.1}$$

où $S_{AB} = S_B - S_A$ est généralement exprimé en μV.K^{-1}, et V_{AB} est la différence de potentiel entre les deux matériaux. Pour déterminer le coefficient Seebeck d'un seul matériau, il suffit de connaître la valeur de S de l'un des deux. Ainsi, si S_B est connu, S_A sera déterminé à partir de la mesure de tension V_{AB}. Si l'on considère un matériau semiconducteur, le coefficient See-

beck peut être négatif ou positif selon la nature des porteurs de charge majoritaires présents au sein du matériau A. Si $S_A < 0$, les porteurs majoritaires sont des électrons et le matériau est considéré de type n. À l'inverse, si $S_A > 0$, les porteurs majoritaires sont des trous et le matériau est considéré de type p. Le coefficient Seebeck est donc une propriété intrinsèque aux matériaux et dans le cas d'un matériau homogène il est définit par l'équation (I.2) :

$$S = \frac{dV}{dT} \tag{I.2}$$

I.1.2 Effet Peltier

Le second effet thermoélectrique, nommé effet Peltier, fut découvert par le physicien français Jean-Charles Peltier en 1834 [16]. Il observa l'apparition d'un gradient thermique lorsqu'un courant électrique était imposé à un circuit fermé composé de deux matériaux de nature différente, joints et soumis à la même température. C'est l'effet inverse de l'effet Seebeck. Le courant appliqué induit un déplacement des porteurs de charge d'une extrémité à l'autre du matériau conducteur. Ainsi, l'accumulation des porteurs au niveau de l'une des jonctions crée un dégagement de chaleur alors que pour l'autre jonction, le déficit de porteurs induit une absorption de la chaleur (figure I.2). Si le sens du courant est inversé, la nature de l'énergie thermique apportée à chaque jonction sera inversée.
L'effet Peltier est décrit selon l'équation suivante :

$$Q = \Pi_{AB} I = (\Pi_B - \Pi_A) I \tag{I.3}$$

où Q est le flux de chaleur, I le courant électrique imposé et Π_A et Π_B respectivement les coefficients Peltier des matériaux A et B.

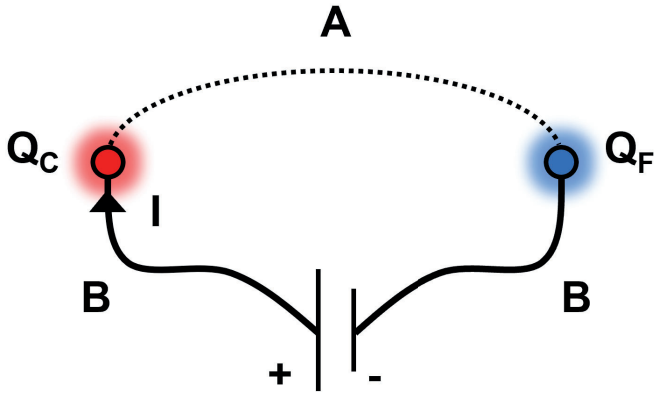


FIGURE I.2 – Schéma de l'effet Peltier entre deux matériaux A et B de nature différente.

I.1.3 Effet Thomson

En 1851, William Thomson (plus tard connu sous le nom de Lord Kelvin) mit en évidence le troisième effet thermoélectrique appelé effet Thomson [17, 18]. Il démontra l'existence d'un échange de chaleur entre le milieu environnant et le matériau lui-même lorsque ce dernier est parcouru simultanément par un courant électrique et un gradient de température. L'effet Thomson s'exprime par l'équation suivante :

$$Q = \beta I \Delta T \tag{I.4}$$

où Q est la quantité de chaleur échangée, β le coefficient Thomson exprimé en V.K^{-1}, I le courant qui parcourt le matériau et ΔT le gradient de température.

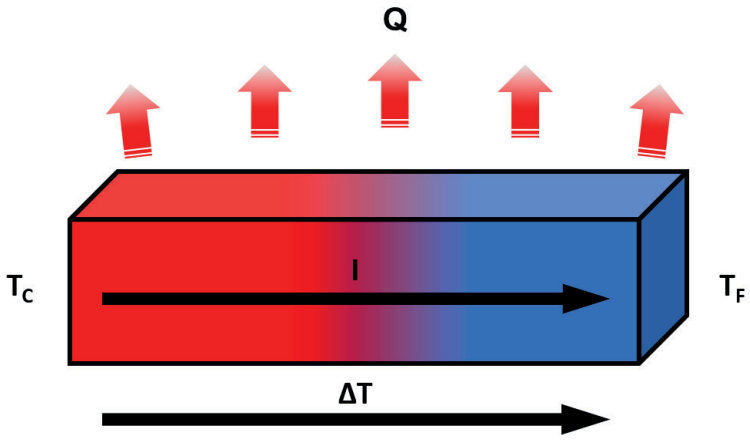


FIGURE I.3 – Schéma de l'effet Thomson dans le cas d'un dégagement de chaleur.

Dans le cas d'un matériau isotrope et homogène, si le courant est orienté dans le même sens que le gradient de température, un dégagement de chaleur est observé (figure I.3). A l'inverse si le courant et le gradient de température sont de sens opposé, le matériau absorbera la chaleur. Lord Kelvin montra également que les trois coefficients TEs, S, Π et β sont reliés par les deux équations suivantes, appelées équations de Kelvin :

$$\Pi = ST \tag{I.5}$$

$$\frac{\beta}{T} = \frac{dS}{dT} \tag{I.6}$$

Cependant, la démonstration faite par Thomson, basée sur la thermodynamique des processus réversibles, était source de débat. Il faudra attendre le formalisme d'Onsager [19, 20] dont les relations de réciprocité et le développement de la thermodynamique des processus irréversibles [21, 22], pour valider la démonstration des relations de Thomson.

I.2 Modules thermoélectriques et applications

Les principaux effets TEs permettent donc la conversion directe de l'énergie thermique en énergie électrique, dans le cas de l'effet Seebeck, ou inversement dans le cas de l'effet Peltier. Pour ce faire, des convertisseurs ou aussi appelés modules TEs sont utilisés. D'un point de vue thermodynamique, ces modules sont assimilés à des moteurs ou des réfrigérateurs. Cependant, à l'instar de ces derniers, ce n'est pas un fluide qui achemine l'énergie à l'intérieur du système mais un flux de charges situé dans un solide, ce qui en fait la force de la technologie thermoélectrique (TE). En effet, dépourvus de fluide et de parties mobiles, ces modules sont des éléments très fiables qui nécessitent peu de maintenance et perdurent dans le temps.

I.2.1 Fonctionnement d'un module

L'architecture d'un module est basée sur l'association de plusieurs thermoéléments reliés en série électriquement et en parallèle thermiquement augmentant de manière significative la puissance délivrée (voir figure I.4). Cet ensemble de thermoéléments est disposé entre deux plaques isolantes (en général des céramiques) permettant la protection des éléments du module et son insertion dans des environnements métalliques.

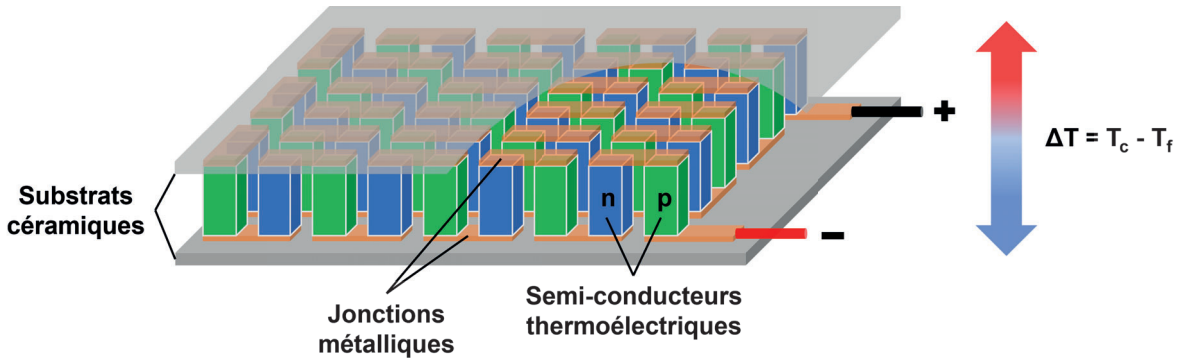


FIGURE I.4 – Schéma d'un module thermoélectrique. Adapté de [1].

Comme illustré sur la figure I.4, les thermoéléments fonctionnent par paire de matériaux semi-conducteurs : un matériau de type n (électrons) et un matériau de type p (trous) sont reliés par une jonction métallique. Par convention, les matériaux de type n possèdent un coefficient Seebeck négatif et ceux de type p positif. Le sens du courant dans un type n est opposé à celui d'un type p, ce qui permet de les relier en série. Selon l'effet TE souhaité, le fonctionnement de ces thermoéléments diffère :

- dans le cas d'un générateur TE (par effet Seebeck) les thermoéléments vont être soumis à un gradient de température. L'une des surfaces sera exposée à une source de chaleur et l'autre disposera d'un dissipateur thermique. Cette différence de température entraine alors le mouvement des charges au sein du couple n-p, générant ainsi un courant électrique (figure I.5a).
- dans le cas d'un refroidisseur Peltier, le module est soumis à un courant électrique entrainant un déplacement des charges au sein de son circuit. Les porteurs de charge sont alors tous concentrées dans l'une des extrémités du thermoélément, résultant au refroidissement de l'une des plaques et au réchauffement de l'autre comme illustré sur la figure I.5b.

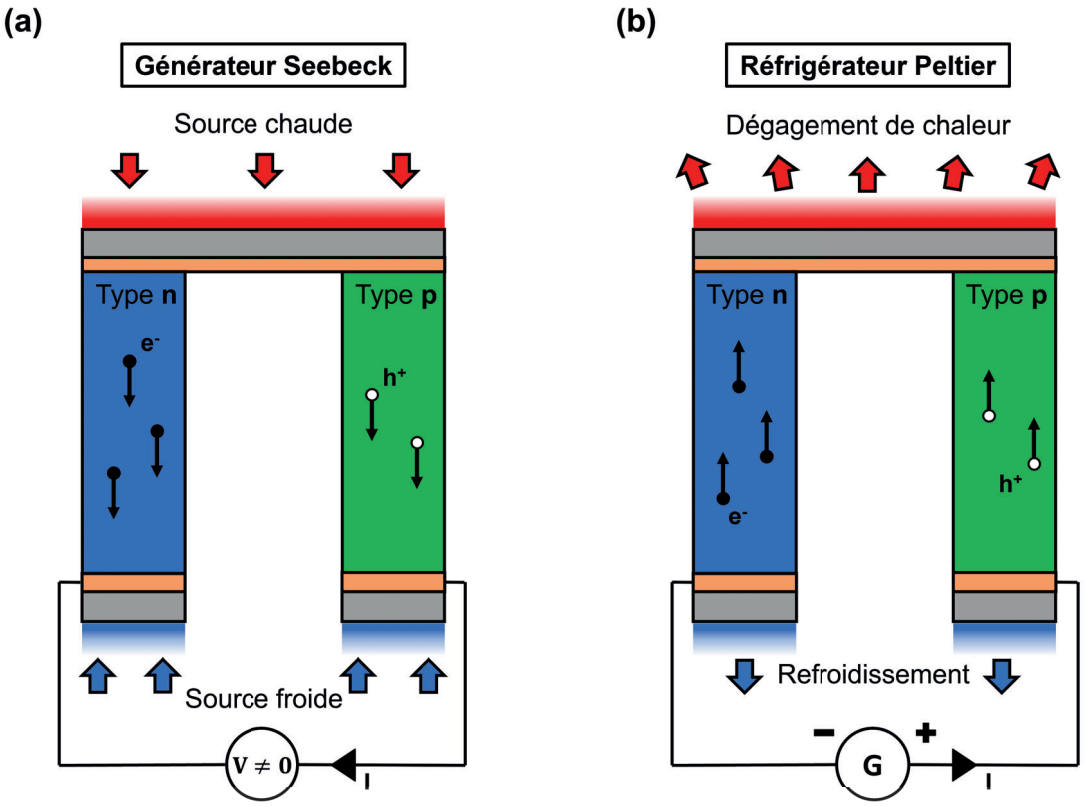


FIGURE I.5 – Couple thermoélectrique pour (a) un générateur Seebeck et (b) un réfrigérateur Peltier.

I.2.2 Applications

Si les effets TEs ont été décrits au XIXème siècle, ce n'est qu'au siècle suivant, dans les années 50, que les applications se sont développées notamment en raison de l'émergence des semi-conducteurs. Mais la plupart de ces développements, dont notamment ceux qui possèdent la plus grande efficacité de production énergétique, se limitent à des secteurs de niche. Comme expliqué précédemment, les modules TEs se classent en deux grandes familles : les générateurs thermoélectriques, couramment appelés TEG (ThermoElectric Generator), et les refroidisseurs thermoélectriques TEC (ThermoElectric Cooler). Dans la suite de cette sous-section, une liste non exhaustive de certaines applications est présentée.

Générateurs Thermoélectriques :

Aérospatiale : A partir des années 1950, le développement de la thermoélectricité a joué un rôle crucial dans la course à la conquête spatiale. Les générateurs TEs utilisés pour les missions spatiales, basés sur une technologie nucléaire, sont appelés RTGs pour Radioisotope Thermoelectric Generators. Leur fonctionnement est simple et réside sur la radioactivité naturelle du Pu^{238} [23, 24]. Le premier RTG utilisé, en 1961, était équipé sur un satellite de la NASA. Ce TEG, à base de Pb-Te, était en mesure de générer une puissance électrique de 2,7 W et a fonctionné pendant quinze années consécutives [25, 26]. L'intérêt de l'utilisation des RTGs provient essentiellement de leur grande fiabilité et leur faible masse, paramètres extrêmement importants dans le domaine de l'aérospatiale. Plus récemment, la NASA a développé de nouveaux générateurs appelés MMRTGs (Multi Mission Radioisotope Thermoelectric Generators), figure I.6 [27]. Comparés à leurs prédécesseurs, leur design a été grandement amélioré, notamment en réduisant le nombre de modules de source de chaleur (source de Pu^{238}) de 18 pour les premiers RTGs, contre 8 pour les MMRTGs, diminuant considérablement leur poids [28, 29]. De plus, leur utilisation ne se limite plus seulement à l'environnement spatial mais également à des atmosphères planétaires. Par exemple, dans le cas de la mission Mars 2020 [30] le MMRTG, proposé pour le rover *Perseverance*, est capable de produire 110 W en début de la mission pour une durée de vie estimée à 14 années. La majorité des MMRTGs utilisent des modules TEs constitués de jambes n-p à base de PbTe/TAGS (Te/Sb/Ge/Ag) ou de skutterudites [27, 31], atteignant des performances élevées autour 400°C pour une puissance de sortie autour de 120 W. De nouvelles recherches sur les RTGs sont en cours, notamment pour diminuer l'utilisation du Pu^{238} qui se fait rare mais aussi pour améliorer les performances des modules [32].

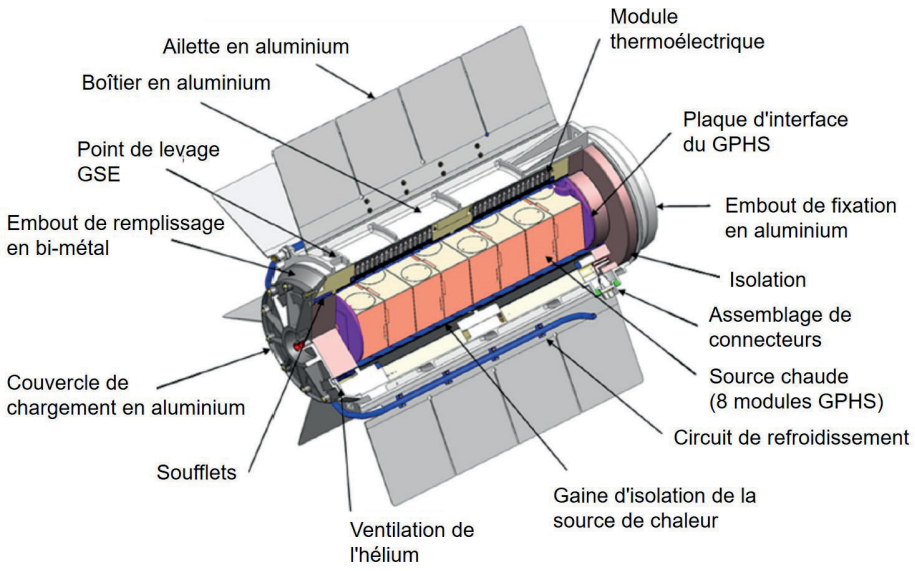


FIGURE I.6 – Schéma d'un MMRTG, d'après [27].

Automobile : L'industrie automobile est également un secteur qui s'intéresse de près aux technologies TEs. Avec la prise de conscience récente du réchauffement climatique, les constructeurs automobiles se voient contraints de trouver de nouvelles solutions afin de diminuer les émissions de gaz à effet de serre liées au cycle de vie des voitures. Dans le cas d'un moteur à combustion interne conventionnel, les pertes thermiques représentent environ 70% de l'énergie apportée par le carburant, pertes qui se dissipent soit par l'échappement moteur soit par le liquide de refroidissement [33]. L'utilisation des TEGs dans l'automobile permettrait de réemployer les pertes de chaleur liées au fonctionnement du moteur pour alimenter les modules Seebeck et réinjecter le courant généré vers le système embarqué de la voiture. Pour ce faire, la majeure partie des TEGs développés utilisent les gaz d'échappement comme source chaude et comme source froide soit des dissipateurs thermiques, soit un fluide réfrigérant, figure I.7 [34]. Ils sont appelés AETEGs pour Automotive Exhaust Thermoelectric Generators. Le premier développement d'un AETEG remonte à 1961. Les travaux de Tomarchio [35] ont permis de montrer qu'un générateur TE, refroidi à l'air et couplé aux gaz d'échappement d'une voiture roulant à 80 km/h, était capable de couvrir la totalité de la charge d'alternateur. Ce résultat est à l'origine de l'engouement autour du développement de ces modules TEs dans l'automobile. Plus récemment de grands constructeurs automobiles, comme Ford [36], BMW [37–39] ou Renault [40], ont développé des prototypes plus performants et plus adaptés aux véhicules en conditions réelles. Parmi ces prototypes, les travaux de Crane [41] ont montré qu'un AETEG cylindrique et segmenté peut délivrer une puissance de 608 W. Cependant, l'intégration des AETEGs sur le marché automobile est ralenti pour plusieurs raisons dont notamment le coup

de fabrication, l'inhomogénéité du flux de température des gaz d'échappement ou encore le manque d'espace pour placer ces modules [42].

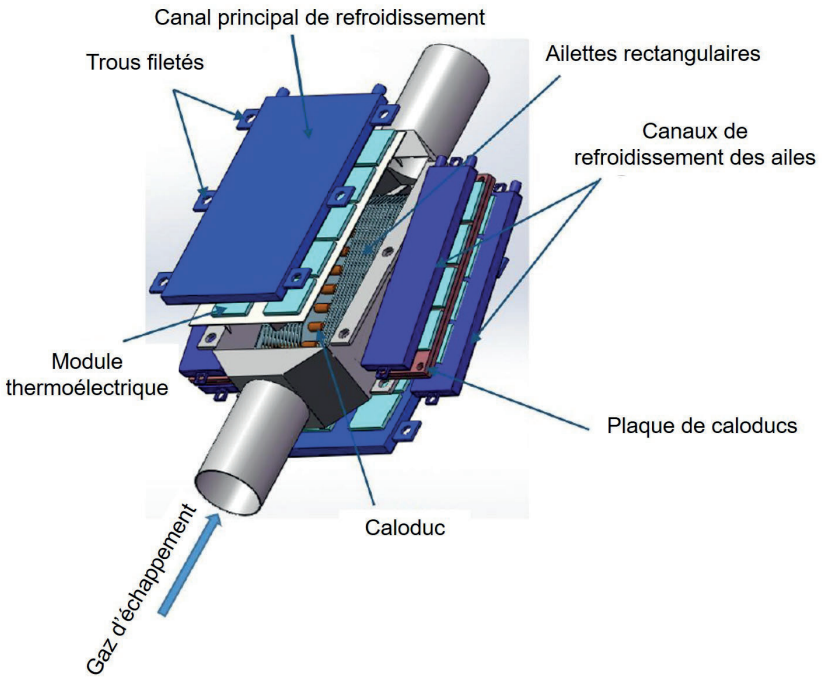


FIGURE I.7 – Schéma d'un échangeur de chaleur équipé de modules thermoélectriques, d'après [34].

Refroidisseurs Thermoélectriques :

Micro-électronique : Le progrès de la micro-électronique permet aujourd'hui de développer des appareils électroniques de plus en plus performants et compacts. Cependant, du fait de leur compacité, ces systèmes électroniques (carte mère, processeur, ...) deviennent très sensibles à la dissipation de chaleur, conséquence de l'effet Joule. L'effet Joule impacte grandement les performances de calculs et la durée de vie des composants électroniques. Pour parer à ce problème, des systèmes de refroidissements passifs (dissipateurs thermiques) ou actifs (ventilateurs) peuvent être utilisés mais dans certains cas ils restent insuffisants. Les TECs sont donc des candidats intéressants pour le refroidissement des composants électroniques [43–45]. Des études générales sur l'utilisation et l'incorporation des TECs dans les composants électroniques ont été menées par Chang *et al.* [46] et Huang *et al.* [47]. Ils ont étudiés les paramètres de fonctionnement effectifs du module, dont notamment la capacité de refroidissement et le courant qui lui est appliqué, dans le cas de TECs refroidis à l'air [46] et à l'eau [47]. Plus récemment, un refroidisseur Peltier a été couplé à un échangeur à caloduc (Gravity Assistant Heat Pipe) afin d'améliorer les performances du module, figure I.8 [48]. Le caloduc est capable de

transporter un flux de chaleur en un temps très court grâce au changement de phase de l'air à travers les tubes [49]. Ainsi, comparé à un système de refroidissement thermoélectrique plus conventionnel, le TEC couplé au GAHP a vu sa capacité de refroidissement augmenter de 73% et sa consommation électrique réduite de 42% pour produire la même quantité de froid.

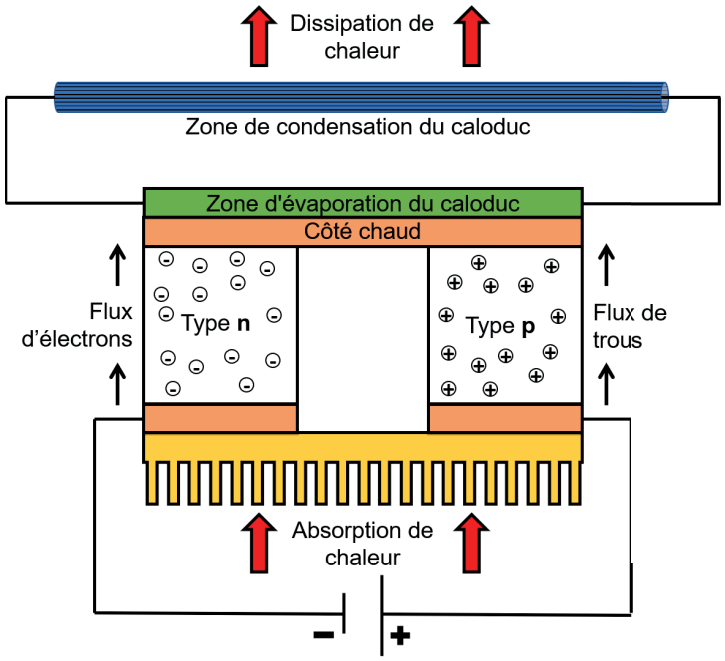


FIGURE I.8 – Schéma d'un TEC couplé à un GAHP. Adapté de [48].

Médical : Les modules TEs à effet Peltier sont également très répandus dans l'industrie biomédicale. Les caractéristiques uniques des TECs telles que leur fiabilité, leur robustesse, l'absence de "bruit", la modulation de leur dimension ou encore la précision sur le contrôle de la température, facilitent leur intégration dans les applications médicales. L'un des besoins le plus commun dans le milieu hospitalier est la conservation et le transport des médicaments, des vaccins ou des organes. Il existe de nombreux modèles de réfrigérateurs TEs permettant le stockage de matières biologiques [50–54]. Cependant, ces modules Peltier nécessitent obligatoirement un accès à un réseau électrique pour fonctionner. Pour parer à cet inconvénient, Field proposa un réfrigérateur TE portable [55]. Il est conçu pour stocker les médicaments, et fonctionne avec un TEC "commercial" alimenté par une batterie de 18 V, elle-même reliée à un réseau de cellules photovoltaïques repliable, le rendant totalement autonome en énergie. Une autre application, bien spécifique du milieu médical, est le refroidissement du cerveau humain. Dans le cas de traumatismes graves, le cerveau nécessite une oxygénation bien plus importante que la normale [56]. Pour diminuer la demande en oxygénation et limiter l'aggravation du patient [57, 58], il est possible de refroidir le cerveau par le biais d'un casque munie de TECs [58, 59]. Composé de 120 modules Peltier flexibles, le casque est capable d'atteindre

une température minimale de -6°C et maximale de de 30°C en fonction des besoins d'utilisation [58]. A l'instar des techniques traditionnelles utilisant de la glace ou de l'eau froide [60], l'avantage du casque réside dans sa portabilité et sa faciliter à intégrer un environnement ambulatoire.

I.3 Facteur de mérite

Les sections précédentes ont permis de comprendre les effets TEs et le fonctionnement des modules, Peltier et Seebeck, appliqués à diverses utilisations. Les modules TEs peuvent être assimilés à des machines thermiques et leur performance (ou rendement) est donc régie par les lois thermodynamiques. Si l'on étudie un module TE simple constitué uniquement d'un couple n-p et suivant que l'on considère un générateur ou un réfrigérateur, l'expression du rendement est différente [61,62] :

- Dans le cas d'un générateur TE (module Seebeck), le rendement ou aussi appelé efficacité, est noté η et correspond au rapport entre la puissance générée P et la puissance thermique perdue par la source chaude Q_c (I.7) :

$$\eta = \frac{P}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} + \frac{T_c}{T_f}} \tag{I.7}$$

  avec T_c et T_f, respectivement la température de la surface chaude et de la surface froide, $T_m = \frac{T_c - T_f}{2}$ la température moyenne appliquée au module et Z_{np} un terme lié aux propriétés des matériaux n et p.

- Dans le cas d'un réfrigérateur TE (module Peltier), le rendement est défini par le coefficient de performance, noté $C.O.P$, qui correspond au rapport entre la puissance thermique fournie Q_{th} et la puissance électrique utilisée P_u (I.8) :

$$C.O.P = \frac{Q_{th}}{P_u} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} + 1} \tag{I.8}$$

De ces deux équations, ressort un facteur commun, noté $Z_{np}T_m$, et dont l'expression est la suivante :

$$Z_{np}T_m = \frac{(S_n - S_p)^2}{(\sqrt{\kappa_n \rho_n} + \sqrt{\kappa_p \rho_p})^2} T_m \tag{I.9}$$

où S_i est le coefficient Seebeck, ρ_i la conductivité électrique et κ_i la conductivité thermique des matériaux n ou p. Introduit par le physicien russe A. F. Ioffe [63,64], ce terme est appelé le facteur de mérite et représente le paramètre principal du rendement des modules TEs. D'après l'équation I.9, l'efficacité d'un module est régie par deux paramètres : T_m et Z_{np}, même si bien évidemment d'autres paramètres tels que la résistance de contact, les problèmes de diffusion, etc ont leur importance. Le premier représente la température moyenne appliquée qui est liée directement à la différence de température utilisée pendant le fonctionnement du module. Si T_m augmente, alors cela entraine une augmentation du rendement. Néanmoins ce n'est

pas toujours vrai pour tous les systèmes, le plus souvent pour des raisons de stabilité des matériaux à haute température. Le second terme Z_{np}, comme le montre l'équation I.9, est quant à lui influencé par les propriétés intrinsèques des matériaux n et p. En général, il est plus aisé de s'intéresser aux matériaux du module individuellement, notamment pour les optimiser. Dans ce cas, l'équation I.9 devient :

$$zT = \frac{S^2}{\rho\kappa}T = \frac{PF}{\kappa}T \tag{I.10}$$

avec $\frac{S^2}{\rho}$ communément appelé facteur de puissance, noté PF. Ainsi pour améliorer le rendement d'un module, il est nécessaire de choisir des matériaux dont les propriétés physiques optimisent au mieux le facteur de mérite. Ceci implique donc d'utiliser des matériaux avec un PF élevé et une faible conductivité thermique, deux propriétés qui sont difficilement compatibles.

Comme le montre le Tableau I.1, les matériaux sont généralement classés en trois grandes familles : les isolants, les semi-conducteurs et les métaux. Afin d'optimiser le facteur de mérite, il peut donc être intéressant d'utiliser des matériaux dont les propriétés de transport électriques sont élevées comme c'est le cas pour les métaux. Cependant, la conductivité thermique de ces derniers étant très élevée, le facteur de mérite est détérioré ($zT \simeq 3 \times 10^{-3}$ avec $T = 300$ K). A l'inverse, les isolants possèdent une faible conductivité thermique mais également de mauvaises propriétés de transports, rendant le facteur de mérite encore plus faible. Les semi-conducteurs apparaissent donc comme les candidats les plus intéressants pour optimiser le zT.

Grandeur	Isolants	Semi-conducteurs	Métaux
$S(\mu\text{V.K}^{-1})$	~ 1000	~ 200	~ 5
$\sigma(\Omega^{-1}.\text{m}^{-1})$	10^{-10}	10^{5}	10^{8}
$\kappa(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$0,1-1$	$1-100$	$10-1000$
$z(\text{K}^{-1})$	$10^{-16}-10^{-15}$	$\sim 10^{-5}-10^{-3}$	$\sim 10^{-6}-10^{-4}$

TABLEAU I.1 – Propriétés thermoélectriques des isolants, des semi-conducteurs et des métaux, d'après [65].

La figure I.9 illustre le comportement des différents facteurs du zT, à savoir le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique en fonction du nombre de porteurs [66]. La difficulté de l'optimisation des matériaux TEs réside surtout dans l'interdé-

pendance de ces facteurs. Lorsque le nombre de porteurs augmente, le coefficient S diminue alors que la conductivité électrique, σ, augmente. Le PF (facteur de puissance) ne peut donc augmenter indéfiniment et est limité sur une plage bien précise du nombre de porteurs, entre 10^{19} et 10^{21}cm^{-3}. Les semi-conducteurs ont l'avantage d'être des matériaux pour lesquels le nombre de porteurs est raisonnablement contrôlable par synthèse et/ou dopage. Cependant la conductivité thermique, pour laquelle la valeur augmente avec l'accroissement du nombre de porteurs (n_e), peut entraîner d'autres effets défavorables au facteur de mérite. Pour être capable d'optimiser au mieux les modules TEs, il est donc nécessaire de choisir une base de matériaux adéquate, comme les semi-conducteurs, et par la suite les optimiser de manière à trouver le meilleur compromis sur l'interdépendance des facteurs du zT, interdépendance qui sera discutée davantage dans les sous-sections suivantes.

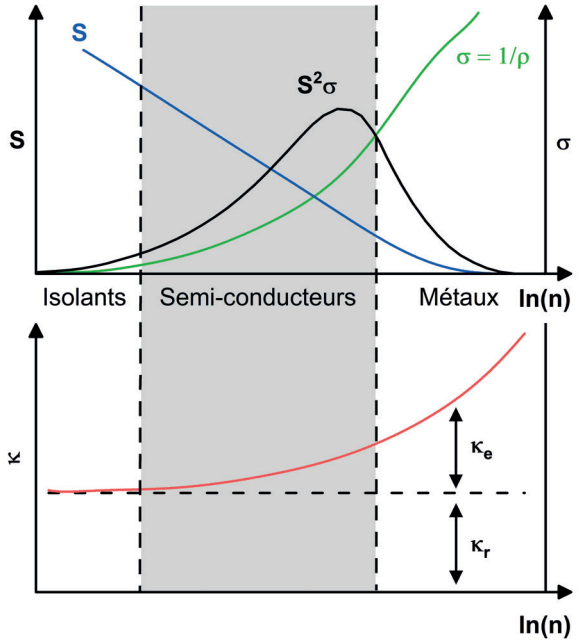


FIGURE I.9 – Interdépendance du facteur de mérite. Adapté de [66].

Bien évidemment, l'utilisation de semi-conducteurs n'est pas la seule voie d'optimisation pour le facteur de mérite, comme nous le verrons par la suite. Cependant, il est important de noter que les lois de la thermodynamique imposent une limite physique au rendement, appelée rendement Carnot. La figure I.10 illustre l'efficacité maximum (η_{max}) et le $C.O.P_{max}$ pour différentes valeurs de zT dans le cas d'un générateur et un réfrigérateur respectivement. Le rendement de Carnot, représenté dans les deux cas (a) et (b), correspond au cas idéal d'un module dont le fonctionnement s'effectue sans pertes d'énergie.

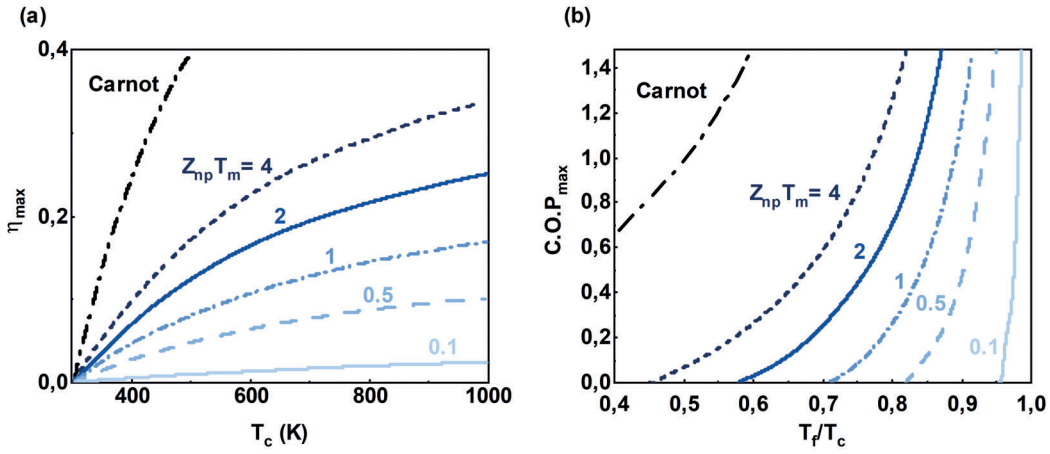


FIGURE I.10 – Performances (a) d'un générateur et (b) d'un réfrigérateur thermoélectrique. Adapté de [22].

I.3.1 Coefficient Seebeck S

Les coefficients de transports se décrivent difficilement par une seule et unique expression, notamment selon le matériau et les modèles considérés. Dans le cas des métaux, les propriétés de transports sont régies par la distribution de Fermi-Dirac [67], basée sur l'approximation du gaz d'électrons libres :

$$\overline{N_\lambda^F} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1} \tag{I.11}$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$, avec $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$J.K^{-1} la constante de Boltzmann, μ le potentiel chimique et ε_λ l'énergie de la particule dans l'état λ. Pour décrire au mieux le coefficient Seebeck dans le cas des métaux et en prenant en compte les mécanismes de diffusions de manière qualitative, S peut s'écrire selon l'expression suivante [68] :

$$S = \frac{\pi^2 {k_B}^2}{3e} T \frac{\partial ln\sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\bigg|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \tag{I.12}$$

où e est la charge élémentaire de l'électron et ε_F l'énergie de Fermi. $\sigma(\varepsilon)$ représente la conductivité électrique et est définie par [69] :

$$\sigma(\varepsilon) = e^2 \tau(\varepsilon) \int \frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) v(\mathbf{k}) v(\mathbf{k}) \tag{I.13}$$

où $\tau(\varepsilon)$ est le temps de diffusion et $\mathbf{k}$ correspond au vecteur d'onde de l'électron. De ces deux équations, I.12 et I.13, on obtient alors :

$$S = \frac{\pi^2 {k_B}^2}{3e} T \left[\left(\frac{\partial ln\tau(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon_F} + \frac{\int d\mathbf{k} \delta(\varepsilon_F - \varepsilon(\mathbf{k})) v(\mathbf{k}) \mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})}{\int d\mathbf{k} \delta(\varepsilon_F - \varepsilon(\mathbf{k})) v(\mathbf{k}) v(\mathbf{k})} \right] \tag{I.14}$$

avec $\mathbf{M}^{-1}$ l'inverse du tenseur de la masse effective. L'équation I.14 représente l'expression générale du coefficient Sebeeck dans le cadre du modèle semi-classique mais sa complexité donne un aperçu de la difficulté à l'interpréter en fonction de la température. Plus récemment, Snyder et Toberer ont donc proposé une expression simplifiée de S, valable pour les métaux et les semi-conducteurs dégénérés et ce dans le cadre des bandes paraboliques et de l'approximation des mécanismes de diffusion indépendants de l'énergie [1] :

$$S = \frac{\pi^2 {k_B}^2}{3eh^2} m^* T (\frac{\pi}{3n_e})^{2/3} \tag{I.15}$$

où m^* est la masse effective de la charge, h la constante de Planck et n_e la concentration de porteurs de charge. D'après l'équation I.15, le coefficient S est donc inversement proportionnel à $n_e^{2/3}$. Pour améliorer S, il suffirait de diminuer n_e, d'où l'intérêt d'utiliser des semi-conducteurs pour lesquels $n_{semi-conducteurs} < n_{metaux}$. Cependant, diminuer ce nombre conduirait à altérer la conductivité électrique comme nous le verrons par la suite. Une autre voie d'optimisation de S, consiste à jouer sur la masse effective des porteurs de charge. Plus leur masse sera élevée et plus le coefficient Seebeck sera important. Néanmoins, pour obtenir une masse effective élevée il est nécessaire d'étudier des systèmes de matériaux bien particuliers, pour lesquels l'environnement chimique et donc les interactions atomiques influencent fortement m^*.

I.3.2 Conductivité électrique σ

Dans les solides, les porteurs de charge libres (électrons ou trous) assurent la conduction électrique. Qu'ils soient activés via l'application d'un champ magnétique, électrique ou un gradient de température, ils interagissent avec le milieu environnant que ce soit avec les impuretés (défauts), les autres électrons ou encore les vibrations des atomes (phonons). Afin de ne pas traiter chaque interaction des porteurs de charge, il est nécessaire d'introduire un temps de relaxation noté τ pour exprimer la densité de courant circulant à travers un solide soumis à un champ électrique [70] :

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v} = \frac{n_e e^2 \tau \mathbf{E}}{m^*} \tag{I.16}$$

où q est la charge électrique, $\mathbf{v} = \frac{-e\mathbf{E}\tau}{m^*}$ la vitesse des porteurs de charge et $\mathbf{E}$ le champ électrique. De l'équation I.16, il est possible d'identifier la loi d'Ohm :

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \tag{I.17}$$

avec σ la conductivité électrique qui s'exprime en S.m^{-1} (ou $(\Omega.\text{m})^{-1}$). σ représente donc la capacité d'un matériau à transporter un courant électrique et selon le modèle de Drude, son expression est la suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{n_e e^2 \tau}{m^*} \tag{I.18}$$

avec ρ la résistivité en Ω.m et $\frac{e\tau}{m^*} = \mu$ la mobilité des électrons. Dans un semi-conducteur (SC) non dégénéré, la concentration en porteurs de charge dépend de la température. Aux basses températures, les donneurs (type n) libèrent leur électron dans la bande de conduction (BC), puis lorsque tous les porteurs sont ionisés la concentration devient constante avec la température (domaine extrinsèque $n_e \cong N_D$). A plus haute température, le SC devient intrinsèque et le nombre de porteurs augmente de façon exponentielle. Dans le cas d'un SC dégénéré, l'approximation de Boltzmann n'est plus valable et la concentration en porteurs est indépendante de la température :

$$n_e = \int_{E_c}^{\infty} N_c \mathcal{F}_{1/2}(\eta_f) = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E_F - E_c)^{3/2} \tag{I.19}$$

avec $\mathcal{F}_{1/2}$ l'intégrale de Fermi généralisée, N_c la densité d'états dans la bande de conduction et η_f le niveau de Fermi réduit. On dit alors que l'on a un comportement de type métallique. Ainsi, la dépendance de la résistivité peut présenter différents régimes en fonction de la mobilité et la concentration des porteurs de charge, comme le montre la figure I.11. A basse température, la mobilité est dominée par les interactions coulombiennes avec les impuretés et $\mu(T) \propto T^{3/2}$. A plus haute température, les porteurs de charge sont diffusés par les phonons et $\mu(T) \propto T^{-3/2}$.

Pour améliorer la conductivité électrique, deux solutions sont alors envisageables. La première serait d'augmenter la concentration des porteurs de charge, et donc diminuer la largeur de la bande interdite par dopage, soit lors de la synthèse du matériau (alliage en solution solide par exemple), soit par implantation ionique. Cependant, augmenter n_e est contradictoire avec l'amélioration du coefficient Seebeck et a pour effet de diminuer ce dernier. La seconde solution est de diminuer m^* afin d'augmenter la mobilité des porteurs et faciliter leur "trajet" lors de la conduction électrique. Néanmoins, on retrouve à nouveau un effet défavorable pour le coefficient Seebeck, I.15. Il est donc nécessaire de trouver le régime optimal pour lequel le

facteur de puissance, défini par l'équation I.10, est maximal.

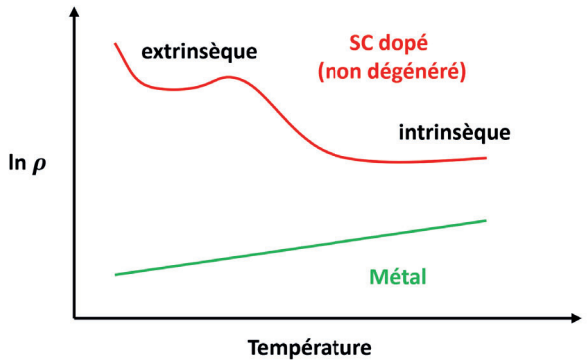


FIGURE I.11 – Evolution schématique du logarithme de la résistivité en fonction de la température dans le cas d'un métal et d'un SC non dégénéré.

I.3.3 Conductivité thermique κ

La conductivité thermique, notée κ, est la capacité d'un matériau à transporter un flux thermique. Il existe deux contributions à cette grandeur : la conductivité thermique électronique κ_e et la conductivité thermique de réseau κ_r. La conductivité thermique s'exprime donc :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r \tag{I.20}$$

La conductivité thermique électronique (κ_e) est reliée à la conductivité électrique et représente le transport de l'énergie thermique par le déplacement des porteurs de charge. Cette contribution s'exprime selon la relation de Wiedemann-Franz comme suit [71] :

$$\kappa_e = L\sigma T = ne\mu LT \tag{I.21}$$

avec L la constante de Lorentz ($L \sim 2,44.10^{-8}$ W.Ω.K^{-2} pour des semi-conducteurs dégénérés [70]). L'équation (I.21) montre ainsi la dépendance entre la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique. Or, l'augmentation de ces deux paramètres induit des effets opposés sur le facteur de mérite. Encore une fois un problème d'optimisation apparaît.

La conductivité thermique de réseau (κ_r) a pour origine la vibration du réseau que l'on assimile également au concept des phonons. Les phonons sont des quasi-particules qui propagent l'énergie thermique à travers le réseau cristallin d'un matériau. κ_r s'exprime comme suit [72] :

$$\kappa_r = \frac{1}{3}\int_0^{\omega_{max}} C(\omega)v(\omega)\Lambda(\omega)d\omega = \frac{1}{3}\int_0^{\omega_{max}} C(\omega)v^2(\omega)\tau(\omega)d\omega \tag{I.22}$$

où $C(\omega) = \hbar\omega D(\omega) df_{BE}/dT$ est la chaleur spécifique, $D(\omega)$ la densité de phonons et f_{BE} étant la distribution de Bose-Einstein, $v(\omega)$ est la vitesse des phonons, $\Lambda(\omega) = v(\omega)\tau(\omega)$ est le libre parcours moyen des phonons et τ représente la durée de vie d'un phonon. D'après l'équation (I.22), κ_r ne dépend d'aucune contribution électronique et modifier cette grandeur permettrait de diminuer la conductivité thermique totale.

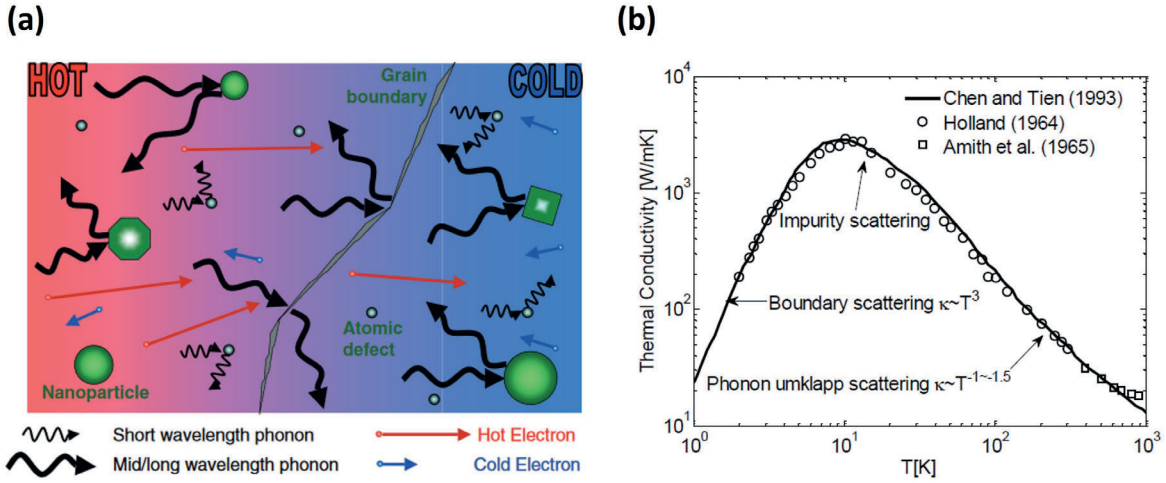


FIGURE I.12 – (a) Schématisation de la diffusion des particules par les différents défauts présents dans un matériau. D'après [73] (b) Dépendance en température de la conductivité thermique du GaAs et ajustement par un modèle tenant compte des contributions liées aux phonons. D'après [72].

La vibration du réseau, et donc des atomes, ne se réalise pas de manière indépendante et est soumise à des modes de phonons imposés par les liaisons interatomiques du réseau. Il existe deux modes distincts de phonons : les phonons dits acoustiques qui s'expriment généralement aux basses fréquences et les phonons dits optiques qui sont prédominants aux plus hautes fréquences. Pour diminuer la conductivité thermique de réseau, il faut diminuer le libre parcours moyen de ces différents modes de phonons par des mécanismes de diffusion. La figure I.12 (a) montre schématiquement l'impact de différents défauts cristallins sur les phonons. Les défauts de type ponctuel ont tendance à diffuser les phonons acoustiques alors que les plus gros défauts (nanoparticule, joints de grains) diffuse les phonons optiques, résultant en la diminution globale du libre parcours moyen de κ_r.

La forme et la dépendance en température de la conductivité thermique est généralement universelle parmi les matériaux cristallins. Différents mécanismes de diffusion contribuent alors à son comportement comme le montre la figure I.12 (b), où κ dans le cas du GaAs est

ajustée selon un modèle considérant les différentes contributions provenant des phonons. Aux très basses températures, κ est proportionnelle à T^3 et est dominée majoritairement par les diffusions liées aux joints de grains alors que les interactions phonons-phonons sont très faibles. La valeur maximal de la conductivité thermique dépend quant à elle des concentrations d'impuretés. Enfin, à plus haute température, κ est décroissante avec la température, et pour cause, les interactions phonons-phonons ou électrons-phonons (diffusion Umklapp) deviennent prédominantes, rendant la conductivité thermique proportionnelle à T^n avec $n = 1$ - $1,5$. Le plus simple pour augmenter le facteur de mérite équation (I.10) serait donc de réduire la conductivité thermique en modifiant peu les autres propriétés TEs.

I.4 Matériaux conventionnels

Dès le milieu du XXème siècle, la recherche sur les technologies et matériaux TEs a pris un essor considérable. De nombreux matériaux TEs, binaires, ternaires ou encore plus complexes comme les HEA (alliages à haute entropie), ont été développés et ont permis d'atteindre des performances TEs élevées avec des zT dépassant 2, voire 3. Si la famille des matériaux TEs est chaque année agrandie par la découverte d'un nouveau composé plus performant, les matériaux à base de tellure de bismuth et de plomb mais aussi de siliciure de germanium, pour lesquels le zT est proche ou dépasse l'unité, figure I.14, ont été longtemps sujets à recherche et sont couramment utilisés dans l'industrie TE [74].

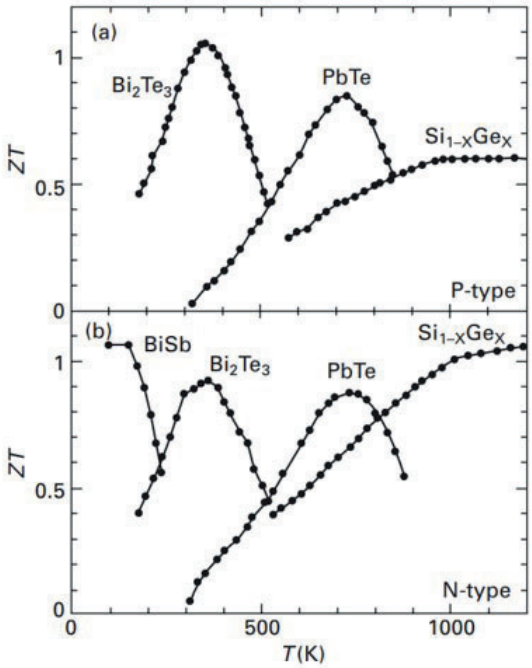


FIGURE I.13 – Facteur de mérite de matériaux TEs conventionnels de type n et p. D'après [74].

Tellure de Bismuth (Bi_2Te_3) :

Le Bi_2Te_3 et ses dérivés Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3 représentent la classe la plus importante de matériaux TEs dont le rendement est le plus élevé proche de l'ambiante [10,75]. Ce semi-conducteur est couramment employé dans les modules TEs Peltier pour des applications de refroidissement. Un des grands avantages du Bi_2Te_3 est que selon sa stœchiométrie, il est possible de l'obtenir soit en type n soit en type p. En effet, en jouant sur les conditions de croissance, la fraction molaire de Te peut varier et si l'on considère un composé contenant moins de 60% de Te, le Bi_2Te_3 est de type p alors qu'au-dessus de 60% c'est un type n [76]. La conductivité thermique relativement faible du Bi_2Te_3 se situe autour de 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à l'ambiante et varie

très peu quelle que soit la composition considérée. Son zT avoisine l'unité avec une valeur a 0,75 pour le type p et 0,86 pour le type n [76]. La barrière d'un zT à 1 a été dépassée par les travaux de Poudel *et al.* [77]. Pour ce faire, le Bi_2Te_3 a été dopé par l'ajout d'antimoine (Sb), qui substitue le Bi pour créer une phase ternaire du type $Bi_xSb_{2-x}Te_3$, et un zT de 1,4 à 375 K a été obtenu. Ce dopage en solution solide a permis d'améliorer les matériaux à base de Bi_2Te_3 et actuellement les plus optimisés pour le type n et pour le type p sont respectivement $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ et $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$. Leur zT fluctue autour de 1 avec une faible conductivité thermique, ~ 2 W.cm^{-1}.K^{-1}, et un PF de 50 μW.cm^{-1}.K^{-2} pour le type n et 35 μW.cm^{-1}.K^{-2} pour le type p à l'ambiante [10].

Tellurure de Plomb (PbTe) :

Un autre matériau très prisé en tant que TE est le PbTe. Son utilisation est destinée principalement à la génération d'énergie (module Seebeck) sur une gamme de température assez large, entre 400 et 800 K [11,78]. Ce matériau possède également un faible gap [79] et a été utilisé à maintes reprises dans les RTG pour l'aérospatial. De manière analogue au Bi_2Te_3, selon la stœchiométrie, le PbTe peut être soit n soit p. Les premières synthèses de PbTe datant du début des années 1960 montrent déjà les capacités TEs élevées de ce matériau avec un zT de de 0,8 pour le type n et 0,7 pour le type p à 400 K [78]. Par la suite, l'utilisation de dopants a également permis d'améliorer de façon considérable ses propriétés. Pour exemple, dans le cas du $Pb_{0,98}Na_{0,02}Te - 8\%SrTe$, qui est un type p, un zT de 2,5 à 923 K [80]. Dans le cas du type n, un zT de 2 à 800 K a été obtenu pour du $Bi - PbTe/Ag_2Te$ [81]. D'autres dopages, avec les éléments Na [82, 83], Se [84], K [85] ou Tl [86] pour le type p et Mn [87], Sb [88], Ga [89] ou I [90] pour le type n, permettent l'obtention de $zT(max) > 1$ pour des applications à des températures inférieures à 1000 K.

Siliciure de Germanium (SiGe) :

Le SiGe est un matériau très utilisé pour des applications à haute température (T>1000 K), notamment dans les modules Seebeck destinés aux RTG [91]. De base, le Ge et le Si sont des matériaux avec de bonnes propriétés de transport électriques mais leur conductivité thermique est très élevée. En les combinant, l'alliage SiGe montre une conductivité thermique relativement faible tout en préservant de bonnes propriétés électriques. De fait, le zT obtenu est meilleur comparé à celui du Si. En 1964, Dismukes *et al.* ont obtenu du $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ de type n et p avec un $zT(max)$ de 1 et 0,7 respectivement [92]. Plus récemment, les zT les plus élevés ont été obtenus pour du $Si_{0,8}Ge_{0,2}$. Le type n dispose d'un zT de 1,3 à 1173 K [93] quant au type p, le zT

a été mesuré à 0,95 autour de 1173 K [94]. Globalement la conductivité thermique des $Si_{1-x}Ge_x$ est légèrement plus élevée que celle des ses homologues aux plus basses températures. Cependant, du fait de son très haut point de fusion et sa stabilité à très haute température, ce matériau reste aujourd'hui un incontournable dans l'industrie du semi-conducteur [95].

I.5 Stratégies d'optimisation

Le zT, défini par l'équation I.10, est donc difficile à améliorer notamment à cause de l'interdépendance de ses termes S, σ et κ, voir figure I.9. Certains matériaux ont l'avantage de posséder des propriétés plus adaptées, comme c'est le cas du Bi_2Te_3, PbTe ou SiGe présentés précédemment. Néanmoins, pour ces matériaux conventionnels, le zT avoisine souvent l'unité et dépasse difficilement 2 ce qui limite leurs applications. Afin de ne plus restreindre les technologies TEs à des domaines de "niche", de nouveaux matériaux sont étudiés et surtout de nouvelles voies d'optimisation sont mises en place pour atteindre des zT plus élevés.

Phonon Glass Electron Crystal (PGEC) :

Une première approche que l'on peut citer est celle dite de "verre de phonons / cristal d'électrons", de l'anglais Phonon Glass Electron Crystal (PGEC), proposée par Slack en 1995 [8]. Ce concept repose sur le découplage des propriétés électriques et thermiques de l'équation du zT, Eq. I.10. L'idée est d'utiliser des matériaux qui possèdent à la fois les propriétés thermiques du verre, à savoir une valeur de κ très faible autour de 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et les propriétés électriques des cristaux, avec donc des propriétés de transport électriques avantageuses comme les métaux. Bien évidemment, cette approche reste très conceptuelle et difficile à réaliser. Néanmoins, certaines familles de matériaux s'en rapprochent fortement. Par exemple les skutterudites et les clathrates, communément appelés matériaux à "cage", sont des matériaux avec des structures cristallographiques très ordonnées et complexes [96, 97]. Si des atomes lourds sont introduits dans ces structures, les modes de vibrations des phonons sont modifiés et par conséquent une diminution de la conductivité thermique est observée. Selon l'élément introduit dans la structure, l'effet dopant peut être plus ou moins important et peut avoir une influence bénéfique ou défavorable sur les propriétés de transports électriques. Le choix de l'élément introduit est donc primordial. Un exemple historique de skutterudite dite "remplie", dans laquelle un atome lourd a été introduit, est la skutterudite MSb_3 (M = Fe ou Co) [98]. Morelli *et al.* ont montré que l'introduction de l'élément lourd Ce dans la structure diminue fortement la conductivité thermique [99]. Ainsi, à 300 K, $\kappa = 0,1$ $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour $CeFe_4Sb_{12}$ contre 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour $CoSb_3$ qui est une skutterudite conventionnelle. Ses zT supérieurs à 1, à des température intermédiaire (>800 K), ont été atteints dans le cas de la skutterudite $Ba_{0,08}La_{0,05}Yb_{0,04}Co_4Sb_{12}$ ou le clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ [100, 101].

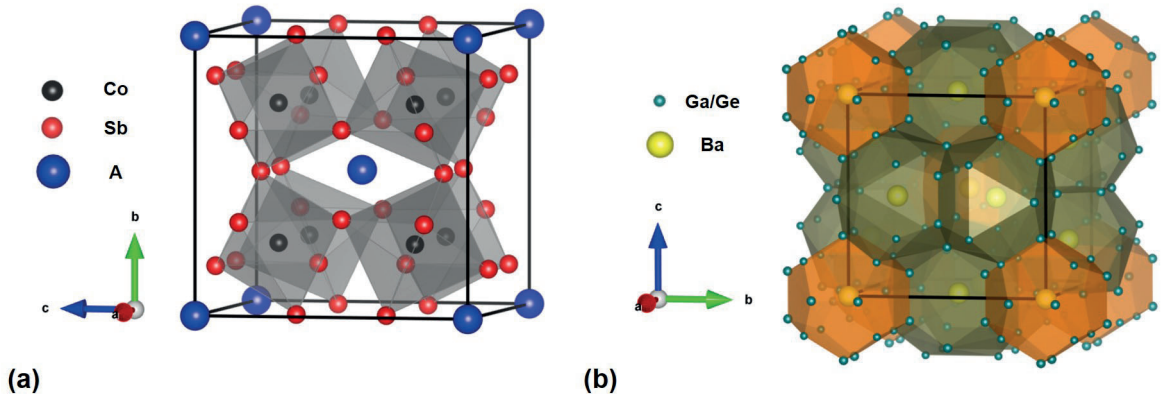


FIGURE I.14 – Structures cristallographiques de (a) la skutterudite "remplie" $ACoSb_3$ (avec A = Pr, Ce, La, ...) et (b) du clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$.

Nanostructuration :

Au début des années 90, un autre concept a été proposé par Hicks et Dresselhaus pour améliorer les propriétés TEs : la nanostructuration des matériaux [9]. L'idée réside dans la réduction de la dimension des matériaux 3D vers des structures 2D, 1D voir même 0D. Cette réduction a, en théorie, une influence directe sur la densité d'états électroniques (DOS) des structures, voir figure I.15. Cette forte augmentation de la DOS, proche de E_F et qui s'explique essentiellement par des effets de confinement quantiques, peut potentiellement entrainer une augmentation du facteur de puissance, mais cela n'a jamais été réellement prouvé [73]. Néanmoins, la nanostructuration modifie également les modes de diffusion des phonons, dont une augmentation de la diffusion aux interfaces et aux joints de grains entrainant une diminution importante de la conductivité thermique [102–104]. C'est ce dernier effet qui est majoritairement responsable de l'amélioration du zT des différents matériaux nanostructurés étudiés. De nombreuses études en thermoélectricité se sont concentrées sur les matériaux nanostructurés et ont montré la possibilité d'obtenir des zT supérieurs à l'unité [73, 104–107]. Outre les études portées sur les nouveaux matériaux TEs, certains travaux expérimentaux ont utilisé les matériaux conventionnels présentés précédemment, comme matériaux à nanostructurer. Par exemple, dans le cas du nano-composite $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ le facteur de mérite a été amélioré de 40% par rapport à celui du massif, avec un $zT = 1,45$ à 375 K [77]. Les travaux de Sootsman *et al.* ont montré que le PbTe-Pb(0,5%)-Sb(2%) atteint un zT de 1,4 autour de 700 K avec l'introduction de nanoparticules de Pb et Sb dans la matrice [108]. Enfin, dans le cas du SiGe, la nanostructuration a permis d'obtenir un zT de 1,3 à haute température, augmentation essentiellement attribuée à la réduction de la conductivité thermique [93].

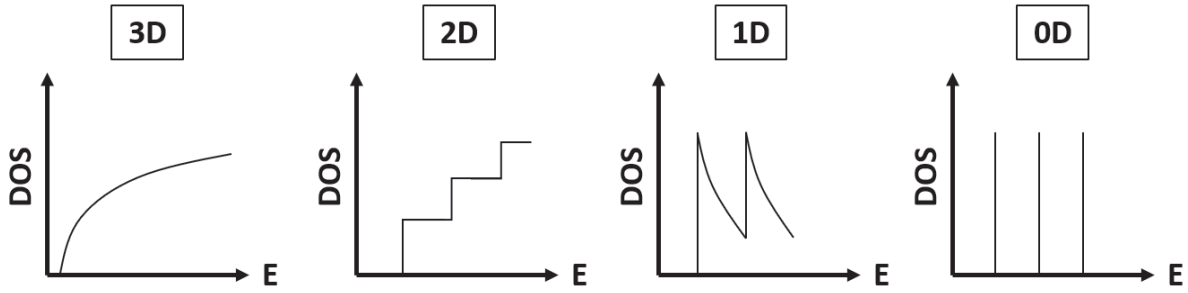


FIGURE I.15 – Densité d'états électroniques (DOS) en fonction de l'énergie pour un matériau 3D (massifs), 2D (puits quantiques), 1D (nano-fils) et 0D (boîtes quantiques). Adapté de [109].

Les oxydes :

Certains oxydes, qui sont intéressants en raison de leur faible coût de fabrication, leur stabilité chimique et leur faible toxicité, sont des concurrents directs aux matériaux conventionnels. Néanmoins, ils n'ont reçu que très peu d'attention en thermoélectricité notamment à cause de leur caractère fortement ionique, avec des bandes passantes de conduction étroites résultant d'un faible chevauchement orbital et conduisant à des électrons localisés et une faible mobilité de porteurs. Avec la découverte des composés stratifiés $Na_xCo_2O_4$, possédant un coefficient Seebeck élevé et un zT avoisinant l'unité à 800 K [110], l'intérêt sur les oxydes en tant que matériaux TEs a été fortement relancé. De fait, de nombreuses études se sont focalisées sur les oxydes stratifiés à base de Co [111], tels que $Ca_3Co_4O_9$ et $Bi_2Sr_2Co_2O_y$ dont le zT est supérieur à 1 [112, 113]. D'autres types d'oxydes tels que $SrTiO_3$, ZnO et $CaMnO_3$ sont également étudiés [114–117]. Plus récemment les oxydes de séléniures, $Bi_{1-x}M_xCuSeO$ (M = Mg, Ca, Sr et Ba) [118], ont aussi fait l'objet d'un intérêt particulier et des résultats prometteurs ont été obtenus sur un composé de $Bi_{0,875}Ba_{0,125}CuSeO$ dont le $zT = 1,4$ à 923 K [119]. Néanmoins, le facteur de mérite des oxydes reste globalement plus faible que celui des matériaux traditionnels et les études en cours s'efforcent à rendre ces oxydes viables pour les intégrer dans la chaine industrielle.

I.6 L'implantation ionique, une stratégie à part

Différentes techniques et stratégies sont donc testées afin de contourner "les limites physiques" du facteur de mérite pour obtenir une efficacité plus élevée. Depuis peu, une stratégie émerge et montre son potentiel pour moduler les propriétés physiques des couches minces : l'implantation ionique. Le principe est simple, des ions (ou molécules) sélectionnés sont accélérés sur une cible afin d'en modifier ses propriétés physiques, chimiques voire même mécaniques. Les ions pénètrent dans la matière en cédant leur énergie à la suite de collisions élastiques et inélastiques avec les atomes cibles. Ces collisions, en cascades, génèrent différents types de défauts suivant les conditions d'implantation. Une description plus détaillée sur ce procédé sera exposée dans le Chapitre 2. Si cette technique est très répandue en microélectronique, en particulier pour le dopage des SC, elle est également employée comme traitement de surface (nitruration, ...). Plus récemment, elle a permis le développement du procédé Smart Cut^{TM} en générant de manière contrôlée des défauts dans un wafer permettant la réalisation de structures fines SOI (Semiconductor On Insulator) [120–122]. A l'heure actuelle, il existe très peu de travaux sur l'implantation ionique appliquée aux matériaux TEs. La suite de cette section fait état de l'art de ces études dont le but était de modifier, voire de moduler, les propriétés TEs de différents matériaux via l'utilisation des faisceaux d'ions.

Bi_2Te_3 :

Le Bi_2Te_3 est un matériau couramment utilisé dans les modules TEs car il possède un zT élevé autour de 1 [77, 123]. Dans les travaux de Suh *et al.*, des ions helium (He^+) ont été accélérés à très haute énergie (3 MeV) pour irradier des échantillons d'épaisseurs différentes tout en les traversant, et ce pour des fluences variant de 2×10^{13} à 3×10^{15} ions/cm^2 [124]. Cette irradiation induit un endommagement en générant des défauts ponctuels tout le long des films. Après irradiation, les propriétés TEs des films sont fortement modifiées. Plus la fluence utilisée est élevée et plus la conductivité électrique des films augmente, quelle que soit l'épaisseur considérée. Dans le cas du coefficient Seebeck, seuls les films d'une certaine épaisseur (> 47 nm) montrent une amélioration. Ainsi, le facteur de puissance le plus élevé, $PF_{max} = 3,4 \times 10^{-3}$ W.m^{-1}.K^{-2}, a été obtenu pour un échantillon d'épaisseur 740 nm et irradié avec une fluence de 4×10^{14} ions/cm^2. Enfin, la conductivité thermique est diminuée jusqu'à 35% sous l'effet de l'irradiation, voir figure I.16. L'irradiation d'ions He^+ montre donc que les défauts ponctuels engendrent une nette amélioration des propriétés TEs des films en agissant notamment comme centre diffuseurs pour les phonons mais aussi en influençant les propriétés de transports électriques.

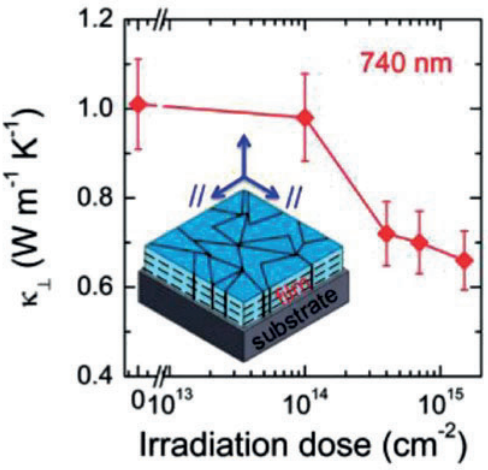


FIGURE I.16 – Évolution de la conductivité thermique en fonction de la fluence d'irradiation d'ions He pour une couche mince de Bi_2Te_3. D'après [124].

Plus récemment, Kennedy *et al.* ont étudié l'effet de l'implantation de dopant sur un dérivé du Bi_2Te_3, le $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ [125]. L'implantation des ions sulfure, réalisée à faible énergie (30 keV), n'a modifié qu'une faible épaisseur du film, créant alors une bicouche. Similairement aux travaux précédents [124], une augmentation simultanée de σ et S a été observée. Cette augmentation, contraire aux liens d'interdépendance de ce deux paramètres, montre que d'autres contributions sont à prendre en considération. L'implantation de 1×10^{14} S^+/cm^2 a permis une augmentation remarquable du PF de 210%. Cette étude a permis de montrer que les propriétés TEs des matériaux peuvent être améliorées en couplant l'influence des défauts et des dopants.

PbTe :

Bala *et al.* ont étudié le comportement des couches minces de PbTe après implantation d'ions argent (Ag) à forte concentration, de 1 à 14 at.% [126]. L'introduction de ce dopant a généré de nouvelles phases dans les films. Dès 1 at.%, les phases Ag_2Te et Ag sont observées. En augmentant le pourcentage à 14 at.%, la phase Ag_2Te disparait totalement ne laissant place qu'à la phase Ag, suggérant que plus la fluence est importante, plus les atomes d'argent tendent à s'agglomérer pour former des précipités. D'un point de vue électronique, lorsque la fluence du dopant augmente, elle entraine un accroissement de la densité de porteurs parallèlement à une diminution de la mobilité. Cet effet a été attribué à la diffusion des porteurs par le dopant lui même, par les phases d'impuretés en présences ou encore aux défauts induits par le faisceau d'ions. Dans l'ensemble, après implantation, le coefficient Seebeck préserve son allure avec une augmentation progressive de sa valeur absolue en fonction de la fluence

utilisée, voir figure I.17 (b). Cependant, l'effet sur la résistivité électrique diffère, figure I.17 (a). A 1 et 5 at.% Ag, ρ est légèrement plus faible que l'échantillon vierge alors que pour 10 et 14 at.% la résistivité électrique est bien plus élevée. Cette différence a été expliquée sur la base de l'état de surface des échantillons. L'échantillon vierge montrait de nombreuses fissures sur sa surface, et plus la fluence augmentait et plus la densité de ces fissures se réduisait. De fait, pour les doses les plus élevées, la résistivité des films n'était plus influencée par l'état de surface des films mais plutôt par les défauts, phases et impuretés présents dans la matrice. Globalement, l'implantation d'ions Ag (dopants) dans le PbTe a permis d'améliorer les propriétés électriques des films mais a également formé différentes phases et/ou précipités qui sont susceptibles d'influencer la conductivité thermique du PbTe.

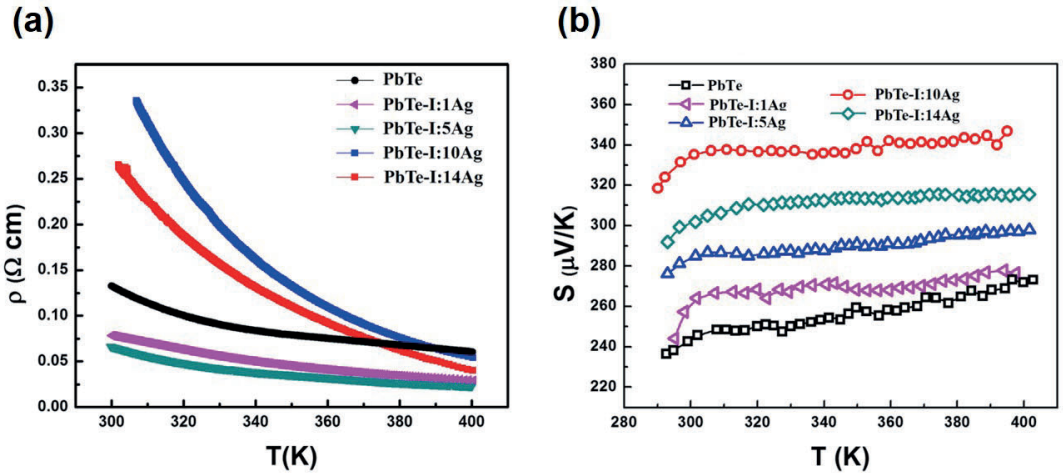


FIGURE I.17 – Évolution en température (a) de la résistivité électrique et (b) du coefficient Seebeck pour différents % d'ions Ag introduits par implantation. D'après [126].

$SrTiO_3$:

Bhogra *et al.* se sont intéressés à l'effet de l'implantation d'azote (N) pour moduler les propriétés physiques du $SrTiO_3$ (STO) et se sont particulièrement intéressés aux mécanismes de conduction électroniques de films [127]. Les échantillons ont été implantés à fortes fluences (1 et 5×10^{16} N^+/cm^2), puis ont subi un recuit de 2h à 700°C pour restaurer la structure cristalline des films endommagés. Les évolutions des propriétés de transports sont présentées figure I.18. La résistivité électrique des films, vierge et implantés, est décroissante avec la température suggérant un comportement semi-conducteur. Après implantation, une nette diminution de ρ est observée uniquement pour l'échantillon implanté à 5×10^{16} N^+/cm^2, figure I.18 (a). Parallèlement, le coefficient Seebeck est amélioré dans toute la gamme de température, figure I.18 (b). Ainsi, l'échantillon implanté avec la plus forte fluence possède le meilleur facteur de puissance avec une valeur maximum autour de 15×10^{-3} $W.m^{-1}.K^{-2}$ à 400 K, figure I.18 (c).

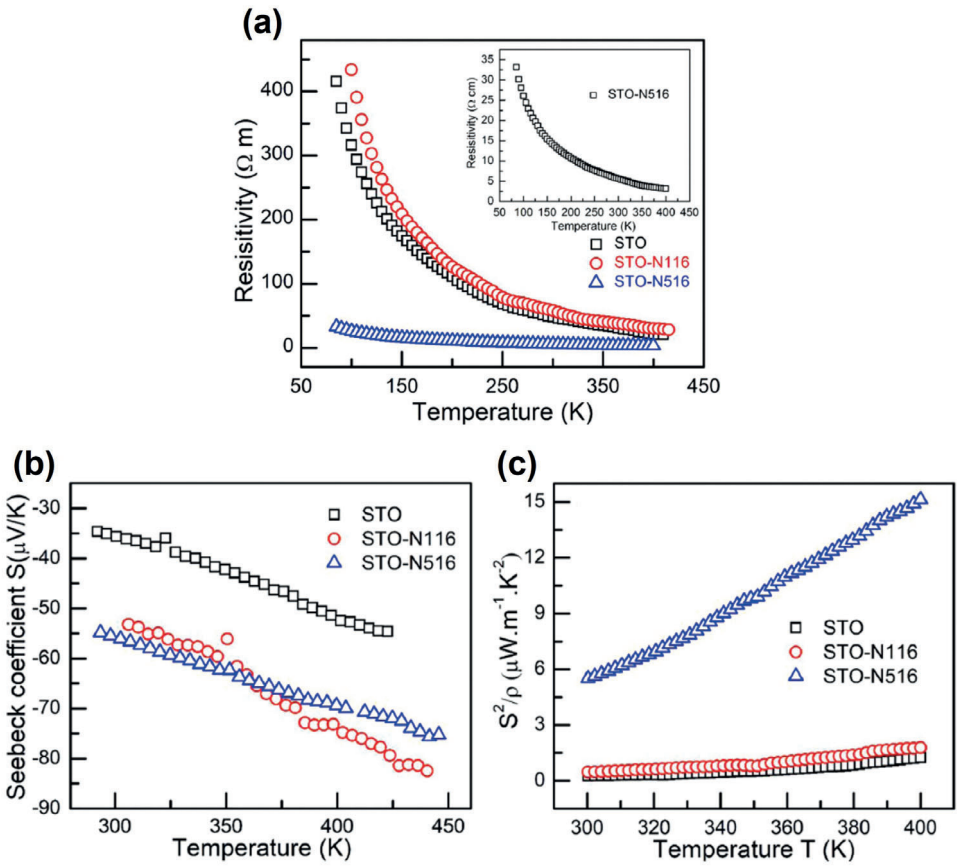


FIGURE I.18 – Influence de l'implantation d'azote sur (a) la résistivité électrique, (b) le coefficient Seebeck et (c) le PF. D'après [127].

Un intérêt particulier a été apporté sur la nature des mécanismes de conduction. Dans le cas de l'échantillon vierge, pour lequel ρ a un comportement semi-conducteur, le mécanisme de conduction bande à bande est prédominant seulement à haute température (>300 K). En dessous de 300 K, deux autres mécanismes dominent : Nearest Neighbour Hopping (NNH) et Variable Range Hopping (VRH). Ces mécanismes dérivent directement de l'équation généralisée de la résistivité [128] :

$$\rho(E) = \rho_0 \exp\left[\left(\frac{E_t}{k_B T}\right)^p\right] \tag{I.23}$$

avec ρ_0 le coefficient de résistivité, E_t l'énergie de transition et p(>0) l'exposant définissant le mode de conduction. Selon le système étudié et si les porteurs de charge ont suffisamment d'énergie pour "sauter" vers la bande de conduction, alors $p = 1$ (cas des métaux et SC dégénérés). Néanmoins, si l'énergie n'est plus suffisante, les sauts d'électrons s'effectuent entre les états localisés de la densité d'états et dans ce cas p se situe entre 0 et 1. Après implantation, ces mécanismes sont préservés mais subissent une modification notamment pour l'échantillon implanté avec la plus forte fluence. La température de Mott, notée T_M et caracté-

ristique du VRH, est drastiquement diminuée après l'introduction des défauts suggérant une augmentation de la densité d'états proche de E_F ayant alors pour conséquence d'améliorer la conductivité électrique du film. Les travaux de Boghra *et al.* ont donc montré que l'implantation ionique améliore les propriétés TEs mais peut aussi impliquer des modifications sur les mécanismes de conduction des films.

$CrSi_2$:

Récemment, du $CrSi_2$ amorphe a été implanté avec des ions aluminium (Al) et néon (Ne) à température ambiante (RT) et à 250°C et pour des fluences variant de 1×10^{13} à 1×10^{16} ions/cm^2 [129]. Les caractérisations structurales ont mis en évidence l'apparition de bulles de néon le long des structures colonnaires du film implanté à RT. A 250°C, une transition amorphe/cristal a été observée. L'implantation aux ions Al, n'a de son coté montré aucune modification notable de la microstructure. La mesure de la résistivité électrique montre deux

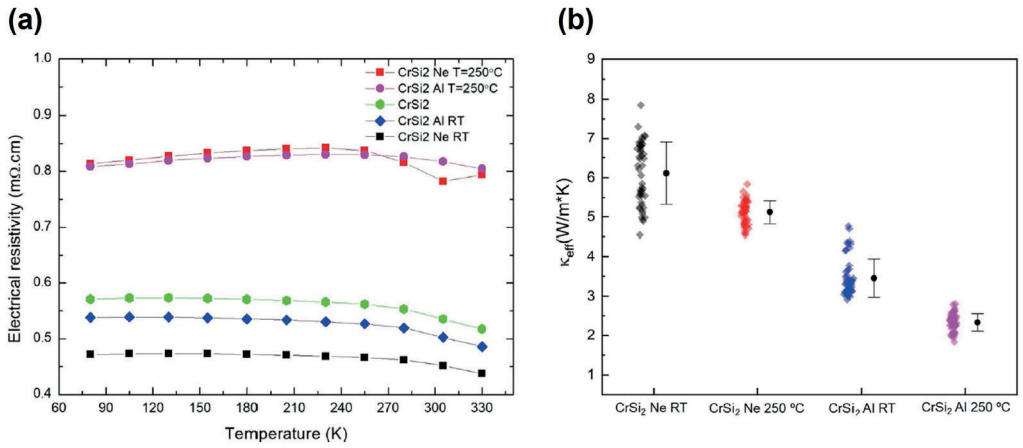


FIGURE I.19 – Influence de l'implantation d'aluminium et de néon sur (a) la résistivité électrique et (b) la conductivité thermique des films minces de $CrSi_2$. Tiré de [129].

comportements distincts suivant la température d'implantation, figure I.19 (a). A température ambiante (Ne et Al), la résistivité électrique est inférieure à celle de l'échantillon vierge. Cette différence est attribuée aux défauts générés qui sont électriquement actifs et "libèrent" des porteurs, diminuant alors ρ. A l'inverse, les deux échantillons implantés à 250°C, voient leur résistivité augmenter fortement. Dans ce cas, l'endommagement étant plus élevé, la mobilité des porteurs est réduite ce qui induit une augmentation de ρ. Enfin, les mesures de la conductivité thermique montrent une diminution de κ suivant toutes les conditions d'implantation utilisées, figure I.19 (b). De ces résultats, deux conclusions peuvent être tirées : i) ce sont les défauts générés par implantation qui sont responsables des changements des propriétés électriques et thermiques (peu ou pas d'effet du dopant) ; ii) selon les conditions d'implantation

utilisées, comme la température, les effets induits peuvent différer et il est donc primordial de trouver un compromis pour lequel le zT sera maximum.

ScN :

Le nitrure de scandium (ScN), matériau étudié dans ces travaux de thèse et qui sera introduit dans la section suivante a également fait l'objet d'études sur la modification de ses propriétés TEs en implantant un dopant (Mg^+) à des concentrations allant de 0, 35 à 2, 2 at.% [13]. Les observations par microscopie électronique (HR-STEM) ont mis en évidence l'introduction de défauts cristallins dans les grains. Ces défauts modifient la bande interdite du ScN, rendant l'échantillon de plus en plus opaque avec l'augmentation de la concentration d'ions. Par ailleurs, cette étude révèle une forte diminution de la conductivité thermique après implantation et ceci dès les plus faibles concentrations (0,35 at.%), figure I.20 (a). Cette chute

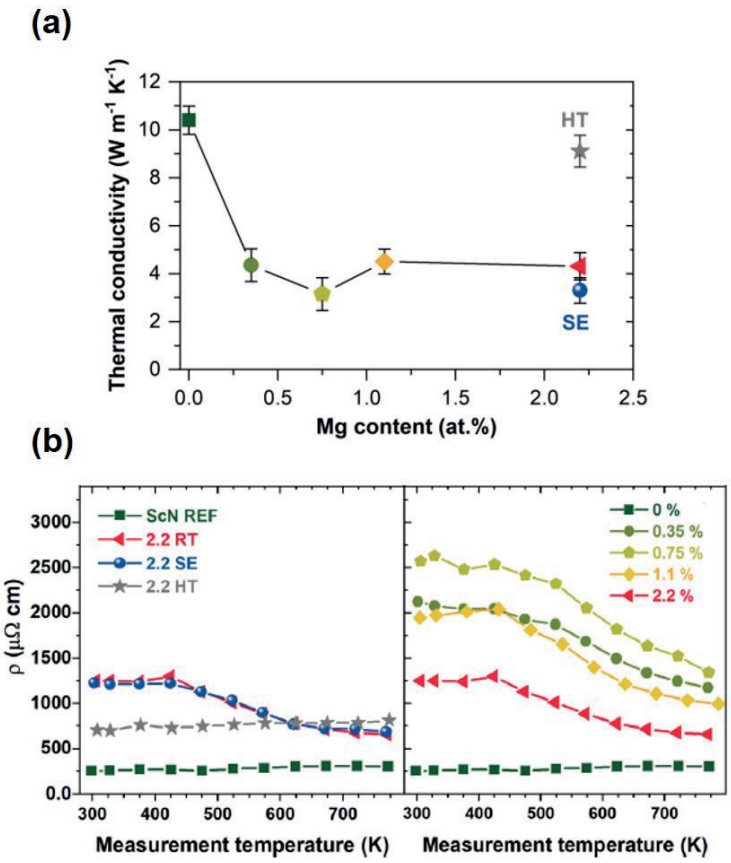


FIGURE I.20 – Évolution de la conductivité (a) thermique et (b) électrique en fonction de la concentration de Mg. Tiré de [13].

est imputée majoritairement aux défauts ainsi introduits puisque une implantation à haute température (HT 600°C), dont la recombinaison dynamique est plus élevée, n'a entrainé que très peu de changements dans la valeur de κ. Cette comparaison met clairement en avant le

rôle des défauts induits par implantation dans la diffusion des phonons. Le coefficient $|S|$ subit une nette augmentation après implantation quelle que soit la fluence utilisée. Quant à la résistivité, qui présente un comportement de type métallique pour l'échantillon vierge, elle augmente également sous l'effet de l'implantation. Cependant, toutes les courbes des échantillons implantés à RT, présentent une chute autour de 400 K, figure I.20 (b). Ce phénomène est attribué à une recombinaison partielle des défauts pendant la mesure. De fait, après l'introduction d'ions Mg, le PF est similaire, voire détérioré, comparé à celui de l'échantillon vierge. Cependant, cette étude montre clairement l'effet des défauts sur la conductivité thermique et révèle également leur implication dans la modification des propriétés de transport électronique.

Plus récemment, Rao *et al.* ont introduit des ions lithium (Li) dans des films minces de ScN (375 nm) à différentes fluences de 0,5 à 10×10^{14}ions/cm^2 [130]. Similaire aux observations précédentes [13], l'aspect des échantillons implantés est de plus en plus opaque au fur et à mesure que la fluence augmente. Après des mesures spectrométriques, les analyses du coefficient d'absorption ont évalué une diminution du gap optique passant de 2,2 à 2 eV après implantation suggérant l'apparition de nouveaux états de transitions. Les observations HRTEM ont permis de mettre en évidence des défauts d'implantation mais surtout de conclure sur la préservation de la cristallinité du film. Du côté des propriétés TEs, des modifications ont été observées, figure I.21. De manière analogue aux travaux présentés par Tureson *et al.* [13], après implantation une augmentation de ρ et S est observée mais globalement, le PF qui en résulte est inférieur à celui de l'échantillon vierge. Cependant aucun changement de résistivité ou de recombinaison des défauts n'est noté atour de 400 K, contrairement à l'étude précédente. Ceci pourrait s'expliquer du fait que le taux d'endommagement est beaucoup plus faible en raison des différences de masse des ions incidents ($m_{Li} < m_{Mg}$). La conductivité thermique à RT est réduite de moitié aux fortes fluences, figure I.21 (b). Cette réduction est principalement attribuée à la diffusion des phonons qui augmente avec la fluence utilisée. De plus, la contribution du réseau κ_r ($\kappa = \kappa_r + \kappa_e$) ajustée avec le modèle de diffusion Umklapp ($\kappa = AT^{-\alpha}$ où κ, A, T et α sont la conductivité thermique, une constante, la température absolue et le coefficient de diffusion Umklapp respectivement) montre un coefficient de diffusion Umklapp faible pour les films implantés, confirmant ainsi la présence de défauts dans les films. Par ailleurs, un recuit post-implantation de 2 min à 700°C est réalisé sur les échantillons implantés suite à quoi la transparence initiale est rétablie, et étonnamment les modifications apportées aux propriétés de transports électriques sont préservées. Cette étude montre que l'utilisation d'un dopant

plus léger résulte tout de même en une réduction de κ et une modification des propriétés électriques des films.

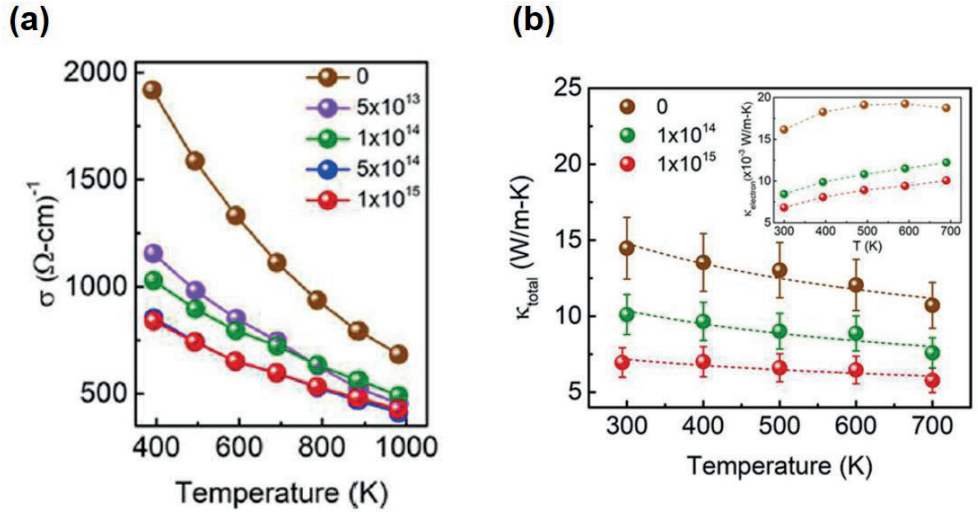


FIGURE I.21 – Dépendance en température de la conductivité (a) électrique et (b) thermique des échantillons implantés aux ions Li. D'après [130].

Résumé

Le tableau suivant, Tableau I.2, résume les conditions d'implantation et les propriétés mesurées dans les études sur l'implantation ionique décrites précédemment.

Matériau étudié	Conditions d'implantation				Propriétés mesurées					Reference
	Ion	Température	Énergie	Dose (ions/cm^2)	n	μ	ρ	S	κ	
Bi_2Te_3	He	RT	3 MeV	$0,2 - 50 \times 10^{14}$	✓	✓	✓	✓	✓	Suh *et al.* [124]
$Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$	S	RT	30 keV	$0,5 - 5 \times 10^{14}$	✓	✓	✓	✓	-	Kennedy *et al.* [125]
PbTe	Ag	RT	130 keV	$3 - 45 \times 10^{15}$	✓	✓	✓	✓	-	Bala *et al.* [126]
$SrTiO_3$	N	RT	60 keV	$1 - 5 \times 10^{16}$	-	-	✓	✓	-	Bhogra *et al.* [127]
$CrSi_2$	Al, Ne	RT et 250°C	20-250 keV	$0,01 - 10 \times 10^{15}$	-	-	✓	-	✓	Timm *et al.* [129]
ScN	Mg	RT et 600°C	$20 - 180$ keV	$0,38 - 20 \times 10^{15}$	-	-	✓	✓	✓	Tureson *et al.* [13]
	Li	RT	35 keV	$0,5 - 10 \times 10^{14}$	✓	✓	✓	✓	✓	Rao *et al.* [130]

TABLEAU I.2 – Conditions d'implantation et récapitulatif des propriétés électroniques mesurées dans le cas de différentes matériaux TEs.

Globalement, de ces études plusieurs conclusions peuvent être retenues :

- quel que soit le système étudié et les conditions d'implantations utilisées, les défauts induits par implantation agissent systématiquement comme centres diffuseurs de phonons et par conséquent la conductivité thermique diminue [13, 124–127, 129, 130],
- les effets de l'implantation ionique étant dépendants du matériau étudié et de ses propriétés physiques intrinsèques, les résultats obtenus sont différents d'un système à l'autre et dans certains cas contre-intuitifs au regard de l'interdépendance des paramètres du zT (amélioration simultanée de σ et S) [124–127, 129],
- aucune étude systématique n'a encore approfondi l'effet de l'implantation sur un même système en utilisant différents ions (dopants, éléments inertes, ...) et différentes conditions d'implantation (température, énergie, fluence),
- l'implantation ionique possède donc un fort potentiel en tant qu'outil de modulation des propriétés physiques, mais des études supplémentaires sont nécessaires afin d'anticiper les effets attendus et trouver le meilleur compromis pour augmenter le zT.

I.7 Le nitrure de scandium

Les semi-conducteurs ont révolutionné l'industrie de l'électronique et de l'optoélectronique depuis le milieu du XXème siècle. De ces semi-conducteurs, on peut notamment citer le silicium et les semi-conducteurs III-V (composés binaires ou tertiaires d'éléments de la colonne 13 et 15 du tableau de Mendeleïev) qui représentent les matériaux les plus utilisés dans l'industrie électronique pour diverses applications [131–136]. Depuis peu, les matériaux du groupe 3 (colonne 3 du tableau périodique) contenant le scandium (Sc), l'yttrium (Y) et les lanthanides, intéressent de près la recherche pour le potentiel de leurs propriétés physico-chimiques. Dans ce groupe, les nitrures ont particulièrement attiré l'attention en vue de nouvelles applications pour la récupération d'énergie [12], comme c'est le cas du nitrure de scandium (ScN).

I.7.1 Généralités

Le ScN, qui cristallise sous une forme cubique de type NaCl avec un paramètre de maille $a = 4,501$ Å, voir figure I.22, possède un fort potentiel dans plusieurs domaines de recherches tels que la thermoélectricité [13, 130, 137–148], le photovoltaïque [149] ou encore plus récemment en tant que matériau optoélectronique [150, 151] ou électronique comme les diodes Schottky [152]. De plus, comme la majeure partie des métaux de transitions nitrurés, le ScN possède également de très bonnes propriétés mécaniques. Le ScN a notamment une dureté élevée, $H \sim 21$ GPa, un module d'élasticité $E \sim 356$ GPa et un point de fusion proche de 2600°C, ce qui le rend très stable à haute température [137, 153]. Il est de manière générale très inerte et ne réagit pas à l'air, à l'eau ou encore aux acides dilués [154].

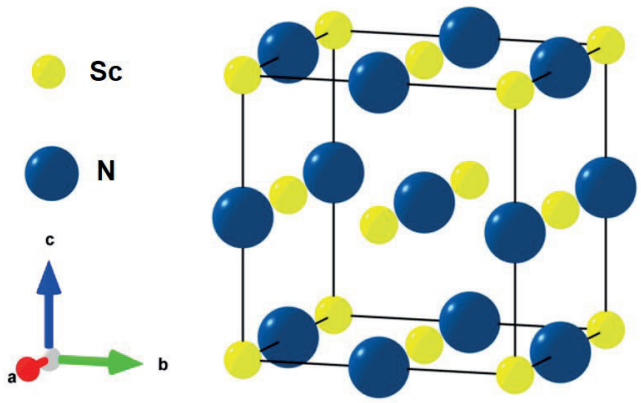


FIGURE I.22 – Structure cristallographique du ScN. Représentation ionique.

Néanmoins, le ScN a longtemps porté à débat sur sa nature, à savoir s'il devait être considéré comme un semi-conducteur ou un semi-métal [154–159]. En effet, s'il n'est pas synthétisé dans un environnement ultra vide, de nombreuses impuretés et contaminations peuvent s'introduire dans le matériau. Par exemple, dans certains cas des impuretés de fluor sont détectées dans les couches minces [160]. Cette contamination est attribuée à l'étape de purification de Sc qui entraîne des impuretés de fluor dans la cible "pure" [161]. Moram *et al.* ont de leur côté étudié l'effet des impuretés d'oxygène sur les couches minces de ScN et ont remarqué que le scandium possédait une affinité avec l'oxygène bien plus élevée que le titane ou le zirconium (TiN, ZrN). Ainsi, les porteurs libres provenant de ces impuretés, induisent des incertitudes dans la détermination du gap et ce dû au décalage de Burstein-Moss [157, 162]. Ajoutons que les calculs théoriques de DFT donnent également une sous-estimation du gap et peuvent amener à conclure que le ScN est un semi-métal [156, 158, 163]. Cependant, des études récentes ont permis de montrer que le ScN possède en réalité un gap indirect ($\Gamma - X$) compris entre 0.9 et 1.6 eV et un gap optique direct ($X - X$) entre 2.2 et 2.4 eV, voir figure I.23 [157, 159, 160].

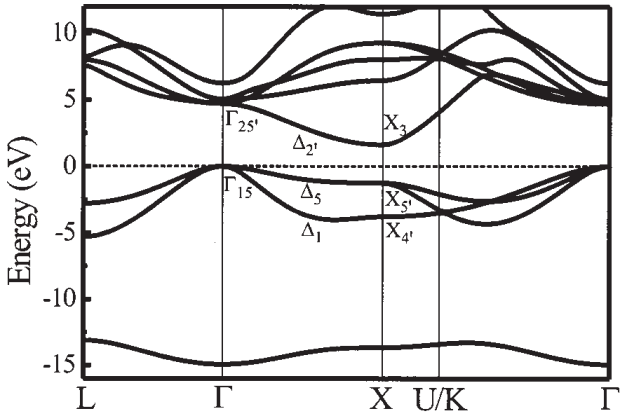


FIGURE I.23 – Calcul de la structure de bande du ScN le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin, d'après [157].

I.7.2 Croissance

Le ScN est fabriqué selon différentes techniques de dépôts telles que la fusion à l'arc [164, 165], la méthode de sublimation-recondensation [166, 167], etc. Les processus de dépôt par épitaxie en phase vapeur d'hydrure (HVPE), épitaxie par jets moléculaires (MBE) et pulvérisation magnétron, qui permettent l'obtention de films de haute qualité, sont présentés dans la suite de cette section.

Epitaxie en phase vapeur d'hydrure (HVPE) :

La première synthèse du ScN sous forme de couche mince épitaxiée a été réalisée par Dismukes *et al.* dans les années 70 [168]. Les films, d'une épaisseur de $2-3\mu$m, ont été déposés par épitaxie en phase vapeur d'hydrures (HVPE en anglais) sur des substrats de saphir (α-Al_2O_3) entre 750°C et 1150°C. L'étude montre que l'orientation cristalline de la structure, sa qualité et les propriétés électriques des films sont dépendantes de la température de dépôt et du gaz utilisé pendant la phase de dépôt. Entre 850°C et 930°C, les couches de ScN croissent selon une structure monocristalline et au dessus de 930°C la structure devient polycristalline. De tous les films étudiés, le plus performant possède une mobilité de 176 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour une densité de porteurs de 1,9 $\times 10^{20}$ cm^{-3} à 300 K. Toutes les couches minces sont de bonne qualité cristalline et possèdent une relation d'épitaxie différente en fonction des conditions de dépôts (température et gaz de dépôt). Le gap optique est quant à elle estimé à 2,1 eV par spectrophotométrie. Cependant, cette méthode de dépôt induit beaucoup d'impuretés dans les films telles que de l'oxygène (O) ou du chlore (Cl) [168,169]. Bien que ces impuretés soient favorables aux propriétés électriques du ScN, en trop grand nombre, elles peuvent altérer la cristallinité et la stœchiométrie de la structure et empêchent la réduction de la densité de porteurs et donc la possibilité d'augmenter S.

Récemment, Oshima *et al.* ont obtenu des couches minces de ScN stœchiométriques (très peu d'impuretés dans le film), à l'aide d'une enceinte de dépôt résistante à la corrosion et en utilisant une température de dépôt très élevée [170]. Un film, avec une mobilité de 284 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour une densité de porteurs $n = 3,7 \times 10^{18} cm^{-3}$ à RT, a ainsi été obtenue.

Epitaxie par jets moléculaires (MBE) :

Moustakas*et al.* ont réalisé des couches minces stœchiométriques et épitaxiées (111) sur substrat de saphir (0001) par épitaxie par jets moléculaires (MBE) [171]. Selon la température de dépôt, la taille de grain, dont la croissance est colonnaire, varie entre 0,1 et 1 μm. Les propriétés électroniques des films, dont le comportement observé est semi-conducteur, indiquent une densité de porteurs entre 10^{17} et 10^{19} cm^{-3} et une mobilité faible autour de 10 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

Dans leur travaux, Smith *et al.* ont déposés des films de ScN (001) sur des substrats de MgO (001) [172]. Les auteurs montrent que selon le ratio Sc/N, les propriétés optiques, électriques et structurales diffèrent. L'épitaxie est préservée quelle que soit le ratio cependant plus

les films sont riches en Sc et plus la résistivité diminue atteignant alors une valeur minimale de $0{,}1\times10^{-3}$ Ω.cm.

Plus récemment Ohgaki *et al.* ont étudié les propriétés des films de ScN sur différents substrats : MgO (100) et (110) et Al_2O_3 $(10\bar{1}0)$ et $(1\bar{1}02)$ [173–175]. Les films de type *n* sont fortement dégénérés, $n = 10^{19} - 10^{21}\text{cm}^{-3}$, avec une mobilité élevée comprise entre 20 et 180 $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Avec la température (80−400 K), la résistivité augmente linéairement et la densité de porteurs est constante, typique du comportement métallique d'un semi-conducteur dégénéré [173]. De plus, les auteurs ont observé que la mobilité des porteurs est fortement influencée par la température de dépôt alors que leur concentration ne l'est pas. Une anisotropie importante de la résistivité est également observée pour les films déposés sur un substrat de MgO (110).

Rao *et al.* se sont intéressés aux propriétés TEs du ScN (002) déposé sur MgO (001) [130, 148, 176]. Tous les films possèdent une croissance de très bonne qualité et une interface très nette avec le substrat, témoin de la forte épitaxie. Les mesures de Hall à température ambiante, montrent une densité de porteurs *n* entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} et une mobilité variant de 60 à 127 $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Les propriétés obtenues pour ρ, S et κ démontrent de bonnes capacités TEs dont un PF élevé de $2,3\times10^{-3}$ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ entre 500 et 600 K. Les auteurs ont également étudié la mobilité des adatomes pendant la phase de dépôt. Ils en ont conclu que la température de dépôt joue un rôle crucial dans l'évolution de la microstructure et sur la concentration en oxygène dans le film.

Pulvérisation magnétron

Une méthode également très répandue dans la synthèse du ScN est la pulvérisation magnétron. Elle a l'avantage d'utiliser des gaz non toxiques, contrairement aux méthodes de dépôts par voie chimique (HVPE), et la vitesse de dépôt est relativement plus élevée que celle de la MBE par exemple. Cette méthode est d'ailleurs celle employée dans la synthèse des films de ScN étudiés dans ces travaux de thèse. Elle sera décrite plus en détail dans le chapitre 2.

Gall *et al.* ont été les premiers à présenter leurs travaux sur la synthèse par pulvérisation magnétron en ultra vide et sous atmosphère pure de diazote [153, 177]. Les films minces de ScN ont été déposés sur des substrats de MgO (001). L'observation de la microstructure met en évidence une croissance colonnaire des films (largeur de 30 ± 5 nm) et différentes relations

d'épitaxie : $(001)_{ScN} \parallel (001)_{MgO}$ et $(111)_{ScN} \parallel (001)_{MgO}$. L'analyse des propriétés optiques permet d'estimer un gap optique à 2,37±0,05 eV. La résistivité des films est décroissante avec la température, suggérant alors un comportement semi-conducteur et à température ambiante $\rho = 1,2 \times 10^{-2}\Omega$.cm. Un intérêt particulier a été apporté à l'influence de l'atmosphère de N_2 pendant la phase de dépôt [153]. Les auteurs montrent que selon l'énergie des ions N_2, la microstructure de volume et de surface est fortement modifiée et un changement dans l'orientation des grains est observé.

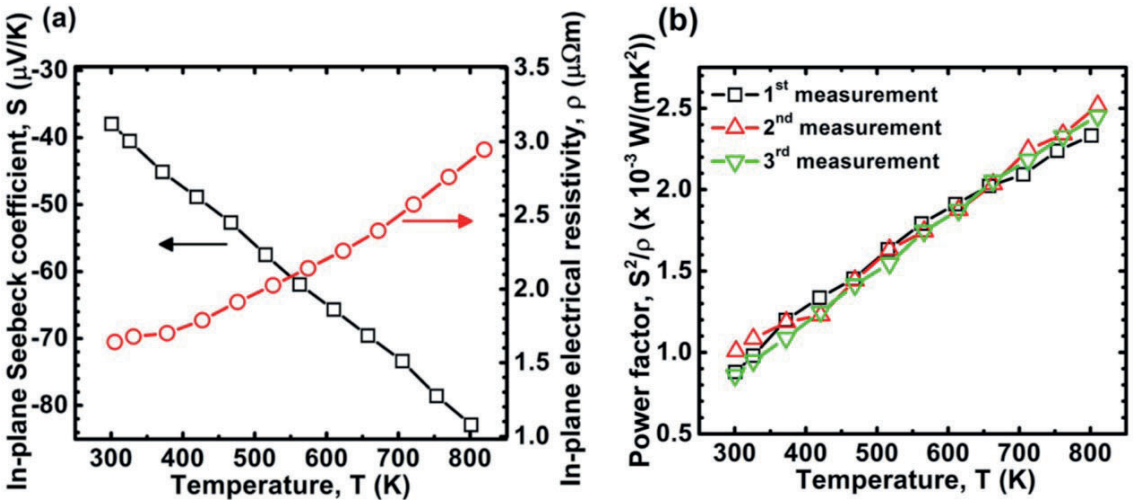


FIGURE I.24 – (a) Coefficient Seebeck S et résistivité électrique ρ, (b) facteur de puissance PF, en fonction de la température pour des films minces de ScN/Al_2O_3 déposés à 800°C. D'après [138].

L'équipe de recherche suédoise, avec laquelle nous collaborons dans le cadre de ce projet de thèse, a également étudié la synthèse du ScN sous environnement inerte argon/diazote [13, 138, 144, 145, 147]. Des films ont été déposés sur différents substrats, $Al_2O_3(0001)$ [13, 138, 144, 145, 147], $Al_2O_3(1102)$ [147] et MgO(111) [147], et possèdent différentes relations d'épitaxie telles que $(111)_{ScN} \parallel (0001)_{Al_2O_3}$, $(111)_{ScN} \parallel (111)_{MgO}$ et $(001)_{ScN} \parallel (1102)_{Al_20_3}$. La caractérisation structurale a mis en évidence la croissance colonnaire des couches avec cependant la présence d'un maclage. Dans les travaux de Kerdsongpanya *et al.*, les mesures effectuées en température montrent que la résistivité électrique exhibe un comportement de type métallique et le coefficient Seebeck est linéaire, voir figure I.24 (a) [138]. Le PF obtenu, figure I.24 (b), est très élevé atteignant une valeur de $2,5 \times 10^{-3}$ W.m^{-1}.K^{-2} à 800 K et proche des matériaux TEs usuels tel que le PbTe [12]. Un résultat similaire a été obtenu dans les travaux de Le Febvrier *et al.*, avec un PF de $3,2 \times 10^{-3}$ W.m^{-1}.K^{-2} mais cette fois à RT [147]. Dans cette étude, les auteurs ont porté un intérêt particulier à l'effet des impuretés sur la mor-

phologie et les propriétés TEs des films. Les analyses de spectromètrie photoélectronique X (XPS) mettent en évidence la présence d'oxyde et d'oxynitrure de scandium (ScO et ScNO) dans tous les films. Cependant, le film déposé sur $Al_2O_3(0001)$, pour lequel un maclage est observé, possède le plus haut taux d'oxygène. Cette observation est mise en lien avec la mobilité des adatomes qui est plus faible pour ce substrat en particulier. Enfin, les auteurs ont remarqué que plus la température de dépôt est élevée ($\geq$900°C), meilleures sont les propriétés structurales et TEs des films.

Burmistrova *et al.* ont également reporté un facteur de puissance élevé pour un film mince de ScN de type n, $PF = 2,5 \times 10^{-3}$ W.m^{-1}.K^{-2} à 800 K [142]. Dans cette étude les films ont été déposés sur MgO (001) et une relation d'épitaxie $(001)_{ScN} \parallel (001)_{MgO}$ a été observée. Les films de très bonne qualité au vu de leur propriétés TEs, présentent tout de même un taux d'oxygène important ~1,6%. Comme dans l'étude de Kerdsongpanya *et al.* [138], la conductivité électrique est décroissante avec la température, indiquant un comportement métallique. Plus récemment, les auteurs ont étudié l'influence de la pression de dépôt sur les films [143] et montrent clairement qu'au-delà d'une certaine pression (10 mTorr) la morphologie de croissance et les propriétés physiques des films sont fortement détériorées, relevant l'importance des conditions de dépôts, voir figure I.25.

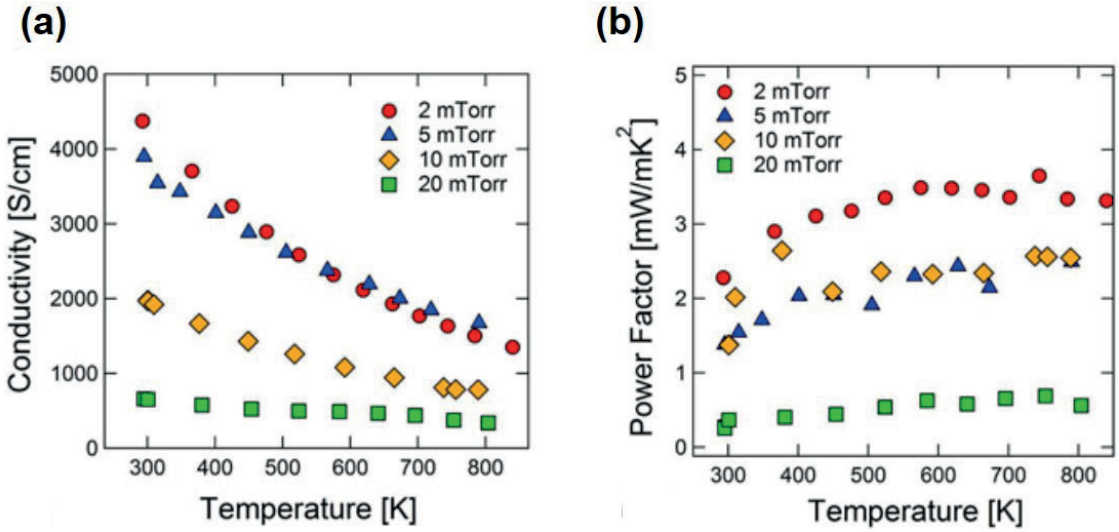


FIGURE I.25 – Dépendance en température (a) de la conductivité électrique, (b) du coefficient Seebeck et (c) du facteur de puissance, pour les films de ScN/MgO(001) déposés à 2, 5, 10 et 20 mTorr de pression. D'après [143].

Enfin, d'autres groupes de recherches se sont intéressés aux propriétés TEs suivant la température de dépôt [146] et aux propriétés électroniques ou optiques [178–180] de films de ScN/MgO(001).

I.7.3 Rôles des défauts

Les défauts, introduits intentionnellement ou non, influencent fortement les propriétés physiques du ScN. Par exemple, le *PF* étonnamment élevé du ScN peut être expliqué par l'évolution de sa densité d'état (DOS). Par le passé, Maha et Sofo avaient prédit que des matériaux ayant une forte variation de la DOS au niveau de Fermi posséderaient de bonnes propriétés TEs [181]. Comme le montre la figure I.26 (a), cette variation s'illustre en général par une pente abrupte proche de E_F représentant une forte densité d'états localisés [182]. Le coefficient Seebeck étant indirectement proportionnel à la dérivé de la densité d'états, équation I.12, la présence de ces états localisés autour de E_F permet théoriquement d'améliorer S et par conséquent le *PF* [183].

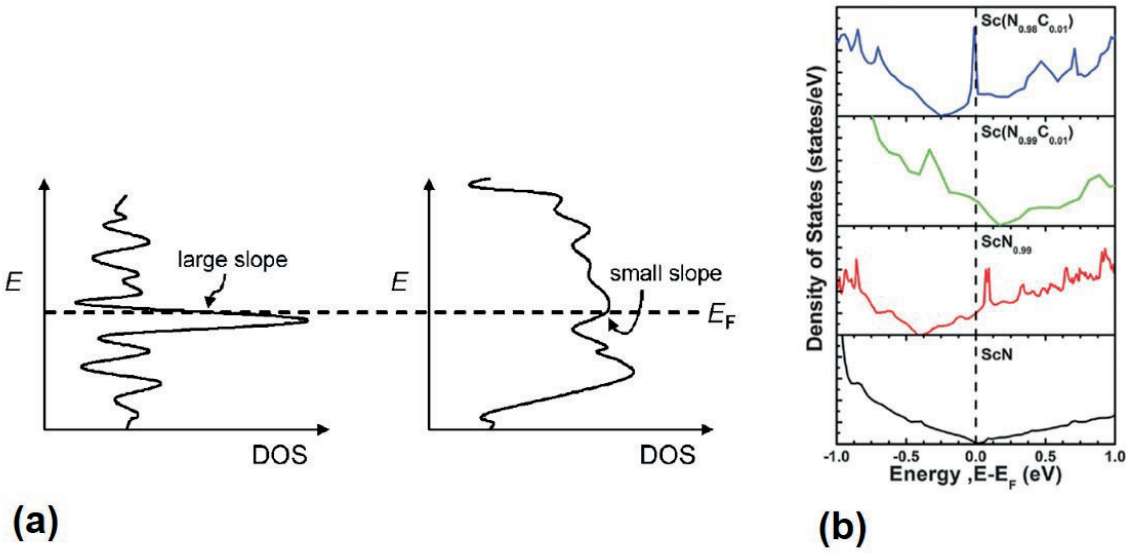


FIGURE I.26 – (a) DOS hypothétique avec une pente importante (à gauche) et une faible pente (à droite) proche de E_F [182]. (b) Effets des lacunes et dopants sur la structure de bande du ScN [12]. De bas en haut : ScN stœchiométrique (courbe noire), avec 1% de lacunes N (rouge), avec 1% de dopants C (verte) et ScN avec 1% de dopants et 1% de lacunes (bleue).

De fait, des études récentes ont montré, par des calculs de premiers principes, que la DOS du ScN est influencée par les défauts introduits dans sa matrice [12, 141]. La figure I.26 (b) illustre l'évolution de la DOS en fonction de la stœchiométrie du film. Lorsque des lacunes d'azote (courbe rouge), des impuretés de carbone (courbe verte) ou une combinaison des deux

(courbes verte et bleue) sont introduites, des pentes importantes se forment à proximité de E_F. Ces pentes ont notamment été observées dans le cas de lacunes d'azote ou de scandium [141]. De plus, selon la combinaison de lacune et impureté étudiée, E_F est décalé vers la bande de conduction ou de valence donnant lieu à un dopage différent selon le type de semi-conducteur souhaité. Ainsi, en introduisant ou contrôlant les défauts introduits, il est possible d'obtenir des films avec des coefficient Seebeck élevés.

Dans le ScN, il existe différents défauts natifs (lacunes, interstitiels, ...) et impuretés comme la fluorine (F), qui proviennent du procédé de fabrication des cibles pures de Sc [160, 161], ou l'oxygène (O) introduit durant la phase de dépôt [147, 179, 184, 185]. Kumagai *et al.* se sont intéressés à la stabilité de ces défauts/impuretés et notamment à leur énergie de formation par calculs DFT [186]. Dans le cas des défauts natifs et pour un film riche en Sc, les auteurs montrent que l'énergie de formation de la lacune d'azote (V_N) est la plus faible sur toute la largeur de la bande interdite. De plus, V_N est de type donneur contrairement à V_{Sc} qui est accepteur et moins favorable énergétiquement à la formation que ce soit dans les conditions d'un film riche en Sc ou en N, figures I.27 (a) et (b). Ce résultat rejoint les observations expérimentales faites par Al-Brithen *et al.* qui démontrent la présence de V_N ($\sim$ 20%) dans des films riches en Sc [172, 187].

En ce qui concerne les impuretés, la substitution de N par O (O_N) est énergétiquement favorable sur toute la largeur de la bande interdite que ce soit en conditions riches en Sc ou N, I.27 (c) et (d). L'oxygène, également considéré comme donneur simple, est omniprésent dans les chambres de dépôts malgré des vides poussés. De fait, plusieurs travaux expérimentaux rejoignent les résultats de Kumagai *et al.* et confirment la présence d'oxygène dans les films de ScN avec des taux variant de 1 à 20% selon les conditions de dépôts [147, 185, 188]. L'oxygène est la principale source de la dégénérescence des films (augmentation de n_e), d'un élargissement de la bande interdite, du déplacement de E_F dans la bande de conduction (Burstein-Moss shift) ou encore selon les conditions de dépôts, d'une détérioration de la morphologie et des propriétés des films si son taux est trop élevé [142, 147, 179, 184, 185]. Enfin, d'autres impuretés telles que le fluor (F) ou le tantale (Ta) possèdent également une énergie de formation faible et ont été observées dans des films de ScN par le passé [160].

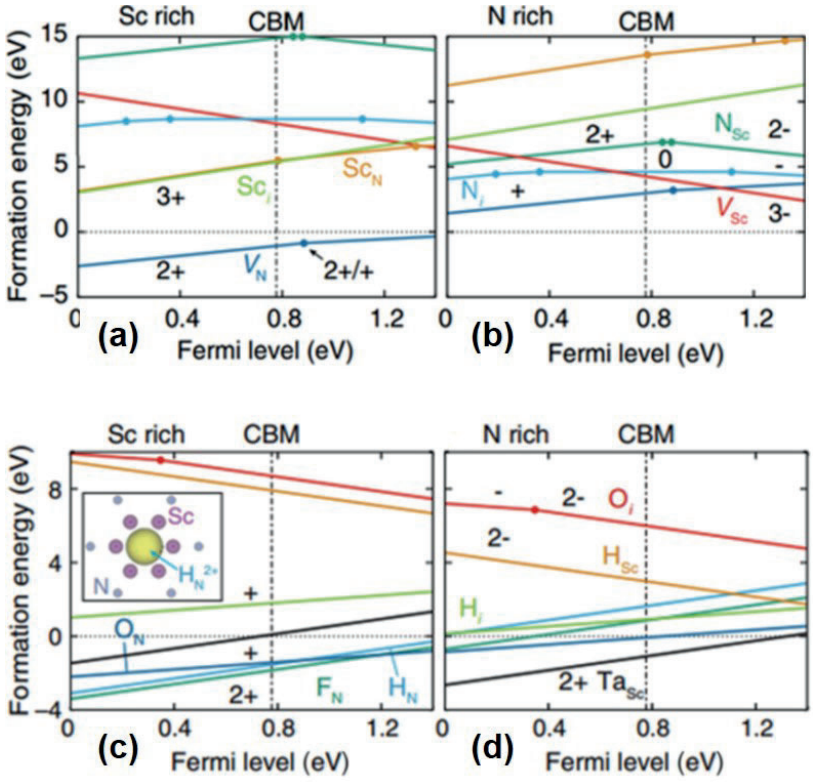


FIGURE I.27 – Énergie de formation (a) et (b) des défauts natifs et (c) et (d) des impuretés dans ScN riche en Sc ou N en fonction du niveau de Fermi. D'après [186].

I.7.4 Optimisation du ScN

Globalement, du fait des nombreuses impuretés et lacunes présentes dans les couches minces, quelle que soit la technique de dépôt employée, et au vu de ses très bonnes propriétés électroniques, le ScN se présente comme un bon candidat pour les applications TEs. Cependant, deux problèmes se posent. Premièrement, il est nécessaire de maitriser le type de dopage *n* et *p* pour pouvoir créer des jambes TEs. Deuxièmement, la conductivité thermique du ScN reste élevée et réduit de manière conséquente le facteur de mérite.

ScN type *p*

La synthèse du ScN type *p* a été présentée récemment dans les travaux de Saha.*et al.* [146, 189]. Via une co-pulvérisation magnétron, des films de $Sc_{1-x}Mg_xN$ ont été déposés sur des substrats de MgO(001) à 750°C et sous atmosphère inerte Ar/N_2 à une pression de 5 mTorr. Les analyse structurales montrent une croissance cubique du film avec pour relation d'épitaxie $(001)_{ScN} \parallel (001)_{MgO}$, relation déjà observée par le passé pour du ScN type *n* [142, 143, 177, 178]. Les analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont révélé la présence de Mg uniformément distribué dans le film sans aucune observation

de précipités ou phases secondaires, indiquant ainsi le caractère substitutionnel des atomes de Mg. Cela est confirmée par des calculs de DFT qui montrent que cette substitution a une faible énergie de formation, plus faible que les lacunes d'azote, et est donc en mesure de doper le film en type "p" [186]. Pour l'échantillon $Sc_{0,962}Mg_{0,038}N$ on obtient une densité de porteurs $p \sim 2,2 \times 10^{20}$ cm^{-3} pour une résistivité électrique de 2×10^{-3} Ω.cm , une mobilité autour de 15 cm^2.V^{-1}.s^{-1} et un coefficient Seebeck positif d'environ 99 μV.K^{-1} à température ambiante. De plus, le comportement métallique de la résistivité est préservé, suggérant ainsi que l'incorporation d'atomes de Mg déplace E_F vers la bande de valence [146]. La conductivité thermique des échantillons de type p est cependant plus élevée que celle des type n, avec $\kappa = 14,2$ W.m^{-1}.K^{-1} à RT, voir figure I.28. La position en substitution des atomes de Mg a un effet sur la diffusion des phonons, notamment sur κ_e, mais la conductivité thermique totale résultante n'est pas améliorée. Les travaux de Saha *et al.* [146,189], ont donc permis l'accès aux films minces de ScN de type p mais de nombreux efforts sont encore nécessaires notamment pour abaisser la conductivité thermique de ces couches minces de type p, dont la contribution du réseau semble plus importante que celle des types n.

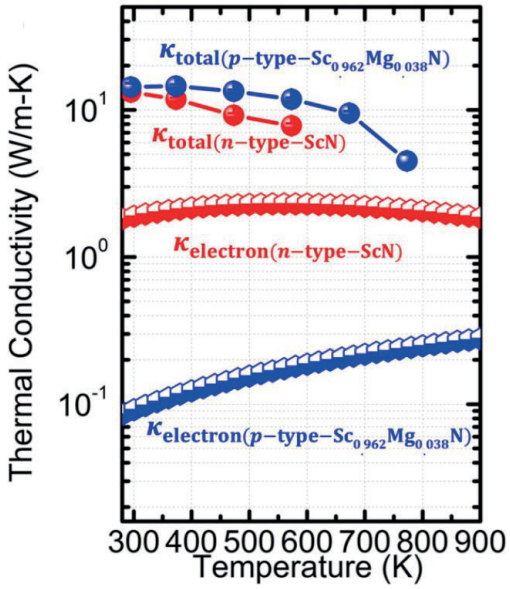


FIGURE I.28 – Dépendance en température de la conductivité thermique totale et sa contribution électronique pour des films de ScN de type n et p. D'après [146].

Réduction de κ

Afin de diminuer la conductivité thermique du ScN, différentes stratégies ont été mises en place. On peut d'abord citer l'utilisation d'alliages en solution solide tels que $Cr_{1-x}Sc_xN$ ou $Sc_{1-x}Nb_xN$ [145, 190, 191]. Dans le cas du $Cr_{1-x}Sc_xN$, des échantillons ont été déposés par pulvérisation magnétron sur des substrats d'Al_2O_3 à 600°C [191]. L'incorporation de CrN

influence fortement les propriétés TEs des échantillons avec notamment une réduction la conductivité thermique à 2,3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 300 K ($Cr_{0,54}Sc_{0,46}N$). Le coefficient Seebeck est aussi amélioré, atteignant -100 $\mu V.K^{-1}$ à 300 K pour l'échantillon $Cr_{0,88}Sc_{0,12}N$ contre ∼-30 $\mu V.K^{-1}$ pour le ScN non dopé. Cependant la résistivité électrique augmente avec l'augmentation de Sc dans la matrice, diminuant fortement le PF. Les travaux de Tureson *et al.* ont également montré que l'introduction de Nb (niobium), pendant la phase de dépôt, modifie les propriétés TEs de ces dernières. En particulier, cette introduction a pour effet de diminuer drastiquement la conductivité thermique, $\kappa \sim 2,2$ $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 300 K pour x= 0,13. Malheureusement, la conductivité électrique et le coefficient Seebeck sont fortement détériorés par le Nb et finalement, le facteur de mérite des couches minces de $Sc_{1-x}Nb_xN$ est similaire à celui du ScN non dopé. Enfin, une autre stratégie de diminution de la conductivité thermique, est l'introduction de dopants par implantation ionique, comme cela a été présenté dans la section précédente [13, 130]. Néanmoins, malgré l'utilisation de ces diverses stratégies, de nombreux travaux de recherches sont encore nécessaires afin de mieux comprendre l'influence des dopants sur les propriétés physiques des films et trouver le compromis le plus efficace pour le zT.

I.7.5 Conclusion sur les propriétés du ScN

Le Tableau ci-dessous, I.3, résume les propriétés électroniques et TEs obtenues pour des couches minces de ScN par le biais des différentes techniques de dépôt présentées précédemment. Ce tableau ne réfère que les films "naturellement" dopés par le procédé de dépôt. Le ScN est un semi-conducteur dégénéré et de type n avec une densité de porteurs comprise entre 10^{18} et 10^{22} cm^{-3}, quelle que soit la méthode de dépôt employée. Comme expliqué précédemment, cette dégénérescence naturelle provient essentiellement des impuretés d'oxygène présentes dans l'enceinte de dépôt. Ainsi, avec une résistivité autour de 1×10^{-4} Ω.cm et une mobilité entre 30 et 150 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les films les plus performants, ce matériau peut atteindre des valeurs de facteur de puissance bien plus élevées que celles des matériaux usuels utilisés en thermoélectricité, exemple du PbTe dont le $PF = 2,4 \times 10^{-3}$ $W.m^{-1}.K^{-2}$ à 500 K [138]. Néanmoins, la conductivité thermique reste élevée, entre 10 et 15 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à RT [13, 130, 142, 145, 146, 148], réduisant la performance TE des films. La conductivité thermique (κ_{total}) d'un film de ScN/MgO(001) de type n, illustré figure I.25, est décroissante avec la température suggérant un comportement de diffusion Umklapp [130, 146]. Cependant, sa contribution électronique, notée $\kappa_{electron}$, semble inférieure à $\kappa_{lattice}$ montrant la prédominance de la contribution du réseau dans le film. De nouvelles stratégies de développement et de

modification des propriétés physiques des films de ScN sont donc à mettre en place afin de diminuer la contribution du réseau, par l'introduction de défauts par exemple, tout en préservant ou modifiant faiblement les propriétés électroniques des films.

Dans cette optique, l'objectif de ce travail de thèse est de montrer que par le biais de l'implantation ionique il est possible de faire évoluer les propriétés TEs du ScN. Les différentes études sur ce procédé de modification de la matière ont montré le potentiel de cette technique en tant qu'outil d'ingénierie des matériaux TEs. Mais dans notre cas, l'originalité de l'étude réside surtout dans l'utilisation d'éléments inertes (gaz nobles) et non de dopants pour créer les défauts, qui seront à terme responsables de l'amélioration ou non des propriétés TEs en influençant notamment la conductivité thermique de réseau (κ_r). Le large éventail de techniques de caractérisation utilisées, et qui seront présentées dans le chapitre suivant, permettent un suivi complet de l'évolution à la fois des propriétés TEs mais aussi optiques et structurales. Il sera alors possible de comprendre de manière plus précise le rôle des défauts dans les différents phénomènes observés et mieux appréhender les axes de recherches à prendre pour espérer une amélioration du zT.

Méthode de dépôt	Température/ Substrat	$n \times 10^{20}$ (cm^{-3})	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	$\rho \times 10^{-3}$ (Ω.cm)	S ($\mu V.K^{-1}$)	PF $\times 10^{-3}$ ($W.m^{-1}.K^{-2}$)	κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Gap (eV)	Référence
HVPE	750−1150°C/ α-Al_2O_3	2,7 − 47	0,3 − 176	-	-	-	-	2,1	Dismukes *et al.* [168]
	1050°C/ $Al_2O_3(10\bar{1}2)$ $Al_2O_3(10\bar{1}0)$	0,08 − 1	70 − 284	-	-	-	-	2,06	Oshima *et al.* [170]
MBE	650°C/ MgO(001)	1 − 100	1 − 10	-	-	-	-	2,1	Moustakas *et al.* [171]
	650°C/ MgO(001)	20	-	0,1 − 0,59	-	-	-	2,15	Smith *et al.* [172]
	300−650°C/ MgO(100)	0,1 − 10	50 − 130	0,04 − 5	-	-	-	-	Ohgaki *et al.* [173]
	750−900°C/ $Al_2O_3(10\bar{1}0)$ MgO(110)	0,1 − 1	10 − 90	0,001 − 0,1	-	-	-	-	Ohgaki *et al.* [174]
	750−900°C/ $Al_2O_3(1\bar{1}02)$	0,4 − 7	62 − 181	0,078 − 0,2	-	-	-	-	Ohgaki *et al.* [175]
	650°C/ MgO(001)	0,86	127	0,57	100 (400K)	2,3 (500 − 600K)	12,5	-	Rao *et al.* [148]
	650°C/ MgO(001)	2,3	60	0,46	106 (400K)	2,3 (500 − 600K)	$\sim$ 15	2,2	Rao *et al.* [130]
Pulvérisation magnétron	750°C/ MgO(001)	-	-	12	-	-	-	2,37	Gall *et al.* [177]
	800°C/ $Al_2O_3(0001)$	10	30	0,17	38	2,5 (à 800 K)	-	-	Kerdsongpanya *et al.* [138]
	700−950°C/ $Al_2O_3(0001)$ $Al_2O_3(1102)$ MgO(111)	-	-	0,05 − 2,9	26 − 40	0,023 − 3,2	-	-	Le Febvrier *et al.* [147]
	950°C/ $Al_2O_3(0001)$	16	-	0,2	23	0,6 (800 K)	11	-	Tureson *et al.* [145]
	950°C/ $Al_2O_3(0001)$	0,01	-	0,25	20	0,55 (800 K)	10,5	-	Tureson *et al.* [13]
	850°C/ MgO(001)	2,5	106	0,22	75	3,3 − 3,5 (600−840 K)	8,6 (800 K)	-	Burmistrova *et al.* [142]
	650°C/ MgO(001)	1,2 − 2,5	30 − 100	0,25 − 1,9	60 − 85	0,5 − 3,3 (800 K)	-	-	Burmistrova *et al.* [143]
	500−750°C/ MgO(001)	1	18,6	2	-	-	-	2,03	Saha *et al.* [178]
	750°C/ MgO(001)	-	-	0,3	$\sim$ 70	3 (600−850 K)	13,6	-	Saha *et al.* [146]
	750°C/ MgO(001)	0,5 − 1,6	50 − 70	0,07 − 0,27	-	-	-	-	Cetnar *et al.* [179]
	700°C/ MgO(001)	11	25	0,23	-	-	-	2,60	More-Chevalier *et al.* [180]

TABLEAU I.3 – Propriétés électroniques et TEs de couches minces de ScN (non-dopé) selon différentes méthodes de dépôt. Sauf précision, toutes les valeurs reportées ont été mesurées à température ambiante.

Chapitre II

Méthodes expérimentales : Élaboration et méthodes de caractérisation des couches minces de ScN

Sommaire

II.1 Élaboration des couches minces de ScN 55

II.1.1 Principe de la pulvérisation magnétron réactive 55

II.1.2 Conditions de pulvérisation 57

II.2 Implantation ionique 58

II.2.1 Interaction ion/matière 58

II.2.2 Principe du dispositif expérimental 59

II.2.3 Simulations SRIM 60

II.3 Caractérisation optique 62

II.3.1 Principe de mesure 62

II.3.2 Modèle optique 63

II.4 Caractérisations structurales 65

II.4.1 Diffraction des rayons X 65

II.4.1.1 Concepts fondamentaux 65

II.4.1.2 Analyse des contraintes résiduelles 67

II.4.1.3 Mesure d'épaisseur 68

II.4.2 Microscopie électronique en transmission 68

II.4.2.1 Principe de la MET 68

II.4.2.2 Préparations des lames pour microscopie 71

II.5 Caractérisation des propriétés thermoélectriques 72

II.5.1 Mesures de résistivité et mobilité 72

II.5.1.1 Méthode van der Pauw 72

II.5.1.2 Effet Hall 73
II.5.2 Mesures du coefficient Seebeck 74
II.5.2.1 ZEM3 74
II.5.2.2 PPMS 75
II.5.3 Mesures de la conductivité thermique 76
II.5.3.1 Principe de mesure 76
II.5.3.2 Mesures des films de ScN 78

II.1 Élaboration des couches minces de ScN

Pour élaborer des couches minces, il existe de nombreuses techniques de croissance qui résident sur le principe de la condensation de vapeur sursaturée à la surface d'un substrat. C'est le cas des processus de dépôt par voie physique (PVD) et voie chimique (CVD) [192]. La PVD comprend diverses méthodes de dépôt telles que l'ablation laser, la pulvérisation ou encore la PVD par arc cathodique. Dans le cadre de ces travaux de thèse nous avons utilisé la pulvérisation magnétron réactive en courant continu (DC) en collaboration avec l'Université de Linköping (Suède), laquelle dispose d'un bâti de dépôt capable de supporter des températures relativement élevées (>900°C).

II.1.1 Principe de la pulvérisation magnétron réactive

La figure II.1 illustre le principe de la chambre de dépôt par pulvérisation. Dans cette chambre, sous vide secondaire, la cible à pulvériser est positionnée à une extrémité et le substrat à revêtir à l'autre. Un gaz inerte, généralement de l'argon, est introduit pendant le processus de pulvérisation. L'application d'une tension entre l'anode et la cathode du module de pulvérisation permet d'ioniser l'argon et un plasma est alors formé, conséquence des collisions entre les électrons et les atomes d'argon. Les ions d'argon sont alors dirigés vers la cathode et entrent en collision avec la cible de laquelle les atomes sont arrachés et pulvérisés sur le substrat.

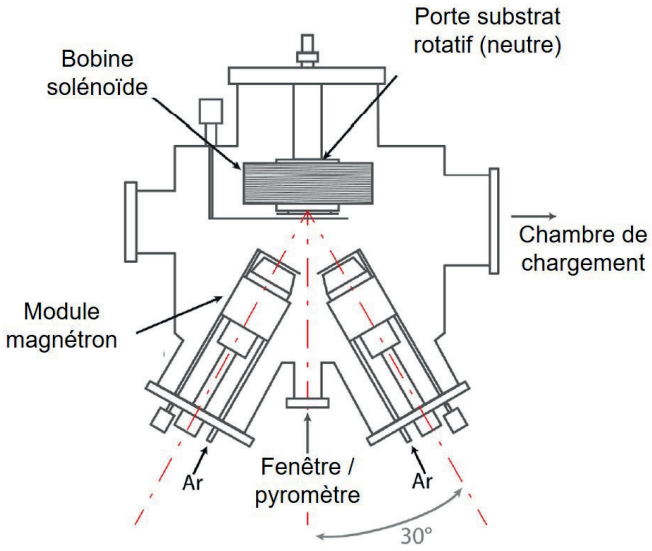


FIGURE II.1 – Schéma du bâti de pulvérisation magnétron utilisé pour l'élaboration des couches minces de ScN. Adapté de [193].

Lorsqu'un champ magnétique est ajouté au module de pulvérisation, le plasma est confiné et la pulvérisation est dite magnétron. Il existe deux types de configurations d'aimantation : compensée et décompensée. Dans le cas compensé, la force des aimants est équivalente et confine le plasma près de la surface de la cible. Cette configuration est utilisée lorsque l'on souhaite une pulvérisation avec un faible rendement. La configuration décompensée comprend deux configurations pour lesquelles le flux magnétique du pôle central est supérieur à celui des pôles extérieurs (type I) ou inversement (type II). Dans la configuration de type II, illustrée figure II.2, les lignes de champ magnétique s'écartent du magnétron et couvrent une plus grande surface, augmentant le taux de déposition et améliorant la densification des films. Les lignes du champ magnétique, qui vont du centre de la cible à pulvériser vers ses extrémités, créent une érosion inhomogène de la cible appelée "race-track".

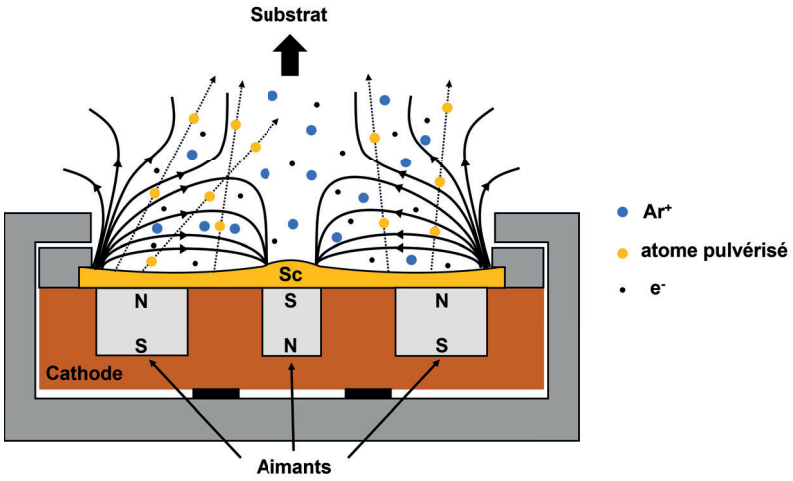


FIGURE II.2 – Schéma du fonctionnement du module magnétron en configuration décompensée de type II.

Afin de former un film composé de deux ou plusieurs éléments, il est possible d'utiliser une cible composite. Cependant, les particules pulvérisées ne formeront pas forcément la même composition que celle de la cible, entrainant parfois une sous stœchiométrie des couches. Pour parer à ce problème, la pulvérisation magnétron réactive est utilisée pour former des composites, tels que les nitrures et les oxydes, en incluant un gaz réactif dans le flux d'argon. Les atomes déposés par pulvérisation se combinent avec les molécules/ions du gaz réactif pour former le matériau composite. Cependant, la réaction entre le gaz réactif et la cible entraîne la formation d'un film d'oxyde/nitrure sur sa surface qui peut, à terme, diminuer le rendement de pulvérisation. Le dépôt se poursuit alors avec une cible dite "empoisonnée" dont la couche poison ainsi formée augmente la résistivité de la surface de la cible, réduisant le potentiel appliqué entre la cathode et l'anode et augmentant le temps de déposition. Le dé-

bit de gaz réactif doit donc être choisi méthodiquement pour obtenir les conditions de dépôt optimales souhaitées.

II.1.2 Conditions de pulvérisation

Les dépôts des films de ScN ont tous été réalisés par A. Le Febvrier (Université de Linköping). Des substrats 10×10 mm^2 d'Al_2O_3(0001), dont une seule face est polie, ont été utilisés. Avant la phase de dépôt, les substrats ont d'abord été nettoyés pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons d'acétone, puis dans de l'éthanol et séchés à l'aide d'azote. La pulvérisation a été réalisée à 125 W sous une pression de 0,27 Pa (2 mTorr), dans un environnement de gaz Ar/N_2 (Ar 68% / N_2 32%) pendant 1h20 et en utilisant une cible de Sc "pure" à 99,998% de diamètre 5 cm. Les substrats ont été maintenus à une température de 900°C et en rotation constante pendant le dépôt. Tous les films obtenus ont une épaisseur comprise entre 220 et 240 nm. Dans les chapitres suivants, les échantillons présentés sont issus de deux campagnes de dépôts appelées série 2018 et 2022. La série 2018 comprend deux lots, indexés 64 et 65, et la série 2022 comprends trois lots, indexés 17, 16 et 12.

II.2 Implantation ionique

Afin de modifier les propriétés TEs des films minces de ScN, l'implantation ionique a été utilisée. Cette technique permet d'introduire (implanter) des éléments du tableau périodique (alcalins, métaux, gaz, ...) dans la matrice d'un matériau et d'en modifier ses propriétés structurales, chimiques et électroniques. Certains aspects nécessaires à la compréhension de cette étude sont présentés dans la suite.

II.2.1 Interaction ion/matière

Le faisceau d'ions qui pénètre le film est ralenti par les différentes interactions que forment les ions incidents avec les atomes de la cible (échantillon). Ces interactions, ou collisions, sont classées en deux catégories : des collisions nucléaires (interactions élastiques) et des collisions électroniques (interactions inélastiques). Les collisions électroniques représentent une interaction entre l'ion implanté avec le nuage électronique d'un atome cible. Lors de cette interaction, la vitesse incidente de l'ion diminue au profit d'une excitation, une ionisation de l'atome cible ou alors une émission de rayons X, photons ou électrons secondaires. Les collisions nucléaires impliquent quant à elles l'interaction entre les noyaux de l'ion incident et l'atome cible. Une partie de l'énergie cinétique de l'ion est alors transférée à l'atome, et si cette énergie est suffisante, cet atome se verra éjecté de sa position devenant lui aussi initiateur de désordre créant ainsi une cascade de collisions dans la matrice (analogie des boules de billard). De cette interaction peut survenir différents effets tels que l'implantation de l'ion incident (énergie cinétique totalement transférée), le déplacement des atomes cibles de leur site ou encore l'éjection définitive de ces atomes de leur matrice (en surface généralement). En réalité, ces deux types de transfert d'énergie se produisent simultanément pendant le processus d'implantation et sont difficiles à dissocier.

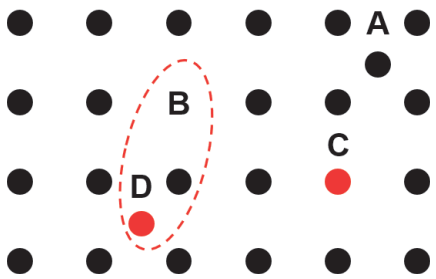


FIGURE II.3 – Schéma des défauts ponctuels créés dans la structure cristalline : (A) auto-interstitiel, (B) lacune, (C) et (D) substitution et interstitiel par l'ion implanté. En pointillé est représenté l'exemple d'une paire de Frenkel.

Ces interactions créent donc un désordre important via la création de nombreux défauts ponctuels, illustrés figure II.3. En très grand nombre, ils peuvent évoluer vers des défauts étendus et former des défauts d'empilements, des dislocations ou des défauts plus complexes tels que des regroupements de paires de Frenkel, créant alors des cavités (3D) dans la matrice. L'avantage de l'implantation ionique est que la création des défauts est contrôlée. Plusieurs paramètres sont ajustables comme l'espèce à implanter, la concentration d'ions, l'énergie, la température d'implantation, l'angle ou le courant. Selon l'espèce implantée, l'effet escompté est différent notamment si une interaction chimique existe entre l'atome et l'ion (espèce neutre ou dopant). La concentration d'ions peut influencer le niveau d'endommagement et le type de défauts générés (défauts ponctuels ou complexes). L'énergie à laquelle sont accélérés ces ions peut varier de la dizaine de kV à la dizaine de MV selon la profondeur d'implantation voulue. Enfin la température à laquelle est porté l'échantillon à implanter joue sur le nombre de défauts et leurs types (recuit dynamique). L'implantation ionique permet donc l'ingénierie contrôlée des défauts donnant lieu à la modification des propriétés physiques des matériaux, dont plus généralement les films minces.

II.2.2 Principe du dispositif expérimental

La figure II.4 illustre le fonctionnement de l'implanteur EATON NV3206 utilisé pour cette étude. L'élément à implanter est introduit par une source solide ou gazeuse et combiné à une source Freeman, un plasma est formé. En sortie de la chambre d'ionisation, le plasma est dirigé dans la zone d'extraction par l'application d'une tension électrique de 20 kV. Le faisceau d'ions ainsi formé traverse ensuite un électroaimant qui permet de sélectionner la nature de l'ion et sa charge selon sa masse et l'angle de déviation. Par la suite, le faisceau passe à travers un tube d'accélération (180 kV) attribuant l'énergie d'implantation souhaitée aux ions. En sortie de ce tube, le faisceau est focalisé par l'intermédiaire de plaques électrostatiques et balayé sur la surface de l'échantillon. Durant tout le processus d'implantation, l'échantillon est placé dans une chambre sous vide autour de 1×10^{-6} mbar. Le porte échantillon a la possibilité d'être refroidi ou chauffé donnant l'accès à une gamme de température d'implantation entre 77 et 1073 K. Ce dispositif permet une implantation avec une tension d'accélération entre 5 et 200 kV. La densité de courant de toutes les implantations a été maintenue autour de 1 μA.cm^{-2} afin d'éviter tout échauffement de la cible.

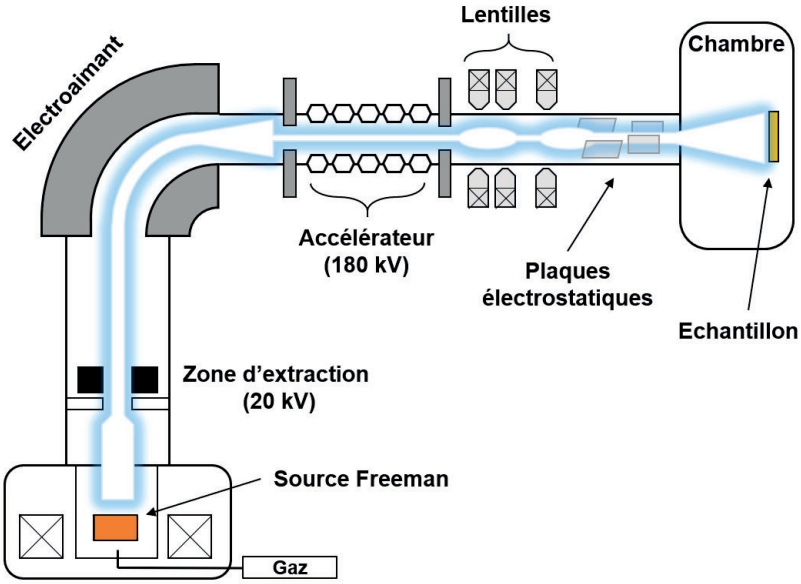


FIGURE II.4 – Schéma du principe de l'implanteur EATON NV3206 (200 kV).

II.2.3 Simulations SRIM

Pour définir l'énergie d'implantation à utiliser pour atteindre une profondeur donnée, il est possible de simuler les trajectoires complexes des ions via le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions Matter) [194]. Ce programme basé sur une méthode de calcul Monte Carlo, permet notamment d'obtenir les profils d'endommagement et de concentration des ions implantés. Le profil de distribution des ions s'approxime par une gaussienne selon l'expression suivante :

$$C(x) = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p}\right] \tag{II.1}$$

où $C(x)$ représente la concentration d'ions implantés en atomes/cm^{-3}, x est la profondeur, ϕ représente la fluence, R_p est la profondeur projetée moyenne atteinte par les ions et ΔR_p est l'écart type de la gaussienne. La fluence correspond au nombre total d'ions implantés par unité de surface (ion/cm^2) et s'exprime :

$$\phi = \frac{It}{qA} \tag{II.2}$$

avec I le courant appliqué, t la durée d'implantation, q la charge des électrons et A la surface implantée. Le niveau d'endommagement induit par implantation est évalué par le dpa (displacement per atom). Il représente le nombre de fois qu'un atome est déplacé par une fluence

donnée. Le niveau d'endommagement s'exprime :

$$dpa = \frac{\phi V}{d} \tag{II.3}$$

avec V (1/ion.Å) le nombre de lacunes produites et d (atomes/cm^3) la densité de la cible. Le dpa est très largement utilisé pour comprendre et prédire la durée de vie des matériaux soumis à des environnements d'irradiation.

Dans cette étude différentes implantation ont été réalisées avec divers gaz : argon, helium et oxygène. Toutes les implantations ont été effectuées à température ambiante et en multi-énergies. Le processus de multi-énergies implique l'utilisation de plusieurs énergies ce qui permet de générer une implantation quasi homogène le long de toute la profondeur des échantillons, soit en dpa soit en concnetration. Dans notre étude, le profil de dpa a été optimisé de sorte à générer un "plateau" au niveau d'endommagement souhaité, comme l'illustre la figure II.5.

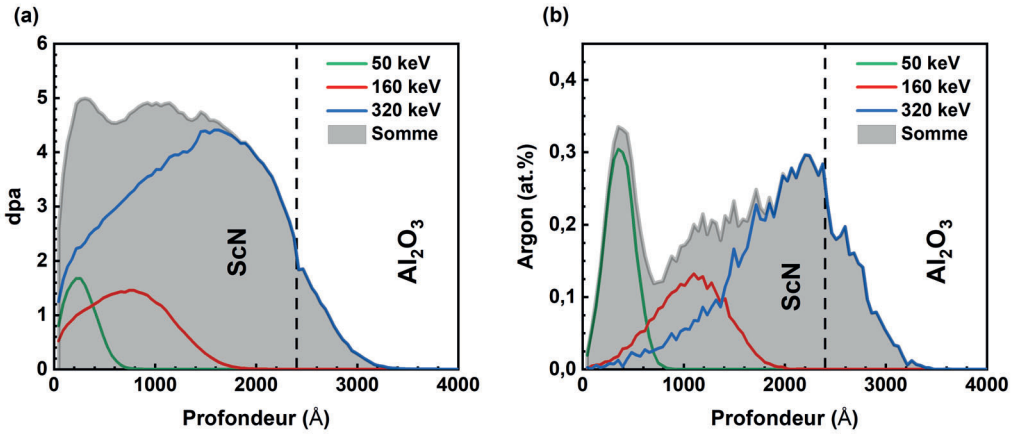


FIGURE II.5 – Exemple des profils de (a) dpa et de (b) concentration dans le cas d'une implantation multi-énergies à l'argon. Trois fluences de 3,5 $\times 10^{15}$, 1 $\times 10^{15}$ et 1 $\times 10^{15}$ cm^{-2} pour des énergies respectives de 180, 80 et 25 keV ont été utilisées.

Les avantages de l'implantation ionique sont multiples comme :

- la diversité d'ions implantables,
- le contrôle précis de la fluence (concentration en ions, dpa),
- le choix de la localisation des ions introduits (énergie),
- la réalisation de profils complexes (protocole multi-énergies),
- procédé rapide et disponible industriellement (semi-conducteurs Si).

II.3 Caractérisation optique

L'éllipsométrie est une technique optique non destructive qui par le biais du changement d'état de polarisation de la lumière permet de caractériser les propriétés optiques des films [195]. Dans le cadre de cette étude, seule l'ellipsométrie standard a été employée. Les propriétés optiques ont été caractérisées par ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE), de l'ultraviolet à l'infrarouge. Deux ellispomètres ont été utilisés à température ambiante : le Woolam M-2000 de l'UV au proche IR (211 nm à 1700 nm) et le Woolam VASE-IR Mark II dans l'IR (1,7 μm à 30 μm).

II.3.1 Principe de mesure

Lorsqu'un faisceau lumineux incident est réfléchi sur une surface plane, son état de polarisation est modifié tout comme son champ électrique, voir figure II.6. Si le champ électrique incident est noté E_i et le champ électrique réfléchi est noté E_r et qu'un matériau isotrope est considéré, E_i et E_r sont reliés par la matrice de Jones (2×2) tels que [196] :

$$\begin{pmatrix} E_{r_p} \\ E_{r_s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i_p} \\ E_{i_s} \end{pmatrix} \tag{II.4}$$

où E_{r_p}, E_{r_s}, E_{i_p} et E_{i_s} représentes respectivement les composantes perpendiculaires et parallèles au plan d'incidence des champs électriques incident et réfléchi. r_p et r_s correspondent aux coefficients de réflexion s et p, fonctions de l'angle d'incidence φ_0 et des propriétés optiques du système considéré.

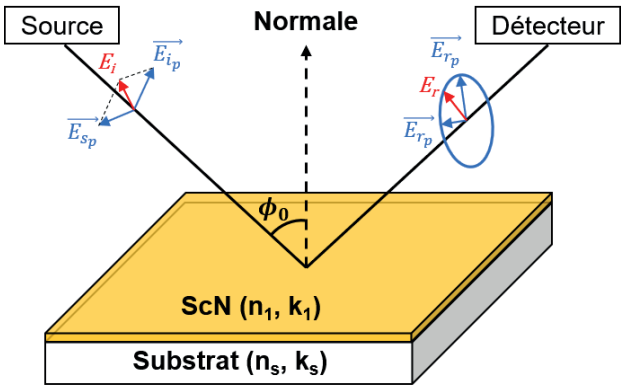


FIGURE II.6 – Schéma du principe de mesure par ellipsométrie.

Les coefficients r_p et r_s peuvent également s'exprimer sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{E_{r_p}}{E_{i_p}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \\ r_s &= \frac{E_{r_s}}{E_{i_s}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \end{aligned} \tag{II.5}$$

avec $|r_p|$ et $|r_s|$ les modules représentant la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ et δ_p et δ_s les phases correspondant au retard introduit par la réflexion. L'ellipsométrie permet d'accéder à la valeur complexe ρ, rapport de r_p et r_s :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \exp(j\Delta) \tag{II.6}$$

où $tan(\psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ est le rapport des modules et Δ la différence de phase totale introduite. La mesure de ψ et Δ ne fournit pas une détermination directe des constantes optiques de l'échantillon. Pour les déterminer, il est nécessaire de construire un modèle optique représentant le système étudié en tenant compte des différentes couches (ScN et substrat).

II.3.2 Modèle optique

Dans le cadre de cette étude, le traitement de la réponse optique des échantillons de ScN a été effectué sur le logiciel CompletEease®. Pour modéliser l'échantillon, deux couches ont été créées. La première correspond au substrat. Des substrats vierges de Al_2O_3 et MgO ont été caractérisés afin de déterminer leurs indices optiques au préalable. La seconde couche représente le ScN, dont les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique $\varepsilon_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ sont modélisées par un ensemble d'oscillateurs :

- un oscillateur de Tauc-Lorentz représentant le pic d'absorption du gap direct, autour de 2,4 eV (516 nm).
- une gaussienne proche du Tauc-Lorentz (>2,4 eV) correspondant à une transition interbande supplémentaire.
- un oscillateur de Drude pour décrire le comportement du aux porteurs libres.
- une gaussienne centrée arbitrairement à 8 eV pour représenter d'autres transitions interbandes ayant lieu dans l'UV, hors de la plage de mesure, qui peuvent induire une absorption et une dispersion en dessous de 6 eV.

Après application des oscillateurs, décrits en Annexe A, la loi de dispersion figure II.7 est obtenue. A l'aide d'un algorithme itératif basé sur une méthode d'optimisation de Levenberg-Marquardt, il est possible d'ajuster ce modèle aux valeurs expérimentales de ψ et Δ. Cet algorithme permet de faire varier les différents paramètres ajustables afin de diminuer l'écart quadratique moyen calculé (MSE). L'objectif de l'ajustement est donc d'obtenir le MSE le plus faible possible, le cas idéal étant un MSE = 0. Cependant complexifier la loi de dispersion, donc augmenter le jeu de paramètres, pour obtenir un faible MSE n'est pas toujours la meilleure solution. Cela n'est justifié que si le nouveau modèle est suffisamment proche d'un modèle théorique physiquement acceptable et simple pour être discuté. Il est possible de remonter à l'indice de réfraction n et au coefficient d'extinction k par la fonction diélectrique tel que $\epsilon_r = (n + ik)^2$. Les couches minces du ScN ont été caractérisées par ellipsométrie standard, selon trois angles d'incidence, de 55 à 75° par pas de 10°.

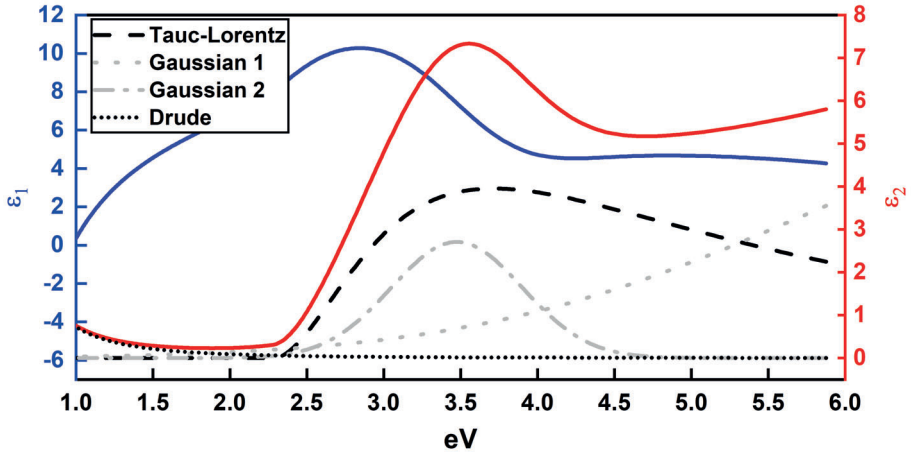


FIGURE II.7 – Loi de dispersion obtenue à partir des différents oscillateurs employés.

II.4 Caractérisations structurales

II.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui permet de caractériser la microstructure des matériaux (phases cristallines, orientations préférentielles, taille des grains, déformations, ...) sous forme de massifs ou de films minces. Dans la suite, les concepts fondamentaux de la diffraction de rayons X sont présentés.

II.4.1.1 Concepts fondamentaux

Lorsque le réseau périodique d'un cristal est irradié par un faisceau de rayons X, les photons de ce faisceau interagissent avec les atomes de l'échantillon et un phénomène physique particulier appelé diffusion Thomson (diffusion élastique) se produit. Chaque atome de l'échantillon diffuse élastiquement les photons incidents et joue alors le rôle de centre diffuseur ; une alternance d'interférences constructives ou destructives est alors générée. La superposition de ces ondes génère un phénomène de diffraction et il est alors possible d'observer les pics de diffraction, et plus particulièrement les positions pour lesquelles se produisent des interférences constructives, grâce à la formule de Bragg exprimée par la relation suivante :

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda \tag{II.7}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, d_{hkl} la distance interréticulaire entre deux plans cristallins adjacents de l'échantillon, θ l'angle de diffraction et n un nombre entier indiquant l'ordre de diffraction. La figure II.7 illustre un faisceau incident de longueur d'onde λ, arrivant avec un angle θ sur une famille de plans atomiques (hkl) parallèles et séparés d'une distance caractéristique d_{hkl}.

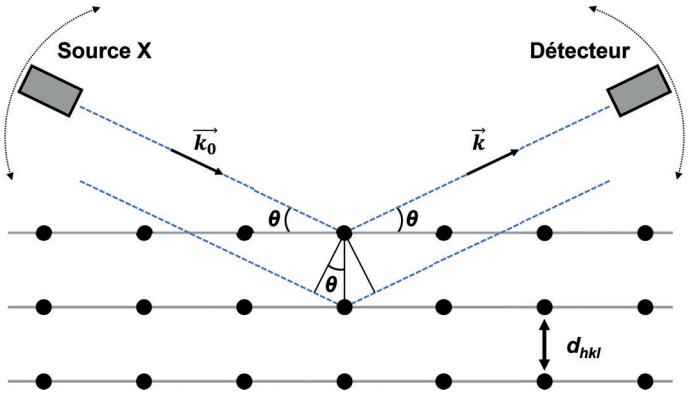


FIGURE II.8 – Schéma du principe de la loi de Bragg.

Grâce à la formule de Bragg, il est possible d'associer des valeurs données de θ à des valeurs spécifiques de d_{hkl} et donc d'associer chaque pic du diagramme de diffraction à une famille de plans cristallins. L'intensité du signal diffracté dépend entre autres de la nature des atomes et de leurs positions suivant le facteur de structure F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum f_j \times \exp(2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \tag{II.8}$$

où f_j est le facteur de diffusion.

Dans le cas des films minces de ScN, la croissance sur Al_2O_3 ou MgO s'effectue selon une direction préférentielle <111>. Le diagramme de diffraction $\omega - 2\theta$, figure II.9, est obtenu pour un film mince déposé sur un substrat d'Al_2O_3. Le diagramme est représenté en $\omega - 2\theta$ en raison de l'application d'un léger "offset" sur θ. Cet "offset" permet de diminuer l'intensité des pics du substrat (monocristallin) et d'observer les pics du film et du substrat simultanément. La relation d'éptitaxie du film, $(111)_{ScN} \parallel (0001)_{Al_2O_3}$, induit des interférences constructives sur le diagramme uniquement pour les plans {111} parallèles à la surface du film et ceux des bas angles au forts angles (10° à 140°). Dans l'exemple illustré sur la figure II.9 un pic de diffraction pour $2\theta_{111} = 34{,}5°$ est ainsi observé. Toutes les analyses ont été effectuées à l'aide du diffractomètre SEIFERT Space XRD TS-4 en configuration ponctuelle (collimateur de 0,5 mm) et en utilisant les rayonnements Kα du cuivre ($\lambda = 1{,}54056$ et 1,54439 Å). Le détecteur utilisé est le Meteor0D, deux fentes de 1 et 0,5 mm sont placées devant ce dernier.

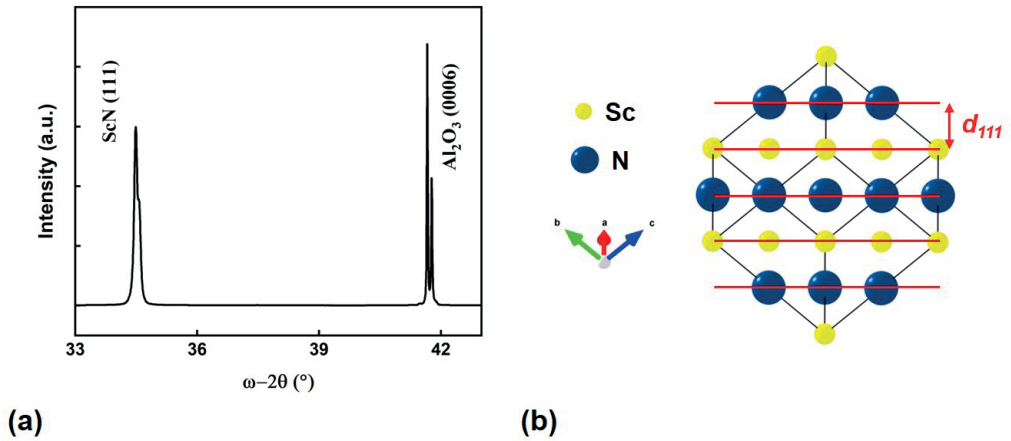


FIGURE II.9 – (a) Diagramme de diffraction du ScN déposé sur un substrat d'Al_2O_3. (b) Structure cristallographique du ScN (CFC, $Fm\bar{3}m$). Les plans parallèles à la surface du film et sondés par DRX sont représentés en rouge.

II.4.1.2 Analyse des contraintes résiduelles

La contrainte est définie comme une grandeur physique exprimant les forces internes qui s'exercent dans le matériau (unité de mesure N.m^{-2}). La contrainte peut être résiduelle, c'est-à-dire qu'elle persiste malgré le fait qu'aucune force extérieure n'est appliquée. Dans le cadre de cette étude, deux types de contraintes résiduelles sont considérées : l'une due à la croissance de l'échantillon (déformations plastiques, gradients thermiques, ...) et l'autre due à la modification de la structure cristalline provoquée par l'implantation ionique et les recuits thermiques. Pour rappel, la formule de Bragg permet de calculer la distance d_{hkl} entre deux plans adjacents d'une même famille cristalline. S'il existe une contrainte résiduelle dans le cristal, cette distance d_{hkl} sera différente de celle d'un état sans contrainte. La différence entre ces deux valeurs de d_{hkl} est proportionnelle à l'intensité de la contrainte résiduelle présente dans l'échantillon. La composante de la déformation dans la direction définie par φ et ψ (et normale au plan cristallin examiné) est définie par [197, 198] :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{a_{\varphi\psi} - a^0_{\varphi\psi}}{a^0_{\varphi\psi}} \simeq ln\left(\frac{a_{\varphi\psi}}{a^0_{\varphi\psi}}\right) = \ln\left(\frac{sin\theta^0_{\varphi\psi}}{sin\theta_{\varphi\psi}}\right) \tag{II.9}$$

avec $a^0_{\varphi\psi}$ et $a_{\varphi\psi}$ respectivement les paramètres de maille dans l'état libre de contraintes et sous contraintes (internes et/ou externes). En considérant le film étudié dans un état de contraintes planes et isotropes, la déformation $\varepsilon_{\varphi\psi}$ s'écrit également de la manière suivante :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_r sin^2\psi - \frac{\nu}{E}2\sigma_r \tag{II.10}$$

où ν est le coefficient de Poisson, E est le module d'Young, σ_r représente la contrainte résiduelle macroscopique. Une nouvelle relation peut alors être établie à partir des équations II.9 et II.10 :

$$\ln(a_{\varphi\psi}) = \frac{1+\nu}{E}\sigma_r sin^2\psi - \frac{\nu}{E}2\sigma_r + \ln(a^0_{\varphi\psi}) \tag{II.11}$$

Cette relation représente l'équation de la méthode des $sin^2\psi$ qui permet de déterminer les contraintes résiduelles présentes dans le film à partir de la déformation élastique $\varepsilon_{\varphi\psi}$. Dans cette étude, étant donné le caractère texturé du film et sa relation d'épitaxie avec le substrat, sonder une seule famille de plan $\{hkl\}$ n'est pas suffisant pour déterminer la contrainte résiduelle dans les films. De fait, différentes familles de taches entre 0 et 70° en ψ et pour φ fixé à une valeur donnée ont été analysées. La figure II.10 schématise les différentes directions impliquées dans la détermination des contraintes résiduelles.

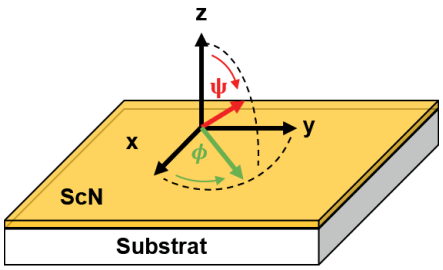


FIGURE II.10 – Définition des angles φ et ψ dans le repère de l'échantillon.

II.4.1.3 Mesure d'épaisseur

L'épaisseur des échantillons de ScN a été mesurée par réflectomètrie de rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé en incidence rasante sur la surface du film. Les variations de l'intensité du faisceau réfléchi sont alors mesurées selon l'angle d'incidence et il est alors possible de remonter à la densité, la rugosité et l'épaisseur de l'échantillon. Pour déterminer avec précision l'épaisseur du film, un état de surface homogène avec une faible rugosité (< 20 Å) est nécessaire. Les mesures ont été réalisées à l'aide du diffractomètre SEIFERT 3000 XRD en configuration linéaire, utilisant le rayonnement Kα_1 du cuivre (λ = 1,54056 Å). Le faisceau monochromatique et parallèle est obtenu grâce à un monochromateur utilisant deux monocristaux de germanium. Le détecteur utilisé, situé à 200 nm de l'échantillon, est ponctuel et deux fentes de 0,5 et 0,07 mm sont placées devant ce dernier.

II.4.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'imagerie permettant l'observation d'échantillons minces (50-100 nm) à l'échelle locale (du micromètre au nanomètre). Cette technique a permis de caractériser la microstructure des films minces de ScN et d'analyser les défauts tels les cavités, bulles et défauts complexes induits par l'implantation de gaz rares. De nombreux ouvrages donnent une description détaillée des principes fondamentaux de la microscopie électronique en transmission, comme c'est le cas dans le Williams et Carter [199]. Dans la suite une description succincte du principe d'utilisation du MET et de la préparation des échantillons pour la microscopie est présentée.

II.4.2.1 Principe de la MET

Les électrons sont générés et accélérés par une tension stabilisée (généralement comprise entre 60 kV et 300 kV) au niveau du canon. Le système d'illumination ou lentilles condenseurs permet de contrôler la taille de sonde et la convergence du faisceau sur l'échantillon.

Lors de la traversée de l'échantillon, le faisceau incident interagit avec les atomes donnant lieu à des électrons transmis et des électrons diffractés (diffusion élastique). Le système objectif, dont dépend la mise au point de l'image et la résolution du MET, permet d'obtenir une figure de diffraction (Fraunhofer) dans le plan focal et une image de l'échantillon dans le plan image de la lentille. Le choix du faisceau d'électrons (transmis ou diffractés) utilisé pour former l'image est réalisé par le biais de diaphragmes (diaphragmes de contraste ou diaphragme objectif). Ainsi différents modes d'imagerie sont possibles : imagerie en champ clair, imagerie en champ sombre. Le système de projection composé de lentilles intermédiaires permet de passer du mode image au mode diffraction. Le système d'observation permet quant à lui d'agrandir et de projeter l'image ou la diffraction obtenue par la lentille de projection. Différents détecteurs peuvent être utilisés (écran fluorescent, caméra CCD, ...) Le principe du microscope électronique en transmission est illustré figure II.11

Les images sont caractérisées par des contrastes d'amplitude et des contrastes de phase. L'amplitude des faisceaux transmis et diffractés dépend de l'épaisseur, de la nature des atomes et de l'orientation cristalline de l'échantillon. On n'a vu précédemment que différents modes d'imagerie sont possibles : imagerie en champ clair et imagerie en champ sombre.

L'image en champ clair (BF) est formée en sélectionnant uniquement le faisceau transmis à l'aide du diaphragme de contraste placé dans le plan focal de la lentille objectif. Les zones de l'échantillon où le faisceau diffracte fortement apparaissent les plus sombres sur l'image. Dans le cas de l'imagerie en champ sombre (DF), l'image est formée en sélectionnant un faisceau diffracté à un angle particulier à l'aide du diaphragme de contraste. Les zones de l'échantillon qui diffractent à des angles différents que le faisceau choisi apparaissent sombres.

Pour effectuer une diffraction sur une zone restreinte de l'échantillon, un diaphragme de sélection d'aire est placé dans le plan image de l'objectif. Son rôle est de ne laisser passer que les rayons provenant de la zone sélectionnée de l'échantillon

Pour mettre en évidence les cavités et bulles de gaz induites par implantation, il faut observer les franges de Fresnel autour des cavités. Pour cela, il faut s'écarter de l'axe de la zone de l'échantillon et défocaliser l'image. Ainsi les cavités apparaissent noires avec une frange blanche lorsque l'image est sous-focalisée et noire avec une frange blanche lorsque l'image est sur-focalisée.

L'observation des échantillons a été réalisée sur le TEM TALOS F200S G2 de Thermofisher Scientific. Il est équipé d'un canon à émission de champ (Schottky FEG pour "Schottky Field Emission Gun") fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV. Il possède un module STEM avec un détecteur annulaire à grand angle (HAADF), l'image est formée à partir des électrons diffusés à grand angle et permet d'obtenir un contraste chimique (également appelé contraste en Z ou Z-contrast). Le contraste sera d'autant plus clair que le numéro atomique Z des atomes de la zone sondée est élevé. Il est également équipé d'un spectrométre de dispersion des rayons X en énergie (EDX pour "Energy Dispersive X-Rays") afin de réaliser des analyses chimiques de l'échantillon. Dans le cas de l'implantation d'He dans le ScN, le microscope Jeol 2200FS équipé d'un canon à émission de champ fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV, a été utilisé.

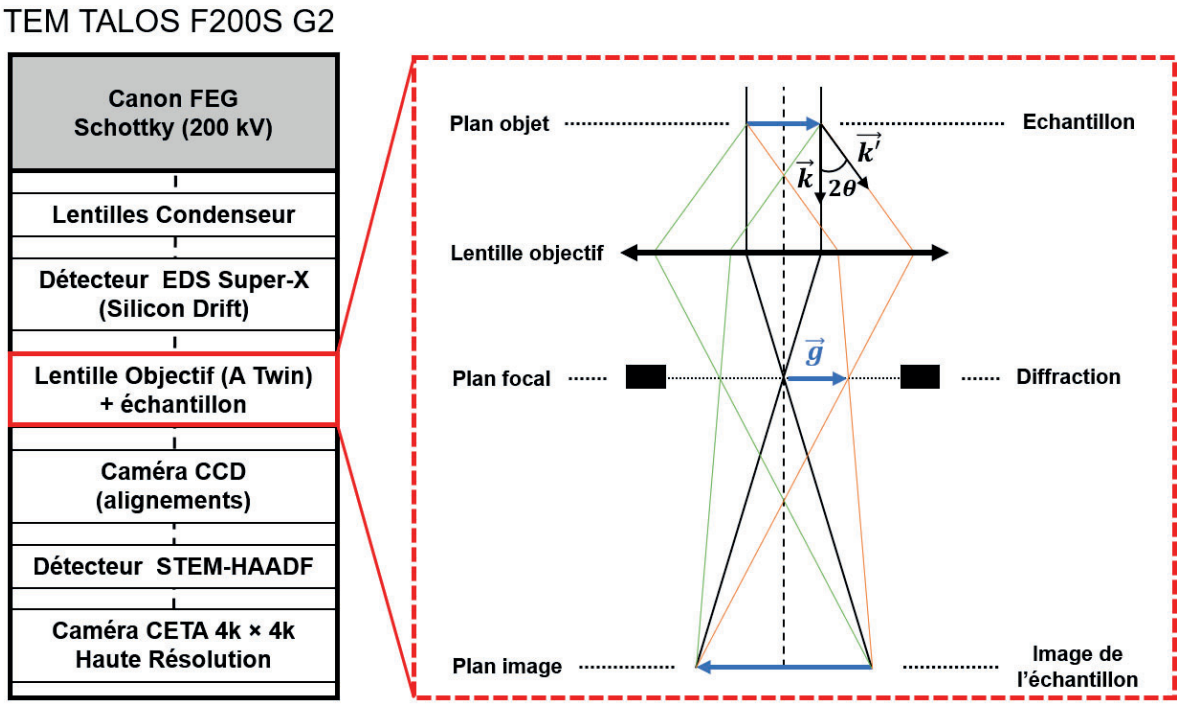


FIGURE II.11 – Principe de fonctionnement du TALOS F200S G2.

II.4.2.2 Préparations des lames pour microscopie

Pour observer la microstructure des couches minces de ScN, des coupes transverses ont été réalisées. Deux méthodes d'amincissement ont été utilisées :

- La première consiste en un amincissement tout d'abord par polissage mécanique à l'aide d'un tripode et de papiers diamant (30 µm à 3 µm) jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 10 µm puis par bombardement ionique d'argon à l'aide de l'amincisseur GATAN PIPS jusqu'à perçage de l'échantillon. Les conditions d'amincissement sont 6°/-6° à 3 keV.
- La seconde technique utilise un FIB (Focused Ion Beam) de chez FEI, le Helios NanoLab G3 CX Dual Beam. En plus de sa colonne ionique (ion gallium), il est équipé d'une colonne électronique afin d'imager la surface de l'échantillon. Les dimensions des lames minces sont de 8 µm pour la longueur et 80 nm d'épaisseur.

II.5 Caractérisation des propriétés thermoélectriques

II.5.1 Mesures de résistivité et mobilité

Les propriétés de transports électriques de couches ont été caractérisées par la méthode quatre pointes van der Pauw couplée à l'effet Hall, permettant ainsi de mesurer la résistivité ρ, la densité n_e et la mobilité des porteurs μ. Les films minces de ScN ont été mesurés avec le dispositif Ecopia HMS-5500. Deux systèmes sont reliés à ce dispositif pour les mesures en température : AMP−55 (80−350 K) et AHT−55T3 (300−750 K). Toutes les mesures ont été effectuées avec un champ magnétique constant de 0,580 Tesla. En amont de chaque mesure, une courbe de courant/tension (I/V) est réalisée pour vérifier la nature ohmique des contacts entre la surface de l'échantillon et les pointes. Si les courbes obtenues montrent une proportionnalité entre I et V de -1 à 1 mA, alors le contact est considéré comme ohmique.

II.5.1.1 Méthode van der Pauw

La méthode quatre pointes van der Pauw, développée par l'ingénieur du même nom [200, 201], permet de mesurer la résistivité électrique d'un film mince quelle qu'en soit sa forme. L'échantillon doit être supposé isotrope, uniforme, plan et d'épaisseur constante [202]. Pour ce faire, quatre contacts ponctuels et équidistants sont placés sur les extrémités de l'échantillon, voir figure II.12. Un courant est injecté entre les contacts 4 et 3 (I_{43}) et un potentiel est mesuré entre 2 et 1 (V_{21}). On peut alors définir la relation suivante : $R_{43,21} = \frac{V_{21}}{I_{43}}$. De la même manière sont mesurés $R_{34,21}$, $R_{12,43}$ et $R_{21,43}$. Il est alors possible d'obtenir la résistance du côté nommé A :

$$R_A = \frac{R_{43,21} + R_{34,21} + R_{12,43} + R_{21,43}}{4} \tag{II.12}$$

La mesure est ensuite réalisée sur l'autre côté, nommé B, qui est perpendiculaire à A :

$$R_B = \frac{R_{14,23} + R_{41,23} + R_{23,14} + R_{32,14}}{4} \tag{II.13}$$

La résistance du film obéit alors à la relation du théorème de van der Pauw qui fait intervenir R_A et R_B :

$$\exp\left(-\frac{\pi R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_B}{R_S}\right) = 1 \tag{II.14}$$

avec R_S la résistance surfacique de l'échantillon. L'équation II.14 est résolue numériquement par un solveur. Dans le cas d'un échantillon de forme carré et dont l'épaisseur notée t est

connue, la solution de l'équation II.14 est simplifiée (R_A et R_B sont supposées être égales) et s'exprime :

$$\rho = \frac{\pi}{ln(2)} \times R_S \times t \tag{II.15}$$

Dans le cas où l'échantillon est de forme rectangulaire, un facteur correctif doit être ajouté pour prendre en compte les différences de résistivité entre les côtés [203]. L'équation II.15 devient :

$$\rho = \frac{\pi}{ln(2)} \frac{R_A + R_B}{2} \times t \times f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) \tag{II.16}$$

D'après les équations II.12 et II.13, huit mesures sont effectuées, quatre en courant positif et quatre en courant négatif. Cette répétition de mesures permet de s'affranchir des tensions parasites et minimiser l'erreur expérimentale obtenue pendant la mesure.

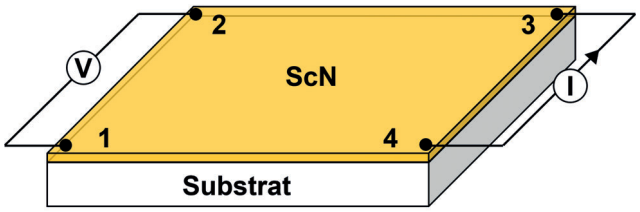


FIGURE II.12 – Schéma du principe de la mesure de résistivité par la méthode de van der Pauw.

II.5.1.2 Effet Hall

L'effet Hall est utilisé par le dispositif pour mesurer la nature et la densité des charges et en déduire, combiné à la mesure de ρ, la mobilité des porteurs charge telle que $\mu = \frac{1}{ne\rho}$ (dans le cas de porteurs majoritaires de type électrons). Sur le principe, si on reprend le schéma précédent, un champ magnétique noté **B** et orthogonal à la surface de l'échantillon est appliqué selon l'axe z, voir figure II.13. L'échantillon est également parcouru par un courant I selon l'axe x, entre les contacts 2 et 4. De fait, les particules chargées sont alors soumises à la force de Lorentz et déviées selon -y. La force de Lorentz s'exprime selon la relation suivante :

$$\mathbf{F_L} = q\boldsymbol{\nu} \wedge \mathbf{B} \tag{II.17}$$

avec $\boldsymbol{\nu}$ la vitesse de déplacement des charges n. La distribution des charges créée par la force de Lorentz, entre les contacts 1 et 3, donne lieu à une différence de potentiel appelée tension de Hall. Cette dernière compense exactement la force de Lorentz et s'exprime :

$$V_H = \frac{R_H}{t}\mathbf{BI} \tag{II.18}$$

où t représente l'épaisseur de l'échantillon et $R_H = \frac{1}{nq}$ la constante de Hall.

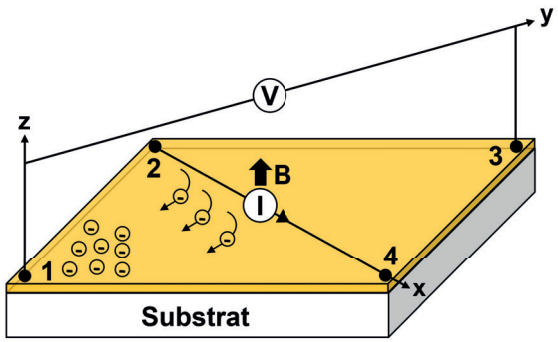


FIGURE II.13 – Schéma du principe de la mesure de la tension de Hall dans le cas d'un échantillon de type n.

II.5.2 Mesures du coefficient Seebeck

Les mesures du coefficient Seebeck ont été réalisées sur deux systèmes de mesures différents selon la gamme de température souhaitée. Le PPMS (Physical Properties Measurement System), récemment acquis (2022) par l'institut Pprime, est utilisé de 4 à 400 K. Pour les plus hautes températures, de 350 à 700 K, un ZEM3, de la marque ULVAC-RIKO, a été utilisé en collaboration avec le laboratoire GREMAN.

II.5.2.1 ZEM3

Dans le cas du ZEM3 utilisé au GREMAN, la mesure de S s'obtient par une méthode différentielle. L'échantillon est maintenu par deux électrodes (1 et 2), qui servent de thermocouples, pour contrôler la température aux extrémités de l'échantillon, voir figure II.14. Deux sondes en nickel, 3 et 4, sont alors placées sur la surface du film entre les électrodes 1 et 2. Ces sondes permettent de mesurer le potentiel électrique ΔV induit par la différence de température entre 1 et 2. Le coefficient Seebeck est obtenu par la relation :

$$S = \frac{dV}{dT} \tag{II.19}$$

Avant chaque mesure, de manière analogue à la mesure de résistivité par la méthode van der Pauw, le contact ohmique avec la surface du film est vérifiée. Le courant est envoyé à travers les électrodes 1 et 2 et la tension est mesurée par 3 et 4. Toutes les mesures ont été réalisées sous pression partielle d'helium. Toutes les mesures ont été réalisées par F. Giovanelli du GREMAN.

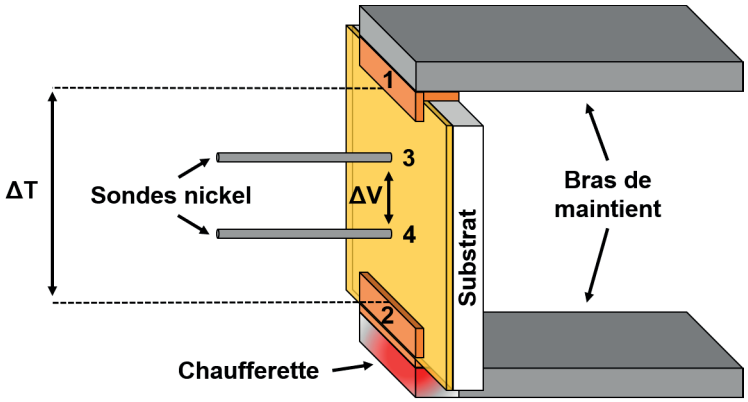


FIGURE II.14 – Schéma du principe de mesure du coefficient Seebeck avec le ZEM3.

II.5.2.2 PPMS

La figure II.15 (a) représente le schéma du principe de mesure du PPMS. Quatre électrodes sont reliées par des barreaux en cuivre sur la surface de l'échantillon à l'aide d'epoxy conductrice. Une des électrodes aux extrémités de l'échantillon sert de chaufferette alors que celle à l'autre extrémité est maintenue à la température de consigne, créant ainsi le gradient de température. Les deux électrodes du milieu permettent la mesure simultanée de ΔV et ΔT. Contrairement au ZEM3, une contrainte de forme est imposée par le porte objet. La forme type d'un échantillon est un barreau de 3x10 mm. Avant chaque mesure, l'ohmicité des contacts est vérifiée.

L'obtention de ΔV et ΔT diffère du ZEM3 pour lequel l'équilibre statique en température est attendu pour effectuer la mesure. L'objectif du PPMS est d'être capable de mesurer les trois paramètres du facteur de mérite en même temps, mais dans notre cas seul S est retenu. Toutefois, la mesure n'est pas réalisée en statique mais en dynamique, c'est-à-dire à température non constante. Cela donne l'avantage de réduire le temps de mesure des grandeurs souhaitées. Pour ce faire, le PPMS utilise un modèle dynamique pour déterminer les grandeurs d'intérêt. Une impulsion de chaleur, illustrée sur la figure II.15 (b), chauffe une extrémité de l'échantillon pendant un temps donné. ΔT est alors mesuré selon la pulsation de chaleur induite sur une période donnée, illustré par la II.15 (c). Ces points de mesures sont ensuite ajustés par le modèle dynamique décrit par l'équation suivante :

$$\Delta T_{model} = \Delta T_{\infty}\left(1 - \frac{\tau_1 \exp(-t/\tau_1) - \tau_2 \exp(-t/\tau_2)}{\tau_1 - \tau_2}\right) \tag{II.20}$$

où ΔT_{∞} est la limite asymptotique de température dans le cas où l'impulsion de chaleur est

perpétuelle, et τ_1 et τ_2 des constantes de temps empiriques qui décrivent la courbe. La période sur laquelle l'impulsion de chaleur est envoyée doit être choisie méthodiquement afin d'avoir suffisamment de points de mesure pour déterminer ΔT_∞. L'impulsion est donc stoppée bien avant d'atteindre l'équilibre thermique afin d'écourter les mesures. La détermination de ΔV se fait de manière analogue à ΔT, via un modèle dynamique. Ainsi, en combinant ΔV et ΔT comme dans l'équation (II.18), le coefficient Seebeck est obtenu. Une grande majorité des mesures du PPMS ont été réalisées par H. Bouteiller, Post-doctorant à l'Institut Pprime.

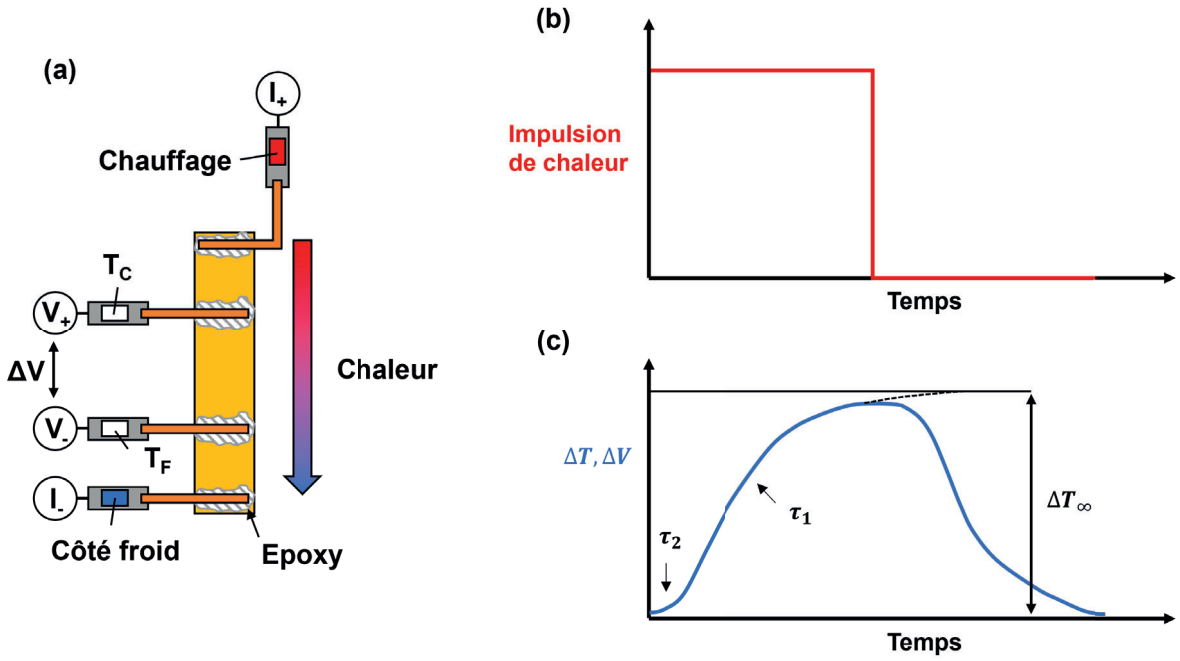


FIGURE II.15 – (a) Schéma de principe du PPMS. (b) Impulsion de chaleur imposée à l'échantillon en fonction du temps. (c) ΔV, ΔT en fonction du temps.

II.5.3 Mesures de la conductivité thermique

Mesurer la conductivité thermique de couches minces peut s'avérer être un vrai défi mais plusieurs instruments de caractérisation le permettent [204]. Ne disposant pas de techniques spécifiques pour la mesure de κ à l'Institut Pprime, la caractérisation des échantillons de ScN a été réalisée en collaboration avec S. Dilhaire, J.-M. Rampnoux et A. Zenji au Laboratoire des Ondes et Matières d'Aquitaine (LOMA) par TDTR/FDTR à température ambiante.

II.5.3.1 Principe de mesure

La TDTR et la FDTR, de l'anglais Time Domain ThermoReflectance et Frequency Domain ThermoReflectance, sont deux méthodes optiques non destructives permettant d'accéder à

la conductivité thermique d'un matériau par la mesure de la variation de température à sa surface. Un laser pulsé femtoseconde (appelé faisceau pompe) est utilisé pour moduler la température de l'échantillon localement. La perturbation thermique ainsi créée provoque une déformation en surface, qui induit une modification des constantes optiques et donc un changement de réflectivité. Ces changements sont mesurés sur la surface du film par une seconde impulsion laser non perturbatrice appelée sonde, figure II.16. Afin d'augmenter l'absorption de la pompe et la réflectivité de la sonde, une fine couche de métal, nommée transducteur, est déposée sur la surface. Tous les films de ScN ont été recouverts de 70 nm d'aluminium dont les propriétés thermo-optiques sont parfaitement connues. Les longueurs d'ondes de la pompe et de la sonde sont de 808 et 786 nm respectivement.

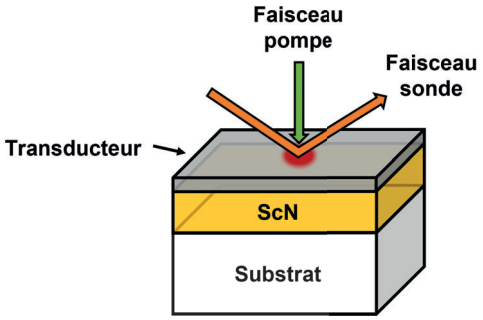


FIGURE II.16 – Schéma du principe de la mesure par TDTR.

Les figures II.17 (a) et (b) schématisent les bancs optiques de la TDTR et FDTR respectivement. Dans les deux cas, les impulsions laser sont générées par un oscillateur Ti :Sapphire et séparées au moyen d'un cube polarisant. De fréquence légèrement différente, un délai est "naturellement" introduit lors de la focalisation des lasers (pompe et sonde) sur la surface de l'échantillon. Avant d'être focalisés, les faisceaux pompe et sonde sont synchronisés grâce à une photodiode pour déclencher l'acquisition de la mesure. Le signal du faisceau sonde, qui est réfléchi sur la surface, est par la suite dirigé vers une photodiode pour être enregistré. La TDTR donne accès à une gamme de fréquence pour la réponse de l'échantillon entre 76 MHz et 1 THz alors que pour la FDTR cette gamme se situe entre 10kHz et 200 MHz. Donc l'avantage de couplée ces deux méthodes réside dans l'obtention d'une gamme spectrale de mesure très large, entre 10 kHz et 1 THz. Les mesures obtenues des différentes pulsations de chaleur induites par le laser sont des réponses en amplitude et en phase en fonction de la gamme fréquentielle. Le chevauchement en termes d'amplitude et de réponse de phase est possible car les mêmes conditions de mesures sont utilisées. Le principe de ces deux méthodes est décrit plus en détails dans la thèse d'A. Zenji [205].

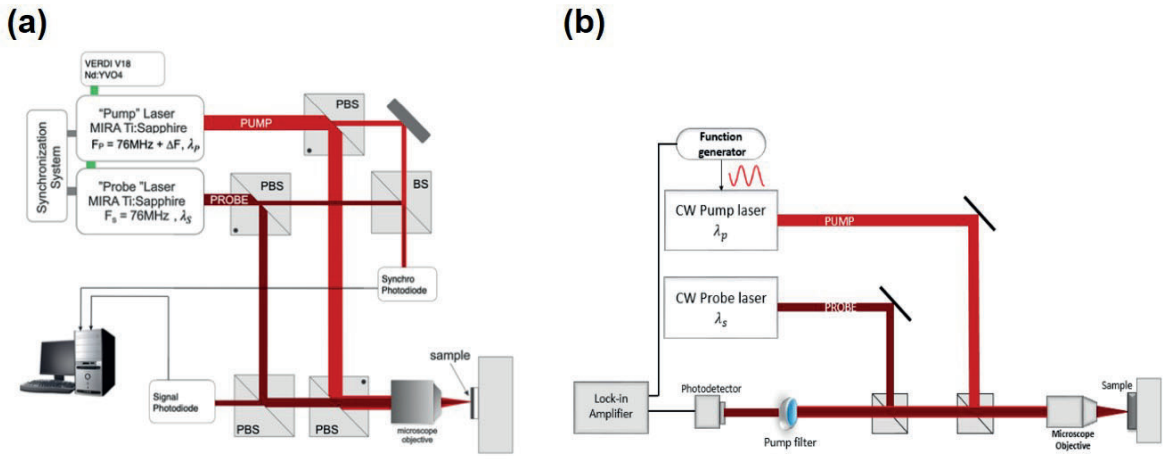
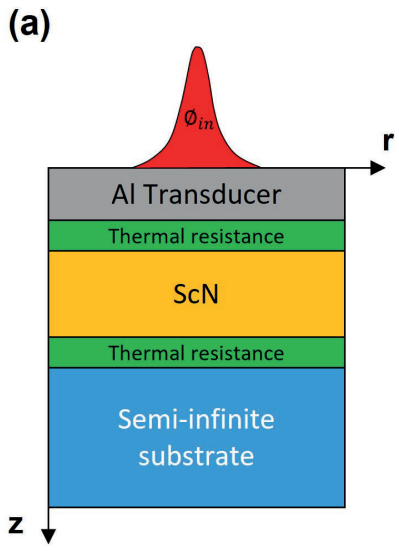


FIGURE II.17 – Schéma des bancs optiques de (a) la TDTR et (b) FDTR. Tiré de [205].

II.5.3.2 Mesures des films de ScN

Dans la suite, un exemple de la détermination des propriétés du ScN est décrit. Pour rappel, le système mesuré est composé d'un transducteur en aluminium (60 nm), du film mince de ScN (240 nm) et du substrat d'Al_2O_3 (considéré comme infini), figure II.18 (a). La figure II.18 (b) résume les différents paramètres utilisés dans la détermination des propriétés thermiques du ScN. Dans ce cas, les propriétés du transducteur et du substrat sont fixées. L'interface entre la couche de ScN et le substrat est considérée comme négligeable. Seul trois paramètres restent à être déterminés : la conductivité tehrmique κ_{ScN}, la capacité thermique ρC_{ScN} et l'interface thermique $R_{Al/ScN}$.



(b)

Transducer Al	Penetration depth	e_{Al}=7 nm
	Thickness	d_{Al}=60 nm
	Thermal conductivity	k_{Al}=180 $W/m/K$
	Specific heat capacity	C_{Al}=2.45 $MJ/m^3/K$
	Thermal resistance	$R_{Al/ScN}$= ? $nK.m^2/W$
Layer ScN	Thickness	
	Thermal conductivity	k_{ScN}= ? $W/m/K$
	Specific heat capacity	ρC_{ScN}=? $MJ/m^3/K$
	Thermal resistance	$R_{ScNb/Al2O3}$= 0 $nK.m^2/W$
Substrate Al_2O_3	Thermal conductivity	k_{Al2O3}= 35 $W/m/K$
	Specific heat capacity	ρC_{Al2O3}= 2.98 $MJ/m^3/K$

FIGURE II.18 – (a) Description schématique de l'échantillon de ScN/Al_2O_3 et (b) paramètres fixés et à identifier pour ce système. Tiré de [205].

La réponse de phase obtenue par la mesure est présentée figureII.19 (a). Pour accéder aux propriétés souhaitées, un ajustement de la courbe expérimentale par un modèle appelé 1TM (one Temperature Model) et issu de la loi de Fourrier est utilisé. Ce modèle et sa résolution sont décrits en détails dans la thèse d'A. Zenji [205]. L'optimisation du modèle avec la courbe expérimentale montre un très bon accord sur toute la gamme fréquentielle. Les valeurs ainsi identifiées sont $\kappa_{ScN} = 12,5$ W.m^{-1}.K^{-1}, $\rho C_{ScN} = 3,9$ MJ.m^{-3}.$^{-1}$ et $R_{Al/ScN} = 14$ nK.m^2.W^{-1}, ce qui est en accord la littérature présentée dans le chapitre précédent. La figure II.19 (b), qui représente les résidus issus de l'optimisation, montre que les erreurs entre la courbe expérimentale et le modèle sont faibles ce qui renforce la véracité des valeurs obtenues.

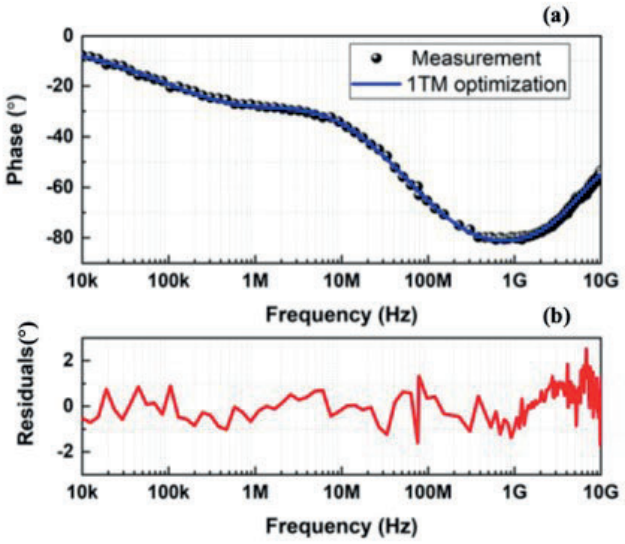


FIGURE II.19 – (a) Signal de phase mesuré et modélisation correspondante. (b) Résidus issus de l'optimisation de la modélisation. Tiré de [205].

Chapitre III

Caractérisation des propriétés des couches minces de ScN à l'état initial

Sommaire

III.1 Introduction 82

III.2 Propriétés structurales 83

III.2.1 Analyse de la microstructure par MET 83

III.2.2 Analyse de la microstructure par diffraction de rayons X 86

III.2.3 Propriétés optiques 88

III.3 Propriétés thermoélectriques 93

III.3.1 Résistivité et mobilité 93

III.3.2 Coefficient Seebeck S 98

III.3.3 Conductivité thermique κ 101

III.4 Conclusion sur les propriétés initiales du ScN 103

III.1 Introduction

Avant de présenter les résultats obtenus sur les couches implantées, il est nécessaire de caractériser ce matériau dans son état initial. Dans le Chapitre I, il a été montré que selon la technique de dépôt et les paramètres utilisés (température, pression, substrat, énergie de dépôt, ...) les propriétés des films peuvent varier, *cf.* Tableau I.3. Ces variations ont notamment pour origine le type du substrat et le taux d'oxygène incorporé involontairement pendant la phase de dépôt. Il a notamment été observé que l'utilisation d'un substrat d'Al_2O_3(0001) (c-plane) favorisait la création de "macles" (twin domain boundaries) et que la contamination en oxygène y était plus importante, [O] = 8 at.% contre 1 at.% pour un film déposé sur MgO [147]. De plus, en fonction de la température de dépôt, la microstructure du film et la contamination en oxygène diffèrent. L'élévation de la température de dépôt a pour effet d'améliorer la qualité de la microstructure tout en réduisant le taux d'impuretés d'oxygène. Cette contamination est particulièrement importante dans les films du ScN, puisqu'elle pilote toutes ses propriétés physiques [142, 147, 179, 184, 185]. Étant le donneur majoritaire, (O_N), l'oxygène entraine la dégénérescence des films du ScN et peut induire le déplacement de E_F dans la bande de conduction.

Une caractérisation approfondie du ScN avant implantation a donc été réalisée afin de situer les propriétés de nos films par rapport à ceux de la littérature et par la suite mieux comprendre et interpréter les changements des propriétés qui résultent de l'implantation. Deux séries d'échantillons ont été caractérisées, séries différenciées par leur année de fabrication 2018 et 2022. De légères différences au niveau des propriétés physiques sont observables entre ces séries comme nous allons le voir par la suite. Ces variations, qui ont pour origine l'évolution de l'enceinte de dépôt, ont été observées pour les propriétés structurales et TE des films. Cependant, elles ne représentent pas une barrière à la comparaison relative des propriétés physiques des films et à la bonne compréhension des phénomènes liés à l'implantation.

III.2 Propriétés structurales

III.2.1 Analyse de la microstructure par MET

La microstructure des échantillons vierges a été caractérisée par microscopie électronique à transmission (MET) uniquement pour la série 2018. Des coupes transverses du film, d'une épaisseur inférieure à 100 nm, ont été préparées par amincissement mécanique ou FIB (*cf.* chapitre II §4). La figure III.1 (a) représente une image de microscopie en champ clair (BF) d'un film de ScN(111)/Al_2O_3(0001) avant implantation, avec pour axe de zone [$\bar{1}$10]. Le film possède une croissance colonnaire (encart), avec des grains d'une épaisseur inférieure à 100 nm. De nombreux contrastes sont observables, conséquence des déformations locales liées aux défauts ou joints de grains engendrés pendant la croissance du film. Ce contraste indique donc que le film possède initialement un état microstructural fortement perturbé par les différents défauts, ce qui peut, à terme, avoir une incidence sur la formation des défauts générés par implantation.

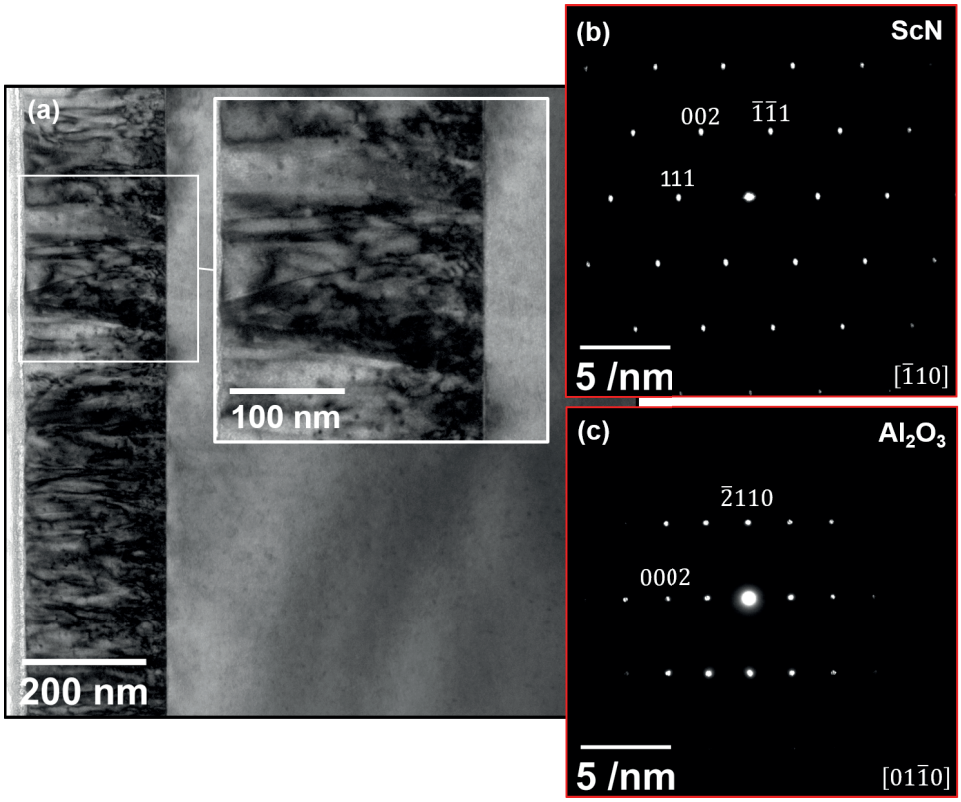


FIGURE III.1 – (a) Champ clair (BF) d'un film de ScN(111)/Al_2O_3(0001) avant implantation. L'encart est un zoom sur la microstructure du film. (b) Diagramme de diffraction du ScN selon l'axe de zone [$\bar{1}$10]. (c) Diagramme de diffraction du substrat (Al_2O_3) selon l'axe de zone [01$\bar{1}$0].

Les diagrammes de diffraction, figures III.1 (b) et (c), confirment les structures cristallographiques cfc et hexagonale du film et du substrat respectivement. Ces diagrammes attestent également de la relation d'épitaxie dépendante de l'orientation du substrat et déjà observée dans diverses études [13, 138, 145, 147] : $\{111\}_{ScN}<\bar{1}11>_{ScN} \parallel \{0001\}_{Al_2O_3}<01\bar{1}0>_{Al_2O_3}$.
Cette relation est vérifiée dans tout le film, indiquant ainsi le caractère fortement texturé des grains.

Le diagramme de diffraction, figure III.1 (b), est en réalité un cas particulier du film où le diaphragme de sélection d'aire ne comprend qu'un seul grain ou plusieurs grains orientés de la même manière. Si une translation est effectuée le long du film, le diagramme de diffraction de la zone observée évolue et devient celui présenté dans la figure III.2 (a). Des réflexions supplémentaires correspondant à une seconde famille de grains sont alors observées. Ces deux familles de grains (jaune et vert) possèdent un plan commun, qui est le plan de croissance du film (111). Leur réflexions respectives sont similaires et s'obtiennent par une simple rotation de 180° autour du plan (111). Cette observation est confirmée par les images en champ sombre (DF), présentées figure III.2 (b), (c) et (d), dont le contraste est sensible à la réflexion (orientation) sélectionnée sur le diagramme de diffraction. En (b), selon la réflexion $\boldsymbol{g} = 111$ tous les grains du film sont en contraste, confirmant le plan de croissance commun aux deux familles. Lorsque la réflexion $\boldsymbol{g} = 002$ de la première famille (vert) est sélectionnée (c), certaines colonnes apparaissent fortement contrastées et d'autres sont éteintes. Dans le cas où la réflexion $\boldsymbol{g} = 002$ de la seconde famille (jaune) est sélectionnée (d), le contraste de l'image s'inverse. Ces images en champ sombre confirment donc les observations faites à partir du diagramme de diffraction figure III.2 (a) et renseignent également sur la morphologie colonnaire de ces grains. De fait, l'observation réalisée permet de confirmer que les colonnes observées ne sont pas polycristallines et peuvent être identifiées en tant que grains. De plus, que ce soit pour des grains qui diffractent ou non avec une réflexion spécifique, cette morphologie est présente sur toute l'épaisseur du film, du début de la croissance jusqu'à la surface. Les grains sont alors assimilés non pas à des macles mais bien à des variants de croissance. L'information sur l'épaisseur des grains est également affinée et une épaisseur variant de 50 à 100 nm est observée.

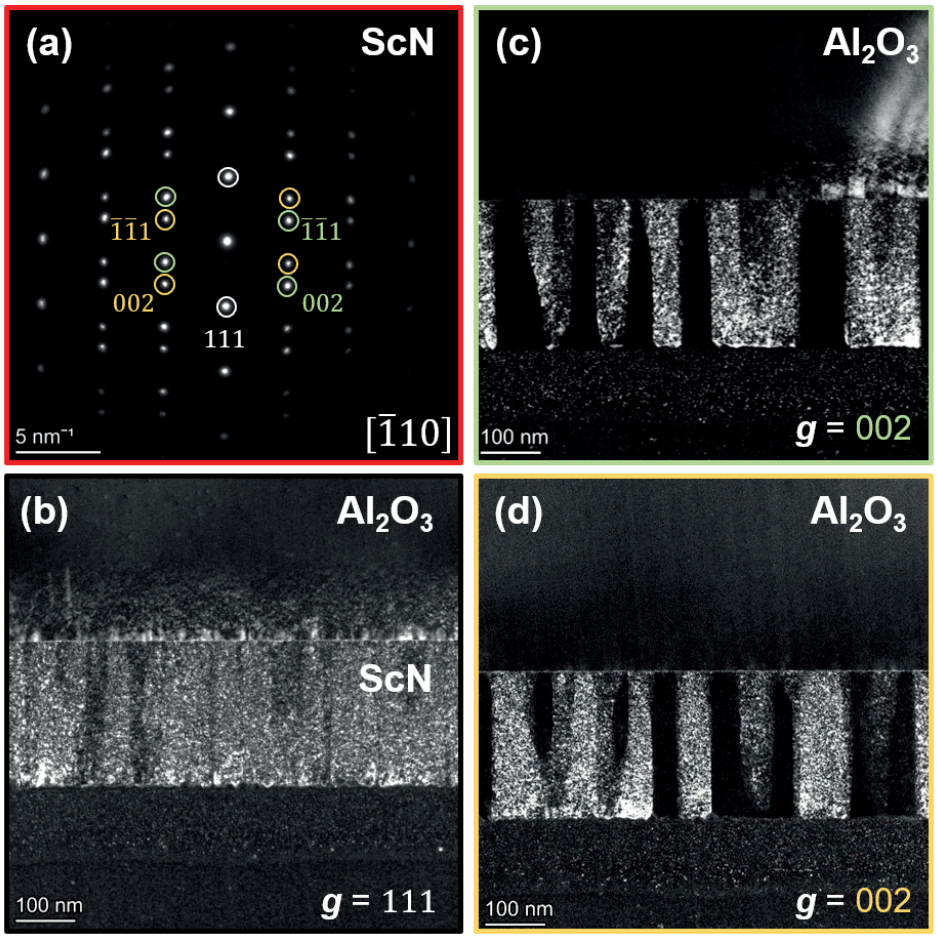


FIGURE III.2 – (a) Diagramme de diffraction du ScN obtenu dans une zone contenant des variants de croissance. (b) Champ sombre du film selon la réflexion g = 111. (c) et (d) champs sombres selon la réflexion g = 200 pour chaque variant de croissance (vert et jaune).

Les variants de croissance sont également observés en haute résolution comme le montre la figure III.3 (a). A droite de l'image, l'arrangement atomique est caractéristique de la structure cfc observée selon l'axe de zone [$\bar{1}$10] et indique qu'un seul variant de croissance est présent dans cette zone. Cependant, au centre de l'image l'arrangement atomique diffère et un motif de surstructure apparait. Ce motif a pour origine la présence des deux variants de croissance qui sont certainement superposés générant ainsi une figure de moiré. Un joint de grain est également observable entre ces deux zones marquant l'apparition du second variant de croissance. Les transformées de Fourrier rapides de ces deux zones, figure III.3 (b) et (c), confirment également ces observations avec l'apparition de réflexions supplémentaires sur le motif de diffraction figure III.3 (b) du à la présence des deux variants. Ces observations rejoignent l'étude de Tureson *et al.* dans laquelle les images MET en haute résolution montrent l'existence de ces variants et notamment l'organisation atomique qui diffère entre deux grains et qui n'est autre qu'une rotation de 180° autour du plan (111) [13].

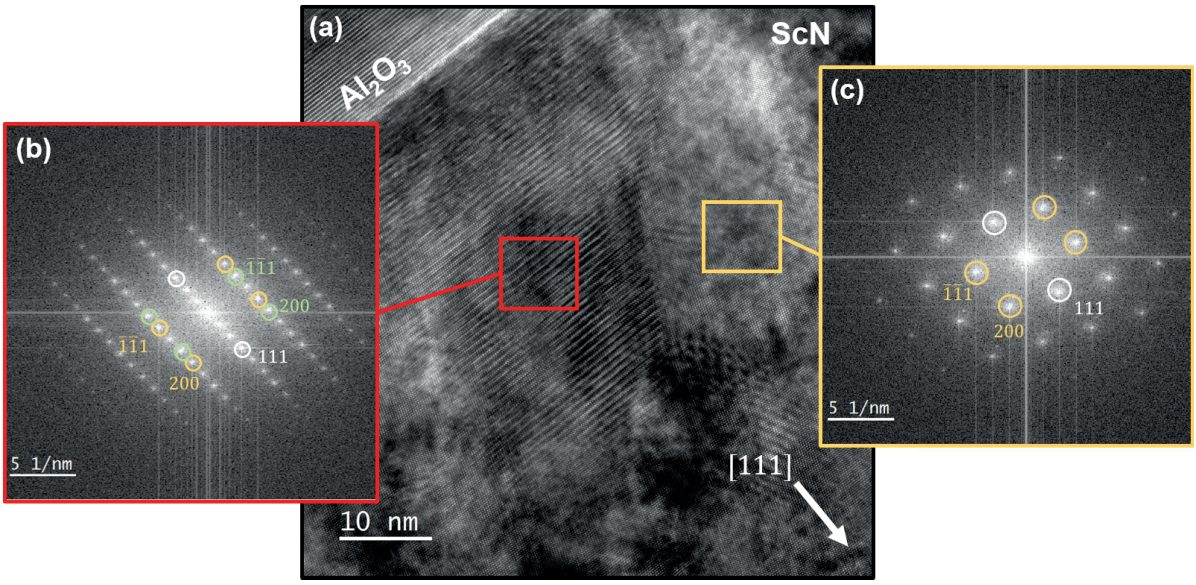


FIGURE III.3 – (a) Image haute résolution du ScN montrant un arrangement atomique de surstructure lié à la présence de variants de croissance. (b) Transformée de Fourrier rapide d'une zone contenant deux variants de croissance. (c) Transformée de Fourrier rapide d'une zone contenant un seul variant (jaune).

III.2.2 Analyse de la microstructure par diffraction de rayons X

La caractérisation de la microstructure des couches minces avant implantation a également été réalisée par diffraction des rayons X. De manière générale, les films des deux séries 2018 et 2022 possèdent un diagramme de diffraction similaire. La figure III.4 (a) représente le diagramme de diffraction type pour un film de ScN entre 33 et 43° en 2θ. Un offset de 0,3° en θ a été appliqué afin de réduire l'intensité de la réflexion du substrat et protéger le détecteur lors de l'acquisition expérimentale. De fait, le diagramme est tracé en ω-2θ, avec $\omega = \theta - 0,3°$. Étant donné l'absence de la réflexion (200) (rouge) du ScN pour $2\theta = 40,6°$ sur le diagramme, les seuls plans parallèles à sa surface sont les plans {111}. Ce résultat rejoint les observations faites en microscopie et confirme la direction de croissance <111>, commune aux grains colonnaires. Les pics principaux de diffraction du ScN et du substrat qui se situent à $2\theta = 34,5°$ et 41,6° respectivement, sont en accord avec les fiches ICCD PDF 00-045-0978 (ScN) et ICCD PDF 01-071-1684 (Al_2O_3) (Annexe B).

Le tableau III.1 résume quelques paramètres obtenus par la diffraction des rayons X pour un échantillon de la série 2018 et 2022. La position 2θ de la réflexion (111) est légèrement différente entre les deux séries. Pour la série 2018, la largeur à mi-hauteur est plus fine d'un

facteur 2 indiquant que la série 2022 possèderait plus d'hétérogénéités locales de déformation qui par conséquent dilatent le pic de diffraction. Le paramètre de maille reste néanmoins similaire pour les deux séries, avec $a \simeq 4,5$ Å, et en bon accord avec la littérature [13, 138, 145, 147]. Enfin, les mesures par réflectomètrie de rayons X (XRR) ont permis d'évaluer l'épaisseur des échantillons à 245 nm pour la série 2018 et entre 210 et 220 nm pour la série 2022.

Série	2θ (°)	**FWHM** (°)	a (Å)	**Épaisseur XRR** (nm)
2018	34,5	0,07	4,49	245
2022	34,46	0,17	4,50	210-220

TABLEAU III.1 – Paramètres expérimentaux déterminés par diffraction des rayons X.

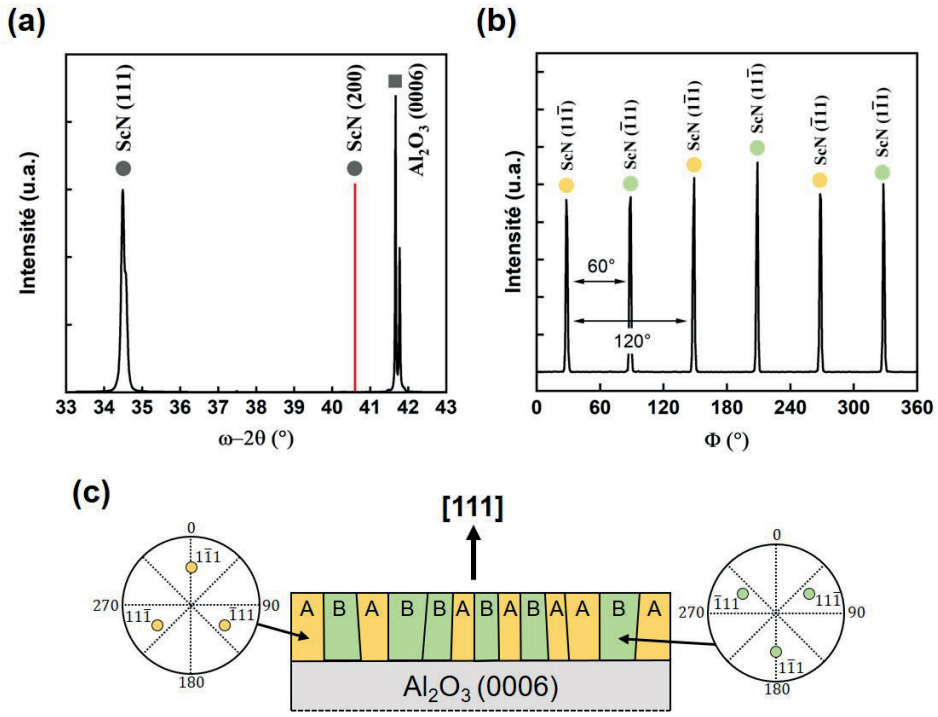


FIGURE III.4 – (a) Diagramme de diffraction $\omega - 2\theta$ du ScN déposé sur substrat d'Al_2O_3(0001). En rouge la réflexion 200 du ScN ne diffracte pas pour ces échantillons à cause de la texture. (b) Diagramme de diffraction selon ϕ et et à $\psi = 70,5°$. (c) Schéma en coupe du film illustrant les variants de croissance et les figures de pôles correspondant à chacun des variants.

La figure III.4 (b) représente un diagramme de diffraction obtenu selon la rotation du film dans le plan azimutal (ϕ), à $\psi = 70,5°$ et $2\theta = 34,5°$ (*cf.* chapitre II §4, figure II.10). Sur le diagramme en ϕ, six réflexions sont observées. Pour rappel la structure cristallographique du ScN est CFC ($Fm\bar{3}m$) et donc seules trois réflexions sont attendues. Par conséquent l'existence de ces six pics de diffractions démontre la présence de variants, inhérents à la croissance du

ScN sur Al_2O_3(0001) c−plane. Cette croissance particulière mise en évidence par MET précédemment a également été observée par DRX dans différentes études [13, 138, 145, 147].

La figure III.4 (c) schématise une coupe transverse du film déposé sur son substrat. Les grains colonnaires sont distribués aléatoirement avec une direction de croissance [111] commune. Dans le cas idéal où le film est composé uniquement de grains A (jaune), la figure de pôles caractéristique serait celle illustrée à gauche. A l'inverse, si le film n'est composé que de grains B (vert), les réflexions subissent une rotation de 180° et la figure de pôle à droite est obtenue. Dans le cas du film de ScN, la figure de pôles est en réalité une combinaison de celles des grains A et B et le diagramme figure III.4 (b) est alors obtenu.

III.2.3 Propriétés optiques

Tous les films de ScN ont été caractérisés par ellipsométrie standard, selon trois angles d'incidence, 55, 65 et 75°. Ces angles ont été choisis afin de réaliser les mesures autour de l'angle de Brewster du substrat d'Al_2O_3 [206]. Pour rappel, cette technique permet la mesure des spectres ellipsométriques ψ et Δ obtenus à différents angles et leur modélisation par le biais d'un modèle théorique, figure III.5. Lorsque le modèle atteint le meilleur accord avec les spectres expérimentaux, il est alors possible de remonter aux propriétés optiques du film mince. Dans le cas du ScN déposé sur un substrat d'Al_2O_3, un MSE minimal de 30 est obtenu après simulation. Cet MSE est relativement élevé mais suffisant pour déterminer les propriétés optiques du film.

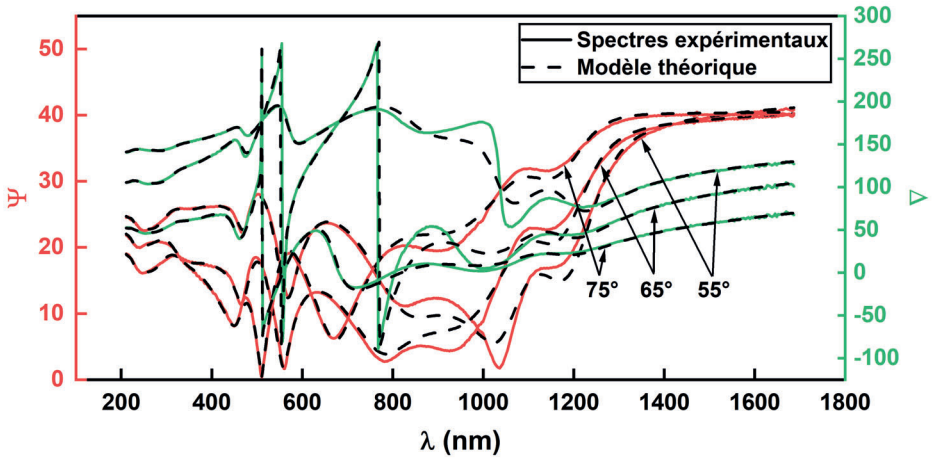


FIGURE III.5 – Spectres ψ et Δ expérimentaux et théoriques obtenus par ellipsométrie standard pour un film mince de ScN selon différents angles d'incidence.

Les lois de dispersions présentées figure III.6 ont été déterminées pour différents échantillons au sein de chaque série afin de vérifier la reproductibilité des dépôts. Dans le cas de la série 2018, un échantillon de chaque lot a été caractérisé. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont identiques pour les deux lots, figure III.6(a). Il en est de même pour la série 2022, où aucune différence pour n ou k n'est observable, figure III.6 (b). Lorsque les deux séries sont comparées, figure III.6 (c), de très faibles différences sont reportées. Ce résultat permet de conclure que les propriétés optiques des films sont assez similaires. Pour le coefficient d'extinction, le gap optique peut être estimé graphiquement entre 2,3 et 2,4 eV. Une gamme quasi transparente du film est observable dans le visible, entre 520 et 800 nm. Au-delà de 900 nm une forte augmentation de k survient, caractéristique de l'oscillateur de Drude qui décrit le comportement métallique de l'échantillon.

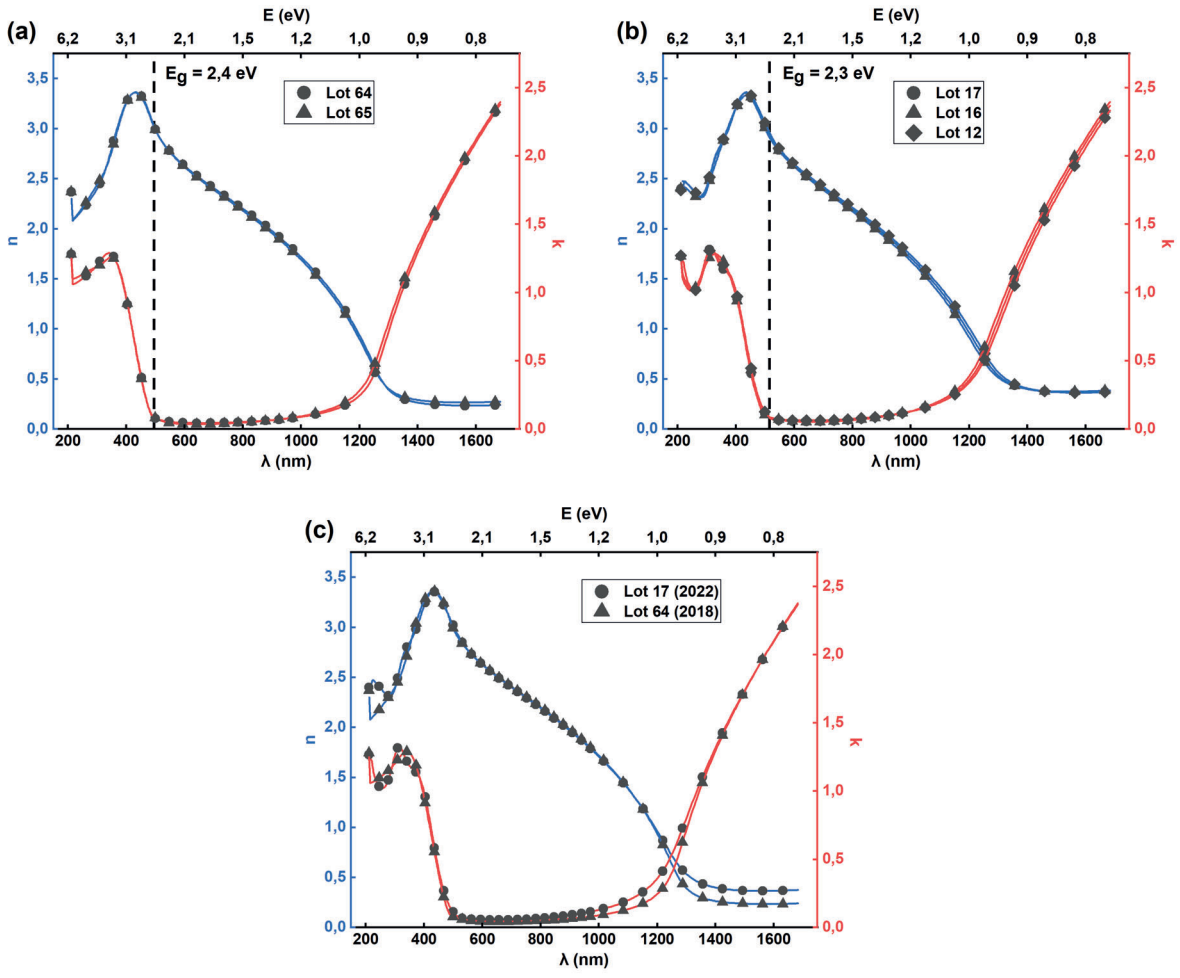


FIGURE III.6 – Lois de dispersions n et k en fonction de la longueur d'onde λ pour des échantillons de la série (a) 2018 et (b) 2022. (c) Comparaison des lois de dispersions entre les séries 2018 et 2022.

Dans le modèle, deux oscillateurs sont utilisés : un oscillateur de Tauc-Lorentz pour déterminer le gap optique et un oscillateur de Drude pour décrire le caractère métallique du film et remonter à divers paramètres tels que la mobilité optique, la densité ou la masse effective des porteurs de charge. Afin de déterminer μ_{opt}, la masse effective des électrons a été fixée à $m^* = 0,4m_0$ (avec m_0 la masse de l'électron) d'après les résultats expérimentaux de Deng *et al.* [160]. Il est également possible de remonter à l'épaisseur des échantillons via l'ellipsométrie à condition que le film possède une gamme de longueurs d'ondes transparentes pour que le faisceau interagisse avec le substrat. Le gap optique, obtenu par l'oscillateur de Tauc-Lorentz, est similaire à celui déterminé graphiquement. Le tableau III.2 ci-dessous résume les différentes valeurs déterminées à partir du modèle pour différents échantillons.

Série	**Lot**	μ_{opt} ($cm^2.V^{-1}s^{-1}$)	n_e^{opt} $\times 10^{21}$ (cm^{-3})	E_G (eV)	**Épaisseur** (nm)
2018	64	44 $\pm$2	2,0 $\pm$0,2	2,40 $\pm$0,05	245 $\pm$5
	65	40 $\pm$2	2,0 $\pm$0,2	2,39 $\pm$0,05	237 $\pm$5
2022	17	28 $\pm$2	2,0 $\pm$0,2	2,31 $\pm$0,05	220 $\pm$5
	16	28 $\pm$2	2,0 $\pm$0,2	2,31 $\pm$0,05	218 $\pm$5
	12	29 $\pm$2	1,9 $\pm$0,2	2,33 $\pm$0,05	211 $\pm$5

TABLEAU III.2 – Comparaison des différents paramètres déterminés à RT pour divers lots de ScN dans le cas des séries 2018 et 2022.

Les échantillons de 2018 sont, d'après les mesures optiques, légèrement plus épais que ceux de la série 2022, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par XRR, tableau III.1. De plus, leur gap optique et leur densité de porteurs ne diffèrent pas par rapport à la série 2022. Néanmoins, une différence peut être observée entre les valeurs de mobilité optique, notamment d'une série à l'autre, qui peut être expliquée sur la base de la microstructure des échantillons. En effet, Steinhauser *et al.* ont montré dans leur travaux que la mobilité optique peut être fortement influencée par la densité de joints de grains présents au sein du film [207]. Si la taille des grains est faible, et donc la densité de joints de grains élevée, une différence importante sera observée entre μ_{opt} et μ_{Hall} (mobilité mesurée par effet Hall). La valeur élevée de μ_{opt} obtenue pour la série 2022 peut provenir soit d'une densité de joints de grains plus élevée ou alors une nature de joints de grains légèrement différente de celle de la série de 2018. Cependant, il est nécessaire de confronter μ_{opt} à μ_{Hall} pour être en mesure de comprendre l'origine de la différence entre ces deux séries. Cet aspect sera traité dans la suite de ce chapitre.

Bien que les gaps optiques déterminés graphiquement (figure III.6) et par l'oscillateur de Tauc-Lorentz (tableau III.2) soient identiques, leur valeur n'est pas réellement en accord avec la littérature. Précédemment, dans le Chapitre I, il a été précisé à plusieurs reprises que le ScN est un matériau sensible au décalage de Burstein-Moss [157, 162]. De fait, en fonction de la densité de porteurs du film, le gap sera plus ou moins élevé. L'oscillateur de Drude a permis de déterminer une densité $n_e^{opt} = 2,0 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$, valeur qui est proche de celle mesurée par effet Hall et présentée dans la suite. En se référant au Tableau I.3 (*cf.* Chapitre I §7), l'étude dont la densité de porteurs est la plus proche de celle de nos films rapporte un gap optique de 2,6 eV pour une densité $n_e^{Hall} = 1,12 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ [180]. L'oscillateur de Tauc-Lorentz utilisé dans notre modèle sous estime donc la valeur de E_G.

Deng *et al.* ont, de leur côté, étudié l'évolution du gap optique du ScN (gap direct) en fonction de différents dopages, figure III.7 (b) [160]. Une nette augmentation de E_G est visible avec l'accroissement de la densité de porteurs, comportement typique d'un décalage de Burstein-Moss. Ce décalage a été ajusté selon une loi $\propto n_e^{2/3}$ et décrite par la relation suivante :

$$E_G = E_{G_0} + \frac{\pi^{4/3}\hbar^2}{2m_{DOS}} n_e^{2/3} \tag{III.1}$$

où E_{G_0} est le gap intrinsèque du ScN, dans l'hypothèse où les impuretés ont un effet négligeable sur la forme de la bande de conduction, et m_{DOS} est la masse effective dans le bas de la bande de conduction. L'ajustement des points de mesure a donné $E_{G_0} = 2,02 \pm 0,03$ eV et $m_{DOS} = 0,33m_0 \pm 0,02$, résultats qui sont en accord avec leurs prédictions de calculs des premiers principes. En réajustant cette loi avec les valeurs de densité de porteurs obtenues dans notre étude, E_G semble plus proche de 2,8 eV que 2,4 eV. Une raison possible à cette sous estimation est la légère absorption sous le gap entre 520 et 800 nm qui est difficile à décrire avec le modèle employé. Le coefficient d'absorption k n'étant pas tout à fait nul, il entraine alors dans le modèle un décalage de l'oscillateur de Tauc-Lorentz vers les énergies plus faibles. L'ajustement des points de mesures obtenus par Deng *et al.* et ceux de notre étude donne $E_{G_0} = 2,05 \pm 0,05$ eV et $m_{DOS} = 0,38m_0 \pm 0,02$ ce qui reste en très bon accord avec la littérature et conforte sur le choix d'une masse effective fixe à $0,4m_0$ dans le modèle.

Afin de déterminer une valeur de E_G plus cohérente, il est possible de tracer le Tauc-Plot [208]. La figure III.7 (b) représente le Tauc-Plot obtenu pour un échantillon de ScN à partir de son coefficient d'absorption k, où $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$. La détermination du gap optique directe se fait graphiquement par un ajustement linéaire de la première transition entre 2,5 et 4,5 eV. La

valeur lue de 2,82 eV est en meilleur accord avec la sensibilité de l'échantillon au décalage de Burstein-Moss.

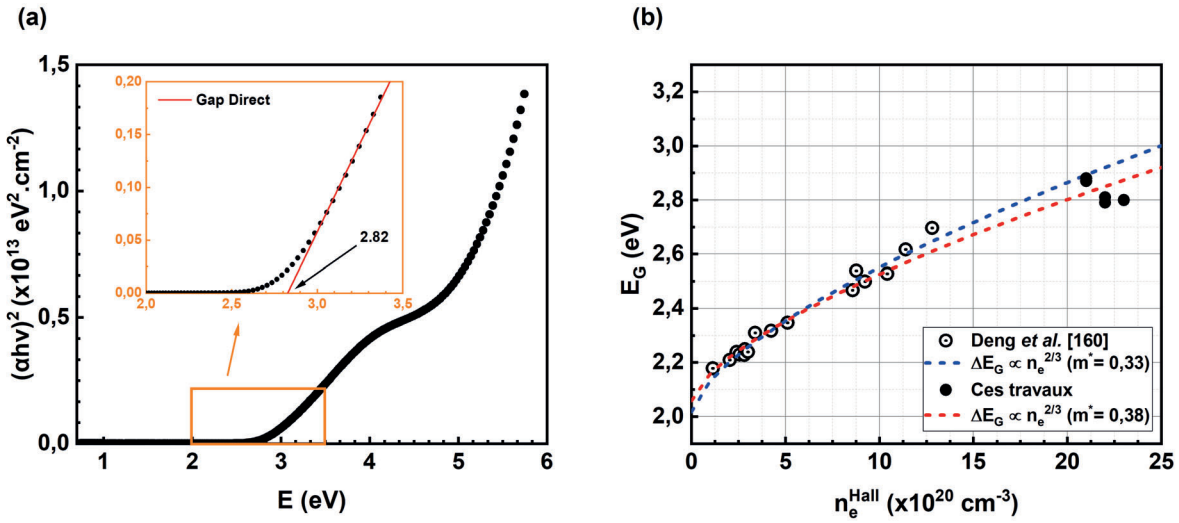


FIGURE III.7 – (a) Tauc-Plot type d'un échantillon de ScN. L'encart représente un agrandissement sur la zone de détermination du gap optique direct. (b) Gap optique E_G en fonction de la densité de porteurs n_e^{Hall}, adapté de [160]. Les courbes en pointillé représentent l'ajustement des points expérimentaux selon différentes masses effectives tirée de [160].

Ainsi, le gap optique de chaque échantillon a été obtenu en traçant le Tauc-Plot et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.3. Aucune différence entre les deux séries n'est notable. En reportant les valeurs obtenus pour E_G (Tauc-Plot) et n_e^{Hall} dans la figure III.7 (b), un très bon accord est trouvé avec la loi $\propto n_e^{2/3}$ ce qui conforte cette fois sur la véracité des résultats comparés à ceux de la littérature. Pour la suite et notamment pour les comparaisons avec les échantillons implantés, le gap optique retenu sera uniquement celui déterminé par le Tauc-Plot.

Série	**Lot**	n_e^{opt} $\times 10^{21}$ (cm^{-3})	E_G **Tauc-Lorentz** (eV)	E_G **Tauc-Plot** (eV)
2018	64	2,0 $\pm$0,2	2,40 $\pm$0,05	2,87 $\pm$0,05
	65	2,0 $\pm$0,2	2,39 $\pm$0,05	2,88 $\pm$0,05
2022	17	2,0 $\pm$0,2	2,31 $\pm$0,05	2,81 $\pm$0,05
	16	2,0 $\pm$0,2	2,31 $\pm$0,05	2,80 $\pm$0,05
	12	2,0 $\pm$0,2	2,33 $\pm$0,05	2,79 $\pm$0,05

TABLEAU III.3 – Comparaison des différentes valeurs de E_G déterminées par l'oscillateur de Tauc-Lorentz et le Tauc-Plot pour les séries 2018 et 2022.

III.3 Propriétés thermoélectriques

III.3.1 Résistivité et mobilité

La figure III.8 (a) présente les mesures de résistivité pour différents échantillons vierges de 80 à 350 K. Toutes les courbes possèdent une allure linéaire à partir de 180 K, typique des semi-conducteurs dégénérés ou des métaux. De 80 à 180 K, la faible augmentation de la résistivité avec la température suggère que le transport électrique est régi essentiellement par les impuretés ou défauts présents dans le film. Au-delà de 180 K, la linéarité de $\rho(T)$ est issue de la prédominance de l'interaction électrons-phonons du transport électrique. Ces courbes peuvent être décrites de manière phénoménologique par l'équation suivante (pour $T > T_0$) :

$$\rho(T) = \rho_R + \alpha(T - T_0) \tag{III.2}$$

où ρ_R est la résistivité résiduelle, α représente la pente et T_0 la température qui marque le début de la linéarité de la courbe. Graphiquement un décalage est observé entre les échantillons, notamment au sein d'une même série. Ces disparités peuvent être attribuées à une non uniformité de la croissance qui selon chaque échantillon peut s'avérer différente, particulièrement au niveau de la distribution des défauts cristallins ou des variants de croissance observés précédemment. Le terme ρ_R diffère alors d'un échantillon à l'autre. Globalement les films de la série 2018 possèdent une résistivité légèrement plus faible que ceux de la série 2022 mais l'ordre de grandeur est identique et autour de $2 \times 10^{-6}\Omega$.m à l'ambiante. Cette valeur est similaire à celles d'études précédentes pour lesquelles les films ont été préparés par pulvérisation magnétron [13, 138, 142, 143, 145, 147, 178].

La figure III.8 (b) représente la résistivité sur une gamme de température plus élevée, de 80 à 750 K. Pour des raisons de lisibilité un seul échantillon de chaque série est représenté. Le comportement métallique de $\rho(T)$ est conservé à haute température pour tous les films minces. Il est possible d'ajuster les courbes de chaque échantillon par l'équation (III.2) dont les différents paramètres sont répertoriés dans le tableau III.4. Au sein d'une même série, il y a peu de différences pour ρ_R et α. Néanmoins, entre les séries la résistivité résiduelle se veut être plus élevée pour les films de 2022, impliquant un taux d'impuretés ou de défauts intrinsèques plus important. La pente en fonction de la température est aussi légèrement différente d'une série à l'autre, conséquence des variations microstructurales de croissance. Pour un échantillon donné, si un protocole cyclique en température est réalisé, les mesures suivantes seront reproductibles. Le matériau est donc résistant aux mesures à haute température (750 K) sous

air ambiant ce qui est en accord avec la littérature [154].

Série	**Lot**	$\boldsymbol{\alpha}$ $\times 10^{-9}(\Omega.\mathrm{m.K}^{-1})$	$\boldsymbol{\rho_R} \times 10^{-6}(\Omega.\mathrm{m})$	$\boldsymbol{\rho(300K)}$ $\times 10^{-6}(\Omega.\mathrm{m})$
2018	64	2,3	1,0	1,6
	65	2,5	1,3	2,0
2022	17	2,0	1,6	2 2
	16	2,2	1,8	2,4
	12	2,0	1,8	2,5

TABLEAU III.4 – Paramètres de la résistivité obtenus à partir de l'ajustement de l'équation (III.2) et résistivité à l'ambiante des différents échantillons.

Dans un métal, un semi-métal ou encore un semi-conducteur dégénéré, les variations de $\rho(T)$ peuvent être également modélisées en utilisant la formule de Bloch-Grüneisen [209], donnée par :

$$\rho(T) = \rho_R + \rho_{BG}(T) = \rho_R + A\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^n \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^n}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \tag{III.3}$$

avec A une constante telle que $A \propto \omega_D$ et θ_D qui est assimilé à la température de Debye caractéristique du matériau, avec

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B}\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right) \tag{III.4}$$

où N est le nombre total d'atomes dans le volume V, ω_D la pulsation de coupure associée à θ_D et v la vitesse du son dans l'échantillon.

Dans l'équation III.3, l'exposant n dépend du mécanisme de diffusion dominant. Généralement, il est admis que $n = 2$ pour un mécanisme de diffusion électrons-électrons, $n = 3$ pour une diffusion des électrons $s - d$ (mécanisme de Bloch-Wilson) et $n = 5$ dans le cas d'une diffusion des électrons par les phonons acoustiques. Dans le cas du ScN, $\rho(T)$ a été ajustée avec l'équation III.3 de 80 à 750 K, exemple courbe bleue figure III.8 (b), afin d'estimer la température de Debye des films et vérifier la linéarité des courbes en fixant $n = 5$ pour confirmer la dominance de l'interaction électron-phonon. En fonction des échantillons, la température de Debye varie entre 550 et 680 K. Ce résultat est relativement en accord avec la température de Debye estimée à 711 K à partir de la chaleur spécifique par des calculs de premiers principes [210]. Malgré l'écart observé pour θ_D entre les échantillons, le bon ajustement de l'équation III.3 ($n = 5$) avec les courbes expérimentales conforte sur la prédominance de l'in-

teraction électrons-phonons dès 180 K et jusqu'aux hautes températures. Une comparaison qualitative de θ_D sera réalisée avec les échantillons soumis à l'implantation afin de vérifier si l'interaction électrons-phonons est bien préservée.

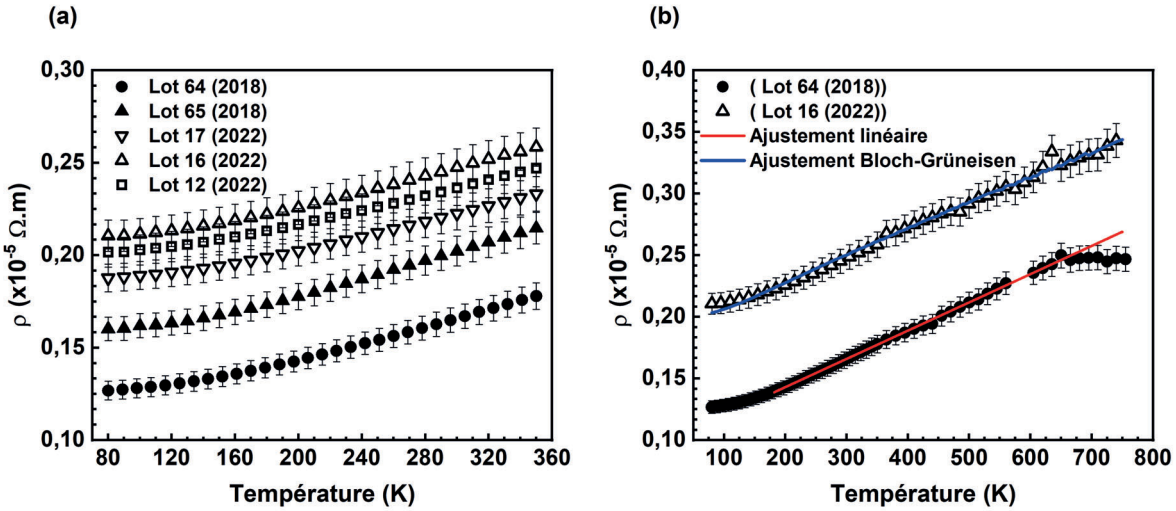


FIGURE III.8 – (a). Dépendance en température de la résistivité de (a) 80 à 350 K et (b) 80 à 750 K pour différents films de ScN. En rouge est représenté l'ajustement linéaire illustrant l'équation III.2 et en bleu l'équation III.3.

La figure III.9 représente la densité de porteurs de 80 à 350 K. Le signe négatif des points de mesure permet de confirmer que le ScN est de type n. Sur cette gamme de température, malgré la dispersion observée, n_e^{Hall} peut être considéré comme stable et estimé entre 2,1 et 2,3$\times 10^{21}$ cm^{-3} pour tous les échantillons. Ce résultat rejoint les densités de porteurs déterminées précédemment par ellipsométrie. A plus haute température, de 350 à 750 K, la dispersion du nuage de points de n_e^{Hall} augmente rendant l'évaluation des porteurs incertaine, avec notamment une incertitude de mesure supérieure à 50% dans certains cas. La tension de Hall mesurée est naturellement faible du fait de la forte densité de porteurs. Le champ magnétique appliqué étant fixe (II.18), seul le courant peut être augmenté de manière à améliorer la précision des mesures. Pour un courant $I = 10$ mA, la dispersion de points reste encore trop élevée pour exploiter les données de façon fiable. Étant donné le comportement métallique de la résistivité, considérer la densité de porteurs comme stable même à haute température est en accord au regard de la théorie sur les semi-conducteurs dégénérés pour lesquels $\bar{n}_e$ est indépendant de la température comme le montre l'équation suivante [211] :

$$\bar{n}_e = N_c \mathcal{F}_{1/2}(\eta_f) = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(\varepsilon_F - \varepsilon_c)^{3/2} \tag{III.5}$$

avec $\mathcal{F}_{1/2}$ l'intégrale de Fermi généralisée, N_c la densité d'états dans la bande de conduction et η_f le niveau de Fermi réduit. Pour ces raisons, la densité de porteurs retenue dans ces travaux de thèse sera toujours une densité moyenne, notée $\bar{n}_e^{Hall}$, déterminée entre 80 et 350 K.

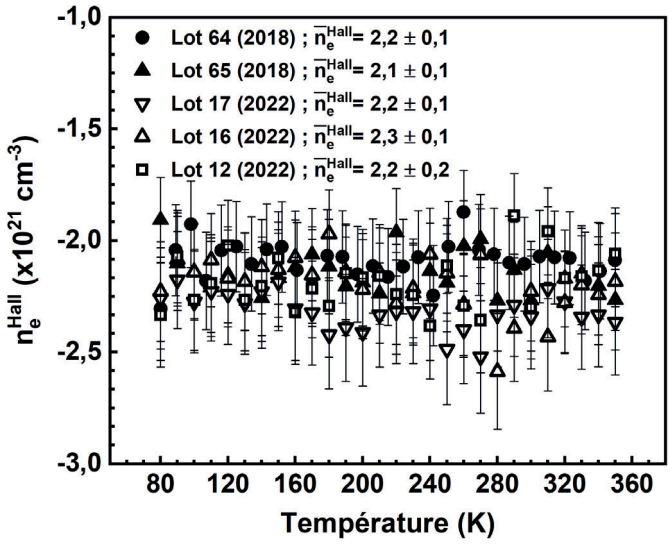


FIGURE III.9 – Dépendance en température de la densité de porteurs n_e^{Hall} des films vierges de ScN de 80 à 350 K.

La détermination de la densité de porteurs permet d'accéder à leur mobilité :

$$\mu(T) = \frac{1}{n_e^{Hall}(T)\,\rho(T)\,e} \tag{III.6}$$

avec $n_e^{Hall}(T) = \bar{n}_e^{Hall}$ pour les échantillons de référence. La figure III.10 représente les mobilités ainsi lissées. Dans le cas de la série 2022, les courbes de $\mu(T)$ sont identiques et la valeur obtenue à l'ambiante est de 12 cm^2.V^{-1}.s^{-1}. Les échantillons de la série 2018 possèdent une mobilité légèrement plus élevée, μ = 14 et 17 cm^2.V^{-1}.s^{-1} pour le lot 65 et 64 respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles du tableau I.3 (*cf.* Chapitre I §7) mais relativement moins élevées que les films de ScN les plus performants. De nouveau, ce constat est à mettre en lien avec les différences de microstructure possibles entre les séries et observées précédemment. Toutes les courbes $\mu(T)$ sont décroissantes sur toute la gamme de température, figures III.10 (a) et (b). Cette décroissance est plus lente que celle attendue pour la diffusion acoustique des phonons, qui prédit que $\mu_{lat}(T) \propto T^{-1,5}$ (ou $\mu_{lat}(T) \propto T^{-1,29}$ [189]). Le comportement de la mobilité peut se modéliser à partir de la loi de Mathiessen :

$$\frac{1}{\mu(T)} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{\mu_{lat}(T)} + \frac{1}{\mu_r} + \frac{1}{\mu_{GB}(T)} \tag{III.7}$$

où μ_{lat} est la mobilité du réseau cristallin (phonons), μ_r la mobilité résiduelle issue des défauts et impuretés en présence et $\mu_{GB}(T) = \mu_G e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}$ la mobilité des grains associée à la barrière des joints de grains [212]. L'équation III.7 a été utilisée pour ajuster les courbes expérimentales de mobilité. Quel que soit l'échantillon de ScN considéré, l'ajustement donne $\Delta E \sim 10^{-5}$ eV rendant le terme $\mu_{GB}(T)$ quasi constant avec la température. Ce résultat souligne que le modèle utilisé ne permet pas de décrire correctement l'influence des joints de grains sur la mobilité mesurée par effet Hall. Cela peut s'expliquer par le fait que la contribution de $\mu_{GB}(T)$ apparait à une température bien plus faible que celle de la gamme de mesure et l'ajustement obtenu est faussé. Par conséquent, n'étant pas capable de dissocier $\mu_{GB}(T)$ et μ_r, un terme noté $\mu_R = \left(\frac{1}{\mu_r} + \frac{1}{\mu_{GB}(T)}\right)^{-1}$ sera utilisé dans l'ajustement et l'équation III.7 devient :

$$\frac{1}{\mu(T)} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{\mu_{lat}(T)} + \frac{1}{\mu_R} \tag{III.8}$$

Sur la figure III.10 (b) sont illustrés les ajustements de la loi de Mathiessen seulement pour le lot 64 et 16. La loi définit bien le domaine des basses et moyennes températures, mais au-delà d'une température limite d'autres contributions viennent s'ajouter qui ne sont pas considérées dans le modèle. Le terme μ_R est environ égal à 24, 19 et 14 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les lots 64, 65 et les lots de la série 2022 respectivement. La faible valeur de μ_R pour la série 2022 témoigne également d'une contribution élevée des défauts ou impuretés résiduelles indiquant que leur nombre est potentiellement plus élevé que pour la série 2018.

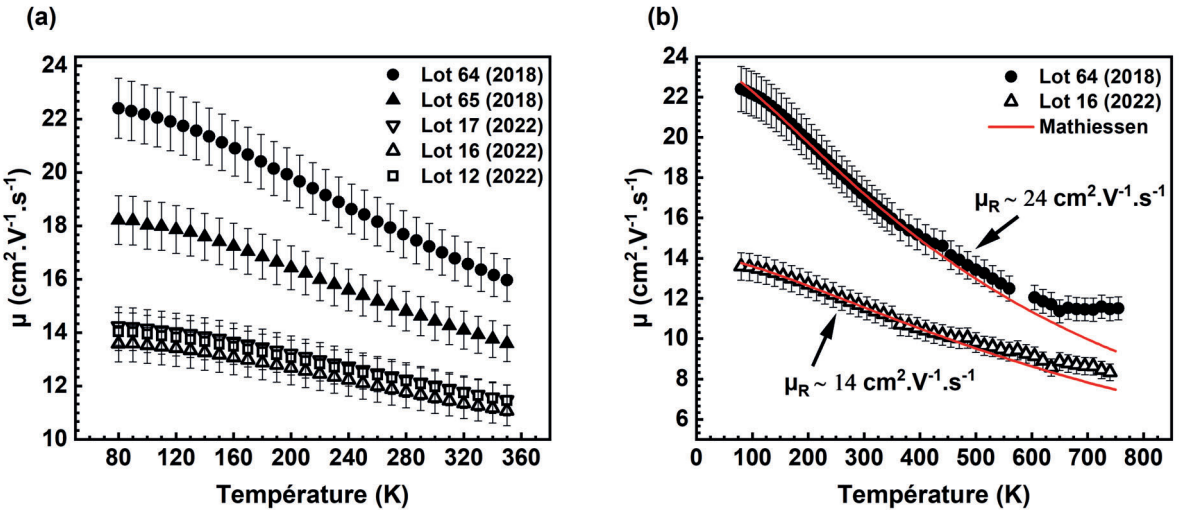


FIGURE III.10 – (a) Dépendance en température de la mobilité de porteurs entre (a) 80 et 350 K et (b) 80 à 750 K des échantillons vierges de ScN. En rouge est illustré l'ajustement de la loi de Mathiessen (équation III.8).

Le tableau III.5 compare les mobilités optique et Hall obtenues à température ambiante. Comme expliqué précédemment, l'écart entre μ_{opt} et μ_{hall} est signe d'une influence des joints de grain sur la mobilité des films. La mesure par effet Hall moyenne la mobilité en tenant compte de toutes les contributions qui s'y appliquent (impuretés, diffusion des phonons, joints de grain, ...). Dans le cas de l'ellipsométrie, l'excitation apportée n'est pas suffisante pour permettre aux charges de passer la barrière des joints de grain. Les valeurs mesurées correspondent alors à la mobilité intra-grains (ou des grains). Si le rapport $\mu_{opt}/\mu_{hall} = 1$, cela traduit que les joints de grains sont très peu nombreux et leur contribution sur la mobilité est faible. Les films posséderaient alors une largeur de grain importante (autour de 600 nm pour le ZnO par exemple [207]). Dans le cas du ScN, ce rapport est supérieur à 1 indiquant que pour tous les films les joints de grains induisent une influence non négligeable sur la mobilité. Au sein d'une même série, le rapport est quasi identique. Lorsque les séries sont comparées, une légère différence est observée suggérant que la contribution des joints de grains est plus faible pour la série 2022 et donc que les grains seraient plus larges. Cette hypothèse reste néanmoins à vérifier par MET. Cette comparaison permet donc de détecter l'influence ou non des joints de grains dans les films et à posteriori observer l'évolution des joints de grains après implantation.

Série	**Lot**	μ_{opt} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	μ_{hall} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	μ_{opt}/μ_{hall}
2018	64	44	17	2,6
	65	40	14	2,7
2022	17	28	12	2,3
	16	28	12	2,4
	12	29	12	2,4

TABLEAU III.5 – Comparaison de la mobilité optique Hall à l'ambiante pour différents échantillons vierges de ScN.

III.3.2 Coefficient Seebeck S

La figure III.11 (a) représente les coefficients Seebeck obtenus à partir des mesures effectuées sur le ZEM3, de 375 à 700 K. Dans le cas de la série 2018, un seul lot a pu être mesuré. Toutes les courbes, quel que soit le lot ou la série, sont linéaires et décroissantes avec la température. Le signe négatif de S justifie de nouveau la nature des porteurs majoritaires du ScN qui sont des électrons. Les pentes de la série 2022 sont similaires avec des valeurs estimées à $-6,5 \pm 0,5 \times 10^{-2} \mu V.K^{-2}$. La pente du lot 64 est légèrement plus faible et vaut

$-4,8 \pm 0,5 \times 10^{-2} \mu$V.K^{-2}. Cette variation peut de nouveau s'expliquer par les différences de la microstructure induite par le dépôt. En extrapolant les ajustements linéaires (non présentés pour des raisons de lisibilité) vers l'ambiante, le coefficient Seebeck obtenu est de -20, -23, -25 et -24 μV.K^{-1} pour les échantillons vierges des lots 64, 17, 16 et 12 respectivement. Ces valeurs sont relativement proches de la littérature, tableau I.3 (*cf.* Chapitre I §7) mais ne sont pas représentatives des échantillons les plus performants pour lesquels le S varie autour de 70 μV.K^{-1} à l'ambiante [130, 138, 142, 147, 148].

En reprenant l'ajustement linéaire effectué précédemment, il est possible de recalculer le coefficient Seebeck et le combiner à ρ sur la même gamme de température pour en déterminer le PF avec un nombre de points plus conséquent. Figure III.11 (b) sont présentées les valeurs du PF recalculées. A 690 K, le PF estimé varie entre 0,6 et 0,9 mW.m^{-1}.K^{-2}. Ces valeurs sont faibles au regard des résultats obtenus dans la littérature (*cf.* Chapitre I §7).

Sur la figure III.11 (c) est reporté le coefficient Seebeck sur une gamme de température plus large, de 100 à 700 K en combinant les mesures obtenues avec le PPMS (Poitiers) et le ZEM3 (Blois) pour un échantillon vierge du lot 16. Un désaccord ou décalage observé entre les deux appareillages et peut s'expliquer par la différence des méthodes de mesures. Toutefois, la linéarité de S est observée pour les deux courbes avec cependant des pentes légèrement différentes. Pour comprendre l'origine des variations du coefficient Seebeck, un ajustement de ces courbes a été testé en utilisant la formule S suivante [213] :

$$S(T) = -\frac{8\pi^2}{3}\left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3}(y+\frac{3}{2})\frac{k_B^2 m^* T}{eh^2(N_D^+)^{2/3}} \tag{III.9}$$

avec N_D^+ la densité des porteurs ionisés prise égale à $\bar{n}_e$ et y un paramètre caractérisant le mode de diffusion des porteurs. Ce paramètre est associé au temps de relaxation des porteurs qui suit une loi de puissance de la forme $\tau_e \propto E^y$. Par exemple, pour un processus dominant de diffusion par les phonons acoustiques, $y = -0,5$, alors que $y = 1,5$ lorsque les interactions avec les impuretés ionisées dominent [212]. Les ajustements présentés figure III.8 (c) ont été déterminés en prenant $\bar{n}_e^{Hall} = 2,3 \times 10^{21}$cm^{-3} et $m^* = 0,4m_0$ [160]. Un ajustement semble possible avec $y = 1,5$ pour la courbe PPMS, indiquant que le processus dominant serait lié uniquement aux impuretés ionisées. Ce résultat est surprenant, voire paradoxal, compte tenu des courbes de mobilité obtenues précédemment pour lesquelles la mobilité du réseau liée à la diffusion de phonons acoustiques semblait intervenir sur cette gamme de température. La courbe obtenue avec le ZEM3 s'ajuste autour de $y = 3$ ce qui ne correspond à aucun

processus particulier. Globalement, pour ajuster ces deux courbes avec le processus lié à la diffusion des phonons acoustiques, il faudrait augmenter de manière significative la valeur de m^*. D'ailleurs, cette valeur de masse effective diffère, de $0{,}18m_0$ à $1{,}07m_0$ selon les auteurs [160,210,214,215].

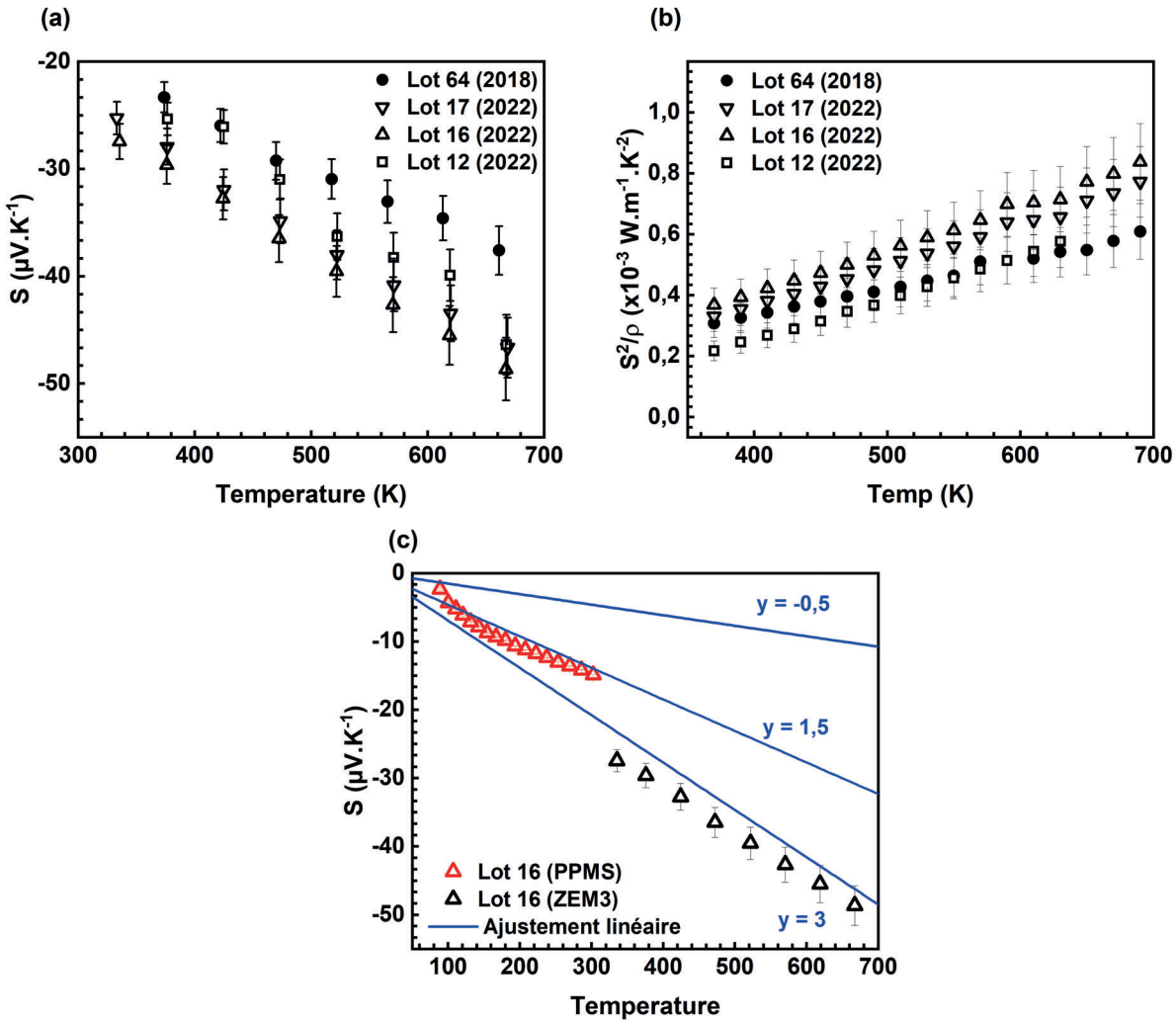


FIGURE III.11 – Dépendance en température (a) du coefficient Seebeck et (b) du facteur de puissance (PF) des échantillons vierges de ScN. (c) Comparaison des mesures de S obtenues avec le PPMS et le ZEM3 pour un échantillon du lot 16. En bleu sont représentés les ajustements de l'équation III.8 pour différentes valeurs de y et en fixant $m^* = 0,4m_0$ et $\bar{n}_e^{Hall} = 2,3 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$.

Cependant, il est important de rappeler que pour les métaux et les SC, le coefficient Seebeck se définit de façon générale par [86] :

$$S = \frac{\pi}{3}\frac{k_B^2 T}{e}\left[\frac{1}{n_e}\frac{dn_e(E)}{dE} + \frac{1}{\mu}\frac{d\mu(E)}{dE}\right]_{E=E_F} \tag{III.10}$$

avec $n_e(E) = g(E)f(E)$ où $g(E)$ est la densité d'états électroniques et $f(E)$ la fonction de Fermi. Ainsi, une amélioration de S peut apparaitre par une augmentation de la dépendance en énergie de $\mu(E)$, par un mécanisme de diffusion qui dépend fortement de l'énergie des porteurs de charge par exemple, ou de $n(E)$ par une augmentation locale de $g(E)$. De plus, d'autres phénomènes peuvent influencer S de manière significative, comme par exemple le "phonon drag effect" qui apparait dans les films minces et induit un accroissement de la masse effective des échantillons [216].

Pour conclure, les variations de $S(T)$ sont linéaires avec la température et en accord avec les mesures de densité de porteurs montrant l'indépendance de $\bar{n}_e$ vis à vis de la température mais il est difficile d'en déterminer de façon cohérente et fiable l'origine. Pour ces raisons, dans la suite les pentes de S seront comparées selon la méthode de mesure utilisée sans s'attacher aux processus de diffusion.

III.3.3 Conductivité thermique κ

La conductivité thermique a été déterminée à partir des mesures de TDTR et FDTR combinées. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante pour une gamme de fréquence allant de 10 kHz à 1 THz . Pour des raisons de logistique et de délais, la mesure pour les échantillons vierges a été réalisée uniquement sur un échantillon de la série 2018. Cet échantillon, qui servira de référence à toutes les études d'implantation qui suivront, a une valeur de conductivité thermique estimée à : $\kappa(300K) = 12{,}5$ W.m^{-1}.K^{-1}.

L'erreur sur κ a été estimée à 10% [204]. La figure III.12 compare la valeur de κ à celles obtenues dans la littérature pour des films minces de ScN déposés soit par pulvérisation magnétron ou MBE sur des substrats de MgO ou Al_2O_3 et d'épaisseur variant de 100 à 450 nm [13, 130, 145, 146, 148]. Tous ces films ont été mesurés par TDTR ou par thermoréflectance microscopique modulée (variante de la TDTR). Au regard de la variété des méthodes de dépôts et substrats utilisés dans la littérature, les valeurs de κ sont relativement proches à celle mesurée pour la série 2018.

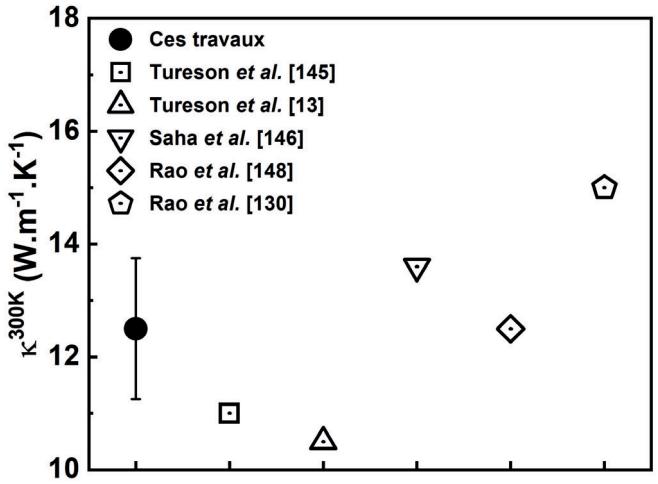


FIGURE III.12 – Conductivité thermique du ScN comparé aux valeurs de la littérature.

III.4 Conclusion sur les propriétés initiales du ScN

La caractérisation structurale et la détermination des propriétés physiques des films minces de ScN vierges ont permis de comparer les deux séries d'échantillons impliquées dans cette étude. La relation d'épitaxie $\{111\}_{ScN}<\bar{1}11>_{ScN} \parallel \{0001\}_{Al_2O_3}<01\bar{1}0>_{Al_2O_3}$ et la croissance colonaire des films ont été vérifiées par MET. Les analyses par diffraction de rayons X confirment également la relation d'épitaxie de croissance du film. Sur les diagrammes $\theta - 2\theta$, qui sont similaires pour les deux séries, seule la réflexion 111 est observée en parallèle de la réflexion 0006 du substrat, montrant ainsi les axes de croissance communs. La position en 2θ de la tache principale du ScN varie légèrement d'une série à l'autre mais le paramètre de maille déterminé est quasi identique et vaut $a \sim 4,50$ Å, ce qui est en bon accord avec la fiche ICCD PDF 00−045−0978 du ScN (voir Annexe 3). Les analyses par MET et DRX ont également montré que les films possèdent deux familles de grains, assimilées à des variants de croissance qui diffèrent d'une rotation de 180° autour de leur plan commun (111) (similaire à des macles) et dont la distribution est aléatoire sur tout le film. Comme le montre les diagrammes de diffraction en ϕ, ces variants sont présents quelle que soit la série considérée.

Les images en champ sombre réalisées par MET ont permis d'évaluer une taille (ou largeur) de grains entre 50 à 100 nm pour les échantillons de la série 2018. La comparaison des mobilités optiques et Hall montrent, d'après les travaux de Steinhauser *et al.*, que les grains des échantillons de la série 2022 sont potentiellement plus larges que ceux de la série 2018 [207]. Dans le cas où cette hypothèse n'est pas vérifiée et la taille de grains est similaire pour les deux séries, le rapport μ_{opt}/μ_{hall} pourrait éventuellement être influencé par la densité de joints de variants de croissance. Les travaux de Le Febvrier *et al.* ont d'ailleurs montré que les variants de croissance sont présents uniquement pour le ScN déposé sur un substrat d'Al_2O_3 c-plane et que la microstructure de ces films, étaient fortement influencées par les conditions de dépôt [147]. L'information sur la taille de grains des films reste donc à vérifier par MET pour la série 2022 afin de s'assurer que la microstructure est similaire.

Tous les films possèdent les mêmes propriétés optiques, avec une allure similaire des lois de dispersion n et k. La densité de porteurs est la même pour tous les films mais légèrement sous estimée par rapport aux valeurs de $\bar{n}_e^{Hall}$ déterminées par effet Hall. Enfin le gap optique qui est également sous estimé à cause de l'absorption sous le gap, est estimé graphiquement à partir d'un Tauc-Plot autour de 2,8 eV. Cette méthode de détermination de E_G sera employée systématiquement pour comparer l'évolution du gap en fonction de l'implantation réalisée

sur les échantillons.

Méthode de dépôt	Température/ Substrat	$n_e \times 10^{20}$ (cm^{-3})	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	$\rho \times 10^{-3}$ (Ω.cm)	S ($\mu V.K^{-1}$)	$PF \times 10^{-3}$ ($W.m^{-1}.K^{-2}$)	κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	E_G (eV)	Référence
Pulvérisation magnétron	750°C/ MgO(001)	-	-	12	-	-	-	2,37	Gall *et al.* [177]
	800°C/ Al_2O_3(0001)	10	30	0,17	38	2,5 (à 800 K)	-	-	Kerdsongpanya *et al.* [138]
	700−950°C/ Al_2O_3(0001) Al_2O_3(1102) MgO(111)	-	-	0,05 − 2,9	26 − 40	0,023 − 3,2	-	-	Le Febvrier *et al.* [147]
	950°C/ Al_2O_3(0001)	16	-	0,2	23	0,6 (800 K)	11	-	Tureson *et al.* [145]
	950°C/ Al_2O_3(0001)	0,01	-	0,25	20	0,55 (800 K)	10,5	-	Tureson *et al.* [13]
	850°C/ MgO(001)	2,5	106	0,22	75	3,3 − 3,5 (600−840 K)	8,6 (800 K)	-	Burmistrova *et al.* [142]
	650°C/ MgO(001)	1,2 − 2,5	30 − 100	0,25 − 1,9	60 − 85	0,5 − 3,3 (800 K)	-	-	Burmistrova *et al.* [143]
	500−750°C/ MgO(001)	1	18,6	2	-	-	-	2,03	Saha *et al.* [178]
	750°C/ MgO(001)	-	-	0,3	∼ 70	3 (600−850 K)	13,6	-	Saha *et al.* [146]
	750°C/ MgO(001)	0,5 − 1,6	50 − 70	0,07 − 0,27	-	-	-	-	Cetnar *et al.* [179]
	700°C/ MgO(001)	11	25	0,23	-	-	-	2,60	More-Chevalier *et al.* [180]
	950°C/ Al_2O3(0001)	21 − 23	12 − 17	0,16 − 0,25	20 − 24	0,7 − 0,9	12,5	2,80	Ces travaux

TABLEAU III.6 – Propriétés électroniques et TEs de couches minces de ScN vierge déposées par pulvérisation magnétron. Sauf précision, toutes les valeurs reportées ont été mesurées à température ambiante.

Enfin, les propriétés TEs mesurées sont légèrement différentes, notamment entre les séries. Ces variations sont essentiellement associées à la qualité des films obtenus. Sur les quatre années qui se sont écoulées entre la synthèse des deux séries, le bâtit de dépôt a subit de nombreuses évolutions (changement de la pompe, du porte substrat, ...), impliquant alors des modifications sur la qualité du vide, des impuretés présentent dans l'enceinte ou sur la vitesse de dépôt par exemple. Il n'est donc pas étonnant que ces légères variations soient observées malgré l'utilisation de paramètres de dépôts identiques. Le tableau III.6 compare les propriétés électroniques et TEs de nos films de ScN avec la littérature et notamment avec des études pour lesquelles la pulvérisation magnétron a été utilisée comme technique de dépôt. Globalement, les films de cette étude sont moins performants que ceux de certains travaux pour lesquels un PF de 2 à 3 $mW.m^{-1}.K^{-2}$ a été observé [138, 142, 146, 147]. La performance des films est bridée par leur croissance (taille de grains, joints de grains, variants, ...) et surtout

le taux d'impuretés d'oxygène introduit pendant la phase de dépôt. Pour rappel, le ScN est dégénéré grâce à ces impuretés d'oxygène qui agissent comme sites donneurs. Le Febvrier *et al.* ont montré que les films de ScN déposés sur $Al_2O_3(0001)$ tendent à posséder une concentration en oxygène plus élevée que celle de films déposés sur MgO(111), diminuant ainsi leurs performances [147]. Cette tendance est liée à la mobilité des adatomes qui diffère en fonction du substrat utilisé et qui dans le cas de l'$Al_2O_3(0001)$ favorise la formation de variants de croissance et l'introduction d'oxygène. Les propriétés des films de cette étude sont donc cohérentes avec la littérature et identiques avec les travaux de Tureson *et al.* pour lesquels le bâtit de dépôt était similaire à celui utilisé pour la synthèse du ScN.

En conclusion, malgré de légères disparités observées au niveau des propriétés TE, il est possible de considérer les films des deux séries 2018 et 2022 comme quasi identiques, notamment lorsqu'ils sont comparés à la littérature. Pour la suite de l'étude, les valeurs nominales des échantillons vierges de chaque lot seront préservées et comparées à celles obtenues après implantation. Cependant, l'objectif de ces travaux thèse est de comprendre l'influence des défauts induits par implantation les propriétés TE des films. De fait, l'étude s'attachera plus souvent à une analyse qualitative que quantitative.

A retenir

- Relation d'épitaxie $\{111\}_{ScN}<\bar{1}11>_{ScN} \parallel \{0001\}_{Al_2O_3}<01\bar{1}0>_{Al_2O_3}$.
- Comportement métallique de la résistivité.
- $\rho(300\text{K}) \simeq 2,0 \times 10^{-6}\ \Omega.\text{m}$; $\kappa(300K) = 12,5\ \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Chapitre IV

Modification des propriétés physiques par implantation d'argon

Sommaire

IV.1 Introduction 109

IV.2 Régime d'endommagement élevé (5 dpa) 111

IV.2.1 Présentation des paramètres d'implantation 111

IV.2.2 1ère étude à 5 dpa 113

IV.2.2.1 Évolution des propriétés structurales 113

IV.2.2.1.1 Analyse de la microstructure par MET 113

IV.2.2.1.2 Analyse de la microstructure par diffraction des rayons X 117

IV.2.2.1.3 Évolution des propriétés optiques 121

IV.2.2.2 Propriétés thermoélectriques 123

IV.2.2.2.1 Évolution des propriétés de transport électrique . . 123

IV.2.2.2.2 Évolution du coefficient Seebeck 126

IV.2.2.2.3 Évolution de la conductivité thermique 128

IV.2.3 2nde étude à 5 dpa 130

IV.2.3.1 Évolution des propriétés structurales 130

IV.2.3.1.1 Analyse de la microstructure par diffractions des rayons X 130

IV.2.3.1.2 Évolution des propriétés optiques 134

IV.2.3.2 Propriétés thermoélectriques 136

IV.2.3.2.1 Évolution des propriétés de transport électrique . . 136

IV.2.3.2.2 Évolution du coefficient Seebeck 140

IV.2.3.2.3 Évolution de la conductivité thermique 141

IV.3 Vers les bas régimes d'endommagement 143

IV.3.1 Présentation des paramètres d'implantation 143

IV.3.2 Influence sur les mécanismes de conduction électrique 144
IV.3.3 Évolution de l'endommagement maximal 150
IV.4 Discussion 153
IV.5 Conclusion 159

IV.1 Introduction

Les études présentées précédemment dans le Chapitre 1 ont mis en évidence le potentiel que possède l'implantation ionique à modifier les propriétés physiques des films minces TEs [13, 124–127, 129, 130]. Ces études ont notamment montré que les défauts induits par implantation agissent systématiquement comme centres diffuseurs de phonons, quelle que soit leur nature, et réduisent par conséquent la conductivité thermique (κ) des échantillons. Néanmoins, d'autres effets bénéfiques et/ou néfastes sont observés, notamment sur les propriétés de transports et donc selon l'élément et le système implantés, les effets varient. Dans la majorité de ces études, des dopants ont été implantés afin de moduler parallèlement la conductivité thermique et le facteur de puissance (PF) des matériaux. Cependant, il n'est pas toujours aisé de décorréler l'effet des dopants et des défauts induits par implantation sur la résistivité électrique (ρ) et le coefficient Seebeck (S).

Les travaux préliminaires de Tureson *et al.*, sur le ScN, ont montré que l'introduction d'ions Mg^+, via l'implantation ionique, introduisait une réduction importante de κ en parallèle d'une augmentation de S et de ρ [13]. Une faible amélioration du zT a alors été obtenue. La réduction de la conductivité thermique la plus conséquente a été réalisée grâce à une implantation autour de 0,75 at.% d'ions Mg^+, correspondant à un taux d'endommagement supérieur autour de 8 dpa. De fait, ces résultats ont motivé l'étude de l'influence des défauts induits par implantation sur les propriétés physiques du ScN. L'idée de cette étude est d'implanter des gaz nobles, inertes chimiquement, pour étudier l'effet des défauts et non celui de l'espèce implanté. Pour cela, un gaz lourd, de l'argon, à été utilisé afin de générer une importante quantité de dommage pour une faible concentration en ion. Les gaz nobles sont connus pour former, dans certaines conditions, des cavités (bulles si pleines) [217,218] ou des nano-précipités [219], comme l'illustre les figures IV.1 (a) et (b). Cependant, il ne s'agit pas de créer des matériaux biphasés mais plutôt d'introduire des interfaces pour dévier la propagation des phonons. En effet, il a été montré que la conductivité thermique de matériaux biphasés (de conductibilité κ_1 et κ_2), dans le cas d'inclusions sphériques réparties de façon homogène, est donnée par [220] :

$$\kappa^* = \kappa_1(1 + \beta c) \tag{IV.1}$$

avec κ^* la conductivité thermique effective, $\beta = \frac{\frac{\kappa_2}{\kappa_1} - 1}{\frac{\kappa_2}{\kappa_1} + 2}$ et c la concentration d'inclusions. Cette équation montre qu'il faut une très forte concentration pour agir de façon significative sur κ^*. L'objectif de ce chapitre est d'étudier, de montrer et de comprendre comment les défauts

induits par implantation à l'argon (du défaut ponctuel 0D à la cavité 3D) influent sur les propriétés physiques mais surtout TEs du ScN.

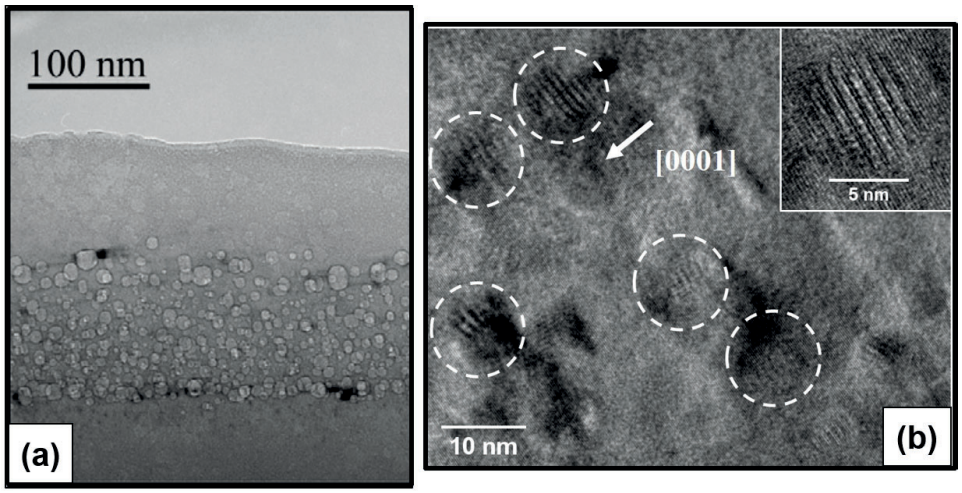


FIGURE IV.1 – (a) Micrographie MET en champ clair montrant la formation de bulles d'hélium dans un monocristal de 4H-SiC après implantation (RT) d'hélium à 2 dpa et recuit à 1400°C [218]. (b) Micrographie HRTEM montrant l'apparition de figures de Moirés (xénon solide) dans un monocristal de 4H-SiC après implantation (400°C) de xénon à 30 dpa et recuit à 1400°C [219].

La première partie de ce chapitre est destinée à l'implantation d'argon sous un régime d'endommagement élevé, s'élevant à 5 dpa. L'étude vise à caractériser les différentes propriétés structurales et TE des échantillons afin de comprendre quel est le rôle des défauts induits par implantation. Deux séries d'échantillons ont été étudiées afin d'évaluer la reproductibilité de l'endommagement généré par la technique d'implantation. Entre autre, il sera montré que les défauts d'implantation influencent le ScN par le biais d'une forte diminution de la conductivité thermique, d'une augmentation du coefficient Seebeck et d'une diminution de la conductivité électrique ayant pour conséquence d'améliorer le zT. Les défauts seront observés par MET, notamment après recuit, et leurs effets sur la microstructure des films seront évalués par DRX.

La seconde partie de ce chapitre a pour objectif de comprendre comment les défauts issus de l'implantation modifient les propriétés de transport des films. Les contributions de deux types de défauts particuliers seront présentées et mises en lien avec la théorie de Mott sur le mode de conduction des échantillons. Enfin, un essai d'implantation cumulative réalisé sur le même échantillon sera présenté et permettra de montrer le palier de saturation en défauts des échantillons.

IV.2 Régime d'endommagement élevé (5 dpa)

IV.2.1 Présentation des paramètres d'implantation

La première étude menée sur l'implantation à l'argon a impliqué deux lots d'échantillons : le lot 64 (2018) et 17 (2022). Pour cette étude le niveau d'endommagement a été fixé à 5 dpa afin de répliquer le résultat obtenu dans les travaux de Tureson *et al.* et pour lequel κ a été réduit d'un facteur 3, atteignant une valeur minimale de 3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [13]. Pour ce faire, un protocole d'implantation multi-énergies a été utilisé afin d'endommager le film de manière homogène sur toute son épaisseur. Dans le cas de l'implantation à l'argon, ce protocole met en jeu trois énergies différentes 320, 160 et 50 keV pour trois fluences respectives de $3{,}5\times10^{15}$, 1×10^{15} et $1\times10^{15}cm^{-2}$.

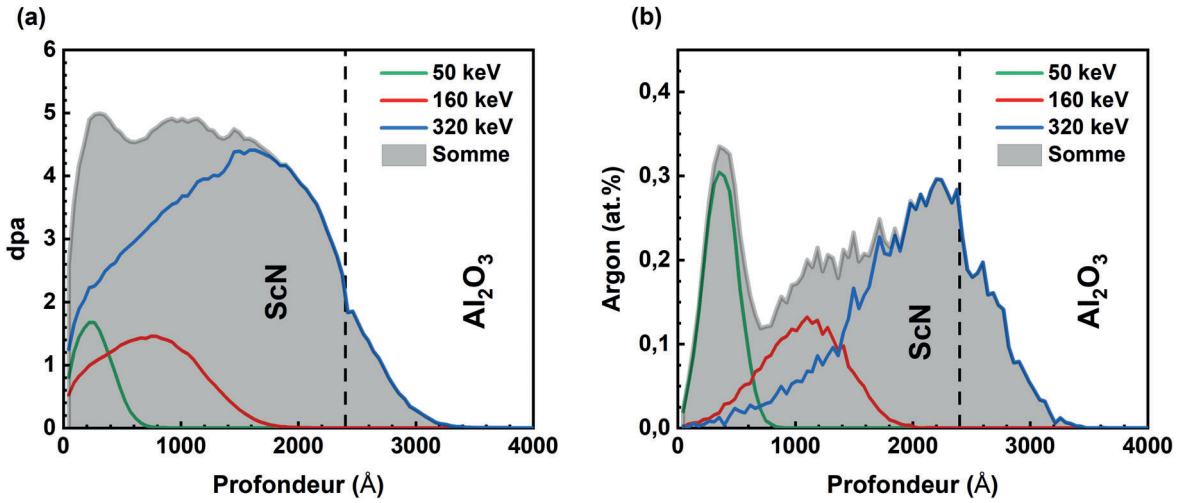


FIGURE IV.2 – (a) Profils d'endommagement (dpa) et (b) de concentration des ions Ar utilisés dans le cadre d'une implantation à régime d'endommagement élevé (5dpa).

Les figures IV.2 (a) et (b) présentent les profils d'endommagement et de concentration d'ions Ar^+ obtenus par les simulations SRIM. Sur la figure IV.2 (a) la somme des trois énergies correspond au profil d'endommagement final. Cette somme illustre un plateau plus ou moins constant à hauteur de 5 dpa selon toute l'épaisseur du film (240 nm). La figure IV.2 (b) montre un profil en concentration d'ions assez irrégulier, entre 0,1 et 0,3 at.%, qui s'étend dans le substrat. Le tableau IV.1 résume différents paramètres obtenus à partir de SRIM. La distribution des ions, dont la trajectoire est aléatoire et non linéaire dans le matériau, est définie par le parcours moyen projeté R_P qui correspond à la profondeur où la concentration d'ions est la plus élevée, figure IV.2 (b). La déviation standard (ou straggling) ΔR_P représente à l'écart-type du profil d'implantation. La "skewness" correspond au troisième moment de la

gaussienne définissant le profil d'implantation et traduit l'asymétrie des profils qui est importante pour une énergie de 320 keV. Enfin (V/ion) est un rapport donné par SRIM représentant le nombre de lacunes générées à partir d'un ion. Ce calcul ne prend pas en compte les recombinaisons. Ces rapports montrent que l'argon est un ion générant une quantité importante de défauts, du fait de sa masse élevée, contrairement à l'hélium qui pour une énergie équivalente de 160 keV ne produit que 110 lacunes par ion.

Énergie (keV)	R_P (nm)	ΔR_P(nm)	**Skewness**	**V/ion**	**Fluence** ($\times 10^{15}$cm^{-2})	**dpa**$_{max}$
320	204	57	−9,21	2257	3,5	4,4
160	104	35	−1,11	1406	1,0	1,4
50	35	14	0,14	575	1,0	1,7

TABLEAU IV.1 – Paramètres liés à l'implantation d'ions argon déterminés par les simulations SRIM pour différentes énergies.

L'implantation de tous les films a été réalisée à température ambiante de l'énergie la plus élevée vers la plus faible afin de minimiser le recuit dynamique sous faisceau. Pendant l'implantation, le courant a été maintenu autour de 10 μA.cm^{-2} afin d'éviter tout échauffement de l'échantillon et par conséquent une recombinaison (annihilation) supplémentaire des défauts. Une particularité de l'implantation à l'argon est l'utilisation d'énergies bien plus élevées que celles atteignables par l'implanteur (limité à 200 keV). L'énergie d'un ion est définie par $E = V/q$ où V est la tension et q la charge. Le logiciel SRIM ne prend en compte que les ions chargés une fois dans ses calculs, et par conséquent pour réaliser notre implantation il faut énergiser des ions Ar^+ à 320 keV. Pour ce faire, des ions Ar^{2+} ont été sélectionnés via l'électroaimant et énergisés à 160 keV ce qui revient exactement à utiliser des ions Ar^+ à 320 keV. Cependant, le compteur ne pouvant pas dissocier deux charges, les fluences ont été multipliées par 2 pour rester en accord avec les simulations SRIM. Les ions Ar^{2+} ont été utilisés pour tous les paliers d'énergies.

IV.2.2 1ère étude à 5 dpa

Cette première étude d'endommagement à régime élevé (5 dpa) concerne trois échantillons du lot 64 synthétisés en 2018. Deux de ces films de 245±5 nm d'épaisseur, ont été implantés avec le protocole présenté précédemment puis l'un d'entre eux a subit un recuit *post mortem* à 1300°C sous vide dynamique (3×10^{-6} hPa) dans un four à lampes pendant 10 minutes. Dans la suite, les résultats des trois films seront présentés : l'échantillon de référence, implanté à 5dpa à l'argon et implanté puis recuit à 1300°C.

IV.2.2.1 Évolution des propriétés structurales

IV.2.2.1.1 Analyse de la microstructure par MET

La figure IV.4 (a) représente la micrographie du film avant implantation (Chapitre III §2.1). Pour rappel, la microstructure de ce film est colonnaire avec une largeur de grains variant de 50 à 100 nm et montre l'existence d'une relation d'épitaxie telle que : $\{111\}_{ScN}<\bar{1}11>_{ScN} \parallel \{0001\}_{Al_2O_3}<01\bar{1}0>_{Al_2O_3}$. De plus, des variants de croissance sont observés dans les films. Après implantation, la structure cristalline du film est préservée et aucune trace d'amorphisation n'a été observée, figure IV.4 (b) (diagramme de diffraction). La microstructure a été modifiée et la zone observée est désormais composée d'un contraste homogène de points "noirs" uniformément répartis jusqu'à une profondeur d'environ 300 nm. Cette observation est en accord avec le profil d'endommagement présenté précédemment figure IV.2 (a). Ce contraste ou plus précisément ces "mouchetis" noirs ne peuvent être résolus individuellement. De fait cela suggère que les seuls défauts en présence sont des défauts ponctuels ou des amas de défauts ponctuels. Aucun autre type de défaut particulier lié à l'implantation n'a été observé. La présence d'argon dans le film implanté est confirmée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie couplée à un microscope électronique en transmission à balayage (STEM-EDS).

La figure IV.3 (a) est une micrographie en champ sombre et aux grands angles (HAADF) d'un échantillon implanté. Le contraste observé est fonction du numéro atomique des atomes en présence, c'est-à-dire plus le Z est élevé et plus le contraste est clair sur l'image. Dans notre cas, le numéro atomique du Sc est bien plus élevé que celui de l'Ar, ne permettant pas de conclure sur la présence ou non de l'ion implanté. Cependant, la cartographie EDS réalisée sur la même zone met en évidence la présence d'argon dans tout le film. Autour de 50 nm de la surface, une légère diminution de la concentration en atomes d'argon est visible. Plus loin, la limite avec le substrat est bien démarquée et la concentration en atomes d'argon s'atténue

dans le substrat. Aucun regroupement particulier n'est observé, dans la limite de détection, et ceci même au niveau de l'interface. Il semblerait donc qu'aucune diffusion de l'argon ne survient sous irradiation et qu'il reste piégé dans la matrice (pas de désorption). La cartographie STEM-EDS est donc en accord avec la simulation SRIM réalisée en amont, figure IV.3 (c).

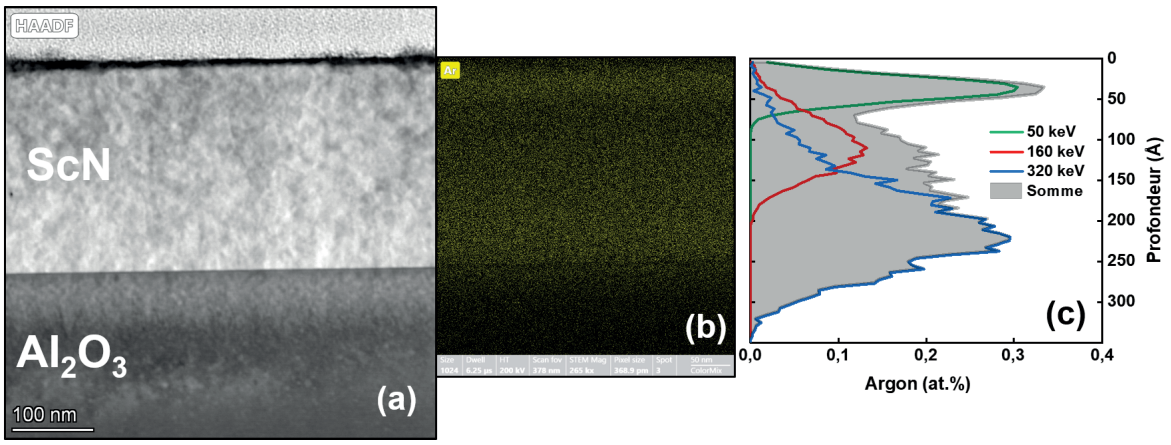


FIGURE IV.3 – Film de ScN implanté à l'Ar : (a) micrographie en champ sombre à grands angles (HAADF). (b) Cartographie correspondante de la zone implantée montrant la présence d'argon dans le film. (c) Profil de concentration total et des différentes énergies utilisées.

La figure IV.4 (c) correspond à une micrographie en champ clair de l'échantillon implanté et recuit à 1300°C. La densité de contraste noir liée aux amas de défauts ponctuels a visiblement diminué et le caractère "colonnaire" du film est de nouveau observable à travers le contraste. De nombreuses formes sont cependant apparues autant dans le film que dans le substrat. Afin d'identifier ces formes, il est nécessaire de s'écarter de l'axe de zone afin d'observer le contraste de Fresnel (*cf.* Chapitre II §4.2).

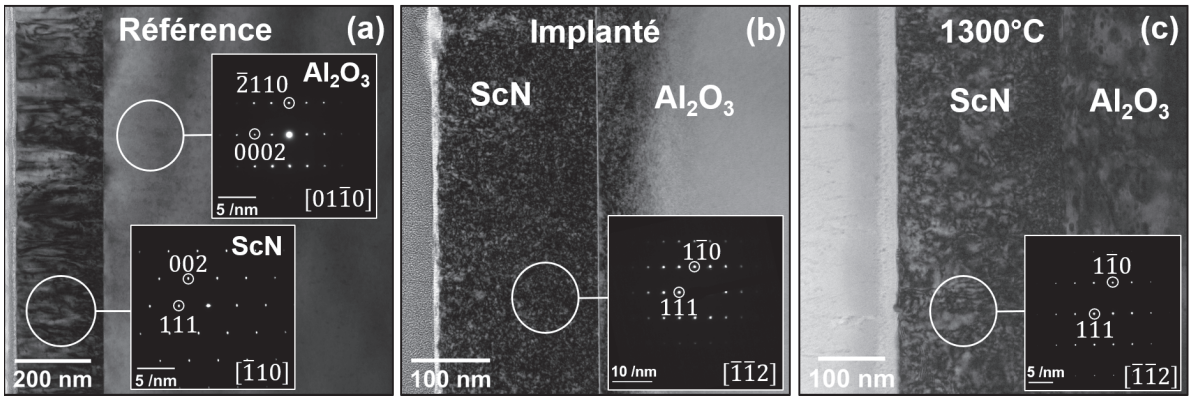


FIGURE IV.4 – Film de ScN implanté à l'Ar : micrographie en champ clair (a) pour l'état de référence, (b) après implantation et (c) après un recuit haute température à 1300°C.

La figure IV.5 (a) reprend, à titre comparatif, la micrographie en champ clair et en axe de zone de l'échantillon implanté et recuit à 1300°C. La figure IV.5 (b) correspond à un champ clair plus étendu du film, sur laquelle de nombreuses cavités sont visibles. Dans le substrat, certaines cavités sont larges et facettées le long des plans basaux alors que d'autres sont plutôt sphériques, comme le montre l'encart (i). Ces observations sont semblables à la littérature où un monocristal d'Al_2O_3 a été implanté avec de l'hélium et des cavités facettées ont été observées [221]. Dans le ScN, ces cavités sont bien moins discernables. Elles sont distribuées de manière hétérogène à travers tout le film sans position ou alignement particulier. Leur forme est sphérique ou parfois allongée comme le montre les différents encarts (ii) et (iii) et leur taille varie entre 5 et 40 nm. Proche de l'interface et dans une zone d'environ 50 nm de large, le film semble dépourvus de cavités, suggérant que l'interface agit comme puits des espèces mobiles empêchant toute formation de ces défauts.

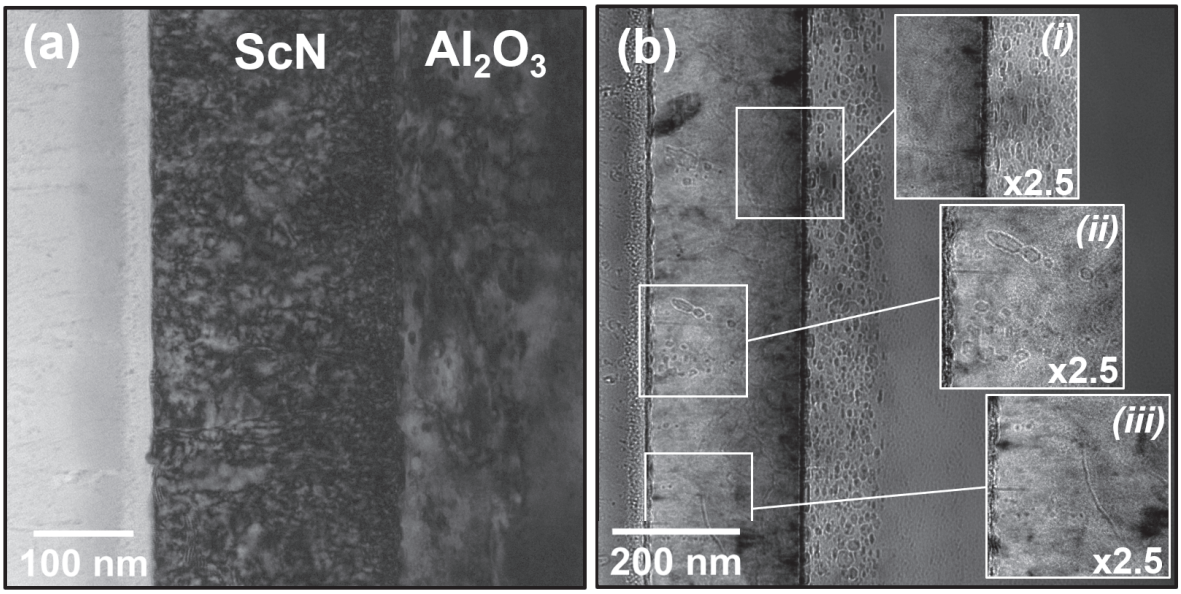


FIGURE IV.5 – (a) Micrographie en champ clair et en axe de zone du film implanté et recuit à 1300°C. (b) Micrographie en champ clair et en condition de Fresnel montrant les cavités (bulles si pleines) dans le film. Les encarts (i), (ii) et (iii) correspondent à un agrandissement de zones spécifiques contenant des cavités.

Les figures IV.6 montrent des exemples supplémentaires de zones du film implanté et recuit pour lequel des cavités de tailles et formes variées sont observées. Une microstructure particulière en "écaille" est visible sur ces six micrographies. Elle n'a pas de lien direct avec l'implantation ou le recuit et est attribuée à la préparation des lames de microscopie (préparation mécanique).

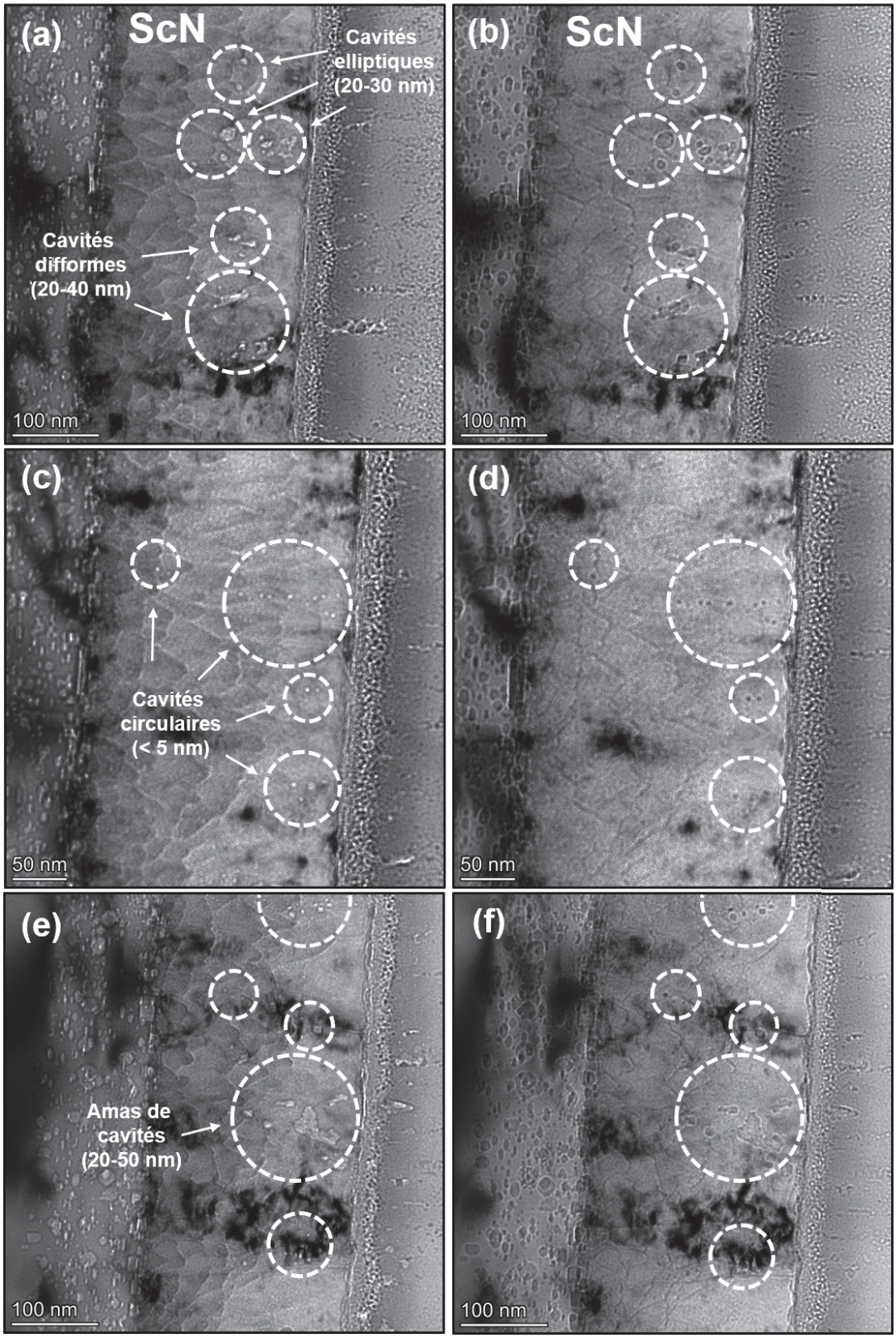


FIGURE IV.6 – Film de ScN implanté à l'Ar : micrographies en champ clair et hors axe de zone (a), (c) et (e) sous focalisées et (b), (d) et (f) sur focalisées montrant les différentes cavités présentes. Les cercles en pointillés mettent en avant les cavités en présence de différentes formes.

Des pointés STEM-EDS, présentés figure IV.7 (a), ont été réalisés dans le substrat, dans le film et à l'interface afin de détecter la présence de l'argon. Figure IV.7 (b) est représenté un spectre EDS typique et normalisé sur le pic Sc-K_α. L'encart est un agrandissement de la position du pic de la raie Ar-K_α et présente les spectres pour chaque pointé. Globalement, l'argon est détecté pour tous les pointés mais en faible quantité. Les pointés P2 et P5 dans le film et le substrat respectivement, ont été réalisés dans des cavités. Les deux pics obtenus sont plus intenses que les autres démontrant la présence d'argon dans les cavités que nous nommerons bulles. Néanmoins, les autres pointés n'étant pas dépourvu d'argon, montrent que des défauts ou des amas associés à l'argon sont encore présents dans la matrice.

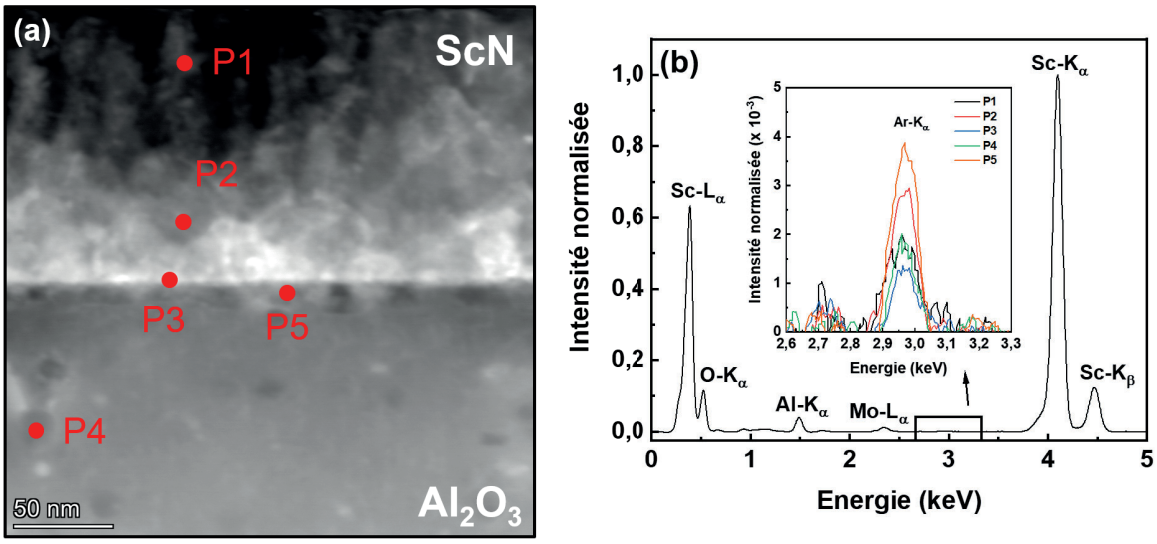


FIGURE IV.7 – Film de ScN implanté à l'Ar : micrographie HAADF de l'interface film/substrat. Les points rouges représentent les différents pointés EDS réalisés. (b) Spectre EDS type obtenu à partir de P1. L'encart est un agrandissement de la position de la raie K_α de l'argon pour les différents pointés.

IV.2.2.1.2 Analyse de la microstructure par diffraction des rayons X

Afin d'observer plus clairement les changements éventuels liés à l'implantation, l'analyse par DRX a été réalisée à un angle 2θ plus élevé pour la réflexion (333), où la précision de mesure est améliorée. La figure IV.8 (a) représente le diagramme de diffraction $\theta - 2\theta$ de la réflexion (333) pour différentes conditions du film de ScN. Dans le cas de l'échantillon de référence, deux pics sont observables, conséquence de la source de rayons X polychromatique ($K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$). La raie $K_{\alpha 1}$ de la réflexion (333) est observée pour $2\theta = 125,75°$ ce qui est en bon accord avec la structure rapportée sur la fiche ICCD PDF 00−045−0978 (ScN). L'observation de ces deux raies justifie également de la bonne cristallinité du film. Après implantation, une

diminution très importante de l'intensité survient et la discrimination de $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ n'est plus possible. Ce résultat suggère donc un changement drastique de la microstructure et rejoint les observations faites à partir des analyses de microscopie électronique. L'encart de la figure IV.8 (a) montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie $K_{\alpha 1}$. Après implantation, la FWHM est fortement élargie. Étant donné qu'aucune modification de la taille de grains n'a été observée par TEM, cet élargissement a pour origine la présence de défauts cristallins et donc d'hétérogénéités locales de déformations. Ce résultat est également observé sur la figure IV.8 (b) qui représente le diagramme de diffraction normalisé en intensité. La FWHM est en effet élargie mais une information supplémentaire apparait : la position du pic de diffraction est décalée vers les bas angles, $2\theta = 125,09°$, attestant de l'augmentation du paramètre de maille induit par implantation. Après le recuit à 1300°C, l'intensité du pic de diffraction est en partie rétablie mais la discrimination des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ n'est toujours pas possible. La largeur à mi-hauteur est aussi partiellement retrouvée et la position du pic est observée à $2\theta = 125,78°$. Le recuit permet donc de restaurer partiellement la microstructure du film. Néanmoins, la forme du pic et son intensité permettent de confirmer que des défauts sont encore présents dans la matrice même après recuit à haute température.

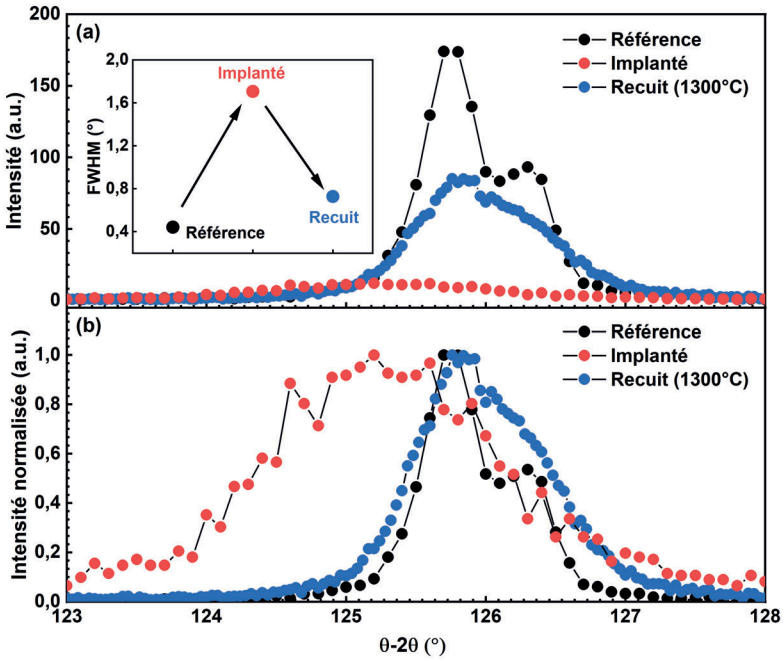


FIGURE IV.8 – (a) Diagramme de diffraction de la réflexion (333) du ScN à son état initial, après implantation et après un recuit haute température à 1300°C. L'encart représente les largeurs à mi-hauteur pour chaque état du ScN. (b) Diagramme de diffraction du ScN normalisé en intensité.

Pour évaluer les contraintes résiduelles, des plans non parallèles à la surface ont été étudiés. Pour ce faire, l'échantillon a été incliné d'un angle ψ de 70,53° afin d'observer la réflexion $(33\bar{3})$. La figure IV.9 (a) compare les diagrammes de diffraction obtenus pour la réflexion (333) et $(33\bar{3})$ du ScN à son état initial. La distance interréticulaire, notée d, est similaire pour les deux réflexions et vaut $d_{333} \simeq d_{33\bar{3}} \simeq 0,8655$ Å. Cette égalité indique que les contraintes résiduelles avant implantation ne sont pas significatives. Néanmoins, la FWHM entre les deux réflexions est différente. Cette différence est purement instrumentale et provient de la perte de précision du faisceau après inclinaison de l'échantillon. Après implantation (figure IV.9 (b)) $d_{333} \simeq 0,8681$ Å $> d_{33\bar{3}} \simeq 0,8670$ Å indique que le film est cette fois soumis à des contraintes résiduelles de compression. L'implantation a pour effet de gonfler la maille de la structure. Cependant, le gonflement n'est pas autorisé par le substrat qui applique alors des contraintes de compression sur le film, figure IV.9 (d).

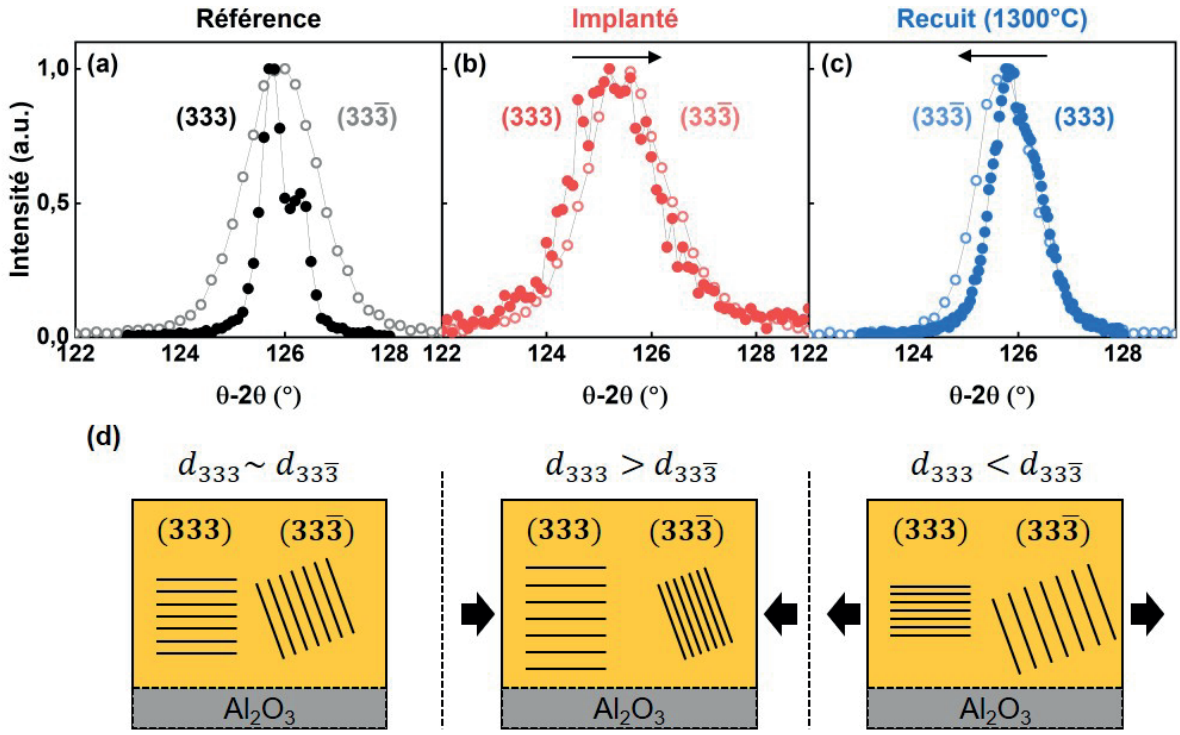


FIGURE IV.9 – Comparaison des pics (333) et $(33\bar{3})$ pour le film de ScN (a) à son état initial, (b) après implantation et (c) après recuit à 1300°C. La flèche indique le déplacement du pic $(33\bar{3})$ par rapport à la position du pic (333) de chaque échantillon. (d) Illustration des contraintes subies par l'échantillon en fonction de la relation entre les distances interréticulaires des familles de plan (333) et $(33\bar{3})$.

De plus, l'élargissement de la distance interréticulaire des plans (333) va engendrer une compression des plans $(33\bar{3})$ qui est traduite par un déplacement du pic $(33\bar{3})$ vers les hauts angles.

Le recuit de l'échantillon à 1300°C, produit l'effet inverse. Cette fois $d_{333} \simeq 0,8654$ Å $< d_{33\bar{3}} \simeq 0,8661$ Å ce qui suggère qu'en plus de la diminution de la densité de défauts, ces derniers ont évolué. Le film tend alors à se comprimer sur lui même et un déplacement du pic $(33\bar{3})$ vers les bas angles par rapport à (333) est observé. Des contraintes de tension sont alors imposées par le substrat, figure IV.9 (d).

La figure IV.10 présente les courbes $a - sin^2\psi$ des échantillons de ScN sous différentes conditions. Malgré le caractère polycristallin du ScN, sa texture de croissance avec la relation d'épitaxie $\{111\}_{ScN}<\bar{1}11>_{ScN} \parallel \{0001\}_{Al_2O_3}<01\bar{1}0>_{Al_2O_3}$, ne permet d'analyser que de deux pics de diffraction entre 0 et 70,5° en ψ, (333) et $(33\bar{3})$. De fait, cette approche a pour but de comparer qualitativement l'évolution de la contrainte au sein du ScN après implantation ou recuit. Pour les trois échantillons, l'évolution observée est donc linéaire et attendue par l'équation (II.11). En fonction du signe de la pente, il est possible de déterminer l'état de contrainte dans lequel se trouve l'échantillon. La pente positive du film de référence suggère donc que le ScN est légèrement en tension, contrairement à ce qui a été observé figure IV.9 (a). Néanmoins, cette contrainte peut être considérée comme non significative au regard des contraintes obtenues après implantation ou recuit. Après implantation, la pente s'inverse, augmente et devient négative. Le recuit à 1300°C rétablit la pente positive avec une contrainte de tension qui apparait plus élevée. De ces pentes, il est possible de déterminer les valeurs de la contrainte σ et du paramètre de maille libre de contrainte a_0 à partir du module d'Young $E = 270$ GPa et du coefficient de Poisson $\nu = 0,188$ donnés par [222].

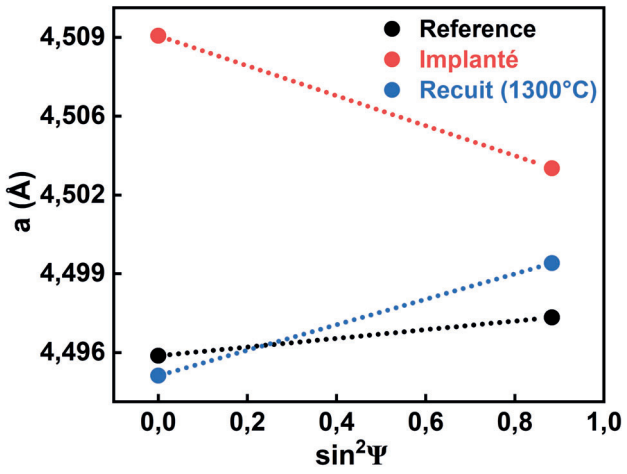


FIGURE IV.10 – Évolution de a en fonction de $sin^2\psi$ de la famille de plans {333} pour le ScN sous différentes conditions.

Le tableau IV.2 résume les valeurs de σ et a_0. L'implantation d'ions argon dans le ScN génère de nombreux défauts, supposés de type ponctuels d'après les observations par MET. Ces défauts vont donc provoquer un élargissement du paramètre de maille (Figure IV.9) ce qui aura pour conséquence d'augmenter la contrainte dans le film et de le mettre dans un état de compression. Le recuit thermique à haute température permet une évolution des défauts et une restauration partielle de la structure cristalline du film. De fait, la contrainte résiduelle est de nouveau en tension mais sa valeur est plus élevée que celle de la référence indiquant que des défauts sont encore présents dans le film. Enfin, le paramètre de maille libre de contrainte est aussi tributaire des défauts microstructuraux. Le fait que a_0 soit différent après implantation indique que la maille de l'échantillon augmente sous l'effet du faisceau d'ions et qu'un recuit thermique suffit à le restaurer.

État	σ (GPa)	a_0 (Å)	**Type de contrainte**
Référence	0,09	4,496	tension (négligeable)
Implanté	-0,32	4,507	compression
Recuit (1300°C)	0,27	4,497	tension

TABLEAU IV.2 – Résumé des valeurs expérimentales et de l'état de contrainte déterminés par la méthode des $sin^2\psi$.

IV.2.2.1.3 Évolution des propriétés optiques

La figure IV.11 (a) représente les lois de dispersion n et k pour les trois échantillons. Après implantation, les indices n et k sont fortement modifiés. En ne regardant que l'indice k, le pied du gap optique direct autour de 511 nm semble s'être décalé vers les longueurs d'ondes supérieures. La zone quasi transparente, observée entre 520 et 800 nm, a totalement disparu laissant place à une absorption importante. Ce constat est également observable sur l'aspect visuel de l'échantillon qui passe du jaune transparent au brun opaque, figure IV.11 (d). Enfin, au-delà de 900 nm la forte augmentation de k qui était caractéristique de l'oscillateur de Drude (comportement métallique) est très fortement réduite après implantation. Le recuit thermique permet néanmoins de restaurer les indices n et k tout comme la couleur initiale du ScN, figure IV.11 (d).

Le Tauc-Plot des échantillons est présenté figure IV.11 (b). L'allure générale des courbes de référence et recuit (1300°C) est similaire. Cependant, celle de l'échantillon implanté diffère et tend à montrer que le gap optique direct est plus faible comparé aux deux autres courbes. L'encart, qui est un agrandissement de la zone de détermination du gap optique, montre ex-

plicitement que E_G est plus faible après implantation et que le recuit thermique permet de restaurer la valeur initiale du gap. En reportant les valeurs de E_G et de n_e^{Hall} sur la figure IV.11 (c), un bon accord est obtenu avec la loi $\propto n_e^{2/3}$ ($m^* \sim 0,38m_e$). Comme l'échantillon reste sensible à cette loi et donc au décalage de Burstein-Moss quel que soit son historique, il est cohérent de dire que la densité d'états n'est que très peu modifiée par le processus d'implantation et les seules évolutions possibles peuvent être de nature locale.

État	μ_{opt} ($cm^2.V^{-1}s^{-1}$)	n_e^{opt} $\times 10^{21}$ (cm^{-3})	E_G **Tauc-Plot** (eV)
Référence	43 ± 2	$2,0 \pm 0,2$	$2,82 \pm 0,05$
Implanté	$\sim 2 \pm 2$	$\sim 1,0 \pm 0,2$	$2,65 \pm 0,05$
Recuit (1300°C)	34 ± 2	$2,0 \pm 0,2$	$2,76 \pm 0,05$

TABLEAU IV.3 – Différents paramètres obtenus par ellipsométrie dans le cas du ScN à l'état initial, après implantation et après recuit à 1300°C.

Le tableau IV.3 résume les différents paramètres obtenus à partir des analyses ellipsométriques. La mobilité optique (ou intra grain) subit une très forte diminution après implantation montrant que le temps moyen entre deux collisions est réduit en raison des nombreux défauts introduits. La densité de porteurs est également diminuée, d'un facteur 2, suggérant que les défauts générés introduisent des niveaux profonds de types accepteurs. La détermination de ces deux paramètres s'est avérée complexe notamment pour des raisons d'ajustement. Ces premières mesures sur ScN étaient initialement réalisées sur l'ellipsomètre visible uniquement. Au vu de la diminution de k au-delà de 900 nm il est difficile d'ajuster proprement l'oscillateur de Drude et pouvoir en déterminer des valeurs raisonnables pour n_e^{opt} et μ_{opt}. L'information importante à retenir est que l'implantation génère des défauts qui ont pour effet de piéger une partie des porteurs et de très fortement détériorer la mobilité intra-grains. La détermination du gap optique par la méthode du Tauc-Plot montre une diminution de E_G après implantation ce qui est en accord avec la diminution de n_e^{Hall} ou n_e^{opt} observée et cohérent avec la sensibilité de l'échantillon au décalage de Burstein-Moss. Le recuit permet de restaurer en grande partie les propriétés optiques du ScN mais la mobilité n'en reste pas moins impactée, signe que les défauts n'ont pas disparu et subsistent encore dans le matériau sous une autre forme comme l'ont montré les analyses MET.

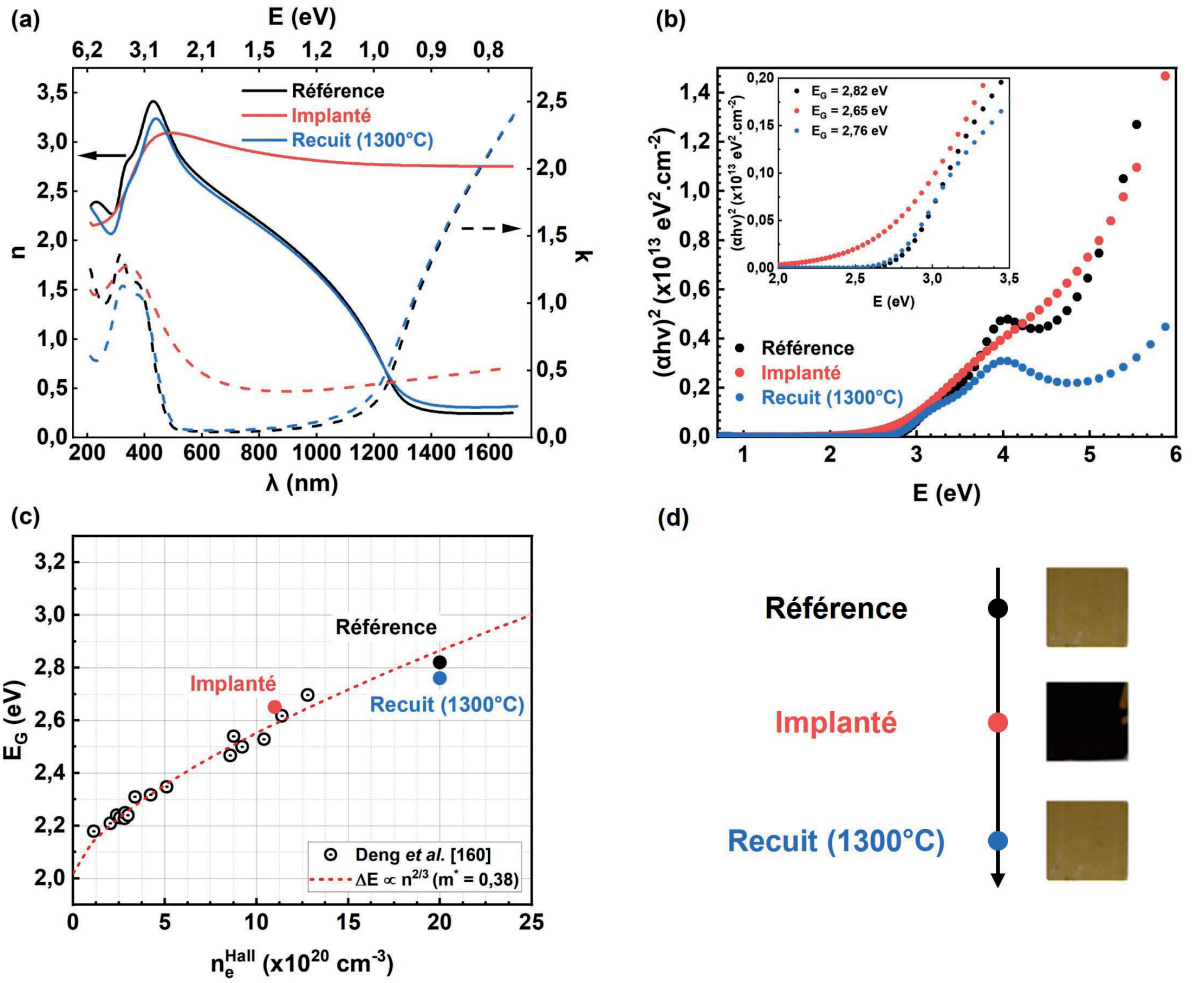


FIGURE IV.11 – (a) Lois de dispersion n et k en fonction de la longueur d'onde λ à l'état initial, après implantation et après recuit à 1300°C. (b) Tauc-Plot correspondants. L'encart est un agrandissement de la zone de détermination du gap optique direct. (c) Gap optique E_G en fonction de la densité de porteurs n_e^{Hall}, adapté de [160]. La courbe en rouge et en pointillé représente l'ajustement des courbes expérimentales selon la loi tirée de [160]. (d) Évolution de la couleur des échantillons selon leur historique.

IV.2.2.2 Propriétés thermoélectriques

IV.2.2.2.1 Évolution des propriétés de transport électrique

Dans le cadre de ce niveau d'endommagement, la première mesure de résistivité (et Hall) n'a pu être conservée en raison de la perte de contacts ce qui a entrainé un recuit *in situ* involontaire de l'échantillon implanté. Il faut donc garder à l'esprit que l'effet observé sur ρ^{Impl} est uniquement lié aux défauts stables en température qui sont induits par implantation. Cela n'exclue pas la possibilité que des défauts métastables en température se soient formés et aient évolué ou disparu sous l'effet du recuit *in situ*.

Les mesures de résistivité électrique sont représentées sur la figure IV.12 (a) de 80 à 750 K. Toutes les courbes présentent un aspect identique et caractéristique d'un comportement de type métallique. Que ce soit après implantation ou recuit, la résistivité possède une allure similaire à la référence et quasi constante entre 80 et 180 K. Au-delà de 180 K, les courbes de résistivité sont décrites par l'équation (III.2) en ajoutant un terme supplémentaire :

$$\rho(T) = \rho_R + \alpha(T - T_0) + \rho_D \tag{IV.2}$$

où ρ_D est un terme représentant la résistivité induite par implantation, avec $\rho_D^{Ref} = 0$. Le tableau IV.4 rassemble les paramètres obtenus à partir de l'équation IV.2. Pour l'ajustement des courbes après implantation et recuit, ρ_R a été maintenu à $1,0 \times 10^{-6}$ Ω.m afin de prendre en compte les impuretés présentes à l'état initial et α est considéré comme un paramètre libre pour ajuster au mieux les courbes expérimentales. La pente de l'échantillon implanté est légèrement différente de celle de la référence ou du recuit, néanmoins les valeurs sont très proches. De la même manière, l'ajustement par l'équation de Bloch-Grüneisen (III.2) indique que l'interaction électron-phonon n'est que peu modifiée après implantation. Les valeurs de θ_D sont similaires, la seule différence provient du terme supplémentaire ρ_D. Ce terme est indépendant de la température sur toute la gamme de mesure et $\rho_D^{Impl} = 12,4 \times 10^{-6}\Omega$.m, suggérant que ce type de défauts est stable thermiquement jusqu'à au moins 750 K. Après recuit à 1300°C, la résistivité est restaurée en grande partie et $\rho_D^{1300C} = 3,2 \times 10^{-6}\Omega$.m, soit une réduction de 90% de ρ_D^{Impl}.

État	$\alpha \times 10^{-9}(\Omega.m.K^{-1})$	$\rho_R \times 10^{-6}(\Omega.m)$	$\rho_D \times 10^{-6}(\Omega.m)$	ρ**(300 K)** $\times 10^{-6}(\Omega.m)$	θ_D (K)
Référence	2,3	1,0	0	1,6	685
Implanté	3,1	1,0	12,4	14,2	693
Recuit (1300°C)	2,5	1,0	1,5	3,2	760

TABLEAU IV.4 – Paramètres de la résistivité obtenus à partir de l'ajustement de l'équation (IV.1) et résistivité à l'ambiante des différents échantillons. θ_D a été estimé à partir de la fonction de Bloch-Grüneisen, équation (III.2).

La figure IV.12 (b) présente les variations de la densité de porteurs pour les trois échantillons. Les densités sont constantes avec la température de 80 à 350 K en accord avec un comportement de type métallique. Les défauts induits par implantation agissent donc comme des centres pièges de porteurs libres, divisant $\bar{n}_e^{Ref}$ d'un facteur 2 avec $\bar{n}_e^{Impl} = 1,1 \times 10^{21}$ cm^{-3}. Ce résultat est en accord avec la caractérisation optique pour laquelle une évolution optique et

un changement de la couleur des échantillons survient après implantation (jaune transparent vers brun opaque. Après recuit, $\bar{n}_e^{1300C} = 2,2 \times 10^{21}$ cm^{-3}, montrant ainsi que l'évolution des défauts entraine la libération des porteurs et la couleur initiale de l'échantillon est restaurée.

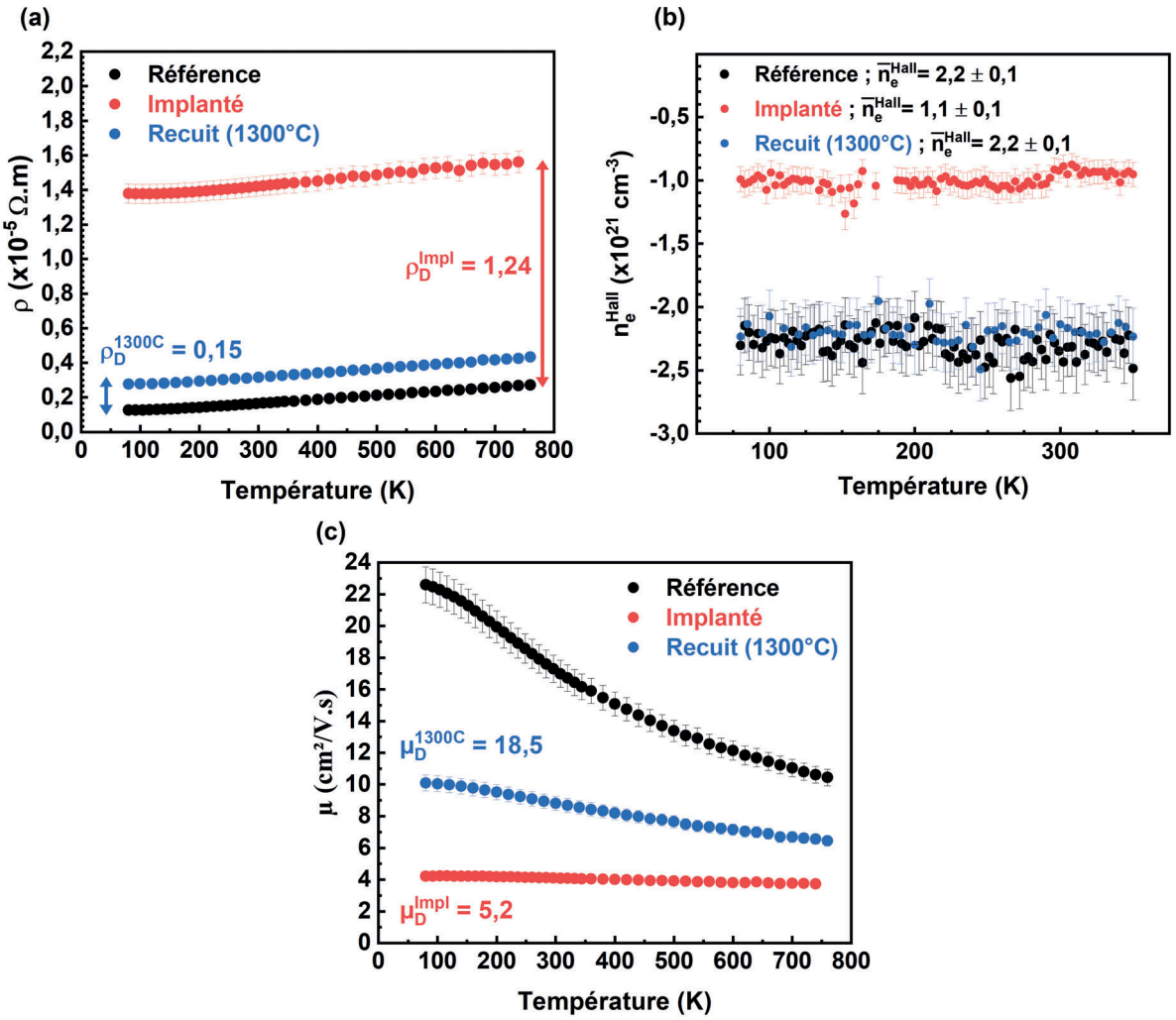


FIGURE IV.12 – Dépendance en température de (a) la résistivité, (b) la densité de porteurs et (c) de la mobilité pour les films de ScN à l'état initial, après implantation à l'argon (5 dpa) et après un recuit thermique à 1300°C.

La détermination de la densité moyenne $\bar{n}_e^{Hall}$ permet d'accéder à la mobilité des porteurs dont les courbes sont présentées figure IV.12 (c). Les courbes après implantation et après recuit sont ajustables par la loi de Mathiessen décrite par l'équation (III.7), en considérant un terme supplémentaire :

$$\frac{1}{\mu(T)} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{\mu_{lat}(T)} + \frac{1}{\mu_R} + \frac{1}{\mu_D} \tag{IV.3}$$

avec μ_D la contribution de la mobilité reliée aux défauts induits par implantation. La courbe de référence avait permis de déterminer $\mu_R = 24$ cm^2.V^{-1}.s^{-1}. Cette valeur a été préservée

pour les ajustements des courbes après implantation et recuit. La mobilité des porteurs est fortement réduite par implantation et devient quasi constante avec la température, entre 4 et 5 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Ceci révèle la contribution majeure des défauts estimée à $\mu_D^{Impl} \sim 5,2$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Malgré le recuit à 1300°C, la mobilité n'est restaurée que de moitié contrairement à la résistivité. La contribution liée aux défauts d'implantation est fortement réduite mais reste néanmoins présente, avec $\mu_D^{1300C} \sim 18,5$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. De fait, les défauts (bulles ou autres amas) restent un obstacle important à la mobilité des électrons mais les niveaux profonds responsables du piégeage des électrons ont disparu.

Le tableau IV.5 compare les mobilités optique et Hall obtenues à température ambiante. Pour rappel, lorsque le rapport de $\mu_{opt}/\mu_{hall} = 1$, la contribution des joints de grain sur la mobilité totale est considérée comme négligeable. Le rapport pour l'échantillon de référence vaut 2,5. Après implantation, la difficulté d'ajustement pour obtenir μ_{opt} ne permet pas de conclure sur le rapport mais les valeurs des deux mobilités semblent être proches et très faibles. Cela suggère donc que la densité de défauts engendrés par implantation est si importante que la contribution des joints de grains devient négligeable. Après recuit à 1300°C, le rapport devient 3,8 et est bien supérieur à celui obtenu pour la référence. Ce résultat suggère donc que la contribution des joints de grain est d'autant plus importante après implantation.

État	μ_{opt} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	μ_{hall} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	μ_{opt}/μ_{hall}
Référence	43	17	2,5
Implanté	~ 2	4	–
Recuit (1300°C)	34	9	3,8

TABLEAU IV.5 – Comparaison de la mobilité optique Hall à l'ambiante pour différentes conditions des films de ScN.

IV.2.2.2.2 Évolution du coefficient Seebeck

La figure IV.13 (a) représente les mesures du coefficient Seebeck réalisées sur le ZEM3. Le comportement linéaire du coefficient Seebeck à l'état initial est conservé après implantation et après recuit. Cette linéarité, avec $S(T) \propto aT$, suggère que la densité de porteurs ne dépend pas de la température quel que soit l'historique de l'échantillon, ce qui est en accord avec les mesures de Hall précédentes (Figure IV.12). Après implantation, S augmente fortement jusqu'à atteindre une valeur de -96 $\mu V.K^{-1}$ à 670 K contre -38 $\mu V.K^{-1}$ pour la référence. La pente évolue de $-4,8 \pm 0,5 \times 10^{-2}$ (référence) à $-15,9 \pm 0,5 \times 10^{-2} \mu V.K^{-2}$ (implanté) et peut être corrélée à la diminution de la densité de porteurs de charge après implantation. Cependant, le

rapport des pentes de S vaut $\frac{a^{impl}}{a^{ref}} = 3,3$. Si on reprend la définition du coefficient Seebeck par l'équation (I.15) telle que $S \propto (\bar{n}_e)^{-2/3}T$ et dans l'hypothèse où sa pente n'est influencée que par l'évolution de $\bar{n}_e$, alors le rapport $\frac{\bar{n}_e^{impl}}{\bar{n}_e^{ref}} = 1,6$ devrait avoir strictement la même valeur que le premier rapport calculé, or ce n'est pas le cas. L'augmentation de S ne peut donc pas s'expliquer par l'évolution de $\bar{n}_e^{Hall}$ seule et d'autres contributions doivent être prises en compte. Une explication plausible à la contribution supplémentaire pourrait être reliée aux niveaux résonants, comme étudiés dans le cas du PbTe ou encore du SnTe par exemple [86, 223]. Ces niveaux apparaissent lorsqu'une distorsion locale de la densité d'états survient au niveau de E_F, suite à l'introduction d'un dopant par exemple. Dans les cas du ScN, il a été montré que ces niveaux résonants, induits par les impuretés (oxygène), pourraient être à l'origine de son coefficient Seebeck élevé. On peut donc imaginer que suite aux effets induits par le faisceau d'ions, ces distorsions locales aient été modifiées légèrement. Optiquement, la diminution de la densité de porteurs en parallèle de celle de E_G suivent raisonnablement la loi décrivant le décalage de Burstein-Moss indiquant alors que la densité d'états n'est que très peu modifiée. Cependant, cela n'exclue pas la possibilité que des variations locales au niveau de E_F se produisent et induisent l'augmentation importante de la pente de S. Comparé à la littérature, le comportement du coefficient Seebeck après implantation est identique à celui observé dans le cas de l'implantation au Mg ou Li [13, 130], à savoir une augmentation de sa valeur absolue.

Après recuit, S est restauré, voire même légèrement détérioré, car sa valeur devient plus faible que celle de l'échantillon de référence, avec $S^{1300C} = -29$ μV.K^{-1} à 670 K. Néanmoins, la pente est restaurée et vaut $-4,2 \pm 0,5 \times 10^{-2}\mu$V.K^{-2}. Ce dernier résultat est cohérent avec la densité de porteurs qui, après recuit, retrouve sa valeur initiale de 2,2 $\times 10^{21}$cm^{-3}. La détérioration de S après recuit est cependant surprenante. L'implantation qui est un processus hors équilibre pourrait donc s'avérer être une technique pouvant décorréler les paramètres qui interviennent dans le calcul du zT.

La figure IV.13 (b) présente le PF (calcul *cf.* chapitre III §3.2) des échantillons sous différentes conditions. Après implantation, le PF est inférieur à l'échantillon de référence, mais son augmentation avec la température est plus rapide et semble rejoindre la référence au-delà de 700 K. Comme les pentes de $\rho^{Ref}(T)$ et $\rho^{Impl}(T)$ sont assez similaires, l'augmentation du PF avec la température est liée à l'importante différence entre les pentes de $S^{Ref}(T)$ et $S^{Impl}(T)$. Après implantation, le PF est plus faible, ce qui est cohérent au vu des résultats obtenus pour $\rho^{1300C}(T)$ et $S^{1300C}(T)$.

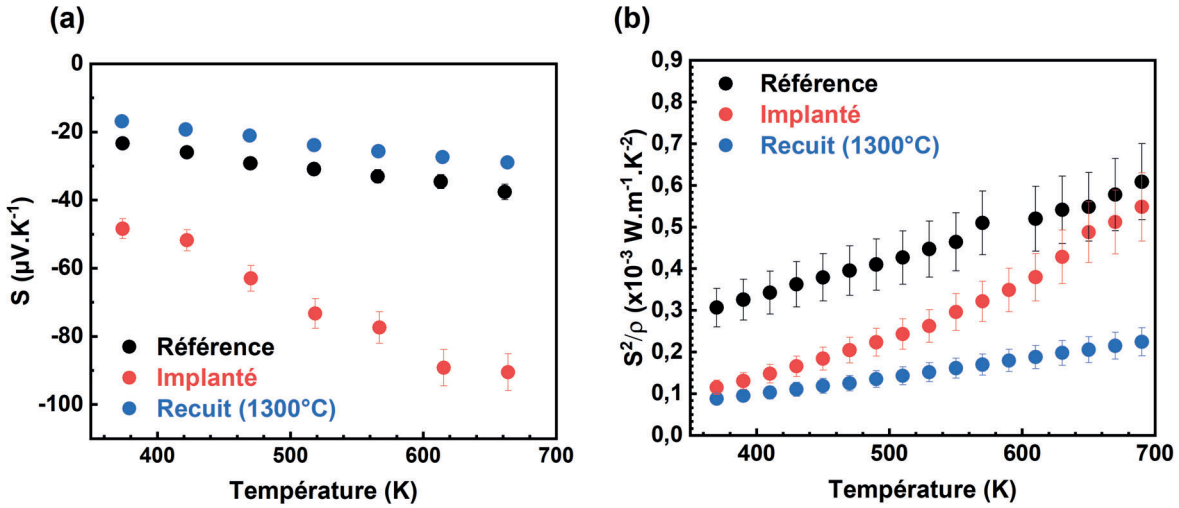


FIGURE IV.13 – Dépendance en température (a) du coefficient Seebeck et (b) du *PF* pour les films de ScN à l'état initial, après implantation et après un recuit thermique à 1300°C.

IV.2.2.2.3 Évolution de la conductivité thermique

La figure IV.14 (a) présente les valeurs de conductivité thermique obtenues à l'ambiante pour les trois échantillons. L'implantation à 5 dpa diminue fortement κ, atteignant ainsi une valeur de 3 W.m^{-1}.K^{-1}, i.e une diminution de 76 %. Cette diminution remarquable a pour origine la génération de nombreux défauts qui agissent comme centres diffuseurs de phonons. Ce résultat rejoint les études précédentes [13, 124–127, 129, 130]. Après un recuit thermique à 1300°C, le film voit sa conductivité thermique être partiellement restaurée et vaut désormais $\kappa = 8$ W.m^{-1}.K^{-1}. Ce résultat démontre que certains défauts persistent dans le film et est en accord avec les caractérisations structurales, optiques et électriques réalisées précédemment.

Sur cette même figure, les contributions électroniques (κ_e) et de réseau (κ_r) de la conductivité thermique ont été tracées. Pour rappel, d'après la loi de Wiedemann-Franz $\kappa_e = LT/\rho$ (équation (I.21)). La constante de Lorenz utilisée est relative à celle des métaux ou semi-conducteurs dégénérés et vaut 2,44 $\times 10^{-8}$ W.Ω.K^{-2}. La contribution du réseau, obtenue en utilisant la relation $\kappa_r = \kappa - \kappa_e$, prédomine le comportement de la conductivité thermique totale quelle que soit la condition à laquelle est soumis l'échantillon. L'effet attendu par l'implantation d'argon est donc bien vérifié, à savoir une augmentation de la diffusion des phonons avec cependant une influence sur la contribution électronique même après recuit. Une question peut se poser quant à la valeur de L, est-elle la même après implantation ou recuit ? Kim *et al.* ont montré que L pouvait être estimé à partir des mesures du coefficient Seebeck

par l'équation suivante [224] :

$$L = 1,5 + \exp\left[-\frac{|S|}{116}\right] \tag{IV.4}$$

Pour ce calcul, les valeurs de S utilisées sont celles de l'ambiante extrapolées des mesures du ZEM3. Pour les échantillons à l'état initial, implanté et recuit à 1300°C la valeur de L obtenue par l'équation (IV.4) est 2,34, 2,23 et 2,39 $\times 10^{-8}$ W.Ω.K^{-2} soit une erreur inférieure à 10%. Donc utiliser $L = 2,44 \times 10^{-8}$ W.Ω.K^{-2} dans l'équation (IV.4) pour évaluer κ_e est convenable.

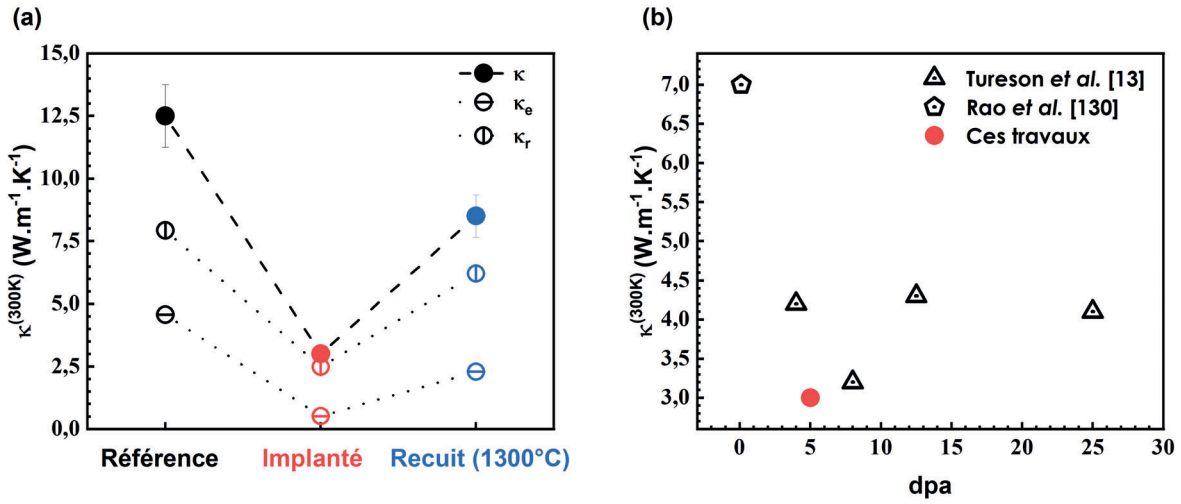


FIGURE IV.14 – (a) Valeurs de la conductivité thermique obtenues à l'ambiante pour les films de ScN à l'état initial, après implantation et après un recuit thermique à 1300°C. (b) Valeurs de κ obtenues après implantation dans le cas de notre étude et reportées dans la littérature [13, 130].

Sur la figure IV.14 (b) sont comparées la valeur de κ de notre étude avec celles obtenues pour deux études faisant état de l'effet de l'implantation sur le ScN. Dans les travaux de Tureson *et al.*, une valeur minimale 3,2 W.m^{-1}.K^{-1} a été obtenue grâce à l'introduction de 0,75 at.% d'ions Mg^+, soit un endommagement $\sim$ 8 dpa [13]. Cette réduction représentait une diminution de la conductivité thermique initiale d'un facteur $\sim$ 3. A l'instar de leurs travaux, l'implantation à 5 dpa d'ions argon a permis une diminution de κ d'un facteur $\sim$ 4. Dans la seconde étude bibliographique, les couches minces de ScN ont été implantées avec des ions Li^+ et la conductivité thermique a été réduite d'un facteur 2 pour atteindre une valeur de 7 W.m^{-1}.K^{-1} à l'ambiante. Cette valeur a été obtenue avec une concentration maximum de 0,08 at.%, soit 0,1 dpa, montrant ainsi qu'avec un taux d'endommagement plus faible il est possible de modifier les propriétés thermiques du ScN [130]. La corrélation entre la concentration ou le taux d'endommagement et l'évolution de κ par implantation n'est pas clair étant donné que selon l'élément implanté, l'effet observé sur la diminution de κ peut être plus

ou moins intense. Néanmoins, les résultats de la littérature montrent qu'augmenter ou diminuer le taux d'endommagement n'améliore pas systématiquement l'abaissement de κ. De plus, l'utilisation d'un élément inerte à la place d'un dopant est suffisante pour diminuer la conductivité thermique convenablement et ainsi espérer améliorer les propriétés TE du ScN.

IV.2.3 2nde étude à 5 dpa

Afin de vérifier la reproductibilité de l'implantation réalisée à 5 dpa, quatre échantillons du lot 17, de la nouvelle série 2022, ont été implantés de manière identique à la série précédente. Trois d'entre eux ont été recuits à différentes températures (600°C, 800°C et 1000°C) sous vide dynamique (3×10^{-6} hPa) dans un four à lampes pendant 10 min. Ces températures sont inférieures à celle présentée précédemment (1300°C) afin d'observer d'autres évolutions potentielles des propriétés physiques. Par la suite, cinq échantillons seront considérés : référence, implanté (Ar 5 dpa), recuit 600°C, recuit 800°C et recuit 1000°C. L'analyse par MET n'a cependant pas pu être encore réalisée sur ces échantillons.

IV.2.3.1 Évolution des propriétés structurales

IV.2.3.1.1 Analyse de la microstructure par diffractions des rayons X

Le diagramme de diffraction $\theta - 2\theta$ de la réflexion (333) est présenté figure IV.15 (a) pour différentes conditions. Dans le cas de l'échantillon de référence, la position du pic de diffraction est trouvée à $2\theta = 125,30°$. Cette position est légèrement inférieure à celle obtenue pour l'échantillon de référence de la série 2018 mais reste en accord avec la structure rapportée sur la fiche ICCD PDF $00-045-0978$ (ScN). Néanmoins, la discrimination des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ possible précédemment, ne l'est plus. Cette observation donne une information : la cristallinité est de moins bonne qualité que les films synthétisés de 2018. De manière analogue à la première étude, après implantation une diminution très importante de l'intensité survient, couplée à un élargissement de la FWHM présentée dans l'encart. Cet élargissement, également observé figure IV.15 (b) où les intensités sont normalisées, est représentatif de la présence de nombreuses hétérogénéités locales de déformations induites par le faisceau d'ions. La position du pic (333) est également déplacée vers les bas angles de manière bien plus prononcée qu'auparavant, avec $2\theta = 123,79°$, impliquant alors un élargissement du paramètre de maille bien plus élevé. Les recuits en température permettent de progressivement restaurer l'intensité du pic. La FWHM devient plus large pour le recuit à 600°C puis diminue sans pour autant retrouver sa valeur initiale ou du moins s'en rapprocher. Le recuit à 1000°C ne permet donc pas de restaurer tout l'endommagement induit à la microstructure du ScN. Avec

le recuit à 600°C, la position de la réflexion (333) est retrouvée pour $2\theta = 125,30°$. Au-delà de cette température, la position du pic tend à augmenter légèrement avec des valeurs de 125,51° et 125,61° pour les recuits à 800°C et 1000°C respectivement. Après cette première analyse, il s'avère que les échantillons ont subit une évolution plus accentuée malgré l'utilisation d'un protocole d'implantation identique. Cette réaction peut être corrélée à l'état initial du ScN qui n'est pas strictement le même et qui peut entrainer une évolution du film différente de celle déjà observée sous le faisceau d'ions, mais la tendance reste la même.

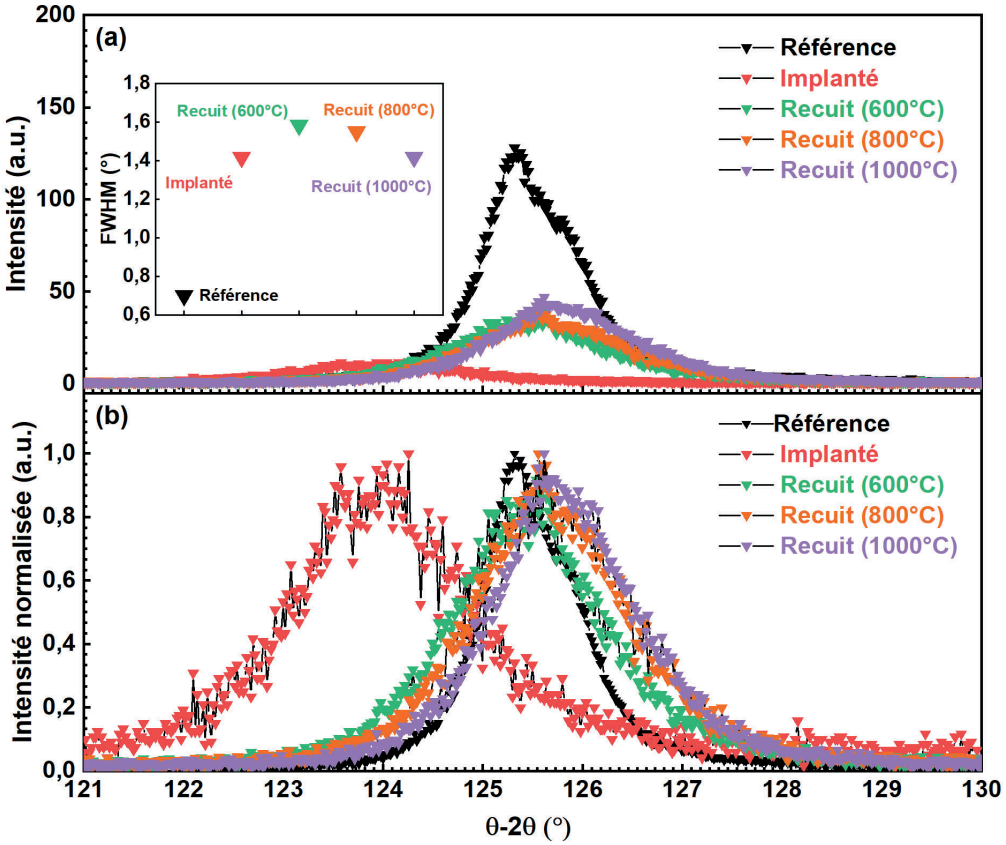


FIGURE IV.15 – (a) Diagramme de diffraction de la réflexion (333) du ScN à son état initial, après implantation et après différentes températures de recuit. L'encart représente les largeurs à mi-hauteur pour chaque état. (b) Diagramme de diffraction normalisé en intensité.

Les figures IV.16 comparent les diagrammes $\theta - 2\theta$ entre les réflexions (333) et (33$\bar{3}$). Pour l'échantillon de référence, figure IV.16 (a), une différence de position entre les deux réflexions est observée. La distance interréticulaire est plus élevée pour la réflexion (333) que pour (33$\bar{3}$), $d_{333} \simeq 0,8672$ Å $> d_{33\bar{3}} \simeq 0,8654$ Å. Cela suggère donc que le film est déjà dans un état de contraintes résiduelles de compression non négligeable. Après implantation, cette contrainte s'accentue d'autant plus et $d_{333} \simeq 0,8732$ Å $> d_{33\bar{3}} \simeq 0,8672$ Å. Dès lors que le recuit à 600°C est appliqué, $d_{333} \simeq 0,8673$ Å $> d_{33\bar{3}} \simeq 0,8668$ Å ce qui représente toujours une contrainte ré-

siduelle de compression mais cette fois plus faible. A la suite du recuit à 800°C, les contraintes résiduelles passent de la compression à la tension en raison de la réorganisation ou de l'évolution des défauts et $d_{333} \simeq 0,8664$ Å $< d_{33\bar{3}} \simeq 0,8670$ Å. Il en est de même pour le recuit à 1000°C où $d_{333} \simeq 0,8659$ Å $< d_{33\bar{3}} \simeq 0,8669$ Å. Donc similairement à l'étude précédente (série 2018), l'implantation génère sur cette nouvelle série de fortes contraintes résiduelles de compression qui sont "guéries" et transformées progressivement en contraintes résiduelles de tension par le biais de recuits thermiques progressifs.

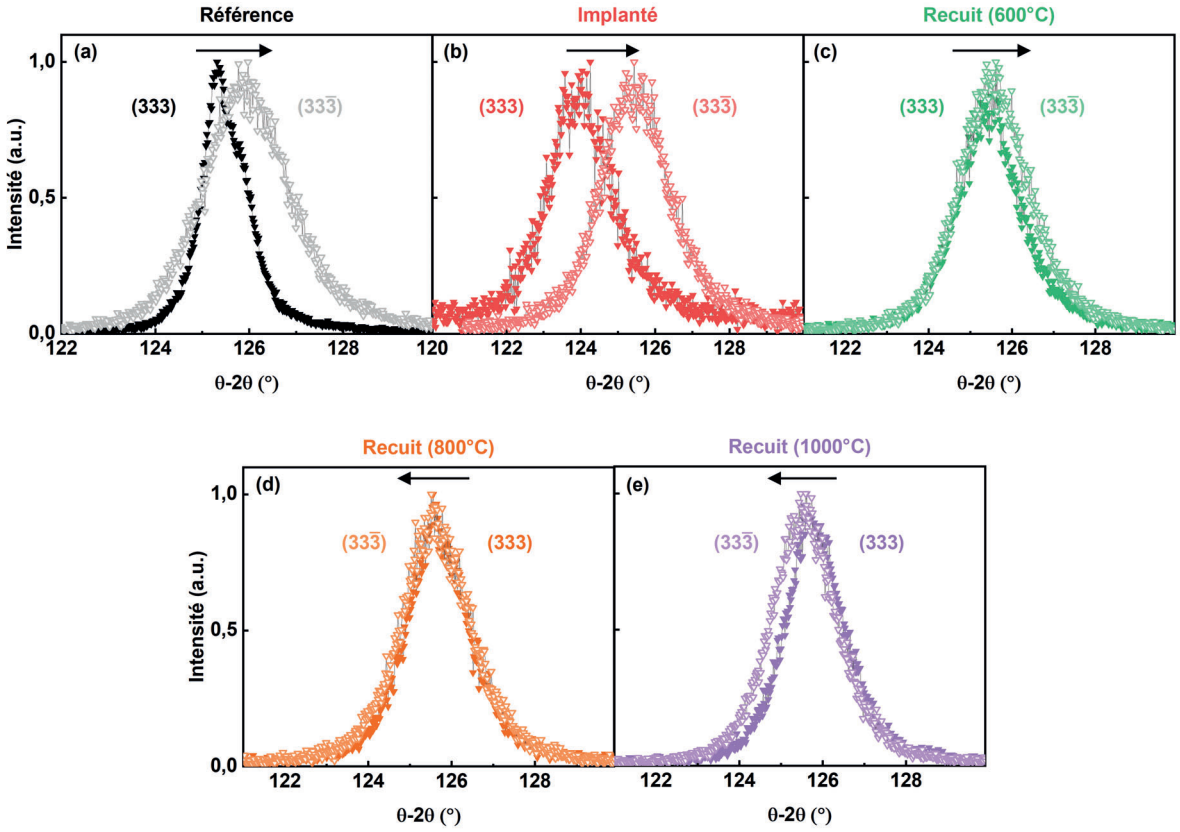


FIGURE IV.16 – Comparaison des pics (333) et (33$\bar{3}$) pour le film de ScN (a) à son état initial, (b) après implantation et après recuit (c) à 600°C, (d) 800°C et (e) 1000°C. La flèche indique le déplacement du pic (33$\bar{3}$) par rapport à la position du pic (333) de chaque échantillon.

La figure IV.17 présente le paramètre de maille a en fonction de $sin^2\Psi$ en fonction des différentes conditions. Dans l'étude précédente, il a été précisé que le caractère texturé du film ne permettait d'observer que les réflexions (333) et (33$\bar{3}$) pour déterminer les contraintes des films qui étaient alors déduites de l'ajustement linéaire entre deux points. Afin d'améliorer la précision sur la détermination de la contrainte, de nouvelles réflexions ont été observées permettant cette fois un ajustement linéaire sur cinq points expérimentaux : (333), (331), (220), (33$\bar{1}$) et (33$\bar{3}$). Pour les cinq échantillons, l'évolution de a est bien linéaire en fonction de $sin^2\Psi$

ce qui est attendu par l'équation (II.12). A $\Psi = 0°$, une très forte augmentation du paramètre de maille est observée, en accord avec le déplacement important du pic (333) vers les bas angles observé précédemment, figure IV.15 (b).

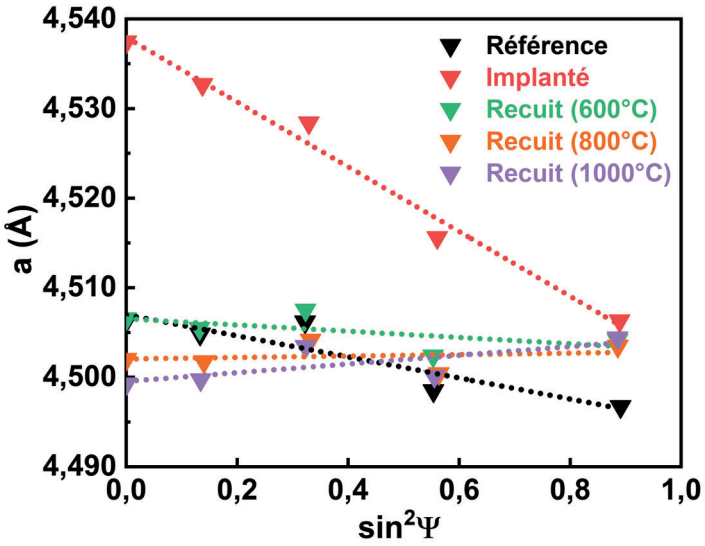


FIGURE IV.17 – Évolution de a en fonction de $sin^2\Psi$ de la famille de plans {333} pour le ScN sous différentes conditions.

Le tableau IV.6 résume les valeurs de contraintes et du paramètre libre de contraintes déterminés par la méthode des $sin^2\Psi$. Dans le cas de l'échantillon de référence, la pente négative de la courbe confirme l'existence de contraintes résiduelles de compression estimées à -0,568 GPa. Après implantation, cette pente s'accentue d'autant plus, $\sigma = -1,818$ GPa. Cette contrainte est très élevée et indique que les échantillons de la série 2022 réagissent plus au faisceau d'ions.

État	σ (GPa)	a_0 (Å)	**Type de contrainte**
Référence	-0,568	4,502	compression
Implanté	-1,818	4,526	compression
Recuit (600°C)	-0,159	4,505	compression
Recuit (800°C)	0,045	4,501	tension
Recuit (1000°C)	0,227	4,501	tension

TABLEAU IV.6 – Résumé des valeurs expérimentales et de l'état de contrainte déterminés par la méthode des $sin^2\Psi$.

Dès lors que les recuits sont appliqués, la contrainte de compression tend à diminuer et évolue en contrainte de tension à partir de 800°C. Cette évolution de la contrainte est toujours

liée à l'évolution des défauts. Le paramètre de maille libre de contraintes est quasi identique pour tous les échantillons sauf l'échantillon implanté pour lequel les déformations locales liées aux défauts microstructuraux sont si importantes que le film ne possède plus sa maille "intrinsèque".

IV.2.3.1.2 Évolution des propriétés optiques

La figure IV.18 (a), qui représente les lois de dispersion, montre que de manière identique à l'étude précédente, l'indice k évolue et voit sa gamme transparente disparaitre au profit d'une absorption importante. Au-delà de 900 nm, la zone décrite par l'oscillateur de Drude est fortement diminuée. Ces deux effets sont principalement corrélés à la diminution de la densité et de la mobilité des porteurs causée par la génération de défauts d'implantation. Les recuits thermiques à 600°C, 800°C et 1000°C permettent de restaurer progressivement l'allure des lois optiques et la couleur des échantillons (figure IV.18 (d)), cependant sans atteindre une restauration totale comme c'était le cas pour un recuit à 1300°C. De même que pour l'analyse DRX, l'évolution progressive des défauts est visible à travers l'ellipsométrie.

La figure IV.18 (b) montre l'évolution du Tauc-Plot des échantillons selon leur historique de modification. Toutes les courbes possèdent la même allure mis à part l'échantillon implanté. D'après l'encart, la détermination du gap de l'échantillon implanté suggère une diminution lorsqu'il est comparé à la courbe de la référence, tableau IV.7. Ce résultat est identique à l'étude précédente et les recuits progressifs permettent de rétablir progressivement le gap optique du ScN.

En reportant les valeurs de E_G et n_e^{Hall} sur la figure IV.18 (c), l'accord avec la loi est toujours préservé. Néanmoins, il est plutôt étonnant d'observer une valeur de E_G inférieure à celle de l'échantillon implanté après un recuit à 600°C. Une raison à cela peut être liée au modèle utilisé qui dans le cas de l'échantillon implanté semble surestimer le gap optique. En effet, étant donné que la tendance de restauration progressive de E_G est respectée après chaque recuit, il est plutôt cohérent de suggérer que le gap optique des échantillons implantés (1ère et 2nd études) semble être légèrement surestimé. Globalement, malgré les quelques incohérences obtenues pour les différents paramètres de l'échantillon implanté tableau IV.7, la même tendance globale est observée, à savoir une diminution des propriétés optiques et une restauration via les différents recuits thermiques.

État	μ_{opt} (cm^2.V^{-1}s^{-1})	n_e^{opt} $\times 10^{21}$ (cm^{-3})	E_G Tauc-Plot (eV)
Référence	31 ± 2	$2{,}0 \pm 0{,}2$	$2{,}81 \pm 0{,}05$
Implanté	$\sim 5 \pm 2$	$\sim 0{,}6 \pm 0{,}2$	$2{,}65 \pm 0{,}05$
Recuit (600°C)	15 ± 2	$1{,}0 \pm 0{,}2$	$2{,}61 \pm 0{,}05$
Recuit (800°C)	18 ± 2	$1{,}3 \pm 0{,}2$	$2{,}67 \pm 0{,}05$
Recuit (1000°C)	20 ± 2	$1{,}7 \pm 0{,}2$	$2{,}79 \pm 0{,}05$

TABLEAU IV.7 – Différents paramètres obtenus par ellipsométrie dans le cas du ScN à l'état initial, après implantation et après recuit à 600, 800 et 1000°C.

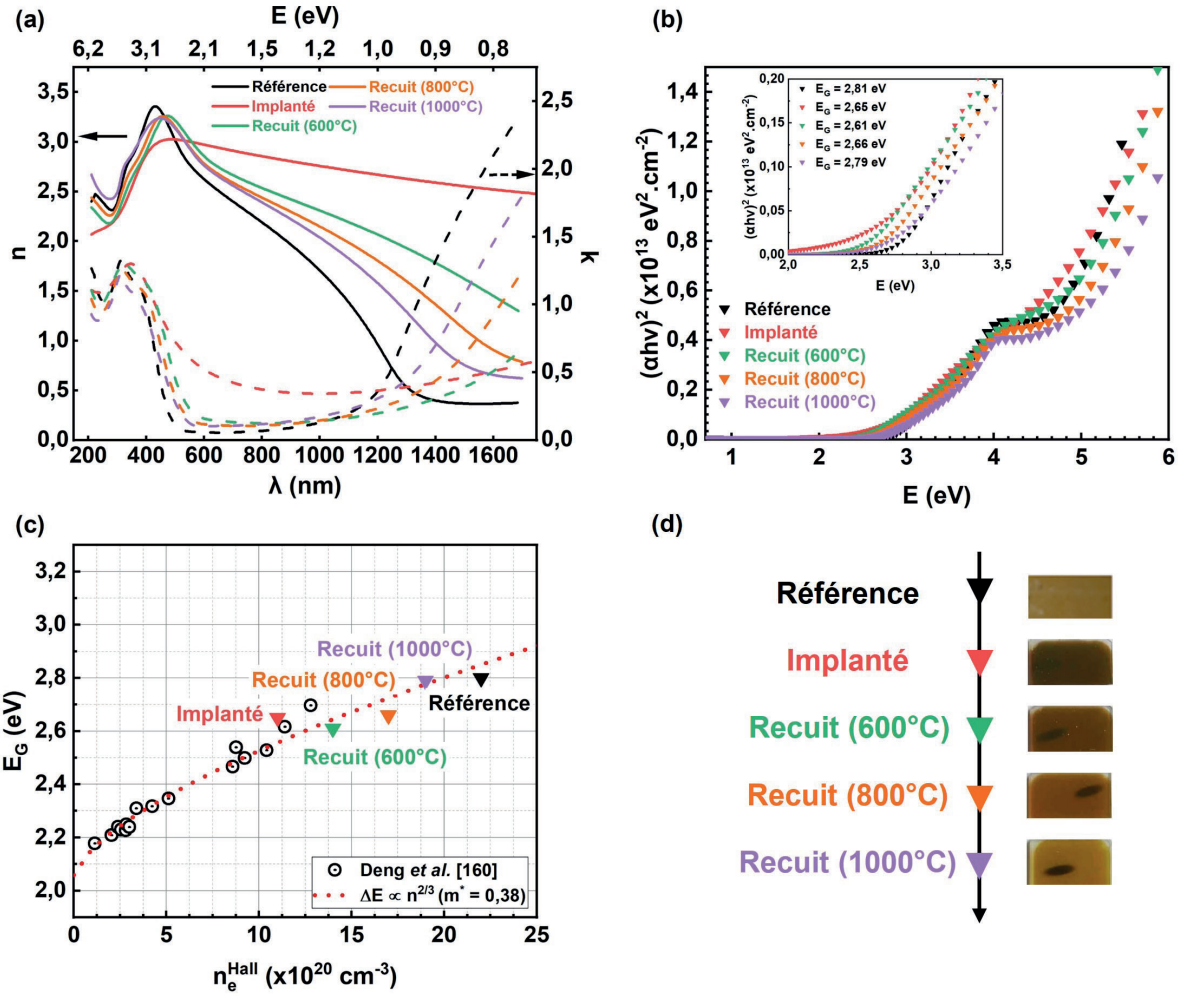


FIGURE IV.18 – (a) Lois de dispersion n et k en fonction de la longueur d'onde λ à l'état initial, après implantation et après différentes températures de recuit. (b) Tauc-Plot correspondants. L'encart est un agrandissement de la zone de détermination du gap optique direct. (c) Gap optique E_G en fonction de la densité de porteurs n_e^{Hall}, adapté de [160]. (d) Évolution de la couleur des échantillons selon leur historique.

IV.2.3.2 Propriétés thermoélectriques

IV.2.3.2.1 Évolution des propriétés de transport électrique

Précédemment, la première mesure des propriétés électriques effectuée après implantation n'a pas pu être analysée en raison de problèmes liés aux contacts électriques. Cette 2nde étude va donc permettre de vérifier si les défauts générés par implantation sont stables en température ou non.

La figure IV.19 présente la résistivité $\rho(T)$ mesurée après implantation et la compare à celle obtenue dans l'état initial (courbe noire). Dans le cas de l'échantillon implanté, $\rho(T)$ a été mesurée deux fois de manière consécutive. La première mesure notée # 1 montre que le comportement de la résistivité est fortement modifié. On constate :

- Une forte augmentation de $\rho(T)$ après implantation quelle que soit la température. Par exemple $\rho^{Ref}(300) = 0,2 \times 10^{-5} < \rho^{\#1}(300) = 4,2 \times 10^{-5}\Omega$.m.

- Après implantation, $\frac{\partial \rho}{\partial T} < 0$, contrairement à la référence où $\frac{\partial \rho}{\partial T} > 0$. Le mode de conduction a donc été changé de métallique à semi-conducteur.

- Dès 400 K, cette chute de résistivité avec la température s'accélère ($\frac{\partial \rho}{\partial T}$ augmente) puis tend à se stabiliser vers 700 K.

La seconde mesure est totalement différente et rejoint celle observée dans la section précédente, avec $\frac{\partial \rho}{\partial T} > 0$, et le comportement métallique retrouvé. Par ailleurs, la mesure # 2 rejoint à 750 K l'état final de la mesure # 1. Une troisième mesure de 80 à 750 K ne montre plus aucune évolution et reste identique à la mesure # 2. Il apparait donc que l'accélération de la pente dès 400 K, observée pendant la mesure # 1, est due à une recombinaison irréversible des défauts ou du moins à une partie des défauts. Ces derniers, ainsi que le changement de mécanisme observé seront étudiés en détail dans la section suivante. Cependant, ces observations montrent que l'implantation génère deux types de défauts : des défauts stables jsuqu'à au moins 750 K et d'autres qui commencent à se recombiner dès 400 K. Dans la partie précédente (1ère étude à 5 dpa), les problèmes rencontrés lors de la première mesure ont joué le rôle de recuit d'une partie des défauts. Dans la suite, pour différencier ces deux types de défauts, ils seront intitulés :

- **défauts de type ponctuel** (stables jusqu'à 400 K),

- **défauts de type complexe** (stables jusqu'à au moins 750 K).

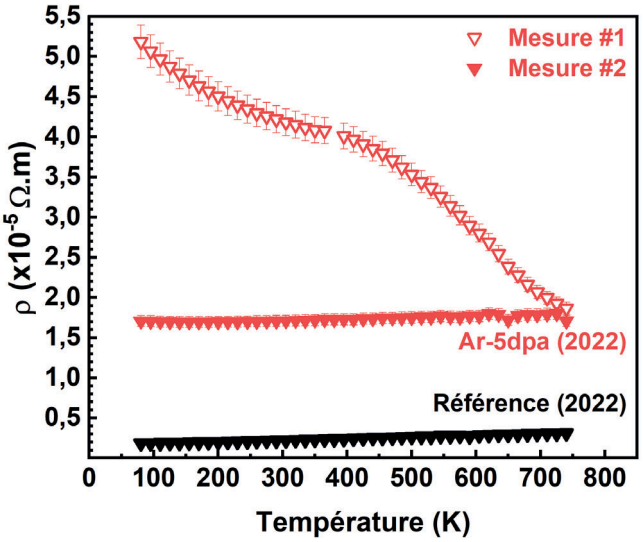


FIGURE IV.19 – Dépendance en température de la résistivité dans le cas de l'échantillon de référence et implanté.

La figure IV.20 (a) présente les courbes de $\rho(T)$ pour les échantillons obtenus en température. Toutes les courbes présentent la même allure, un comportement linéaire dès 180 K caractéristique du comportement métallique et en bon accord avec l'équation (IV.2). Le tableau IV.8 résume tous les paramètres obtenus à partir des équations (IV.2) et (III.3) ainsi que la résistivité à l'ambiante de chaque échantillon. La pente de l'équation (IV.2) varie légèrement selon les conditions dans lesquelles se trouve l'échantillon, indiquant une faible évolution de l'interaction électron-phonon.

Ce même constat est fait à partir de l'équation de Bloch-Grüneisen qui montre que l'interaction électron-phonon varie peu après implantation mais évolue au cours des recuits pour se rapprocher de la valeur similaire reportée lors de la 1ère étude. Cela signifie, que les défauts résiduels propres à la croissance, influencent peu l'évolution sous recuit des défauts induits par implantation. Le terme supplémentaire ρ_D est du même ordre de grandeur qu'auparavant, $\rho_D^{Impl} = 15,1 \times 10^{-6}$ Ω.m montrant que la quantité de défauts introduite est identique à celle de la 1ère étude et que l'endommagement introduit sur la résistivité dépend peu de l'état initial. Les recuits thermiques vont réduire progressivement ce terme, par le biais de la "guérison" ou recombinaison des défauts jusqu'à une valeur de $\rho_D^{1000C} = 2,2 \times 10^{-6}$ Ω.m, soit une réduction de 95% de ρ_D^{Impl}. Cette "guérison" est légèrement supérieure à celle observée précédemment ce qui montre cette fois que les défauts résiduels favorisent la recombinaison.

État	$\alpha \times 10^{-9}(\Omega.m.K^{-1})$	$\rho_R \times 10^{-6}(\Omega.m)$	$\rho_D \times 10^{-6}(\Omega.m)$	ρ**(300 K)** $\times 10^{-6}(\Omega.m)$	θ_D (K)
Référence	2,1	1,6	0	2,2	610
Implanté	1,6	1,6	15,1	17,1	500
Recuit (600°C)	3,4	1,6	6,2	8,8	538
Recuit (800°C)	2,5	1,6	3,4	6,0	660
Recuit (1000°C)	2,2	1,6	2,2	4,5	750

TABLEAU IV.8 – Paramètres de la résistivité obtenus à partir de l'ajustement de l'équation (IV.1) et résistivité à l'ambiante des différents échantillons. θ_D a été estimée à partir de la fonction de Bloch-Grüneisen, équation (III.2).

La figure IV.20 (b) représente les densités de porteurs mesurées en température. La densité de l'échantillon implanté est très bruitée, $\bar{n}_e^{Hall}$ est évaluée à $1{,}1 \pm 0{,}3 \times 10^{21}$ cm^{-3}, soit deux fois moins que l'échantillon référence. On observe donc un piégeage des porteurs, similaire aux essais précédents, et donc la présence de niveaux profonds de type accepteur également responsables du changement de couleur après implantation. La tendance de "guérison" après recuit est également suivie par la densité de porteurs qui tend vers sa valeur initiale. D'après les recuits intermédiaires, les défauts de type accepteur disparaissent progressivement comme c'était le cas dans la 1ère étude.

Enfin, la figure IV.20 (c) montre les différentes mobilités. Similairement à l'étude précédente, une forte diminution de la mobilité est observée, puis une restauration survient grâce aux recuits. Ces courbes ont été ajustées en utilisant l'équation (IV.3). Le terme μ_R retenu pour cette série possède une valeur de 14 cm^2.V^{-1}.s^{-1} relativement inférieure à la série précédente indiquant que la contribution des défauts résiduels est bien plus importante dans la série 2022, toujours en accord avec les propriétés structurales et optiques. Après implantation, la mobilité est quasi constante avec la température, ~ 4 cm^2.V^{-1}.s^{-1} et un terme $\mu_D = 5$ est rajouté. La valeur de ce terme est identique à celle obtenue précédemment (1ère étude) indiquant de nouveau la reproductibilité des conditions d'implantation dans la création des défauts. Après recuit, ce terme voit sa valeur augmenter (tableau IV.9), illustrant la diminution des contributions liées aux défauts implantés sur la mobilité. En comparant la mobilité optique et Hall, le rapport μ_{opt}/μ_{Hall} diminue et se rapproche de l'unité après implantation, conséquence des nombreux défauts générés qui influent de manière analogue la mobilité optique et Hall. Après recuit, ce rapport retrouve sa valeur initiale indiquant que l'endommagement évolue et ce dès 600°C. La mobilité n'est cependant que partiellement restaurée montrant que des défauts sont toujours présents dans l'échantillon.

État	μ_{opt} (cm^2.V^{-1}.s^{-1})	μ_{Hall} (cm^2.V^{-1}.s^{-1})	μ_{opt}/μ_{Hall}	μ_D (cm^2.V^{-1}.s^{-1})
Référence	31	12	2,6	∞
Implanté	~ 5	3,7	$\sim 1,35$	5
Recuit (600°C)	15	5,3	2,8	9
Recuit (800°C)	18	6,2	2,9	15
Recuit (1000°C)	20	7,3	2,7	18

TABLEAU IV.9 – Comparaison de la mobilité optique Hall à l'ambiante pour différentes conditions des films de ScN et valeur du terme μ_D obtenue par l'ajustement de l'équation (IV.2).

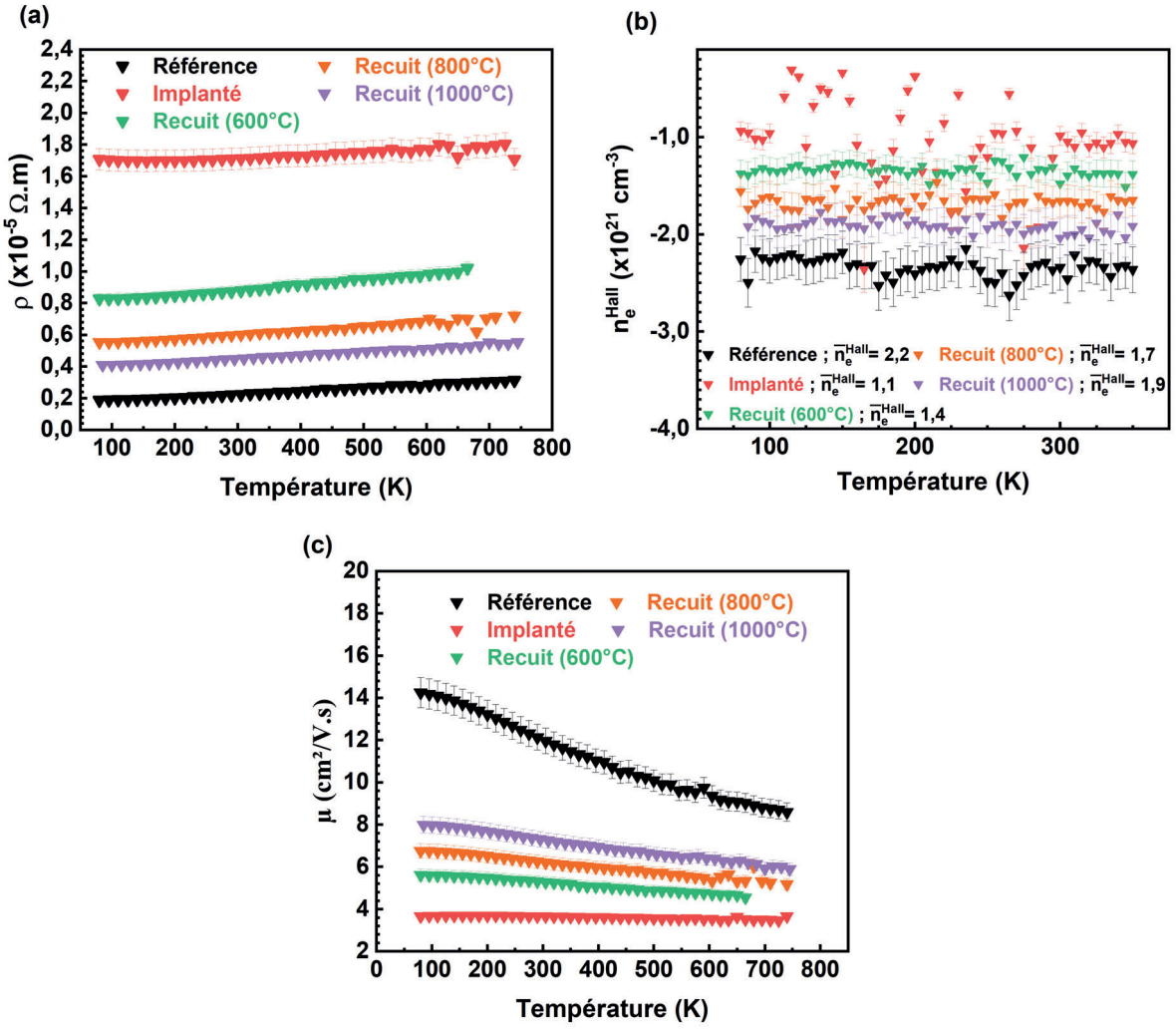


FIGURE IV.20 – Dépendance en température de (a) la résistivité, (b) la densité de porteurs et (c) de la mobilité pour les films de ScN à l'état initial, après implantation et après un recuit thermique à 600, 800 et 1000°C.

IV.2.3.2.2 Évolution du coefficient Seebeck

La figure IV.21 (a) montre la dépendance en température du coefficient Seebeck selon les différentes conditions auxquelles ont été soumis les films. Toutes les courbes sont linéaires avec la température, résultat similaire à celui obtenu lors de la 1ère étude et toujours en accord avec l'indépendance en température de la densité des porteurs de charge. Après implantation le coefficient Seebeck augmente mais sa pente est moins accentuée que précédemment. Les recuits progressifs à différentes températures permettent de restaurer S mais il semblerait que dès 800°C, le recuit a guéri suffisamment de défauts ce qui n'influence plus le coefficient Seebeck. Les valeurs de S à 670 K et les pentes correspondantes de chaque échantillon sont résumées tableau IV.10.

La figure IV.21 (b) présente le PF déterminé à partir de l'ajustement linéaire de $S(T)$ combiné à $\rho(T)$ sur la même gamme de température que la figure IV.21 (a). Le PF à l'état initial, dont la valeur vaut 0,71 W.m^{-1}.K^{-2} à 650 K, est légèrement plus élevé que celui mesuré précédemment lors de la 1ère étude alors que $\bar{n}_e$ déterminé par Hall ou optiquement sont quasi identique pour les deux séries. La DOS des deux séries semble donc différer pour pouvoir justifier de cet écart. Après implantation ou recuit, le PF est diminué d'environ 30% et ne semble pas tendre vers les valeurs de l'état initial au-delà de la limite de mesure. Le facteur de puissance des films de cette série est néanmoins légèrement plus élevé.

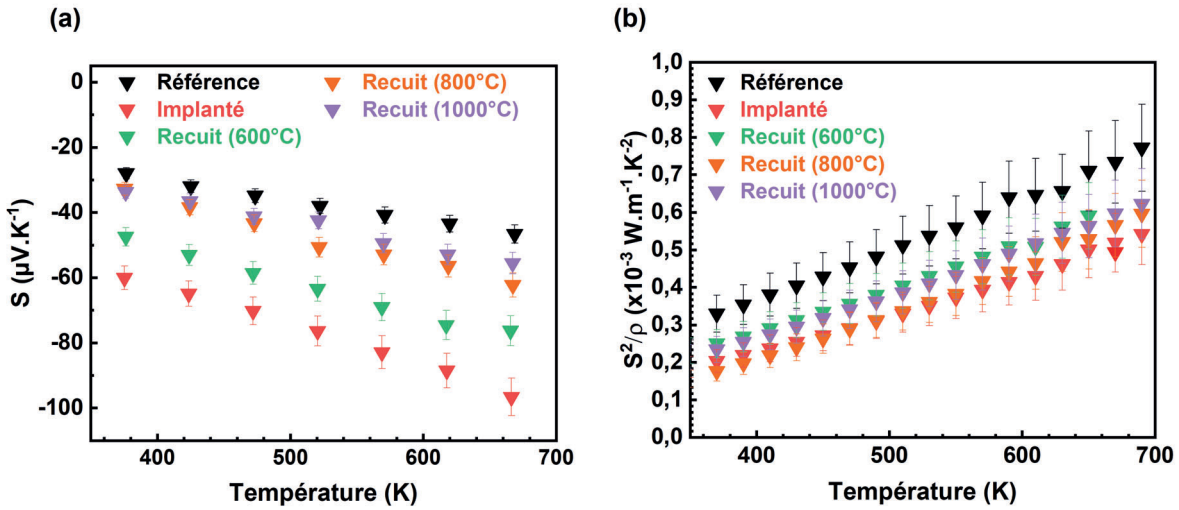


FIGURE IV.21 – Dépendance en température (a) du coefficient Seebeck et (b) du PF pour les films de ScN à l'état initial, après implantation et après un recuit thermique à 1300°C.

La figure IV.22 représente les courbes de S obtenues à partir du PPMS. A l'identique du Chapitre 3, ces courbes de S possèdent des pentes et des valeurs très différentes de celles obtenues avec le ZEM3, résumées dans le tableau IV.10.

État	S_{ZEM3}(670K) (μV.K^{-1})	α_{ZEM3} ($\times 10^{-2}$ μV.K^{-2})	S_{PPMS}(300K) (μV.K^{-1})	α_{PPMS} ($\times 10^{-2}$ μV.K^{-2})
Référence	−47	−6,4	−15	−4,0
Implanté	−97	−11,7	−27	−8,9
Recuit (600°C)	−78	−10,5	−24	−6,9
Recuit (800°C)	−62	−10,1	−23	−7,6
Recuit (1000°C)	−56	−7,5	−23	−7,8

TABLEAU IV.10 – Tableau résumant les coefficients Seebeck à 300 (PPMS) et 670 K (ZEM3) et les pentes correspondantes.

En l'état des choses, il est difficile de donner un explication concrète quant à ces différences. Des raisons plausibles pourraient être liées à la géométrie imposée par le système de mesure qui entraine un facteur de forme important ou à la nature des contacts thermiques qui est différente et engendre des écarts de ΔT en particulier. Des analyses complémentaires sont donc nécessaires pour approfondir et comprendre l'origine des ces différences. Néanmoins, la tendance des pentes est identique à celle observée avec le ZEM3, à savoir une augmentation de S après implantation puis une restauration partielle qui tend vers la courbe initiale après recuit.

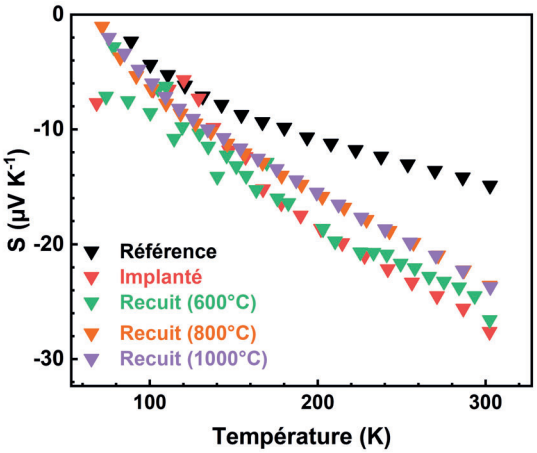


FIGURE IV.22 – Dépendance en température du coefficient Seebeck obtenu à partir du PPMS.

IV.2.3.2.3 Évolution de la conductivité thermique

La conductivité thermique après implantation est réduite à 3 W.m^{-1}.K^{-1} comme le montre la figure IV.23 (a). Cette valeur est identique à l'étude précédente et prouve de nouveau la bonne reproductibilité de l'endommagement sur le ScN et sur la diffusion des phonons. Les

recuits progressifs appliqués à la suite de l'implantation ont pour effet d'augmenter la valeur de la conductivité thermique avec $\kappa = 5,7$ et 8 W.m^{-1}.K^{-1} à 600, 800 et 1000°C respectivement. Cette augmentation progressive vers la conductivité thermique initiale montre que la densité de défauts, très élevée après implantation, diminue par le biais leur évolution mais impacte toujours κ. Ces effets sont également observés sur les composantes électriques et de réseau de la conductivité thermique, notées respectivement κ_e et κ_r, figure IV.23. La contribution liée au réseau reste néanmoins prédominante sur la conductivité thermique totale et l'effet apporté par l'implantation est plus important sur κ_r que sur κ_e. Cela montre bien que l'effet escompté par l'implantation d'argon a été obtenu à savoir une forte réduction de κ_r.

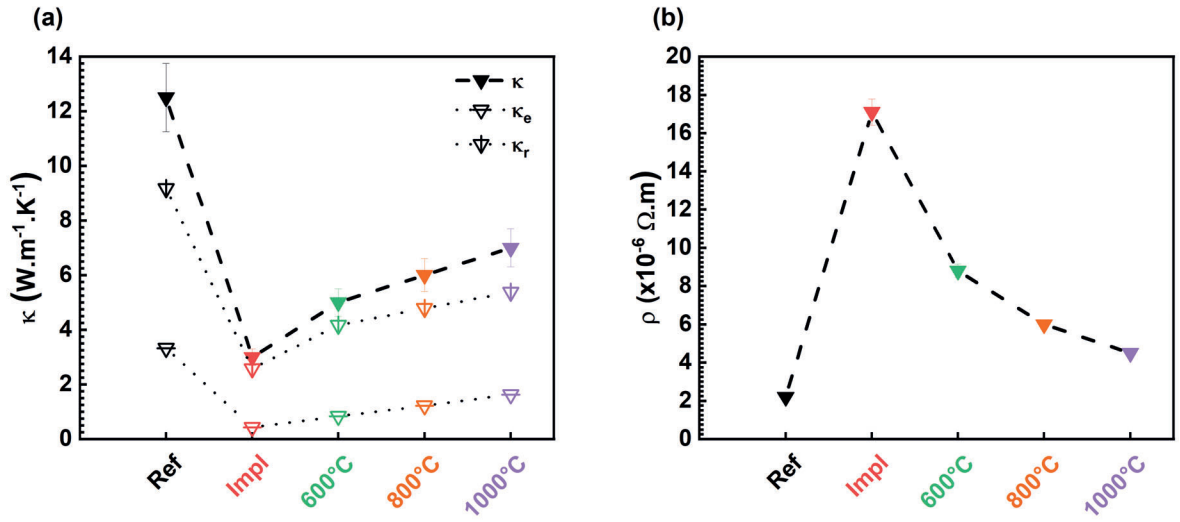


FIGURE IV.23 – Valeurs de (a) la conductivité thermique et (b) la résistivité électrique obtenues à l'ambiante pour les films de ScN à l'état initial, après implantation et après recuits.

La figure IV.23 (b) représente la résistivité électrique mesurée à 300 K pour les différents échantillons. L'évolution de ρ est strictement l'inverse de l'évolution de κ et montre l'inter-dépendance de ces deux paramètres liée à la loi de Wiedemann-Franz décrite au Chapitre I. L'effet de l'implantation sur ρ est néanmoins plus important qu'il ne l'est sur κ.

IV.3 Vers les bas régimes d'endommagement

IV.3.1 Présentation des paramètres d'implantation

Les mesures électriques en température montrent qu'un changement du comportement de $\rho(T)$ survient après implantation d'argon à 5 dpa. Ce changement se traduit par la disparition du comportement métallique du film et d'une décroissance en température de ρ. Par contre, durant le recuit *in situ* de la mesure, une accélération de la pente jusqu'à 750 K est observée et le comportement initial est rétabli, figure IV.24 (a). Ce même phénomène est observé pour des niveaux d'endommagement plus faibles comme par exemple à 3 dpa, illustré figure IV.24 (b). Les résultats obtenus à 3 dpa ne feront pas l'objet de détails supplémentaires puisqu'ils sont très similaires à ceux obtenus à 5 dpa. L'effet de l'implantation sur l'introduction de défauts semble saturer.

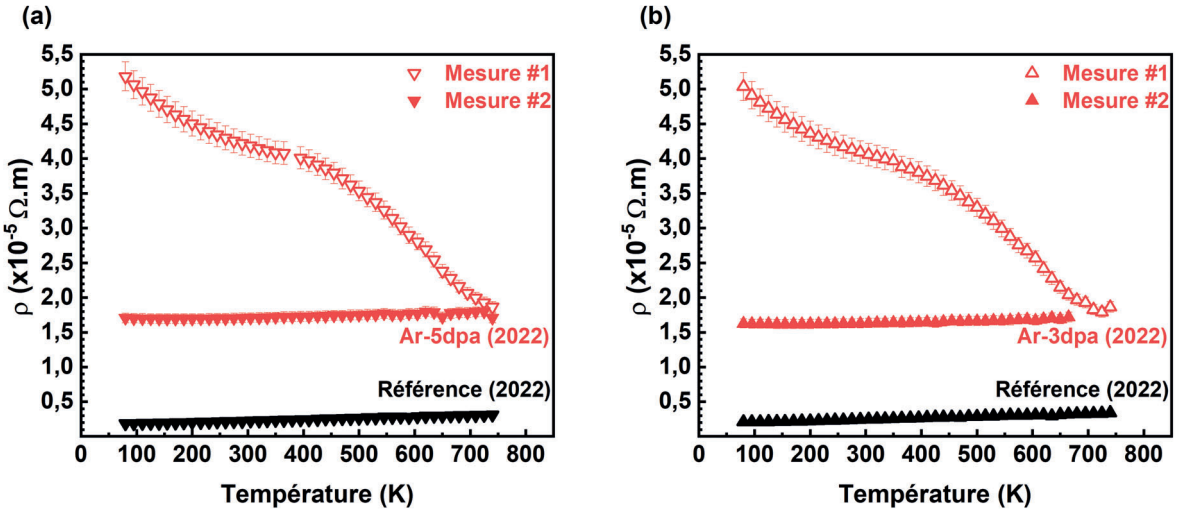


FIGURE IV.24 – Dépendance en température de $\rho(T)$ en température pour un régime d'endommagement de (a) 5 dpa et (b) 3 dpa. Après implantation, les deux mesures consécutives réalisées sont notées #1 et #2 respectivement.

Dans cette dernière partie, le mode de conduction électrique a été étudié sur un échantillon de la série 2018 implanté de manière cumulative par palier de 1 dpa jusqu'à 6 dpa. L'évolution des propriétés électriques du film sous l'accumulation d'endommagement a été déterminée. Pour ce faire, le protocole utilisé est strictement identique à celui présenté pour le régime à 5 dpa, mis à part que les fluences utilisées ont été divisées par 5 afin d'obtenir un endommagement homogène autour de 1 dpa. Les figures IV.25 (a) et (b) présentent les profils d'endommagement et de concentration. Un second échantillon, de la série 2018 également, a été implanté à l'aide d'un protocole cumulatif afin d'évaluer cette fois l'évolution de l'en-

dommagement maximal sur la résistivité. Cette dernière étude vise à comprendre le rôle des défauts sur le mécanisme de conduction du ScN.

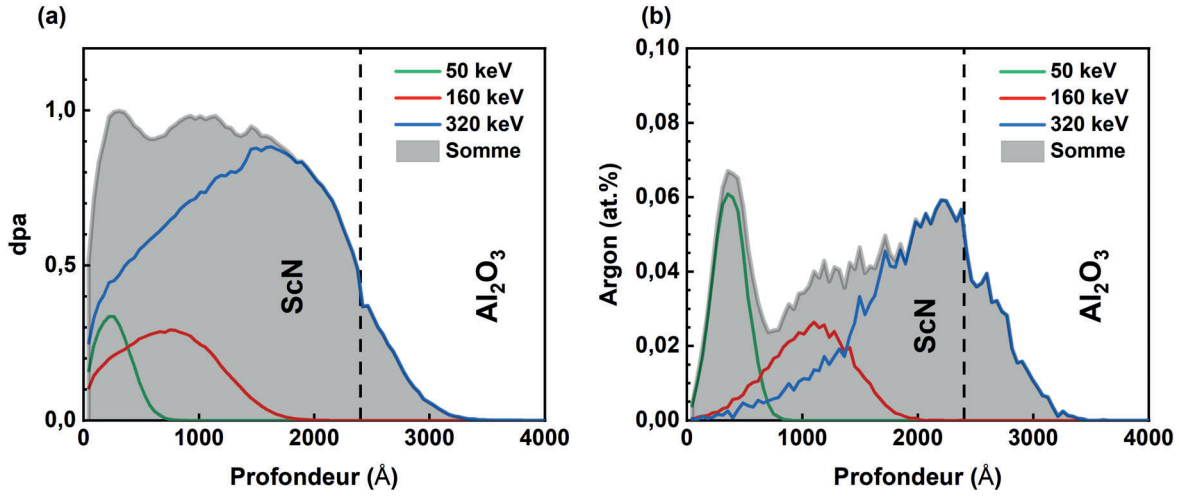


FIGURE IV.25 – (a) Profils d'endommagement (dpa) et (b) de concentration des ions Ar utilisés dans le cadre d'une implantation à faible régime d'endommagement (1 dpa).

IV.3.2 Influence sur les mécanismes de conduction électrique

La figure IV.26 montre les résultats obtenus pour $\rho(T)$ et $\mu(T)$ des échantillons de référence et après implantation d'argon à 1 dpa à RT (Ar-1dpa). Avec l'augmentation de la température, la courbe $\rho(T)$ de l'échantillon de référence est approximativement constante dans la gamme 80-180 K, puis augmente linéairement, tendance observée précédemment et caractéristique d'un comportement de type métallique pour les semi-conducteurs dégénérés (équation IV.2), avec $\bar{n}_e^{Ref} = 2,1 \pm 0,2 \times 10^{21}$ cm^{-3}. Après implantation, la résistivité #1 est significativement plus élevée et diminue de façon continue alors que la mobilité est fortement réduite et augmente avec la température. La densité des porteurs de charge est constante sur toute la gamme de température de mesure, avec $\bar{n}_e^{Impl} = 1,1 \pm 0,2 \times 10^{21}$ cm^{-3}, ce qui indique le piégeage de certains porteurs. L'implantation et la génération de défauts pour un niveau d'endommagement de 1 dpa impliquent aussi des modifications des propriétés de transport électrique dans le ScN.

Les courbes $\rho(T)$ (#1) et $\mu(T)$ (#1) (figures IV.26 (a) et (b)) peuvent se diviser en trois régions distinctes. A basse température, dans la région I de 80 à 400 K, les courbes $\rho(T)$ et $\mu(T)$ sont entièrement réversibles (illustrées par $\leftrightarrow$) ; elles peuvent donc être répétées plusieurs fois sans montrer de changement. Dans la région II (400-700 K), les deux paramètres, $\rho(T)$ et $\mu(T)$, ne sont plus réversibles ($\rightarrow$), ce qui suggère l'activation de la recombinaison irréversible cer-

tains défauts induits par l'implantation. La réduction du nombre de défauts dès 400 K entraîne une diminution de la résistivité et donc une augmentation de la mobilité avec la température puisque la concentration de porteurs de charge est constante. Ce processus de restauration se termine vers 700 K, ce qui représente le début de la région III. Une fois cette température atteinte, tous les défauts susceptibles de se recombiner *in situ* ont été éliminés et le comportement réversible de type métallique du ScN est retrouvé. Cette observation est confirmée par la seconde mesure #2 effectuée sur le même échantillon, pour laquelle le comportement de type métallique est entièrement rétabli. Les mesures de $\rho(T)$ et $\mu(T)$ redeviennent réversibles sur toute la gamme de température, soit de 80 à 750 K.

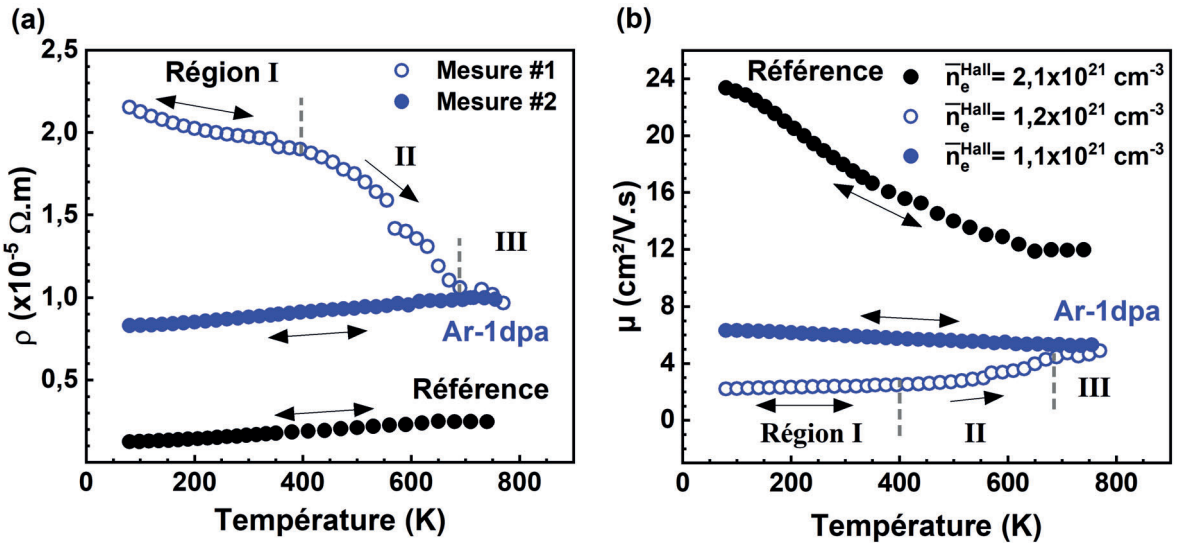


FIGURE IV.26 – (a) Dépendance en température de $\rho(T)$ de l'échantillon de référence et implanté. Les mesures consécutives après implantation sont notées #1 et #2. (b) Dépendance en température de la mobilité et $\bar{n}_e^{Hall}$ correspondants. La mesure #1 est découpée en trois régions distinctes dont les parties réversibles sont notées ($\leftrightarrow$) et celles irréversibles ($\rightarrow$).

La résistivité et la mobilité dans le cas de l'échantillon de référence et de la mesure #2 peuvent être ajustées par les équations (IV.2) et (IV.3) présentées précédemment. Ces ajustements permettent de déterminer les termes liés aux défauts résiduels des films avant implantations et ceux liés aux défauts d'implantation :

- **Référence** : $\rho_R = 1,0 \times 10^{-6}$ Ω.m et $\mu_R = 24$ cm^2.V^{-1}.s^{-1},
- **1 dpa** : $\rho_D = 7,2 \times 10^{-6}$ Ω.m et $\mu_D = 9$ cm^2.V^{-1}.s^{-1}.

Les deux termes ρ_D et μ_D sont indépendants de la température et attribués aux défauts implantés stables thermiquement avec $\rho_D^{1dpa} < \rho_D^{5dpa}$ et $\mu_D^{1dpa} > \mu_D^{5dpa}$.

Après implantation, la densité des porteurs de charge diminue, comme reportée pour l'implantation à 5 dpa. Cependant, aucune différence significative de $\bar{n}_e^{Hall}$ n'a été observée entre la #1 et la #2 dont les densités respectives valent $\bar{n}_e^{Hall} = 1,2$ et $\bar{n}_e^{Hall} = 1,1 \pm 0,2 \times 10^{21}$ cm^{-3}. Cette observation montre que les défauts de type ponctuel, qui se recombinent pendant le recuit *in situ*, n'introduisent pas de niveaux profonds de type accepteur ou donneur dans la bande interdite (gap). Cependant, ces derniers affectent le mode de transport électronique du ScN. Tous les échantillons implantés avec des ions argon présentent ce changement du mode de conduction à basse température suivi par la recombinaison partielle des défauts de type ponctuel à partir de 400 K. Une fois la température de 700 K atteinte, leur recombinaison devient complète.

Deux types de défauts sont générés après implantation : (i) des défauts de type complexe, stables au moins jusqu'à 750 K, affectant les propriétés électriques du film par piégeage des porteurs (création de niveaux accepteurs profonds) et leur diffusion ; (ii) des défauts de type ponctuel se recombinant lors de la mesure *in situ* à partir de 400 K. Ces derniers, induits par implantation, agissent comme des diffuseurs de porteurs (réduction de μ) et non comme des pièges (pas de réduction de $\bar{n}_e$). Ces observations sont en accord avec l'implantation au Mg^+ où une diminution de $\rho(T)$ a également été observée, suggérant alors une recombinaison des défauts pendant la mesure [13]. Cependant, comme la mesure n'a pas été répétée, il n'est pas possible de confirmer si les défauts sont restés après la recombinaison, comme c'est le cas pour l'implantation d'Ar^+.

Introduits en grande quantité, les défauts ponctuels ont donc un impact sur le mode de conduction électrique dans la région basse température (I). La pente négative de la résistivité implique un comportement de type semi-conducteur. Deux mécanismes de conduction électrique peuvent opérer en parallèle dans les semi-conducteurs : la conduction "de bande" où l'électron passe d'un état lié à un état libre dans la bande de conduction (BC) et la conduction dite par sauts (ou "hopping" en anglais) entre les états localisés, pour une gamme de dopage où le recouvrement des fonctions d'ondes agit. Deux types de conduction par sauts existent selon l'énergie thermique disponible : le NNH (Nearest Neighbour Hopping) et le VRH (Variable Range Hopping), schématisés par la figure IV.27.

Dans le mécanisme de VRH, il est plus favorable pour l'électron de sauter sur un site plus éloigné en distance mais plus proche en énergie. En résumé, la théorie VRH de Mott permet

de décrire la physique des électrons localisés dans un réseau aléatoire de sites piégeurs. Pour rappel, les modes de conduction sont décrits par :

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left[\left(\frac{E_t}{k_B T}\right)^p\right] \tag{IV.5}$$

où ρ_0 est le coefficient de résistivité, E_t est une énergie de transition et p un paramètre caractéristique ($p > 0$) définissant le mode de conduction électrique [128]. Pour un transport par la bande de conduction, induit par l'activation thermique des électrons, $p = 1$, alors que pour un transport régie par le "saut" d'électrons (VRH) entre états localisés, $0 < p < 1$. De façon plus générale, ce mode de conduction a été prédit par Mott pour comprendre le mode de transport dans les solides désordonnés, à basse température, et pour lesquels les états d'énergie sont localisés proche de E_F. La loi de Mott prédit une dépendance exponentielle avec $p = \frac{1}{d+1}$ avec d la dimensionnalité du système. En se basant sur un mode de conduction 3D, on retrouve dans le cas d'un VRH $p = 1/4$.

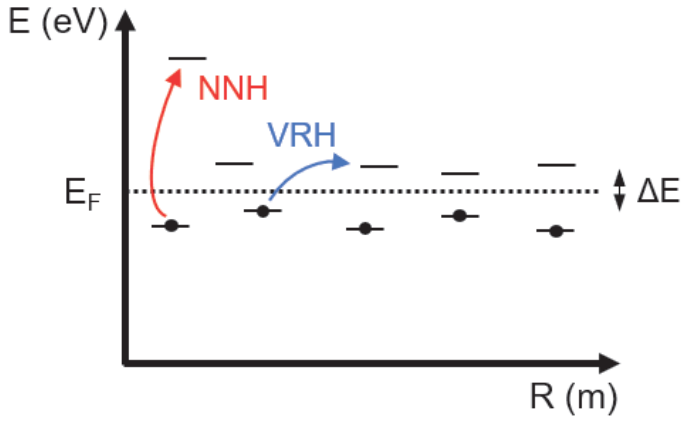


FIGURE IV.27 – Schématisation des mécanismes de conduction NNH et VRH en fonction de l'énergie E et de la distance R entre les sites.

La figure IV.28 (a) compare les courbes de $\ln(\rho)$ vs $T^{-1/4}$ de l'échantillon Ar-1dpa qui a été ensuite implanté cumulativement à 3 (Ar-3dpa) et 6 dpa (Ar-6dpa). Les trois courbes montrent un comportement similaire, c'est-à-dire une région linéaire de 80 à 280 K liée au mécanisme du mode de conduction électrique, et un changement de pente autour de 400 K marquant le début du processus de recombinaison. A basse température (Région I), le mode de conduction par bande qui prédit une dépendance d'Arrhenius de la résistivité ($p = 1$), n'est pas valide indiquant que le mécanisme de conduction diffère. Néanmoins, $\ln(\rho)$ peut être convenablement ajusté avec l'équation (IV.5) avec $p = 1/4$, suggérant alors un mécanisme de conduction par sauts d'électrons (VRH) proposé par Mott [225].

Pour $T > 400$ K, la recombinaison de ces défauts ponctuels se produit et $\rho(T)$ et $\mu(T)$ ne sont plus réversibles. Le mécanisme de conduction VRH prévaut à basse température sur tous les échantillons de ScN implantés avec un niveau de dommage allant de 1 à 6 dpa. Cependant, la température de Mott caractéristique $T_M = E_t/k_B$ (pente estimée à partir de l'équation IV.5 avec $p = 1/4$) diffère entre Ar-1dpa, Ar-3dpa-cumul et Ar-6dpa-cumul. Pour Ar-1dpa, $T_M =$ 1 K tandis que pour Ar-3dpa, $T_M =$ augmente jusqu'à 16 K et reste inchangé pour des doses d'argon supérieures (Ar-6dpa). Selon le modèle de Mott, la température T_M s'écrit :

$$T_M = \frac{18}{L_C^3 D(\varepsilon_F) k_B} \tag{IV.6}$$

où L_C représente le paramètre de localisation et $D(\varepsilon_F)$ la densité d'état au niveau de Fermi. Dans ce modèle, $D(\varepsilon_F)$ ne varie pas ou peu autour de E_F dans l'intervalle d'énergie ($k_B T$) considéré. Les valeurs de T_M peuvent varier dans une large gamme, de 1 à 10^5 K, suivant les systèmes étudiés [127]. Selon l'équation (IV.6), l'accroissement de la dose d'implantation entraine une augmentation de la quantité $L_C^3 D(\varepsilon_F)$ en accord avec l'augmentation de la quantité de défauts introduite. Le mécanisme de transport électrique est alors prédominé par le VRH. Ce mode de conduction s'effectue par sauts d'électrons (effet tunnel) entre les défauts d'implantation qui introduisent une "bande" proche du niveau de Fermi. En outre, S. Kerdsongpanya *et al.* ont montré que l'introduction de lacunes ou d'autres défauts (impuretés ou dopants) peut modifier la DOS en introduisant des pics asymétriques ou en déplaçant le niveau de Fermi dans la bande électronique [141].

La figure IV.28 (b) montre $\ln(\rho)$ vs $T^{-1/4}$ pour Ar-3dpa-cumul. Dans ce cas particulier, la mesure a été arrêtée à 600 K et reprise depuis la basse température jusqu'à 750 K (voir flèches). Les valeurs de résistivité de la seconde mesure sont inférieures à celles de la mesure initiale jusqu'au point d'arrêt initial à 600 K. Au-delà de 600 K, la résistivité continue à diminuer jusqu'à ce que $\rho(T)$ se stabilise. Une fois de plus, la région I a été ajustée selon l'équation (IV.5), donnant une température de Mott de 16 K et 1 K pour la première et la deuxième mesure respectivement. Lorsque la mesure de résistivité a été interrompue dans la région II, la recombinaison partielle des défauts ponctuels a augmenté l'extension spatiale des états localisés. Le mode de conduction VRH prévalait toujours puisque $\ln(\rho) \propto T^{-1/4}$ mais avec T_M plus faible, augmentant ainsi le paramètre de localisation L_c. Il est important de souligner que malgré l'apparition d'une recombinaison partielle de défauts ponctuels lorsque la température dépasse légèrement 400 K (T < 700 K), le mécanisme de conduction VRH persiste dans

la région I. La seule variable dans la description du mécanisme de conduction est la température de Mott T_M. Cela confirme donc que la concentration des défauts est directement liée à la température de Mott.

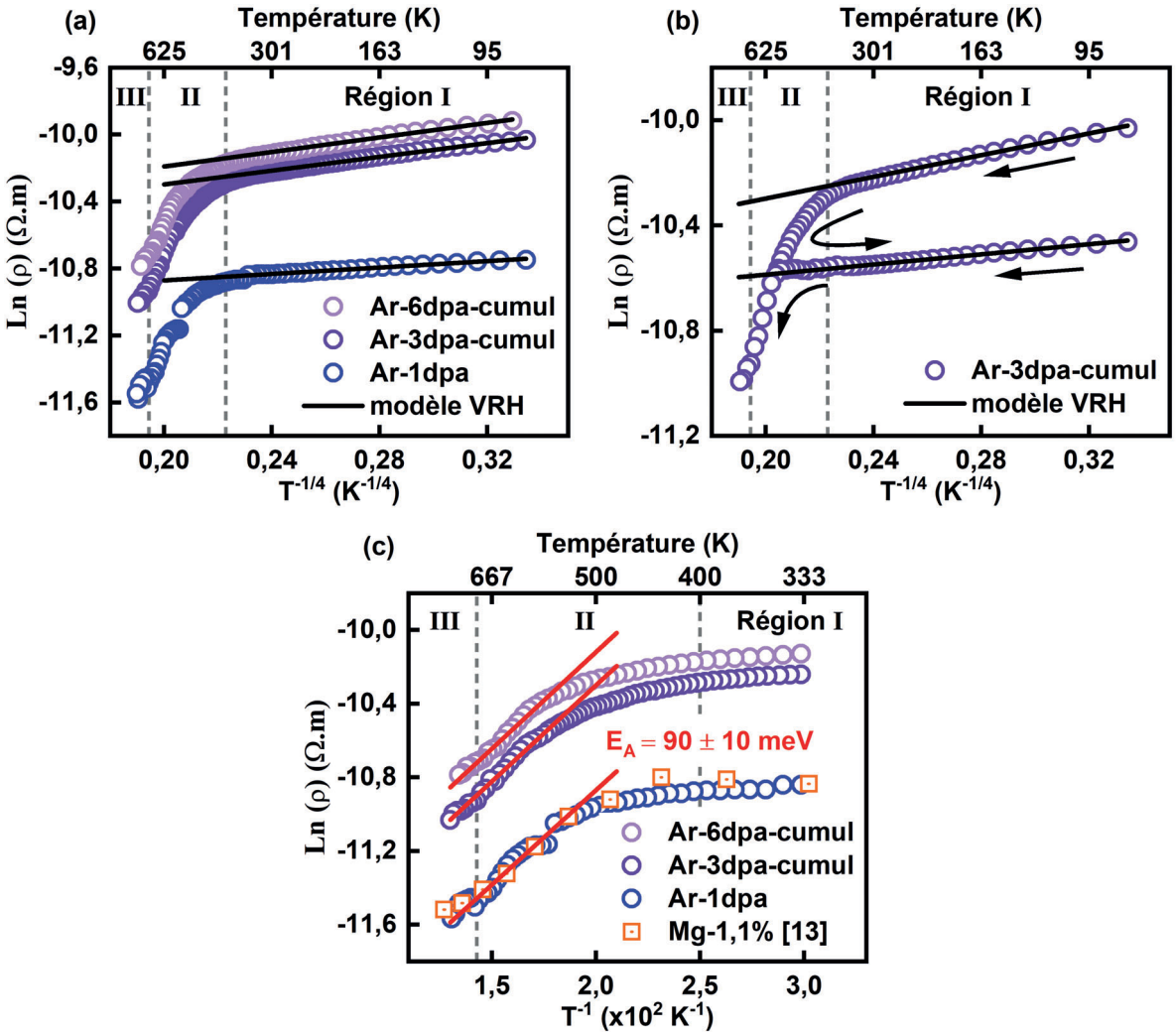


FIGURE IV.28 – (a) $\ln(\rho)$ vs $T^{-1/4}$ de l'échantillon Ar-1dpa et ensuite implanté cumulativement à 3 et 6 dpa. Dans la gamme de température 80-400 K (Région I) les courbes ont été ajustées par le modèle de conduction VRH, équation (IV.5). (b) $\ln(\rho)$ vs $T^{-1/4}$ de l'échantillon cumulé Ar-3dpa avec une interruption à 600 K, suivie par une seconde mesure (chemin de flèches). (c) $\ln(\rho)$ vs T^{-1} des courbes permettant de déterminer l'énergie d'activation du procédé de recombinaison dans la région II (400 - 700 K). En orange est représentée une courbe dans le cas de l'implantation au Mg^+ [13].

La figure IV.28 (c) représente le tracé $\ln(\rho)$ vs T^{-1} pour Ar-1dpa, Ar-3dpa-cumul et Ar-6dpa-cumul et les compare aux données obtenues à partir d'un échantillon implanté au Mg^+ [13]. Dans la région II, où le nombre de défauts ponctuels diminue en raison de leur recom-

binaison, les variations de résistivité suivent une loi d'Arrhenius, à travers une dépendance linéaire des courbes $\ln(\rho) \propto T^{-1}$, avec une valeur d'énergie d'activation de $E_A = 90 \pm 10$ meV. De plus, le processus d'activation reste indépendant de la fluence (dpa) ou des ions incidents utilisés. L'échantillon implanté au Mg avait une énergie d'activation similaire ($E_A \approx 90$ meV). Cette comparaison montre que les défauts ponctuels impliqués dans la recombinaison proviennent principalement d'effets balistiques plutôt que de la nature de l'espèce implantée. Dans le cas du ScN/MgO de type n implanté au Li^+ ($\bar{n}_e = 10^{20}$ cm^{-3}) à faible dose, une augmentation de la résistivité et une diminution de la mobilité ont été observées à mesure que la dose augmentait [130]. Toutefois, aucun changement dans le mécanisme de conduction ou de processus de recombinaison n'ont été reportés entre 400 et 1000 K. Cela peut suggérer que le niveau de dommage (ou la dose) est un facteur majeur dans la production de défauts instables dans le ScN, à moins que d'autres facteurs ne soient pertinents pour la stabilité des défauts, tels que l'état initial du matériau.

Enfin, dans la région III, une fois les défauts ponctuels recombinés, seuls les défauts de type complexe subsistent, ce qui entraîne : (i) un comportement de type métallique similaire à celui de l'échantillon vierge, (ii) une réduction du nombre de porteurs par piégeage, et (iii) une diffusion supplémentaire des porteurs. Comme observé précédemment, ce type de génération de défauts conduit en outre à une augmentation du coefficient Seebeck et à la diffusion des phonons.

IV.3.3 Évolution de l'endommagement maximal

La résistivité est sensible aux défauts et peut donc être une indication de l'accumulation de dommages dans les échantillons implantés. Afin de comprendre comment le processus de formation et d'accumulation des deux types de défauts (ponctuel et complexe) évolue au cours de l'implantation, un nouvel échantillon appelé Ar-cumul, a été implanté jusqu'à 5 dpa par pas de 1 dpa et suivi par des mesures de résistivité.

La figure IV.29 (a) présente la variation relative de la résistivité à l'ambiante attribuée soit à des défauts ponctuels (DP), soit à des défauts complexes et normalisée par la résistivité à saturation (toujours à 300 K) observée après l'implantation. Les évolutions des contributions de ces deux types de défauts sur la résistivité relative sont comparées et présentées figure IV.29 (b). La contribution des DP est donnée par la différence entre #1 et #2, c'est-à-dire $\Delta\rho_{DP}^{300K} = \rho_{\#1} - \rho_{\#2}$. D'autre part, la contribution des défauts de type complexe est donnée

par la différence entre #2 et la mesure de référence, c'est-à-dire $\Delta\rho^{300K}_{Complexes} = \rho_{\#2} - \rho_{ref}$. Les contributions de ces deux types de défauts sont comparées à un modèle qui simule l'accumulation du désordre dans l'échantillon. Des modèles phénoménologiques existent pour décrire l'accumulation de désordre dans les matériaux irradiés et permettent, par exemple, de prédire la transition cristal-amorphe. Le premier modèle décrivant l'accumulation des défauts d'implantation fut donné par Gibbons qui a proposé que la fraction volumique endommagée, notée f_D, suit une équation de type Poisson :

$$f_D = f_D(\infty)\left[1 - \Sigma_{k=0}^{n-1}\frac{(\sigma\phi)^k}{k!}e^{(-\sigma\phi)}\right] \tag{IV.7}$$

où $f_D(\infty)$ est la valeur de l'endommagement à saturation ($f_D(\infty) = 1$) pour obtenir l'amorphisation du matériau), σ la section efficace de création de défauts du désordre, ϕ la dose (ou dpa) et n le nombre d'impacts (pour un ion) nécessaire pour créer un endommagement permanent de la matrice. Pour $n = 1$, modèle de "Direct Impact" (DI), chaque ion incident crée un désordre permanent et l'équation devient :

$$f_D = f_D(\infty)[1 - e^{(-\sigma\phi)}] \tag{IV.8}$$

A faible dose, cette expression peut être approximée par une loi linéaire $f_D \sim \sigma\phi$, montrant que le désordre intervient dans une seule cascade. Lorsque n augmente, ($n > 1$), modèle de "Cascade Overlap" (CO), l'évolution de l'endommagement suit une forme sigmoïdale.

La courbe en pointillé, figure IV.29 (a), est caractéristique d'un processus d'impact unique (DI) pour la création de défauts et peut être décrite par l'équation (IV.9) et suppose dans ce cas qu'aucun recouvrement de cascade n'est nécessaire pour influencer la résistivité :

$$\Delta\rho^{300K} = \Delta\rho^{300K}_{sat}(1 - e^{(-\sigma\phi)}) \tag{IV.9}$$

où $\Delta\rho^{300K}_{sat}$ représente la résistivité résiduelle induite par les défauts à son niveau de saturation. L'impact sur la résistivité de ces deux types de défauts est similaire : une augmentation rapide avec la dose précédant une tendance à la saturation pour des niveaux d'endommagement plus élevés. Après l'implantation d'une dose élevée, il est courant d'observer la transition cristal-amorphe dans les échantillons implantés [226, 227]. D'après la figure IV.29, la résistivité tend à saturer autour de 5-6 dpa, indiquant ainsi la saturation potentielle de la formation des défauts. Cette observation peut éventuellement expliquer pourquoi aucune amorphisation de la structure n'a été signalée dans les observations MET lors de l'implantation à 5 dpa présen-

tée précédemment. En ce qui concerne le type de défauts, leur niveau de saturation diffère légèrement, avec $\Delta\rho_{sat}^{300K}(DP) \sim 2,4 \times 10^{-5}\Omega$.m et $\Delta\rho_{sat}^{300K}(Complexes) \sim 1,8 \times 10^{-5}\Omega$.m. Par conséquent, la contribution des DP semble être légèrement plus importante que celle des défauts complexes sur la résistivité. Cependant, la section efficace de dommage est identique pour les deux défauts, $\sigma = 0,75 \pm 0,1\text{dpa}^{-1}$, suggérant un processus de production similaire via les cascades d'endommagement. Cela signifie que les deux types de défauts ont été générés pendant le processus d'implantation et ne résultent pas de l'évolution de certains défauts pendant le recuit *in situ*. Cela est confirmé par les valeurs obtenues pour $\bar{n}_e^{Hall}$ (figure IV.26 (b)) qui restent constantes entre les #1 et #2, ce qui indique que les défauts complexes étaient déjà formés dans l'échantillon avant toute mesure.

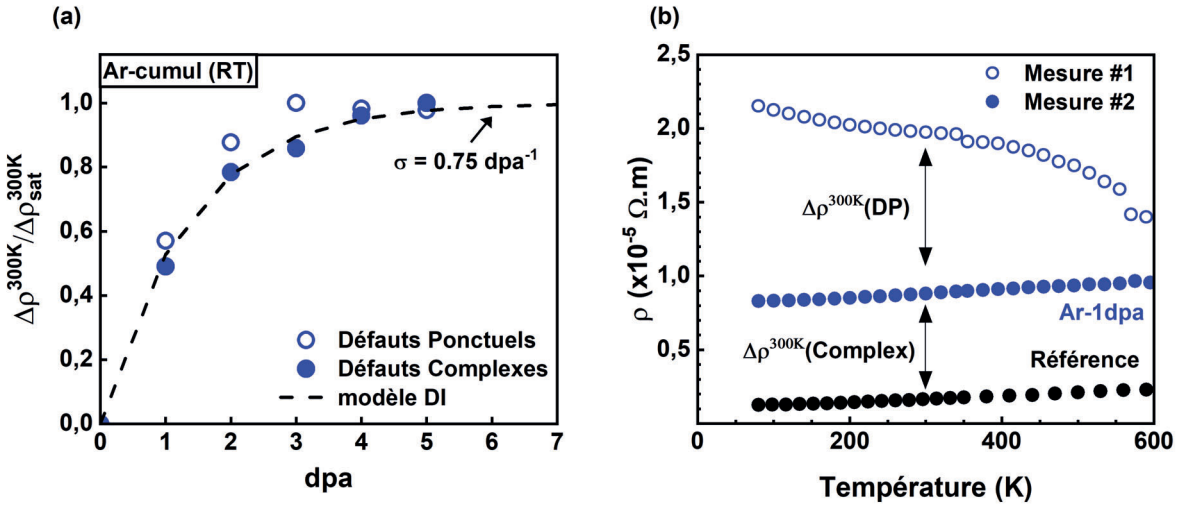


FIGURE IV.29 – (a) Valeurs à l'ambiante de l'augmentation relative de la résistivité en fonction du dpa pour un échantillon de ScN implanté cumulativement de 1 à 5 dpa. En pointillé est représenté le modèle de l'impact direct (DI) décrit par l'équation (IV.9). (b) Dépendance de la résistivité en fonction de la température montrant l'influence des deux types de défauts.

IV.4 Discussion

Reproductibilité de l'implantation

L'implantation ionique est une technique reproductible et donc les effets engendrés se doivent d'être analogues. Dans ce chapitre, la reproductibilité de l'implantation a été vérifiée dans le cadre d'un régime d'endommagement élevé de 5 dpa. Si des disparités ont été observés sur les propriétés TE, elles sont attribuées au processus de dépôt des films. L'évolution du bâti de déposition et de ses équipements associés a entrainé des modifications de microstructure.

Les résultats du Chapitre 3 ont permis de conclure sur le fait que les films possédaient des propriétés tout de même similaires dans leur état initial. Les analyses microstructurales, dont notamment la détermination des contraintes par la méthode des $sin^2\Psi$, ont montré des films fortement contraints à l'état initial pour la série 2022 alors que ceux de la série 2018 possédaient des contraintes de tension quasi négligeables. Ces contraintes témoignent donc d'une différence microstructurale entre les deux séries. De fait, certains effets induits par l'implantation se sont vu être exacerbés lorsque les deux séries sont comparées, notamment au niveau des analyses DRX et des propriétés TE dont ρ et S. L'état initial des échantillons est donc un facteur non négligeable et primordial lorsqu'il s'agit d'utiliser l'implantation ionique comme outil de modulation des propriétés TE de matériau en couche mince. Toutefois, les tendances restent les mêmes.

La vérification de la reproductibilité a également permis de montrer que la résistivité ou plus généralement, le mode de conduction des échantillons était modifié après implantation. Ce phénomène lié à la génération simultanée de défauts de type ponctuel est systématique quel que soit le taux d'endommagement appliqué. Ce mécanisme avait été observé dans le cas de films de $SrTiO_3$ pour lesquels le VRH prédominait dès l'état initial et voyait son effet s'amplifier avec l'implantation [127]. Cette amplification est également vérifiée dans le cas du ScN où T_M augmente avec le taux d'endommagement ce qui traduit une diminution du paramètre de localisation liée à une présence de défauts plus importante. Cette prédominance disparait par la simple application d'un recuit *in situ* à hauteur de 750 K. Le recuit *in situ* pendant la mesure de ρ a également été reporté dans le cadre de l'implantation du ScN au Mg^+ [13]. Finalement, quelles que soient la nature et la concentration d'ions implantés, les films subissent une diminution importante de ρ dès 400 K attribuée à une recombinaison des

défauts de type ponctuel.

Microstructure

L'argon est un atome lourd permettant de générer un grand nombre de défauts pour une faible concentration d'ions ce qui entraine des modifications microstructurales importantes dans les films. Ces modifications se traduisent notamment par de nombreuses hétérogénéités locales de déformations visibles par DRX (abaissement de l'intensité et augmentation de la FWHM) et MET (contraste spécifique). L'endommagement observé après implantation suggère que les premières interactions des ions avec les atomes de la cible génèrent des cascades de collisions dans lesquelles se forment des défauts de type ponctuel (paires de Frenkel par exemple) et de type complexe (amas de défauts). Du fait de leur faible solubilité, les gaz nobles tendent à s'agglomérer avec des défauts lacunaires puis à former d'autres défauts tels que des cavités ou des bulles, sous forme solide ou fluide, et selon les conditions d'implantation [228]. Les calculs de structure électronique ont d'ailleurs montré que le piégeage d'argon, comme celui de d'autres gaz, se réalise par le biais d'une mono- ou bi-lacune qui sont des défauts énergétiquement favorables [229, 230]. Donc, au cours du processus d'implantation, de nombreux interstitiels se recombinent avec des lacunes (recuit dynamique sous faisceau) ou s'associent avec d'autres interstitiels pour former des amas de défauts qui induisent un contraste spécifique en microscopie électronique. Les lacunes restantes piègent alors les atomes d'argon pour former des complexes argon-lacune, Ar_nV_m avec $m > n$.

La figure IV.30 résume les contraintes obtenues selon les différentes conditions auxquelles ont été soumis les échantillons de ScN des deux séries 2018 et 2022. De manière générale, l'implantation augmente la contrainte de compression qui est directement reliée à la densité de défauts induite. Les recuits thermiques permettent de "guérir" l'endommagement généré et entrainent alors une contrainte en tension. L'énergie apportée par les recuits est suffisante pour créer une dissociation ou migration des amas de défauts vers d'autres complexes pour ainsi former des bulles et autres complexes. Cette formation diminue la densité de défauts et par conséquent les hétérogénéités locales de déformation. Toutefois, la formation et la croissance de ces bulles semblent être le résultat de la combinaison de nombreux facteurs incluant la contrainte initiale du film, la densité de grains ou encore la mobilité des défauts, ce qui a pour conséquence de générer une distribution de bulles très hétérogène dans le film. Ce phénomène s'observe également dans d'autres matériaux, comme par exemple dans le SiC où la

croissance des bulles est valorisée plutôt par les joints de grains [231]. Dans le ScN, l'effet des joints de grains, étudié en comparant μ_{Hall} et μ_{opt}, semble être non négligeable mais n'a pu être quantifié précisément.

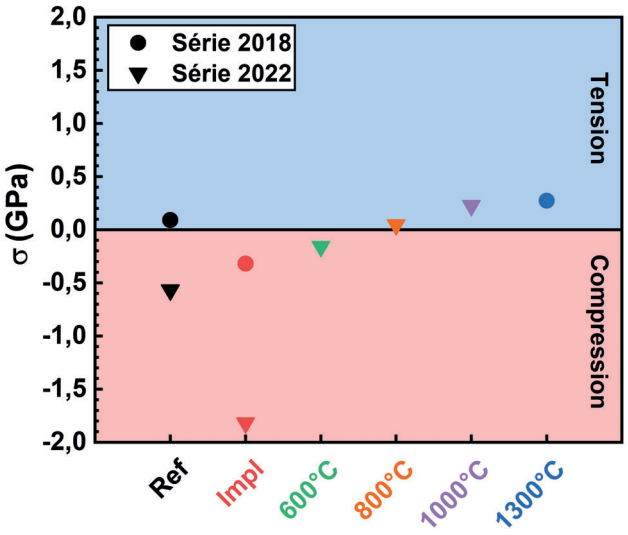


FIGURE IV.30 – Contrainte déterminée à partir des analyses DRX en fonction des différentes conditions auxquelles ont été soumis les films de ScN des séries 2018 et 2022.

Propriétés optiques

Outre les modifications des indices optiques des films, l'implantation d'argon fait varier la densité de porteurs $\bar{n}_e$ (Hall ou opt). Une diminution de $\bar{n}_e$ est observée et reliée au piégeage des porteurs par un type de défauts spécifiques mais non identifiables avec les techniques de caractérisations utilisées dans cette étude. Ce piègeage a un effet très concret sur le gap optique direct des films, puisque ce dernier voit sa valeur décroitre, figure IV.31. Les recuits thermiques permettent quant à eux de progressivement libérer les porteurs. Cet effet est la preuve concrète de la sensibilité du ScN au décalage de Burstein-Moss, décrit dans la littérature à de nombreuses reprises [157, 160, 180]. En comparant nos points de mesures à ceux de la littérature un bon accord a été trouvé avec une loi permettant de décrire ce décalage tel que $\Delta E \propto n^{2/3}$. Néanmoins, le résultat obtenu pour les points représentant les échantillons implantés est surprenant au regard de sa valeur qui se veut supérieure à celle des échantillons recuits. Si il est possible de justifier que la DOS n'est que très peu modifiée étant donné que les échantillons décrivent convenablement le décalage de Burstein-Moss, il n'est pas impossible que localement des variations de la DOS surviennent lorsque des lacunes ou autres types de défauts sont introduits dans la matrice [12, 141]. Ces variations entrainent des modifications

des propriétés TE des films mais peuvent également agir sur la masse effective des électrons. Dans cette étude la masse effective a été fixée à une valeur de $0{,}4m_0$ [160] permettant ainsi de déduire μ_{opt} et n_e^{opt} à partir du modèle. Cependant si dans le modèle le paramètre fixe avait été n_e^{Hall} une évolution de la masse effective aurait pu être observée en fonction des conditions auxquelles ont été soumis les échantillons. Cette voie de recherche n'ayant pas été priorisée dans ces travaux de thèse, il n'est pas possible de réellement discuter de l'influence de l'implantation sur m^*. Par contre cette approche permettrait potentiellement d'éclaircir l'incertitude à prendre en compte sur ces valeurs de E_G qui semblent surestimées après implantation.

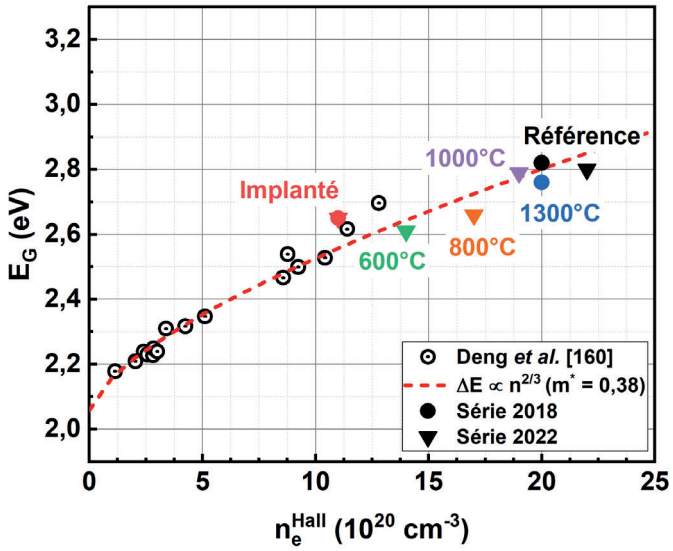


FIGURE IV.31 – E_G en fonction de $\bar{n}_e^{Hall}$ pour les différents films de ScN des séries 2018 et 2022.

Propriétés TE

La décroissance importante de la conductivité thermique du ScN après implantation à l'argon, avec des dopants (étude au Mg^+) [13] ou encore des éléments non électriquement actifs (étude au Li^+) [130] est essentiellement liée aux défauts introduits qui réduisent le libre parcours moyen des phonons et par conséquent augmente la diffusion de ces derniers. Cette réduction a également été observée pour d'autres systèmes dont notamment le Bi_2Te_3 irradié à l'hélium pour lequel une réduction de κ, issue uniquement des défauts générés par le passage des ions, a été observée [124]. Donc, que l'élément introduit soit un dopant ou un élément inerte, l'influence sur κ est uniquement reliée aux défauts générés dans la matrice. Les recuits thermiques appliqués après implantation engendrent une augmentation de la conductivité thermique due à la recombinaison/évolution des défauts observée par MET ou DRX.

Les caractérisations du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique ont permis de montrer que les défauts résultant de l'implantation sont électriquement actifs. Outre la modification du mode de conduction des échantillons discutée précédemment après implantation (effet des défauts ponctuels), une augmentation de la résistivité a été observée (effet des défauts stables jusqu'à 750 K). Elle est principalement reliée à la diminution parallèle de la mobilité et de la densité des porteurs de charge. Les défauts générés représentent des obstacles importants au mouvement des charges libres, augmentant ainsi leur diffusion. De plus, la diminution de $\bar{n}_e$ prouve qu'une partie des défauts représente des centres de piégeage pour les charges libres. En mettant en lien ces observations avec les résultats obtenus par ellipsométrie, on se rend compte que ces centres sont également à l'origine de niveaux profonds de type accepteur qui influencent les propriétés de transport et optiques du matériau. Grâce à ce piégeage, S voit sa valeur augmenter fortement après implantation. Pour ces deux paramètres, la tendance des recuits thermiques est identique à celle observée pour κ à savoir une "guérison" progressive de l'endommagement généré.

Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus pour implantation du ScN au Mg et Li [13, 130] mais également avec l'implantation de matériaux TE différents [124, 126, 127, 129]. Néanmoins, l'utilisation d'un dopant peut s'avérer bénéfique pour les propriétés électriques et le coefficient Seebeck mais son comportement est difficilement anticipable du fait des relations dopant/défaut.

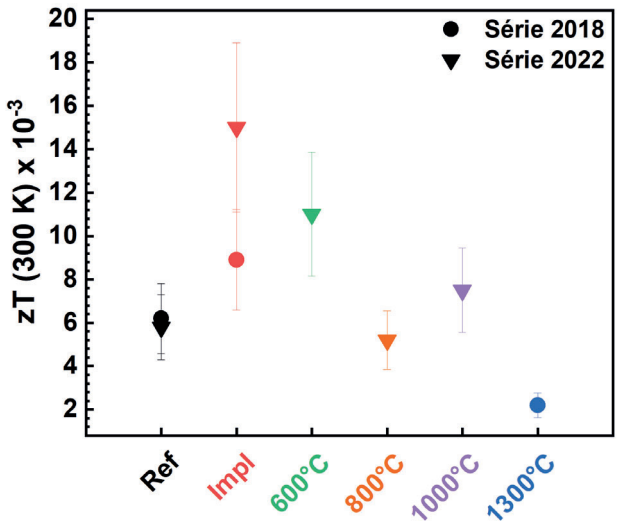


FIGURE IV.32 – zT à l'ambiante en fonction pour les différents films de ScN des séries 2018 et 2022.

La figure IV.32 illustre les valeurs de zT des différents échantillons. Néanmoins, il est important de garder à l'esprit que ces valeurs de zT permettent simplement de comparer qualitativement les modifications liées à l'implantation et ne sont pas représentatives des valeurs exactes de ces échantillons. La raison est purement géométrique et liée aux différentes caractérisations. Dans le cas de ρ et S, les résultats obtenus proviennent de mesures dans le plan de l'échantillon alors que dans le cas de la conductivité thermique, la mesure est normale au plan et suit la direction de croissance des colonnes. Il est donc logique de penser que κ serait plus faible dans le plan de l'échantillon. D'après la figure IV.32, l'implantation permet d'améliorer le zT des échantillons. Cette amélioration est toujours effective avec le recuit à 600°C, mais au-delà les effets liés à l'implantation semblent s'estomper sur le zT. Donc selon les conditions d'implantation et l'état initial des échantillons, il est possible d'améliorer les propriétés TE du ScN.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre l'effet de l'implantation d'ions argon a été étudié sur les propriétés physiques des films minces de ScN. Une première partie de ce chapitre a été destinée à l'implantation d'un régime d'endommagement élevé (5 dpa). La reproductibilité de l'endommagement a été vérifiée et confirmée sur deux séries distinctes d'échantillons. Les résultats issus des caractérisations structurales ont montré une microstructure fortement perturbée mais non amorphisée et d'importantes contraintes de compression générées par les défauts. Les propriétés TE des films sont améliorées via l'implantation avec notamment une augmentation du coefficient Seebeck et une importante diminution de la conductivité thermique, ce qui conduit à une augmentation du zT de 150 % après implantation. Les recuits thermiques, appliqués à la suite de l'implantation, ont guéri l'endommagement introduit mais les défauts n'ont pas disparu et ont au contraire évolué en maintenant leurs effets sur les propriétés TE des films.

Dans la seconde partie de ce chapitre, le changement du mécanisme de conduction après implantation a été étudié pour un régime d'endommagement plus faible (1 dpa). Ce changement apparait quels que soient la série et le niveau d'endommagement utilisés. Deux types de défauts ont été mis en évidence :

- des défauts de type ponctuel stables jusqu'à 400 K et qui se recombinent au-delà de cette température,
- des défauts de type complexe qui sont stables jusqu'à un minimum de 750 K.

Les défauts de type ponctuels sont responsables de la conduction de type VRH. L'analyse des résultats a également montré selon le modèle de Mott que le paramètre de localisation était lié à la concentration de défauts ponctuels. Le recuit *in situ* de ces défauts a permis de rétablir le comportement dégénéré du transport, laissant place à des défauts de type complexes qui modifient les propriétés TE des films à travers la création de niveaux profonds de type accepteurs dans la bande interdite par exemple. Dans le cas des doses d'accumulation, la cinétique des deux types de défauts a suivi un modèle d'impact direct révélant qu'ils se sont formés directement dans la cascade de déplacements.

A retenir

- Sensibilité au décalage de Burstein-Moss après implantation.
- Changement du mode de conduction : génération de défauts de type ponctuel.
- Piégeage des porteurs : génération de défauts de type complexe.
- Augmentation de S et diminution de κ.
- Création des défauts par impact direct.

Chapitre V

Modification des propriétés physiques par implantation d'hélium

Sommaire

V.1 Introduction et paramètres d'implantation 162

V.2 Régime d'endommagement intermédiaire (1 dpa) 164

V.2.1 Évolution des propriétés structurales 164

V.2.1.1 Analyse de la microstructure par MET 164

V.2.1.2 Évolution des propriétés optiques 168

V.2.2 Propriétés thermoélectriques 169

V.2.2.1 Évolution des propriétés de transport électrique 169

V.2.2.2 Évolution du coefficient Seebeck 173

V.3 Mécanismes de conduction à 1 dpa et implantation cumulative 175

V.3.1 Influence sur les mécanismes de conduction 175

V.3.2 Évolution de l'endommagement maximal 177

V.4 Discussion 179

V.5 Conclusion 184

V.1 Introduction et paramètres d'implantation

Le chapitre précédent a permis de montrer que l'implantation d'argon avec un régime d'endommagement élevé à 5 dpa, ou plus faible à 1 dpa permet de modifier les propriétés physiques des films et notamment d'améliorer leurs propriétés TEs. L'argon est un atome lourd qui induit de nombreux dommages et les effets observés sont majoritairement liés aux défauts générés et non à l'espèce introduite. Une question peut se poser : qu'advient-il si l'ion utilisé est plus léger que l'argon, donc si le rapport dégâts/ion diffère ? Pour répondre à cette question, de l'hélium (He) a été implanté dans les films. Pour rappel, à une énergie donnée de 160 keV, le rapport V(lacunes)/ion vaut 110 pour l'hélium et 1406 pour l'argon. Afin de réaliser un endommagement similaire à celui de l'argon, il sera nécessaire d'augmenter fortement la fluence.

Dans la littérature, des ions He ont été utilisés pour irradier des films minces de Bi_2Te_3. Pour effectuer l'irradiation, les ions ont été implantés plus profondément dans le substrat, générant ainsi des défauts tout le long du film. Les résultats obtenus étaient prometteurs montrant notamment une réduction de κ de 35%, avec en parallèle une augmentation du facteur de puissance PF selon la dose appliquée. Il serait donc intéressant d'observer comment la formation des défauts se produit dans le ScN lorsque la concentration d'ions implantés est plus élevée.

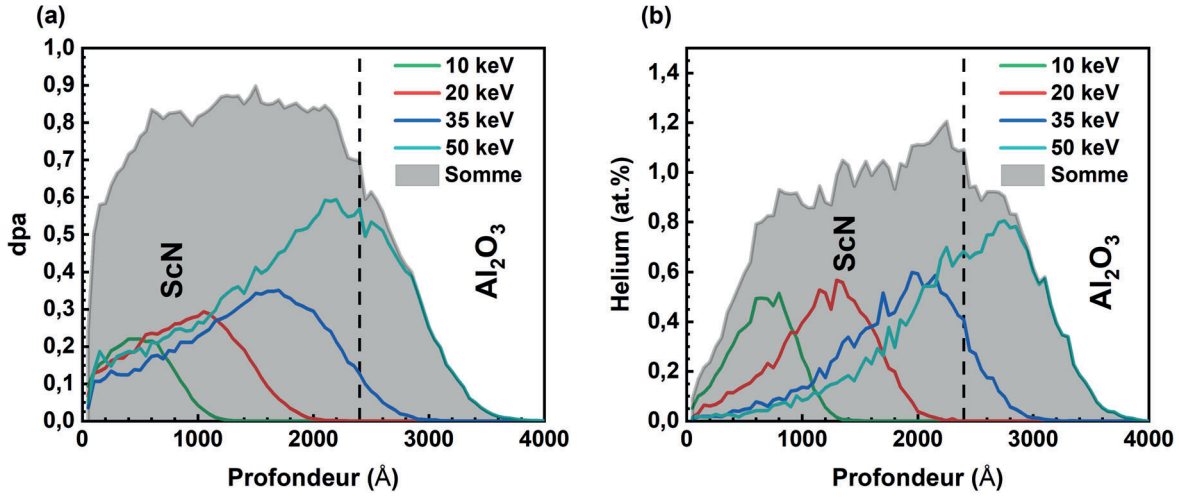


FIGURE V.1 – Profils (a) d'endommagement (dpa) et (b) de concentration des ions He utilisés dans le cadre d'une implantation à un régime de 0,9 dpa.

Le choix a été de préserver le processus multi-énergies présenté précédemment, en utilisant cette fois quatre énergies afin de générer un endommagement homogène sur toute

l'épaisseur des films. Les figures V.1 (a) et (b) présentent les profils de dpa et de concentration utilisés pour cette étude. L'endommagement total, figure V.1 (a) est maximal autour de 0,9 dpa et comparable à celui utilisé pour l'argon à 1 dpa. La concentration moyenne d'ions hélium se situe autour de 0,5 % contre 0,02% pour l'argon. Il faut donc 25 fois plus d'ions hélium pour générer un endommagement similaire à celui étudié à l'argon. Les effets observés seront potentiellement plus dominés par l'espèce implanté que par les défauts. Le tableau V.1 résume les différents paramètres obtenus à partir des simulations SRIM.

Énergie (keV)	R_P (nm)	ΔR_P(nm)	**Skewness**	**V/ion**	**Fluence** ($\times 10^{15}$cm^{-2})	**dpa**$_{max}$
50	245	63	$-0{,}84$	91	12	0,6
35	183	54	$-0{,}56$	78	6,4	0,35
20	116	41	$-0{,}35$	63	4,8	0,3
10	64	26	$-0{,}10$	45	3,2	0,22

TABLEAU V.1 – Paramètres liés à l'implantation d'ions hélium déterminés par les simulations SRIM pour différentes énergies.

Dans la première partie de ce chapitre, les résultats obtenus après implantation et recuits post-implantation seront présentés. Il sera montré que les défauts générés par hélium induisent des effets similaires à ceux reportés après implantation d'argon. Outre ces similitudes, des différences seront retenues dont notamment une distribution particulière des défauts observée par MET et un comportement de la bande interdite optique qui n'obéit plus au décalage de Burstein-Moss.

Dans la seconde partie de ce chapitre, la modification des propriétés de transport sera étudiée. Il sera présenté le mécanisme de conduction lié à la théorie de Mott, toujours valable dans le cas de l'hélium. La saturation en défauts sera également étudiée par le biais d'essais par implantation cumulative.

V.2 Régime d'endommagement intermédiaire (1 dpa)

Cette étude a été réalisée sur les deux séries d'échantillons. La série de 2018 (lot 65) a été utilisée pour les observations microscopiques, dont notamment la caractérisation des échantillons après différentes températures de recuits. Cinq échantillons seront présentés en MET. Pour ce qui est des caractérisations restantes, elles ont été réalisées avec des échantillons de la série 2022 (lot 12) dont un échantillon à l'état initial, un implanté, un recuit à 400°C et un dernier échantillon implanté puis recuit de manière successive de 400 à 1000°C par palier de 200°C.

V.2.1 Évolution des propriétés structurales

V.2.1.1 Analyse de la microstructure par MET

La figure V.2 (a) représente la micrographie en champ clair et en axe de zone de l'échantillon implanté à 0,9 dpa à l'hélium. De manière analogue aux ions argon, les ions hélium créent de nombreux défauts dont le contraste spécifique est représenté par des mouchetis noirs. De plus, ce contraste est distribué de manière homogène sur toute l'épaisseur implantée. Aucune transition ou zone amorphe n'est constatée, comme le montre la figure V.2 (b) pour laquelle la structure cristallographique du film est maintenue.

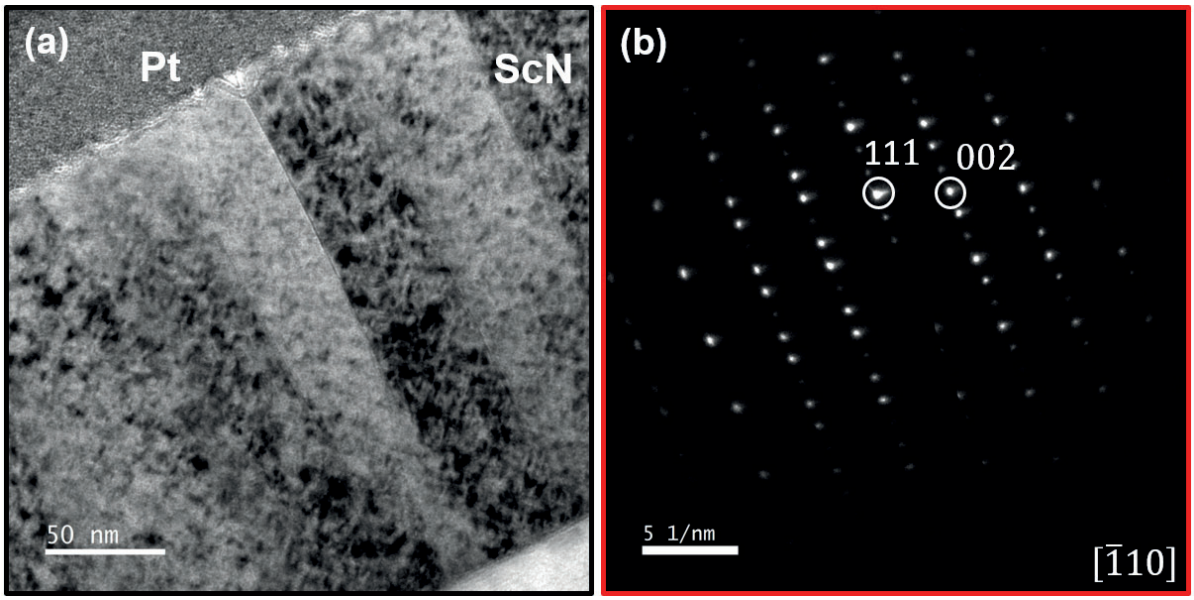


FIGURE V.2 – Film de ScN implanté à l'He : (a) micrographie en champ clair et (b) le diagramme de diffraction correspondant.

Les figures V.3 (a) et (b) sont les micrographies de l'échantillon implanté, orientées dans les conditions de Fresnel pour observer les défauts spécifiques liés à l'implantation de gaz.

Contrairement à l'argon, des cavités sont observées après implantation. Le terme cavité sera employé dans la suite car le STEM-EDS n'a pas permis de détecter l'hélium. Ces cavités sont pour la majorité de taille nanométrique et difficilement percevables. Certaines sont plus larges et sont réparties de manière aléatoire dans l'échantillon. Dans certains cas, si les conditions sont remplies (pression, contrainte, énergie, ...), des cavités semblent s'aligner selon la direction de croissance du film, indiquant que leur formation est potentiellement favorisée le long des joints de grains.

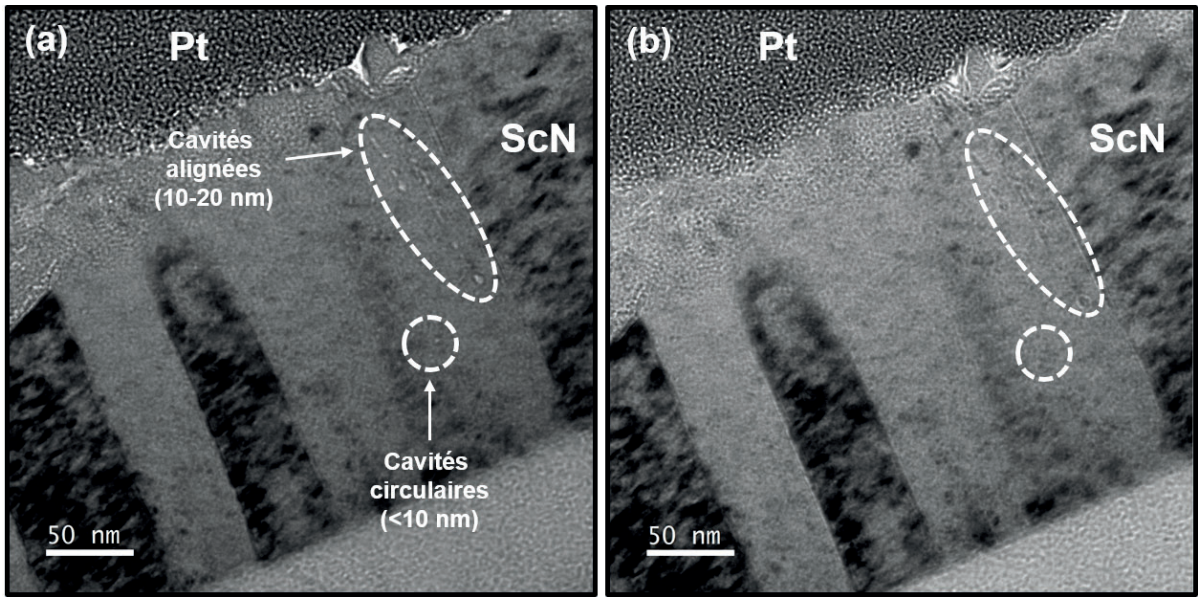


FIGURE V.3 – Film de ScN implanté à l'He : micrographies en champ clair et hors axe de zone (a) sous focalisées et (b) sur focalisées montrant les différentes cavités présentes. Les cercles en pointillés mettent en avant des cavités particulières.

Les figures V.4 (a)-(d) représentent les micrographies en conditions de Fresnel des échantillons recuits à 600°C et à 900°C après implantation. La plupart des cavités maintiennent leur taille nanométrique et sont difficilement observables. Certaines apparaissent néanmoins plus larges dans des zones très localisées. Il semblerait donc que dans certaines zones, les conditions liées aux contraintes de la microstructure ou à l'énergie thermique apportée par exemple, permettent de faire grossir quelques cavités soit par un mécanisme d'Oswald Ripening soit par migration.

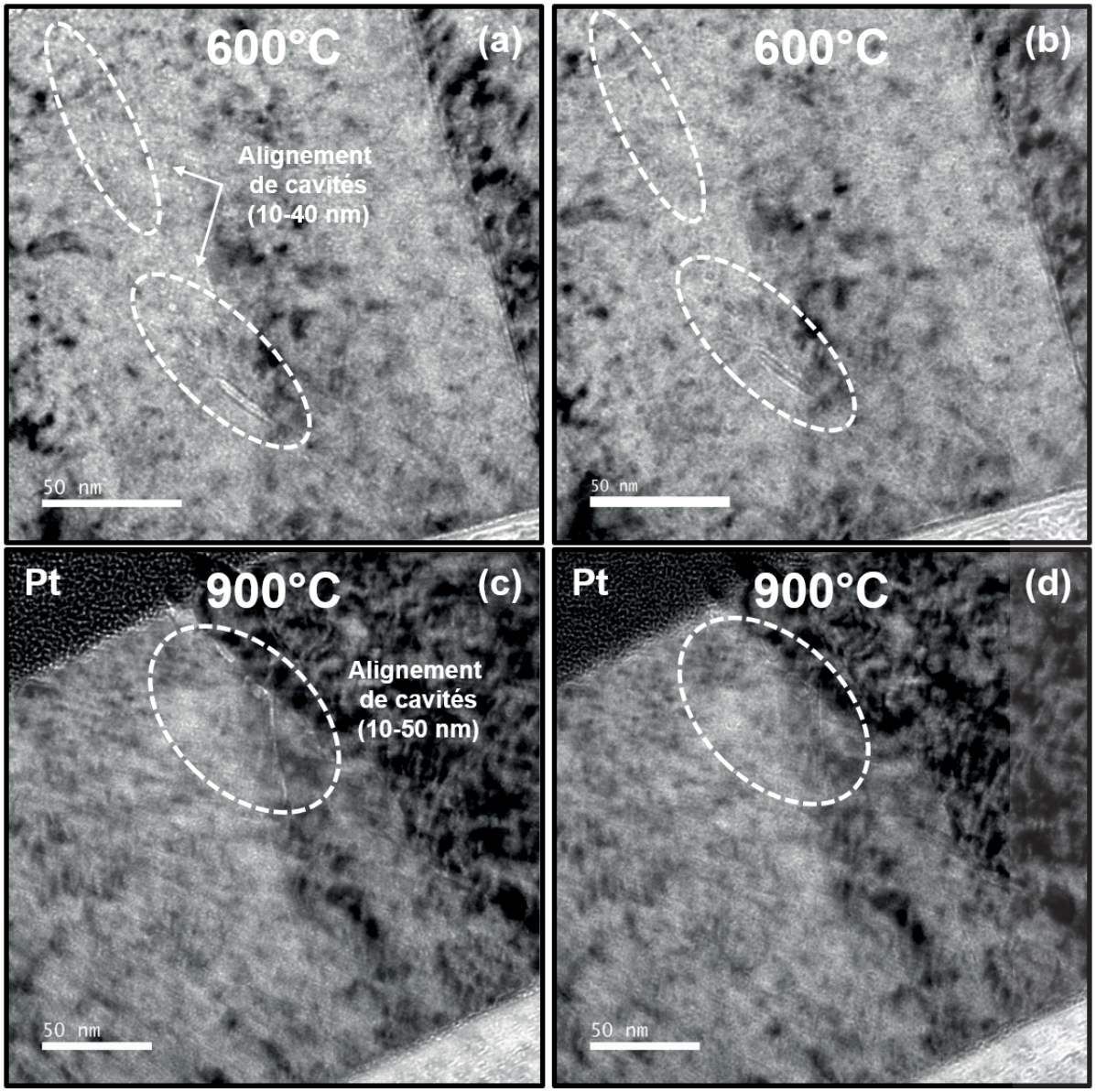


FIGURE V.4 – Films de ScN implantés à l'He : micrographies en champ clair et hors axe de zone (a) et (c) sous focalisées et (b) et (d) sur focalisées montrant les différentes cavités présentes après un recuit à 600 et 900°C. Les cercles en pointillés mettent en avant des cavités particulières.

A 1100°C, figures V.5 (a) et (b), aucune évolution majeure des cavités n'a été observée. On note cependant l'existence de cavités plus larges, localisées dans certaines zones, comme c'était le cas précédemment à 600 et 900°C. Par contre, après recuit à 1300°C la densité de cavités, de diamètre supérieur à 10 nm, augmente de manière importante, comme cela est montré figure V.5 (c) et (d). Certaines cavités sont distribuées de manière aléatoire dans les films alors que d'autres tendent à s'aligner dans la direction de croissance [111]. Cela suggère que certaines de ces cavités migrent ou se forment directement dans les joints de grains ce

qui expliquerait cet alignement particulier. Au-delà d'un recuit à 1300°C, les joints de grains semblent donc clairement accélérer le processus de grossissement des cavités ce qui n'a pas été observé dans le cas de l'argon.

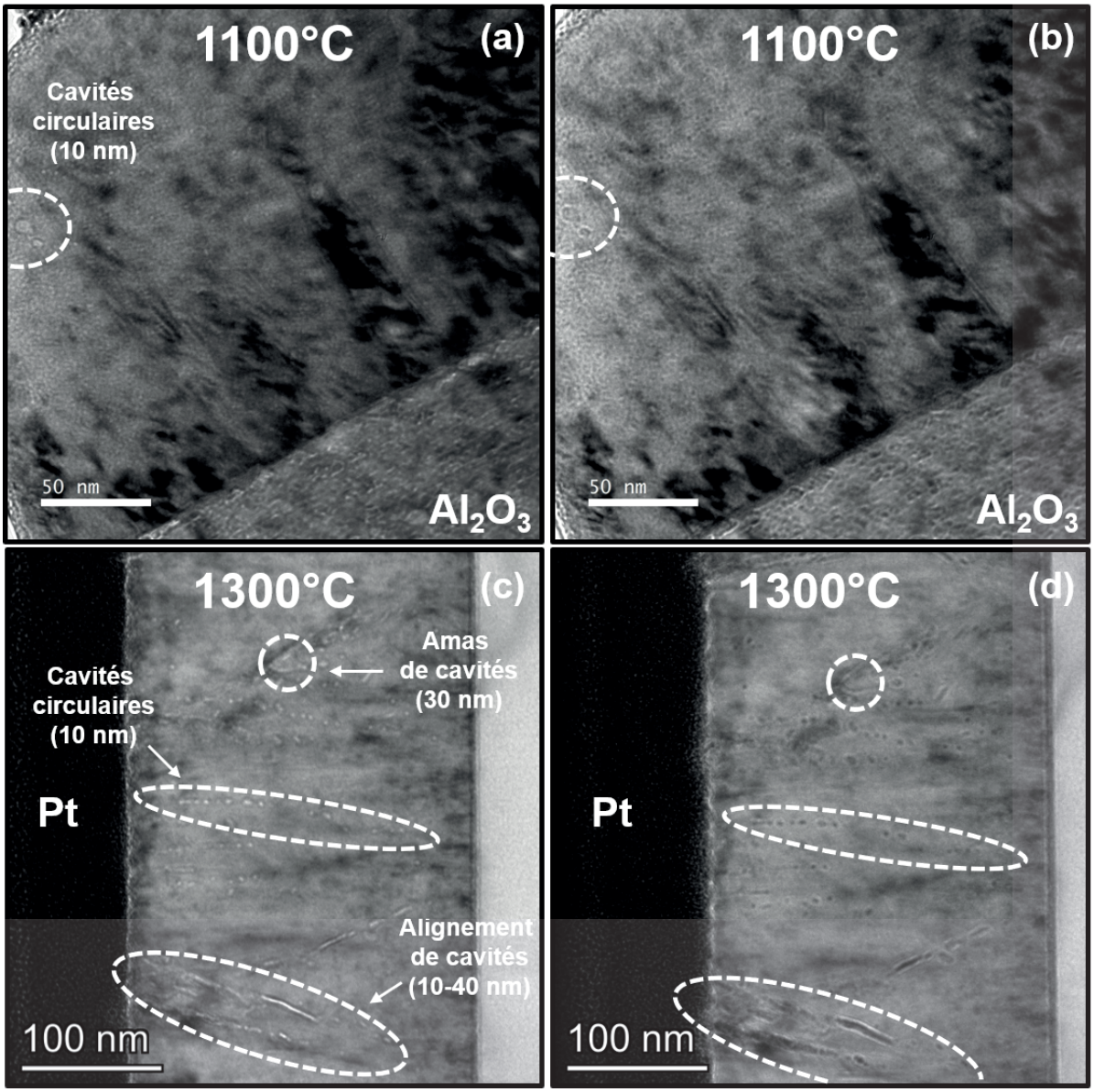


FIGURE V.5 – Film de ScN implanté à l'He : micrographies en champ clair et hors axe de zone (a) et (c) sous focalisées et (b) et (d) sur focalisées montrant les différentes cavités présentes après un recuit à 1100 et 1300°C. Les cercles en pointillés mettent en avant des cavités particulières.

V.2.1.2 Évolution des propriétés optiques

Figure V.6 (a) sont représentées les lois de dispersion des films implantés et recuits. Similairement à l'étude sur l'argon, après implantation d'He l'indice k perd sa gamme transparente au profit d'une absorption importante. De plus, la partie décrite par l'oscillateur de Drude (> 900 nm) est fortement diminuée lorsqu'elle est comparée à l'état initial. Les recuits thermiques réalisées à 400, 600, 800 et 1000°C restaurent progressivement l'allure des indices et la couleur des échantillons (figure V.6 (d)), avec à 1000°C une restauration quasi complète. Ces résultats démontrent indirectement une évolution et/ou restauration progressive des défauts.

La figure V.6 (b) représente le Tauc-Plot des échantillons. Les courbes ont globalement une allure identique et seul l'échantillon implanté diffère. L'encart, qui représente un élargissement de la zone de détermination de E_G, suggère cette fois une augmentation de ce dernier après implantation, tableau V.2. Ce résultat est contraire à celui obtenu pour l'implantation à l'argon. Les recuits thermiques permettent quant à eux de progressivement rétablir la valeur de E_G. Dans le tableau V.2 sont également reportées les valeurs de μ_{opt} et n_e^{opt}. Ces valeurs présentent des tendances très similaires à celles obtenues pour l'argon, c'est à dire une diminution de μ_{opt} et n_e^{opt} après implantation et les recuits restaurent progressivement ces valeurs. Néanmoins, le recuit le plus faible à 400°C ne semble pas réellement différer de l'échantillon implanté.

État	$\boldsymbol{\mu_{opt}}$ ($cm^2.V^{-1}s^{-1}$)	$\boldsymbol{n_e^{opt}}$ $\times 10^{21}$ (cm^{-3})	$\boldsymbol{E_G}$ **Tauc-Plot** (eV)
Référence	28 ± 2	$2{,}0 \pm 0{,}2$	$2{,}79 \pm 0{,}05$
Implanté	$\sim 2 \pm 2$	$\sim 1 \pm 0{,}2$	$3{,}07 \pm 0{,}05$
Recuit (400°C)	$\sim 2 \pm 2$	$\sim 1{,}2 \pm 0{,}2$	$3{,}02 \pm 0{,}05$
Recuit (600°C)	15 ± 2	$1{,}4 \pm 0{,}2$	$2{,}94 \pm 0{,}05$
Recuit (800°C)	17 ± 2	$1{,}6 \pm 0{,}2$	$2{,}84 \pm 0{,}05$
Recuit (1000°C)	22 ± 2	$1{,}8 \pm 0{,}2$	$2{,}84 \pm 0{,}05$

TABLEAU V.2 – Différents paramètres obtenus par ellipsométrie dans le cas du ScN à l'état initial, après implantation et après recuit à 400, 600, 800 et 1000°C.

Les valeurs de E_G sont reportées sur la figure V.6 (c) en fonction de leurs densités de porteurs respectives mesurées par effet Hall $\bar{n}_e^{Hall}$. La loi en $\Delta E \propto n^{2/3}$, qui décrit le comportement du ScN lié au décalage de Burstein-Moss, n'est plus suivie par ces nouveaux points de mesure. L'implantation à l'hélium élève cette fois la valeur de E_G et les recuits à 400 et 600°C ne

permettent pas de rejoindre la loi du Burstein-Moss. Il faut attendre les recuits à 800 et 1000°C pour rejoindre la courbure de la loi adaptée de [160]. Cette évolution est très contraire à la sensibilité que devrait avoir le ScN au décalage de Burstein-Moss. Ce résultat sera discuté plus tard dans le chapitre.

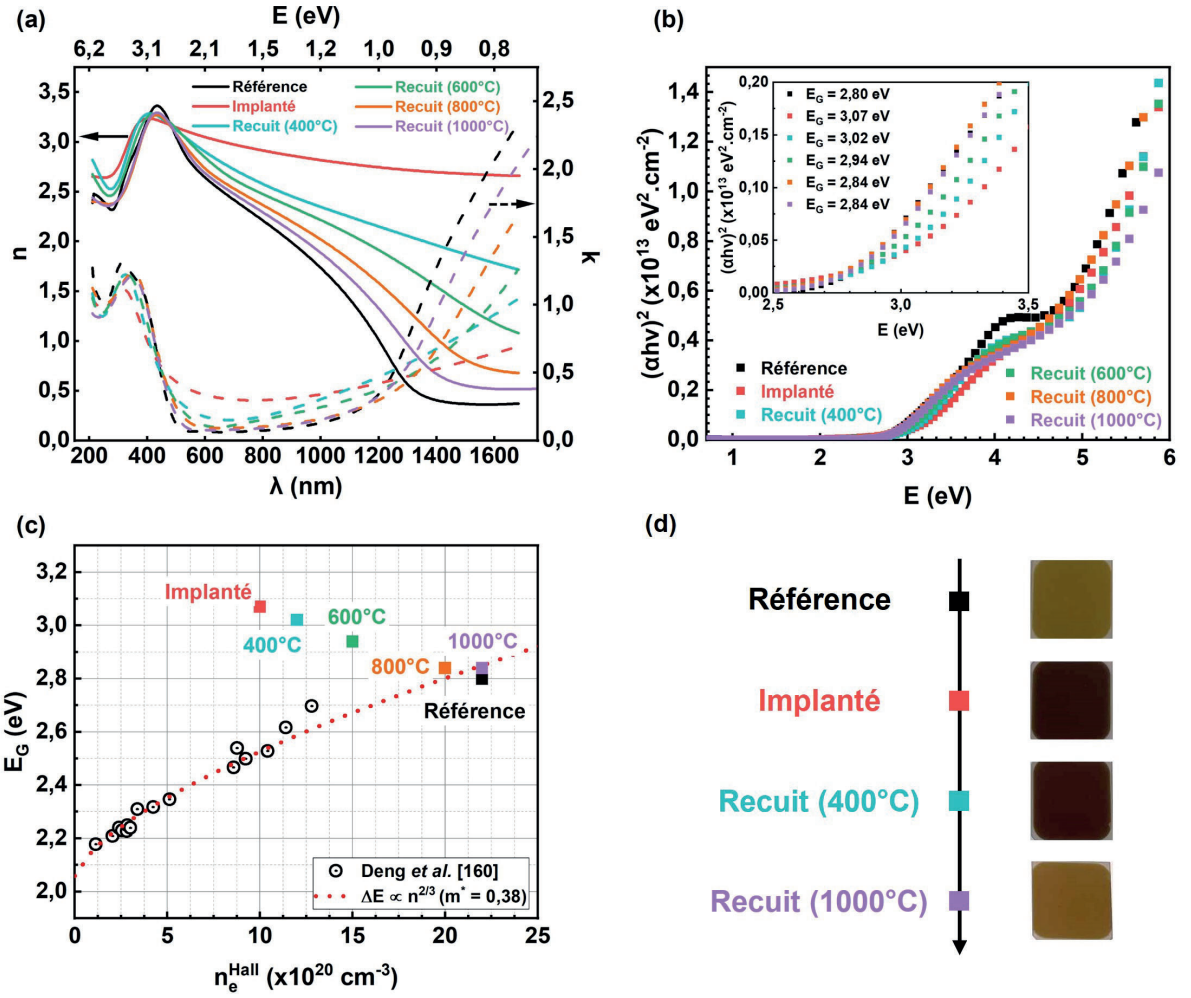


FIGURE V.6 – (a) Lois de dispersion n et k en fonction de la longueur d'onde λ à l'état initial, après implantation et après différentes températures de recuit. (b) Tauc-Plot correspondants. L'encart est un agrandissement de la zone de détermination du gap optique direct. (c) Gap optique E_G en fonction de la densité de porteurs n_e^{Hall}, adapté de [160]. (d) Évolution de la couleur des échantillons selon leur historique.

V.2.2 Propriétés thermoélectriques

V.2.2.1 Évolution des propriétés de transport électrique

L'implantation à l'hélium influence la résistivité du ScN de la même manière que l'argon, comme le montre la figure V.7. Après implantation, la première mesure effectuée sur

l'échantillon montre d'une part une très forte augmentation de $\rho(T)$ mais également une modification de sa pente qui devient négative $\frac{\partial \rho}{\partial T} < 0$. Une modification du mode conduction a donc eu lieu, passant d'un comportement métallique à l'état initial vers un comportement de type semi-conducteur. Dès 400 K, $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ augmente, accélérant ainsi la chute de la résistivité. La seconde mesure diffère de la mesure # 1 et montre le retour du comportement de type métallique de $\rho(T)$, indiquant une recombinaison de certains défauts pendant la mesure. Une troisième mesure sur la même gamme de température ne dénote plus aucune évolution et est identique à la mesure # 2. L'implantation à l'hélium génère donc également deux types défauts : des défauts de type complexe stables jusqu'à au moins 750 K et des défauts de type ponctuel qui se recombinent dès 400 K. Ce comportement sera étudié plus en détail dans la seconde partie de ce chapitre.

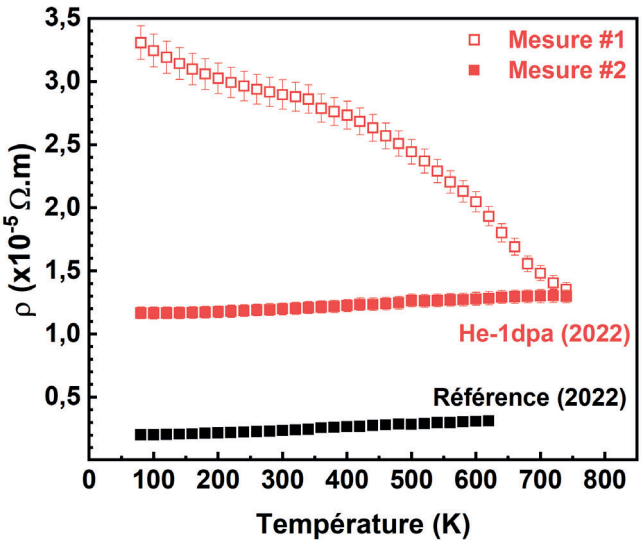


FIGURE V.7 – Dépendance en température de la résistivité dans le cas de l'échantillon de référence et implanté à l'hélium.

La figure V.8 (a) représente les différentes courbes de $\rho(T)$ obtenues. L'allure linéaire dès 180 K, caractéristique du comportement de type métallique, est observée pour tous les échantillons. Le tableau V.3 résume les paramètres obtenus à partir des équations (IV.2) et (III.3), ainsi que la valeur de résistivité à l'ambiante. Les valeurs des pentes de $\rho(T)$ varient légèrement, indiquant une faible évolution de l'interaction électron-phonon. Le même constat est fait à partir de l'équation de Bloch-Grüneisen qui montre que l'interaction électron-phonon évolue peu après implantation et/ou recuits. Le terme ρ_D vaut 9,5 $\times 10^{-6}$ Ω.m après implantation et les recuits le réduisent progressivement indiquant une guérison de l'endommagement couplée à une évolution des défauts.

État	$\alpha \times 10^{-9}(\Omega.m.K^{-1})$	$\rho_R \times 10^{-6}(\Omega.m)$	$\rho_D \times 10^{-6}(\Omega.m)$	ρ(300 K) $\times 10^{-6}(\Omega.m)$	θ_D (K)
Référence	2,4	1,7	0	2,4	600
Implanté	2,6	1,7	9,5	12,0	492
Recuit (400°C)	2,9	1,7	8,4	11,0	495
Recuit (600°C)	2,9	1,7	4,5	7,0	510
Recuit (800°C)	2,5	1,7	3,3	5,8	550
Recuit (1000°C)	3,3	1,7	2,5	5,2	550

TABLEAU V.3 – Paramètres de la résistivité obtenus à partir de l'ajustement de l'équation (IV.2) et résistivité à l'ambiante des différents échantillons implantés à l'hélium. θ_D a été estimée à partir de la fonction de Bloch-Grüneisen, équation (III.3).

La figure V.8 (b) représente les densités de porteurs mesurées en température. Pour la majorité, après implantation ou recuits elles apparaissent bruitées. Après implantation, $\bar{n}_e^{Hall}$ est évalué à $1{,}0 \pm 0{,}3 \times 10^{21}$ cm^{-3}, soit deux fois moins que l'échantillon référence. On observe à nouveau un piégeage des porteurs et la présence de niveaux profonds de type accepteur également responsables du changement de couleur. La tendance de "guérison" après recuit est également suivie par la densité de porteurs qui tend vers sa valeur initiale du fait de la disparition progressive des défauts de type accepteur. Néanmoins, contrairement à l'argon, $\bar{n}_e^{Hall}$ semble être restauré dès 1000°C suggérant alors que les porteurs piégés sont libérés plus rapidement dans ce cas. A propos des porteurs, que ce soit à 1 dpa d'hélium ou 5 dpa d'argon, leur densité semble diminuer de la même quantité. Donc, à priori, l'implantation à l'hélium se veut plus efficace dans le piégeage des porteurs et implicitement dans la génération des défauts complexes de type accepteur. Cela rejoint les observations MET qui montrent une densité de défauts (cavités) plus importante et répartie de façon plus homogène que lors de l'implantation à l'argon. Avec la densité de gaz plus importante dans le cas de l'hélium, le désordre par ion incident apparait être distribué de manière plus homogène.

Enfin, la figure V.8 (c) présente les mobilités des échantillons. En ajustant ces courbes à l'équation (IV.3) le terme μ_R retenu vaut 15 cm^2.V^{-1}.s^{-1}. Après implantation, une forte diminution de la mobilité est observée, avec $\mu(300K) = 5{,}2$ et $\mu_D = 8{,}6$ cm^2.V^{-1}.s^{-1}. Le recuit à 400°C ne permet pas de restaurer la mobilité ($\mu_{Hall}(300K)$) et les défauts ne semblent pas évoluer au vu du terme μ_D qui reste similaire. Pour les recuits suivants, la mobilité n'est toujours pas restaurée et varie entre 5 et 7 cm^2.V^{-1}.s^{-1}. Une légère augmentation de μ_D se manifeste pour les températures les plus élevées mais ces valeurs ne sont pas significativement différentes et ne traduisent pas une restauration progressive de l'endommagement sur la mobilité.

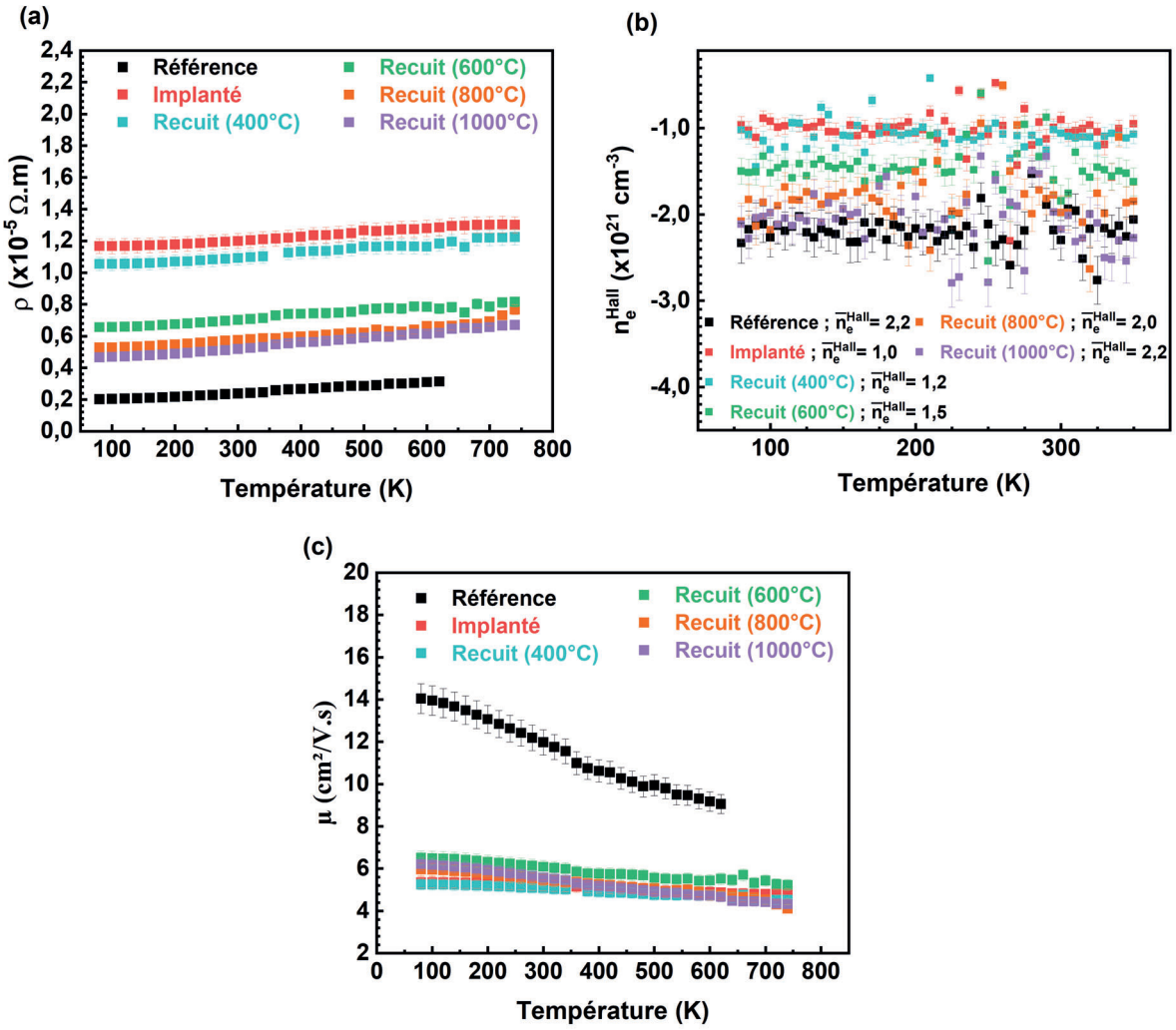


FIGURE V.8 – Dépendance en température de (a) la résistivité, (b) la densité de porteurs et (c) de la mobilité pour les films à l'état initial, après implantation et après différents recuits thermiques.

Dans le tableau V.4, le rapport μ_{opt}/μ_{Hall} évolue également selon les différentes conditions auxquelles est soumis le film de ScN. Après implantation et recuit à 400°C, le rapport est inférieur à un suggérant que les défauts influencent fortement la mobilité des porteurs dans les grains. Les recuits successifs augmentent de nouveau ce rapport et dépassent la valeur obtenue pour l'état initial dans le cas des recuits à 800 et 1000°C, alors que la mobilité mesurée par effet Hall reste quasi identique. Du point de vue du rapport, les joints de grains voient leur contribution augmenter sur les porteurs de charge. Cependant, l'effet des joints de grain n'influence pas μ_{Hall} avec l'augmentation de la température de recuit alors que μ_{opt} est restaurée progressivement. Cela peut s'expliquer par le fait que les défauts, évoluant avec l'apport énergétique des recuits, migrent dans les joints de grains diminuant ainsi la diffusion des porteurs dans les grains et n'influençant que très faiblement la contribution due aux joints

de grains. Cela est en accord avec les observations MET qui montrent des rangés de cavités aux différentes températures de recuit.

État	μ_{opt} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	μ_{Hall} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	μ_{opt}/μ_{Hall}	μ_D ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
Référence	28	12	2,3	∞
Implanté	~ 2	5,2	-	8,6
Recuit (400°C)	~ 2	5,1	-	8,3
Recuit (600°C)	15	6,1	2,5	12,1
Recuit (800°C)	17	5,5	3,1	10,4
Recuit (1000°C)	22	5,6	3,9	11,2

TABLEAU V.4 – Comparaison de la mobilité optique et Hall à l'ambiante pour différentes conditions des films de ScN et valeur du terme μ_D obtenue par l'ajustement de l'équation (IV.3).

V.2.2.2 Évolution du coefficient Seebeck

Sur la figure V.9 (a) est représentée la dépendance en température du coefficient Seebeck. Toutes les courbes sont linéaires avec la température, ce qui est en accord avec l'indépendance en température de $\bar{n}_e^{Hall}$. De même que pour l'argon, le coefficient Seebeck est augmenté après implantation d'hélium grâce au piégeage des porteurs. Les valeurs de S et les pentes correspondantes mesurées par le ZEM3 sont présentées tableau V.5.

État	S_{ZEM3}**(670K)** ($\mu V.K^{-1}$)	α_{ZEM3} ($\times 10^{-2}$ $\mu V.K^{-2}$)
Référence	-46	$-7,1$
Implanté	-81	$-12,6$
Recuit (400°C)	-81	$-10,6$
Recuit (1000°C)	-47	$-10,5$

TABLEAU V.5 – Tableau résumant les coefficients Seebeck à 670 K (ZEM3) et les pentes correspondantes.

Après implantation une augmentation de la pente est observée mais les recuits thermiques ne semblent pas la restaurer. Après recuit à 400°C, S est identique à l'échantillon implanté et à 1000°C, la valeur initiale est retrouvée ce qui est cohérent avec la restauration complète de la densité de porteurs à cette même température. Étant donné que n_e (Hall ou opt) est restauré avec les recuits thermiques mais que la pente de S ne l'est pas, cela montre que d'autres contributions, liées par exemple à une modification de la masse effective, rentrent en jeu et

persistent malgré les recuits.

La figure V.9 (b) présente le PF déterminé à partir de l'ajustement linéaire de $S(T)$ combiné à $\rho(T)$ sur la même gamme de température que la figure V.9 (a). Après implantation, le PF n'est réduit que de 22 %. Le recuit à 400°C, pour lequel une légère restauration de ρ a été observée précédemment, possède un PF identique à celui de l'échantillon de référence. Dans l'hypothèse où l'endommagement généré est suffisant pour augmenter la diffusion des phonons, cet échantillon en particulier pourrait voir son zT augmenter de manière importante. Enfin, le recuit à 1000°C dégrade le PF de 50% et par conséquent ne semble pas être en mesure d'améliorer le zT.

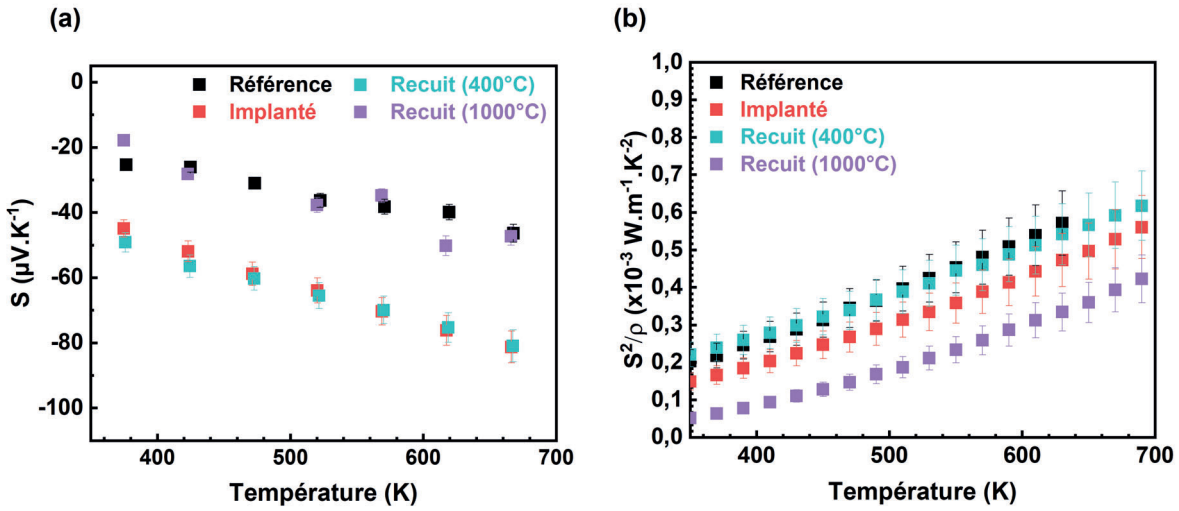


FIGURE V.9 – Dépendance en température (a) du coefficient Seebeck et (b) du PF pour les films de ScN à l'état initial, après implantation et après un recuit à 400 et 1000°C.

V.3 Mécanismes de conduction à 1 dpa et implantation cumulative

V.3.1 Influence sur les mécanismes de conduction

Les figures V.10 (a) et (b) représentent les dépendances en température de $\rho(T)$ et $\mu(T)$ de l'échantillon à l'état initial et implanté à 0,9 dpa d'hélium à RT (nommé He-1dpa). Après implantation, la première mesure # 1 montre une résistivité significativement plus élevée que celle de référence et une mobilité fortement diminuée. La densité de porteurs de charge, qui est constante sur toute la gamme de mesure, vaut 1,0 $\times 10^{21}$ cm^{-3}, indiquant le piégeage des porteurs de charge.

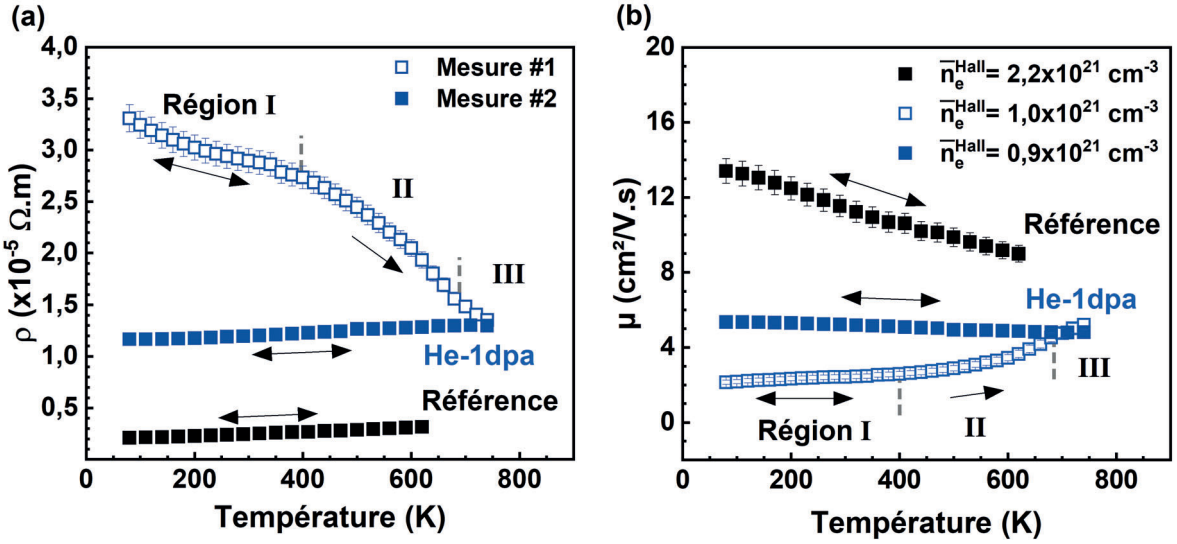


FIGURE V.10 – (a) Dépendance en température de $\rho(T)$ de l'échantillon de référence et implanté à l'hélium. Les mesures consécutives après implantation sont notées #1 et #2. (b) Dépendance en température de la mobilité et $\bar{n}_e^{Hall}$ correspondants. La mesure #1 est découpée en trois régions distinctes dont les parties réversibles sont notées ($\leftrightarrow$) et celles irréversibles ($\rightarrow$).

Similairement à l'étude sur l'argon, les courbes $\rho(T)$ et $\mu(T)$ peuvent se diviser en trois régions distinctes. Pour rappel, à basse température (région I), les courbes sont réversibles. Dans la seconde région (II), de 400 à 700 K, la résistivité et la mobilité deviennent irréversibles en raison de la recombinaison des défauts induits par implantation d'He. Une diminution de $\rho(T)$, en parallèle d'une augmentation de $\mu(T)$, est alors observée dans cette gamme de température. Le processus de recombinaison semble de nouveau se terminer vers 700 K, marquant le début de la région III. Une fois cette température atteinte, tous les défauts susceptibles de se recombiner ont été éliminés. Il est alors observé sur la mesure # 2, effectuée sur le même échantillon, que le comportement métallique est rétabli mais la résistivité et la mobilité restent

impactées par l'implantation. Il ne reste alors plus que des défauts supposés de type complexe et stables jusqu'à 750 K voire au-delà.

Une diminution de la densité de charges après implantation est reportée pour la mesure # 1. Cette diminution reste effective pour la mesure # 2 où $\bar{n}_e^{Hall} = 0,9 \times 10^{21}$ cm^{-3} soit une valeur quasi identique à celle de la mesure # 1. L'implantation à l'hélium induit des effets très similaires à ceux obtenus par implantation d'argon. Les défauts, qui se recombinent *in situ* pendant la mesure, influencent le mode de conduction des films, impliquant une conduction de type VRH décrite par l'équation (IV.5).

La figure V.11 (a), qui représente les courbes ln(ρ) en fonction de $T^{-1/4}$, permet de vérifier si le mécanisme de conduction de type VRH, pour lequel $p = 1/4$, prévaut dans la région I. Étant donné la linéarité des trois courbes entre 80 et 280 K, le mécanisme de conduction de type VRH est bien prédominant après implantation. Cependant, la température de Mott caractéristique, estimée à partir de l'équation (IV.5), diffère entre les trois courbes. Pour He-1dpa, $T_M = 5$ K, alors que pour He-3dpa-cumul et He-5dpa-cumul $T_M = 360$ et 600 K respectivement. Précédemment, lors de l'étude sur l'implantation d'argon, l'augmentation de la dose induisait un accroissement de la quantité $L_C^3 D(\varepsilon_F)$ dès 3 dpa dans l'hypothèse où $D(\varepsilon_F)$ varie peu. L'implantation d'hélium conduit également à une augmentation de cette quantité mais de manière plus exacerbée, comme le montrent les valeurs de T_M obtenues pour He-3dpa-cumul et He-5dpa-cumul. Donc, l'extension spatiale des états localisés est réduite avec l'augmentation de la dose à l'hélium. Outre le lien entre la densité de défauts et T_M, il semblerait que la concentration en ions joue un rôle important sur la formation d'états localisés.

La figure V.11 (b) traite de la recombinaison des défauts dans la région II. En traçant ln(ρ) en fonction de T^{-1}, il est possible d'évaluer une énergie d'activation. Les trois courbes de résistivité suivent une loi d'Arrhenius et une énergie d'activation $E_a = 130 \pm 10$ meV est obtenue. Cette énergie est plus élevée que celle obtenue pour l'implantation à l'argon et au magnésium [13], qui était de 90 $\pm$10 meV. Précédemment, il a été précisé que les défauts ponctuels s'avèrent provenir principalement d'effets balistiques plutôt que de la nature de l'espèce implanté. Ceci est également vrai dans le cas des ions hélium mais cette énergie peut être également influencée par la concentration de l'espèce implantée ou la réaction de cette espèce aux différents recuits thermiques.

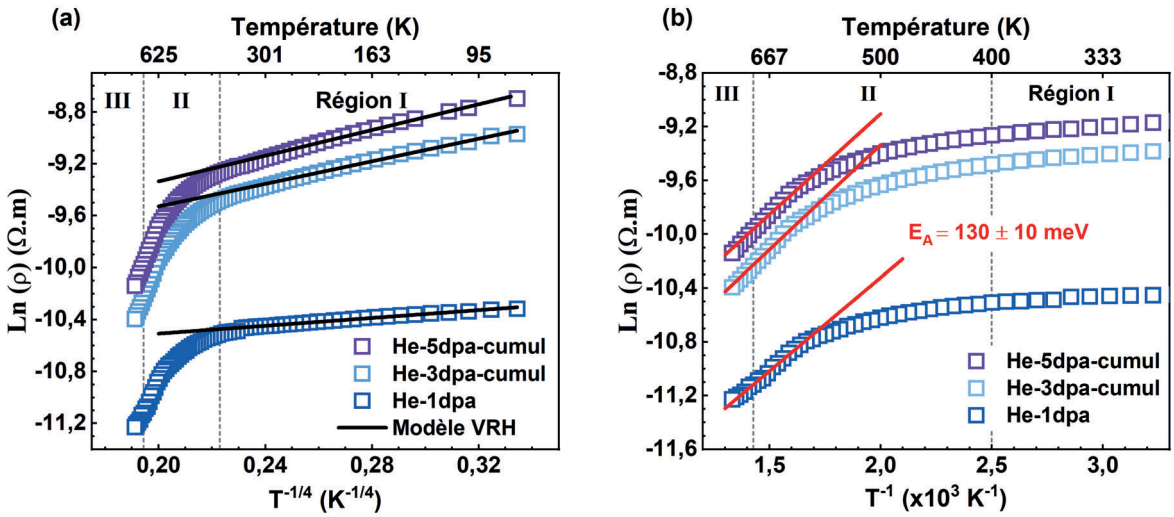


FIGURE V.11 – (a) $\ln(\rho)$ vs $T^{-1/4}$ de l'échantillon He-1dpa et ensuite implanté cumulativement à 3 et 5 dpa. Dans la gamme de température 80-400 K (Région I) les courbes ont été ajustées par le modèle de conduction VRH, équation (IV.5). (b) $\ln(\rho)$ vs T^{-1} permettant de déterminer l'énergie d'activation du procédé de recombinaison dans la région II (400 - 700 K).

V.3.2 Évolution de l'endommagement maximal

L'évolution de l'endommagement maximal a été étudiée, de manière analogue au cas de l'argon, comme le montre la figure V.12 (a). Pour rappel, les différentes contributions des défauts sont évaluées comme suit : $\Delta\rho_{DP}^{300K} = \rho_{\#1} - \rho_{\#2}$ pour les défauts de type ponctuel et $\Delta\rho_{Complexes}^{300K} = \rho_{\#2} - \rho_{ref}$ pour les défauts de type complexe. Comme pour l'argon, l'impact de ces deux types de défauts sur la résistivité est similaire, cependant la saturation ne semble pas avoir été atteinte à 5 dpa. En ajustant ces deux courbes au modèle d'impact direct (DI) présenté au chapitre précédent et décrit par l'équation (IV.9), certains points suivent mal l'ajustement pour lequel une section efficace de dommage de $0{,}55 \pm 0{,}1$ dpa^{-1} a été trouvée. Cette différence provient des défauts ponctuels qui persistent lors de l'accumulation de la dose malgré les recuits *in situ* (Mesure # 2). Donc à partir d'un endommagement de 3 dpa, les valeurs sont légèrement surévaluées. Néanmoins, la section efficace obtenue à partir du modèle semble être commune aux deux courbes suggérant que la formation de ces défauts s'est bien réalisée pendant l'implantation et non après les différents recuits *in situ* imposés par les mesures.

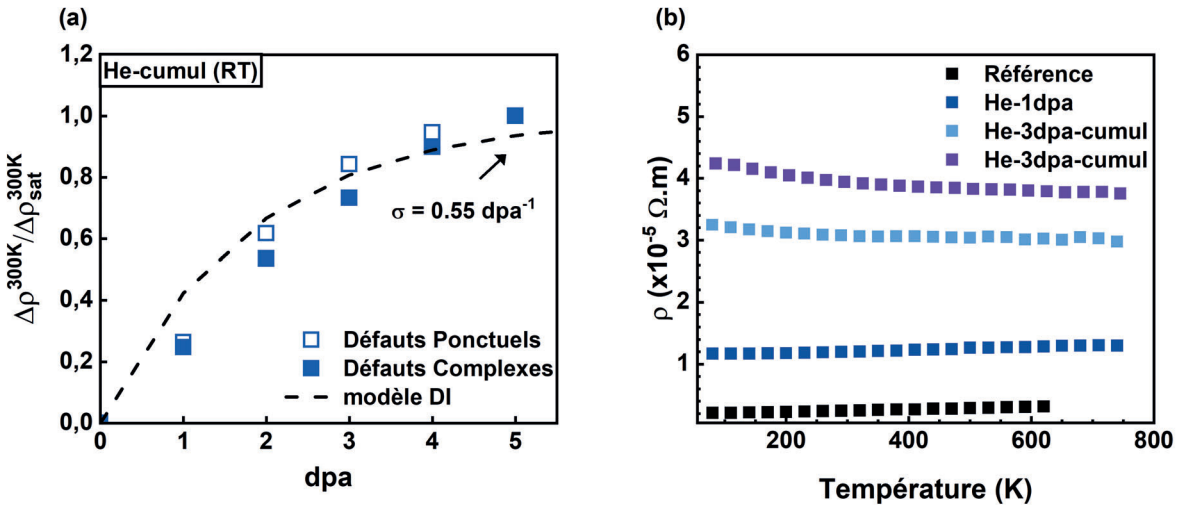


FIGURE V.12 – (a) Valeurs à l'ambiante de l'augmentation relative de la résistivité en fonction du dpa pour un échantillon de ScN implanté cumulativement de 1 à 5 dpa à l'hélium. (b) Dépendance en température de la résistivité obtenue à partir de la mesure # 2 pour chaque étape de cumul.

V.4 Discussion

Microstructure

L'hélium est un atome plus léger que l'argon et la fluence introduite nécessite d'être plus élevée pour générer un endommagement équivalent. Cet endommagement se traduit toujours par une modification du contraste de la microstructure, observée par MET. Après implantation d'He, des cavités de taille nanométrique sont observées dans le film, alors qu'elles ne sont pas observables après implantation d'Ar. La concentration seuil de la formation des cavités est donc atteinte et couplée à une mobilité élevée des ions He, de nombreuses cavités se forment pendant le processus de cascades de collisions.

Les recuits thermiques successifs n'ont pas montré d'évolution de la microstructure jusqu'à une température de 1100°C, à l'exception de l'alignement de certaines cavités dont la fréquence d'observation reste faible. Les cavités de taille nanométrique ne semblent donc pas ou peu évoluer en dessous de cette température. Ces résultats sont en accord avec les observations faites par Agarwal *et al.* où des bulles de tailles similaires ont été observées dans des films minces de TiN implantés à l'hélium et recuits à 1100°C [232]. Par contre, le recuit à 1300°C a montré de nettes évolutions de la microstructure et notamment des cavités. Des rangés de cavités apparaissent de façon aléatoire dans le film en parallèle d'une diminution de la densité de cavités nanométriques dans les grains. Cet arrangement de cavités laisse penser que l'énergie apportée par le recuit thermique est suffisamment élevée pour permettre la nucléation de complexes He-V en cavités plus larges et leur migration dans les joints de grains. Ces formes particulières ont déjà été observées expérimentalement dans différents matériaux et étudiées en simulation [233–235]. D'autres défauts tels que des amas de cavités, similaires à ceux observés dans le cas de l'argon, ont été observés.

Propriétés optiques

L'influence de l'hélium sur les propriétés optiques du ScN est sur certains aspects similaire à celle de l'argon. Après implantation, une détérioration des lois de dispersion a été montrée suivie de leur restauration à travers les différents recuits thermiques. En parallèle un assombrissement des échantillons survient après implantation, lié majoritairement à la présence de niveaux profonds de type accepteur.

Un autre résultat pour le moins surprenant est l'augmentation de E_G avec la diminution de la densité de porteurs. Cet effet, contraire au décalage de Burstein-Moss (B-M) observé dans le chapitre 4, peut être attribué à ce que l'on appelle la renormalisation de la bande interdite (BGR pour Band Gap Renormalization en anglais) qui un phénomène lié aux interactions électron-électron et électron-ion [236–239]. Souvent, seul le B-M est considéré dans la plupart des systèmes car il compense généralement l'effet du BGR. Néanmoins, ces deux effets coexistent et peuvent être schématisés par la figure V.13. Dans le cas d'un film dégénéré, si le bas de la bande de conduction est rempli, plus la densité de porteurs augmentent et plus E_G augmente si seul le décalage de B-M est considéré. Dès lors que le BGR est pris en compte, les différentes interactions coulombiennes peuvent avoir pour effet de relever le haut de la bande de valence et d'abaisser le bas de la bande de conduction, diminuant ainsi l'énergie de la transition directe la plus basse existante dans la bande interdite.

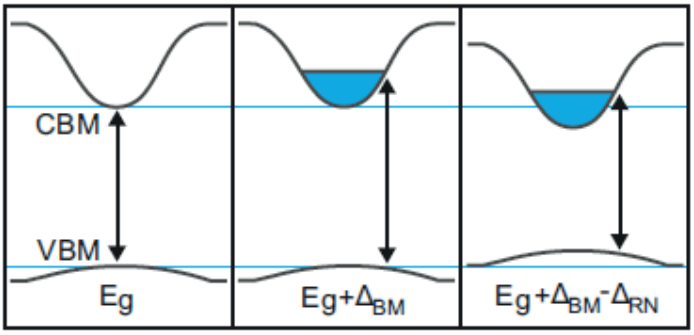


FIGURE V.13 – Schématisation de E_G pour un semi-conducteur fortement dopé (dégénéré) et pour lequel les contributions liées aux B-M et BGR sont considérées. Tiré de [239].

Actuellement, il n'est pas possible de confirmer l'origine de ce phénomène dans le cadre de l'implantation à l'hélium avec les résultats obtenus. Cependant, la concentration de l'espèce implantée pourrait jouer un rôle non négligeable sur les interactions du gaz d'électrons libres mais également sur les contraintes engendrées dans le film, qui peuvent modifier la bande interdite en accentuant potentiellement l'effet de ces différentes interactions. L'analyse des contraintes par DRX pourra nous éclaircir sur les différents effets optiques observés.

Propriétés TE

Les propriétés TEs ont été pour la majorité influencées de la même manière que dans le cas de l'implantation à l'Ar. Une augmentation de la résistivité couplée à une diminution de la densité de porteurs ($\bar{n}_e^{Hall}$) ont été observées. De plus, le changement de mode de conduc-

tion est également effectif, indiquant la formation de nombreux défauts de type ponctuel qui se recombinent pendant la mesure dès 400 K. Cependant cette recombinaison ne semble pas être complète ou totalement terminée à 750 K puisque les mesures suivantes, à 3 ou 5 dpa cumulés, montrent qu'une faible quantité de défauts responsables du VRH est encore présente. Ainsi, la quantité de défauts produite lors de l'implantation/irradiation semble avoir un effet important. Les défauts ponctuels après implantation d'He et pour une dose suffisamment élevée sont donc plus résistants thermiquement que ceux formés à l'argon. En parallèle, une augmentation de S a été observée qui est à mettre en lien avec la diminution de la densité de porteurs.

Les différents recuits thermiques *post mortem* ont permis de restaurer progressivement une partie de l'endommagement généré. Néanmoins, la mobilité n'évolue pas ou peu après des recuits entre 400 à 1000°C (figure V.8 (c)). Ce résultat est d'autant plus surprenant que ρ et $\bar{n}_e^{Hall}$ évoluent avec les différents recuits. La figure suivante, V.14, semble apporter un élément de réponse à cette problématique. Elle présente les variations du terme ρ_D, qui représente uniquement les défauts complexes, au cours des recuits. Ces résultats correspondent à deux échantillons de la série 2018 implantés à 5 dpa à l'argon et à 1 dpa à l'hélium. Ils ont par la suite été recuits successivement selon différentes températures et leur résistivité a été mesurée entre chaque étape. Cette figure met en évidence une cinétique de guérison différente entre les défauts complexes générés par l'hélium ou l'argon.

Dans le cas de l'hélium, une décroissance monotone de ρ_D est observée jusqu'à 800°C, qui semble se stabiliser à 900°C pour ensuite chuter brutalement entre 900 et 1200°C. Au-delà de 1200°C, ρ_D est très faible et peu d'évolutions sont à constater : plus de 90% des défauts complexes responsables des variations de résistivité ont disparus. Cette transition de la cinétique d'évolution des défauts, entre 900 et 1200°C, rejoint les observations MET où pour rappel, aucune évolution majeure des cavités n'a été notée jusqu'à 1100°C (figure V.4) alors qu'à plus haute température, le mécanisme de grossissement des cavités s'enclenche de manière concrète, notamment à 1300°C. Cette série, notée He-1dpa-2018, a vu sa mobilité fortement restaurée à partir de 1200°C (résultats non présentés) ce qui semble être cohérent avec l'évolution brutale des défauts et leur migration dans les joints de grains.

Dans le cas de l'argon, le processus global de recombinaison sous recuit *post mortem* semble identique. Une décroissance de ρ_D jusqu'à 1000°C est reportée mais la pente, qui est plus éle-

vée, indique que la recombinaison est bien plus effective. L'endommagement est plus important avec les ions Ar (5 dpa) qu'il ne l'est avec les ions He (1dpa) et la concentration moyenne en ions diffère d'un facteur 5 (0,1 pour Ar et 0,5 pour He). Ces résultats confirment donc que le gaz a un rôle de stabilisateur des défauts très important. De plus, la taille des amas (Gaz_nV_m) et cavités diffère selon les recuits montrant que leur énergie de dissociation tend à décroitre avec l'accroissement de leur taille, certainement lié à la présence du gaz (paramètre n). Par ailleurs, cette figure montre également que des complexes se forment sous implantation, mais ceux-ci ne sont pas tous de type accepteur car le nombre de porteurs est restauré à une température de recuit plus basse que la restauration de résistivité. L'hélium génère donc bien plus de défauts de type complexe. Au vu de ces résultats, il existe des différences notables entre ces deux gaz, mais des expériences plus précises et complémentaires sont nécessaires pour confirmer ces phénomènes. Notamment, sont-ils simplement liés à une évolution de la taille des défauts (évolution des cavités entre 1000 et 1300°C pour l'hélium et pour l'argon) ou alors aux différents défauts complexes considérés.

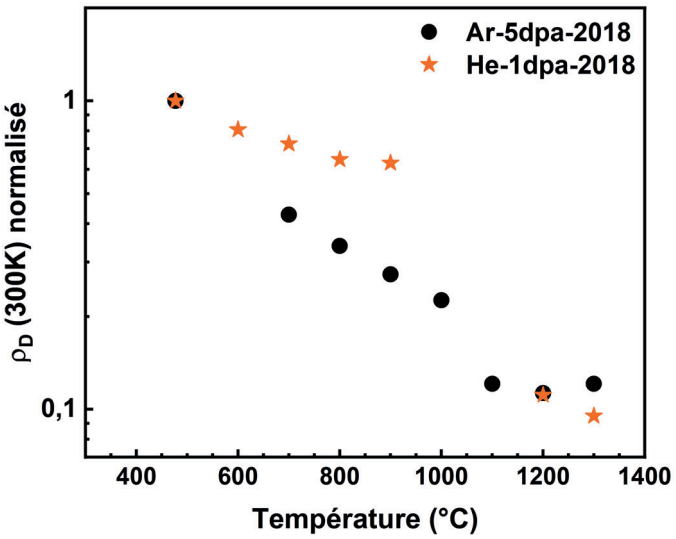


FIGURE V.14 – Contribution à l'ambiante des défauts complexes (stables en température) ρ_D en fonction de la température de recuit subit par les échantillons dans le cas d'une implantation de 1 dpa à l'hélium et 5 dpa à l'argon. Les deux courbes ont été normalisées par rapport à la valeur obtenue après implantation. Pour les deux courbes, le premier point correspond au recuit *in situ* réalisé pendant la mesure quatre pointes (van der Pauw) dont la température maximum atteinte était de 477°C.

La figure V.15 compare l'augmentation relative de la résistivité (défauts complexes et ponctuels compris) à l'ambiante dans le cas d'un endommagement proche de 1 dpa engendré à l'hélium et à l'argon. Le processus d'impact direct présenté précédemment est valable pour

les deux gaz. L'argon étant plus lourd, sa section efficace de création de défauts est plus élevée que celle de l'hélium. Cependant, le niveau de saturation en défauts est très différent entre les deux gaz, avec $\Delta\rho_{sat}^{He} = 10$ Ω.m contre $\Delta\rho_{sat}^{Ar} = 3,9$ Ω.m. De plus la saturation à l'argon semble être atteinte dès 3 dpa alors qu'à l'hélium elle ne semble toujours pas avoir atteint son maximum à 5 dpa. La quantité de gaz peut donc être considérée comme un facteur limitant la recombinaison dynamique en créant une densité de défauts plus importante. Cela rejoint les conclusions émises à partir de la figure V.14, où la cinétique de recombinaison pour l'hélium est plus lente. L'hélium possède donc un potentiel d'endommagement supérieur à celui de l'argon à niveau égal.

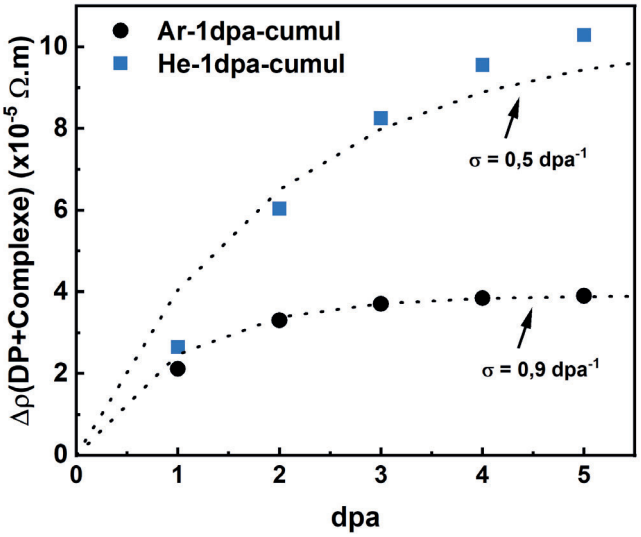


FIGURE V.15 – Augmentation relative de la résistivité (défauts complexes + ponctuels) à l'ambiante dans le cadre d'un processus d'implantation cumulative à 1 dpa pour l'argon et l'hélium.

V.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les effets de l'implantation des ions hélium sur les propriétés des films de ScN ont été étudiés. Une première partie de ce chapitre a montré que pour un taux d'endommagement équivalent à 1 dpa, l'implantation d'hélium engendre des effets similaires à ceux observés par implantation d'argon. Les observations MET ont montré une modification de la microstructure sans transition amorphe. Le coefficient Seebeck a été amélioré et la résistivité augmentée. On peut donc s'attendre à ce que la conductivité thermique soit diminuée mais cela reste encore à vérifier. Cependant des différences ont été reportées, dont notamment la présence de cavités après implantation d'He qui semblent migrer ou coalescer dans les joints de grains à partir d'une certaine température de recuit. L'évolution brusque des cavités a été corrélée au comportement de la résistivité qui au-delà de 1000°C présente une transition importante liée à la guérison de l'endommagement et ce qui expliquerait l'immobilisation de la mobilité entre 400 et 1000°C. Les mesures optiques ont également montré que les échantillons implantés à l'hélium ne suivent plus un comportement de type BM mais plutôt une combinaison du B-M et BGR. Enfin, la comparaison du terme d'endommagement ρ_D a montré que les défauts complexes générés par l'hélium sont plus nombreux et possèdent une résistance thermique aux recuits plus élevée que ceux produits par l'argon, du fait d'une concentration en ions plus importante qui permet la stabilisation d'un plus grand nombre de défauts.

La seconde partie a montré que le changement du mécanisme de conduction prévaut également dans le cas de l'implantation à l'hélium (1 dpa) avec la génération de défauts de type ponctuel, responsables du VRH, et des défauts de type complexe. Le recuit *in situ* des défauts ponctuels a permis de rétablir le comportement dégénéré de la résistivité, ne laissant place qu'aux défauts complexes. Cependant, pour l'implantation cumulée à 3 dpa et 5 dpa, des défauts de type ponctuel persistent et génèrent toujours une légère modification du comportement de la résistivité aux basses températures. Dans le cas de l'accumulation des défauts selon les différents paliers de dpa, il a été montré que le modèle d'impact direct (DI) est valable pour l'hélium comme pour l'argon mais que la saturation n'est toujours pas atteinte à 5 dpa avec les ions He et la section efficace de création des défauts diffèrent entre les deux gaz.

A retenir

- Création de nanocavités après implantation.
- Coexistence du Burstein-Moss et Band Gap Renormalization.
- Changement du mode de conduction : défauts de type ponctuel.
- Piégeage des porteurs : défauts de type complexe.
- Augmentation du coefficient Seebeck.
- Mise en évidence du rôle stabilisateur du gaz.

Conclusion générale

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont pour objectif de mieux comprendre l'influence des défauts sur les propriétés thermoélectriques (TEs) du ScN qui a été synthétisé sous forme de film mince par pulvérisation magnétron. L'introduction de ces défauts a été réalisée à l'aide d'un processus unique couramment utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs, l'implantation ionique. Notre étude se concentre principalement sur le rôle des défauts, et non leur caractérisation. Pour limiter toute interaction chimique entre l'élément implanté et la matrice, des gaz nobles ont été implantés en contrôlant précisément leur quantité et donc indirectement l'endommagement créé.

Les différentes expériences menées permettent d'obtenir une vision globale des effets mis en jeu, notamment à travers la caractérisation des propriétés TEs par le biais de mesures de résistivité électrique, de conductivité thermique et de coefficient Seebeck, mais également en caractérisant les propriétés optiques par ellipsométrie et en observant l'évolution de la microstructure par microscopie électronique en transmission et diffraction des rayons X. Deux axes principaux de recherche ont été menés, l'un sur l'impact des défauts sur les propriétés physiques, et le second sur les changements de modes de conduction électrique du ScN après implantation. Par ailleurs, deux ions incidents ont été utilisés, l'un favorisant les effets liés à l'endommagement en utilisant des ions "lourds" (Ar) et l'autre en mettant en avant l'influence de la concentration en ions par l'introduction d'atomes plus légers (He).

Dans la première étude, l'introduction d'ions Ar, selon un régime d'endommagement élevé (5 dpa), a montré une réduction importante de la conductivité thermique (κ) couplée à une amélioration du coefficient Seebeck (S) et une augmentation de la résistivité électrique (ρ). Cela conduit à l'amélioration du facteur de mérite (zT) jusqu'à 150%, en particulier grâce à l'augmentation de la diffusion des phonons par les défauts. Les défauts introduits sont aussi électriquement actifs et agissent comme centres diffuseurs de phonons. Après implantation, un changement du mécanisme de conduction a été reporté par les mesures de résistivité. Étudié de manière précise dans le cadre d'un régime d'endommagement plus faible (1 dpa), cette évolution du comportement de $\rho(T)$ est systématique quel que soit l'ion utilisé (Ar ou He) et

le niveau d'endommagement induit. Ce changement est associé à une forte densité de défauts qui contraignent les porteurs de charge à se déplacer selon un mécanisme dit par sauts (VRH). Plus la densité de défauts est élevée et plus l'effet du VRH est dominant. Un recuit *in situ* jusqu'à 750 K suffit à recombiner les défauts responsables de ce changement de conduction, ne laissant place qu'à des défauts dits complexes qui sont stables thermiquement. Le comportement de type métallique de la résistivité est alors restauré. La nature exacte des défauts ne peut être déterminée avec les techniques de caractérisations utilisées, mais cette étude montre que deux types de défauts se forment simultanément pendant le processus des cascades de collisions : des défauts de type ponctuel (VRH) et complexe.

Les défauts complexes sont également responsables, pour une partie d'entre eux, du piégeage des porteurs de charge. La diminution de la densité de porteurs, reportée également par les caractérisations optiques, a plusieurs effets dont une amélioration de S, un changement de la couleur des échantillons et une diminution de E_G liée à la sensibilité du ScN au décalage de Burstein-Moss. Ces analyses montrent donc que les défauts responsables de ces différents effets introduisent des niveaux profonds de type accepteur dans la bande interdite.

Des effets sur la microstructure sont également reportés dont une augmentation de la contrainte de compression liée à la densité importante de défauts qui induisent de nombreuses hétérogénéités locales de déformation. Cette densité ne peut être quantifiée précisément, mais les observations par microscopie électronique confirment son importance au vu du contraste observé, qui est distribué de manière homogène à travers tout le film. Malgré un endommagement élevé, aucune transition amorphe n'a été observée démontrant que le ScN est relativement résistant à l'endommagement.

Les recuits thermiques *post mortem*, montrent une restauration partielle de l'endommagement. Néanmoins, cet endommagement reste effectif sur les propriétés TEs indiquant que des défauts persistent dans le film. Ces défauts ont, d'après les observations MET, évolués et peuvent former des bulles d'argon, conséquence d'une dissociation ou migration des amas de défauts de type lacune-Argon. La formation de ces bulles semble cependant être tributaire de différents facteurs étant donné leur distribution hétérogène dans le film.

La seconde étude montre que les effets induits par l'implantation d'un gaz plus léger, l'hélium, sont globalement similaires de ceux observés à l'argon. Une amélioration du coefficient Seebeck est reportée en parallèle d'une augmentation de la résistivité électrique et donc potentiellement d'une diminution de la conductivité thermique qui reste à confirmer avec des mesures thermiques. Le changement du mode de conduction directement après implantation

est également effectif et disparait sous recuit *in situ*. Les lois de dispersions optiques sont modifiées et la microstructure est localement perturbée. Néanmoins, des différences ont été observées. Des cavités de taille nanométrique formées par l'implantation d'hélium, pour une concentration de l'ordre de 1%, sont visibles directement après implantation. La concentration seuil de la formation des cavités est donc atteinte, permettant ainsi leur création pendant les cascades de collisions. Les différents recuits *post mortem* ne montrent que peu d'évolutions de ces cavités jusqu'à 900°C. Par contre, à plus haute température, de nombreux regroupements de cavités sont observés et forment un alignement le long de la direction de croissance [111]. La croissance et la migration des cavités semblent dans le cas de l'hélium être favorisées dans ou autour des joints de grains.

Cette étude a également montré que la bande interdite ne suit plus le décalage de Burstein-Moss mais est sensible à un autre effet appelé Band Gap Renormalization qui a pour origine la modification des courbures de bandes par les différentes interactions coulombiennes du gaz d'électrons. Les analyses de contraintes par DRX permettront éventuellement d'éclaircir un peu plus l'origine de ce phénomène en confirmant notamment si la contrainte est d'autant plus élevée dans le cas de l'hélium.

L'analyse approfondie de la contribution des défauts sur la résistivité électrique a permis de montrer que la cinétique de guérison des défauts diffère et est plus rapide pour l'argon qu'elle ne l'est pour l'hélium. Le gaz joue donc un rôle de stabilisateur des défauts et plus sa concentration est élevée, plus nombreux sont les défauts complexes générés. Pour les deux gaz une transition de leur cinétique de guérison est observée autour de 1100°C et elle est d'autant plus marquée pour l'hélium ce qui semble cohérent avec les observations microscopiques. Enfin, l'endommagement lié suit un processus dit d'impact direct (DI), c'est à dire que chaque ion incident crée un désordre permanent. Cependant, la saturation de l'endommagement est atteinte plus rapidement pour l'argon alors qu'à l'hélium il est encore possible d'accumuler des défauts, montrant ainsi que la concentration d'ions limite la recombinaison dynamique des défauts.

En résumé, notre étude a permis de montrer que l'introduction de défauts, par implantation d'éléments non dopants, améliore les propriétés TEs des couches minces du ScN. Néanmoins, le contrôle des ces défauts (type, concentration, évolution) reste un sujet d'étude afin d'optimiser leur utilisation dans l'amélioration des films TEs. Le procédé d'implantation peut donc être utilisé comme outil de modulation de ces défauts suivant les conditions utilisées comme par exemple la température ; dans ce travail tous les échantillons ont été implantés à

RT.

Plusieurs perspectives peuvent être tirées de ce travail. Dans un premier temps, il est nécessaire d'approfondir les recherches menées sur l'implantation à l'hélium et les compléter par des mesures de conductivité thermique (TDTR/FDTR) et des analyses DRX pour obtenir une vision plus complète sur les effets induits par ce gaz.

Il serait également intéressant d'élargir les conditions d'implantation en augmentant par exemple l'endommagement pour l'hélium afin d'atteindre la saturation en défauts ou à l'inverse le diminuer pour fixer le seuil à partir du quel les propriétés TEs sont améliorées dans le cas de l'argon ou l'hélium. Des implantations en température, afin de stabiliser tous les défauts et d'observer éventuellement leur évolution, doivent aussi être envisagées.

Dans cette étude la nature de certains défauts n'a pu être déterminée précisément mais nous avons suggéré qu'elle pouvait être assimilée soit à défauts de type ponctuel ou de type complexe. Il serait intéressant de vérifier ces hypothèses par le biais de techniques de caractérisation qui donnent accès à ces informations comme la diffusion Huang ou la spectroscopie de positons (PALS) [240, 241].

Des travaux préliminaires ont également été réalisés et ont montré que l'implantation d'oxygène (1 dpa), qui se veut être un dopant "naturel" pour les films de ScN pendant leur croissance, ne joue plus ce rôle et de nombreux défauts semblent détériorer la résistivité électrique, qui augmente d'ailleurs d'un facteur 10000 comme le montre la figure V.16 (a). Cette étude devrait se poursuivre rapidement (thèse début octobre 2023).

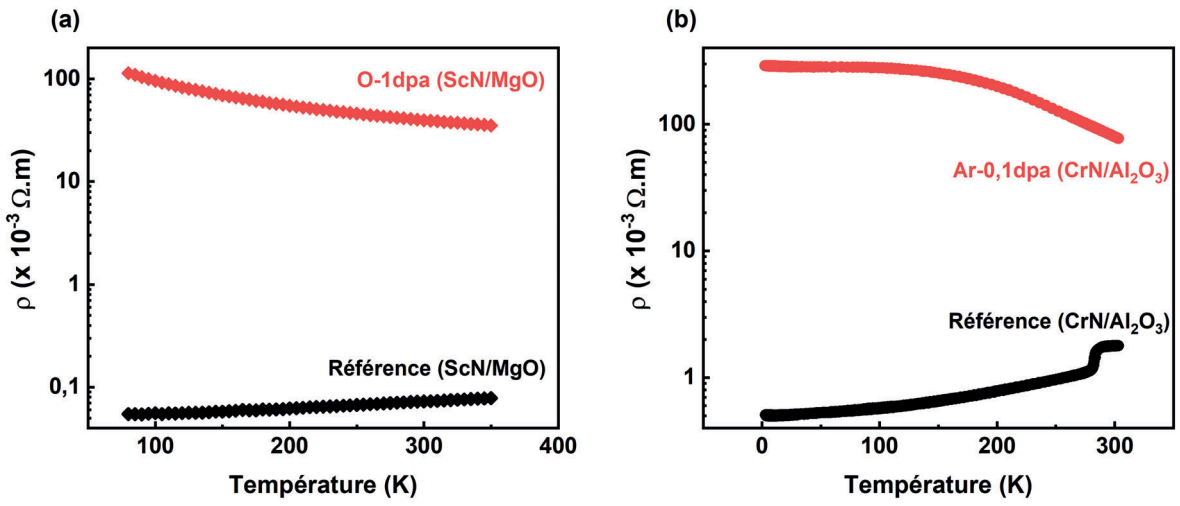


FIGURE V.16 – Dépendance en température de la résistivité dans le cas d'une implantation (a) à l'oxygène (1 dpa) pour du ScN/MgO et (b) à l'argon (0,1 dpa) pour du CrN/Al_2O_3.

Enfin, d'autres travaux préliminaires, effectués en collaboration avec Hugo Bouteiller (Post-Doctorant) ont montré que l'implantation ionique est un procédé qui peut s'appliquer à d'autres matériaux TEs comme par exemple le CrN. Pour ce matériau, l'introduction de seulement 0,1 dpa à l'argon suffit à fortement détériorer la résistivité du matériau avec en plus la disparition de la transition de phase qui est pourtant présente pour l'échantillon de référence. Il serait donc très intéressant d'essayer de comprendre pourquoi cette transition disparait sur les mesures de résistivité et quels sont les effets induits sur les autres propriétés TEs et structurales.

Bibliographie

[1] G. J. Snyder, E. S. Toberer. *Complex thermoelectric materials*. Nature Materials, **7**, 105–114 (2008).

[2] R. Aridi, J. Faraj, S. Ali, et al. *Thermoelectric Power Generators : State-of-the-Art, Heat Recovery Method, and Challenges*. Electricity, **2(3)**, 359–386 (2021).

[3] O. Ando Junior, A. Maran, N. Henao. *A review of the development and applications of thermoelectric microgenerators for energy harvesting*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **91**, 376–393 (2018).

[4] M. Jabri, S. Masoumi, F. Sajadirad, et al. *Thermoelectric energy conversion in buildings*. Materials Today Energy, **32**, 101 257 (2023).

[5] R. He, G. Schierning, K. Nielsch. *Thermoelectric Devices : A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization*. Advanced Materials Technologies, **3(4)**, 1700 256 (2018).

[6] C. Artini, G. Pennelli, P. Graziosi, et al. *Roadmap on thermoelectricity*. Nanotechnology, **34(29)**, 292 001 (2023).

[7] J. Dong, A. Suwardi, X. Y. Tan, et al. *Challenges and opportunities in low-dimensional thermoelectric nanomaterials*. Materials Today, **66**, 137–157 (2023).

[8] G. Slack. *New materials and performance limits for thermoelectric cooling*. In *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press (1995).

[9] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus. *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*. Physical Review B, **47(19)**, 12 727–12 731 (1993).

[10] I. T. Witting, T. C. Chasapis, F. Ricci, et al. *The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride*. Advanced Electronic Materials, **5(6)**, 1800 904 (2019).

[11] P. K. Sharma, T. Senguttuvan, V. K. Sharma, et al. *Revisiting the thermoelectric properties of lead telluride*. Materials Today Energy, **21**, 100 713 (2021).

[12] P. Eklund, S. Kerdsongpanya, B. Alling. *Transition-metal-nitride-based thin films as novel energy harvesting materials*. Journal of Materials Chemistry C, **4(18)**, 3905–3914 (2016).

[13] N. Tureson, M. Marteau, T. Cabioch, et al. *Effect of ion-implantation-induced defects and Mg dopants on the thermoelectric properties of ScN*. Physical Review B, **98(20)**, 205 307 (2018).

[14] T. J. Seebeck. *Magnetic polarization of metals and minerals*. Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, **265** (1822).

[15] H. C. Ørsted. *Nouvelles expériences de M. Seebeck sur les actions électro-magnétiques*. Annales de Chimie et de Physique, **22**, 199–201 (1823).

[16] J. C. Peltier. *Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques*. Annales de Chimie, **56**, 371–386 (1834).

[17] W. Thomson. *On the dynamical theory of heat ; with numerical results deduced from Mr. Joule's equivalent of a thermal unit and M. Regnault's observations on steam*. Mathematical and Physical Papers, **1**, 175–183 (1851).

[18] W. Thomson. *On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents.* Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, **3**, 91–98 (1857).

[19] L. Onsager. *Reciprocal relations in irreversible processes II*. Physical Review, **38**, 2265 (1931).

[20] L. Onsager. *Reciprocal relations in irreversible processes I.* Physical Review, **37**, 405 (1931).

[21] A.-M. Zahra, J.-C. Mathieu. *Thermodynamique des processus irréversibles*. Physique Chimie (1989).

[22] B. Lenoir, J.-P. Michenaud, A. Dauscher. *Thermoélectricité : des principes aux applications*. Caractérisation et propriétés de la matière (2010).

[23] R. L. Cataldo, G. L. Bennett. *U.S. Space Radioisotope Power Systems and Applications : Past, Present and Future*. In N. Singh, ed., *Radioisotopes - Applications in Physical Sciences*. InTech. ISBN 978-953-307-510-5 (2011).

[24] M. Hamid Elsheikh, D. A. Shnawah, M. F. M. Sabri, et al. *A review on thermoelectric renewable energy : Principle parameters that affect their performance*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **30**, 337–355 (2014).

[25] H. J. Shure, L. I. Schwartz. *Survey of electric power plants for space applications*. Philadelphia, Pennsylvania (1965).

[26] A. A. Pustovalov. *Nuclear thermoelectric power units in Russia, USA and European space agency research programs*. IEEE, Dresden, Gernmany (1997).

[27] T. C. Holgate, R. Bennett, T. Hammel, et al. *Increasing the Efficiency of the Multi-mission Radioisotope Thermoelectric Generator*. Journal of Electronic Materials, **44(6)**, 1814–1821 (2015).

[28] F. Ritz, C. Peterson. *Multi-mission radioisotope thermoelectric generator (MMRTG) program overview*. In *2004 IEEE Aerospace Conference Proceedings (IEEE Cat. No.04TH8720)*, 2950–2957. IEEE, Big Sky, MT, USA. ISBN 978-0-7803-8155-1 (2004).

[29] D. J. Anderson, J. Sankovic, D. Wilt, et al. *NASA's Advanced Radioisotope Power Conversion Technology Development Status*. In *2007 IEEE Aerospace Conference*, 1–20. IEEE, Big Sky, MT, USA. ISBN 978-1-4244-0524-4 (2007).

[30] J. Werner, K. Lively, D. Kirkham. *A multi-mission radioisotope thermoelectric generator (MMRTG) for Mars 2020*. In *2017 IEEE Aerospace Conference*, 1–6. IEEE, Big Sky, MT, USA. ISBN 978-1-5090-1613-6 (2017).

[31] D. Woerner. *A Progress Report on the eMMRTG*. Journal of Electronic Materials, **45(3)**, 1278–1283 (2016).

[32] N. R. C. (U.S.), ed. *Radioisotope power systems : an imperative for maintaining U.S. leadership in space exploration*. National Academies Press, Washington, D.C. ISBN 978-0-309-13857-4. OCLC : ocn402275925 (2009).

[33] E. A. Avallone, ed. *Marks' standard handbook for mechanical engineers*. 10. ed edition. McGraw Hill, New York. ISBN 978-0-07-004997-0 (1996).

[34] Q. Cao, W. Luan, T. Wang. *Performance enhancement of heat pipes assisted thermoelectric generator for automobile exhaust heat recovery*. Applied Thermal Engineering, **130**, 1472–1479 (2018).

[35] A. J. Tomarchio. *A feasibility study of replacing an electrical generator of a standard American automobile with a thermoelectric generator*. Ph.D. thesis, Clarkson College of Technology, Potsdam, New York (1964).

[36] Q. E. Hussain, D. R. Brigham, C. W. Maranville. *Thermoelectric Exhaust Heat Recovery for Hybrid Vehicles*. SAE International Journal of Engines, **2(1)**, 1132–1142 (2009).

[37] J. LaGrandeur, D. Crane, S. Hung, et al. *Automotive Waste Heat Conversion to Electric Power using Skutterudite, TAGS, PbTe and BiTe*. In *2006 25th International Conference on Thermoelectrics*, 343–348. IEEE, Vienna, Austria. ISBN 978-1-4244-0810-8 (2006).

[38] D. Crane, J. LaGrandeur, V. Jovovic, et al. *TEG On-Vehicle Performance and Model Validation and What It Means for Further TEG Development*. Journal of Electronic Materials, **42(7)**, 1582–1591 (2013).

[39] D. T. Crane, J. W. LaGrandeur. *Progress Report on BSST-Led US Department of Energy Automotive Waste Heat Recovery Program*. Journal of Electronic Materials, **39(9)**, 2142–2148 (2010).

[40] N. Espinosa, M. Lazard, L. Aixala, et al. *Modeling a Thermoelectric Generator Applied to Diesel Automotive Heat Recovery*. Journal of Electronic Materials, **39(9)**, 1446–1455 (2010).

[41] D. T. Crane, C. R. Koripella, V. Jovovic. *Validating Steady-State and Transient Modeling Tools for High-Power-Density Thermoelectric Generators*. Journal of Electronic Materials, **41(6)**, 1524–1534 (2012).

[42] Z.-G. Shen, L.-L. Tian, X. Liu. *Automotive exhaust thermoelectric generators : Current status, challenges and future prospects*. Energy Conversion and Management, **195**, 1138–1173 (2019).

[43] S. Riffat, X. Ma. *Thermoelectrics : a review of present and potential applications*. Applied Thermal Engineering, **23(8)**, 913–935 (2003).

[44] M. Russel, D. Ewing, C. Ching. *Characterization of a thermoelectric cooler based thermal management system under different operating conditions*. Applied Thermal Engineering, **50(1)**, 652–659 (2013).

[45] L. Shen, H. Chen, F. Xiao, et al. *The step-change cooling performance of miniature thermoelectric module for pulse laser*. Energy Conversion and Management, **80**, 39–45 (2014).

[46] Y.-W. Chang, C.-C. Chang, M.-T. Ke, et al. *Thermoelectric air-cooling module for electronic devices*. Applied Thermal Engineering, **29(13)**, 2731–2737 (2009).

[47] H.-S. Huang, Y.-C. Weng, Y.-W. Chang, et al. *Thermoelectric water-cooling device applied to electronic equipment*. International Communications in Heat and Mass Transfer, **37(2)**, 140–146 (2010).

[48] X. Sun, Y. Yang, H. Zhang, et al. *Experimental Research of a Thermoelectric Cooling System Integrated with Gravity Assistant Heat Pipe for Cooling Electronic Devices*. Energy Procedia, **105**, 4909–4914 (2017).

[49] E. Azad, F. Geoola. *A design procedure for gravity-assisted heat pipe heat exchanger*. Journal of Heat Recovery Systems, **4(2)**, 101–111 (1984).

[50] N. F. Güler, R. Ahiska. *Design and testing of a microprocessor-controlled portable thermoelectric medical cooling kit*. Applied Thermal Engineering, **22(11)**, 1271–1276 (2002).

[51] N. Putra. *Design, manufacturing and testing of a portable vaccine carrier box employing thermoelectric module and heat pipe*. Journal of Medical Engineering & Technology, **33(3)**, 232–237 (2009).

[52] A. Thielmann, M.-T. Puth, C. Kersting, et al. *Vaccine cold chain in general practices : A prospective study in 75 refrigerators (Keep Cool study)*. PLOS ONE, **14(11)**, e0224 972 (2019).

[53] W. L. Wright. *Thermoelectric Refrigeration*. Thermoelectric Refrigeration (1960).

[54] H. J. Goldsmid. *Thermoelectric Refrigeration*. Springer US, Boston, MA. ISBN 978-1-4899-5725-2 (1964).

[55] R. L. Field. *Photovoltaic/Thermoelectric refrigerator for medicine storage for developing countries*. Solar Energy, **25(5)**, 445–447 (1980).

[56] L. M. Katz, A. Young, J. E. Frank, et al. *Neurotensin-induced hypothermia improves neurologic outcome after hypoxic-ischemia* :*. Critical Care Medicine, **32(3)**, 806–810 (2004).

[57] P. S. Midulla, A. Gandsas, A. M. Sadeghi, et al. *Comparison of Retrograde Cerebral Perfusion to Antegrade Cerebral Perfusion and Hypothermic Circulatory Arrest in a Chronic Porcine Model*. Journal of Cardiac Surgery, **9(5)**, 560–575 (2008).

[58] R. Ahiska, A. H. Yavuz, M. Kaymaz, et al. *Control of a Thermoelectric Brain Cooler by Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System*. Instrumentation Science & Technology, **36(6)**, 636–655 (2008).

[59] M. Kapidere, R. Ahiska, I. Guler. *A New Microcontroller-Based Human Brain Hypothermia System*. Journal of Medical Systems, **29(5)**, 501–512 (2005).

[60] S. H. Zaferani, M. W. Sams, R. Ghomashchi, et al. *Thermoelectric coolers as thermal management systems for medical applications : Design, optimization, and advancement*. Nano Energy, **90**, 106 572 (2021).

[61] E. Altenkirch. *Über den Nutzeffekt der Thermosäule*. Physikalische Zeitschrift, **10**, 560–568 (1909).

[62] E. Altenkirch. *Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung*. Physikalische Zeitschrift, **12**, 920–924 (1911).

[63] M. Vedernikov, E. Iordanishvili. *A.F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion*. In *Seventeenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT98 (Cat. No.98TH8365)*, 37–42. IEEE, Nagoya, Japan (1998).

[64] A. Ioffe. *Semiconductor thermoelement and thermoelectric cooling*. Infosearch Limited London (1957).

[65] J.-P. Fleurial. *Design and discovery of highly efficient thermoelectric materials*. Nasa Technical Reports Server (1998).

[66] C. Wood. *Materials for thermoelectric energy conversion*. Reports on Progress in Physics, **51(4)**, 459–539 (1988).

[67] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, et al. *Physique Statistique*. Hermann (2001).

[68] M. Cutler, N. F. Mott. *Observation of Anderson Localization in an Electron Gas*. Physical Review, **181(3)**, 1336–1340 (1969).

[69] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences. ISBN 978-2-7598-0178-7 (2002).

[70] C. Kittel. *Introduction to solid states physics*. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 978-0-471-41526-8 (2004).

[71] D. M. Rowe. *Thermoelectrics handbook : macro to nano*. CRC, Boca Raton. ISBN 978-0-8493-2264-8 (2006).

[72] T. Zhiting, L. Sangyeop, C. Gang. *A Comprehensive Review of Heat Transfer in Thermoelectric Materials and Devices*. In *Annual Review of Heat Transfer*, volume 17, 425–483. Begell House Publishers Inc. ISBN 978-1-56700-295-9 (2014).

[73] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, et al. *Nanostructured Thermoelectrics : Big Efficiency Gains from Small Features*. Advanced Materials, **22(36)**, 3970–3980 (2010).

[74] I. Terasaki. *Introduction to thermoelectricity*. In *Materials for Energy Conversion Devices*, 339–357. Elsevier. ISBN 978-1-85573-932-1 (2005).

[75] M. Saleemi, M. S. Toprak, S. Li, et al. *Synthesis, processing, and thermoelectric properties of bulk nanostructured bismuth telluride (Bi_2Te_3)*. J. Mater. Chem., **22(2)**, 725–730 (2012).

[76] J. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, et al. *Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride—Part I : Experimental characterization*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **49(10)**, 1237–1247 (1988).

[77] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, et al. *High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys*. Science, **320(5876)**, 634–638 (2008).

[78] A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, et al. *Lead telluride alloy thermoelectrics*. Materials Today, **14(11)**, 526–532 (2011).

[79] B. Gelmont, T. Globus, A. Matveenko. *Optical absorption and band structure of PbTe*. Solid State Communications, **38(10)**, 931–934 (1981).

[80] G. Tan, F. Shi, S. Hao, et al. *Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in PbTe–SrTe*. Nature Communications, **7(12167)** (2016).

[81] M. H. Lee, J. H. Yun, G. Kim, et al. *Synergetic Enhancement of Thermoelectric Performance by Selective Charge Anderson Localization–Delocalization Transition in n-Type Bi-Doped PbTe/Ag_2Te Nanocomposite*. ACS Nano, **13(4)**, 3806–3815 (2019).

[82] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, et al. *High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures*. Nature, **489(7416)**, 414–418 (2012).

[83] P. Jood, M. Ohta, A. Yamamoto, et al. *Excessively Doped PbTe with Ge-Induced Nanostructures Enables High-Efficiency Thermoelectric Modules*. Joule, **2(7)**, 1339–1355 (2018).

[84] T. Fu, X. Yue, H. Wu, et al. *Enhanced thermoelectric performance of PbTe bulk materials with figure of merit zT>2 by multi-functional alloying*. Journal of Materiomics, **2(2)**, 141–149 (2016).

[85] H. J. Wu, L.-D. Zhao, F. S. Zheng, et al. *Broad temperature plateau for thermoelectric figure of merit ZT>2 in phase-separated $PbTe_{0.7}S_{0.3}$*. Nature Communications, **5(1)**, 4515 (2014).

[86] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, et al. *Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States*. Science, **321(5888)**, 554–557 (2008).

[87] Y. Xiao, H. Wu, J. Cui, et al. *Realizing high performance n-type PbTe by synergistically optimizing effective mass and carrier mobility and suppressing bipolar thermal conductivity*. Energy & Environmental Science, **11(9)**, 2486–2495 (2018).

[88] Z. Luo, X. Zhang, X. Hua, et al. *High Thermoelectric Performance in Supersaturated Solid Solutions and Nanostructured n-Type PbTe–GeTe*. Advanced Functional Materials, **28(31)**, 1801 617 (2018).

[89] Z. Wang, G. Wang, R. Wang, et al. *Ga-Doping-Induced Carrier Tuning and Multiphase Engineering in n-type PbTe with Enhanced Thermoelectric Performance*. ACS Applied Materials & Interfaces, **10(26)**, 22 401–22 407 (2018).

[90] P. K. Rawat, B. Paul, P. Banerji. *Exploration of Zn Resonance Levels and Thermoelectric Properties in I-Doped PbTe with ZnTe Nanostructures*. ACS Applied Materials & Interfaces, **6(6)**, 3995–4004 (2014).

[91] C. B. Vining. *A model for the high-temperature transport properties of heavily doped n -type silicon-germanium alloys*. Journal of Applied Physics, **69(1)**, 331–341 (1991).

[92] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, et al. *Thermal and Electrical Properties of Heavily Doped Ge-Si Alloys up to 1300°K*. Journal of Applied Physics, **35(10)**, 2899–2907 (1964).

[93] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, et al. *Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy*. Applied Physics Letters, **93(19)**, 193 121 (2008).

[94] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, et al. *Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys*. Nano Letters, **8(12)**, 4670–4674 (2008).

[95] A. Nozariasbmarz, A. Agarwal, Z. A. Coutant, et al. *Thermoelectric silicides : A review*. Japanese Journal of Applied Physics, **56(5S1)**, 05DA04 (2017).

[96] M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernández, et al. *Skutterudites as thermoelectric materials : revisited*. RSC Advances, **5(52)**, 41 653–41 667 (2015).

[97] J.-A. Dolyniuk, B. Owens-Baird, J. Wang, et al. *Clathrate thermoelectrics*. Materials Science and Engineering : R : Reports, **108**, 1–46 (2016).

[98] S. Hébert. *La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques*. Reflets de la physique, **(41)**, 18–22 (2014).

[99] D. T. Morelli, G. P. Meisner. *Low temperature properties of the filled skutterudite $CeFe_4Sb_{12}$*. Journal of Applied Physics, **77(8)**, 3777–3781 (1995).

[100] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, et al. *Multiple-Filled Skutterudites : High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports*. Journal of the American Chemical Society, **133(20)**, 7837–7846 (2011).

[101] A. Saramat, G. Svensson, A. E. C. Palmqvist, et al. *Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$*. Journal of Applied Physics, **99(2)**, 023 708 (2006).

[102] G. Chen. *Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices*. Physical Review B, **57(23)**, 14 958–14 973 (1998).

[103] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, et al. *Nanoscale thermal transport*. Journal of Applied Physics, **93(2)**, 793–818 (2003).

[104] J. R. Szczech, J. M. Higgins, S. Jin. *Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials*. J. Mater. Chem., **21(12)**, 4037–4055 (2011).

[105] W. Liu, X. Yan, G. Chen, et al. *Recent advances in thermoelectric nanocomposites*. Nano Energy, **1(1)**, 42–56 (2012).

[106] M. Martín-González, O. Caballero-Calero, P. Díaz-Chao. *Nanoengineering thermoelectrics for 21st century : Energy harvesting and other trends in the field*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **24**, 288–305 (2013).

[107] T. G. Novak, K. Kim, S. Jeon. *2D and 3D nanostructuring strategies for thermoelectric materials*. Nanoscale, **11(42)**, 19 684–19 699 (2019).

[108] J. Sootsman, H. Kong, C. Uher, et al. *Large Enhancements in the Thermoelectric Power Factor of Bulk PbTe at High Temperature by Synergistic Nanostructuring*. Angewandte Chemie International Edition, **47(45)**, 8618–8622 (2008).

[109] M. Dresselhaus, G. Chen, M. Tang, et al. *New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials*. Advanced Materials, **19(8)**, 1043–1053 (2007).

[110] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. *Large thermoelectric power in $NaCo_2O_4$ single crystals*. Physical Review B, **56(20)**, R12 685–R12 687 (1997).

[111] K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi. *Complex Oxide Materials for Potential Thermoelectric Applications*. MRS Bulletin, **31(3)**, 206–210 (2006).

[112] M. Shikano, R. Funahashi. *Electrical and thermal properties of single-crystalline $(Ca_2CoO_3)_{0.7}CoO_2$ with a $Ca_3Co_4O_9$ structure*. Applied Physics Letters, **82(12)**, 1851–1853 (2003).

[113] R. Funahashi, M. Shikano. *$Bi_2Sr_2Co_2O_y$ whiskers with high thermoelectric figure of merit*. Applied Physics Letters, **81(8)**, 1459–1461 (2002).

[114] J. He, Y. Liu, R. Funahashi. *Oxide thermoelectrics : The challenges, progress, and outlook*. Journal of Materials Research, **26(15)**, 1762–1772 (2011).

[115] I. Terasaki. *Research Update : Oxide thermoelectrics : Beyond the conventional design rules*. APL Materials, **4(10)**, 104 501 (2016).

[116] Y. Yin, B. Tudu, A. Tiwari. *Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules*. Vacuum, **146**, 356–374 (2017).

[117] A. I. Romanenko, G. E. Chebanova, T. Chen, et al. *Review of the thermoelectric properties of layered oxides and chalcogenides*. Journal of Physics D : Applied Physics, **55(14)**, 143 001 (2022).

[118] L.-D. Zhao, J. He, D. Berardan, et al. *BiCuSeO oxyselenides : new promising thermoelectric materials*. Energy Environ. Sci., **7(9)**, 2900–2924 (2014).

[119] J. Sui, J. Li, J. He, et al. *Texturation boosts the thermoelectric performance of BiCuSeO oxyselenides*. Energy & Environmental Science, **6(10)**, 2916 (2013).

[120] M. Bruel. *Silicon on insulator material technology*. Electronics Letters, **31(14)**, 1201 (1995).

[121] B. Aspar, M. Bruel, H. Moriceau, et al. *Basic mechanisms involved in the Smart-Cut® process*. Microelectronic Engineering, **36(1-4)**, 233–240 (1997).

[122] H. Moriceau, F. Mazen, C. Braley, et al. *Smart Cut™ : Review on an attractive process for innovative substrate elaboration*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, **277**, 84–92 (2012).

[123] X. Yan, B. Poudel, Y. Ma, et al. *Experimental Studies on Anisotropic Thermoelectric Properties and Structures of n-Type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$*. Nano Letters, **10(9)**, 3373–3378 (2010).

[124] J. Suh, K. M. Yu, D. Fu, et al. *Simultaneous Enhancement of Electrical Conductivity and Thermopower of Bi_2Te_3 by Multifunctionality of Native Defects*. Advanced Materials, **27(24)**, 3681–3686 (2015).

[125] J. Kennedy, P. P. Murmu, P. Kumar, et al. *Multifold enhancements in thermoelectric power factor in isovalent sulfur doped bismuth antimony telluride films*. Materials Research Bulletin, **142**, 111 426 (2021).

[126] M. Bala, A. Bhogra, S. A. Khan, et al. *Enhancement of thermoelectric power of PbTe thin films by Ag ion implantation*. Journal of Applied Physics, **121(21)**, 215 301 (2017).

[127] A. Bhogra, A. Masarrat, R. Meena, et al. *Tuning the Electrical and Thermoelectric Properties of N Ion Implanted $SrTiO_3$ Thin Films and Their Conduction Mechanisms*. Scientific Reports, **9(1)**, 14 486 (2019).

[128] P. Bougiatioti, O. Manos, C. Klewe, et al. *Electrical transport and optical band gap of $niFe_2O_x$ thin films*. Journal of Applied Physics, **122(22)**, 225 101 (2017).

[129] M. M. Timm, E. Oliviero, W. Sun, et al. *Ion implantation effects on the microstructure, electrical resistivity and thermal conductivity of amorphous $CrSi_2$ thin films*. Journal of Materials Science, **57(2)**, 1174–1185 (2022).

[130] D. Rao, O. Chowdhury, A. I. K. Pillai, et al. *Multifunctional Irradiation-Induced Defects for Enhancing Thermoelectric Properties of Scandium Nitride Thin Films*. ACS Applied Energy Materials, **5(6)**, 6847–6854 (2022).

[131] H. Iwai, S. Ohmi. *Silicon integrated circuit technology from past to future*. Microelectronics Reliability, **42(4-5)**, 465–491 (2002).

[132] R. Gutmann. *Advanced silicon IC interconnect technology and design : present trends and RF wireless implications*. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, **47(6)**, 667–674 (1999).

[133] H. J. Joyce, Q. Gao, H. Hoe Tan, et al. *III–V semiconductor nanowires for optoelectronic device applications*. Progress in Quantum Electronics, **35(2-3)**, 23–75 (2011).

[134] S. Strite. *GaN, AlN, and InN : A review*. Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, **10(4)**, 1237 (1992).

[135] T. D. Moustakas, T. Xu, C. Thomidis, et al. *Growth of III-nitride quantum dots and their applications to blue-green LEDs : Growth of III-nitride QDs and their applications to blue-green LEDs*. physica status solidi (a), **205(11)**, 2560–2565 (2008).

[136] N. Shibata. *Fabrication of LEDs Based on III-V Nitrides and their Applications*. physica status solidi (a), **192(2)**, 254–260 (2002).

[137] V. Rawat, Y. K. Koh, D. G. Cahill, et al. *Thermal conductivity of (Zr,W)N/ScN metal/semiconductor multilayers and superlattices*. Journal of Applied Physics, **105(2)**, 024 909 (2009).

[138] S. Kerdsongpanya, N. Van Nong, N. Pryds, et al. *Anomalously high thermoelectric power factor in epitaxial ScN thin films*. Applied Physics Letters, **99(23)**, 232 113 (2011).

[139] B. Saha, T. D. Sands, U. V. Waghmare. *First-principles analysis of ZrN/ScN metal/semiconductor superlattices for thermoelectric energy conversion*. Journal of Applied Physics, **109(8)**, 083 717 (2011).

[140] B. Saha, T. D. Sands, U. V. Waghmare. *Thermoelectric properties of HfN/ScN metal/semiconductor superlattices : a first-principles study*. Journal of Physics : Condensed Matter, **24(41)**, 415 303 (2012).

[141] S. Kerdsongpanya, B. Alling, P. Eklund. *Effect of point defects on the electronic density of states of ScN studied by first-principles calculations and implications for thermoelectric properties*. Physical Review B, **86(19)**, 195 140 (2012).

[142] P. V. Burmistrova, J. Maassen, T. Favaloro, et al. *Thermoelectric properties of epitaxial ScN films deposited by reactive magnetron sputtering onto MgO(001) substrates*. Journal of Applied Physics, **113(15)**, 153 704 (2013).

[143] P. V. Burmistrova, D. N. Zakharov, T. Favaloro, et al. *Effect of deposition pressure on the microstructure and thermoelectric properties of epitaxial ScN(001) thin films sputtered onto MgO(001) substrates*. Journal of Materials Research, **30(5)**, 626–634 (2015).

[144] S. Kerdsongpanya, O. Hellman, B. Sun, et al. *Phonon thermal conductivity of scandium nitride for thermoelectrics from first-principles calculations and thin-film growth*. Physical Review B, **96(19)**, 195 417 (2017).

[145] N. Tureson, N. Van Nong, D. Fournier, et al. *Reduction of the thermal conductivity of the thermoelectric material ScN by Nb alloying*. Journal of Applied Physics, **122(2)**, 025 116 (2017).

[146] B. Saha, J. A. Perez-Taborda, J.-H. Bahk, et al. *Temperature-dependent thermal and thermoelectric properties of n-type and p-type* $Sc_{1x}Mg_xN$. Physical Review B, **97(8)**, 085 301 (2018).

[147] A. le Febvrier, N. Tureson, N. Stilkerich, et al. *Effect of impurities on morphology, growth mode, and thermoelectric properties of (111) and (001) epitaxial-like ScN films*. Journal of Physics D : Applied Physics, **52(3)**, 035 302 (2019).

[148] D. Rao, B. Biswas, E. Flores, et al. *High mobility and high thermoelectric power factor in epitaxial ScN thin films deposited with plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Applied Physics Letters, **116(15)**, 152 103 (2020).

[149] G. Conibeer. *Third-generation photovoltaics*. Materials Today, **10(11)** (2007).

[150] B. Ul Haq, A. Afaq, G. Abdellatif, et al. *First principles study of scandium nitride and yttrium nitride alloy system : Prospective material for optoelectronics*. Superlattices and Microstructures, **85**, 24–33 (2015).

[151] D. Rao, A. I. K. Pillai, M. Garbrecht, et al. *Scandium Nitride as a Gateway III-Nitride Semiconductor for both Excitatory and Inhibitory Optoelectronic Artificial Synaptic Devices*. Advanced Electronic Materials, 2200975 (2022).

[152] D. Rao, S. Acharya, B. Saha. *Demonstration of Compensated n-type Scandium Nitride Schottky Diodes*. Journal of Physics D : Applied Physics (2023).

[153] D. Gall, I. Petrov, N. Hellgren, et al. *Growth of poly- and single-crystal ScN on MgO(001) : Role of low-energy N^{2+} irradiation in determining texture, microstructure evolution, and mechanical properties*. Journal of Applied Physics, **84(11)**, 6034–6041 (1998).

[154] J. Dismukes, W. Yim, J. Tietjen, et al. *Vapor deposition mononitrides of Scandium, Yttrium, and the Rare-Earth Elements*. RCA Review, **4**, 680–691 (1970).

[155] G. Travaglini, F. Marabelli, R. Monnier, et al. *Electronic structure of ScN*. Physical Review B, **34(6)**, 3876–3882 (1986).

[156] W. R. L. Lambrecht. *Electronic structure and optical spectra of the semimetal ScAs and of the indirect-band-gap semiconductors ScN and GdN*. Physical Review B, **62(20)**, 13 538–13 545 (2000).

[157] D. Gall, M. Städele, K. Järrendahl, et al. *Electronic structure of ScN determined using optical spectroscopy, photoemission, and ab initio calculations*. Physical Review B, **63(12)**, 125 119 (2001).

[158] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, et al. *Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides : Density-functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations*. Physical Review B, **63(15)**, 155 106 (2001).

[159] H. A. Al-Brithen, A. R. Smith, D. Gall. *Surface and bulk electronic structure of ScN (001) investigated by scanning tunneling microscopy/spectroscopy and optical absorption spectroscopy*. Physical Review B, **70(4)**, 045 303 (2004).

[160] R. Deng, B. D. Ozsdolay, P. Y. Zheng, et al. *Optical and transport measurement and first-principles determination of the ScN band gap*. Physical Review B, **91(4)**, 045 104 (2015).

[161] C. K. Gupta, N. Krishnamurthy. *Extractive metallurgy of rare earths*. CRC Press, Boca Raton, Fla. ISBN 978-0-415-33340-5 (2005).

[162] B. I. Shklovskii, A. L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, volume 45 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN 978-3-662-02405-8 (1984).

[163] C. Stampfl, C. G. Van de Walle. *Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation*. Physical Review B, **59(8)**, 5521–5535 (1999).

[164] N. Sclar. *Properties of Rare-Earth Nitrides*. Journal of Applied Physics, **35(5)**, 1534–1538 (1964).

[165] W. Lengauer. *Investigations in the scandium-nitrogen system*. Journal of Solid State Chemistry, **76(2)**, 412–415 (1988).

[166] Z. Gu, J. H. Edgar, J. Pomeroy, et al. *Crystal growth and properties of scandium nitride*. Journal of Materials Science : Materials in Electronics, **15(8)**, 555–559 (2004).

[167] H. A. Al-Atabi, N. Khan, E. Nour, et al. *Bulk (100) scandium nitride crystal growth by sublimation on tungsten single crystal seeds*. Applied Physics Letters, **113(12)**, 122 106 (2018).

[168] J. Dismukes, W. Yim, V. S. Ban. *Eptaxial growth and properties of semiconducting ScN*. Journal of Crystal Growth, **13**, 365–370 (1972).

[169] J. Edgar, T. Bohnen, P. Hageman. *HVPE of scandium nitride on 6H–SiC(0001)*. Journal of Crystal Growth, **310(6)**, 1075–1080 (2008).

[170] Y. Oshima, E. G. Víllora, K. Shimamura. *Hydride vapor phase epitaxy and characterization of high-quality ScN epilayers*. Journal of Applied Physics, **115(15)**, 153 508 (2014).

[171] T. D. Moustakas, J. Dismukes, S. J. Pearton. *Proceedings of the First Symposium on III-V Nitride Materials and Processes*, volume 96. The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey (1996).

[172] A. R. Smith, H. A. H. AL-Brithen, D. C. Ingram, et al. *Molecular beam epitaxy control of the structural, optical, and electronic properties of ScN(001)*. Journal of Applied Physics, **90(4)**, 1809–1816 (2001).

[173] T. Ohgaki, K. Watanabe, Y. Adachi, et al. *Electrical properties of scandium nitride epitaxial films grown on (100) magnesium oxide substrates by molecular beam epitaxy*. Journal of Applied Physics, **114(9)**, 093 704 (2013).

[174] T. Ohgaki, I. Sakaguchi, N. Ohashi, et al. *Heteroepitaxial growth and electric properties of (110)-oriented scandium nitride films*. Journal of Crystal Growth, **476**, 12–16 (2017).

[175] T. Ohgaki, I. Sakaguchi, N. Ohashi. *Structure and Electron Mobility of ScN Films Grown on -$Al_2O_3(1\bar{1}02)$ Substrates*. Materials, **11(12)**, 2449 (2018).

[176] D. Rao, B. Biswas, S. Acharya, et al. *Effects of adatom mobility and Ehrlich–Schwoebel barrier on heteroepitaxial growth of scandium nitride (ScN) thin films*. Applied Physics Letters, **117(21)**, 212 101 (2020).

[177] D. Gall, I. Petrov, L. D. Madsen, et al. *Microstructure and electronic properties of the refractory semiconductor ScN grown on MgO(001) by ultra-high-vacuum reactive magnetron sputter deposition*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, **16(4)**, 2411–2417 (1998).

[178] B. Saha, G. Naik, V. P. Drachev, et al. *Electronic and optical properties of ScN and (Sc,Mn)N thin films deposited by reactive DC-magnetron sputtering*. Journal of Applied Physics, **114(6)**, 063 519 (2013).

[179] J. S. Cetnar, A. N. Reed, S. C. Badescu, et al. *Electronic transport in degenerate (100) scandium nitride thin films on magnesium oxide substrates*. Applied Physics Letters, **113(19)**, 192 104 (2018).

[180] J. More-Chevalier, S. Cichoň, J. Bulíř, et al. *Electrical and optical properties of scandium nitride nanolayers on MgO (100) substrate*. AIP Advances, **9(1)**, 015 317 (2019).

[181] G. D. Mahan, J. O. Sofo. *The best thermoelectric.* Proceedings of the National Academy of Sciences, **93(15)**, 7436–7439 (1996).

[182] J. Sootsman, D. Chung, M. Kanatzidis. *New and Old Concepts in Thermoelectric Materials*. Angewandte Chemie International Edition, **48(46)**, 8616–8639 (2009).

[183] Z. Fan, H.-Q. Wang, J.-C. Zheng. *Searching for the best thermoelectrics through the optimization of transport distribution function*. Journal of Applied Physics, **109(7)**, 073 713 (2011).

[184] M. Moram, Z. Barber, C. Humphreys. *The effect of oxygen incorporation in sputtered scandium nitride films*. Thin Solid Films, **516(23)**, 8569–8572 (2008).

[185] J. More-Chevalier, U. Wdowik, D. Legut, et al. *Effect of oxygen defects on microstructure, optical and vibrational properties of ScN films deposited on MgO substrate from experiment and first principles*. Applied Surface Science, **615**, 156 203 (2023).

[186] Y. Kumagai, N. Tsunoda, F. Oba. *Point Defects and p -Type Doping in ScN from First Principles*. Physical Review Applied, **9(3)**, 034 019 (2018).

[187] H. A. AL-Brithen, E. M. Trifan, D. C. Ingram, et al. *Phase stability, nitrogen vacancies, growth mode, and surface structure of ScN(001) under Sc-rich conditions*. Journal of Crystal Growth, **242(3-4)**, 345–354 (2002).

[188] J. More-Chevalier, S. Cichoň, L. Horák, et al. *Correlation between crystallization and oxidation process of ScN films exposed to air*. Applied Surface Science, **515**, 145 968 (2020).

[189] B. Saha, M. Garbrecht, J. A. Perez-Taborda, et al. *Compensation of native donor doping in ScN : Carrier concentration control and p -type ScN*. Applied Physics Letters, **110(25)**, 252 104 (2017).

[190] S. Kerdsongpanya, B. Alling, P. Eklund. *Phase stability of ScN-based solid solutions for thermoelectric applications from first-principles calculations*. Journal of Applied Physics, **114(7)**, 073 512 (2013).

[191] S. Kerdsongpanya, B. Sun, F. Eriksson, et al. *Experimental and theoretical investigation of $Cr_{1-x}Sc_xN$ solid solutions for thermoelectrics*. Journal of Applied Physics, **120(21)**, 215 103 (2016).

[192] M. Henini. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*. Microelectronics Journal, **31(3)**, 219 (2000).

[193] A. le Febvrier, L. Landälv, T. Liersch, et al. *An upgraded ultra-high vacuum magnetron-sputtering system for high-versatility and software-controlled deposition*. Vacuum, **187**, 110 137 (2021).

[194] J. F. Ziegler, M. Ziegler, J. Biersack. *SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, **268(11-12)**, 1818–1823 (2010).

[195] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, et al. *Ellipsométrie - Théorie*. Mesures mécaniques et dimensionnelles (2003).

[196] M. Losurdo, K. Hingerl, eds. *Ellipsometry at the Nanoscale*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN 978-3-642-33955-4 (2013).

[197] V. Hauk, H. Behnken. *Structural and residual stress analysis by nondestructive methods : evaluation, application, assessment*. Elsevier, Amsterdam New York. ISBN 978-0-444-82476-9 (1997).

[198] E. Kula, V. Weiss, eds. *Residual Stress and Stress Relaxation*. Springer US, Boston, MA. ISBN 978-1-4899-1886-4 (1982).

[199] D. B. Williams, C. B. Carter. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*. 2. ed edition. Springer, New York. ISBN 978-0-387-76500-6 (2009).

[200] L. J. van der Pauw. *A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbritary shape*. Philips Technical Review, **20** (1958).

[201] L. J. van der Pauw. *A method of measuring specific reesitivity and hall effect of discs of arbritary shape*. Philips Research Reports, **(13)**, 1–9 (1958).

[202] J. G. Webster. *The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook* (1999).

[203] S. Hurand, T. Chommaux, P.-O. Renault, et al. *Easy and computer-time-saving implementation of the van der Pauw method including anisotropy and probe positioning correction factors using approximate closed-form analytical functions*. Review of Scientific Instruments, **93(5)**, 053 907 (2022).

[204] S. Sandell, E. Chávez-Ángel, A. El Sachat, et al. *Thermoreflectance techniques and Raman thermometry for thermal property characterization of nanostructures*. Journal of Applied Physics, **128(13)**, 131 101 (2020).

[205] A. Zenji. *Seeking for non-Fourier heat transfer with thermoreflectance*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux (2023).

[206] P. J. Ouseph, K. Driver, J. Conklin. *Polarization of light by reflection and the Brewster angle*. American Journal of Physics, **69(11)**, 1166–1168 (2001).

[207] J. Steinhauser, S. Faÿ, N. Oliveira, et al. *Transition between grain boundary and intragrain scattering transport mechanisms in boron-doped zinc oxide thin films*. Applied Physics Letters, **90(14)**, 142 107 (2007).

[208] P. Makula, M. Pacia, W. Macyk. *How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra*. The Journal of Physical Chemistry Letters, **9(23)**, 6814–6817 (2018).

[209] J. M. Ziman. *Electrons and Phonons : The Theory of Transport Phenomena in Solids*. Oxford University Press. Oxford, At the Clarendon Press (1960).

[210] B. Saha, J. Acharya, T. D. Sands, et al. *Electronic structure, phonons, and thermal properties of ScN, ZrN, and HfN : A first-principles study*. Journal of Applied Physics, **107(3)**, 033 715 (2010).

[211] J.-F. Barbot. *Cours de Master : Physique Statistique II* (2019).

[212] K. Ellmer, R. Mientus. *Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO :Al II : The influence of grain barriers and boundaries*. Thin Solid Films, **516(17)**, 5829–5835 (2008).

[213] K. Seeger. *Semiconductor Physics*, volume 40 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN 978-3-662-02665-6 (1991).

[214] C. E. Ekuma, D. Bagayoko, M. Jarrell, et al. *Electronic, structural, and elastic properties of metal nitrides XN (X = Sc, Y) : A first principle study*. AIP Advances, **2(3)**, 032 163 (2012).

[215] A. Qteish, P. Rinke, M. Scheffler, et al. *Exact-exchange-based quasiparticle energy calculations for the band gap, effective masses, and deformation potentials of ScN*. Physical Review B, **74(24)**, 245 208 (2006).

[216] M. Kimura, X. He, T. Katase, et al. *Large phonon drag thermopower boosted by massive electrons and phonon leaking in $LaAlO_3$/$LaNiO_3$/$LaAlO_3$ heterostructure*. Nano Letters, **21(21)**, 9240–9246 (2021).

[217] P. Trocellier, S. Agarwal, S. Miro. *A review on helium mobility in inorganic materials*. Journal of Nuclear Materials, **445(1-3)**, 128–142 (2014).

[218] J. Barbot, M. Beaufort, M. Texier, et al. *Swelling and stacking fault formation in helium implanted SiC*. Journal of Nuclear Materials, **413(3)**, 162–165 (2011).

[219] M.-F. Beaufort, R. Burcea, J.-F. Barbot. *Damage in Xe-implanted 4H-SiC under severe conditions*. Journal of Nuclear Materials, **570**, 153 941 (2022).

[220] J. Thovert, A. Acrivos. *The Effective Thermal Conductivity of a Random Polydispersed Suspension of Spheres to Order C^2*. Chemical Engineering Communications, **82(1)**, 177–191 (1989).

[221] M. van Huis, A. van Veen, F. Labohm, et al. *Formation, growth and dissociation of He bubbles in Al2O3*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, **216**, 149–155 (2004).

[222] M. A. Moram, Z. H. Barber, C. J. Humphreys, et al. *Young's modulus, Poisson's ratio, and residual stress and strain in (111)-oriented scandium nitride thin films on silicon*. Journal of Applied Physics, **100(2)**, 023 514 (2006).

[223] G. Tan, F. Shi, S. Hao, et al. *Codoping in SnTe : Enhancement of Thermoelectric Performance through Synergy of Resonance Levels and Band Convergence*. Journal of the American Chemical Society, **137(15)**, 5100–5112 (2015).

[224] H.-S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, et al. *Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement*. APL Materials, **3(4)**, 041 506 (2015).

[225] N. F. Mott, E. A. Davis. *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*. Oxford, At the Clarendon Press (1971).

[226] L. Pelaz, L. A. Marqués, J. Barbolla. *Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon*. Journal of Applied Physics, **96(11)**, 5947–5976 (2004).

[227] S. Leclerc, M. F. Beaufort, J. F. Barbot, et al. *Strain and amorphization under light-ion implantation in SiC*. EPL (Europhysics Letters), **98(4)**, 46 001 (2012).

[228] C. Templier. *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*. NATO ASI Series B : Physics, Plenum Prss : New York, **279(117-132)** (1991).

[229] A. Charaf Eddin, L. Pizzagalli. *First principles calculation of noble gas atoms properties in 3C–SiC*. Journal of Nuclear Materials, **429(1-3)**, 329–334 (2012).

[230] L. Pizzagalli, A. Charaf-Eddin, S. Brochard. *Numerical simulations and modeling of the stability of noble gas atoms in interaction with vacancies in silicon*. Computational Materials Science, **95**, 149–158 (2014).

[231] J. Chen, P. Jung, H. Trinkaus. *Evolution of Helium Platelets and Associated Dislocation Loops in a-SiC*. PHYSICAL REVIEW LETTERS, **82(13)**, 4 (1999).

[232] S. Agarwal, P. Trocellier, D. Brimbal, et al. *An experimental study of helium diffusion and helium induced microstructural evolution in ion implanted polycrystalline titanium nitride*. Acta Materialia, **121**, 1–14 (2016).

[233] P. L. Lane, P. J. Goodhew. *Helium bubble nucleation at grain boundaries*. Philosophical Magazine A, **48(6)**, 965–986 (1983).

[234] O. El-Atwani, K. Hattar, J. Hinks, et al. *Helium bubble formation in ultrafine and nanocrystalline tungsten under different extreme conditions*. Journal of Nuclear Materials, **458**, 216–223 (2015).

[235] J. Hetherly, E. Martinez, M. Nastasi, et al. *Helium bubble growth at BCC twist grain boundaries*. Journal of Nuclear Materials, **419(1-3)**, 201–207 (2011).

[236] Z. M. Gibbs, A. LaLonde, G. J. Snyder. *Optical band gap and the Burstein–Moss effect in iodine doped PbTe using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*. New Journal of Physics, **15(7)**, 075 020 (2013).

[237] M. Feneberg, S. Osterburg, K. Lange, et al. *Band gap renormalization and Burstein-Moss effect in silicon- and germanium-doped wurtzite GaN up to* 10^{20} cm^3. Physical Review B, **90(7)**, 075 203 (2014).

[238] Y. Liu, Y. Li, H. Zeng. *ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films : Doping, Performance, and Processing*. Journal of Nanomaterials, **2013**, 1–9 (2013).

[239] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S.-H. Wei. *Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors*. Physical Review B, **78(7)**, 075 211 (2008).

[240] M.-F. Beaufort. *Study of point defect clusters in hydrogen implanted silicon by X-ray diffuse scattering*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, **62(4)**, 478–483 (1992).

[241] M.-F. Barthe, C. Corbel, G. Blondiaux. *Caractérisation de défauts lacunaires par annihilation de positons*. Techniques d'analyse (2003).

Annexes

Annexe A : Description des oscillateurs optiques

Dans le domaine visible-proche infrarouge, les propriétés optiques du ScN dense sont prises en compte par la combinaison d'un oscillateur gaussien (GO), d'un oscillateur de Tauc-Lorentz (TLO) et d'une constante diélectrique à fréquence infinie ε_∞, reproduisant les transitions interbandes dans le domaine UV, et un oscillateur de Drude(DO) représentant l'excitation du plasma des porteurs de charge libres dans la gamme IR, de sorte que la fonction diélectrique et complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ du ScN, dépendante de la fréquence ω, se lise :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_{\mathrm{GO}}(\omega) + \varepsilon_{\mathrm{TLO}}(\omega) + \varepsilon_{\mathrm{DO}}(\omega) \tag{1}$$

Ci-dessous est explicité l'expression mathématique de chaque oscillateur.

Oscillateur Gaussien :

$$\varepsilon_{\mathrm{GO}}(\omega) = A_{\mathrm{GO}} \left[\Gamma\left(\frac{\omega - \omega_{\mathrm{GO}}}{\sigma_{\mathrm{GO}}}\right) + \Gamma\left(\frac{\omega + \omega_{\mathrm{GO}}}{\sigma_{\mathrm{GO}}}\right) + i\left(\mathrm{e}^{-\left(\frac{\omega - \omega_{\mathrm{GO}}}{\sigma_{\mathrm{GO}}}\right)^2} - \mathrm{e}^{-\left(\frac{\omega + \omega_{\mathrm{GO}}}{\sigma_{\mathrm{GO}}}\right)^2} \right) \right] \tag{2}$$

où les paramètres d'ajustement sont l'amplitude A_{GO}, l'énergie centrale ω_{GO} (en eV), et l'élargissement $B_{\mathrm{GO}} = 2\sqrt{\ln 2}\,\sigma_{\mathrm{GO}}$ (en eV). La fonction Γ est une série de convergence qui produit une forme linéaire cohérente de Kramers-Kronig pour ε_1.

Oscillateur de Tauc-Lorentz :

$$\varepsilon_{2,\mathrm{TLO}}(\omega) = \begin{cases} \left[\dfrac{A_{\mathrm{TLO}}\,\omega_0\,B_{\mathrm{TLO}}\,(\omega - \omega_g)^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + B_{\mathrm{TLO}}^2\,\omega^2} \cdot \dfrac{1}{\omega} \right] & \text{for } \omega > \omega_g \\ 0 & \text{for } \omega \leq \omega_g \end{cases} \tag{3}$$

Et $\varepsilon_{1,\mathrm{TLO}}$ est obtenue à partir de $\varepsilon_{2,\mathrm{TLO}}$ par une transformation de Kramers-Kronig, où P repré-

sente la partie principale de l'intégrale :

$$\varepsilon_{1,\mathrm{TLO}}(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_{\omega_g}^{\infty} \frac{\xi\, \varepsilon_{2,\mathrm{TLO}}(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} \mathrm{d}\xi \tag{4}$$

Les paramètres d'ajustement de l'oscillateur de Tauc-Lorentz sont l'amplitude A_{TLO}, l'énergie centrale ω_0 (en eV), l'énergie de la bande interdite (gap) ω_g (en eV), et l'élargissement B_{TLO} (en eV).

Oscillateur de Drude :

$$\varepsilon_{\mathrm{DO}}(\omega) = -\frac{\hbar^2\, e^2\, N\, \mu}{\varepsilon_0\, (\mu\, m_*\, m_e\, \omega^2 + i\, e\, \hbar\, \omega)} \tag{5}$$

Les constantes physiques sont $\hbar$ (constante de Planck$/2\pi$), ε_0 (la constante diélectrique du vide), m_e (la masse de l'électron), and e (la charge électronique). Les paramètres d'ajustement de l'oscillateur de Drude sont la concentration d'électrons libres N (en cm^{-3}), and la mobilité μ (en cm^{2}V^{-1}s^{-1}). La masse effective relative des électrons libres dans le ScN est fixée à $m^* = 0,4$.

Annexe B : Fichiers de références ICCD

Date: 2015-09-25 Time: 10:59:11 File: NT003_2015-09-23_02 User: xray_lab

Name and formula

Reference code:	03-065-6286
Compound name:	Scandium Nitride
PDF index name:	Scandium Nitride
Empirical formula:	$N_{0.98}Sc$
Chemical formula:	$N_{0.98}Sc$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	4,5013
b (Å):	4,5013
c (Å):	4,5013
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	91,20
Z:	4,00
RIR:	4,12

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetalic Inorganic NIST Pattern
Quality:	Indexed (I)

Comments

Creation Date:	2005-02-11
Modification Date:	2010-01-26
NIST M&A collection code:	L 40667 54227 0
Sample Preparation:	It was prepared by direct nitridation of Sc metal and by arc-melting of ScN+Sc,respectively
Calculated Pattern Original Remarks:	sample composition is N0.98Sc
Temperature Factor:	TF was not given, B set to 1.000 for calc
Minor Warning:	No Rfactor reported/abstracted
Unit Cell Data Source:	Powder Diffraction.

References

Primary reference:	*Calculated from NIST using POWD-12++*
Structure:	Lengauer, W., *J. Solid State Chem.*, **76**, 412, (1988)

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,59880	34,484	67,6

1 Of 2

FIGURE B.1 – Fiche ICCD PDF 00-045-0978 du ScN

Date: 2015-08-13 Time: 13:21:40 File: 11MIDEFI User: xray_lab

Name and formula

Reference code:	01-071-1684
Compound name:	Aluminum Oxide
Common name:	aluminium oxide, α-Al2 O3
PDF index name:	Aluminum Oxide
Empirical formula:	Al_2O_3
Chemical formula:	Al_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3c
Space group number:	167
a (Å):	4,8440
b (Å):	4,8440
c (Å):	13,2700
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	269,66
Z:	6,00
RIR:	0,89

Status, subfiles and quality

Status:	Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles:	Alloy, metal or intermetalic ICSD Pattern Inorganic
Quality:	Star (S)

Comments

ANX:	A2X3
Creation Date:	2008-11-19
Modification Date:	2010-01-22
ANX:	A2X3
Analysis:	Al2 O3
Formula from original source:	Al2 O3
ICSD Collection Code:	10426
Temperature of Data Collection:	2170 K
Wyckoff Sequence:	e c(R3-CH)
Unit Cell Data Source:	Single Crystal.

References

Primary reference:	*Calculated from ICSD using POWD-12++*, (2004)
Structure:	Ishizawa, N., Miyata, T., Minato, I., Marumo, F., Iwai, S.I., *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **36**, 228, (1980)

1 Of 3

FIGURE B.2 – Fiche ICCD PDF 01-071-1684 de l'Al_2O_3

Influence des défauts induits par implantation sur les propriétés thermoélectriques du ScN

Résumé :

Dans un contexte énergétique incertain, l'idée de récupérer un flux de chaleur perdu en courant électrique apparait séduisante : c'est le principe de la thermoélectricité. Ce travail de thèse a pour objectif de montrer que les défauts qui influencent les propriétés physiques peuvent être utilisés pour les moduler et ainsi améliorer les performances des matériaux thermoélectriques, dont leur facteur de mérite ($zT = \frac{S^2}{\rho\kappa}$). Les défauts ont été introduits via un processus hors équilibre, couramment utilisé dans l'industrie du semi-conducteur, appelé implantation ionique. Des films minces de ScN ont ainsi été implantés à différents taux d'endommagement et l'effet des ions a été examiné à travers différentes techniques de caractérisation permettant d'analyser en détail l'évolution des propriétés structurales et thermoélectriques. Les résultats montrent que quel que soit l'ion considéré, la génération de défauts induit systématiquement une diminution importante de la conductivité thermique (κ). Cependant, dans le ScN l'implantation provoque également un changement du mode de conduction électrique, de type métallique à semi-conducteur. Ce changement est imputé à des défauts de type ponctuel qui induisent des états localisés proches du niveau de Fermi, entrainant alors un mode de conduction par sauts (VRH). Ces défauts guérissent dès 400 K, laissant place à un autre type de défauts dits complexes qui sont notamment responsables de l'augmentation de la résistivité (ρ) mais également de l'amélioration du coefficient Seebeck (S). Ainsi, après implantation le zT du ScN peut être amélioré jusqu'à 150%. Des recuits thermiques post-implantation montrent une évolution des défauts et une guérison de l'endommagement simultanément, permettant ainsi de restaurer la résistivité tout en préservant un effet sur la conductivité thermique. L'implantation ionique apparait donc comme une technique adaptée pour moduler les propriétés des matériaux thermoélectriques.

Mots clés : Thermoélectricité, films minces, implantation ionique, DRX, MET, Ellipsométrie, propriétés électriques.

Influence of implantation-induced defects on the thermoelectric properties of ScN

Abstract :

Given the current energy context, the idea of recovering a flow of lost heat as an electrical current appears attractive : this is the principle of thermoelectricity. The aim of this thesis work is to show that the defects that influence physical properties can be used to modulate them and thus improve the performance of thermoelectric materials, including their figure of merit ($zT = \frac{S^2}{\rho\kappa}$). Defects were introduced via a non-equilibrium process, commonly used in the semiconductor industry, called ion implantation. ScN thin films were implanted at different damage rates and the effect of ions was examined using various characterisation techniques to analyse in detail the evolution of the structural and thermoelectric properties. The results show that regardless of the ion considered, the generation of defects systematically leads to a significant decrease in thermal conductivity (κ). However, in ScN, implantation also causes a change in the electrical conduction mode, from metallic to semiconductor. This change is attributed to point-like defects that induce localised states close to the Fermi level, resulting in a hopping conduction mode (VRH). These defects recover after 400 K, leaving place for another type of defects known as complex defects, which are responsible in particular for the increase in resistivity (ρ), but also for the improvement in the Seebeck coefficient (S). After implantation, the zT of ScN can be improved up to 150%. Post-implantation thermal annealing shows a simultaneous evolution of the defects and recovery of the damage, thereby restoring the resistivity while preserving an effect on thermal conductivity. Ion implantation therefore appears to be a suitable technique for modulating the properties of thermoelectric materials.

Key words : Thermoelectricity, thin films, ion implantation, XRD, TEM, Ellipsometry, electrical properties.