



HAL
open science

Transport thermique dans les nanostructures en silicium cristallin. Applications à la conversion d'énergie thermoélectrique
Jean-François Robillard

► **To cite this version:**

Jean-François Robillard. Transport thermique dans les nanostructures en silicium cristallin. Applications à la conversion d'énergie thermoélectrique. Matériaux. Université de Lille, 2022. tel-04528000

HAL Id: tel-04528000

<https://hal.science/tel-04528000v1>

Submitted on 31 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

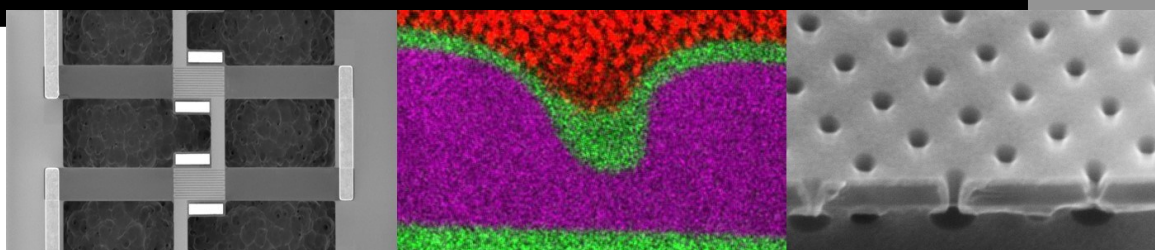
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Habilitation à Diriger des Recherches

présentée le 28 septembre 2022 par

Jean-François ROBILLARD

*Transport thermique dans les nanostructures en silicium cristallin
Applications à la conversion d'énergie thermoélectrique*



devant le jury composé de

M. Katir ZIOUCHE	Professeur des Universités Université de Lille	Président
Mme Sylvie HEBERT	Directrice de Recherche CRISMAT	Rapportrice
M. Sebastian VOLZ	Directeur de Recherche LIMMS	Rapporteur
M. Mohamed AMARA	Chargé de Recherche INL	Rapporteur
M. Thomas ERNST	Directeur de Recherche CEA-Leti	Examineur
M. Emmanuel DUBOIS	Directeur de Recherche IEMN	Garant

École Doctorale 632 - ENGSYS

Discipline

« Science et Génie des Matériaux »

Travaux réalisés à l'Institut d'Électronique,
Microélectronique et de Nanotechnologie –
IEMN UMR CNRS 8520

À Denise

Table des matières

Remerciements.....	7
Liste des sigles et abréviations.....	9
Table des illustrations	10
Synthèse des activités scientifiques et perspectives.....	15
1. Introduction.....	17
1. Parcours personnel.....	17
2. Contexte des recherches.....	19
2. Ingénierie Phononique de membranes minces en silicium	22
1. Généralités et état de l’art	22
2. Modélisation thermique de membranes poreuses	34
3. Fabrication des membranes – procédé compatible CMOS.....	37
4. Mesures électrothermiques – effets d’épaisseur	39
5. Thermométrie Raman – anisotropie artificiellement induite	40
3. Application à la conversion d’énergie	45
1. Le convertisseur thermoélectrique, une machine thermique	45
2. Conversion à l’état solide par effet Seebeck.....	48
3. Conversion thermoélectronique	49
4. Thermoélectricité dans des membranes silicium nanostructurées	51
1. Micro sources d’énergie thermoélectrique en silicium, un état de l’art.....	51
2. Fabrication de thermopiles planaires en SOI	53
3. Caractérisations thermoélectriques	54
4. Perspectives.....	56
5. Conversion Micro-Thermoélectronique.....	57
1. Conversion d’énergie thermoélectronique, un état de l’art.....	57
2. Fabrication et caractérisation de matériaux à faible travail de sortie.....	58
3. Mesures en mode générateur avec la sonde de Kelvin	61
4. Vers un prototype.....	62
6. Conclusion et Perspectives	65
1. Conversion thermoélectrique à base de matériaux du groupe IV	65
2. Composants à changement de phase thermique.....	66
3. Transport thermique en régime quantique	69
4. Interfaces métal-semi-conducteurs	69

Bibliographie	71
Annexes	77
A. Encadrement de doctorants, post-doctorants et stagiaires	78
1. Doctorants	78
2. Post-doctorants.....	79
3. Stagiaires.....	80
B. Participations à des projets de recherche	82
C. Curriculum Vitae	85
D. Sélection de publications.....	89

Remerciements

« *Ce qu'on ne peut éviter, il faut l'embrasser* », cette phrase de William Shakespeare peut s'appliquer à l'Habilitation à Diriger les Recherches comme à bien d'autres passages obligés de la vie en général et de la carrière du chercheur en particulier. L'HDR fait partie de ces exercices comme les Français seuls savent les inventer. Que le lecteur n'y voie pas la manifestation d'un énième agacement mais bien la reconnaissance d'une véritable originalité. Pour encadrer un doctorant, il faut avoir déjà encadré un doctorant ! L'œuf et la poule... Apprendre en faisant... On aurait pu aussi citer Albert Camus, « *Ce n'est pas si facile de devenir ce qu'on est [...]* ». J'ai donc essayé moi aussi d'embrasser cet exercice en faisant de ce manuscrit une expérience utile pour moi, et agréable, je le souhaite, pour le lecteur.

Parmi les nombreuses personnes que je souhaite remercier, c'est donc tout naturellement que je mets en avant les étudiants, doctorants, jeunes chercheurs et chercheuses avec qui j'ai eu la chance d'avancer depuis plus de dix ans maintenant. Embarquer les jeunes collègues que sont les doctorants dans l'aventure d'une thèse demande beaucoup de sang-froid et pour tout dire, une forme de foi. Mais cette expérience est de loin la plus gratifiante humainement. Merci à François Morini, Valeria Lacatena, Maciej Haras, Jun Yin, Valentina Giorgis, Tianqi Zhu, Di Zhou, Stanislav Didenko, Thierno Moussa Bah, Hossein Ftouni, Hafsa Ikzibane, Akash Patil, Jon Canosa, Corentin Mercier, Mélanie Brouillard. Merci également à tous les étudiants de master et stagiaires. Je leur dois à tous beaucoup !

Remerciements également, à mes collègues les plus proches. Emmanuel, Jean-Michel, Florence, Antoine, Andreas, Benoît, Jean-Marc, Bruno, Justine, Etienne et tous les membres de l'équipe « Elec » de Junia... ces remerciements vont également par extension à tous les collègues de Junia qui sont trop nombreux pour que je les cite individuellement. Je sais pouvoir compter sur eux et eux sur moi. A l'IEMN, tout ce travail n'aurait pu avoir lieu sans l'environnement technique et scientifique formidable dont nous disposons. C'est une chance qui n'est pas due au hasard mais au travail de tous nos collègues techniciens, ingénieurs, chercheurs, administratifs... Merci !

Toute mon estime à Emmanuel Dubois, qui m'a fait confiance, m'a conseillé, aidé et appris beaucoup.

Merci aux collaborateurs industriels et académiques évoqués dans ce manuscrit, en premier lieu ceux de STMicroelectronics avec une mention spéciale pour Stéphane Monfray avec qui nous partageons désormais plus de quatre thèses co-encadrées. Merci à Pierre-Olivier Chapuis, Séverine Gomès, Nicolas Horny, Olivier Bourgeois, Samy Merabia, Konstantinos Termentzidis et tant d'autres que j'ai peur d'oublier...

Merci aux membres du jury qui m'ont fait le plaisir et l'honneur d'accepter cette mission.

Enfin, mes amis, ceux du nord, du sud, ceux du Lycée, ceux rencontrés aux Etats-Unis et tous les autres qui avec le temps se mélangent et finissent par former une seconde famille. La famille, la vraie, qui m'a soutenu sans faille et pour qui la rédaction de ce manuscrit a, paraît-il, été une épreuve aussi...

Merci !

Liste des sigles et abréviations

ALD	Atomic Layer Deposition
ERC	European Research Council
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
FDTD	Finite Difference Time Domain
MC	Monte Carlo
MD	Molecular Dynamics
PWE	Plane Wave Expansion
RIE	Reactive Ion Etching
SOI	Silicon-on-Insulator
UPTEG	Unconventional Principles of ThermoElectric Generation

Table des illustrations

Figure 1.1 Chronologie des activités de recherche et des projets depuis mon recrutement à l'ISEN en 2011.	20
Figure 2.1 Illustration des applications des cristaux phononiques en fonction de la gamme de fréquence. D'après M. Maldovan [MAL13].	23
Figure 2.2 Conductivité thermique du silicium massif. Valeurs de référence d'après [HO72].	25
Figure 2.3 Courbes de dispersion du silicium cristallin. D'après [WEI94].	26
Figure 2.4 Courbe cumulée de conductivité thermique en fonction du libre parcours moyen des phonons du silicium. D'après [DEC12].	27
Figure 2.5 Loi de déplacement de Wien pour les phonons dans le silicium. Figure de Pierre-Olivier Chapuis.	28
Figure 2.6 Illustration en une dimension des régimes de transport thermique. Le flux de chaleur Φ est en $W.m^{-2}$	29
Figure 2.7 Illustration d'après Ziman [ZIM58] du lien entre la nature spéculaire ou diffuse de la réflexion aux interfaces en fonction du rapport entre longueur d'onde et corrugation de surface. η (δ dans le texte) est la rugosité de surface.	30
Figure 2.8 Facteur de spécularité en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de la rugosité.	31
Figure 2.9 Conductivité thermique de membranes de silicium cristallin en fonction de l'épaisseur d . Le modèle de Casimir-Ziman explique la réduction de conductivité thermique dans le cadre d'une réflexion complètement diffuse à température ambiante (figure extraite de [HAR2016]).	31
Figure 2.10 Procédé de fabrication SNAP (Superlattice Nanowires Pattern Transfer) d'après [YU10]. a) Un film d'aluminium est déposé et structuré pour obtenir un masque solide. Le motif est transféré par gravure, puis le masque métallique est retiré chimiquement. b) Image SEM du réseau de trous (NM), échelle 200 nm.	32
Figure 2.11 A gauche : Illustration des structures étudiées par Yu et al. [YU10] NM-Nanomeshes, NWA-Nanowires Array, TF-Thin Film et EBM-E-Beam Meshes. A droite-Mesures de conductivité thermique obtenues sur ces mêmes structures.	33
Figure 2.12 Dans les mesures thermiques de membranes nanoporeuses, la dimension la plus petite des structures, appelée Neck size semble gouverner les effets de réduction de la conductivité. a) [YAN17] b) [NOM15] c) Schéma extrait de [YU10] illustrant les discussions possibles autour de la définition d'une conductivité thermique dans ces matériaux.	33
Figure 2.13 La méthode de Green-Kubo tire avantage des éventuelle périodicités de la structure. Différentes cellules de simulation utilisées pour la modélisation de : a) le matériau massif, b) les membranes, c) un matériau phononique infini suivant l'axe z . d) Une membrane phononique.	36

Figure 2.14 Conductivité thermique en fonction de la température calculée par dynamique moléculaire du silicium sous forme de : a) matériau massif, b) membranes, c) un matériau phononique infini suivant l'axe z. d) membranes phononiques.....	36
Figure 2.15 Schéma et image MEB d'une plateforme de micro-thermométrie intégrée comprenant : i) des membranes minces de silicium cristallin, ii) des couches d'isolation en SiN et iii) des éléments thermo-résistifs en platine.	39
Figure 2.16 Visualisation des différentes étapes de fabrication des membranes de silicium cristallin. D'après la thèse de Maciej HARAS. [HAR16].	39
Figure 2.17 Courbe montrant la différence de température mesurée entre les extrémités d'une membrane en fonction de la puissance thermique injectée. La courbe $\Delta T(P)$ permet de mesurer la conductance thermique des membranes. L'encart montre la conductivité thermique effective déduite de ces mesures.....	40
Figure 2.18 a) Images MEB des membranes poreuses à différentes étapes de leur fabrication. Coupe MET montrant le détail d'un pore et localisation de l'oxygène. b) Rayon des pores, porosité et dimension minimale mesurées en fonction du pas de répétition des réseaux.	41
Figure 2.19 Images (MEB) des membranes suspendues illustrant la démarche expérimentale. Chaque membrane (lignes) porte un réseau de pores dont la direction par rapport au substrat ne change pas. Sur chaque colonne la direction de la membrane est différente permettant ainsi de sonder l'influence de l'angle entre le réseau de pores et la direction du flux de chaleur.	41
Figure 2.20 a) Conductivité thermique effective en fonction de l'orientation du réseau de pore pour différents ratio. b) Elévation de température locale au centre des membranes pour un flux de chaleur constant de $8.45 \mu W$ et en fonction de l'angle du réseau de pores par rapport à la membrane.	42
Figure 2.21 a) Illustrations des réseaux rectangulaires de rapports d'aspects p_y/p_x croissants. b) Mesure de conductivité thermique effective suivant les directions principales. c) Conductivité thermique effective en fonction de la dimension minimale (neck size)...	42
Figure 3.1 Machine thermique à deux thermostats.....	46
Figure 3.2 Rendements de conversion de Carnot et Chambadal-Novikov en fonction de la température de la source chaude T_H	47
Figure 3.3 Régimes de fonctionnement d'un thermo générateur en fonction de sa résistance thermique interne.	48
Figure 3.4 Estimation suivant la relation de Mott du coefficient de Seebeck su silicium en fonction de la température pour différents niveaux de dopage de type p (a) et n (b). c) Conductivité électrique du silicium en fonction du dopage. d) Facteur de mérite adimensionnel.	48
Figure 3.5 A gauche : Schéma de la structure planaire proposée dans le projet UPTEG et modélisée dans [HAR15]. A droite : l'efficacité maximale d'un tel convertisseur est estimée suivant différentes hypothèse sur la conductivité thermique des membranes.....	49

Figure 3.6 Schéma de principe d'un convertisseur thermoélectronique et diagramme énergétique.....	49
Figure 3.7 Efficacité maximale de conversion du convertisseur micro-thermoélectronique en fonction de la distance inter électrodes pour différentes températures d'émetteur d'après [LEE12].....	50
Figure 3.8 Efficacité maximale d'un convertisseur thermoélectronique idéal en fonction du travail de sortie des électrodes et de la température de la source chaude. Les points indiquent quelle serait le zT équivalent nécessaire pour qu'un matériau thermoélectrique donne le même rendement idéal.	50
Figure 4.1 Exemples de démonstrations de micro-générateurs thermoélectriques de géométrie planaire, compatibles ou issus de procédés CMOS. a) En polysilicium ou poly SiGe [STR04], b) En poly-Si, c) a)En silicium cristallin [PER14] [ZIO17] d) En films minces de Tellure de Bismuth [TAI19].	51
Figure 4.2 Puissance maximale générée par unité de surface de thermo générateur en fonction de la différence de température aux extrémités des membranes. Les résultats obtenus à l'IEMN (<i>this work</i> [BAH22]) sont comparés à l'état de l'art.....	52
Figure 4.3 Schéma de principe des démonstrateurs thermoélectriques. Les membranes sont implantées de part et d'autre d'un îlot central équipé d'une résistance destinée à injecter un flux de chaleur.....	53
Figure 4.4 a) Vue d'ensemble d'un démonstrateur composé de b) une succession de membranes connectées électriquement en série et parcourues en leur centre par un élément chauffant. c) l'élément chauffant est isolé électriquement par une couche de Si_xN_y . Les parties p et n sont connectées par un court-circuit en platine. d) Vue détaillée des pores. e) Vue en transmission d'un pore avant suspension.	53
Figure 4.5 a) Imagerie infrarouge montrant l'élévation locale de température lorsqu'un courant est injecté dans les chauffages résistifs au centre des membranes. b) Elévation de température au niveau des résistances en fonction de la puissance délivrée (PE : phonon engineering, plain : membranes pleines).	54
Figure 4.6 Mesures de la tension en boucle ouverte des générateurs thermoélectriques (comportant 5 thermopiles) en fonction de la différence de température.	54
Figure 4.7 Caractéristiques I-V du générateur a) à membranes pleines et b) à membranes poreuses. c) Comparaison de la puissance générée en fonction de la différence de température $P-\Delta T$. d) Puissance générée en fonction de la puissance injectée au niveau des éléments résistifs.	55
Figure 4.8 Observation de l'effet Peltier à partir d'images obtenues en thermométrie infrarouge.....	56
Figure 5.1 a) Convertisseur thermoélectronique cathode-Ba / anode-W utilisant un gap contrôlé par des microbilles d'alumine [LIT13]. b) Microconvertisseur thermoélectronique encapsulé, en SiC traité au Baryum [LEE14]	57
Figure 5.2 Vue d'ensemble du bâti, de la chambre et schéma fonctionnel du dispositif de dépôt et caractérisation d'oxydes alcalins.....	58

Figure 5.3 Densité de courant obtenu par thermo émission d'une surface en silicium recouverte par un dépôt d'oxyde de césium en fonction de la température. A droite, la courbe d'Arrhenius permet de déterminer le travail de sortie de cette surface de 1.81 eV.	59
Figure 5.4 a) Courbes de thermo émission typiques des oxydes de césium et de potassium. b) Résumé des mesures de travail de sortie et densité de courant maximales obtenues pour les deux oxydes ($V_{\max} = 10V$).....	60
Figure 5.5 a) Mesures $\log(I)$ -V en mode thermo émission sur un dépôt d'oxyde de césium en fonction de la distance sonde-échantillon. b) Courbes P-V correspondantes.	61
Figure 5.6 a) Densité de puissance maximale obtenue en fonction de la distance sonde-échantillon. b) Estimation de la température de sonde en fonction de la distance déduite de l'équation 5.3.	62
Figure 5.7 a) Schéma de coupe du démonstrateur proposé dans le cadre de la thèse de Tianqi Zhu. b) Vue en 3D illustrant le principe des piliers isolants et de membrane suspendue.	63
Figure 5.8 Vues aux microscopes optique et électronique du prototype réalisé pour la thèse de T. Zhu. La surface suspendue totale est de $4.8 \times 5,12 \text{ mm}^2$. La grille collectrice est constituée de contacts en platine. L'image de droite montre par transparence ou par une ouverture, le pilier de SiO_2 soutenant la membrane.	63
Figure 6.1 Schéma illustrant la composition d'un point mémoire PCM et coupe TEM (source STMicronics).....	66
Figure 6.2 Chronogramme illustrant les différentes phases d'écriture et de lecture d'un point mémoire PCM.....	67
Figure 6.3 Structure générique d'un commutateur RF-PCM.....	68
Figure 6.4 Fiche d'identité et retombées du projet ERC « Unconventional Principles of ThermoElectric Generation ».....	83

Synthèse des activités scientifiques et perspectives

1. Introduction

Ce manuscrit synthétise les activités de recherche menées depuis mon recrutement en tant qu'enseignant-chercheur en 2010 à l'Institut Supérieur d'Electronique et du Numérique (ISEN-Lille), aujourd'hui une école appelée Junia depuis le regroupement avec HEI et ISA en 2012. Mes activités de recherche proprement dites prennent place à l'Institut d'Electronique, Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN). Au cours de ces dix dernières années, je me suis consacré à l'études du transport thermique dans des membranes de silicium et à leurs applications pour obtenir des sources d'énergie thermoélectriques utilisant des phénomènes originaux. Avant de détailler plus précisément les résultats obtenus sur la période, je propose dans ce chapitre quelques éléments de mon parcours antérieur ainsi qu'une mise en perspective des recherches par rapports aux différents projets, thèses et état de l'art du domaine.

1. Parcours personnel

Je propose ici une brève description chronologique de mon parcours. Les travaux que je présente dans ce manuscrit recouvrent plusieurs thématiques, on pourrait dire que j'ai fait du « multidisciplinaire » sans le savoir. Les changements de thématiques et les mobilités géographiques ont conduit à cela et c'est souvent *a posteriori* qu'une cohérence se dégage. J'espère que les quelques éléments personnels ci-dessous seront utiles au lecteur.

Etudiant passionné et curieux, j'ai poursuivi mes études au Lycée Robespierre d'Arras par des Classes Préparatoires dans ce même Lycée de 1998 à 2001. Le seul argument de faire plus encore de mathématiques et de physique a suffi à me convaincre. A cette étape, rien n'était fixé sinon ma passion pour les sciences naturelles. Finalement, je n'avais jamais entendu parler du métier, concret, d'ingénieur et je n'étais pas sûr de vouloir poursuivre dans cette voie. Par ailleurs, je me passionnais pour le concours de l'Ecole Normale Supérieure. Soyons franc, il était hors de portée, mais je souhaitais me donner une chance de le passer. Enfin, et c'est là l'élément déclencheur, j'ai eu entre les mains une brochure du Magistère de Physique Fondamentale de Paris XI-Orsay. Austère, simpliste, le contenu était essentiellement un programme des enseignements... Mécanique Quantique, Physique Statistique, Atomes et Molécules, Noyaux et Particules, Lasers, Plasmas, Electromagnétisme, Relativité. Je réalisais bien vite que de la physique je n'avais rien vu !

Le campus d'Orsay était à l'image de la brochure... assez austère, parfois sans chauffage, mais riche d'un bouillonnement scientifique incroyable. C'est dans cet endroit que j'ai sûrement passé les meilleurs moments de ma vie d'étudiant. En fin d'études, à l'Institut de Physique Nucléaire où je préparais le DEA « Champs, Particules, Matières », j'ai choisi une spécialisation « Matériaux et Phénomènes Quantiques ». La raison est double. Premièrement, j'avais réalisé que la recherche théorique était un domaine probablement très difficile humainement et aux débouchés rares si bien qu'il valait peut-être mieux choisir une spécialisation plus appliquée. Deuxièmement, je souhaitais revenir dans la région de Lille. Etre local, c'est mal, du moins c'est ce qu'on entend dans les couloirs de certains labos mais j'étais attaché à la région du Nord. En dépit de mon classement éligible à une bourse, il n'était pas question qu'un étudiant s'en allât faire une thèse hors du giron de

l'école doctorale. Aussi, je me retrouvai en juillet 2004 diplômé mais sans financement et sans projet.

En 2004, j'avais fait la rencontre d'Arnaud Devos, à l'ISEN, pour un stage dit « de pré-thèse », autour de la caractérisation élastique par acoustique picoseconde de matériaux en films minces pour l'industrie microélectronique [DEV06]. C'est grâce à lui et à Pascal Ancy, qui était alors responsable d'un projet chez STMicroelectronics sur les filtres électro-acoustiques à ondes de volume, que j'ai pu obtenir une bourse docteur-ingénieur et entamer mes travaux de thèse. L'acoustique picoseconde est une technique de pompe-sonde optique, utilisant des lasers femtosecondes, pour générer et détecter des ondes élastiques ultra-brèves (~10 ps) et donc au contenu fréquentiel élevé dans des matériaux (~10-100 GHz). En quelque sorte, la technique transpose l'imagerie par ultrasons dans le domaine sub-micrométrique. La configuration du faisceau de pompe, large devant l'épaisseur des couches à analyser, génère habituellement des ondes longitudinales. Nous avons élaboré et analysé les modes de vibration de réseaux de nanostructures métalliques dont le pas de répétition était de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les résultats ont montré qu'il était ainsi possible d'exciter les modes de vibration individuels de ces nanostructures mais aussi des modes se propageant parallèlement à la surface et dont la longueur d'onde est contrainte par le pas de répétition des nanostructures [ROB07, ROB08]. L'exploitation de ce phénomène permet d'élargir les capacités métrologiques de l'acoustique picoseconde par exemple en accédant à la vitesse des ondes transverses [MAN08].

En 2008, j'ai réalisé un travail de recherche d'un an en tant qu'attaché temporaire d'enseignement et de recherche à l'Ecole Centrale de Lille. Concrètement, j'étais rattaché à l'équipe AIMAN de l'IEMN alors dirigée par Philippe Pernod pour la partie recherche. J'y ai réalisé avec Olivier Bou Matar un travail de modélisation de cristaux phononiques. Les cristaux phononiques sont pour les ondes élastiques ce que les cristaux photoniques sont à la lumière. Il s'agit de structures composites, périodiques dans lesquelles les conditions de la réfraction de Bragg conduisent à des courbes de dispersion aux propriétés originales et modulables par la géométrie, le choix des matériaux et bien sûr de la symétrie du réseau. La propriété la plus connue et recherchée de ces cristaux est l'existence de bandes interdites, ou gaps élastiques complets ou partiels mais aussi des propriétés de réfraction négative ou encore d'anisotropie. L'équipe AIMAN avait pour spécialité les matériaux magnéto-élastiques et leurs usages en génération et détection d'ondes ultrasonores. Ces matériaux couplent, dans certaines conditions de manière très forte, l'état d'aimantation du matériau aux constantes élastiques. Ainsi j'ai proposé d'introduire dans des structures phononiques, des barreaux de matériaux magnétostrictifs afin de pouvoir contrôler, via le champ magnétique, les constantes élastiques effectives de l'un des constituants. Le résultat des modélisations a ainsi montré la possibilité d'accorder en fréquence la position et la largeur de la bande interdite ultrasonore dans de tels systèmes [ROB09, VAS11, BOU12].

En 2009, j'ai rejoint le département de Materials Science and Engineering de l'Université d'Arizona à Tucson auprès du Pr. Deymier en tant que Research Associate. J'y ai travaillé un an sur les cristaux phononiques au sens large. Il s'agissait d'acquérir de l'expérience en termes de méthodes de modélisation notamment afin de préparer un projet de recherche pour le CNRS. J'y ai utilisé de nombreuses méthodes numériques (Finite Difference Time Domain, Plane Wave Expansion et Dynamique Moléculaire) dans le but d'explorer les

propriétés de dispersion qu'il est possible d'obtenir au-delà des habituelles bandes interdites [DEY13]. Un des principaux résultats a porté sur l'interprétation d'expériences de super-résolution par des lentilles à réfraction négative, réalisées antérieurement à mon arrivée par l'équipe de John Page à l'Université du Manitoba [ROB11]. De même nous avons étudié l'impact de structures phononiques dont la structure de bande présente des courbes equifréquences quasiment carrées sur des faisceaux d'ondes. De tels milieux tendent à collimater naturellement des faisceaux divergents [SWI11, SWI11b]. Le séjour postdoctoral aux États-Unis fut très enrichissant personnellement et scientifiquement. Il m'a permis de mieux connaître la communauté des cristaux phononiques, de me familiariser avec un grand nombre de techniques de modélisation. Enfin, c'est aussi à l'Université d'Arizona que j'ai pu réaliser travail de modélisation préliminaire sur l'impact de nanopores sur la conductivité thermique de feuillets de graphène [ROB11b].

2. Contexte des recherches

Fin 2010, je rejoignais l'ISEN pour un projet de développement de logiciel de modélisation pour l'acoustique picoseconde. Ce projet était lié à la société MENAPIC, fondée par Arnaud Devos et Patric Emery. J'ai alors rencontré Emmanuel Dubois, qui était responsable du département SMART¹ de l'ISEN et du groupe Microélectronique Silicium à l'IEMN. L'activité du groupe était alors en pleine mutation. Historiquement, l'activité était centrée sur les procédés et matériaux pour les nœuds technologiques silicium futurs dans une logique More-Moore, c'est-à-dire dans la poursuite de la miniaturisation, montée en fréquence et suivant la feuille de route ITRS². En 2010, Emmanuel Dubois avait amorcé deux nouveaux axes, le premier sur l'électronique flexible obtenue à partir de l'amincissement et du report de technologies SOI de haute performance sur substrats flexibles, cette thématique était en lien avec le montage de l'Equipex LEAF³. Le second axe portait sur la récupération d'énergie thermique pour les objets communicants autonomes. Un premier bâti pour la l'étude de l'émission thermoélectronique était assemblé dans le cadre de la thèse de François Morini et du laboratoire commun ST-IEMN. Il s'agissait de revisiter le concept de convertisseur thermoélectronique qui repose sur l'évaporation d'électrons depuis une cathode à haute température vers une anode collectrice froide. Je me suis joint à ces recherches et, pour compléter cette thématique, j'ai proposé une activité de thermoélectricité à l'état solide, basée sur l'effet Seebeck mais avec l'objectif original d'utiliser le silicium comme matériau thermoélectrique. Cela est rendu possible par la réduction de la conductivité thermique du silicium, essentiellement due aux phonons, sans altérer le transport électronique ; une approche que je qualifie d'ingénierie phononique. En 2010, quelques preuves de principe expérimentales de cette technique d'ingénierie de phonons existaient. Pour cela, l'apport d'une nanostructuration du silicium à une échelle de taille supérieure au libre parcours moyen des électrons et inférieure au libre parcours moyen phononique est nécessaire. Ces deux méthodes : i) l'ingénierie phononique du silicium pour obtenir un matériau artificiellement thermoélectrique et ii) l'émission thermoélectronique au travers d'un vide micrométrique et favorisée par un matériau à faible travail de sortie, sont au cœur du contenu du projet ERC UPTEG pour

¹ Systèmes Microélectroniques, Automatique, Robotique et Télécommunications

² International Technology Roadmap for Semiconductors

³ Laser procEssing plAtform for multiFunctioNal electronics on Flex - ANR-11-EQPX-0025

« Unconventional Principles of ThermoElectric Generation »⁴. Ce projet, démarré en octobre 2013 a été un événement structurant de mes activités jusqu'en juillet 2019 (voir Figure 1.1). L'obtention d'un tel financement a permis de véritablement monter une équipe de jeunes chercheurs (notamment avec les thèses de Stanislav Didenko et Tianqi Zhu, post-doctorats de Maciej Haras, Valentina Giorgis et Di Zhou), d'aller explorer les aspects les plus fondamentaux et risqués de ces deux sujets. Par ailleurs, l'activité avait pour finalité l'obtention de micro-sources d'énergie intégrées et autant que possible compatibles avec les filières microélectroniques. Aussi, le soutien de STMicroelectronics pour cette activité a été important notamment pour fournir des sources alternatives autonomes pour l'IoT (notamment les thèses de Valeria Lacatena, Maciej Haras et Thierno Moussa Bah). La double articulation entre STMicroelectronics avec une orientation vers les applications et les dispositifs et l'ERC d'autre part, plus tournée vers les concepts fondamentaux et les recherches exploratoires a été fructueuse durant toute cette période.

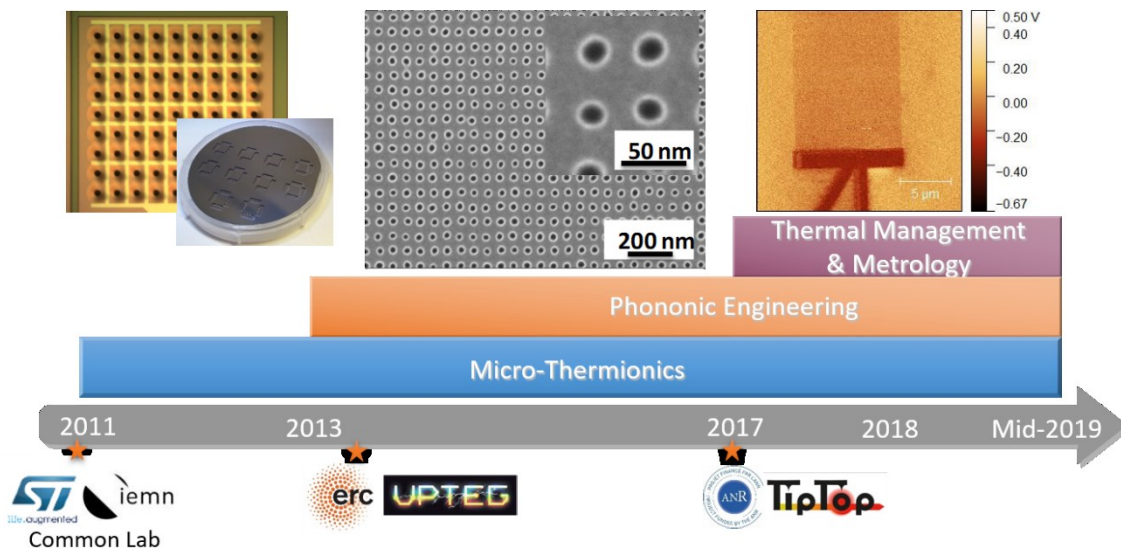


Figure 1.1 Chronologie des activités de recherche et des projets depuis mon recrutement à l'ISEN en 2011.

Outre les résultats scientifiques valorisés sous forme de publications et conférences lors de cette période, ce projet a eu pour effets bénéfiques : i) l'acquisition d'un savoir-faire quant à la fabrication de structures de membranes suspendues monocristallines et nanostructurées. ii) une meilleure connaissance des méthodes de caractérisation thermique de nanostructures, certaines ayant fait l'objet de développements à l'IEMN (micro-thermométrie Raman et mesures électrothermiques) d'autres en collaboration notamment avec le CETHIL et l'INL (SThM). iii) La constitution d'un réseau de collaborateurs notamment dans la communauté nano-thermique et thermoélectrique en France et en Europe *via* le GDR « Thermal Nanosciences et Nanoengineering ».

Ces collaborations ont petit à petit conduit au projet ANR TIPTOP⁵, coordonné par Séverine Gomès du CETHIL et j'étais le responsable pour l'IEMN. Ce projet avait pour

⁴ Unconventional Principles of ThermoElectric Generation – ERC StG n°338179

⁵ Highly sensitive scanning probes for nanoscale thermal microscopy - ANR-16-CE09-0023

objectif de proposer de nouvelles pointes thermiques pour la microscopie SThM en s'appuyant sur quatre partenaires apportant chacun une compétence spécifique :

- i) Le matériau NbN apporté par l'Institut Néel : un matériau à transition de Mott possède un coefficient de variation en température de sa résistance électrique de l'ordre de 10^{-2} K^{-1} à température ambiante. Soit un ordre de grandeur au-dessus des matériaux thermo résistifs usuels.
- ii) La modélisation thermique et l'expertise en Scanning Thermal Microscopy apportée par le CETHIL.
- iii) L'assemblage, l'interface électronique et les capacités de démonstration d'une PME spécialiste de microscopie à sondes locales, Concept Scientific Instruments basée en région parisienne.
- iv) La contribution de l'IEMN consiste à réaliser des échantillons spécifiques pour la calibration et la démonstration des nouvelles pointes. La spécificité de ces échantillons actifs étant de pouvoir générer un champ de température de surface calibré tout en ne présentant aucune topographie. Ils sont réalisés grâce à l'implantation de canaux conducteurs dans la couche supérieure d'un substrat SOI.

Le projet TIPTOP s'est terminé en 2021. Enfin, les activités de récupération d'énergie pour l'IoT ne sont plus un axe prioritairement soutenu dans le cadre du laboratoire commun.

L'année 2019-2020 a été une année de transition et de définition de nouvelles activités avec deux idées principales : i) approfondir et exploiter les savoir-faire acquis sur le transport thermique dans les nanostructures silicium. ii) maintenir un contenu technologique fort et en lien avec les applications notamment via le laboratoire commun ST-IEMN. Cette stratégie me semble avoir été pertinente par le passé et toujours d'actualité. En effet, l'expérience montre que les capacités technologiques que nous pouvons mettre en œuvre sont utiles pour aborder des questions scientifiques au cœur de la communauté nanothermique. C'est par exemple le cas pour les projets HANIBAL et EFFICACE qui ont pour objets le transport thermique dans des membranes cristallines à très basses températures et dans des interfaces Schottky à température ambiante. Ces savoir-faire sont aussi mis à profit dans le cadre de la Thèse d'Hafsa Ikzibane sur la thermoélectricité silicium. Réciproquement, les aspects thermiques (re-)deviennent un enjeu majeur dans l'industrie électronique en raison des effets néfastes des concentrations de chaleur dans les circuits intégrés. Mais encore, la thermique a un rôle central dans des dispositifs spécifiques tels que les mémoires résistives à changement de phase de type ou commutateurs radiofréquences à PCM (Phase Change Materials). Ce type de composants et la caractérisation des matériaux utiles à leur réalisation sont l'objet de la thèse de Akash Patil et de Corentin Mercier financées dans le cadre du laboratoire commun.

Pour ce manuscrit, j'ai choisi de rapporter les résultats de façon thématique. L'ingénierie phononique, ou modulation de la conduction thermique dans des membranes de silicium fera l'objet du chapitre 2. Le chapitre 3 propose une comparaison dans un cadre commun des concepts de générateurs à ingénierie phononique et micro-thermoélectroniques. Le chapitre 4 reprend les résultats obtenus sur les générateurs à ingénierie phononique. Le chapitre 5 décrit les recherches sur les convertisseurs micro-thermoélectroniques. Enfin, dans le chapitre 6, je décris les projets en cours de réalisation et les perspectives de ce travail.

2. Ingénierie Phononique de membranes minces en silicium

La réalisation de structures en silicium cristallin ayant des dimensions réellement nanométriques ouvre la voie à une modulation artificielle du transport thermique. Cela s'explique par les longueurs caractéristiques qui caractérisent le régime de transport diffusif dans le silicium, en particulier le libre parcours moyen des phonons, de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Dans ce chapitre, je reviens sur les notions essentielles de thermique dans les semi-conducteurs. Je décrirai simultanément l'état de l'art des mesures de conductivité thermique dans les membranes structurées ou non. Puis, je reviendrai sur tous les résultats de modélisation, fabrication et mesures ayant trait à la conduction thermique dans les membranes minces de silicium cristallin.

L'essentiel des résultats reportés dans ce chapitre sont issus des thèses de Valeria Lacatena, Maciej Haras et Stanislav Didenko, du post-doctorat de Di Zhou. Ils ont donné lieu aux publications suivantes [LAC15, HAR15, HAR16].

1. Généralités et état de l'art

Je voudrais commencer ce chapitre par une mise au point sur ce qui sera désigné par « phononique » dans ce manuscrit. Par ingénierie phononique, je désigne toute modification artificielle et intentionnelle visant à moduler le transport des phonons dans les matériaux et nanostructures. Il faut donc comprendre ici le terme phononique au sens large. En effet, lors de la définition du projet de recherche en 2011, qui a été décliné jusqu'à l'obtention de ERC UPTEG, l'idée de départ était bien plus restrictive et précise, il s'agissait de passer à l'échelle nanométrique le concept de cristaux phononiques. Il s'agit d'obtenir des effets interférentiels qui requièrent la cohérence des phonons. Or il est communément admis que de tels effets ne peuvent se manifester que lorsque la longueur d'onde des phonons λ est suffisamment grande pour pouvoir interagir avec des structures artificielles. Il faut également que la longueur de cohérence l_{coh} soit suffisante. Concrètement, il faut travailler à très basse température, ou pour des matériaux particuliers avec un haut degré de perfection des surfaces. Le terme « phononique » est problématique également dans la mesure où il est à l'intersection de plusieurs communautés avec des sens et des enjeux techniques différents.

D'un côté, les cristaux phononiques sont des assemblages périodiques de matériaux grâce auxquels on espère obtenir des effets d'interférence similaires à une réflexion de Bragg. Le plus connu étant l'apparition de bandes de fréquences interdites pour lesquelles les ondes incidentes se réfléchissent sur les plans du réseau artificiel et interfèrent constructivement de telle façon que le coefficient de réflexion tend vers 1. La bande de fréquence concernée dépend du pas de répétition du réseau artificiel et de la vitesse des ondes élastiques dans les matériaux. Ainsi, ce principe s'applique aussi bien dans le domaine de l'acoustique audible que pour les ondes élastiques. Aux extrémités du spectre, en basse fréquence, des applications pour la protection des constructions contre les ondes sismiques ont été testées [BRU14]. À l'autre extrême ce phénomène est exploité pour réaliser des filtres électro-acoustiques à ondes de surface à bandes étroites dans le domaine du GHz [BEN06].

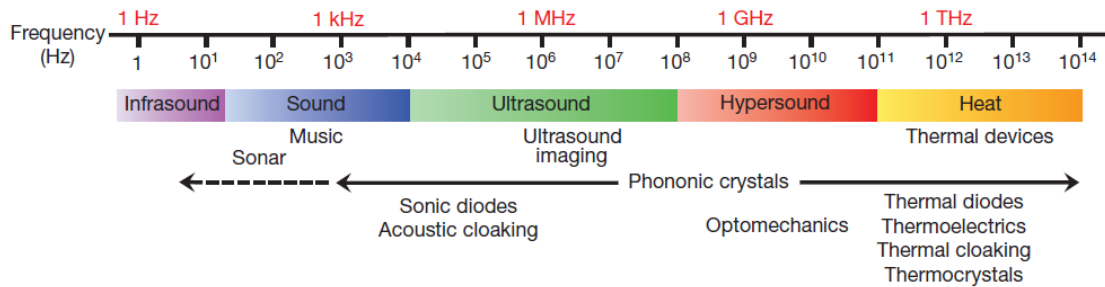


Figure 2.1 Illustration des applications des cristaux phononiques en fonction de la gamme de fréquence. D'après M. Maldovan [MAL13].

J'avais moi-même proposé une réalisation de ce concept en utilisant des matériaux magnétostrictifs [ROB09], dont les constantes élastiques effectives peuvent être modulées par un champ magnétique, conférant à l'ensemble une accordabilité en fréquence. A ces fréquences (1 GHz) le pas typique de répétition du réseau est de l'ordre du micron. En principe, en poursuivant le raisonnement encore plus haut en fréquence et plus bas en taille (quelques nanomètres), des bandes interdites positionnées au THz, c'est-à-dire de l'ordre de fréquence des phonons thermiques doivent pouvoir être obtenues. Ce principe de « Thermocristaux » a d'ailleurs été proposé par M. Maldovan en 2013 [MAL13, MAL13b]. Il y a cependant deux grandes limitations : la première, technique, consiste à réaliser des structures qui soient véritablement périodiques à l'échelle des quelques atomes ! La seconde, plus profonde encore, réside dans le caractère incohérent des phonons thermiques. En effet, dans le cas des cristaux phononiques macroscopiques on utilise généralement des sources acoustiques de fréquence donnée, pas forcément monochromatiques, mais au moins à bande étroite. Aussi leur longueur de cohérence est suffisamment grande devant le pas de répétition du réseau et des effets d'interférence peuvent effectivement être obtenus. En revanche, les phonons thermiques ont un spectre très large et n'ont aucune cohérence spatiale. Plus précisément, la longueur de cohérence est du même ordre que la longueur d'onde, typiquement quelques nanomètres à température ambiante dans le silicium. Aussi, il n'est pas possible d'avoir des véritables cristaux « thermo-phononiques » à température ambiante avec les technologies actuelles⁶. La question se pose en revanche à très basse température même si les observations expérimentales restent encore rares et difficiles à interpréter [ZEN14, MAI17].

Si l'obtention de véritables cristaux phononiques à température ambiante est à écarter, il est tout de même possible d'utiliser des effets de structuration de nature à renforcer la diffusion (scattering) des phonons thermiques pour obtenir une réduction de conductivité thermique. De nombreuses études ont montré l'impact d'une basse dimensionnalité (membranes, nanofils, boîtes quantiques) et des interfaces (super-réseaux, amorphisation, rugosité) sur la diffusion des phonons et donc la réduction transport thermique. C'est dans cette mesure que ce chapitre traite d'ingénierie phononique et qu'il faut comprendre ce terme.

Transport thermique dans les semi-conducteurs massifs

⁶ A l'exception peut-être dans le cas de super-réseaux de semi-conducteurs obtenus par épitaxie qui constituent des cristaux phononiques 1D. [LUC12, RAV14]

Les trois principaux paramètres des matériaux qui gouvernent le transport de la chaleur à l'échelle macroscopique sont : i) la chaleur spécifique C ($J.K^{-1}.kg^{-1}$), ii) la densité ρ ($kg.m^{-3}$), et iii) la conductivité thermique κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$). Les deux premiers paramètres ne dépendent quasi-exclusivement que de la quantité de matière et de la température il n'est pas envisageable de les moduler significativement par nanostructuration. La conductivité thermique quant à elle est bien plus complexe dans ses dépendances et fait l'objet de la suite de ce chapitre. Elle est définie, de manière effective comme le lien de proportionnalité entre flux de chaleur et gradient de température, c'est la loi de Fourier.

$$\vec{J} = -\kappa \cdot \vec{\nabla}T \quad 2.1$$

Dans les semi-conducteurs la conductivité thermique est généralement largement dominée par la contribution des phonons κ_{ph} (ou réseau) devant celle des électrons κ_e .

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e \quad 2.2$$

D'autres contributions peuvent jouer un rôle, le plus souvent marginal comme les polaritons [WU19] et les photons dans les milieux transparents à haute température. Une rapide estimation de la conductivité thermique due aux électrons peut être obtenue par la loi de Wiedemann-Franz.

$$\kappa_e = L\sigma T \quad 2.3$$

Ici, L est le facteur de Lorentz ($2.4 \times 10^{-8} J^2.K^{-2}.C^{-2}$) et σ la conductivité électrique en $\Omega^{-1}.m^{-1}$. Un calcul donne pour le silicium une conductivité « électronique » de l'ordre de $0,01 W.m^{-1}.K^{-1}$ à comparer avec la valeur de $149 W.m^{-1}.K^{-1}$ à température ambiante. Ce calcul est détaillé dans le Tableau 2.1 ainsi que quelques paramètres de transport qui nous intéresseront pour la conversion thermoélectrique.

Dopant concentration N_a or N_p (cm^{-3})		10^{15}	10^{16}	10^{17}	10^{18}	10^{19}	10^{20}
	κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	149					
Type p	σ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	0,0740	0,0667	5,00	24,3	113	833
	κ_e ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	$5,33 \times 10^{-5}$	$4,80 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-3}$	$1,76 \times 10^{-2}$	$8,18 \times 10^{-2}$	$6,00 \times 10^{-1}$
	S ($\mu V.K^{-1}$)	975	777	578	380	181	-17,1
	α ($mW/K^2/m$)	0,007	0,040	0,167	0,351	0,373	0,024
	zT	$1,41 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-5}$	$3,36 \times 10^{-4}$	$7,08 \times 10^{-4}$	$7,52 \times 10^{-4}$	$4,91 \times 10^{-5}$
Type n	σ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	0,218	1,89	11,5	43,5	185	1250
	κ_e ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	$1,57 \times 10^{-4}$	$1,36 \times 10^{-4}$	$8,28 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-1}$	$9,00 \times 10^{-1}$
	S ($\mu V.K^{-1}$)	-1010	-814	-615	-417	-218	-20,1
	α ($mW/K^2/m$)	0,0223	0,125	0,435	0,756	0,884	0,0503
	zT	$4,49 \times 10^{-5}$	$2,52 \times 10^{-4}$	$8,76 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-4}$

Tableau 2.1 Paramètres de transport du silicium à 300K en fonction du dopage. Estimation de la conductivité thermique électronique dans le silicium par la loi de Wiedeman-Franz.

La Figure 2.2, présente la conductivité thermique du silicium massif en fonction de la température.

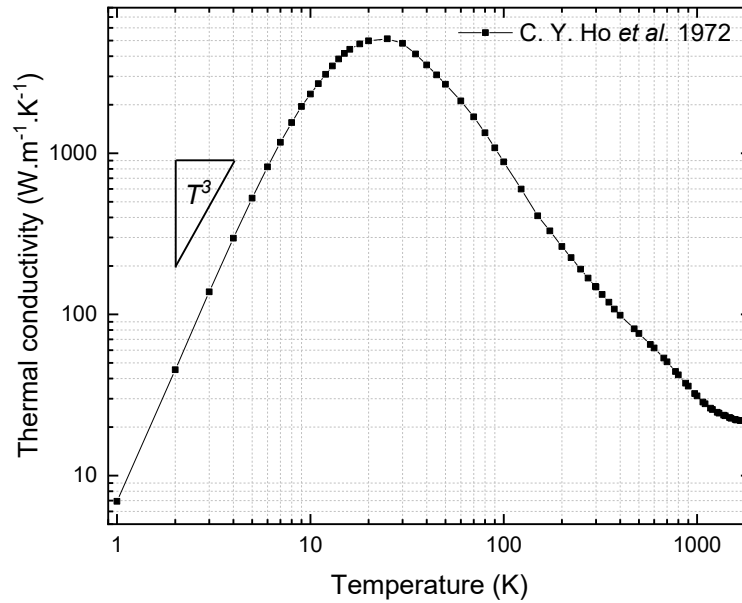


Figure 2.2 Conductivité thermique du silicium massif. Valeurs de référence d'après [HO72].

Il est d'usage de distinguer trois régimes de conduction qui émergent en raison du type de diffusion limitant le transport des phonons :

- A basse température (< 30K) le libre parcours moyen des phonons est très élevé (de l'ordre du millimètre) si bien que le facteur réellement limitant de la conductivité thermique est la diffusion sur les frontières de l'échantillon (Boundary scattering). Ainsi, la conductivité dépend de la taille du spécimen. Entre deux collisions aux interfaces les phonons ont un comportement balistique. On note que la conductivité augmente en T^3 avec la température ce qui est un effet purement quantique lié à la population progressive des modes normaux suivant la fonction de Bose-Einstein.
- A température intermédiaire (~50K), la diffusion par les impuretés devient sensible (Impurity scattering) et sature la conduction thermique.
- A haute température au-delà de 100K la conduction est limitée par les collisions phonons-phonons. En effet, avec la température, les modes de plus grand vecteur d'onde sont de plus en plus peuplés si bien que des collisions dont la somme des vecteurs d'onde incidents est plus grand que l'extension de la zone de Brillouin⁷ sont possibles (processus Umklapp). Ces modes sont les seuls qui contribuent à réduire l'impulsion des phonons par un transfert vers le réseau. La conductivité décroît alors en :

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \quad 2.4$$

Où $T_0=300\text{K}$ et κ_0 est la conductivité thermique à 300K. Une valeur typique pour le coefficient α obtenue à partir de données de la littérature est 1.65 [PAL01]. Ces

⁷ Par opposition aux processus Normaux, pour lesquels la somme des vecteurs d'onde incidents est contenue dans l'extension de la première zone de Brillouin. Ces modes apparaissent dès les températures basses mais ne limitent pas la conduction thermique.

caractéristiques sont valables pour une large variété de semi-conducteurs. Un modèle simple pour rendre compte de la conductivité à température ambiante est le modèle cinétique qui relie la conductivité à la chaleur spécifique volumique C , la vitesse du son v et un libre parcours moyen unique des phonons Λ .

$$\kappa = \frac{1}{3} C v \Lambda \quad 2.5$$

De manière tout à fait similaire au modèle de Drude pour les électrons, le modèle cinétique introduit le libre parcours moyen comme une grandeur effective décrivant la distance typique entre deux collisions, et ce indépendamment de la nature de ces collisions. Si la chaleur spécifique et la vitesse des ondes élastiques sont assez simples à obtenir, le libre parcours moyen est généralement obtenu à partir d'une mesure de κ . Une ambiguïté peut venir de la vitesse du son transverse ou longitudinale à utiliser pour ce modèle. La valeur pondérée de 6533 m.s^{-1} est habituellement utilisée [MCC05]. Toujours dans le silicium à température ambiante ce calcul donne $\Lambda = 41 \text{ nm}$ [CHE98]. Bien que l'ordre de grandeur soit correct, cette valeur sous-estime la réalité. Pour en comprendre l'origine, il faut prendre en compte plus précisément le détail des courbes de dispersion pour les phonons et non un modèle sans dispersion. La structure de bande des phonons dans le silicium ainsi que la densité d'états sont illustrées sur la Figure 2.3. A température ambiante, tous les modes phononiques sont peuplés jusqu'à la fréquence de coupure (ce point sera justifié plus loin) et ainsi, la moitié des modes sont des phonons optiques qui contribuent peu au transport thermique. Dit autrement, l'énergie est distribuée sur une moitié de modes de libre parcours moyen quasi-nul qui ne contribuent pas à la conduction thermique et seule une moitié des modes, ceux des branches acoustiques, assurent la conduction thermique avec un libre parcours plus long. Par ailleurs, sur ces branches acoustiques, une partie significative des phonons thermiques est en haut de bandes acoustiques (la densité d'états y étant bien supérieure qu'aux basses fréquences). Or la vitesse de groupe dans cette zone est inférieure à la vitesse des ondes élastiques retenue pour le modèle cinétique. Cette vitesse est donc surestimée et le libre parcours moyen réel des phonons acoustiques qui participent majoritairement au transport thermique est supérieur à ce premier calcul.

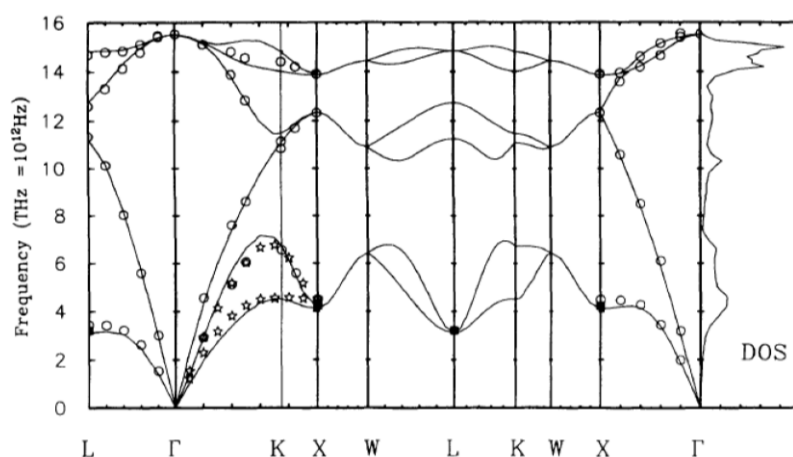


Figure 2.3 Courbes de dispersion du silicium cristallin. D'après [WEI94].

Pour aller plus loin, un calcul plus fin, décomposé en une somme de contributions par mode et faisant intervenir la structure de bandes phononique doit être utilisé. Le modèle de Callaway-Holland [CAL59, HOL63] donne une formulation intégrale pour la conductivité

thermique dérivée de l'équation de transport de Boltzmann (Eq. 2.6). Dans cette formule, la conductivité est sommée sur l'ensemble des branches de dispersion p . Le vecteur d'onde q est la variable d'intégration sur l'extension de la première zone de Brillouin.

$$\kappa = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_p \int C(q,p) V(q,p)^2 \tau(q,p) dq \quad 2.6$$

$C(q,p)$ est la chaleur spécifique par mode normal, $V(q,p)$ est la vitesse de groupe et $\tau(q,p)$ est le temps de relaxation⁸ du mode (q,p) . On remarquera la grande similarité entre les équations 2.5 et 2.6, la seconde donnant une description plus microscopique. La relation 2.7 donne la définition d'un libre parcours individuel pour chaque mode normal (q,p) .

$$\Lambda(q,p) = V(q,p)\tau(q,p) \quad 2.7$$

Le libre parcours moyen Λ est donc un « libre parcours moyen, moyen ». Avec une approche similaire une meilleure estimation de $\Lambda = 260$ nm [CHE98] est obtenue. C'est l'ordre de grandeur qui est généralement retenu pour le libre parcours moyen des phonons thermiques dans le silicium. Cet ordre de grandeur permet de comprendre pourquoi des effets de modulation de conductivité thermique sont relativement faciles à obtenir et ce, dès l'échelle sub-micrométrique. Pour aller plus loin, il est intéressant de décomposer la contribution des phonons en fonction de leur libre parcours moyen. En effet, la valeur de $\Lambda = 260$ nm est en réalité une valeur moyenne qui englobe un spectre s'étalant de 10 nm à quelques micromètres (à température ambiante). On rencontre souvent des courbes dites cumulatives qui décrivent la contribution à la conductivité thermique totale des phonons de libre parcours moyen inférieur à une certaine valeur.

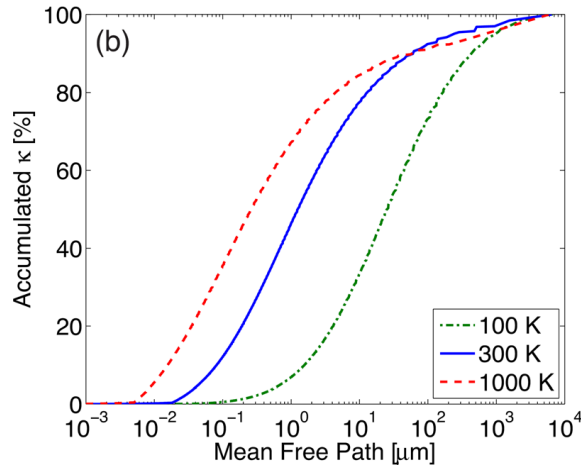


Figure 2.4 Courbe cumulée de conductivité thermique en fonction du libre parcours moyen des phonons du silicium. D'après [DEC12].

Une telle courbe, représentée sur la Figure 2.4, montre que 80% du transport thermique dans le silicium est dû aux phonons de libre parcours moyen supérieur à 100 nm [DEC12].

Régimes de transport thermique

⁸ La dérivation de cette formulation nécessite l'hypothèse d'un temps de relaxation unique par mode.

En plus du libre parcours moyen, il convient de considérer d'autres longueurs caractéristiques du transport thermique notamment : la longueur d'onde dominante des phonons λ_{dom} et la longueur de cohérence des phonons l_{coh} . Ces deux grandeurs sont contraintes par la nature des phonons qui sont des bosons. A l'équilibre thermodynamique, les phonons suivent ainsi une distribution de Bose qui, si on ajoute la quantification des modes due au volume fini de l'échantillon (la boîte) permet d'obtenir une distribution spectrale de Planck tout à fait similaire aux spectre du corps noir. Une petite différence réside dans l'existence d'une longueur d'onde minimale de coupure (égale à deux fois le paramètre de maille du matériau). En effet, contrairement aux photons, les phonons sont liés à l'existence du support matériel que constitue le réseau. Ce spectre présente donc un pic de longueur d'onde dominante dont la valeur dépend de la température suivant une loi qui l'analogie pour les phonons, de la Loi de déplacement de Wien :

$$\lambda_{dom} \cdot T = \frac{h v_s}{2.8 k_B} \quad 2.8$$

Ici T est la température, v_s la vitesse du son, h la constante de Planck et k_B la constante de Boltzman. On remarque qu'à température ambiante la longueur d'onde dominante est de l'ordre du nanomètre.

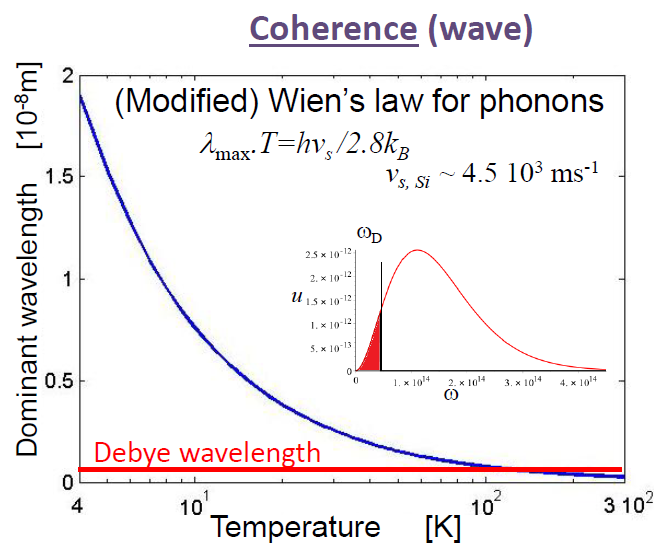


Figure 2.5 Loi de déplacement de Wien pour les phonons dans le silicium.
Figure de Pierre-Olivier Chapuis.

Quant à la longueur de cohérence, elle constitue un point moins souvent abordé mais pourtant essentiel car elle constitue le facteur limitant pour observer des phénomènes de réfraction de Bragg dans des cristaux véritablement phononiques. La longueur de cohérence est inversement proportionnelle à la largeur du spectre. Dans le cas des phonons thermiques, le spectre large implique que l_{coh} n'excède guère quelques longueurs d'onde λ_{dom} . Ces trois ordres de grandeur :

$$\lambda_{dom} \sim 1 \text{ nm} < l_{coh} \sim \text{qqes } \lambda_{dom} \ll \Lambda \sim 260 \text{ nm}$$

Permettent de définir trois régimes de transport en fonction de la taille caractéristique de l'échantillon L :

- Pour les systèmes dont toutes les dimensions L sont supérieures à Λ . Le régime est *diffusif* et la loi de Fourier est valide avec une valeur de conductivité thermique κ qui est celle du matériau massif.
- Pour des objets de dimensions plus petites et comparables au libre parcours moyens, une fraction des phonons peut parcourir l'échantillon de part en part de façon *ballistique*, cette contribution au transport se traduit par l'absence d'un équilibre thermodynamique local dans l'échantillon et l'apparition de discontinuité de température aux interfaces. Dit autrement, l'échantillon est transparent pour les phonons et il faut alors parler de rayonnement et remplacer la loi de Fourier par l'équivalent de la loi de Stefan-Boltzman en T^4 .
- Enfin, pour les objets tels que $L \sim l_{\text{coh}}$, on atteint le régime *cohérent* dans lesquels des effets de confinement apparaissent.

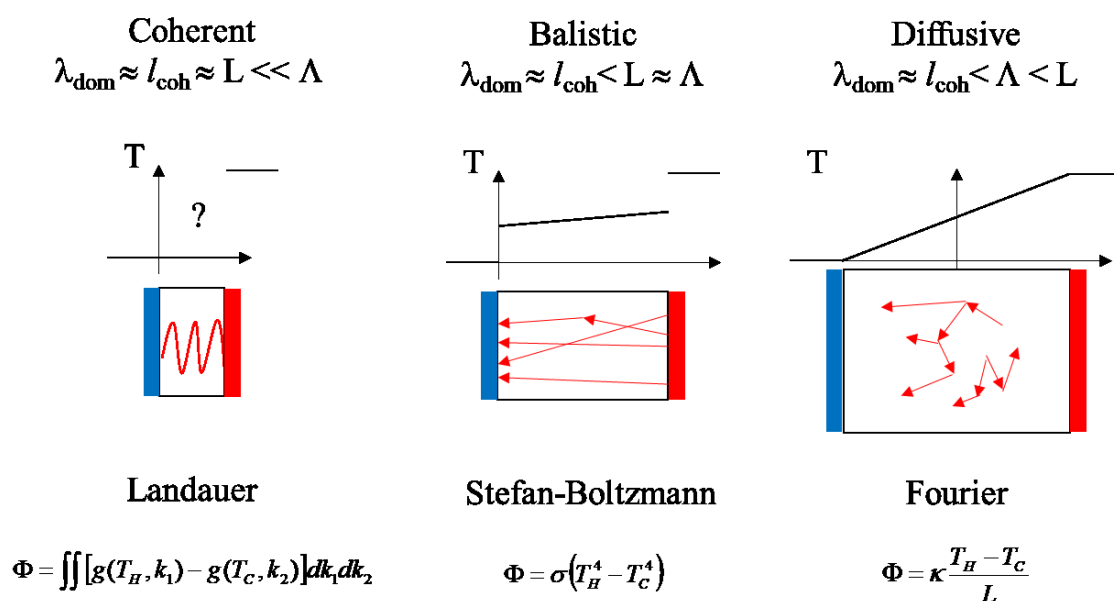


Figure 2.6 Illustration en une dimension des régimes de transport thermique. Le flux de chaleur Φ est en W.m^{-2} .

Ces trois régimes sont illustrés sur la Figure 2.6. Cette discussion a pour le moment passé sous silence le cas de objets ayant des dimensions réduites dans une direction et grande devant le libre parcours moyen dans une autre direction. C'est pourtant typiquement le cas des membranes et des nanofils qui nous intéressent. Dans ce cas, la longueur de l'échantillon est telle qu'on peut admettre qu'un régime diffusif s'établit si le gradient de température est imposé suivant la direction longue. Cependant, la petite dimension (l'épaisseur de la membrane ou le diamètre des nanofils) reste petite devant le libre parcours moyen. Nous allons, supposer que ces frontières dans la direction perpendiculaire au flux de chaleur sont isolées thermiquement, ce qui est une bonne approximation quand la structure est étudiée sous vide ou même dans l'air. Dans ces systèmes l'influence des frontières se traduit par une réflexion ou diffusion accrue des phonons. Il y a deux possibilités pour la réflexion des phonons aux interfaces, la réflexion spéculaire ou diffuse.

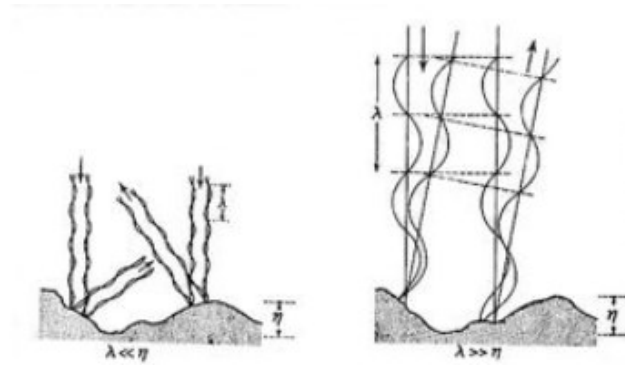


Figure 2.7 Illustration d'après Ziman [ZIM58] du lien entre la nature spéculaire ou diffuse de la réflexion aux interfaces en fonction du rapport entre longueur d'onde et corrugation de surface. η (δ dans le texte) est la rugosité de surface.

- Dans le cas d'une *réflexion spéculaire*, les phonons sont réfléchis suivant la loi de Snell-Descartes et la composante parallèle du vecteur d'onde est conservée, si bien que le flux de chaleur parallèle à la surface n'est pas diminué par ces réflexions.
- Dans le cas d'une *réflexion diffuse*, la direction du phonon réfléchi est aléatoire, si bien que, en moyenne statistique, ces réflexions annulent le flux parallèle des phonons ayant interagi avec la surface. Dans ce cas, tout se passe comme si le libre parcours moyen avait une valeur plus faible. Le régime reste dans l'ensemble diffusif et on peut redéfinir une conductivité thermique effective pour la loi de Fourier.

$$\kappa_{eff} = \kappa_0 \frac{\Lambda_{eff}}{\Lambda_0} \quad 2.9$$

La proportion entre *réflexion spéculaire* et *diffuse* est quantifiée par le facteur de spécularité p . La réflexion diffuse ou spéculaire des phonons est directement liée à la rugosité de la surface, il y a également un lien avec la longueur d'onde des phonons :

$$p(k, \delta) = \exp(-4k^2 \delta^2) = \exp(-16\pi^2 \delta^2 / \lambda^2), \quad k = 2\pi / \lambda \quad 2.10$$

Où δ (η sur la figure) est une mesure de la rugosité de surface. A température ambiante, la longueur d'onde est si petite, que même des surfaces dont la rugosité est inférieure au nanomètre sont totalement diffusantes ($p = 0$). Ainsi, à température ambiante, ce qui est le cas de l'ensemble des résultats décrits ci-après, nous serons toujours dans le régime purement diffusif et nous pourrons définir une conductivité thermique effective κ_{eff} pour le transport thermique dans le plan des membranes.

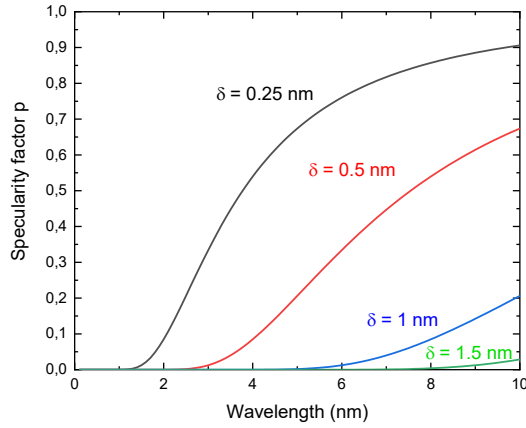


Figure 2.8 Facteur de spécularité en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de la rugosité.

Transport thermique dans les membranes et nanofils

Pour aller plus loin, le modèle de Casimir-Ziman [ZIM58], décrit la conductivité thermique effective en fonction du facteur de spécularité et du libre parcours moyen des objets de dimension réduite tels que des membranes d'épaisseur d .

$$\frac{\kappa_{eff}}{\kappa_0} = F(K_n, p) = 1 - \frac{3}{2} K_n (1-p) \cdot \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \cdot \frac{1 - e^{-\frac{t}{K_n}}}{1 - p e^{-\frac{t}{K_n}}} dt \quad 2.11$$

Où $K_n = \Lambda_0/d$ est le nombre de Knudsen, c'est-à-dire le rapport entre le libre parcours moyen effectif Λ_0 et l'épaisseur d de la membrane. Le modèle de Casimir-Ziman, permet de rendre compte d'un grand nombre de mesures expérimentales, dont les nôtres, avec une spécularité $p = 0$ et un libre parcours moyen $\Lambda_0 = 300\text{nm}$, comme présenté sur la Figure 2.9.

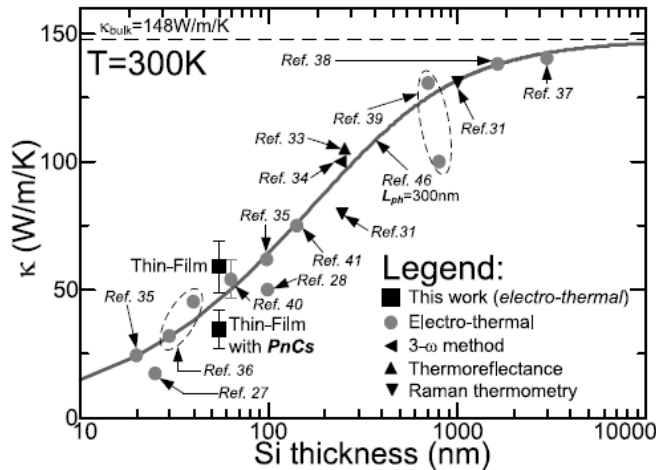


Figure 2.9 Conductivité thermique de membranes de silicium cristallin en fonction de l'épaisseur d . Le modèle de Casimir-Ziman explique la réduction de conductivité thermique dans le cadre d'une réflexion complètement diffuse à température ambiante (figure extraite de [HAR2016]).

La littérature montre un grand nombre de mesures de conductivité thermique dans des nano-membranes de silicium. Ce modèle peut également être décliné pour d'autres géométries telles que les nanofils, de section carrée ou cylindrique, avec toujours autant de succès. L'utilisation de substrats Silicon-on-Insulator (SOI) a été un accélérateur pour la fabrication de nanostructures en silicium de grande qualité. Ces nanostructures ont été largement utilisées pour la caractérisation du transport thermique dans des régimes véritablement non-diffusifs. Une revue riche de telles mesures a été publiée par Amy Marconnet [MAR13].

Transport thermique dans les membranes poreuses

L'étape suivante consiste à supprimer un certain volume de matériau en créant des pores verticaux dans les membranes. C'est l'approche proposée en 2010 dans une publication de Caltech issue du groupe de R. Heath [Yu10]. Cette étude constituait l'état de l'art lors du démarrage de l'ERC (Figure 2.10 Procédé de fabrication SNAP (Superlattice Nanowires Pattern Transfer) d'après [YU10]. a) Un film d'aluminium est déposé et structuré pour obtenir un masque solide. Le motif est transféré par gravure, puis le masque métallique est retiré chimiquement. b) Image SEM du réseau de trous (NM), échelle 200 nm. Figure 2.10 et Figure 2.11). On y retrouve la logique suivante : i) la conductivité thermique mesurée dans les films minces (TF) est réduite d'un ordre de grandeur par rapport au silicium massif. ii) Parmi les nanostructures étudiées, les réseaux de nanopores (NM) permettent d'obtenir une réduction supplémentaire la plus forte, c'est-à-dire jusqu'à $1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

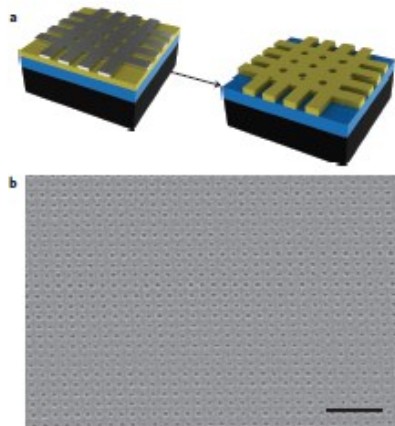


Figure 2.10 Procédé de fabrication SNAP (Superlattice Nanowires Pattern Transfer) d'après [YU10]. a) Un film d'aluminium est déposé et structuré pour obtenir un masque solide. Le motif est transféré par gravure, puis le masque métallique est retiré chimiquement. b) Image SEM du réseau de trous (NM), échelle 200 nm.

Ce résultat est très significatif car il se rapproche de la « limite amorphe » que représente la conductivité du silicium amorphe dans ce cas. Une réduction de deux ordres de grandeur par rapport au silicium massif permet en principe, toutes choses égales par ailleurs, de mesurer un renforcement de la thermoélectricité dans le silicium. Une estimation de zT pour une conductivité thermique de $1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ donne 0,16 pour le type n et 0,07 pour le type p . L'idée était donc de reproduire ce résultat, dans des membranes, convenablement implantées et même de maximiser au possible cet effet de réduction de conductivité thermique pour obtenir du silicium cristallin thermoélectrique. Cette démarche est décrite dans le chapitre 4.

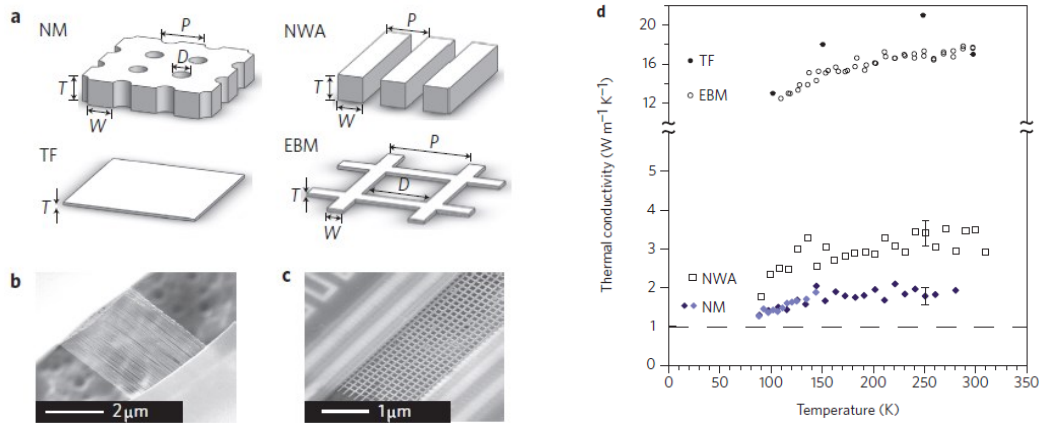


Figure 2.11 A gauche : Illustration des structures étudiées par Yu et al. [YU10] NM-Nanomeshes, NWA-Nanowires Array, TF-Thin Film et EBM-E-Beam Meshes. A droite-Mesures de conductivité thermique obtenues sur ces mêmes structures.

D'une manière générale, les effets de réduction de taille et de pores ont pu être explorés depuis plus systématiquement dans des structures de réseaux parfois appelées *nanomeshes*, *phononic crystals* (PnCs) ou *porous lattices* suivant les auteurs [TAN10, NAK15, NOM16, WAG16 HAR16, MAI16, GRA17, YAN17]. Dans les structures de nanopores, pour une épaisseur donnée, la conductivité thermique décroît suivant la plus petite dimension caractéristique du réseau. Cette dimension « limitante » appelée *neck size* est la largeur du plus petit canal dans lequel le flux de chaleur doit circuler.

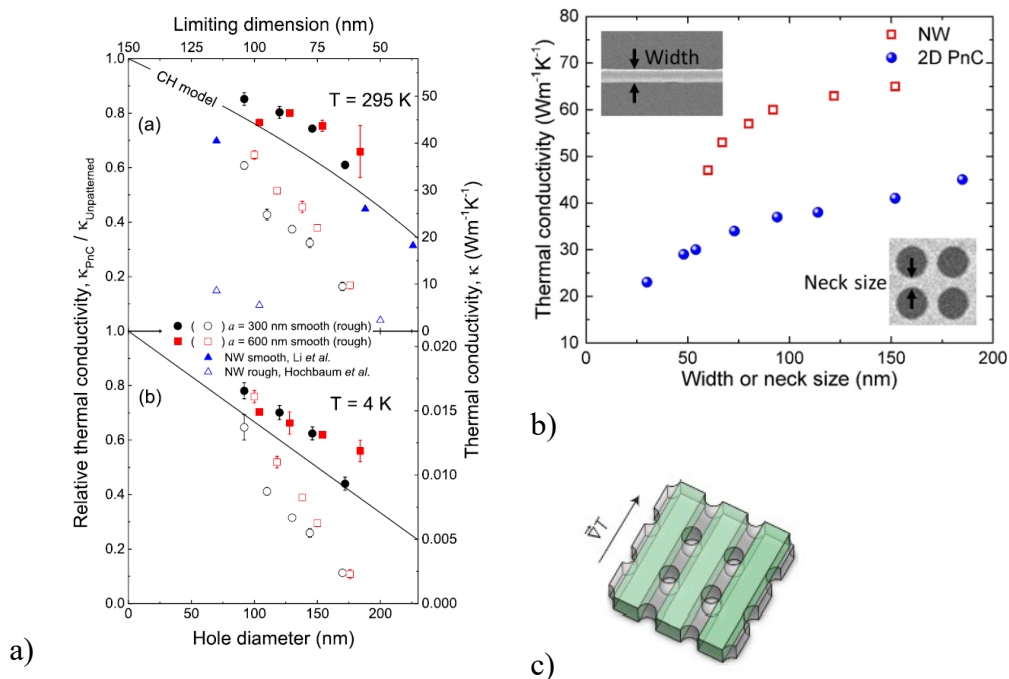


Figure 2.12 Dans les mesures thermiques de membranes nanoporeuses, la dimension la plus petite des structures, appelée Neck size semble gouverner les effets de réduction de la conductivité. a) [YAN17] b) [NOM15] c) Schéma extrait de [YU10] illustrant les discussions possibles autour de la définition d'une conductivité thermique dans ces matériaux.

Dans ces études une forte dispersion des résultats est souvent observée, les techniques de fabrication des nanostructures en silicium semblent avoir un impact majeur sur la valeur finale de la conductivité thermique. Enfin, et c'est un point important, la méthodologie de définition de la conductivité thermique dans ces expériences est un point rarement évoqué clairement dans les articles. Comme le dit Amy Marconnet : “*The variety of correction methods used makes comparing data sets from different authors challenging*” [MAR13].

2. Modélisation thermique de membranes poreuses

Après ces quelques rappels sur le transport thermique dans les semi-conducteurs, je vais maintenant décrire les premiers résultats obtenus dans ce domaine. Un objectif principal de la modulation de conduction thermique dans les nanostructures en silicium est de permettre un renforcement des propriétés thermoélectriques, jusqu'à obtenir si possible, un matériau artificiellement thermoélectrique. Au début de mes activités sur la récupération d'énergie, l'idée était d'introduire des motifs de pores similaires à ceux tout juste publiés par le groupe de Heath à Caltech [Yu10]. Une contribution que je souhaitais apporter était d'avoir un moyen d'estimer le plus quantitativement possible la réduction de conductivité thermique due au réseau de pores dans les membranes de silicium. Les méthodes de modélisation de la conductivité thermique sont nombreuses et possèdent toutes des caractéristiques limitantes. Dès qu'il s'agit de modéliser autre chose que le matériau massif, le modèle de type Callaway-Holland doit être modifié pour prendre en compte les modifications de la structure de bandes phononique et les diffusions aux interfaces. Pour autant, la taille des structures restant bien supérieure à l'échelle atomique, une description discrète de l'ensemble de la nanostructure est inenvisageable. Aussi, les stratégies de modélisation usuelles sont de deux types :

- i) Le premier type que je qualifie d'ondulatoire, consiste à considérer le matériau solide comme élastique (sans dispersion) et à obtenir la structure de bandes de la structure phononique avec des méthodes d'ondes planes (PWE) ou de différences finies (FDTD). Cette structure de bandes est ensuite utilisée pour fournir la vitesse de groupe et la densité d'états dans un modèle de Callaway-Holland. C'est par exemple l'approche utilisée par Dechaumphai [DEC12].
- ii) Le second type d'approches que je qualifie de particulières, consiste à résoudre l'équation du transport de Boltzmann (BTE) en décrivant le flux des phonons comme celui de particules élastiques et en prenant en compte de manière *ad hoc* les événements aux interfaces de la structure. Il s'agit typiquement de la méthode de Monte-Carlo (MC).

Ces deux méthodes ont des avantages. Notamment elles permettent de traiter des structures de tailles importantes. Leurs limitations sont cependant importantes. Dans le cas des méthodes ondulatrices, leurs résultats ne sont valables qu'à « basses » fréquences (< 1THz dans le cas du silicium, voir Figure 2.3). En effet, au-delà l'hypothèse de l'élasticité du matériau n'est plus valide. Dit autrement, ces méthodes ne prennent pas en compte, la partie anharmonique du potentiel d'interaction entre atomes, qui est pourtant à l'origine même de la valeur finie de la conductivité thermique ! Cela limite leur domaine de validité, soit aux basses températures, quand seule la partie basse du spectre est peuplée c'est le cas des travaux du groupe de Maasilta [ZEN14]. C'est aussi le cas, dans la démarche de Dechaumphai [DEC12] qui opère une distinction entre un régime de basse fréquence (ondulatoire) et un régime de hautes fréquences, corpusculaire.

Quant à la méthode de Monte-Carlo, elle est capable de rendre compte de l'impact de la géométrie des structures. Les phonons sont modélisés comme ayant une trajectoire balistique jusqu'aux frontières du domaine, où une réflexion spéculaire ou diffuse peut avoir lieu. Leur libre parcours étant défini par avance, soit étant le même pour tous les phonons, c'est l'approximation en « spectre gris », soit suivant une loi de distribution de Planck plus réaliste. L'analyse des trajectoires donne alors accès, par exemple, au libre parcours moyen effectif Λ_{eff} et donc à la réduction de conductivité thermique (via l'équation 2.9). De nombreuses variantes existent, mais à la fin, l'essentiel de la physique est contenu dans la loi de distribution suivant laquelle sont tirés les phonons, qui n'est pas impactée par la nanostructuration.

Pour dépasser ces limitations, j'ai souhaité utiliser la Dynamique Moléculaire. Cette méthode atomistique, consiste à calculer les trajectoires Newtoniennes des atomes soumis à leurs interactions. Le potentiel inter-atomique étant ainsi le paramètre d'entrée qui contient la physique du système. L'évolution libre du système sur une période suffisamment longue par rapport aux fluctuations thermiques du solide permettent d'accumuler la statistique du courant thermique (heat current). La conductivité thermique est alors calculée à partir de la fonction d'auto-corrélation du courant thermique, par la formule dite de Green-Kubo. A priori, cette méthode permet de rendre compte de l'ensemble des phénomènes impactant le transfert thermique du réseau, qu'il s'agisse des interfaces, de la partie anharmonique du potentiel (interactions phonon-phonon). Cependant, la taille des systèmes accessibles et le temps équivalent de simulation sont limités. Dans le cadre de la thèse cifre de Valeria Lacatena, nous avons réalisé une étude avec le logiciel de Dynamique Moléculaire (MD) LAMMPS [LAMMPS, PLI95]⁹. Cette étude a été réalisée sur le cluster de calcul interne à l'IEMN pour la préparation des simulations et sur l'ordinateur Curie dans le cadre d'un accès préparatoire au réseau national des grands centres de calcul GENCI. L'ensemble des résultats décrit ci-après sont issus de [LAC15].

Cellule de simulation

L'objectif était de quantifier, par rapport à sa valeur dans le matériau massif, l'impact d'une réduction de dimension en membrane, avec sous sans réseau périodique de trous sur la conductivité thermique. Ces différentes structures sont présentées sur la Figure 2.13. La méthode de Green-Kubo permet d'exploiter les éventuelle périodicités de la structure, ainsi le matériau massif est modélisé par un cube de dimension latérale de dimension $8 \times 8 \times 8$ mailles atomiques. Des conditions aux limites périodiques sont appliquées de telle façon que les atomes de chaque face interagissent avec un voisin fictif qui est l'atome de la face opposée. Une étude en fonction de la taille de la boîte est réalisée qui permet d'établir que la conductivité thermique converge vers la valeur attendue typiquement pour $N = 8$ mailles atomiques. C'est-à-dire environ 4 fois la longueur d'onde dominante à température ambiante.

⁹ LAMMPS (<http://lammps.sandia.gov>) est un logiciel Open-Source développé et maintenu par les Sandia National Labs.

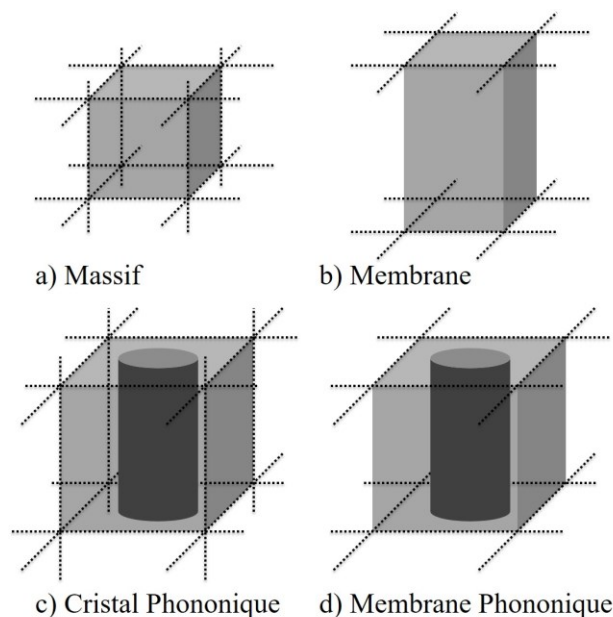


Figure 2.13 La méthode de Green-Kubo tire avantage des éventuelle périodicités de la structure. Différentes cellules de simulation utilisées pour la modélisation de : a) le matériau massif, b) les membranes, c) un matériau phononique infini suivant l'axe z. d) Une membrane phononique.

Sur la Figure 2.13, les pointillés indiquent les directions dans lesquelles des conditions périodiques sont appliquées. Ainsi pour modéliser les membranes il suffit de lever ces conditions suivant l'axe z et de modéliser une structure de taille $8 \times 8 \times N$ où N peut prendre des valeurs bien plus importantes que 8. Enfin, la modélisation des structures poreuses requiert des cellules encore plus larges, dans lesquelles des zones cylindriques sont dépourvues d'atomes. Le logiciel LAMMPS permet largement d'automatiser la création de ces structures de taille typique 27000 atomes.

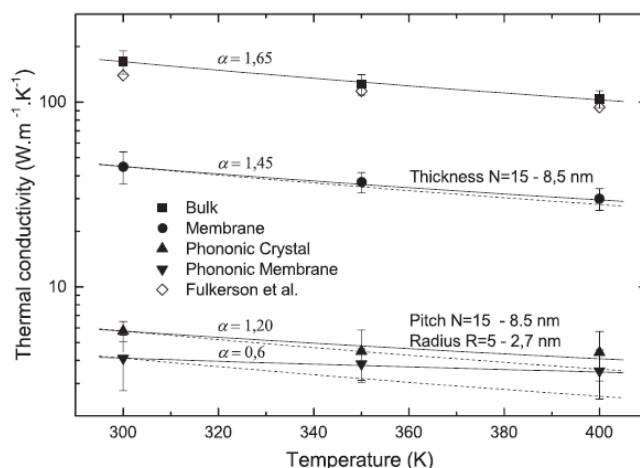


Figure 2.14 Conductivité thermique en fonction de la température calculée par dynamique moléculaire du silicium sous forme de : a) matériau massif, b) membranes, c) un matériau phononique infini suivant l'axe z. d) membranes phononiques.

Dans le cadre de la thèse CIFRE de Valeria Lacatena, nous avons réalisé une étude avec le logiciel de Dynamique Moléculaire (MD) LAMMPS [PLI95]¹⁰. Cette étude a été réalisée sur le cluster de calcul interne à l'IEMN pour la préparation des simulations et sur l'ordinateur Curie dans le cadre d'un accès préparatoire au réseau national des grands centres de calcul GENCI. L'ensemble des résultats décrits ci-après sont issus de [LAC15]. Bien que la taille des systèmes soit limitée en Dynamique Moléculaire, la démarche a permis de reproduire un certain nombre de tendances observées dans la littérature : i) Une réduction significative de conductivité thermique entre le matériau massif ($150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et le matériau en film mince ($45 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). ii) Une réduction supplémentaire lors de l'ajout de la structure de pores nanométriques ($4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). iii) La dépendance en température correctement reproduite et telle qu'anticipée théoriquement comme expérimentalement. Ces résultats ont conforté notre approche qui consiste à cumuler les contributions des effets de membrane mince et d'ingénierie phononique.

3. Fabrication des membranes – procédé compatible CMOS

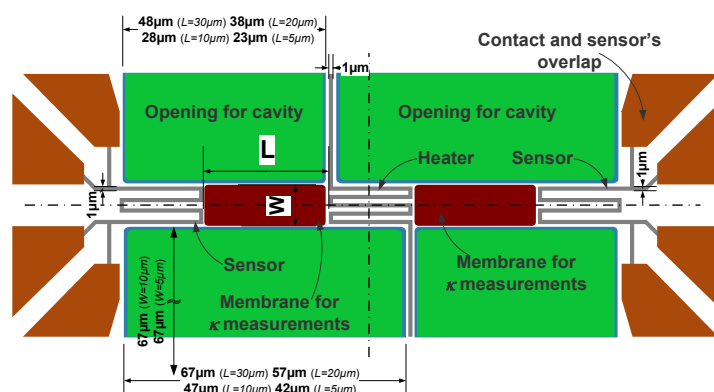
Une des caractéristiques recherchées des membranes à ingénierie phononique est leur faible conductivité thermique. La littérature montrait déjà en 2013 un grand nombre de mesures de conductivité d'objets à base de silicium nanostructuré [MAR13]. Une grande partie de ces objets présentent cependant divers inconvénients. Notamment, leur fabrication implique parfois des procédés incompatibles avec les standards de la microélectronique. Or, un des axes du projet UPTEG était notamment d'obtenir des objets de conductivité réduite, de manière à augmenter leur pouvoir thermoélectrique et qui puissent en même temps utiliser des infrastructures de filières CMOS existantes pour obtenir : i) une possibilité de co-intégration et ii) un coût modéré. Par ailleurs, la métrologie thermique des nanostructures en silicium reste un défi à plusieurs titres notamment : i) les difficultés de manipulation et de contact d'objets réellement nanométriques, ii) la difficulté à confiner et donc quantifier les flux thermiques et iii) la dispersion des résultats liée aux mesures dans des petites séries d'échantillons. Là aussi, actionner le levier des techniques de micro-nanofabrication apparaissait une bonne solution. Dans cette section, je décris le procédé de fabrication utilisé pour la réalisation de membranes en silicium monocristallin.

Dans ces travaux utilisant du SOI, divers réseaux de trous et de nanofils (illustrés sur la Figure 2.10) sont réalisés grâce à un transfert de motifs par gravure RIE au CF_4 . Le motif est défini en amont par lithographie électronique et gravé dans une fine couche métallique (aluminium ou platine) qui sert de masque solide puis transféré dans la couche de silicium. Après la gravure, le masque métallique est retiré par attaque chimique, par exemple à l'acide phosphorique. Ce procédé baptisé Superlattice Nanowires Pattern Transfer (SNAP) [HEA08] permet d'obtenir des objets de taille réellement intéressante (diamètre des trous 16 nm par exemple). Cependant, il reste tout de même de grande complexité et surtout, introduit des métaux directement en contact avec la couche active de silicium lors de la fabrication des membranes. Les traitements agressifs nécessaires pour le retrait de ces métaux ont un effet délétère sur l'état de surface. D'ailleurs, cela explique probablement

¹⁰ LAMMPS (<http://lammps.sandia.gov>) est un logiciel Open-Source développé et maintenu par les Sandia National Labs.

pourquoi les conductivités thermiques mesurées sont restées bien en deçà des valeurs habituellement reportées dans la littérature pour des objets de taille similaire. Malheureusement, la publication ne mentionne pas d'étude de la surface ni de coupe transversale des trous.

Une des caractéristiques recherchées des membranes à ingénierie phononique est leur faible conductivité thermique. La littérature montrait déjà en 2013 un grand nombre de mesures de conductivité d'objets à base de silicium nanostructuré [MAR13]. Une grande partie de ces objets présentent cependant divers inconvénients. Notamment, leur fabrication implique parfois des procédés incompatibles avec les standards de la microélectronique. Or, un des axes du projet UPTEG était notamment d'obtenir des objets de conductivité réduite, de manière à augmenter leur pouvoir thermoélectrique et qui puissent en même temps utiliser des infrastructures de filières CMOS existantes pour obtenir : i) une possibilité de co-intégration et ii) un coût modéré. Par ailleurs, la métrologie thermique des nanostructures en silicium reste un défi à plusieurs titres notamment : i) les difficultés de manipulation et de contact d'objets réellement nanométriques, ii) la difficulté à confiner et donc quantifier les flux thermiques et iii) la dispersion des résultats liée aux mesures dans des petites séries d'échantillons. Là aussi, actionner le levier des techniques de micro-nanofabrication apparaissait une bonne solution. Dans cette section, je décris le procédé de fabrication utilisé pour la réalisation de membranes en silicium monocristallin. L'utilisation de substrats Silicon-on-Insulator (SOI) a été un accélérateur pour la fabrication de nanostructures en silicium de grande qualité. Ces nanostructures ont été largement utilisées [MAR13] pour la caractérisation du transport thermique dans des régimes véritablement non-diffusifs. Les effets de réduction de taille ont pu être explorés que ce soit dans des membranes d'épaisseur sub-micrométriques, des nano-fils ou même plus récemment dans des structures de réseaux parfois appelées *nanomeshes*, *phononic crystals* (PnCs) ou *porous lattices* suivant les auteurs. Lors du démarrage de l'ERC, l'état de l'art était constitué par les travaux du groupe de James Heath au Caltech [YU10]. Dans le but d'aboutir à une fabrication peut-être un peu moins exigeante en termes de taille des motifs mais compatible avec une intégration dans les filières de la microélectronique, nous avons développé notre propre procédé de structuration des pores. Ce procédé se rapproche de ceux utilisés pour les MEMS. L'objectif est de délimiter, dans la couche de silicium, les contours d'une membrane nano-structurée ou non, de l'équiper des éléments de thermométrie (élément chauffant et thermomètre), puis de suspendre l'ensemble en réalisant une cavité dans le substrat. Un tel dispositif est illustré sur la Figure 2.15.



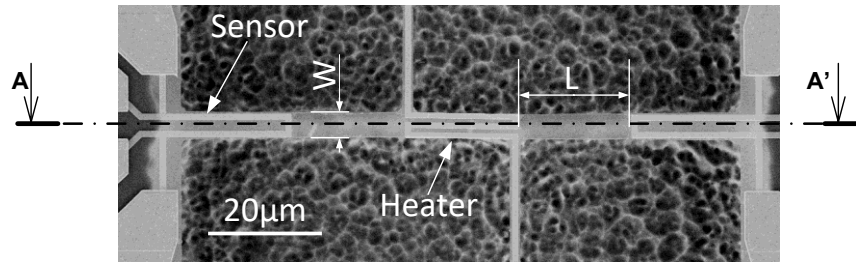


Figure 2.15 Schéma et image MEB d'une plateforme de micro-thermométrie intégrée comprenant : i) des membranes minces de silicium cristallin, ii) des couches d'isolation en SiN et iii) des éléments thermo-résistifs en platine.

Ce procédé a été établi principalement dans le cadre des thèses de V. Lacatena et M. Haras puis largement réutilisé et modifié [HAR16]. En voici une description succincte, les différentes étapes étant rapportées sur la Figure 4 :

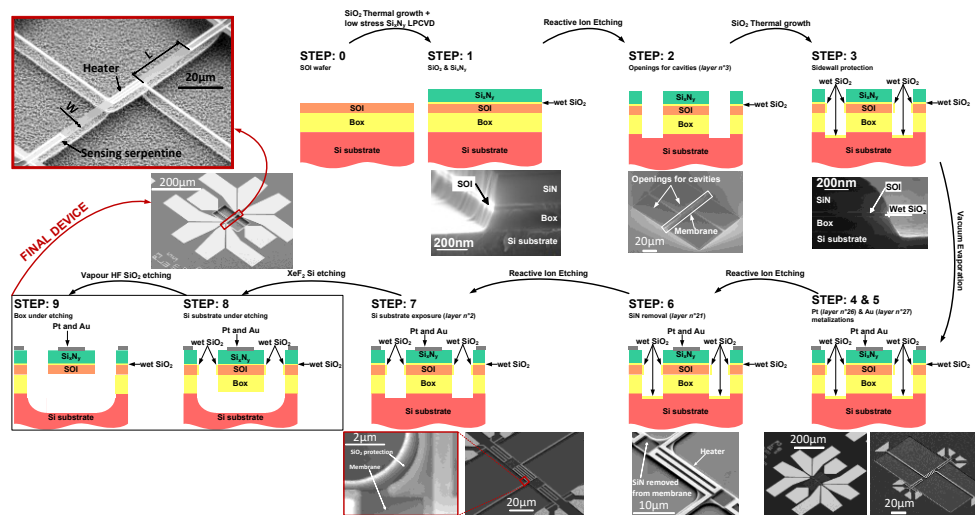


Figure 2.16 Visualisation des différentes étapes de fabrication des membranes de silicium cristallin. D'après la thèse de Maciej HARAS. [HAR16].

4. Mesures électrothermiques – effets d'épaisseur

De nombreuses méthodes de mesure de conductivité thermique de nanostructures en silicium sont rapportées dans la littérature. La plupart consistent à mesurer la conductance thermique d'un échantillon de mesures connues du matériau en évaluant le rapport entre un flux de chaleur traversant et l'élévation de température obtenue. Suivant le choix opéré pour la source de chaleur, pour le thermomètre et pour le caractère DC ou AC de la mesure, on aboutit à toute une variété de méthodes. Par exemple, l'emploi de sources laser pour injecter un flux de chaleur plutôt qu'un élément résistif permet l'absence de contacts. Dans ces études nous avons utilisé les méthodes : i) Electro-thermiques directes DC, ii) Thermométrie Raman et iii) Microscopie Thermique à Sonde Locale (Scanning Thermal Microscopy ou SThM).

Dans une première étape, préalable à la réalisation de démonstrateurs pour la récupération d'énergie thermoélectrique, nous avons étudié des membranes phononiques en silicium

dans une configuration très proche du composant thermoélectrique planaire envisagé. Dans cette configuration le flux de chaleur est généré par effet Joule au centre d'une membrane comme illustré sur la Figure 2.15 (*Heater*) et deux thermomètres sont disposés symétriquement de part et d'autres (*Sensor*) en platine. La caractérisation est réalisée en deux étapes. L'étape de calibration du *Heater* et des *Sensors*, connectés en quatre points pour déterminer le coefficient de variation en température TCR ou $\alpha = dR/dT$ du platine. Lors de cette étape l'échantillon est posé sur plateau chauffant régulé en température. Un thermocouple est également positionné au contact de la surface supérieure de l'échantillon pour prendre en compte la chute de température entre la face supérieure et inférieure du substrat. L'élément chauffant est également caractérisé en fonction du courant traversant. La mesure de sa résistance en fonction du courant permet de calibrer la température du *Heater* en fonction du courant.

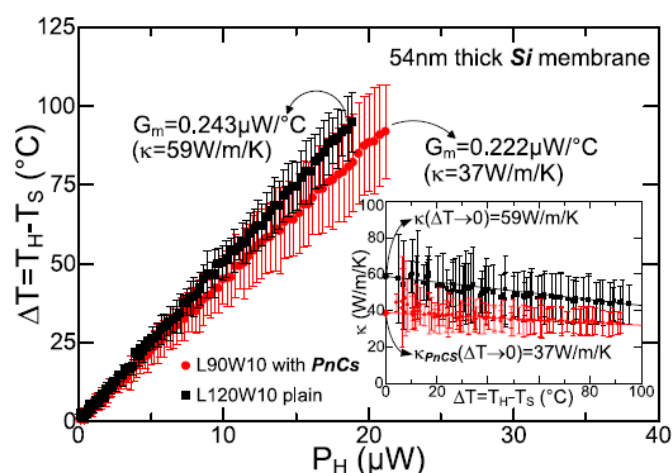


Figure 2.17 Courbe montrant la différence de température mesurée entre les extrémités d'une membrane en fonction de la puissance thermique injectée. La courbe $\Delta T(P)$ permet de mesurer la conductance thermique des membranes. L'encart montre la conductivité thermique effective déduite de ces mesures.

La seconde étape consiste ensuite à mesurer la température au niveau des thermomètres en fonction du courant et donc de la chaleur injectée au niveau du *Heater*. Ainsi, nous disposons des deux informations utiles pour une mesure de la conductance thermique de la membrane : i) la différence de température $\Delta T = T_{\text{Heater}} - T_{\text{Sensor}}$ en fonction de ii) $P_H = R_H(T)I^2$. Une telle détermination de la conductance thermique, prenant en compte des corrections pour prendre en compte les fuites thermiques dans les bras de suspension est illustrée sur la Figure 2.17 issue de [HAR16].

5. Thermométrie Raman – anisotropie artificiellement induite

Dans une seconde étape, correspondant à la thèse de Stanislav Didenko, nous avons voulu étudier plus systématiquement l'effet de la structure de pores sur la conductivité thermique. En particulier, dans le projet UPTEG, une des pistes envisagées pour atteindre une réduction ultime de conduction pour réaliser des thermo-générateurs était d'introduire une redirection du flux de chaleur dans des directions privilégiées. En principe la conductivité thermique n'est pas une quantité scalaire mais un tenseur de rang 2. Il existe des exemples naturels de matériaux anisotropes thermiquement mais le silicium par sa cristallographie cubique face centrée est très isotrope. Nous avons donc essayé d'introduire des réseaux

rectangulaires de pores présentant différents rapports entre leurs pas de répétition verticaux et horizontaux. Le flux de chaleur est orienté par l'orientation de la membrane par rapport au réseau qui lui ne change pas. Une vue d'ensemble de l'un des échantillons ainsi que des vues détaillées des différents réseaux rectangulaires sont présentées sur la Figure 2.19.

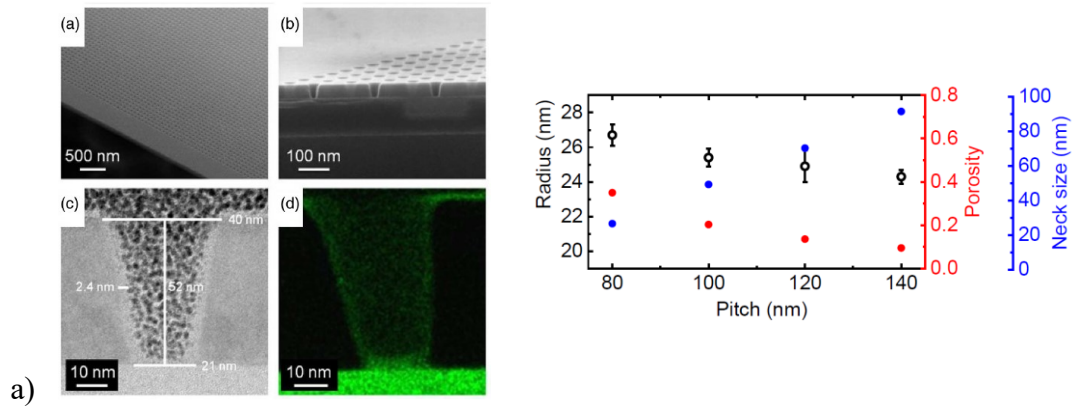


Figure 2.18 a) Images MEB des membranes poreuses à différentes étapes de leur fabrication. Coupe MET montrant le détail d'un pore et localisation de l'oxygène. b) Rayon des pores, porosité et dimension minimale mesurées en fonction du pas de répétition des réseaux.

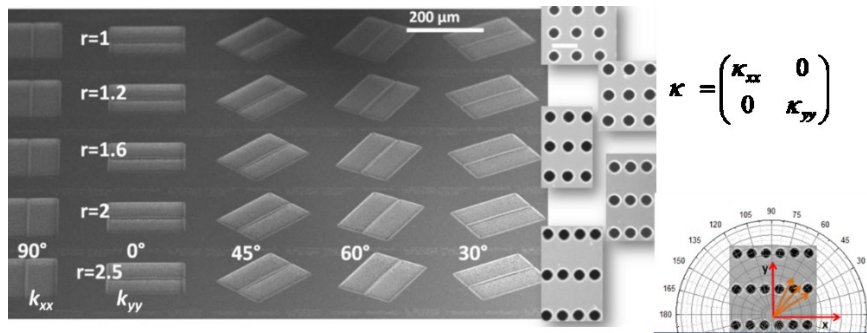


Figure 2.19 Images (MEB) des membranes suspendues illustrant la démarche expérimentale. Chaque membrane (lignes) porte un réseau de pores dont la direction par rapport au substrat ne change pas. Sur chaque colonne la direction de la membrane est différente permettant ainsi de sonder l'influence de l'angle entre le réseau de pores et la direction du flux de chaleur.

Pour la caractérisation de ces membranes nous avons cette fois-ci utilisé la microthermométrie Raman. Cette méthode présente l'avantage d'être sans contact ce qui permet de placer l'échantillon dans une enceinte sous-vide afin d'éviter d'avoir à prendre en compte les flux conducto-convectifs. Le faisceau laser du spectromètre sert de source d'échauffement local, réglable en intensité grâce à une densité optique insérée en amont. Le flux injecté au centre de la membrane est connu moyennant une calibration préalable et une mesure de l'absorbance optique des membranes. Enfin, la mesure de température est réalisée par l'acquisition du spectre Raman du silicium. Le silicium donne un signal très fort et simple avec un seul pic étroit dû aux phonons optiques à 520 cm^{-1} à température ambiante. La position de ce pic de diffusion évolue en fonction de la température en raison de l'expansion thermique et le coefficient de variation est de $-0.022 \text{ cm}^{-1}/\text{K}^{-1}$. Le bord des membranes est arrimé au substrat SOI si bien que la température y est égale à celle du

substrat. Ainsi, suivant la même méthodologie que lors des mesures électrothermiques, l'élévation locale de température en fonction de la puissance absorbée permet de déduire la conductance thermique de la membrane et donc une conductivité effective.

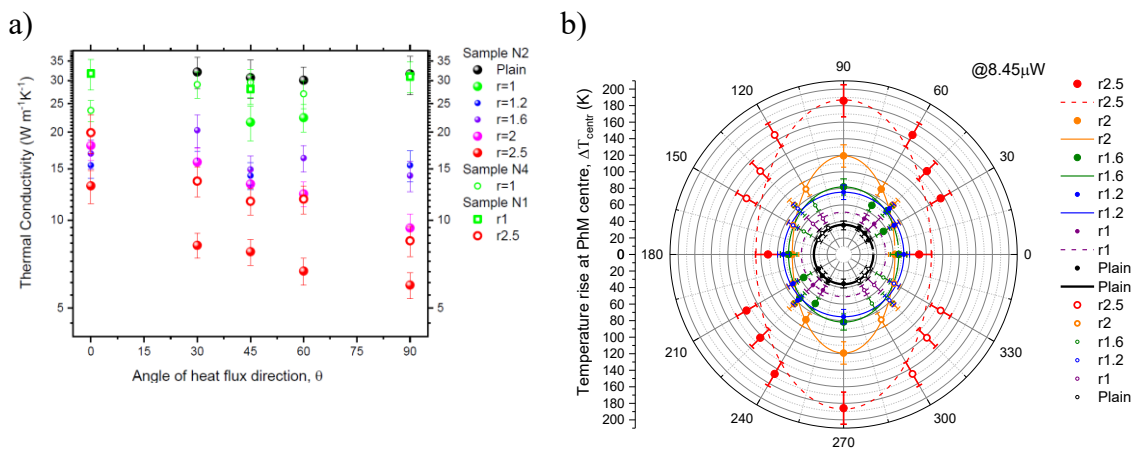


Figure 2.20 a) Conductivité thermique effective en fonction de l'orientation du réseau de pore pour différents ratio. b) Elévation de température locale au centre des membranes pour un flux de chaleur constant de 8.45 μW et en fonction de l'angle du réseau de pores par rapport à la membrane.

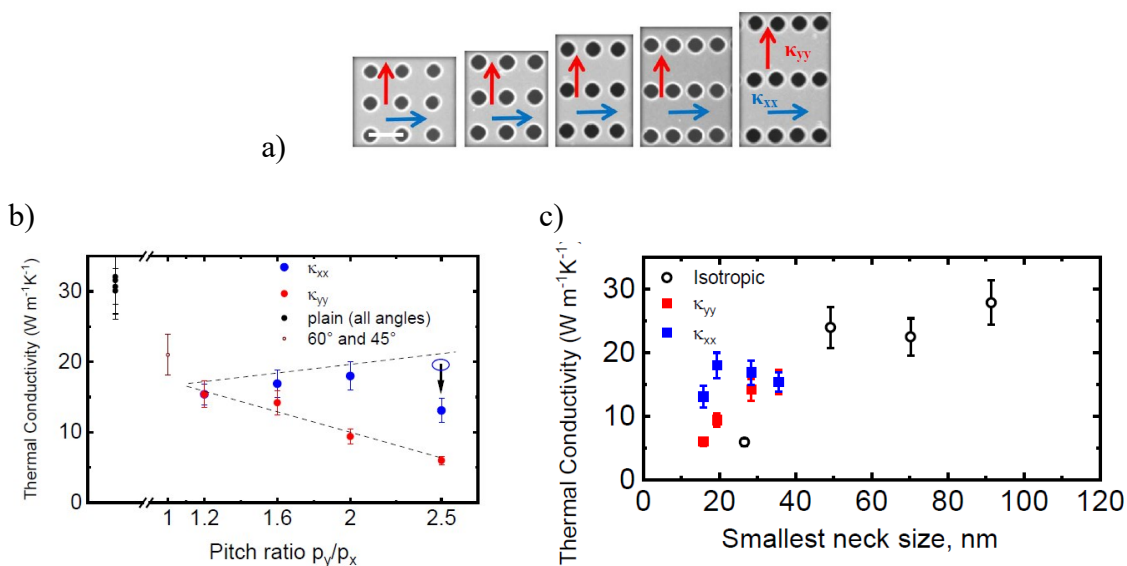


Figure 2.21 a) Illustrations des réseaux rectangulaires de rapports d'aspects p_y/p_x croissants. b) Mesure de conductivité thermique effective suivant les directions principales. c) Conductivité thermique effective en fonction de la dimension minimale (neck size).

Les résultats ont montré que cette conductivité effective est effectivement dépendante de l'orientation du réseau par rapport au flux de chaleur. Une manière très commode de représenter cet effet est proposée sur la Figure 2.20b. Sur ce graphique polaire, l'élévation

de la température obtenue pour une puissance absorbée constante de $8.45\mu W$ est tracée en fonction de la direction de la membrane. En l'absence de pores, la conductivité thermique est isotrope et plus élevée qu'en l'absence de pores, si bien que les données se répartissent sur un cercle (*noir-Plain*). Avec un réseau carré de pores (*violet-r1*), la température est plus élevée, signe que la conductivité effective est réduite par rapport au cas précédent mais reste isotrope. Enfin pour les autres cas, cela est également le cas lorsque le rapport d'aspect du réseau rectangulaire est faible (*bleu-r1.2*). En revanche pour les rapports d'aspect plus élevés on voit que l'élévation de température dépend de plus en plus nettement de l'orientation. La température la plus élevée (conductivité plus faible) étant obtenue lorsque le flux de chaleur est perpendiculaire au pas le plus étroit du réseau.

3. Application à la conversion d'énergie

Ce chapitre a pour objectif de définir un cadre commun à la conversion thermoélectrique et thermoélectronique. Il ne contient pas de résultats en tant que tels mais une description de ces deux phénomènes et une discussion des paramètres limitants ainsi qu'un état de l'art. Ces deux types de conversion ayant été l'objet de l'ERC UPTEG, on trouvera la description des travaux et des résultats dans les deux chapitres suivants.

L'effet thermoélectrique est connu depuis 1821 et les travaux de Seebeck. Alors appelé effet « thermomagnétique » il avait été remarqué qu'une boucle conductrice formée par deux métaux déviait une aiguille de boussole lorsque l'une des deux jonctions métalliques était chauffée. L'effet Seebeck est présent dans tout matériau mais significatif essentiellement dans les semi-conducteurs [ROW95], en particulier à faible gap [GOL2010]. Le véritable essor des matériaux thermoélectriques n'a eu lieu que dans les années 1940 avec les travaux concurrents de Ioffe en URSS et Goldsmid aux USA qui ont abouti aux matériaux toujours à l'état de l'art industriel que sont le tellure de bismuth (Bi_2Te_3) et de plomb (PbTe).

Parallèlement à ces développements, un autre effet thermoélectrique a été identifié et interprété par O. Richardson. Il s'agit de l'émission thermoélectronique. Effet par lequel, les électrons s'évaporent d'un métal porté à haute température et placé sous vide pour des raisons purement thermodynamiques liées à la fraction de la distribution électronique dont l'énergie est supérieure au travail de sortie du métal. En 1915, Schlishter [SCH15] a proposé une utilisation de cet effet pour la conversion d'énergie thermique. Ce convertisseur thermoïonique ou thermoélectronique présente potentiellement des avantages en termes d'efficacité tout à fait significatifs. Les recherches sur ce type de convertisseurs ont culminé durant la guerre froide avec des réacteurs expérimentaux de plusieurs kW alimentés par une source chaude radioactive et destinés à être embarqués dans des engins spatiaux. Les difficultés techniques inhérentes à de tels convertisseurs sont telles qu'ils ont été abandonnés dans les années 90 [THE01].

Ces quelques lignes nous rappellent que la conversion thermoélectrique ne peut pas échapper au cadre rigoureux de la thermodynamique. Dans ce chapitre de transition, sont exposés les généralités liées à ces deux types de convertisseurs d'un point de vue thermodynamique. L'objectif est de justifier les pistes de recherche qui en découlent pour obtenir des micro sources d'énergie et qui seront développées dans les chapitres 5 pour l'effet Seebeck et 6 pour l'émission thermoélectronique. Je termine par un état de l'art pour les deux types de conversion, du point de vue des micro sources.

1. Le convertisseur thermoélectrique, une machine thermique

Le convertisseur thermoélectrique est donc avant toute chose une machine thermique extrayant d'un flux thermique Q établi entre une source chaude de température T_H et une source froide de température T_C , une quantité de travail W sous forme « électrique ». Le rendement η d'une telle machine, illustrée sur la Figure 3.1 Machine thermique à deux thermostats. Figure 3.1, est limité strictement par le rendement de Carnot η_C :

$$\eta = \frac{W}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_C}{T_H} = \eta_C \quad 3.1$$

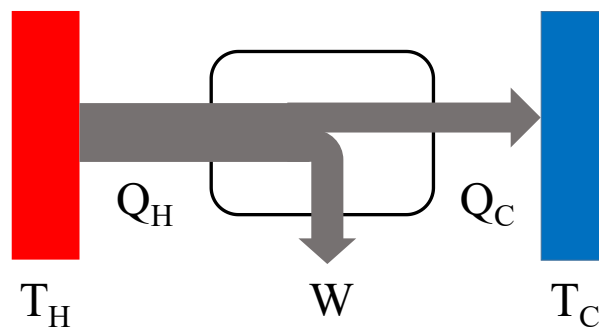


Figure 3.1 Machine thermique à deux thermostats.

L'égalité étant atteinte pour un fonctionnement isentropique (ou quasi-statique) c'est-à-dire pour lequel le transfert de chaleur s'effectue infiniment lentement de façon à ne pas causer d'augmentation de l'entropie. Autrement dit, ce régime n'est achevé que lorsque le flux Q_H tend vers zéro. Dans cette limite le travail utile W tend lui aussi vers zéro.

Le fonctionnement réel d'un convertisseur d'énergie n'est jamais piloté en utilisant le rendement mais bien en maximisant la puissance générée. Le rendement à puissance maximale peut se calculer, c'est le rendement de Chambadal-Novikov ou Curzon-Ahlborn, et est constaté empiriquement sur tout type de centrale énergétique [NOV58, CUR75].

$$\eta_{CN} = 1 - \sqrt{\frac{T_C}{T_H}} \quad 3.2$$

Il est intéressant de constater que dans la limite des faibles différences de température ce rendement dit endoréversible est équivalent à 50% du rendement de Carnot.

$$\eta_{CN} = 1 - \sqrt{1 - \eta_C} \approx \frac{\eta_C}{2} + \frac{\eta_C^2}{8} + \dots \quad 3.3$$

La Figure 3.2 représente les rendements de Carnot et de Novikov dans l'hypothèse d'une source froide à température ambiante (300K) en fonction de la température de la source chaude. Le rendement augmente toujours avec la différence de température entre les deux sources. Surtout, le rendement de Carnot nous rappelle une réalité désagréable ; les pertes thermiques dites « fatales » (c'est-à-dire $1 - \eta_C$) sont conséquente pour des mécanismes de conversion autour de la température ambiante et dont la source chaude a une température modérée. L'ordre de grandeur de 75% de pertes pour $\Delta T = 100K$ est illustratif et utile pour la récupération d'énergie destinée aux objets connectés, les sources thermiques disponibles dans l'environnement dépassant rarement cette amplitude thermique.

Lorsqu'on parle de récupération d'énergie thermique, on pense souvent à ces quantités colossales d'énergie perdues. Mais il faut comprendre que cette énergie au-delà du rendement de Carnot est réellement perdue quoiqu'il arrive. En effet, pour deux sources

froides et chaude données. Pour fixer les idées, on peut imaginer qu'on dispose d'une surface à température élevée et de l'air ambiant comme source froide. Une machine thermique fonctionne entre ces deux sources, disons au rendement de Carnot (mais le même raisonnement vaut pour le cas endoréversible). Si on ajoute en série thermiquement une seconde machine thermique pour tenter de récupérer une fraction additionnelle du flux Q_C , alors cette seconde machine présente forcément une résistance au flux de chaleur qui va faire monter la température en sortie de la première jusqu'à une valeur intermédiaire entre T_H et T_C de telle façon que les rendements additionnés seront de nouveau égaux au rendement de Carnot. Autrement dit, toute tentative de récupération d'énergie thermique fatale vient dégrader le rendement de la machine à l'origine de cette énergie. Récupérer de l'énergie thermique pour augmenter l'efficacité d'un système n'a pas vraiment de sens d'un point de vue thermodynamique, sauf pour tenter de ramener le rendement du système d'ensemble proche du cycle endoréversible qui est optimal. L'exemple typique est celui qui consiste à essayer de récupérer de l'énergie thermique dissipée par effet Joule dans les processeurs. Un processeur a besoin d'être refroidi pour fonctionner efficacement et l'ajout d'une surcouche thermoélectrique va à l'encontre de cet objectif.

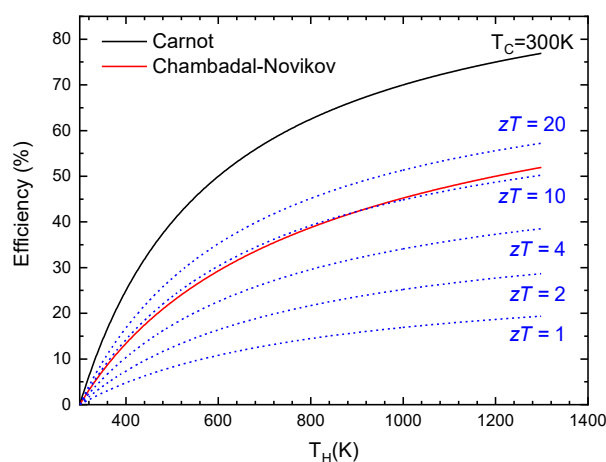


Figure 3.2 Rendements de conversion de Carnot et Chambadal-Novikov en fonction de la température de la source chaude T_H

On le voit, l'efficacité n'est pas le critère en jeu pour l'optimisation d'une conversion thermoélectrique. Les choix de matériaux et d'architecture du convertisseur sont en pratique gouvernés par le cas d'usage défini par la température, mais aussi la puissance thermique, de la source chaude, des capacités de refroidissement et des besoins en puissance électrique de l'application. On ne choisira pas le même système suivant qu'on l'on ait à alimenter : une montre alimentée par la chaleur du corps humain, un capteur de température en milieu industriel alimenté par la chaleur des conduites ou un sonde spatiale alimentée par une charge de plutonium prévue pour durer 30 ans.

Il est utile de distinguer les cas d'usage suivant le rapport entre la résistance thermique (R_{TP} en $W.K^{-1}$) des éléments de la thermopile et la résistance thermique R_{Env} des éléments environnants placés en amont et en aval de la thermopile tels que les plaques céramiques, les radiateurs, les surfaces de contact etc...

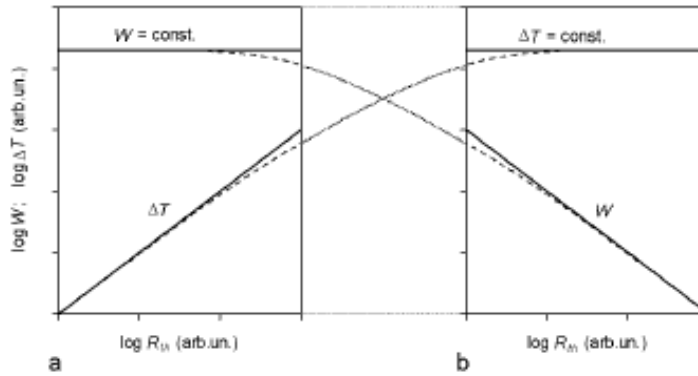


Fig. 1. Two regimes of a thermopile operation in power generation mode: (a) constant heat flow; $R_{tp} \ll R_{mt}$, (b) constant temperature difference on a thermopile; $R_{tp} \gg R_{mt}$.

Figure 3.3 Régimes de fonctionnement d'un thermo générateur en fonction de sa résistance thermique interne d'après Leonov [LEO09].

2. Conversion à l'état solide par effet Seebeck

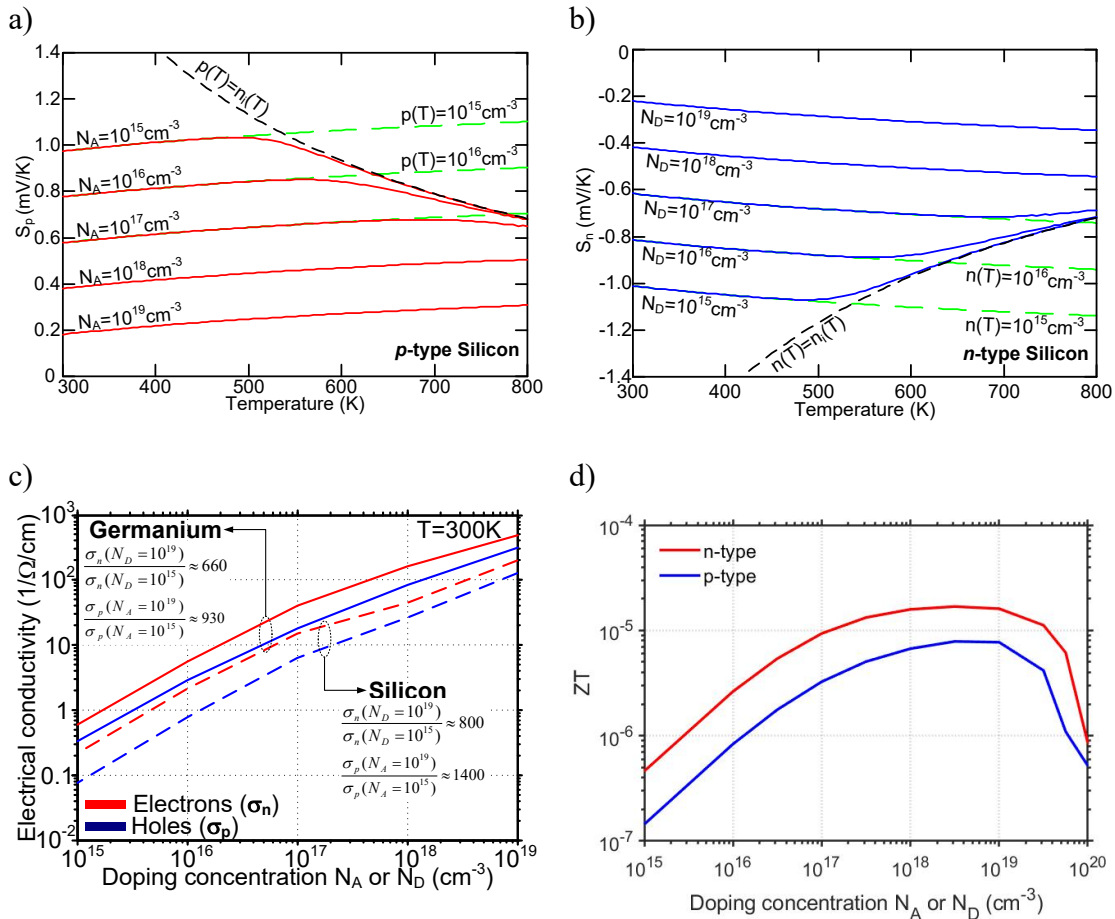


Figure 3.4 Estimation suivant la relation de Mott du coefficient de Seebeck su silicium en fonction de la température pour différents niveaux de dopage de type p (a) et n (b). c) Conductivité électrique du silicium en fonction du dopage. d) Facteur de mérite adimensionnel.

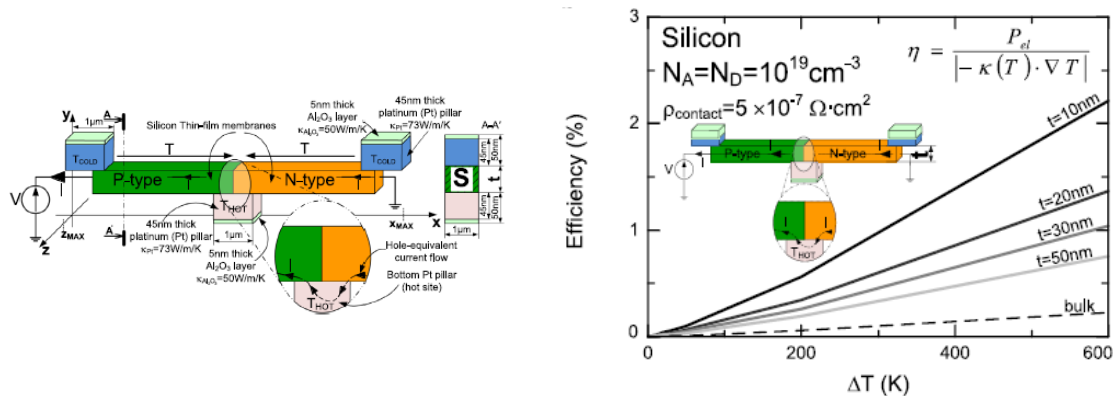


Figure 3.5 A gauche : Schéma de la structure planaire proposée dans le projet UPTEG et modélisée dans [HAR15]. A droite : l'efficacité maximale d'un tel convertisseur est estimée suivant différentes hypothèse sur la conductivité thermique des membranes.

3. Conversion thermoélectronique

Le principe général d'un convertisseur thermoélectronique repose sur l'évaporation des électrons, à très haute température à partir d'une cathode vers une anode froide. Le figure 10 illustre ce principe.

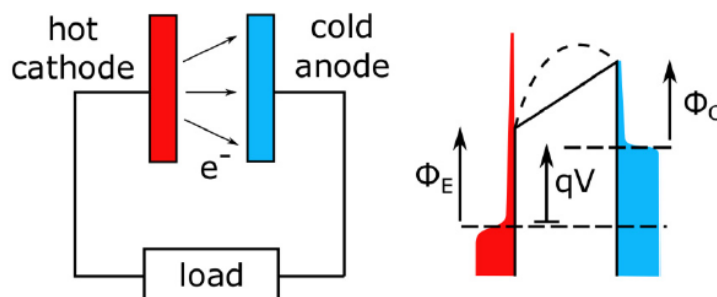


Figure 3.6 Schéma de principe d'un convertisseur thermoélectronique et diagramme énergétique.

Le courant thermoélectronique est la somme de deux contributions : i) le courant émis par l'électrode chaude et collecté par l'électrode froide et ii) le courant émis par l'électrode froide en sens opposé vers l'électrode chaude. En présence d'une différence de potentiel V entre les deux électrodes, le courant total résultant est donc :

$$J_{Tot(b)} = j_{H \rightarrow C} - j_{C \rightarrow H} = AT_H^2 \exp\left(-\frac{\phi_H}{k_B T_H}\right) - AT_C^2 \exp\left(-\frac{\phi_H - qV}{k_B T_C}\right) \quad 3.4$$

Où H (Hot) et C (Cold) identifient les deux électrodes. A est la constante de Richardson-Dushman, T la température, ϕ le travail de sortie et k_B la constante de Boltzmann. En situation de boucle ouverte, la différence de potentiel s'établit de manière à annuler le courant total si bien que la tension nominale de ce convertisseur idéal est :

$$V_{OL} = \frac{2k_B T_H}{q} \ln\left(\frac{T_H}{T_C}\right) + \phi_C \left(\frac{T_H}{T_C} - 1\right) \quad 3.5$$

On constate qu'au premier ordre la tension de boucle ouverte est dominée par le travail de sortie de l'électrode froide. Attention cependant, en situation d'exploitation réelle, c'est bien le travail de sortie de la cathode ϕ_H qui limite le courant et doit donc être minimisé.

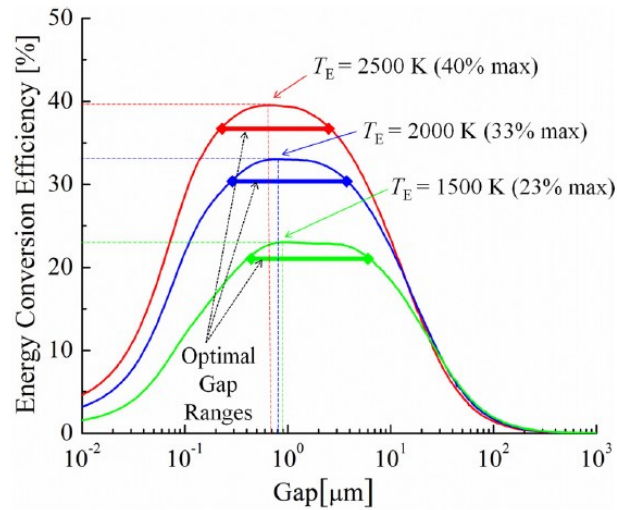


Figure 3.7 Efficacité maximale de conversion du convertisseur microthermoélectronique en fonction de la distance inter électrodes pour différentes températures d'émetteur d'après [LEE12].

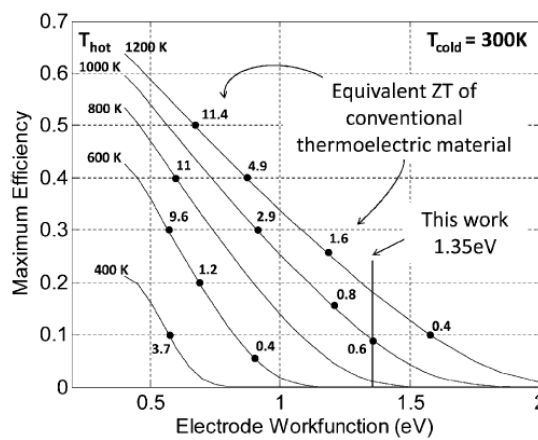


Figure 3.8 Efficacité maximale d'un convertisseur thermoélectronique idéal en fonction du travail de sortie des électrodes et de la température de la source chaude. Les points indiquent quelle serait le zT équivalent nécessaire pour qu'un matériau thermoélectrique donne le même rendement idéal.

4. Thermoélectricité dans des membranes silicium nanostructurées

Les premiers chapitres ont décrit le transport thermique dans les nanostructures en silicium cristallin. Nous avons établi un procédé de fabrication compatible avec les filières CMOS et mesuré la réduction de conductivité thermique dans des membranes minces de silicium cristallin. Avec ces éléments, nous pouvons maintenant tester l'utilisation de membranes minces pour la réalisation de démonstrateurs.

L'essentiel des résultats reportés dans ce chapitre sont issus de la thèse de Thierno Moussa Bah et ont donné lieu à la publication suivante [BAH22].

1. Micro sources d'énergie thermoélectrique en silicium, un état de l'art

Si des mesures de paramètres thermoélectriques de nanostructures silicium existent [HOC08, BOU08, TAN10], de réels démonstrations de génération thermoélectriques en géométrie planaire et avec du silicium sont plutôt rares. La Figure 4.1 montre quelques réalisations issues de la littérature. La plus ancienne date de 2004 [STR04] et utilise des films poly-cristallins de Si ou $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$. Le polysilicium a deux inconvénients : i) une forte résistivité électrique et ii) le besoin d'un support mécanique robuste, ici assuré par les deux couches d'oxyde enrobantes.

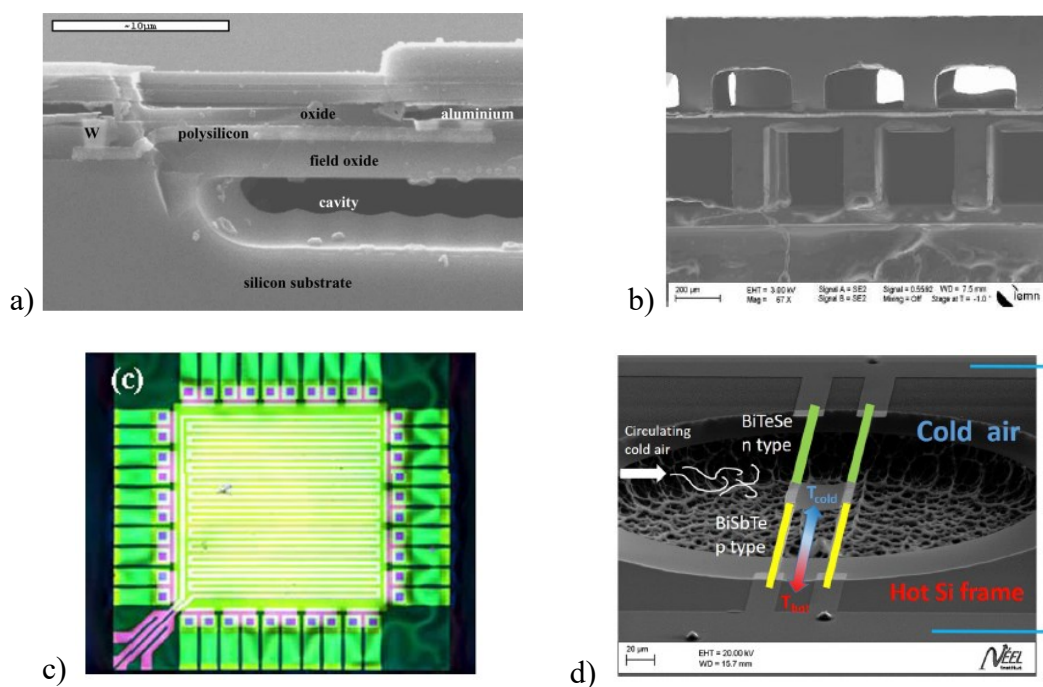


Figure 4.1 Exemples de démonstrations de micro-générateurs thermoélectriques de géométrie planaire, compatibles ou issus de procédés CMOS. a) En polysilicium ou poly SiGe [STR04], b) En poly-Si, c) a) En silicium cristallin [PER14] [ZIO17] d) En films minces de Tellure de Bismuth [TAI19].

Ces couches ne participent pas à la génération électrique et représentent une perte thermique, même modeste. Plus récemment, nos collègues de l'IEMN ont réalisé une amélioration significative de ce procédé en réalisant un convertisseur complet, avec son dissipateur thermique micro-usiné dans un substrat de silicium. Les deux substrats

(générateur et dissipateur) sont assemblés par collage BCB¹¹ de façon à rediriger le flux de chaleur dans le plan du polysilicium [ZIO17]. L'exemple de [PER14] est encore plus proche de notre objectif puisqu'il utilise un substrat SOI et sa couche de silicium cristallin de 340 nm comme matériau thermoélectrique. Enfin, les travaux de l'Institut Néel [TAI19] ont récemment abouti à la combinaison : i) d'une géométrie planaire en technologie silicium et ii) les performances du Tellure de Bismuth.

Comparer les performances de ces différents dispositifs n'est pas chose aisée pour plusieurs raisons. Premièrement, on pourrait penser évaluer le facteur de mérite du matériau utilisé, mais celui-ci est rarement mentionné ou mesuré. Par ailleurs, le facteur de mérite du matériau est une chose bien différente de l'efficacité du composant qui dépend de facteurs géométriques et des autres matériaux utilisés (voir par exemple [SNY08]). Ensuite, le facteur de mérite, ne dit rien du cas d'usage du convertisseur, l'ordre de grandeur de la différence de température, la puissance générée. Sur la Figure 4.2 sont représentés la puissance dispositif rapportée à 1cm² de zone utile (footprint) en fonction de la différence de température appliquée. En effet, la puissance générée maximale par unité de surface s'écrit :

$$P_{surf}^{Max} = \frac{N}{f} \times \frac{S^2 \Delta T^2}{4R_G} \quad 4.1$$

Où N est le nombre de thermopiles, f la surface occupée sur le substrat, $S = S_p - S_n$ le coefficient de Seebeck d'une thermopile, ΔT la différence de température et R_G la résistance électrique interne du convertisseur. Aussi, cette mesure traduit à la fois, la compacité du dispositif, ses propriétés thermoélectriques (faible résistance interne, Seebeck et capacité à maintenir un gradient élevé). Sur cette figure sont également tracés les données issues des travaux de la thèse de Thierno Bah.

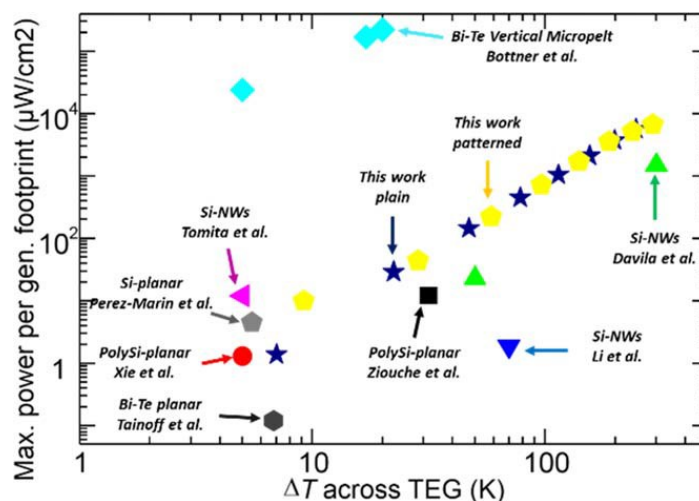


Figure 4.2 Puissance maximale générée par unité de surface de thermo générateur en fonction de la différence de température aux extrémités des membranes. Les résultats obtenus à l'IEMN (*this work* [BAH22]) sont comparés à l'état de l'art.

Cet état de l'art démontre plusieurs points : i) En configuration verticale, le Bi₂Te₃ reste largement supérieur comme l'illustrent les performances du convertisseur réalisé par la société MicroPelt [BOT05]. ii) En règle générale, les convertisseurs en membranes planaires semblent plus performants que les ceux à base de nanofils. iii) Le silicium

¹¹ Benzocyclobutene, matière adhésive utilisée pour l'encapsulation de technologies MEMS.

cristallin se positionne un peu mieux que le poly-Si. iv) Le silicium permet d'explorer des régimes de température plus élevés que le BiTe qui se dégrade au-delà de 90°C. Cette littérature est complétée par des revues, publiées durant la réalisation du projet UPTEG, qui se sont plus particulièrement intéressées aux micro-sources d'énergie thermoélectrique [SCH14, HAR18].

2. Fabrication de thermopiles planaires en SOI

L'idée générale est de réaliser des thermopiles planaires à partir des membranes en implantant les parties gauches et droites en type *p* puis *n* alternativement. L'implantation vise à obtenir une concentration de porteurs libres de 10^{19}cm^{-3} , typique pour maximiser le facteur de puissance thermoélectrique. Le substrat dans lequel sont réalisés les démonstrateurs est la source froide du générateur thermoélectrique. En principe un second substrat doit être usiné pour s'adapter et à encapsuler le dispositif pour distribuer le flux de chaleur au centre des membranes. Le tout permet de rediriger le flux de chaleur vertical dans le plan des membranes à la manière de Ziouche et al. [ZIO17]. Pour les besoins de la démonstration et de façon à éviter d'avoir à encapsuler le dispositif complètement avant de le tester, nous avons utilisé le principe des éléments chauffants résistifs pour simuler la source de température. La Figure 4.3 illustre le principe de cette démonstration et la Figure 4.4 décrit les dispositifs réalisés.

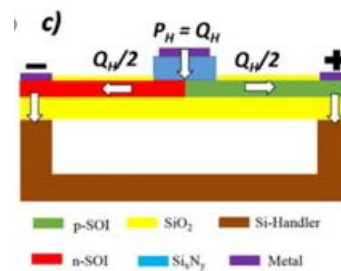


Figure 4.3 Schéma de principe des démonstrateurs thermoélectriques. Les membranes sont implantées de part et d'autre d'un îlot central équipé d'une résistance destinée à injecter un flux de chaleur.

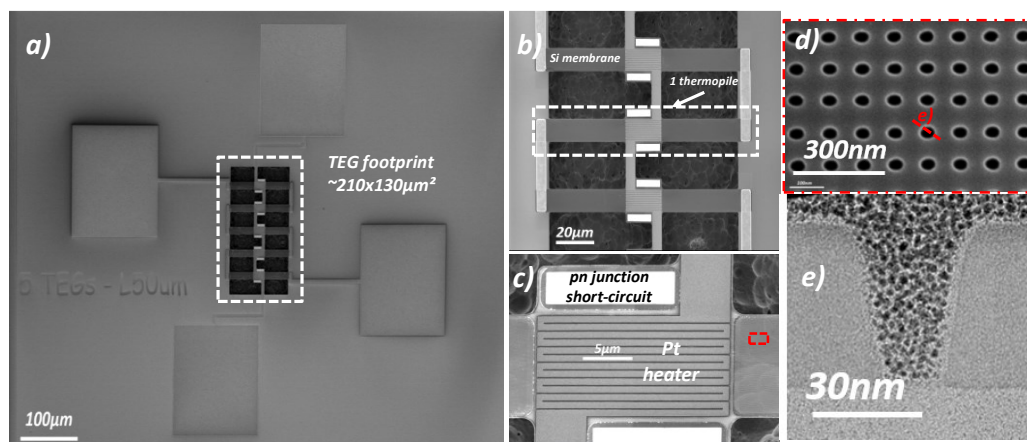


Figure 4.4 a) Vue d'ensemble d'un démonstrateur composé de b) une succession de membranes connectées électriquement en série et parcourues en leur centre par un élément chauffant. c) l'élément chauffant est isolé électriquement par une couche de Si_3N_4 . Les parties *p* et *n* sont connectées par un court-circuit en platine. d) Vue détaillée des pores. e) Vue en transmission d'un pore avant suspension.

3. Caractérisations thermoélectriques

Ainsi, afin d'éviter les pertes de chaleur dans l'air par conducto-convection, les mesures thermiques (hormis l'imagerie infrarouge) ont été réalisées sous vide. L'imagerie infrarouge permet de valider le bon fonctionnement des éléments résistifs (heaters) et la bonne homogénéité de l'échauffement (Figure 4.5a). Puis, sous-vide, une montée en température de l'ensemble de l'échantillon est réalisée pour calibrer la variation de la résistance des heaters en fonction de la température. La résistivité du platine dépendant linéairement de la température, ces éléments peuvent être utilisés pour la thermométrie. Une fois calibrés, les mesure de la résistance des heaters en fonction de la puissance électrique dissipée permet d'obtenir une courbe du type $\Delta T = f(P)$ (Figure 4.5b).

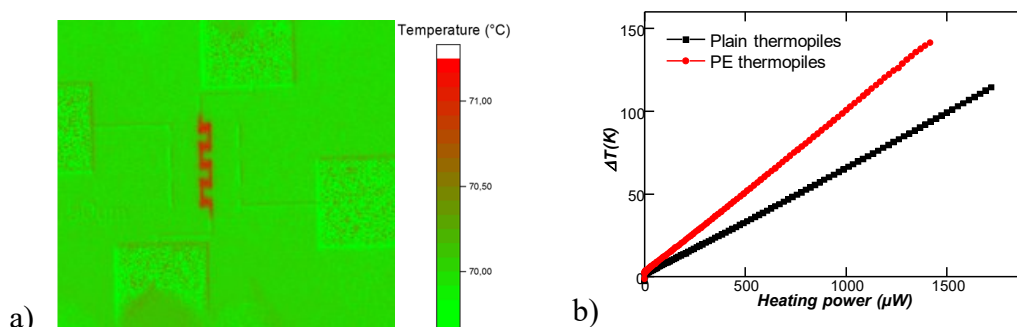


Figure 4.5 a) Imagerie infrarouge montrant l'élévation locale de température lorsqu'un courant est injecté dans les chauffages résistifs au centre des membranes. b) Elévation de température au niveau des résistances en fonction de la puissance délivrée (PE : phonon engineering, plain : membranes pleines).

On observe que l'élévation de température pour une puissance donnée est plus élevée lorsqu'il s'agit d'une membrane poreuse (PE) par rapport à une membrane pleine. Ceci est une indication de la conductivité thermique réduite de ces membranes. Cette amélioration s'explique par l'augmentation des résistances thermiques des membranes en silicium avec l'ingénierie phononique [HAR16]. En principe une telle courbe $\Delta T = f(P)$ permet de déduire la conductance thermique de l'ensemble et donc la conductivité thermique des membranes. Mais dans le cas présent, la géométrie de la structure est si complexe qu'il est difficile d'extraire la conductivité intrinsèque des membranes de tous les autres paramètres parfois inconnus des autres matériaux.

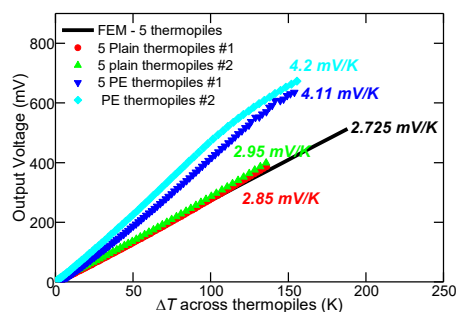


Figure 4.6 Mesures de la tension en boucle ouverte des générateurs thermoélectriques (comportant 5 thermopiles) en fonction de la différence de température.

A partir de ces premières mesures, il est possible de mesurer : i) la tension en boucle ouverte de ces dispositifs en fonction de la différence de température, qui donne le coefficient de Seebeck. ii) La caractérisation de ces démonstrateurs a permis d'obtenir des caractéristiques I-V des générateurs en fonction de la différence de température aux extrémités des membranes. Les résultats (Figure 4.6) montrent que le coefficient de Seebeck pour les membranes pleines est $S_p-S_n= 545\mu\text{V.K}^{-1}$ tout à fait en accord avec les valeurs attendues pour le silicium à ce niveau de dopage. Lorsque les membranes sont poreuses, ce coefficient de Seebeck se rehausse d'un facteur 1,4 ($\sim 830\mu\text{V.K}^{-1}$). Les caractérisations I-V (Figure 4.7) permettent de vérifier le comportement générateur du dispositif pour une différence de température donnée. La puissance maximale générée est ensuite calculée et reportée. Ces résultats sont également reportés sur la Figure 4.2 pour comparaison avec l'état de l'art. Pour une différence de température donnée, la puissance générée est la même qu'il s'agisse de membranes poreuses ou non en dépit du meilleur coefficient de Seebeck mesuré. En effet, des mesures de résistivité ont montré que les membranes poreuses sont plus résistives d'un facteur 2, ce qui contrebalance le gain sur l'effet Seebeck. En revanche, du point de vue de l'efficacité énergétique (Figure 4.2d), les membranes poreuses étant plus résistives thermiquement, elle génèrent plus de puissance pour une même puissance injectée dans les membranes.

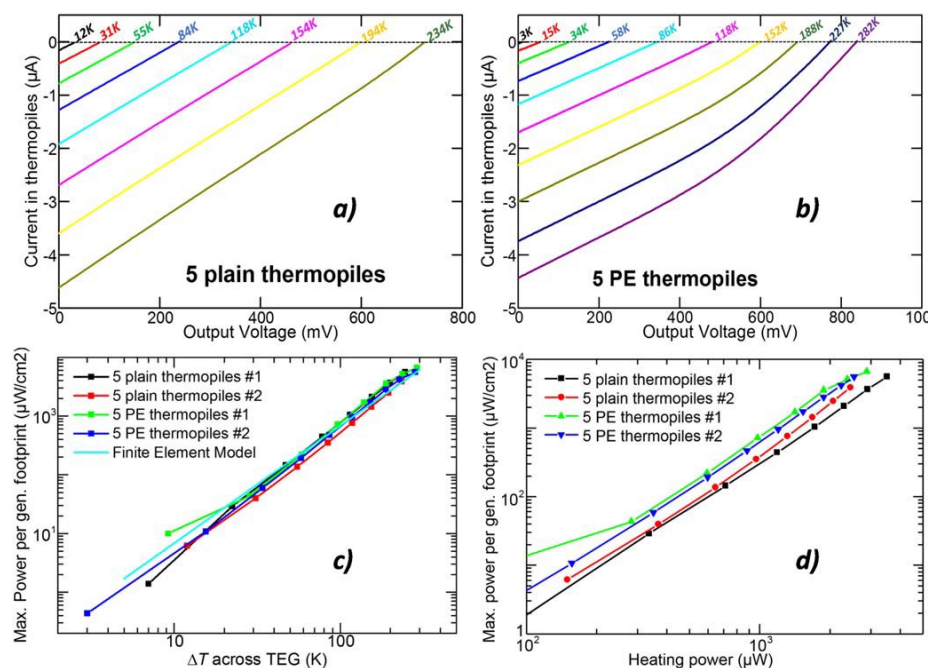


Figure 4.7 Caractéristiques I-V du générateur a) à membranes pleines et b) à membranes poreuses. c) Comparaison de la puissance générée en fonction de la différence de température $P-\Delta T$. d) Puissance générée en fonction de la puissance injectée au niveau des éléments résistifs.

Au final, les dispositifs ont généré de quelques $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ à quelques mW/cm^2 en fonction de la différence de température aux bornes des thermopiles puis en fonction de la puissance de chauffe. On remarque que nos dispositifs se situent favorablement par rapport à l'état de l'art des convertisseurs en silicium. En particulier, par rapport aux approches utilisant des nanofils. Malheureusement, la configuration utilisant des éléments résistifs pour introduire un flux de chaleur dans les dispositifs ne permet pas une mesure quantitative de l'efficacité de ces composants.

4. Perspectives

En guise de conclusion sur ces études de thermoélectricité à partir de silicium cristallin je voudrais mentionner la possibilité d'utiliser ces structures en mode Peltier. Lorsqu'un courant est appliqué dans la série de thermopiles, un gradient de température doit apparaître en raison de l'effet Peltier. Malheureusement, les membranes étant également très résistives (typiquement $1k\Omega$ par thermopile), de l'effet Joule se produit également, si bien qu'il n'est pas possible d'observer directement le refroidissement. La Figure 4.8 montre des mesures par thermométrie infrarouge. Ces mesures sont reconstruites à partir des 2 mesures obtenues pour le même courant traversant mais dans les directions opposées. L'astuce classique qui consiste à effectuer la somme et la différence des images permet de discriminer l'effet Joule et l'effet Peltier. Evidemment, les dispositifs réalisés ne sont pas optimisés pour le refroidissement. Mais ces images illustrent la faisabilité d'un refroidissement localisé en technologies SOI.

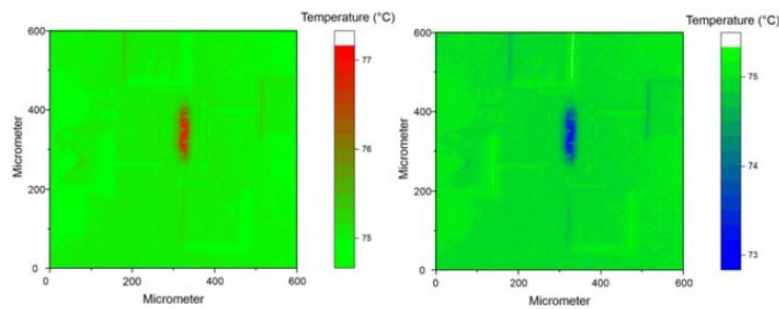


Figure 4.8 Observation de l'effet Peltier à partir d'images obtenues en thermométrie infrarouge.

Ces résultats ont leurs limites, en particulier, la mesure de zT reste un défi dans les nanostructures en silicium. La mesure de l'efficacité également. Pour aller plus loin, il faudrait dorénavant envisager de consolider l'intégration de ces convertisseurs sans perdre l'avantage de l'ingénierie de phonons en ajoutant des matériaux intercalaires de très faible conductivité thermique. Il n'en reste pas moins vrai que le travail effectué nous a permis de : i) développer une méthodologie de fabrication de générateurs thermoélectriques intégrés en technologie SOI, utilisant des membranes minces de silicium cristallin. ii) De valider quantitativement le fonctionnement de ces convertisseurs et qualitativement l'intérêt d'une ingénierie phononique pour la réduction du flux de chaleur dans le plan des membranes.

5. Conversion Micro-Thermoélectronique

Dans le cadre du projet UPTEG, un autre type de convertisseur thermoélectrique dit « thermo-électronique » était proposé. Il s'agit de revisiter le concept de convertisseur thermoïonique proposé au début du XXème siècle par Schlichter. Ce type de convertisseur repose sur l'émission thermoélectronique d'une cathode chaude à faible travail de sortie. Dans cette partie, je décris notre approche basée sur : i) la réduction du travail de sortie de la cathode par des dépôts d'oxydes alcalins et ii) la fabrication de gaps de taille micrométriques, parallèles à partir de substrats SOI.

L'essentiel des résultats reportés dans ce chapitre sont issus des thèses de François Morini, Tianqi Zhu et du post-doctorat de Valentina Giorgis et ont donné lieu aux publications suivantes : [MOR14, GIO16].

1. Conversion d'énergie thermoélectronique, un état de l'art

Le déclin amorcé du thermoïonique dans les années 1970 jusqu'à l'abandon définitif des grands programmes de recherche dans les années 1990 [THE01] est lié à de nombreux facteurs scientifiques, techniques et même politiques. Le verrou technique majeur est lié aux gradients thermiques extrêmes qui existent entre source chaude et froide. Il faut en effet soutenir plus de 1000K sur des distances de quelques 100 microns. Si l'efficacité du convertisseur repose sur le faible transfert de chaleur dans le gap inter électrodes, d'énormes pertes apparaissent sur les bords du système, au niveau des matériaux et supports assurant la tenue mécanique. La conduction étant trois ordres de grandeur plus efficace que le rayonnement, si on ajoute à cela les problématiques liées à la dilatation, il était quasiment impossible de réaliser des électrodes planaires, parfaitement parallèles séparées d'une centaine de microns et de grandes dimensions.

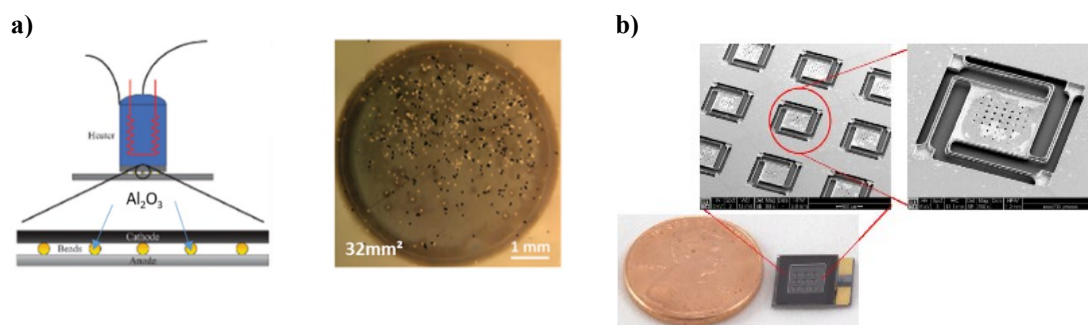


Figure 5.1 a) Convertisseur thermoélectronique cathode-Ba / anode-W utilisant un gap contrôlé par des microbilles d'alumine [LIT13]. b) Microconvertisseur thermoélectronique encapsulé, en SiC traité au Baryum [LEE14]

Depuis les années 2000, des tentatives d'approches plus simples mais moins ambitieuses ont vu le jour qui utilisent des méthodes de synthèse et de micro-nanofabrication. L'essentiel des recherches encore menées actuellement le sont à Stanford dans le groupe de Nick Melosh et Roger Howe. Deux exemples sont présentés sur la Figure 5.1. Dans le premier cas, il s'agit de contrôler la largeur entre les électrodes par des billes isolantes en alumine de diamètre d'une dizaine de microns. L'émetteur est une électrode de tungstène poreux dopé au Baryum de travail de sortie 2.2eV et le collecteur un film de tungstène obtenu en CVD. Un tel convertisseur donne une puissance de sortie jusqu'à 290 mW.cm⁻²

pour un rendement de 0,61%. Ce type d'approches présente l'avantage d'un faible coût de fabrication. A l'opposé, la Figure 5.1b présente un convertisseur encapsulé fabriqué à partir de substrats silicium. La distance inter-électrodes est définie par une couche d'oxyde. L'émetteur est en poly-SiC qui présente les bonnes propriétés thermomécaniques. Ces électrodes sont traitées par un film de tungstène qui est lui-même couvert par un dépôt épais de BaO. L'ensemble est couvert par un substrat Pyrex. Dans cet exemple, la source chaude est un laser focalisé sur l'émetteur à travers la fenêtre de pyrex. Cette configuration est adaptée pour les applications à l'énergie solaire concentrée. L'émetteur présente un travail de sortie de 1.2eV ce qui est remarquablement faible et a une efficacité estimée à 0.5%. Une recherche bibliographique a montré que les oxydes alcalins sont les matériaux les plus susceptibles d'être de bons émetteurs et de présenter les travaux de sortie les plus faibles. En particulier les oxydes de césium [SON69, UEB70, WU01] et de potassium [WU99] laissent espérer des travaux de sortie inférieurs à 1eV. Dans le cadre de la thèse de François Morini, la réalisation de diagrammes d'Ellingham a permis de déterminer les conditions de synthèse en termes de température et de pression partielle d'oxygène.

2. Fabrication et caractérisation de matériaux à faible travail de sortie

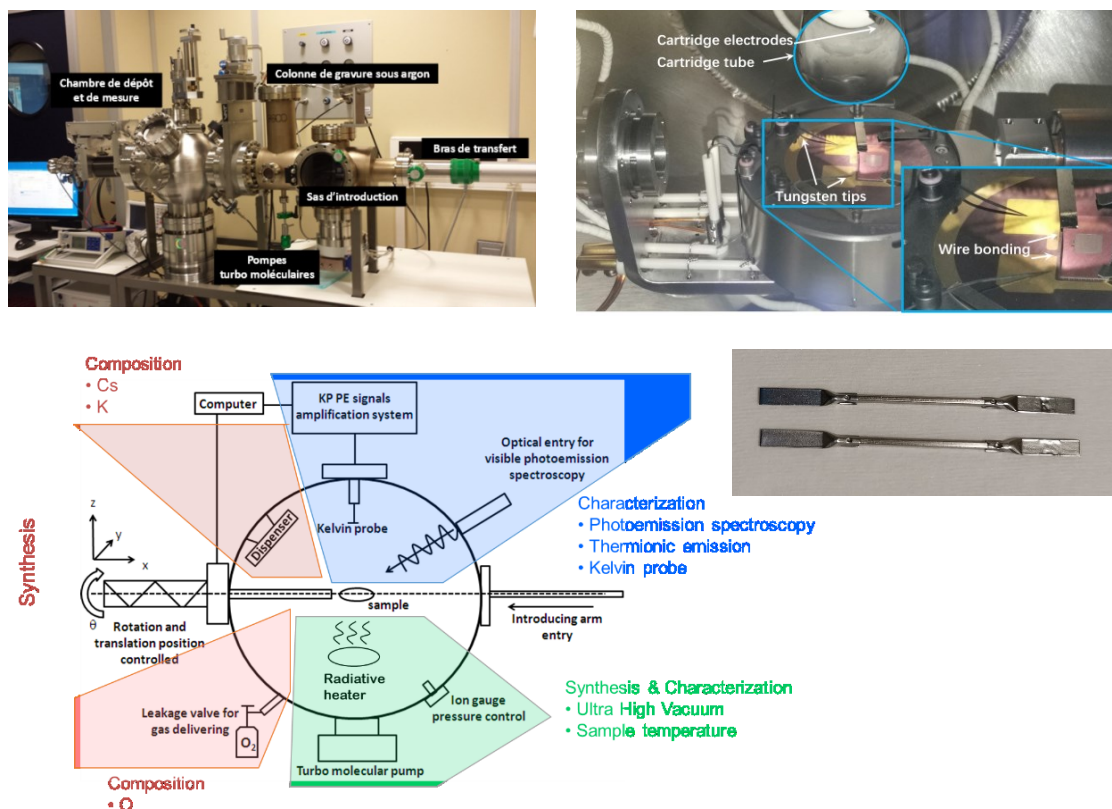


Figure 5.2 Vue d'ensemble du bâti, de la chambre et schéma fonctionnel du dispositif de dépôt et caractérisation d'oxydes alcalins.

Pour notre étude, un système de dépôt et de caractérisation sous ultravide a été assemblé. Le bâti illustré sur la Figure 5.2 comprend un porte-échantillon sur bras de transfert. L'échantillon est introduit dans un sas et peut éventuellement recevoir un traitement au plasma d'argon. Dans la chambre principale, un chauffage radiatif, placé sous le porte-échantillon permet de contrôler la température. Il a été étalonné par un thermocouple placé sur la surface de l'échantillon. La synthèse des oxydes est réalisée par cycles durant lesquels

l'échantillon est orienté vers un *dispenser* ou cartouche contenant l'élément alcalin. Ces cartouches résistives sont traversées par un courant de quelques ampères et émettent, par sublimation, les vapeurs alcalines de césium ou de potassium. Une vanne de fuite d'oxygène est ouverte lors du dépôt.

La caractérisation du travail de sortie de l'échantillon est réalisée grâce à trois outils complémentaires. i) Une sonde de Kelvin, ii) la mesure du courant de photoémission et iii) la mesure du courant de thermoémission.

- La sonde de Kelvin est l'élément principal du dispositif. Elle permet une mesure capacitive de la différence entre le travail de sortie de la sonde et de la surface de l'échantillon. Cette quantité est appelée différence de potentiel de contact (Contact Potential Difference –CPD). Il s'agit bien d'une mesure relative à la sonde utilisée qui est en acier inoxydable et dont la surface est de quelques millimètres carrés.

$$CPD = \phi_{Sample} - \phi_{Tip} \quad 5.1$$

La CPD est une indication précieuse de l'abaissement relatif du travail de sortie de l'échantillon et est donc mesurée avant et après dépôt. Cependant, bien que la sonde soit relevée lors des dépôts, il est courant que son travail de sortie soit modifié. Dit autrement, la mesure de sonde de Kelvin, ne permet pas de quantifier à elle seule le travail de sortie de l'échantillon.

- La chambre est également équipée d'une source de lumière blanche et d'un monochromateur. Cette source est fibrée et incidente au niveau de la surface de l'échantillon. Il est ainsi possible, en polarisant la sonde de Kelvin, de collecter le courant de photoémission pour déterminer le travail de sortie de la surface indépendamment. Cette méthode est toutefois limitée par la fenêtre spectrale de la source entre 1.4 et 3eV.
- Enfin, en utilisant de même la sonde de Kelvin comme collecteur d'électrons et le chauffage radiatif, il est possible de mesurer le courant de thermoémission en fonction de la température. La courbe d'Arrhenius obtenue présente une pente qui n'est autre que le travail de sortie.

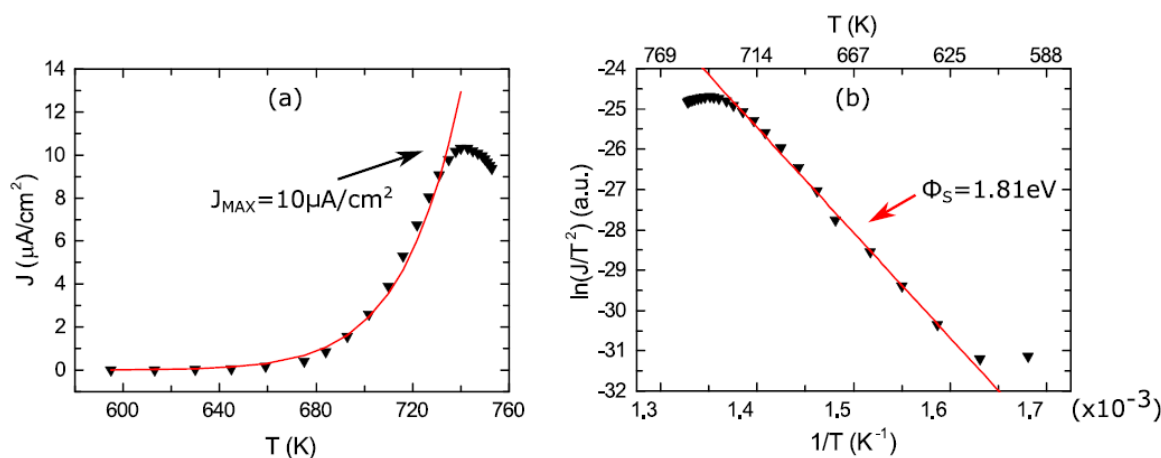
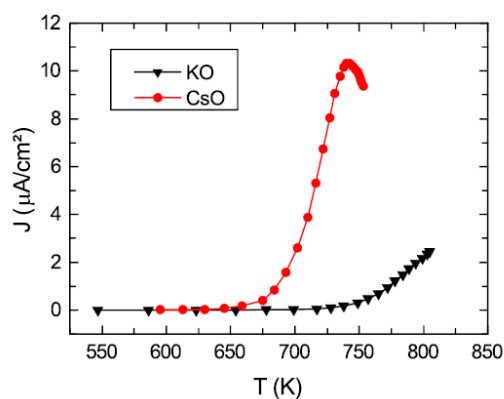


Figure 5.3 Densité de courant obtenu par thermo émission d'une surface en silicium recouverte par un dépôt d'oxyde de césium en fonction de la température. A droite, la courbe d'Arrhenius permet de déterminer le travail de sortie de cette surface de 1.81 eV.

De nombreux dépôts ont été réalisés et caractérisés. Certains échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage, en EDX et par XPS pour en analyser la composition. Ces dépôts réalisés à l'IEMN ont permis de quantifier les propriétés des surfaces obtenues. Un exemple typique de courbe de thermoémission est visible sur la Figure 5.3. La sonde de Kelvin est polarisée à +10V et approchée de la surface à une distance d'une dizaine de millimètres. Le courant est normalisé par la section de la sonde de Kelvin (4mm²). Conformément à la loi de Richardson-Dushman, le courant augmente rapidement avec la température et le travail de sortie peut être extrait. Cependant, à partir d'une certaine température, le courant de thermoémission s'effondre. Cela est particulièrement vrai pour le césium à partir de 720K environ. Nous attribuons cela à une dégradation irréversible du dépôt. En effet, des tests de rampes successives de température ont montré, que tant que cette température n'est pas dépassée, il est possible de refroidir l'échantillon et de recommencer l'expérience. En revanche, une fois dépassé ce seuil, le courant de thermoémission ne revient plus jamais à son maximum.



a)

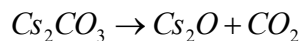
	N	$\phi_{PE}(eV)$	$\phi_{TE}(eV)$	$J_{max}(\mu A/cm^2)$ @ T(K)
K:O/ Si	7	1,73±0,16	1,75±0,28	3,6 @ 799
Cs:O/ Si	10	1,66±0,27	1,72±0,20	12,8 @ 698

b)

Figure 5.4 a) Courbes de thermo émission typiques des oxydes de césium et de potassium. b) Résumé des mesures de travail de sortie et densité de courant maximales obtenues pour les deux oxydes ($V_{max} = 10V$).

Un des objectifs de l'ERC étant d'explorer et de choisir parmi ces matériaux à faible travail d'extraction, des campagnes systématiques ont montré la supériorité de l'oxyde de césium en termes de densité de courant de thermoémission. En revanche la température seuil est inférieure pour le césium. Ces résultats sont résumés sur la Figure 5.4. En particulier, nous avons obtenu un très bon accord entre les mesures obtenues par thermoémission et par photoémission. Pour terminer cette partie sur la synthèse et la caractérisation des oxydes, notons que les phases les plus intéressantes des oxydes sont instables dans les conditions ambiantes de température et de pression. La solution envisagée pour un transfert industriel passerait forcément par un dépôt et encapsulation sans rupture du vide. Une alternative a également été recherchée en déposant non pas, le suboxyde de césium mais un composé de Cs₂CO₃. Ce carbonate, pourrait éventuellement être déposé par ALD¹² puis encapsulé. Le dispositif pourrait ensuite être activé par un traitement thermique à haute température suivant la réaction.

¹² Atomic Layer Deposition



Des essais préliminaires ont été menés par M. Rittala de l'Université d'Helsinki pour la synthèse de ce matériau, sans toutefois aboutir.

3. Mesures en mode générateur avec la sonde de Kelvin

Une des limitations fondamentales de notre système de thermoémission est la polarisation de la sonde de Kelvin entre $\pm 10V$. Cette gamme ne nous permet pas de nous placer dans le régime de saturation de la thermoémission. Cependant, grâce à la possibilité d'ajuster ce potentiel, il nous est possible, une fois l'approche réalisée, de mesurer des courbes I-V. La Figure 5.5a montre des telles mesures sur oxyde de potassium. L'échantillon est chauffé à la température de $555^\circ C$. Pour plus de commodité, c'est le logarithme en valeur absolue du courant qui est tracé. Chaque courbe est obtenue pour une distance différente de la sonde à la surface en commençant à 1cm puis en s'éloignant. L'échantillon est maintenu à la masse et l'axe des abscisses indique la tension de la sonde. La première chose que l'on remarque c'est que le courant varie sur plusieurs ordres de grandeur et qu'il y a un changement de signe du courant pour une certaine valeur positive de la tension. Cela indique bien qu'il y a une gamme de tension pour laquelle le système se comporte en mode générateur. Cela est illustré Figure 5.5b où le courant a été multiplié par la tension pour obtenir une courbe P-V. Pour les tensions négatives, le produit IV est positif, le système dissipe de l'énergie. Pour les tensions positives au-delà de la tension d'annulation du courant (que nous appellerons V_{OL}) également. En revanche, pour chaque courbe, il existe une zone de tension entre 0 et V_{OL} pour laquelle le produit IV est négatif, c'est-à-dire que c'est le système qui fournit de l'énergie électrique.

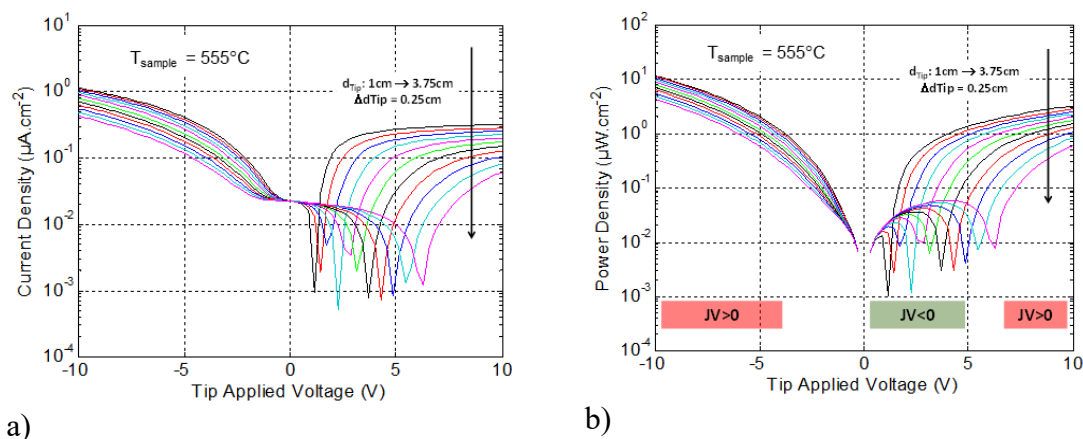


Figure 5.5 a) Mesures log(I-V) en mode thermo émission sur un dépôt d'oxyde de césium en fonction de la distance sonde-échantillon. b) Courbes P-V correspondantes.

Ce résultat est tout à fait intéressant mais appelle deux commentaires : i) la densité de puissance correspondante (tracée sur la Figure 5.6a) est de l'ordre de $10nW.cm^{-2}$... ii) On ne comprend pas bien au premier abord, pourquoi la densité de puissance évolue en augmentant avec la distance sonde-échantillon, qui plus est pour des distances centimétriques. Cette mesure n'étant en aucun cas destinée à démontrer un générateur.

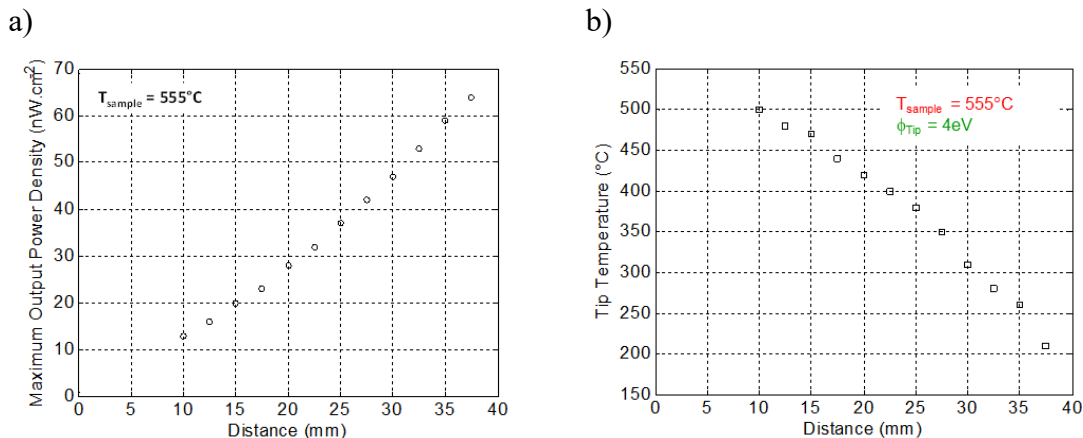


Figure 5.6 a) Densité de puissance maximale obtenue en fonction de la distance sonde-échantillon. b) Estimation de la température de sonde en fonction de la distance déduite de l'équation 5.3.

A différence de température donnée, la densité de courant est supposée s'effondrer avec la distance inter-électrodes en raison du phénomène de charge d'espace. Aussi, un raisonnement inverse peut-être fait et conduire à se dire que la différence de température évolue avec la distance pointe-échantillon.

$$V_{OL} = \frac{2k_B T_H}{q} \ln\left(\frac{T_H}{T_C}\right) + \phi_C \left(\frac{T_H}{T_C} - 1\right) \quad 5.3$$

En effet, dans le convertisseur thermoélectronique idéal, la tension de boucle ouverte évolue suivant l'équation 5.3. Dans cette équation, nous pouvons supposer acquises les valeurs de la température TH, le travail de sortie de la sonde $\phi_C = 4\text{eV}$ est mesuré indépendamment. Aussi, on peut estimer la température de la sonde en inversant la relation. Le résultat présenté Figure 5.6b est tout à fait cohérent et a été confirmé par un modèle par éléments finis qui décrit l'échauffement de la sonde par transfert radiatif de sur face à surface. Ainsi, la tension de VOL augmente, et donc la puissance générée aussi, lors de l'éloignement de la sonde car celle-ci est plus froide à distance de l'échantillon.

4. Vers un prototype...

Dans le cadre de l'ERC UPTEG il était question de proposer une architecture de convertisseurs micro-thermoélectroniques. Vu les difficultés liées à l'instabilité des films d'oxyde de césium et de potassium, il ne nous était pas possible de structurer un échantillon après dépôt. En revanche, avec les développements technologiques effectués pour la suspension de membranes de silicium SOI, nous disposons d'un moyen d'obtenir une électrode plane, de grande qualité et suspendue à une distance contrôlée par la gravure en phase gazeuse au difluorure de xénon. Cette idée est illustrée sur la Figure 5.7. Le substrat SOI sert de source chaude. La couche d'oxyde enterré (BoX) est un isolant électrique et thermique. La réalisation de cavités en surface permet de graver de façon isotrope le substrat en silicium de façon à suspendre de larges surfaces de membranes. Ces mêmes ouvertures, sont dimensionnées et le nombre de cycles de gravure calculé de manière à ce que les cavités soient presque jointives. De cette façon, la membrane n'est plus suspendue que grâce à des piliers très fins, surmontés d'un pilier d'oxyde très étroit. Cette structure a pour but de minimiser le transport thermique. Ces structures peuvent être fabriquées

indépendamment du traitement des surfaces par des oxydes alcalins. L'idée étant qu'une fois réalisés, ils soient introduits dans la chambre de dépôt et que l'oxyde puisse se former dans les cavités, grâce aux ouvertures réalisées.

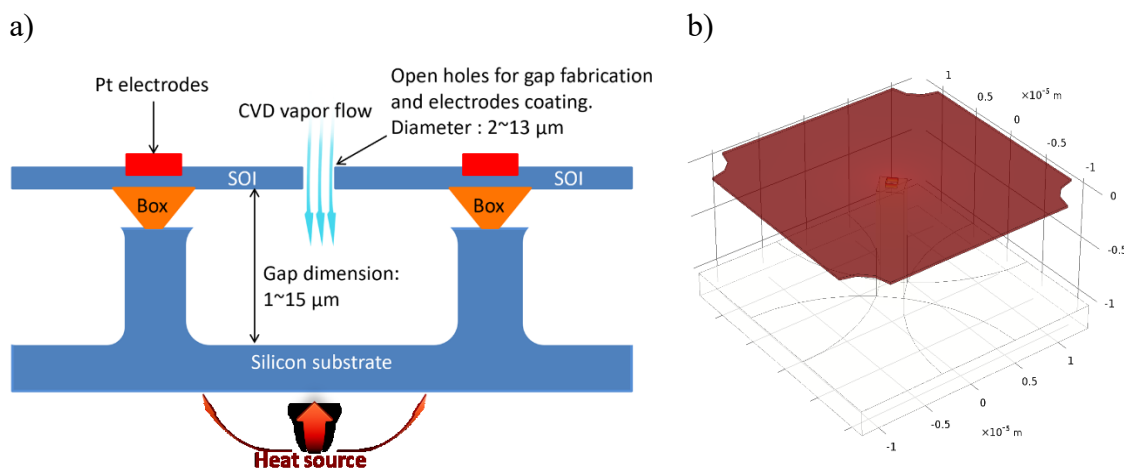


Figure 5.7 a) Schéma de coupe du démonstrateur proposé dans le cadre de la thèse de Tianqi Zhu. b) Vue en 3D illustrant le principe des piliers isolants et de membrane suspendue.

Ces structures ont été réalisées par Tianqi Zhu et sont présentées sur la Figure 5.8. On voit sur l'image au microscope optique, le réseau de grille en patine destiné à collecter le courant. En grossissant, on voit, entre les électrodes, les ouvertures ayant permis de réaliser la suspension. Enfin, les images au microscope électronique, montrent, par transparence, le petit losange de silice de taille 1 µm qui est issue de la gravure du BoX et qui soutient la membrane.

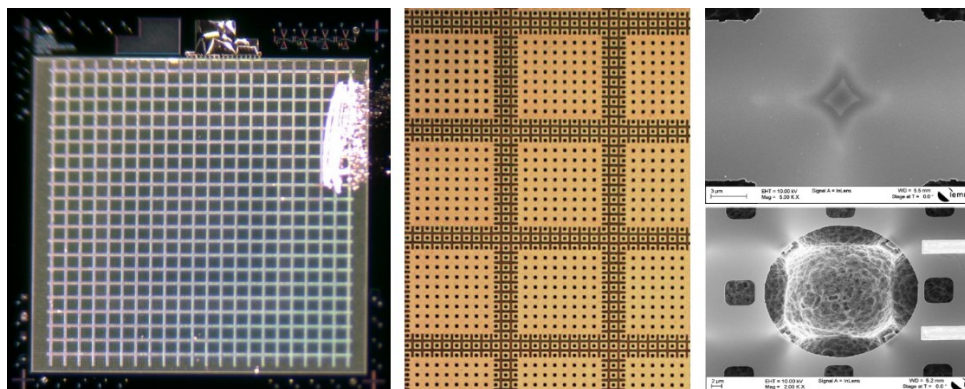


Figure 5.8 Vues aux microscopes optique et électronique du prototype réalisé pour la thèse de T. Zhu. La surface suspendue totale est de 4.8×5,12 mm². La grille collectrice est constituée de contacts en platine. L'image de droite montre par transparence ou par une ouverture, le pilier de SiO₂ soutenant la membrane.

Ces échantillons ont été introduits dans la chambre de dépôt et testés électriquement mais malheureusement sans succès en raison de courts circuits entre membrane et substrat. On peut voir ce même échantillon dans la chambre de caractérisation sur Figure 5.2. Cela est très décevant et il resterait quelques efforts importants à accomplir avant de pouvoir démontrer un prototype de convertisseur micro-thermoélectronique. Malheureusement ces difficultés sont représentatives de l'ensemble des défis qui restent à relever dans ce

J.-F. Robillard

domaine. A l'avenir, même si quelques résultats intéressants restent à valoriser, je n'envisage pas de poursuivre ces travaux sur la conversion thermoélectronique.

6. Conclusion et Perspectives

Les projets et résultats obtenus jusqu'ici m'ont conduit à structurer mon projet de recherche. Tout d'abord, thématiquement, les résultats en thermoélectricité ainsi que les moyens de caractérisation thermique qui ont été développés constituent un socle en microthermique que je souhaite renforcer et développer. Ce sujet s'élargit à la problématique de la gestion des flux de chaleur dans les composants et systèmes, qu'il s'agisse d'évacuer la chaleur ou de l'exploiter pour réaliser des fonctions. Mon projet s'appuie sur trois volontés : i) avoir un fort contenu technologique et exploiter les outils de micro-nanofabrication disponibles à l'IEMN qui constituent des atouts précieux. ii) maintenir un socle scientifique fondamental solide pour s'attaquer à des sujets ambitieux et nouer des collaborations intéressantes. iii) continuer plus que jamais à s'investir dans le laboratoire commun ST-IEMN pour rester « proche du composant » et se renouveler régulièrement.

1. Conversion thermoélectrique à base de matériaux du groupe IV

Cadre : Thèse de Hafsa Ikzibane (Univ. Lille, depuis octobre 2019), Laboratoire Commun démarrage en octobre 2019

Une première perspective assez logique des activités développés dans le cadre d'UPTEG est de poursuivre dans le domaine de la thermoélectricité silicium. Dans ce cadre, la thèse de Hafsa Ikzibane, démarrée en octobre 2019, doit permettre d'étudier plus systématiquement l'intérêt de la structuration du silicium sur les propriétés thermoélectriques. L'objectif reste de proposer une alternative technologique pour des convertisseurs intégrés, fonctionnant efficacement à température ambiante, compatibles avec les filières CMOS. Pour cela je propose de travailler sur plusieurs points :

- i) L'amélioration des démonstrateurs décrits au chapitre 4. Il nous a été possible d'obtenir des démonstrateurs produisant jusqu'à 2 mW/cm² de surface utile soumis à une différence de température de 45K. Mais de nombreux paramètres restent à étudier systématiquement. En particulier la densité du réseau utilisé n'est peut-être pas optimale. Une déclinaison de nos résultats en Si_{0.7}Ge_{0.3} et Si_{0.8}Ge_{0.2} est aussi envisagée.
- ii) Améliorer nos approches métrologiques, en permettant l'évaluation des coefficients de transport pertinents pour la thermoélectricité. En particulier, la mesure directe de zT par la méthode transitoire de Harman [HAR58] et en particulier sa variante adaptée pour tenir compte des pertes thermiques, des résistances électriques de contact telle que décrite par exemple dans [KWO14]. Ce point fait l'objet plus particulièrement de la thèse de Hafsa avec qui nous avons simulé et conçu le fonctionnement d'une structure de tests dédiée.
- iii) Bien sûr, les démonstrateurs fonctionnent également en mode Peltier. L'exploitation de l'effet Peltier dans une configuration intégrée pourrait s'avérer très utile dans certains composants. C'est le cas notamment lorsque l'on souhaite dans les capteurs MEMS éviter la dérive thermique. C'est aussi le cas, lorsque l'on souhaite améliorer le rapport signa à bruit dans des imageurs. Dans le cadre du laboratoire commun ST-IEMN nous avons envisagé d'utiliser les résultats d'UPTEG pour améliorer les performances de capteurs photo-

détecteurs à bas bruit et grand gain utilisés dans les capteurs LIDAR¹³. Ces détecteurs sont des diodes à avalanche à photon unique en germanium (Ge-SPAD¹⁴) et fonctionnent dans l'infrarouge (1310 nm). Il a été démontré qu'une baisse de température ne serait-ce que d'une dizaine de degrés par rapport à la température ambiante pourrait permettre une diminution du bruit très significative (exponentiellement avec la température).

- iv) Préparer le transfert de technologie vers l'industrie microélectronique. Par exemple en remplaçant le procédé de lithographie électronique, qui a un faible débit, par de la lithographie UV. Mais aussi, en finalisant l'encapsulation du dispositif. Dans un convertisseur réel, le gradient thermique dans le plan de la membrane doit être maintenu par une couche additionnelle, isolante thermiquement et électriquement. Cette couche doit participer également à la tenue mécanique de l'ensemble. Enfin, en prévoyant un substrat d'encapsulation (cap-wafer) qui jouera aussi le rôle de contact et dissipateur thermique.

2. Composants à changement de phase thermique

La récupération d'énergie n'est plus au cœur du programme du Laboratoire Commun. Pour autant, les activités soutenues dans ce cadre ont permis l'acquisition de compétences en simulation, fabrication et métrologie qui s'avèrent trouver leur intérêt pour deux composants très particuliers utilisant la dissipation d'énergie thermique ; les mémoires non-volatiles à changement de phase (PCM¹⁵) et les switches radiofréquences à changement de phase (RF-Switch).

Cadre : Thèse de Akash Rajendra Patil (cifre STMicroelectronics), Laboratoire Commun ST-IEMN, démarrage en août 2020

Les mémoires PCM utilisent le contraste de conductivité électrique entre les phases amorphes et cristallines d'un chalcogénure, le Ge₂Sb₂Te₅. La température de recristallisation est de l'ordre de 130°C alors que la température de fusion est de 630°C.

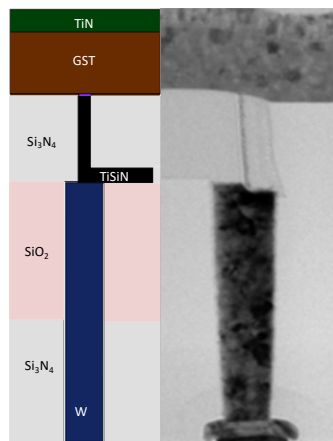


Figure 6.1 Schéma illustrant la composition d'un point mémoire PCM et coupe TEM (source STMicroelectronics).

¹³ Light Detection And Ranging

¹⁴ Single Photon Avalanche Diode

¹⁵ Phase Change Memory

Le point mémoire PCM est constituée d'une ligne de sélection (Bit-line), assurée par un transistor CMOS en Front-End, une ailette verticale (wall) métallique en TiSiN, réalisée par utilisation de spacers qui jouera le rôle d'élément chauffant, la couche de GST et enfin en surface un contact métallique (word-line) (Figure 6.1). Le tout constitue une structure verticale dite « lance » dans le Back-End. L'état est défini par la résistance électrique de ce chemin compris entre Bit-Line et Word-Line, résistance dominée par l'état amorphe ou cristallin d'une petite zone de GST en forme de dôme au niveau du contact avec le heater. L'état est lu par l'application d'un pulse de tension de l'ordre de 0.25V, le courant résultant étant insuffisant pour modifier l'état du point mémoire, quel qu'il soit. Le passage à l'état SET s'obtient en appliquant un pulse long (500 ns) mais de faible amplitude tel que la température de recristallisation est atteinte au niveau du contact TiSiN provoquant un passage à l'état cristallin (faible résistivité). Au contraire le retour à l'état amorphe RESET s'obtient en appliquant un pulse ample avec un temps de descente rapide (10 ns) de façon à obtenir une « trempe » figeant l'état amorphe du GST. La dynamique des mémoires PCM et leur consommation dépendent de la miniaturisation du point mémoire. La capacité de miniaturisation importante de ce système a conduit à des zones actives de dimension typique 50 nm et des débits de l'ordre de 35 Mbits/s et endurer 10^8 cycles de lecture-écriture.

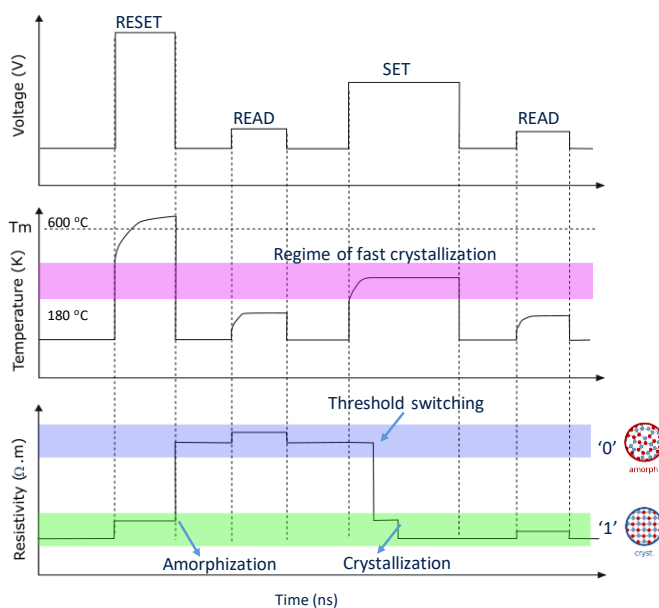


Figure 6.2 Chronogramme illustrant les différentes phases d'écriture et de lecture d'un point mémoire PCM.

Les objectifs de la thèse de Akash Patil sont de deux ordres :

Modélisation. En matière de composants thermiques, la simulation est un outil précieux car la mesure *in operando* du champ de température est quasiment impossible. Ici de nombreuses spécificités rendent peuvent être abordées grâce à la modélisation. Par exemple, la dimension du point mémoire implique que la conduction thermique dans le matériau peut être dominée par les résistances thermiques d'interfaces.

Métrie. Les paramètres thermiques nécessaires sont difficilement accessibles sur des structures finalisées. Aussi nous envisageons de travailler sur des films minces en thermométrie Raman pour extraire la conductivité thermique de la couche PCM. La

valeur de cette conductivité, relativement faible, 1 à 2 W/m/K est située dans la zone de sensibilité de cette méthode. Ce qui est donc assez favorable pour réaliser des mesures, sans avoir besoin de réaliser des structures suspendues.

Cadre : Thèse de Corentin Mercier (cifre STMicroelectronics), Laboratoire Commun ST-IEMN, démarrage en Novembre 2021.

Les étages RF frontaux évoluent en permanence pour supporter les normes associées aux derniers standards de communication. Chaque nouvelle génération s'accompagne de spécifications de plus en plus strictes en ce qui concerne la bande passante, les pertes, la linéarité et le bruit. Par conséquent, l'ingénierie de conception RF est continuellement en besoin de solutions technologiques pour pouvoir répondre à ces spécifications exigeantes. Actuellement la technologie RF-SOI partiellement déplétée rencontre un énorme succès sur le marché des circuits de module front-end [GIA16] en raison du meilleur compromis atteint en termes de i) résistance à l'état passant R_{ON} , ii) capacité à l'état bloqué C_{OFF} , iii) métrique $\tau = R_{ON} \cdot C_{OFF}$, iv) tension de claquage sous forte puissance RF et v) rapport coût/performance. Récemment, des démonstrations de technologies RF-PCM ont révélé l'avantage potentiel d'une figure de mérite $R_{ON}C_{OFF}$ de l'ordre de 15 fs, soit une décade en dessous des valeurs typiques obtenues pour les technologies RF-SOI [ELH14, LEO18, WAI20]. Par ailleurs, il s'agit de composants sans pièces mobiles et facilement intégrables qui peuvent prétendre aux mêmes avantages en termes de coût et de mise en boîtier que les technologies RFSOI. Elles offrent donc l'opportunité d'une rupture technologique.

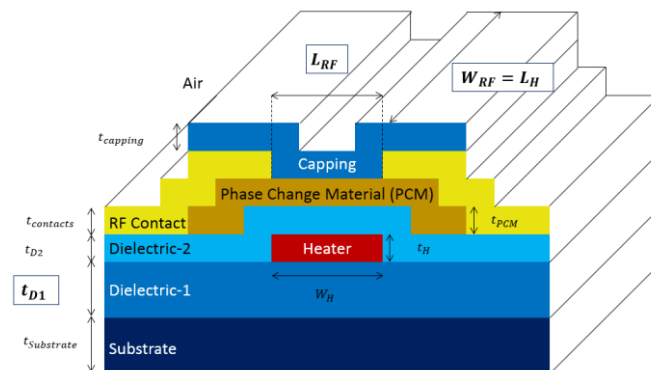


Figure 6.3 Structure générique d'un commutateur RF-PCM.

STMicroelectronics développe en partenariat avec le CEA les prototypes de commutateurs RF-PCM. A ce stade, de nombreux leviers d'optimisation des performances RF et thermiques sont encore disponibles. Ces leviers, sont par exemple, l'épaisseur et la nature de l'isolant employé entre le canal RF-PCM et l'élément chauffant, la longueur et la largeur du canal RF, les matériaux assurant le couplage thermique avec le substrat et la dissipation dans le back-end. Tous ces paramètres agissent de manière intriquée et parfois antagonistes sur les performances RF et énergétiques. Par exemple, en dépit du fort contraste de conductivité électrique entre les phases amorphes et cristallines du GeTe la capacité d'isolation du composant à l'état OFF (R_{OFF}) est limitée par le fait qu'une recristallisation partielle du canal a lieu lors de la redescende en température après le pulse de RESET (trempe thermique). Cette thèse a donc pour objectifs :

- De fournir des modèles thermiques et RF assez simples dans leur mise en œuvre pour prédire quantitativement les effets de ces paramètres et en tirer les conclusions utiles pour le design des prototypes fabriqués au CEA-Leti.
- De coordonner les efforts de conception et de fabrication ainsi que de réaliser la caractérisation RF des composants.
- D'exploiter et appuyer les résultats par d'éventuelles modélisations complémentaires et des analyses post-test des composants et matériaux.

3. Transport thermique en régime quantique

Cadre : Thèse de Jon CANOSA - Projet ANR HANIBAL, démarrage en Octobre 2021

Le projet HANIBAL pour “Heat Management in the Ballistic Limit: Phononic Crystals and Thermal Rectification” a démarré en Janvier 2021. Dans ce projet ANR, coordonné par Olivier Bourgeois à l’Institut Néel de Grenoble, l’objectif est de développer des micro-plateformes de thermométrie à basse température de sensibilité ultime (quelques zeptoWatts). De tels capteurs sont à même de sonder le transport thermique dans un régime véritablement cohérent et quantique. C’est-à-dire : i) dans une gamme de température telle que la longueur d’onde des phonons soit comparable à la dimension des objets étudiés et ii) dans une gamme de flux de chaleur qui est celle du quantum de conductance thermique. Dans le cadre de ce projet sont impliqués : le CEA-Liten pour les calculs théoriques de conductance des structures, l’IEMN et l’Institut Néel coopèrent pour la fabrication et la caractérisation des capteurs.

4. Interfaces métal-semi-conducteurs

Cadre : Projet EFFICACE – Post-Doc de Mélanie Brouillard, démarrage en Décembre 2021

Depuis février 2021 je participe et coordonne un volet du projet ANR ANR-EFFICACE. Outre l’IEMN dont la tâche est essentiellement la fabrication et la caractérisation électrique des échantillons. Ce projet regroupe : i) le CETHIL à Lyon, ii) l’ILM à Lyon et iii) l’IThEEM/LRN à Reims, dont Nicolas Horny qui est le coordinateur du projet. Les circuits intégrés et MEMS modernes constituent des assemblages de plus en plus intriqués et hétérogènes de matériaux aux faibles dimensions. Dans ces structures de grands contrastes de propriétés thermiques existent et la problématique de la gestion des flux de chaleur (Thermal management) n’en est que plus prégnante. Parmi les propriétés thermiques, la résistance thermique d’interface (TBR) est l’équivalent thermique de la résistance de contact électrique. Elle induit un gradient de température très localisé aux interfaces entre différents matériaux et dont le rôle est d’autant plus important en valeur relative que les épaisseurs des couches sont minces. De nombreux facteurs gouvernent la valeur de la TBR en particulier la nature métallique, semi-conductrice ou isolante des matériaux ; les flux de chaleur pouvant être véhiculés par les phonons et les électrons. De ce point de vue, la diode Schottky est un système de choix pour l’étude du lien entre propriétés électriques et thermiques. Les mesures quantitatives de résistances thermiques d’interface sont délicates et rares. C’est pourquoi nous souhaitons réaliser des « puces multi projets », construites autour d’une même interface métal-semiconducteur équipées de structures de test pour : i) L’IThEEM qui utilise un banc de Radiométrie Photo-Thermique pour les déterminer. ii) le CETHIL qui utilise la méthode 3ω et le SThM, iii) le LRN qui effectuera des mesures en KPFM (Kelfin Probe Force Microscopy). iv) L’IEMN où nous mesurerons les hauteurs de

barrières Schottky. L'objectif de ce projet est donc d'étudier systématiquement le lien entre hauteur de barrière et TBR. Par ailleurs, les interfaces étudiées pourront être caractérisées en fonction de la polarisation de la jonction pour découpler les composantes électroniques et thermiques du transport à l'interface. Enfin, nous nous intéresserons à quelques interfaces d'intérêt d'applicatif particulier.

Bibliographie

- [BAH22] T.-M. Bah, S. Didenko, Di Zhou, T. Zhu, H. Ikzibane, S. Monfray, T. Skotnicki, E. Dubois, J.-F. Robillard, “*Single-Crystal Silicon Thermoelectrics by Phonon Engineering*” – soumis à *IOP Nanotechnology*
- [BEN06] S. Benchabane, A. Khelif, J.-Y. Rauch, L. Robert, and V. Laude, “*Evidence for complete surface wave band gap in a piezoelectric phononic crystal*”, *Physical Review E* **73**, 065601R (2006)
- [BOU08] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard, and J. R. Heath, “*Silicon nanowires as efficient thermoelectric Materials*”, *Nature* **451**, 168 (2008).
- [BOT05] H. Bottner, “*Micropelt miniaturized thermoelectric devices: small size, high cooling power densities, short response time.*” in ICT 2005. 24th International Conference on Thermoelectrics, 1–8 (2005).
- [BOU12] O. Bou Matar, J.-F. Robillard, J.O. Vasseur, A.-C. Hladky-Hennion, P.A. Deymier, P. Pernod, V. Preobrazhensky, “*Band gap tunability of magneto-elastic phononic crystal*”, *Journal of Applied Physics* **111**, 054901 (2012)
- [BRU14] S. Brûlé, E. H. Javelaud, S. Enoch and S. Guenneau, “*Experiments on Seismic Metamaterials: Molding Surface Waves*”, *Physical Review Letters* **112**, 133901 (2014)
- [CAL59] J. Callaway, “*Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures*”, *Physical Review* **113**, 1046 (1959)
- [CHE98] G. Chen, “*Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices*”, *Physical Review B* **57**, 14958 (1998)
- [CUR75] F. L. Curzon and B. Ahlborn, “*Efficiency of a Carnot engine at maximum power output*”, *American Journal of Physics* **43**, 22 (1975)
- [DEV06] A. Devos, J.-F. Robillard, R. Côte and P. Emery, “*High-laser-wavelength sensitivity of the picosecond ultrasonic response in transparent thin films*”, *Physical Review B* **74**, 064114 (2006)
- [DEC12] E. Dechaumphai and R. Chen, “*Thermal transport in phononic crystals: The role of zone folding effect*”, *J. Appl. Phys.* **111**, 073508 (2012)
- [DEY13] “*Acoustic Metamaterials and Phononic Crystals*”, Chapter 4 « *2D-3D phononic crystals* », Deymier, Pierre A. (Ed.), Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 173 (2013)
- [ELH14] N.El-Hinnawy et al., “*12.5 THz Fco GeTe Inline Phase-Change Switch Technology for Reconfigurable RF and Switching Applications*”, in Proc. IEEE Compound Semiconductor Integr. Circuit Symp. (CSICS), 1–3 (2014)
- [GIA16] F. Giancesello, A. Monroy, V. Vialla, E. Canderle, G. Bertrand, M. Buczko, M. Coly, J. Nowakowski, N. Revil, L. Rolland, D. Gloria, A. Juge, S. Gachon, J.P. Aubert, E. Granger, “*Highly linear and sub 120 fs Ron × Coff 130 nm RF SOI Technology Targeting 5G Carrier Aggregation RF Switches and FEM SOC*”, in Proc. IEEE Topical Meeting on Silicon Monolithic Integr. Circuits in RF Syst. SiRF, 9-12, (2016)
- [GIO16] V. Giorgis, F. Morini, T. Zhu, J.-F. Robillard, X. Wallart, J.-L. Codron, E. Dubois, “*Synthesis and characterization of low work function alkali oxide thin films for unconventional thermionic energy converters*”, *Journal of Applied Physics*, **120**, 205108 (2016)
- [GOL10] H. J Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer series in Materials science, 121 (2010)
- [GRA17] B. Graczykowski et al., “*Thermal conductivity and air-mediated losses in periodic porous silicon membranes at high temperatures*”, *Nature Communications* **8**, 1–9 (2017)
- [HAR58] T. C. Harman, “*Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties*”, *Journal of Applied Physics* **29**, 1973 (1958)

- [HAR00] T. C. Harman, P. J. Taylor, D. L. Spears and M. P. Walsh, “*Thermoelectric Quantum-Dot Superlattices with high ZT*”, Journal of Electronic Material, **29**, L1-L2 (2000)
- [HAR02] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh and B. E. LaForge, “*Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices*”, Science **297**, 2229 (2002)
- [HAR15] M. Haras, V. Lacatena, F. Morini, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, E. Dubois, “*Thermoelectric energy conversion: how good can silicon be?*”, Materials Letters **157**, 193-196 (2015)
- [HAR16] M. Haras, V. Lacatena, T. M. Bah, S. Didenko, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki and E. Dubois, “*Fabrication of Thin-Film Silicon Membranes With Phononic Crystals for Thermal Conductivity Measurements*”, IEEE Electron Device Letters, **37**, 1358 - 1361 (2016)
- [HAR18] M. Haras and T. Skotnicki, “*Thermoelectricity for IoT – A review*”, Nano Energy, **54**, 461–476 (2018)
- [HEA08] J. R. Heath, “*Superlattice Nanowire Pattern Transfer (SNAP)*”, Accounts Of Chemical Research **41**, 1609-1617 (2008)
- [HO72] C. Y. Ho, R. W. Powell, and P. E. Liley, “*Thermal Conductivity of the Elements*”, Journal of Physical and Chemical Reference Data **1**, 279 (1972)
- [HOC08] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang. "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires." Nature **451**, 163-167 (2008)
- [HOL63] M.G. Holland, « Analysis of Lattice Thermal Conductivity”, Physical Review **132**, 2461 (1963)
- [KWO14] B. Kwon, S.-H. Baek, S. K. Kim, and J.-S. Kim, “*Impact of parasitic thermal effects on thermoelectric property measurements by Harman method*”, Review of Scientific Instruments **85**, 045108 (2014)
- [LAC15] V. Lacatena, M. Haras, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, E. Dubois, "Toward quantitative modeling of silicon phononic thermocrystals", Applied Physics Letters **106**, 114104 (2015)
- [LEE12] J.-H. Lee, I. Bargatin, N. A. Melosh, and R. T. Howe, “*Optimal emitter-collector gap for thermionic energy converters*” Appl. Phys. Lett. **100**, 173904 (2012)
- [LEE14] J.-H. Lee, I. Bargatin, B. K. Vancil, T. O. Gwinn, R. Maboudian, N. A. Melosh, and R. T. Howe, “*Microfabricated Thermally Isolated Low Work-Function Emitter*”, J. Microelectromechanical Syst., **23**, 1182-1187 (2014)
- [LEE15] J. Lee, J. Lim and P. Yang, “*Ballistic Phonon Transport in Holey Silicon*”, Nano Letters **15**, 3273 (2015)
- [LEO09] V. Leonov, P. Fiorini, T. Torfs, R. J. M. Vullers, C. Van Hoof, “*Thermal matching of a thermoelectric energy harvester with the environment and its application in wearable self-powered wireless medical sensors*”, Thermionic Conference proceedings, 17-9 October 2009, Leuven, Belgium
- [LEO18] A. Léon, B. Reig, V. Puyal, E. Perret, P. Ferrari and F. Podevin, “*High Performance and Low Energy Consumption in Phase Change Material RF Switches*”, 2018 48th European Microwave Conference (EuMC), 491-494 (2018)
- [LIT13] K. A. Littau, K. Sahasrabudde, D. Barfield, H. Yuan, Z.-X. Shen, Roger T. Howe and N. A. Melosh, « *Microbead-separated thermionic energy converter with enhanced emission current* », J. Chem. Phys. **15**, 14442 (2013)
- [LUC12] M. N. Luckyanova, J. Garg, K. Esfarjani, A. Jandl, M. T. Bulsara, A. J. Schmidt, A. J. Minnich, S. Chen, M. S. Dresselhaus, Z. Ren, E. A. F. and Gang Chen, “*Coherent Phonon Heat Conduction in Superlattices.*”, Science **338**, 936–39 (2012)

- [NAK15] J. Nakagawa, Y. Kage, T. Hori, J. Shiomi, and M. Nomura, “Crystal structure dependent thermal conductivity in two-dimensional phononic crystal nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 023104 (2015)
- [MAI16] J. Maire and M. Nomura, “*Reduced thermal conductivities of Si one-dimensional periodic structure and nanowire*”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 06JE09 (2014)
- [MAI17] J. Maire, R. Anufriev, R. Yanagisawa, A. Ramiere, S. Volz, M. Nomura, “*Heat conduction tuning by wave nature of phonons*”, *Science Advances* **3**, e1700027 (2017)
- [MAL13] M. Maldovan, “*Sound and heat revolutions in phononics*”, *Nature* **503**, 209 (2013)
- [MAL13b] M. Maldovan, “*Narrow Low-Frequency Spectrum and Heat Management by Thermocrystals*”, *Physical Review Letters* **110**, 025902 (2013)
- [MAN08] P.A. Mante, J.-F. Robillard, A. Devos, “*Complete thin film mechanical characterization using picosecond ultrasonics and nanostructured transducers: experimental demonstration on SiO₂*”, *Applied Physics Letters* **93**, 071909 (2008)
- [MAR13] A. Marconnet, M. Asheghi and K. E. Goodson, “*From the Casimir Limit to Phononic Crystals: 20 Years of Phonon Transport Studies Using Silicon-on-Insulator Technology*”, *Journal of Heat Transfer* **135**, 061601 (2013)
- [MAS22] A.M. Massoud, V. Lacatena, M. Haras, E. Dubois, S. Monfray, J.-M. Bluet, P.-O. Chapuis, J.-F. Robillard, “*Heat dissipation in partially perforated phononic nano-membranes with periodicities below 100 nm*”, *APL Materials* **10**, 051113 (2022)
- [MCC05] A. D. McConnell and K. E. Goodson, “*Thermal Conduction in Silicon Micro- and Nanostructures*”, *Annual Review of Heat Transfer* **14**, 129 (2005)
- [MOR14] F. Morini, E. Dubois, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, “*Low work function thin film growth for high efficiency thermionic energy converter: coupled Kelvin probe and photoemission study of potassium oxide*”, *Physica Status Solidi A-Applied Materials Science* **211**, 1334-1337 (2014)
- [NEO15] S. Neogi, J. S. Reparaz, L. F. C. Pereira, B. Graczykowski, M. R. Wagner, M. Sledzinska, A. Shechetov, M. Prunnila, J. Ahopelto, C. M. Sotomayor-Torres and D. Donadio, “*Tuning Thermal Transport in Ultrathin Silicon Membranes by Surface Nanoscale Engineering*”, *ACS Nano* **9**, 3820 (2015)
- [NOM16] M. Nomura, J. Nakagawa, K. Sawano, J. Maire, and S. Volz, “*Thermal conduction in Si and SiGe phononic crystals explained by phonon mean free path spectrum*”, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 173104 (2016)
- [NOV58] I. Novikow, “*The efficiency of atomic power stations (a review)*”, *Journal of Nuclear Energy II*, **7**, 125-128 (1958)
- [PAL01] V. Palankovski, R. Schultheis, and S. Selberherr, “*Simulation of Power Heterojunction Bipolar Transistors on Gallium Arsenide*”, *IEEE Transactions on Electronic Devices* **48**, 1264 (2001)
- [PER14] A. P. Perez-Marin, A. F. Lopeandia, L. Abad, P. Ferrando-Villaba, G. Gacia, A. M. Lopez, F. X. Munoz-Pascual, J. Rodriguez-Viejo, “*Micropower thermoelectric generator from thin Si membranes*”, *Nano Energy* **4**, 73 (2014)
- [PLI95] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [RAV14] J. Ravichandran, A. K. Yadav, R. Cheaito, P. B. Rossen, A. Soukiassian, S. J. Suresha, J. C. Duda, B. M. Foley, C.-H. Lee, Ye Zhu, A. W. Lichtenberger, J. E. Moore, D. A. Muller, D. G. Schlom, P. E. Hopkins, A. Majumdar, R. Ramesh & M. A. Zurbuche, “*Crossover from incoherent to coherent phonon scattering in epitaxial oxide superlattices*”, *Nature Materials* **13**, 168–172 (2014)

Habilitation à Diriger des Recherches

- [ROB07] J.-F. Robillard, A. Devos, I. Roch-Jeune, “*Time-resolved vibrations of two-dimensional hypersonic phononic crystals*”, *Physical Review B* **76**, 092301 (2007)
- [ROB08] J.-F. Robillard, A. Devos, I. Roch-Jeune, P.A. Mante, “*Collective acoustic modes in various two-dimensional crystals by ultrafast acoustics: theory and experiments*”, *Physical Review B* **78**, 064302 (2008)
- [ROB09] J.-F. Robillard, O. Bou Matar, J.O. Vasseur, P.A. Deymier, M. Stippinger, A.-C. Hladky-Hennion, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, “*Tunable magnetoelastic phononic crystals*”, *Applied Physics Letters* **95**, 124104 (2009)
- [ROB11] J.-F. Robillard, J. Bucay, P.A. Deymier, A. Shelke, K. Muralidharan, B. Merheb, J.O. Vasseur, A. Sukhovich, J.H. Page, “*Resolution limit of a phononic crystal superlens*”, *Physical Review B* **83**, 224301 (2011)
- [ROB11b] J.-F. Robillard, K. Muralidharan, J. Bucay, P.A. Deymier, W. Beck, D. Barker, “*Phononic Metamaterials for Thermal Management: An Atomistic Computational Study*”, *Chinese Journal of Physics* **49**, 448 (2011)
- [ROW95] D. M. Rowe, *Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press (1995)
- [SCH14] Gabi Schierning, “*Silicon nanostructures for thermoelectric devices: A review of the current state of the art*”, *Phys. Status Solidi A* **211**, 1235 (2014)
- [SCH15] W. Schlichter, « *Die spontane Elektronenemission glühender Metalle und das glühelektrische Element* », *Analen Der Physik*, n°13, Band 47, p 573 (1915)
- [SLE16] M. Sledzinska, B. Graczykowski, F. Alzina, J. Santiso Lopez and C. M. Sotomayor Torres, “*Fabrication of phonon crystals on free-standing silicon membranes*”, *Microelectronic Engineering* **149**, 41 (2016)
- [SON69] H. Sonnenberger, “*Low workfunction surfaces for negative electron affinity photoemitters*”, *Appl. Phys. Lett.* **14**, 289 (1969)
- [SPA05] G. Span, M. Wagner and T. Grasser “*Thermoelectric Power Generation Using Large Area pn-Junctions*,” in *The 3rd European Conference on Thermoelectrics Proceedings ECT2005*, Nancy, France, 2005, pp. 72–75.
- [SNY08] G. J. Snyder and E S. Toberer, “*Complex thermoelectric materials*”, *Nature materials* **7**, 105 (2008)
- [STR04] M. Strasser, R. Aigner, C. Lauterbach, T.F. Sturm, M. Franosch, G. Wachutka, “*Micromachined CMOS thermoelectric generators as on-chip power supply*”, *Sensors and Actuators A* **114**, 362–370 (2004)
- [SWI11] N. Swintec, J.-F. Robillard, S. Bringuier, J. Bucay, K. Muralidharan, J.O. Vasseur, K. Runge, P.A. Deymier, “*Phase-controlling phononic crystal*”, *Applied Physics Letters* **98**, 103508 (2011)
- [SWI11b] N. Swintec, S. Bringuier, J.-F. Robillard, J.O. Vasseur, A.-C. Hladky-Hennion, K. Runge, P.A. Deymier, “*Phase-control in two-dimensional phononic crystals*”, *Journal of Applied Physics* **110**, 074507 (2011)
- [TAN10] J. Tang et al., “*Holey Silicon as an Efficient Thermoelectric Material*” *Nano Letters* **10**, 4279–4283 (2010)
- [TAI19] D. Tainoff, et al. “*Network of thermoelectric nanogenerators for low power energy harvesting*.” *Nano Energy* **57**, 804–810 (2019).
- [THE01] “*Thermionics Quo Vadis ? An assessment of DTRA’s Advanced Thermionics Research and Development Program*”, report from the Comitee on Thermionic Research and Technology, Aeronautics and Space Engineering Board, National Research Council, National Academies Press, 2001

- [UEB70] J. J. Uebbing and L. W. James, “*Behavior of Cesium Oxide as a Low WorkFunction Coating*”, *Journal of Applied Physics* **41**, 4505 (1970)
- [VAS11] J.O. Vasseur, O. Bou Matar, J.-F. Robillard, A.-C. Hladky-Hennion, P.A. Deymier, “*Band structures tunability of bulk 2D phononic crystals made of magneto-elastic materials*”, *AIP Advances* **1**, 041904 (2011)
- [WAI20] N. Wainstein et al., “*Compact Modeling and Electrothermal Measurements of Indirectly Heated Phase-Change RF Switches*”, *IEEE Trans. Electron Devices*, **67**, 5182 (2020)
- [WAG07] M. Wagner, G. Span, S. Holzer and T. Grasser “*Thermoelectric power generation using large-area Si/SiGe pn-junctions with varying Ge content,*” *Semiconductor science and technology*, vol. 22, p. S173, 2007
- [WAG16] M. R. Wagner et al., “*Two-Dimensional Phononic Crystals: Disorder Matters*”, *Nano Letters*, **16**, 5661–5668 (2016)
- [WEI94] S. Wei and M. Y. Chou, “*Phonon Dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations*”, *Physical Review B* **50**, 2221 (1994)
- [WU01] J.X. Wu et al., “*The interaction of cesium-oxide overlayers with Ge(111) as a function of annealing temperature*”, *Applied Surface Science* **173**, 8 (2001)
- [WU19] Y. Wu, J. Ordonez-Miranda, S. Gluchko, R. Anufriev, S. Volz, and M. Nomura, “*Surface phonon-polaritons enhance thermal conduction in SiN nanomembranes*”, arXiv:1908.01247 (2019)
- [WU99] J.X. Wu et al., “*Photoemission study of the effect of annealing temperature on a K2O2/Si.100. surface*”, *Phys. Rev B* **60**, 17102 (1999)
- [YAN17] R. Yanagisawa, J. Maire, A. Ramiere, R. Anufriev, and M. Nomura, “*Impact of limiting dimension on thermal conductivity of one-dimensional silicon phononic crystals*”, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 133108 (2017)
- [YU10] J.-K. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese and J. R. Heath, “*Reduction of thermal conductivity in nanomesh structures*”, *Nature Nanotechnology* **5**, 718 (2010)
- [ZEN14] N. Zen, T. A. Puurtinen, T. J. Isotalo, S. Chaudhuri, I. J. Maasilta, “*Engineering thermal conductance using a two-dimensional phononic crystal*”, *Nature Communications* **5**, 3435 (2014)
- [ZIM58] J. M. Ziman, “*Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids.*”, Clarendon Oxford Press (1958)
- [ZIO17] K. Ziouche, Z. Yuan, P. Lejeune, T. Lasri, D. Leclercq, Z. Bougrioua, “*Silicon-Based Monolithic Planar Micro Thermoelectric Generator Using Bonding Technology*”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **26**, 45 (2017)

Annexes

A. Encadrement de doctorants, post-doctorants et stagiaires

Je voudrais ici remercier une fois de plus les jeunes chercheurs qui m'ont fait confiance pour les accompagner dans leur formation doctorale, leurs stages ou leurs séjours postdoctoraux. J'ai eu beaucoup de chance de travailler avec eux et j'espère leur avoir apporté autant que possible, des atouts pour leur carrière. Je remercie également Emmanuel Dubois qui tout en étant leur directeur de thèse, m'a permis de prendre part très largement à la conduite des travaux de thèse et m'a appris les ficelles du métier...

1. Doctorants

François MORINI

« *Thermoélectricité non conventionnelle basée sur l'émission thermoélectronique* », soutenue le 25 juin 2015

Cofinancement STMicroelectronics-Région Hauts-de-France puis ERC UPTEG

Après la thèse François a effectué un post-doctorat au GREMAN à Tours sur la récupération d'énergie piézoélectrique. Ensuite, il a rejoint la société Wootzano en Ecosse où il est ingénieur R&D en robotique.

Maciej HARAS

« *Thermoélectricité non-conventionnelle basée sur les technologies silicium en films minces* », soutenue le 7 janvier 2016

Financement Cifre ST-Microelectronics puis ERC UPTEG

Maciej est actuellement en poste de chercheur permanent au CEZAMAT de Varsovie. Il a régulièrement l'occasion de revenir travailler à l'IEMN pour y réaliser certaines étapes technologiques.

Valeria LACATENA

« *Fabrication and thermal conductivity characterization of phononic engineered silicon membranes for thermoelectric applications* », soutenue le 1^{er} juin 2016

Financement Cifre ST-Microelectronics puis ERC UPTEG.

Après sa thèse Valeria a intégré la société XFab en région Parisienne.

Stanislav DIDENKO

« *Artificially induced anisotropy of thermal conductivity in 2D Si phononic membranes* », soutenue le 17 juin 2019

Financement ERC UPTEG

Stanislav est rentré en Russie où il travaille dans le développement informatique.

Thierno Moussa BAH

« *Development and characterization of a thermoelectric harvester demonstrator using phonon engineered silicon membranes* », soutenue le 3 juillet 2019

Financement Cifre ST-Microelectronics

Habilitation à Diriger des Recherches

Thierno Moussa est actuellement Ingénieur R&D en photonique et imageurs chez STMicroelectronics à Crolles.

Tianqi ZHU

« *Convertisseurs thermoïoniques à gap micrométrique : matériaux, conception et fabrication d'un démonstrateur* », soutenue le 19 décembre 2019

Financement ERC UPTEG

Tianqi est responsable R&D en électronique chez Elvysys.

Hafsa IKZIBANE

« *Integrated devices for transient Harman measurement of silicon nano-meshes* »

Financement Université de Lille – en cours

Akash PATIL

« *Development of thermal Characterization methodology for Phase change materials* »

Financement Cifre ST-Microelectronics – en cours

Corentin MERCIER

« *Thermal optimisation of RF commutators based on phase change material for 5G communications and beyond* »

Financement Cifre ST-Microelectronics – en cours

Jon CANOSA

« *Quantum nanophonics at low temperature: towards heat manipulation at the nanoscale* »

Co-Financement ANR HANBAL – Région Hauts-de-France – en cours

2. Post-doctorants

Valentina GIORGIS

ERC UPTEG

Maciej HARAS

ERC UPTEG

Vikram PASSI

Equipex EXCELSIOR

Hossein FTOUNI

Equipex EXCELSIOR

Di ZHOU

ERC UPTEG – Actuellement ingénieure de recherche à l'IMEC

Jun YIN

J.-F. Robillard

ANR TIPTOP – Actuellement Researcher "Technical Textiles & Composites" chez Centexbel

Mélanie BROUILLARD

ANR EFFICACE

3. Stagiaires

Nicolas LEDIEU

Stage de Master 1, Institut Supérieur d'Electronique et du Numérique, Mai-Juillet 2012

Nicolas était l'un des étudiants de mon groupe de travaux dirigés en mathématiques. Il nous a rejoint 3 mois en 2012, avec lui et Valeria nous avons réalisé les toutes premières lithographies pour ce qui allait devenir le projet UPTEG. Intéressé par la recherche, Nicolas voulait découvrir le travail en laboratoire. Par la suite, il a rejoint le domaine du développement logiciel ! Nous avons gardé le contact et il m'assure que son expérience à l'IEMN n'est pas la cause de ce revirement thématique...

Akash PATIL

Stage de Bachelor, College of Engineering Pune, INDIA, Mai-Juillet 2016

Akash m'a contacté fin 2015 pour effectuer un stage à la l'IEMN et m'a fait part de son projet professionnel déjà remarquablement préparé à l'époque. Akash a travaillé sur les méthodes de gravure pour la réalisation des pores, aux côtés de Stanislav Didenko. Il a également analysé les images pour obtenir une caractérisation statistique des dimensions des pores. Comme il l'avait prévu, il a ensuite rejoint le Master « *Nanoscience and Nanotechnology* » conjoint à l'Université de Grenoble-Alpes et KU Leuven dans le cadre d'un programme Erasmus Mundus. Akash prépare aujourd'hui une thèse dans l'équipe.

Kaifeng ZHAO

Stage de M1, Institut Supérieur d'Electronique et du Numérique, Mai-Juillet 2016

Kaifeng était étudiant de l'ISEN dans la filière électronique. Il nous a aidé à concevoir et assembler un amplificateur pour les courants faibles mesurés sur le bâti de caractérisation par thermo-émission / photoémission.

Grégory TARDY

Stage de Master2, INSA Lyon, Mars-Août 2021

Grégory nous a rejoint en 2022 pour un stage de six mois en prévision du démarrage d'une thèse sur les switch radiofréquences basés sur les matériaux à changement de phase. (PCM-Switch). Il a réalisé un beau travail de bibliographie et un modèle thermique nodal utile pour aider à la conception de ces switches. Grégory a souhaité compléter ses études à l'INSA par un Mastère en énergétique.

Carlos JEREZ

Stage de Master1, Junia, Mai-Juillet 2022

Carlos est actuellement avec nous pour effectuer quelques mesures de conductivité thermique en utilisant le banc de caractérisation 3ω développé dans le cadre du projet phare

Habilitation à Diriger des Recherches

Energy de l'IEMN. Il travaille à mesurer des couches de matériaux d'intérêt pour les technologies PCM- RF Switch

Ludovic GUFFROY

Stage de Master1, Junia, Juin-Août 2022

Ludovic est un étudiant de Junia qui évalue dans le cadre d'un projet proposé par un partenaire industriel la faisabilité de réalisation d'un module Peltier co-intégrable au voisinage de composants de puissance pour l'aéronautique.

B. Participations à des projets de recherche

Laboratoire Commun « Pascal Ancy » entre l'IEMN et STMicroelectronics

Depuis 2010- en cours

Le Laboratoire Commun STMicroelectronics-IEMN est une structure collaborative qui existe depuis 2003. Ma thèse a été soutenue dans le cadre du « Labo Commun », il s'agissait d'une bourse Docteur-Ingénieur cofinancée par STMicroelectronics. Mon co-encadrant industriel d'alors était Pascal Ancy, malheureusement disparu en 2012. Le Laboratoire Commun porte son nom depuis 2012 et je profite de ces lignes pour lui rendre hommage. En particulier car il m'a permis d'obtenir un financement de thèse, pour son accompagnement et ses grandes qualités humaines. Le Laboratoire-Commun a été un élément structurant pour la recherche à l'IEMN autour de sujets d'intérêt commun aux équipes de R&D chez ST et des groupes de l'IEMN. Ces sujets d'intérêt commun ou « thèmes » évoluent au cours du temps et sont aujourd'hui au nombre de quatre :

- i. mm-wave and photonic characterization of advanced silicon technologies
- ii. Communication systems
- iii. Small scale metrology using high-frequency acoustic waves
- iv. Functional Packaging and Thermal Management

Depuis mon recrutement en 2011, les activités autour de la récupération d'énergie se sont inscrites dans ce dernier thème. Le sujet de la récupération d'énergie était alors d'un grand intérêt pour STMicroelectronics avec pour application l'autonomie des capteurs autonomes du fameux « Internet des Objets ». A mon arrivée, la thèse Cifre de Maciej Haras était déjà lancée et mes activités sur l'application de l'ingénierie phononique ont tout de suite été soutenues par STMicroelectronics et ont donné lieu à deux autres thèses Cifre (Valeria Lacatena et Thierno Moussa Bah) co-encadrées par Stéphane Monfray et Thomas Skotnicki qui ont été mes principaux collaborateurs chez STMicroelectronics et que je remercie chaleureusement. Ces travaux sont également rentrés dans le cadre du projet NANO2017.

Enfin, depuis 2019 cette collaboration est en renouvellement thématique avec un sujet émergent autour des mémoires non-volatiles à changement de phase (PCRAM). L'idée est de mettre à profit les techniques de mesure et le savoir-faire acquis dans le domaine du transport thermique aux petites échelles pour aider sur certaines problématiques de ces composants.

ERC Starting Grant UPTEG

Octobre 2013- Juillet 2019

Le projet ERC “Unconventional Principles of ThermoElectric Generation” a été l'évènement de l'année 2013 et le projet structurant de mon activité jusqu'en 2019. Le projet visait à revisiter deux principes de conversion thermoélectrique, la conversion à l'état solide par effet Seebeck et le convertisseur thermoélectronique, de façon scientifiquement originale et avec une approche renouvelée par la technologie. Je ne reviens pas sur le contenu scientifique et technique qui font l'objet des chapitres 4 et 5. Le projet d'un budget de 1.5 M€ pour une durée de 5 ans a été étendu pour une durée additionnelle de 10 mois afin de permettre des travaux complémentaires. L'obtention de l'ERC a permis de démarrer sereinement des travaux de longue haleine. Je pense notamment à la thermométrie Raman

pour laquelle nous n'avions encore aucune expertise en 2013 et qui a permis d'obtenir les résultats sur l'anisotropie artificiellement induite de conductivité thermique. Le projet UPTEG est venu en parfait complément des thèses cifre du laboratoire commun. En effet, il a permis de s'attaquer aux recherches les plus exploratoires. Le bilan de UPTEG comprend bien entendu les thèses de M. Haras, F. Morini, V. Lacatena, T. Zhu, S. Didenko et T. Bah partiellement ou complètement financées grâce à ce projet, les Post-Doctorats de M. Haras, V. Giorgis et D. Zhou. Il s'est également traduit par

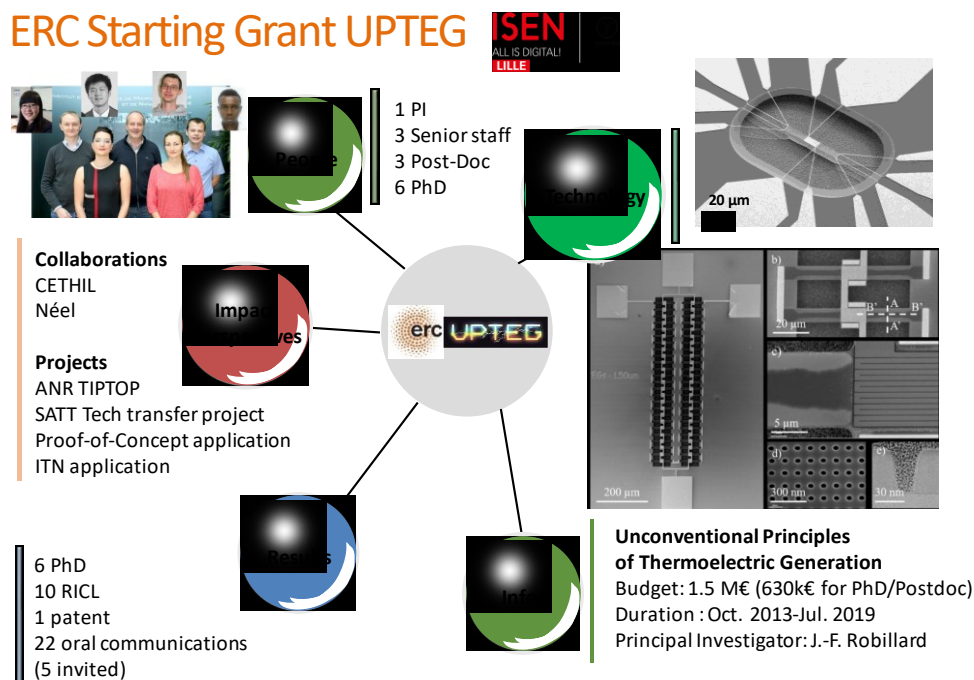


Figure 6.4 Fiche d'identité et retombées du projet ERC « Unconventional Principles of ThermoElectric Generation »

Ce projet a également été un formidable accélérateur de collaborations et a donné une visibilité à l'équipe. C'est notamment vrai pour les collaborations avec le CETHIL (Centre d'Energétique et de Thermique de Lyon), l'Institut des Nanosciences de Lyon et l'Institut Néel de Grenoble et l'Institut Thermique, Mécanique, Matériaux de Reims qui ont abouti sur le projet TIPTOP et désormais sur les projets EFFICACE et HANIBAL. Enfin, j'ai pu me confronter et me former de façon accélérée à la gestion de projet, au recrutement et à l'encadrement des doctorants et post-doctorants.

ANR TIPTOP

Janvier 2017-Décembre 2021

Le projet TIPTOP ANR est un projet de type collaboratif en lien avec l'industrie. Les partenaires sont le CETHIL, l'Institut Néel, l'IEMN et la PME Concept Scientific Instruments basée aux Ulis. Ce projet a été proposé par Séverine Gomès du CETHIL, que remercie chaleureusement pour cette opportunité ! Il vise à proposer un nouveau type de sondes pour AFM thermique ou Scanning Thermal Microscope (SThM). En SThM, une pointe résistive est utilisée pour générer un flux de chaleur entre la pointe et la surface de l'échantillon. La sensibilité du capteur est essentiellement liée au coefficient de variation de résistance en température du thermomètre (TCR) et de la capacité de la pointe à échanger

de la chaleur avec la surface. Avec TIPTOP les quatre partenaires apportent des capacités complémentaires.

- i. L'Institut Néel apporte la fabrication de pointes et le Nitrure de Niobium (NbN) un matériau à transition de Mott dont le TCR est de l'ordre de $10^{-2}/K$ à la température ambiante.
- ii. Le CETHIL apporte la modélisation et la validation/comparaison avec les pointes commerciales en SThM.
- iii. CSI apporte sa capacité à intégrer les nouvelles pointes et fournir l'électronique de commande pour les SThM.
- iv. L'IEMN a conçu et fabriqué des échantillons de calibration thermique à base de lignes implantées dans un SOI. Ces échantillons permettent de générer un profil de température donné et assez bien résolu spatialement, tout en n'ayant aucune topographie.

ANR EFFICACE

Février 2021-en cours




Le projet EFFICACE pour «Electrical eFFects on InterfaCiAl thermal resistanCE » est un projet collaboratif entre l'Institut de Thermique et Mécanique des Matériaux à Reims, le Centre d'Energétique et de Thermique à Lyon et l'Institut Lumière Matière de Lyon. Je coordonne les tâches de l'IEMN dans ce projet qui a pour but d'étudier les liens entre paramètres électriques des interfaces métal-semi-conducteur, notamment la hauteur de barrière Schottky et la conductance thermique d'interface.

ANR HANIBAL

Janvier 2021-en cours

Le projet HANIBAL pour « Heat Management in the Ballistic Limit: Phononic Crystals and Thermal Rectification » s'intéresse aux limites ultimes de la conduction thermique à basse température. Il regroupe les capacités de fabrication et de thermométrie dans la gamme du mK de l'Institut Néel à Grenoble, l'expertise en modélisation par la méthode des fonctions de Green hors équilibre du CEA-Liten et bien sûr les capacités de fabrication et de mesures de l'IEMN.

C. Curriculum Vitae

	<p>Jean-François ROBILLARD Enseignant-Chercheur Junia Equivalent Maître de Conférences-Collège B Personnel associé à l'Université de Lille</p> <p>Né le 18 décembre 1980, Français Marié, père de deux enfants</p> <p>Langues : Français, Anglais (C1), Espagnol (B2)</p>	
<p>Recherche : Institut d'Électronique, Microélectronique et de Nanotechnologie IEMN, CNRS UMR 8520 Laboratoire Central - Cité Scientifique - Avenue Poincaré – CS 60069 59652 Villeneuve D'Ascq +33 3 20 19 79 18 jean-francois.robillard@iemn.fr</p>		
<p>Enseignement : Junia - Grande école d'ingénieurs 41 Boulevard Vauban 59800 Lille +33 3 59 57 44 18 jean-francois.robillard@junia.com</p>		
<p>Site web : https://erc-upteg.iemn.fr/people/ ResearchGate: J F Robillard Orcid: 0000-0002-7170-7535 Scopus: 14325928300</p>		

FORMATION	
<p>2004-2008</p>	<p>Doctorat de l'Université de Lille spécialité « Micro-nanotechnologies, Acoustique et Télécommunications » Université de Lille, FRANCE - www.univ-lille.fr</p> <ul style="list-style-type: none"> • "Etude par acoustique picoseconde des vibrations individuelles et collectives de nanostructures métalliques"
<p>2001-2004</p>	<p>Magistère de Physique Fondamentale Université Paris-Sud XI, Orsay, FRANCE - www.u-psud.fr www.magistere-physique.u-psud.fr</p> <ul style="list-style-type: none"> • Magistère • Diplôme d'Etudes Approfondies « Champs, Particules, Matières » spécialité « matériaux et phénomènes quantiques » • Maîtrise de Physique Fondamentale • Licence de Physique Fondamentale
<p>1998-2001</p>	<p>Classes Préparatoires Mathématiques Physique, Lycée Robespierre, Arras</p>
EXPERIENCES PROFESSIONNELLES	
<p>Depuis 2010</p>	<p>Enseignant-Chercheur</p>
	<p>Junia, www.junia.com Département "Electronics, Physics and Acoustics" équipe "Electronics"</p>

	<ul style="list-style-type: none"> • Responsable des activités : <i>Thermal Management, Non-Volatile Memories and Silicon Thermoelectricity</i> • Membre du groupe "Microélectronique Silicium" de l'IEMN UMR8520 • Enseignant en Physique et Electronique • Responsable du domaine professionnel « BioNanoTechs »
2009-2010	Research Associate
	University of Arizona, Tucson, Arizona, USA. www.mse.arizona.edu <i>Dept. of Material Science and Engineering, Pr. Deymier's group</i>
	<ul style="list-style-type: none"> • Chercheur Post-doctoral researcher • Co-encadrement de doctorants (S. Bringuier and N. Swintek) • Recherche : <i>Modelling, applications of phononic crystals for thermal management</i>
2008-2009	Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche
	Ecole Centrale de Lille, Villeneuve d'Ascq, www.ec-lille.fr
	<ul style="list-style-type: none"> • Enseignements en Physique, Electronique, Traitement du signal • Recherche : <i>Tunability of phononic crystals, magnetoelectric materials, simulation of acoustic wave propagation</i>
2004-2008	Doctorant
	CNRS Boursier Docteur-Ingénieur cofinancé par STMicroelectronics. IEMN, Groupe Acoustique
	<ul style="list-style-type: none"> • Chercheur doctorant • Enseignements en Physique • Recherche : <i>Ultrafast acoustics, Picosecond ultrasonics, elastic and vibrational properties of metallic nano-objects</i> •
RECHERCHE	
Expertise	Mes activités concernent la mesure et la gestion des aspects thermiques dans les technologies silicium, CMOS et mémoires non-volatiles. De 2013 à 2019, j'ai travaillé sur la modulation artificielle de la conductivité thermique dans des membranes minces de silicium cristallin. Cette "ingénierie phononique" repose sur la réalisation de pores de taille inférieure au libre parcours moyen des phonons. Le projet ERC UPTEG avait pour objectif d'utiliser ces effets pour renforcer artificiellement le pouvoir thermoélectrique du silicium et proposer une alternative aux matériaux thermoélectriques conventionnels. Je me suis également intéressé à la conversion d'énergie thermoélectronique. Depuis, ces activités se sont élargies à la mesure de conductivité thermique par thermométrie Raman, la gestion des flux de chaleur dans les technologies silicium et les composants à changement de phase thermique (PCM).
Mots-clés	<ul style="list-style-type: none"> • Micro- et nanotechnologies, énergie électrique, micro-énergie, récupération, modélisation, ondes acoustiques et phononique • Silicium, CMOS, micro-nanoélectronique, thermoélectricité, phonons, conductivité thermique, mémoires non-volatiles, matériaux à changement de phase.
Production scientifique	86 Références dont : <ul style="list-style-type: none"> • RICL : 30 • CICL : 2 • Chapitres d'ouvrages : 2

Habilitation à Diriger des Recherches

	<ul style="list-style-type: none"> • Brevets : 1 • Communications Invitées : 10 • Communications Internationales avec Actes : 13 • Communications Internationales sans Actes : 23 • h-factor 14 - 41 références citées par 737 documents (source scopus)
<p>Formation et encadrement de la recherche</p>	<p>Co-encadrements de thèse (>50%) : 10 dont</p> <ul style="list-style-type: none"> • Soutenues : F. Morini, V. Lacatena, M. Haras, T. Zhu, T. M. Bah, S. Didenko • En cours : H. Ikzibane, A. Patil, C. Mercier • Encadrement de thèse sans HDR par dérogation : J. Canosa (en cours) <p>Encadrements de Post-Doctorants : 7</p> <ul style="list-style-type: none"> • V. Giorgis, M. Haras, V. Passi, H. Ftouni, D. Zhou, J. Yin, M. Brouillard <p>Encadrement de Stagiaires, Bachelor, Masters : 6</p> <ul style="list-style-type: none"> • BsC : A. Patil • M1 : N. Ledieu, K. Zhao, C. Jerez-Garcia ; L. Guffroy • M2 : G. Tardy
<p>Activité contractuelle subventions valorisation</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Porteur - "Principal Investigator" ERC Starting Grant « Unconventional Principles of ThermoElectric Generation » ERC Grant n°338179 (2013-2019) - 1.5 M€ • Responsable pour l'IEMN - Agence Nationale de la Recherche (ANR) projet TIPTOP « Highly sensitive tips for nanoscale thermal microscopy » ANR-16-CE09-0023-03 (2017-2021) – 106 k€ • Responsable pour l'IEMN - Agence Nationale de la Recherche (ANR) projet HANIBAL « Heat Management in the Ballistic Limit: Phononic Crystals and Thermal Rectification » 20-CE42-0019-03 (2021-2024) - 105 k€ • Responsable pour l'IEMN - Agence Nationale de la Recherche (ANR) projet EFICACE « Electrical Effects On Interfacial Thermal Resistance » ANR-20-CE09-0024-04 (2021-2024) – 155 k€ • Participant Projet NANO2017 – dans le cadre du laboratoire commun "Pascal Ancy", (STMicronics-IEMN) • Contrats cifre : 4 (STMicronics, V. Lacatena, T. M. Bah, A. Patil, C. Mercier)
<p>Responsabilités au sein du laboratoire</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Membre élu au Conseil de Laboratoire • Membre du Conseil Scientifique • Co-porteur avec K. Ziouche du projet thématique « Flagship Smart Energy »
<p>Responsabilités nationales et internationales Participation à des commissions Expertises</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Comité National de la Recherche Scientifique en Section 08 (2020-2021) • Commission Recherche de l'Université Catholique de Lille (2017-2021) • Evalueur pour l'Agence Nationale de la Recherche (2017, 2021) • Evalueur pour l'ANRT (2016) • Evalueur programme CEA programme Eurotalents (2017) • Membre du Comité de Sélection 63 MCF 0543 (2021)
<p>Participation à des réseaux</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Participant et Conseil Scientifique du GDR « Nanomaterials for Energy Applications » (NAME) • Participant GDR META "Acoustic Metamaterials for Engineering" (2015-2021) • Participant European network (GDRe) "Thermal Nanosciences and

<p>Organisation de conférences et workshops</p> <p>Revue</p> <p>Jurys</p>	<p>Nanoengineering" (2015-2019)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Membre IEEE • Membre de la "Société Française de Thermique" <ul style="list-style-type: none"> • Membre du comité scientifique de eMRS Fall 2014 Varsovie Symposium U (2014) • Co-organisateur des Journées du GDR « Thermal Nanosciences and Nanoengineering », 23-24 Nov 2017 – Villeneuve d’Ascq • Co-organisateur de la journée thématique « Des couches minces aux interfaces » de la Société Française de Thermique, 19 Janvier 2017 – Paris • Co-organisateur du workshop “Gradient Resonant Array Devices In Electro-magnetic-acoustic Nano Technologies”, 18-19 Octobre 2018 – Villeneuve d’Ascq <ul style="list-style-type: none"> • Relecteur pour les revues: <i>International Journal of Heat and Mass Transfer</i>, <i>Physical Review Letters</i>, <i>Nature Scientific Reports</i>, <i>IEEE transactions on Transactions on Microwave Theory and Techniques</i>, <i>Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering</i>, <i>Journal of Physics: Condensed Matter</i> <ul style="list-style-type: none"> • Membre de jurys de soutenance de thèse : (16) • Etudiants co-encadrés: M. Haras, F. Morini, V. Lacatena, T. M. Bah, S. Didenko, T. Zhu • Autres étudiants de l’IEMN: J. Philippe, H. Zaoui, Q. Hivin, A. Bhaskar, J.-M. Boucaud • Etudiants extérieurs: A. Tavakoli, G. Hamaoui, Y. Wu, M. Massoud, E. Courdouan • Comités de suivi de thèse : 2
<p>Collaborations</p>	<ul style="list-style-type: none"> • STMicroelectronics, Crolles et Rousset dans le cadre du laboratoire commun ST-IEMN « Pascal Ancy ». Topic #4 «RF/mmW functional packaging and Microthermics» : P. Boivin, R. Simola, J. Sandrini, A. Fleury, S. Monfray • CETHIL-Centre d’Énergétique et de Thermique de Lyon : K. Tremendzitis, P.-O. Chapuis, S. Gomès • INL-Institut des Nanosciences de Lyon : J.-M. Bluet • ILM-Institut Lumière Matière Lyon : S. Merabia • Institut Néel Grenoble : O. Bourgeois, L. Saminadayar • CEA-Liten : N. Mingo • Université de Reims Champagne Ardennes : N. Horny • CEZAMAT Varsovie : M. Haras, T. Skotnicki
<p>ENSEIGNEMENT</p>	
<p>Responsabilités Académiques</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Depuis 2018, responsable du domaine professionnel <i>BioNanoTechs</i> (M1-M2) Junia-ISEN, parcours en 2 ans ouvrant la possibilité à un double diplôme Junia-Université de Lille. • Création et co-responsabilité du parcours international (L1-L2) (2017-2018) • Responsable de la troisième année (L3) ISEN (2012-2013)
<p>Enseignements actuels</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Projets (niveau L3, M1 et M2) • Responsable de cours : Energy Harvesting (M1) • Participation à des cours : Quantum Communications (M1), Quantum Computation (M1), Manipulation des Ondes et Composants (M1) • Travaux dirigés: Mécanique Quantique (L3)
<p>Enseignements passés</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Responsable de cours : Science et Ingénierie des Matériaux (M1), Calcul Numérique (L3), Compléments de Physique (L3) • Travaux pratiques : Electronique Analogique (L1), Physique des Ondes (L1) • Participation à des cours /séminaires : Traitement de signal (L3)

D. Sélection de publications

Voici une sélection de huit publications représentatives du travail effectué au cours de la période 2008-2022.

- [1] T.-M. Bah, S. Didenko, Di Zhou, T. Zhu, H. Ikzibane, S. Monfray, T. Skotnicki, E. Dubois, J.-F. Robillard, "A CMOS compatible thermoelectric device made of crystalline silicon membranes with nanopores"
Nanotechnology, **33**, 505403 (2022)
- [2] A.M. Massoud, V. Lacatena, M. Haras, E. Dubois, S. Monfray, J.-M. Bluet, P.-O. Chapuis, J.-F. Robillard, "Heat dissipation in partially perforated phononic nano-membranes with periodicities below 100 nm"
APL Materials **10**, 051113 (2022)
- [3] M. Haras, V. Lacatena, T. M. Bah, S. Didenko, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki and E. Dubois, "Fabrication of Thin-Film Silicon Membranes With Phononic Crystals for Thermal Conductivity Measurements"
IEEE Electron Device Letters, **37**, 1358 - 1361 (2016)
- [4] V. Giorgis, F. Morini, T. Zhu, J.-F. Robillard, X. Wallart, J.-L. Codron, E. Dubois, "Synthesis and characterization of low work function alkali oxide thin films for unconventional thermionic energy converters"
Journal of Applied Physics, **120**, 205108 (2016)
- [5] M. Haras, V. Lacatena, F. Morini, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, E. Dubois, "Thermoelectric energy conversion : how good can silicon be ?"
Materials Letters **157**, 193-196 (2015)
- [6] V. Lacatena, M. Haras, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, E. Dubois, "Toward quantitative modeling of silicon phononic thermocrystals"
Applied Physics Letters **106**, 114104 (2015)
- [7] J.-F. Robillard, J. Bucay, P.A. Deymier, A. Shelke, K. Muralidharan, B. Merheb, J.O. Vasseur, A. Sukhovich, J.H. Page, "Resolution limit of a phononic crystal superlens"
Physical Review B, **83**, 224301 (2011)
- [8] J.-F. Robillard, O. Bou Matar, J.O. Vasseur, P.A. Deymier, M. Stippinger, A.-C. Hladky-Hennion, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, "Tunable magnetoelastic phononic crystals"
Applied Physics Letters, **95**, 124104 (2009)

A CMOS compatible thermoelectric device made of crystalline silicon membranes with nanopores

Thierno-Moussa Bah^{1,2}, Stanislav Didenko², Di Zhou², Tianqi Zhu², Hafsa Ikzibane², Stephane Monfray¹, Thomas Skotnicki^{3,4}, Emmanuel Dubois² and Jean-François Robillard² 

¹ STMicroelectronics—850 rue Jean Monnet F-38920 Crolles, France

² Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Junia, Univ. Polytechnique Hauts-de-France, UMR 8520—IEMN—Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, F-59000 Lille, France

³ Warsaw University of Technology, Centre for Advanced Materials and Technologies CEZAMAT, ul. Poleczki 19, 02-822 Warsaw, Poland

⁴ Warsaw University of Technology, Faculty of Electronics and Information Technology, Institute of Microelectronics and Optoelectronics, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warsaw, Poland

E-mail: jean-francois.robillard@iemn.fr

Received 29 April 2022, revised 25 July 2022

Accepted for publication 25 August 2022

Published 26 September 2022



Abstract

Herein, we report the use of nanostructured crystalline silicon as a thermoelectric material and its integration into thermoelectric devices. The proof-of-concept relies on the partial suppression of lattice thermal conduction by introducing pores with dimensions scaling between the electron mean free path and the phonon mean free path. In other words, we artificially aimed at the well-known ‘electron crystal and phonon glass’ trade-off targeted in thermoelectricity. The devices were fabricated using CMOS-compatible processes and exhibited power generation up to 5.5 mW cm^{-2} under a temperature difference of 280 K. These numbers demonstrate the capability to power autonomous devices with environmental heat sources using silicon chips of centimeter square dimensions. We also report the possibility of using the developed devices for integrated thermoelectric cooling.

Supplementary material for this article is available [online](#)

Keywords: silicon, CMOS, thermoelectricity, energy harvesting, peltier cooling, silicon-on-insulator, phonon scattering

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

Introduction

The blooming of the Internet of Things (IoT) and wireless autonomous sensor nodes has been delayed owing to the lack of reliable, safe, and low-cost energy sources [1]. Thermoelectric generators (TEG) have these advantages [2]. Silicon has the advantages of being abundant, non-toxic. Numerous facilities and CMOS technological processes for low-cost mass production exist for silicon while conventional thermoelectric materials (Bi, Sb, Te, Pb alloys) are far less developed. The research for Si-based TEG [3–5] has attracted increasing interest. However, silicon is an inefficient

thermoelectric material owing to its high thermal conductivity of $150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [6], whereas bismuth telluride alloys exhibit hundred times lower conductivity ($\sim 1.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [7]. Moreover, the dimensionless figure of merit zT which characterizes the thermoelectric efficiency, is approximately 1 for Bi_2Te_3 at room temperature [8] and below 0.01 for bulk silicon [9]. At temperature T , zT is defined as

$$zT = \frac{\sigma \cdot S^2}{\kappa} \cdot T \quad (1)$$

σ , S and κ being the electrical conductivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity, respectively. The thermal conductivity accounts for the performance gap between the Si

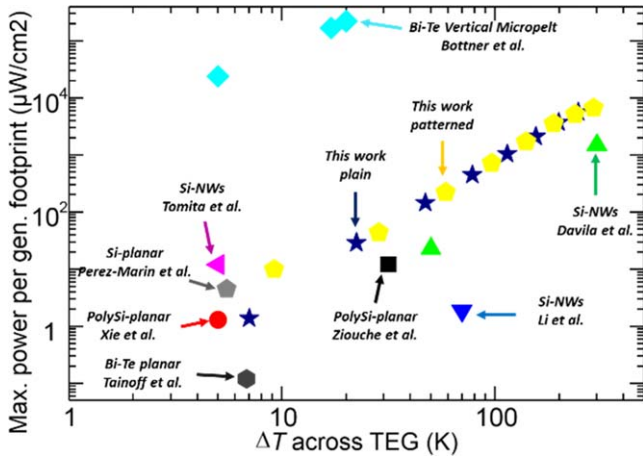


Figure 1. State-of-art micro-harvesters' maximum output power per footprint area as a function of the temperature difference across the generator [3, 5, 17–22].

and Bi_2Te_3 micro-TEGs (figure 1). Efforts are oriented towards cutting the phonon part of heat transport, which is the dominant contribution in semiconductors [10]. The phonon contribution is evaluated in the diffusive regime as

$$\kappa_{ph} = \frac{c \cdot v \cdot \Lambda}{3}, \quad (2)$$

where c , v and Λ are the specific heat, group velocity (average elastic wave velocity), and phonon mean free path, respectively. The heat capacity depends on the atomic density of the material, and thus cannot be modified. Group velocity modulation would require modifying the atomic structure of the crystal to induce coherent effects, unexpected at room temperature. Suppression of the lattice contribution can be achieved by reducing the phonon mean free path through diffusion through artificial defects and boundaries. This process can be obtained by the use of thin films [6], nanowires [11], the addition of impurities or polycrystalline silicon [12], and silicon nanopatterning [13, 14]. Previous studies have shown that holey structures can further decrease the thermal conductivity with a minor impact on the electrical conductivity [15]. The combination of thin films and phonon scattering by nanometric pores lowers the thermal conductivity to $34 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [13] and even to $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [14, 15] depending on the specific design. The first value was for samples with partially perforated patterns and thus constitutes a conservative hypothesis. The lowest value represents the amorphous limit of silicon thermal conductivity [16], which makes it a very ambitious limit that can probably be obtained only at the cost of substantial material defects.

In addition to reducing the thermal conductivity of silicon, research in recent years has dealt with the development of silicon-based (mainly polysilicon and silicon nanowires) thermoelectric micro-harvesters or generators. Figure 1 reports the main results [3, 5, 17–19, 23] from state-of-art silicon-based micro-harvesters with respect to state-of-art bismuth telluride harvesters [20]. The silicon TEGs exhibit output power in the $\mu\text{W cm}^{-2}$ range against mW cm^{-2} for vertical Bi_2Te_3 [20, 21] TEG for same temperature

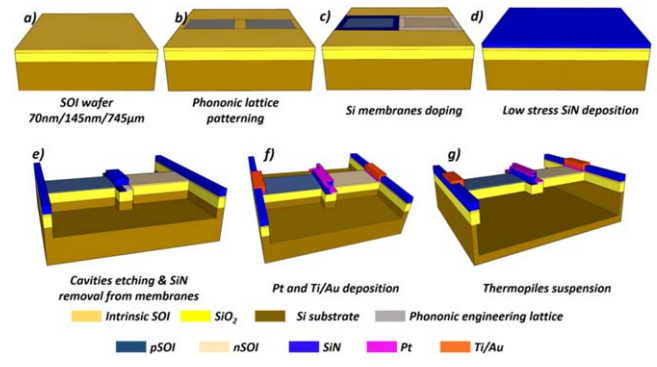


Figure 2. Patterned silicon membranes thermoelectric devices' fabrication process.

differences. The thermoelectric properties of these materials primarily explain this gap.

In this study, we demonstrate a proof-of-concept thermoelectric device using patterned silicon membranes. The device consists of a silicon frame equipped with planar configuration thermopiles. For the sake of demonstration, the hot source is emulated by resistive heaters. A thermoelectric converter could be made from this device, by adding a silicon cap, mounted onto the hot source and etched in order to distribute the heat flow at the locations of the resistive heaters. An example of such configuration is given by Ziouche *et al* [17]. In the following section, we present the fabrication process and discuss its performance with respect to plain membranes devices and especially according to the state-of-art presented in figure 1. We also mention modeling results reported in [24] that suggests that the performance of PE Si-based TEG compares favorably with that of Bi_2Te_3 based TEG when the heat flow is not controlled by a bulky heat sink (i.e. in the specific use case for IoT, which is deeply constrained by compactness and low form factor requirements).

Experimental methods

The devices were fabricated from SOI wafers using the conventional CMOS processes (figure 2). The process is mainly based on previous work carried out to reduce the thermal conductivity of silicon by means of silicon thinning coupled to pore lattices [13, 25]. The departure point is an SOI wafer with a 70 nm thick active layer (a) high-resolution e-beam lithography and Cl_2/Ar reactive ion etching was performed to define the pore patterns (b). Then, the silicon is p -boron and n -phosphorus doped by ion implantation with a target of 10^{19} cm^{-3} . Sheet resistivity measurements give $2.34 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ and $6.38 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ for p and n -type respectively corresponding to an effective doping level of $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (c). A low-stress silicon nitride was then deposited (d) to insulate the thermopiles from the central platinum resistive heater emulating the devices' hot source. Silicon nitride also aims at improving the mechanical strength of structures. Cavities are etched around the thermopiles as apertures for subsequent suspension (e).

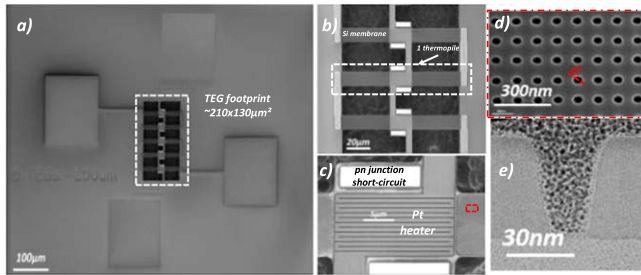


Figure 3. (a) Scanning electron micrograph of a thermoelectric device made of 5 suspended thermopiles. (b) Close-up view of three thermopiles. (c) Platinum resistive heater. (d) Detail of the membranes pore patterns. (e) Cross section transmission electron micrograph of the membrane.

Metallic sensors and leads are obtained by platinum and gold evaporation (f).

Before metallization, the Si membranes a thermal oxide layer is grown to protect them from xenon-difluoride (XeF_2) etching (g). This last step of the process ensures thermal insulation of the Si membranes from the wafer. The device was made of five thermopiles connected electrically in series and thermally in parallel (figure 3(a)). It was equipped with four pads to supply heating power and I - V measurements. Each thermopile ($50 \mu\text{m}$ long, $10 \mu\text{m}$ wide and 205 nm thick) was composed of two n - and p -doped membranes, as shown in figure 3(b). The membrane stack is composed of the following components: $15 \text{ nm SiO}_2/62 \text{ nm Si}/145 \text{ nm SiO}_2$. At the center, two platinum straps electrically short-circuit the p - n boundary (figure 3(c)). Platinum resistive heaters were deposited over the silicon nitride layer to avoid current leakage (figures 3(b)-(d)). On half of the devices, a lattice of 40 nm diameter pores and 100 nm pitch patterns was etched (figures 3(e), (f)). These dimensions are chosen as a compromise between technological capabilities and minimizing the pitch size, neck size and maximizing the porosity in order to enhance the effect of thermal conductivity reduction [26, 27]. The electrical continuity of the thermopiles was ensured using a metallic Pt strap between adjacent thermopiles.

The devices were studied both in terms of energy harvesting under a temperature gradient (Seebeck effect) and thermoelectric cooling when current flows across thermopiles (Peltier effect). Regarding Seebeck effect, the devices were characterized by a thermo-resistive methodology [14, 15, 28]. Indeed, Pt is known to have a significant temperature-dependent coefficient of resistance $\alpha = 2.5 \times 10^{-3}/\text{K}$ in this case. This value differs from the bulk value because the Pt film is 30 nm thin and was systematically measured for each sample before the thermometry measurement. Infrared imaging (figure 4(b)) demonstrates the functionality of these heaters. The electrical power (P_H) produced at the center of the thermopiles is converted into heat flux (Q_H) and, in the first approximation, equally diffuses across the thermopiles (figure 4(c)) to the cold ends. Measurements were performed under vacuum to eliminate conducto-convective fluxes on in air and guide heat flux into the membranes. During the measurements, the frame wafer was maintained at a constant

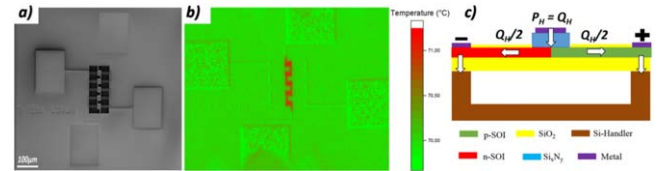


Figure 4. SEM view of a 5 thermopiles device (a) IR imaging (performed in ambient air) after Pt resistive serpentine voltage bias (b) and cross-sectional scheme of a thermopile.

temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Because the thermopiles were etched from the SOI substrate, efficient heat coupling was achieved at the cold ends. This assumption is supported by the high thermal conductance of the frame wafer and the infrared thermometry. It follows that the cold sides of the membranes are at the same temperature as the substrate, which was verified by IR imaging. The characterization was performed in two steps: (i) by variation of the Pt heating current, a V - ΔT characteristic enables measurement of the Seebeck voltage, and (ii) at a constant Pt heating current, the I - V curves characterize the power generation. To capture the Peltier effect, a current was applied to the thermopiles and imaged using IR thermometry in ambient air. This electrical current should produce heat absorption or generation at the center of the thermopiles depending on its direction.

Results and discussions

First, the heaters are calibrated in order to achieve a given temperature difference. We note that patterned thermopiles sustain a higher temperature difference for a given amount of heating power. There is a two-fold interest in this result. First, the use of a thin-film planar device significantly increases the thermal resistance to approximately 10^6 K/W . This value governs the temperature difference in a TEG and should be compared to the typical Bi_2Te_3 TE legs of 10^4 K W^{-1} [21] (10^2 K/W for bulk Si with typical leg dimensions of $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$). In addition to the thin-film geometry, patterning enhances thermal resistance by a factor of 1.8. The reduction in thermal conductivity [13, 14] with patterning explains this gain. Figure 5 shows the Seebeck voltage generated as a function of temperature difference across the thermopiles. Again, characterization was performed on plain and patterned samples. As expected, the Seebeck voltage increased linearly with the temperature gradient. Furthermore, the plain devices produced an electrical voltage close to the value expected by a finite element method (FEM) software using a Seebeck coefficient $S_p - S_n = 545 \mu\text{V K}^{-1}$. The FEM cannot model the physical effect of pore patterning, therefore, the modeling results can only be compared to those of plain devices. The measurements showed Seebeck coefficients per thermopile of 570 and $590 \mu\text{V K}^{-1}$ for the plain devices and 820 and $840 \mu\text{V K}^{-1}$ for the patterned devices.

Power generation was investigated by studying the I - V characteristics of the thermopiles as a function of the applied temperature difference. Figures 6(a) and (b) report

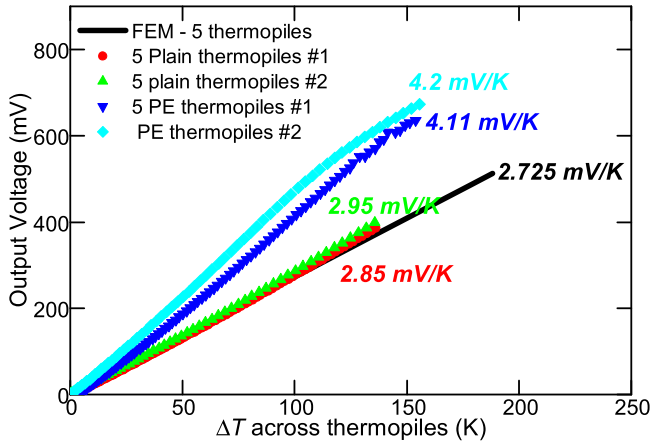


Figure 5. 5 plain thermopiles (black squares and red dots) and 5 patterned thermopiles (green and blue triangles) output voltage with respect to the temperature difference across thermopiles.

respectively the plain and patterned thermopiles I - V curves for ΔT from 0 to 282 K temperature differences, respectively. Typical thermoelectric characteristics were obtained, and a generator regime ($IV < 0$) was observed. The electrical current is given by

$$I = \frac{V_{\text{Gbias}} - V_S(\Delta T)}{R_G}, \quad (3)$$

where V_{Gbias} is the thermopile bias voltage, $V_S(\Delta T)$ is the Seebeck voltage at a given temperature difference across the thermopiles, and R_G is the devices' internal resistance, which is approximately 130 k Ω and 260 k Ω for plain and patterned thermopiles, respectively. This increase of electrical resistivity with patterning is confirmed by independent four-probe resistivity Van-der-Pauw measurements on dedicated areas of the wafer. Because the dimensions of the patterned lattice are much larger than the typical electron mean free path (a few nanometers [29]), it is unlikely that the resistivity is significantly affected by the pore patterns. We note that the change of resistivity between plain and patterned membranes can be evaluated as an effective change of the dopant concentration. (See suppl. material) A concomitant increase in the Seebeck coefficient and resistivity is then expected from the Mott relation [30, 31] which order of magnitude is quite in agreement with the 1.4 times increase of the Seebeck coefficient.

From the I - V curves, we calculated the output power corresponding in the generation regime and extracted the maximum output power. Figures 6(c) and (d) present the maximum output power densities with respect to the temperature difference across the thermopiles (figure 6(c)) and according to the heating power of the Pt heaters (figure 6(d)). Figure 6(c) shows that compared to the temperature difference across the thermopiles, the plain and patterned devices exhibit comparable performance. This observation reflects that the Seebeck effect is enhanced by patterning while the electrical resistance is increased, leading to a constant power factor. The maximum output power is given by (4), and at a given temperature difference, it depends only on the Seebeck

coefficient and electrical resistance.

$$P_{\text{MAX}} = \frac{V^2}{4 * R_G} = \frac{S^2 * \Delta T^2}{4 * R_G}, \quad (4)$$

where S and ΔT are the Seebeck coefficient and the temperature difference across the thermopiles, respectively. Globally, patterning would therefore have no impact on generator performance. Figure 6(c) also shows a comparison between the measurements and FEM modeling showing perfect agreement with the measurements.

The patterned and plain devices were compared again, but this time with respect to the heating power of the Pt heaters (figure 6(d)). Under these conditions, we can notice that, compared to the heating power, patterned devices exhibit better performance than plain thermopiles. This highlights the benefits of thermal gradient management for thermoelectric harvesting. Indeed, (5) gives the maximum output power, which depends not only on the Seebeck coefficient and electrical resistance that compensate each other, but also on the temperature difference across the thermopiles. The temperature difference across the PE thermopiles was higher for a given heating power (see suppl. material).

$$P_{\text{MAX}} = \frac{V^2}{4 * R_G} = \frac{S^2 * Q^2 * r_{\text{TEG}}^2}{4 * R_G},$$

$$\Delta T = Q * r_{\text{TEG}} \quad (5)$$

Q and r_{TEG} are the heat gradient across the thermopiles (or heating power) and the thermal resistance of the thermopiles, respectively. Figures 6(c) and (d) highlight then the fact that the main benefit of pore patterning is better thermal gradient management, especially owing to a thermal conductivity reduction [13–15]. The gap between the patterned and plain thermopiles in figure 6(d) can be improved with a better patterns design. From the range of output power, we can easily imagine the use of a few cm² of such generators to supply power to autonomous sensor nodes [32]. Moreover, compared to the state-of-the-art (figure 1), with respect to the silicon-based thermoelectric microharvesters, the developed devices mainly exhibit better performance for the same temperature differences. The material crystalline structure and harvester architectures can explain this difference in performance. Polysilicon has lower electrical resistivity than crystalline silicon. Low-dimensionality systems, such as silicon nanowires, feature improved thermoelectric efficiency. Tomita *et al* [18] managed to develop Si nanowire (NWs)-based harvesters exhibiting state-of-the-art performance.

As expected, the performance of the vertical bismuth telluride micro harvesters [20] is four orders over the developed devices. This is related to several causes. First, bismuth telluride legs feature lower electrical resistance, less than 1 Ω , against tens of k Ω per leg for the developed devices. Secondly, the bulk Bi₂Te₃ parts exhibit low thermal conductivity. However, these performances are greatly diminished when the heat cooling capacity is low. This cooling capacity is quantified by an effective conducto-convective transfer rate h (W m⁻²/K) (see suppl. material).

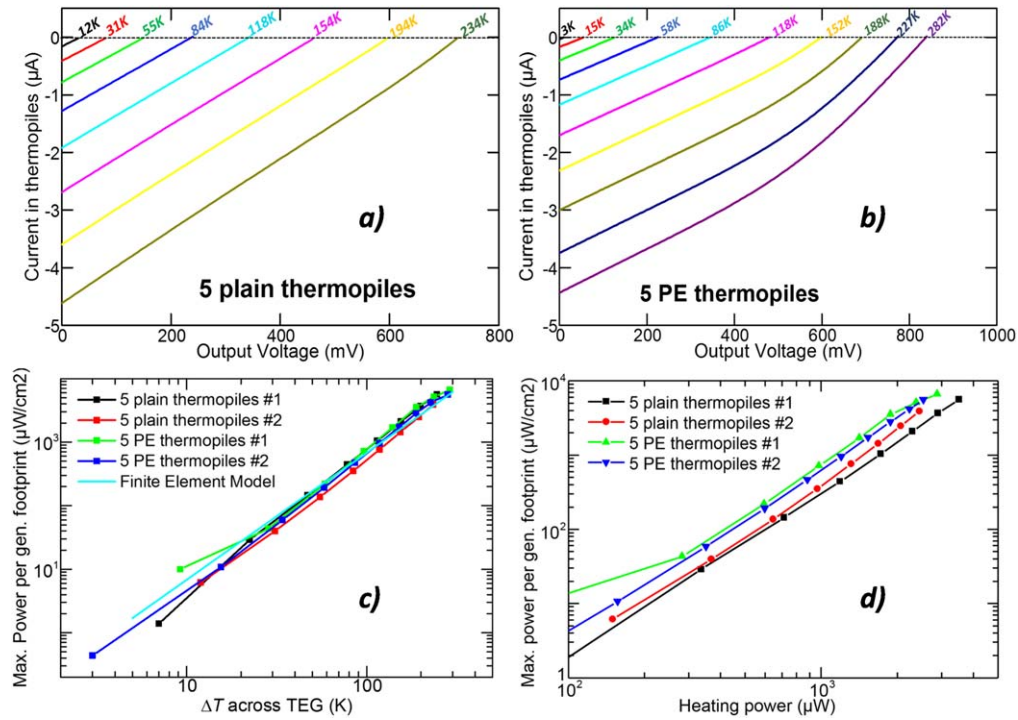


Figure 6. 5 plain (a) and PE (b) thermopiles I - V curves with temperature gradient and measured maximum output power density versus temperature difference across thermopiles (c) and versus the Pt heaters' heating power (d).

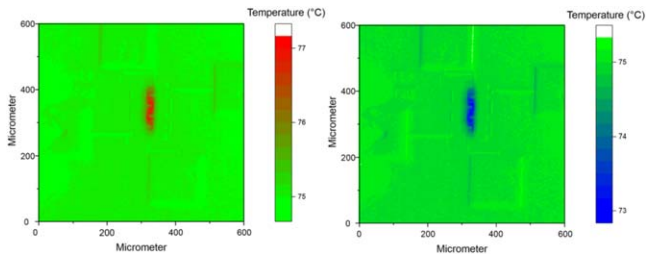


Figure 7. IR imaging pictures of the device with respect to the electrical current direction in the thermopiles in Peltier mode. Left: current for p end to n end and right: current from TEG n end to p end.

The characterization of the devices is completed with the observation of Peltier cooling. Figure 7 shows infrared (IR) images of a device biased at ± 7.5 V. The left picture represents the result of current propagation from p to n end, and the right picture represents the current propagation from n to p end. The figure shows that, depending on the current direction, heat generation or absorption is observed at the center of the thermopiles, which is characteristic of the Peltier effect.

The heat generation and absorption were only observable at the center of the thermopiles because, first, the sample was maintained at 75 °C during all the experiments, and second, the silicon membranes were too thin to absorb IR waves. The Peltier effect and, in particular, Peltier cooling, is then possible on silicon technologies, opening the way to a possible integration of thermoelectric coolers. However, it is worth noting that the TEG device was not designed for Peltier cooling, which is naturally much lower than Joule heating.

Conclusion

In summary, a phonon scattering approach was used to reduce the heat conduction in crystalline silicon thin membranes. The fabrication and demonstration of thermoelectric conversion using crystalline silicon was shown. The device principle relies on better use of the available thermal difference in a planar thin membrane architecture and additional pore patterning. The results demonstrated the benefits of patterning. Moreover, phonon scattering induces an increase in the Seebeck coefficient compensated by an increase in electrical resistance and better thermal gradient management through the thermopiles. The net gain remains positive and we report 400 nW cm^{-2} under $\Delta T = 3$ K up to 5.5 mW cm^{-2} under $\Delta T = 282$ K according to the temperature difference across the thermopiles. This CMOS-compatible device opens perspective in the relevant range (cm^2 footprint, mW power) for IoT power supply. In addition, the studied devices can be considered as state-of-the-art silicon micro-harvesters. This study also highlights the feasibility of using integrated crystalline silicon thermoelectric coolers.

Acknowledgments

This work has received: (i) funding from STMicroelectronics-IEMN common laboratory; (ii) funding from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) ERC Grant Agreement no. 338179, (iii) support from the French RENATECH network, (iv) support from the NANO2017 program,

and (v) support from the French government through the National Research Agency (ANR) under program PIA EQUIPEX LEAF ANR-11-EQPX-0025 and project TIPTOP ANR-16-CE09-0023.

Data availability statement

All data that support the findings of this study are included within the article (and any supplementary files).

ORCID iDs

Jean-François Robillard  <https://orcid.org/0000-0002-7170-7535>

References

- [1] Nordrum A 2016 Popular internet of things forecast of 50 billion devices by 2020 is outdated *IEEE Spectrum: Technology, Engineering, and Science News*
- [2] Haras M and Skotnicki T 2018 Thermoelectricity for IoT—a review *Nano Energy* **54** 461–76
- [3] Dávila D *et al* 2012 Monolithically integrated thermoelectric energy harvester based on silicon nanowire arrays for powering micro/nanodevices *Nano Energy* **1** 812–9
- [4] Wang Z *et al* 2011 Characterization of a bulk-micromachined membraneless in-plane thermopile *J. Electron. Mater.* **40** 499–503
- [5] Xie J, Lee C and Feng H 2010 Design, fabrication, and characterization of CMOS MEMS-based thermoelectric power generators *J. Microelectromech. Syst.* **19** 317–24
- [6] Haras M *et al* 2015 Thermoelectric energy conversion: how good can silicon be? *Mater. Lett.* **157** 193–6
- [7] Pinisetty D and Devireddy R V 2010 Thermal conductivity of semiconductor (bismuth–telluride)–semimetal (antimony) superlattice nanostructures *Acta Mater.* **58** 570–6
- [8] Očko M, Žonja S and Ivanda M 2010 Thermoelectric materials: problems and perspectives *2010 Proc. 33rd Int. Convention MIPRO* pp 16–21
- [9] Hao Q *et al* 2010 Theoretical studies on the thermoelectric figure of merit of nanograined bulk silicon *Appl. Phys. Lett.* **97** 063109
- [10] Jin J S 2014 Prediction of phonon and electron contributions to thermal conduction in doped silicon films *J. Mech. Sci. Technol.* **28** 2287–92
- [11] Boukai A I *et al* 2008 Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials *Nature* **451** 168–71
- [12] Lee J-H, Galli G A and Grossman J C 2008 Nanoporous Si as an efficient thermoelectric material *Nano Lett.* **8** 3750–4
- [13] Haras M *et al* 2016 Fabrication of thin-film silicon membranes with phononic crystals for thermal conductivity measurements *IEEE Electron Device Lett.* **37** 1358–61
- [14] Tang J *et al* 2010 Holey silicon as an efficient thermoelectric material *Nano Lett.* **10** 4279–83
- [15] Yu J-K, Mitrovic S, Tham D, Varghese J and Heath J R 2010 Reduction of thermal conductivity in phononic nanomesh structures *Nat Nano* **5** 718–21
- [16] Wada H and Kamijoh T 1996 Thermal conductivity of amorphous silicon *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** L648
- [17] Ziouche K *et al* 2017 Silicon-based monolithic planar micro thermoelectric generator using bonding technology *J. Microelectromech. Syst.* **26** 45–7
- [18] Tomita M *et al* 2018 10 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ class high power density planar Si-nanowire thermoelectric energy harvester compatible with CMOS-VLSI technology *2018 IEEE Symp. on VLSI Technology* pp 93–4
- [19] Perez-Marín A P *et al* 2014 Micropower thermoelectric generator from thin Si membranes *Nano Energy* **4** 73–80
- [20] Bottner H 2005 Micropelt miniaturized thermoelectric devices: small size, high cooling power densities, short response time *ICT 2005. 24th Int. Conf. on Thermoelectrics, 2005* pp 1–8
- [21] Tainoff D *et al* 2019 Network of thermoelectric nanogenerators for low power energy harvesting *Nano Energy* **57** 804–10
- [22] Li J-F *et al* 2003 Microfabrication of thermoelectric materials by silicon molding process *Sensors Actuators A* **108** 97–102
- [23] Li Y, Buddharaju K, Singh N, Lo G Q and Lee S J 2011 Chip-level thermoelectric power generators based on high-density silicon nanowire array prepared with top-down CMOS technology *IEEE Electron Device Lett.* **32** 674–6
- [24] Bah T-M *et al* 2018 Performance evaluation of silicon based thermoelectric generators interest of coupling low thermal conductivity thin films and a planar architecture *2018 48th European Solid-State Device Research Conf. (ESSDERC)* pp 226–9
- [25] Lacatena V *et al* 2014 Phononic engineering of silicon using ‘dots on the fly’ e-beam lithography and plasma etching *Microelectron. Eng.* **121** 131–4
- [26] Yanagisawa R, Maire J, Ramiere A, Anufriev R and Nomura M 2017 Impact of limiting dimension on thermal conductivity of one-dimensional silicon phononic crystals *Appl. Phys. Lett.* **110** 133108
- [27] Dechaumphai E and Chen R 2012 Thermal transport in phononic crystals: the role of zone folding effect *J. Appl. Phys.* **111** 073508
- [28] Maire J and Nomura M 2014 Reduced thermal conductivities of Si one-dimensional periodic structure and nanowire *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 06JE09
- [29] Qiu B *et al* 2015 First-principles simulation of electron mean-free-path spectra and thermoelectric properties in silicon *Europhys. Lett.* **109** 57006
- [30] Cutler M and Mott N F 1969 Observation of anderson localization in an electron gas *Phys. Rev.* **181** 1336–40
- [31] Fritzsche H 1971 A general expression for the thermoelectric power *Solid State Commun.* **9** 1813–5
- [32] Vullers R J M, van Schaijk R, Doms I, Van Hoof C and Mertens R 2009 Micropower energy harvesting *Solid-State Electron.* **53** 684–93

Heat dissipation in partially perforated phononic nano-membranes with periodicities below 100 nm

Cite as: APL Mater. 10, 051113 (2022); doi: 10.1063/5.0091539

Submitted: 15 March 2022 • Accepted: 28 April 2022 •

Published Online: 25 May 2022






View Online



Export Citation



CrossMark

Antonin M. Massoud,^{1,2} Valeria Lacatena,^{3,4}  Maciej Haras,^{3,4,a)}  Emmanuel Dubois,³  Stéphane Monfray,⁴ Jean-Marie Bluet,^{1,b)}  Pierre-Olivier Chapuis,^{2,b)}  and Jean-François Robillard^{3,b)} 

AFFILIATIONS

¹ Univ Lyon, Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), CNRS, INSA de Lyon, F-69621 Villeurbanne, France

² Univ Lyon, CNRS, INSA-Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CETHIL UMR5008, F-69621 Villeurbanne, France

³ University Lille, CNRS, Centrale Lille, Junia, University Polytechnique Hauts-de-France, UMR 8520 - IEMN-Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, F-59000 Lille, France

⁴ STMicroelectronics, 850, rue Jean Monnet, F-38926 Crolles, France

Note: This paper is part of the Special Topic on Phononic Crystals at Various Frequencies.

a) Current address: CENTERA Laboratories, Institute of High Pressure Physics PAS, Sokołowska 29/37, 01-142 Warsaw, Poland and Center for Advanced Materials and Technologies CEZAMAT, Warsaw University of Technology, Polezki 19, 02-822 Warsaw, Poland.

b) Authors to whom correspondence should be addressed: jean-marie.bluet@insa-lyon.fr; olivier.chapuis@insa-lyon.fr; and jean-francois.robillard@iemn.fr

ABSTRACT

Understanding how thermal-phonon paths can be shaped is key for controlling heat dissipation at the nanoscale. Thermophonic crystals are periodic porous nanostructures with thermal conductivity deviating from effective medium theory, which is possible if the characteristic sizes are of the order of phonon mean free paths and/or if phonons are forced to flow in privileged directions. We investigate suspended silicon nanomembranes with a periodic array of partially perforated holes of original paraboloid shape, with all characteristic lengths below 100 nm. Results from scanning thermal microscopy, a thermal sensing technique derived from atomic force microscopy, indicate that partial perforation of the membranes impacts heat conduction moderately, with the holey crystals showing a thermal conductivity reduction by a factor 6 in comparison to the bulk and a factor 2.5 in comparison to the non-perforated membrane. The impact of the phononic shapes is analyzed in light of a complementary Monte Carlo ray-tracing estimate of the effective phonon mean free paths that include multiple phonon reflection and highlights phonon backscattering.

© 2022 Author(s). All article content, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). <https://doi.org/10.1063/5.0091539>

Blocking thermal phonons in confined geometries is a global strategy pursued by many groups in order to limit heat dissipation in crystalline materials. Configurations involving nanowires,¹ suspended membranes,^{2,3} thin films,⁴ superlattices,^{5,6} or nanoconstrictions^{7,8} have been considered. Dispersion of low-thermal conductivity particles in a crystalline matrix is also an option and is usually known as nanocomposite.^{9,10} Another key category of materials is based on phononic crystals (PnCs),^{11,12} i.e., periodic arrays of inclusions or holes in 2D or 3D configurations, where

reduction of apparent thermal conductivity by a factor larger than 10 was demonstrated.^{13,14} The reason for the reduction is a ballistic transfer between boundaries of the material and constrictions of the flux path in the material between holes/inclusions, which both induce a decrease in local effective mean free paths (MFP). While there were originally some prospects for room-temperature coherent effect on thermal conductivity in such structures,^{15–17} it is now well accepted that these effects manifest only at low temperature.^{18,19} Typical phonon wavelengths are indeed usually lower than 10 nm at

room temperature, and coherent effects require, therefore, material's science bottom-up nanofabrication to control sizes in this regime close to ambient.^{5,6}

At room temperature, understanding how phonon paths can be blocked efficiently for a given amount of matter is, therefore, a key issue.^{20,21} It was shown that the surface/volume ratio is an important parameter for many geometries.²² In addition, there are prospects that dendritic-like structures possess phonon-open channels while also holding “dead arms” where heat transport is mostly inefficient.²³ A drawback of these structures is their randomness. Here, we investigate partially perforated phononic membranes, which are 60 nm thin suspended membranes²⁴ with hole periodicities in the sub-100 nm regime,²⁵ i.e., well below the average mean-free path of silicon (close to 200 nm^{4,26}). In contrast to previous studies,^{2,27–29} the holes are not fully perforating the membranes and possess a paraboloid shape, with the maximal radius on the surface close to 20 nm. These novel structures may be more stable than fully perforated counterparts or could be filled at will. The original shapes complicate the Raman-thermometry analysis or other optics-based techniques as absorption may be non-homogeneous in the structures. As a result, we measure the thermal conductivity of these structures using scanning thermal microscopy (SThM).³⁰ The experimental results are compared to a ray-tracing estimation of frequency-dependent phonon mean free paths,³¹ which accounts for multiple reflections and highlights phonon backscattering.

The suspended silicon membrane strips have a length of 200 μm , a width of 10 μm , and a thickness t measured close to 60 nm as in Ref. 24 [see Fig. 1(a) for a cross-sectional schematic and Fig. 1(b) for a top view]. The fabrication process flow^{25,32} is illustrated in the [supplementary material](#), Fig. 1, and briefly summarized below. The sequence starts with a cleaned silicon-on-insulator (SOI)

wafer of thicknesses 68 ± 0.5 and 147 ± 1.7 nm for SOI and buffer oxide (BOX), respectively, as determined by ellipsometric measurements. The PnCs are defined by high-resolution electron beam lithography and etched through the SOI layer using selective Cl_2 Reactive Ion Etching (RIE) plasma. Three different pitches p of 60, 80, and 100 nm are targeted. The openings for the cavities are etched down to the Si substrate using RIE plasma using SF_6/Ar for top Si layer etching and $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ for BOX etching. Afterward, thermal oxidation is performed in order to grow 12 nm of wet oxide (SiO_2), which is used to protect the SOI layer during the suspension steps. A $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ based RIE plasma then selectively removes the wet SiO_2 grown previously from the cavities' bottom exposing the Si substrate. The Si substrate is then isotropically etched to release the SOI-BOX membrane using XeF_2 gas. The fabrication process is finalized by removing the BOX and wet SiO_2 using hydrofluoric acid in the vaporous phase. Figure 1(c) shows a zoom on the phononic holes at the end of the process. White shells are observed around the holes. By performing atomic force microscopy with a sharp tip on top of the membranes (see the [supplementary material](#), Fig. 2), we reveal that the hole radius on the top surface includes these shells, which are signatures of the non-vertical inner walls in the holes. Statistical analysis of etched PnCs shows that holes have well-defined diameters $2R$ with a standard deviation around 5% of the average diameter, which represents less than 1 nm. It is important to note that the hole radii are modified when changing the pitches ([supplementary material](#), Figs. 2 and 3). In addition, transmission electron microscopy (TEM) cross sections are performed. They indicate that the holes do not fully perforate the membrane [see Fig. 1(d)], having a valley-shape with a depth h larger than 30 nm for the pitch 100 nm and most likely smaller for smaller pitches. A table summarizing all the dimensions is provided in the [supplementary material](#). It is interesting to note that three characteristic lengths can be associated with the complex geometry: t , the neck size in-between holes $p-2R$, and the distance between the bottom of a hole and the bottom of the membrane $t-h$.

The membranes are characterized thermally by SThM. This technique is based on atomic force microscopy and involves a thermal sensor in the tip.³⁰ We use a Wollaston-microwire SThM probe, which consists in a $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ metallic-alloy filament of $\sim 200 \mu\text{m}$ in length bent in a V-shape. The diameter of the filament is about 5 μm (see the [supplementary material](#), Fig. 3, for a photograph of the PtRh sensor). Note that these sizes are close to those of the membrane. The SThM probe is self-heated through Joule effect by passing a current in the filament. The filament average temperature rise $\Delta T = T - T_0$ is determined by inserting it in a Wheatstone bridge, which allows fine measurements of electrical resistance variations. The probe electrical resistance depends on temperature,

$$R = R_0(1 + \alpha \cdot \Delta T), \quad (1)$$

where R_0 is the electrical resistance in the absence of Joule heating at room temperature T_0 and $\alpha = 1.66 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ is the temperature coefficient of the electrical resistance (TCR). A key point is that ΔT decreases when the tip reaches a region where heat can be dissipated more efficiently into the sample. The temperature rises resulting from scans along the membranes performed under ambient conditions are shown in Fig. 2. Large plateaus can be observed close to

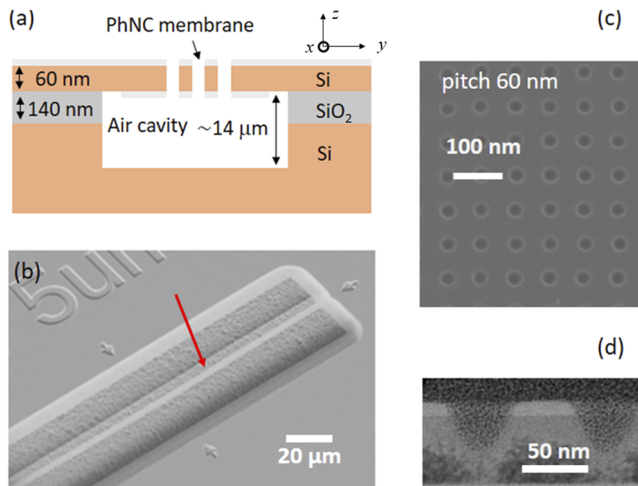


FIG. 1. Phononic membranes investigated. (a) Schematic of the suspended silicon membranes fabricated from silicon-on-insulator samples. (b) SEM image of a membrane strip viewed from the top (red arrow). (c) Zoom on the phononic crystal in the case of a pitch of 60 nm. (d) Cross-section obtained by transmission electron microscopy (different batch, before final top oxide etching) for a phononic membrane of pitch 100 nm.

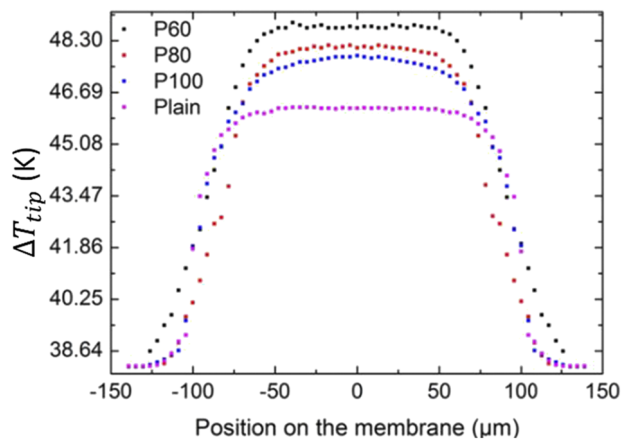


FIG. 2. SThM probe temperature rise according to the position along a membrane for three periodicities (P , in nm) and a reference plain membrane.

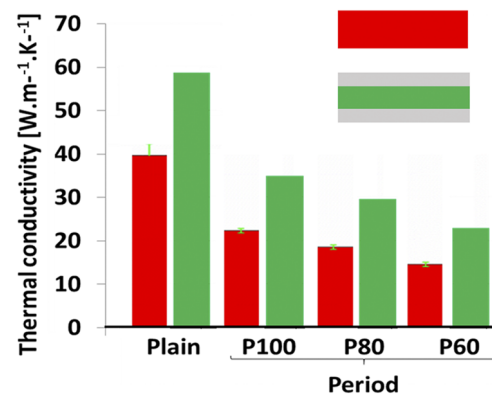


FIG. 3. Effective thermal conductivity of the suspended membranes. Red: thermal conductivity assumed isotropic and not accounting for the presence of a native oxide layer at each side of the membrane. Green: Thermal conductivity of the inner part of the membrane assumed coated with 1.5 nm oxide layer at each side.

the membrane centers indicating a fin-like behavior, which is associated with heat losses in air for the membrane top surface and an exchange through air with the substrate below (thermal radiation is negligible).²⁴ The plain membrane dissipates the most, and decreasing the pitch induces an increase of the temperature. This means that the membranes with the smallest pitches are thermally more resistive, in agreement with the picture that the surface-to-volume ratio in these objects is larger and that the phonon effective mean free path is reduced accordingly. The thermal conductivity of the membranes is determined from the plateau values (Fig. 2) according to a method involving (i) a splitting of the heat transfer contributions due to air and due to contact in the SThM-probe average temperature variation, (ii) a calibration based on bulk materials, and (iii) FEM simulation of the whole geometry, where the membrane is considered as a single material. This method is described in detail in a previous publication.²⁴

The effective thermal conductivities of the membranes, considered isotropic, are found to range between 40 and 15 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ (red bars in Fig. 3), which is between 3.7 and 10 times smaller than the bulk value ($\lambda_{\text{bulk}} = 148 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$). It was shown in Ref. 24 that SThM performed in ambient conditions probes both in-plane and cross-plane heat conduction. While in-plane thermal conductivity is often probed under vacuum condition, cross-plane heat conduction is affected by the presence of the native oxide. Considering the two layers at each side of the membrane, the value of the inner part made only of silicon, supposed isotropic, is found to range between ~ 60 and $23 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, which is 2.5 to 6.4 times smaller than the bulk value (green bars in Fig. 3). The holes, therefore, decrease thermal conductivity by a factor ~ 2.5 , in addition to the 2.5 factor associated with thickness reduction. This value shows that nanostructuring allows reducing the effective thermal conductivity, but not necessarily with a factor as large (~ 85 in Ref. 14) as suggested by other works. In addition, reducing the thickness may be simpler than obtaining complex shapes.

We now turn to a numerical analysis. For unperforated membranes, the in-plane thermal conductivity can be calculated semi-analytically with the Casimir–Fuchs–Sondheimer (CFS) model,^{33–36}

which considers that diffuse reflections by boundaries can reduce the apparent free path in a confined geometry. Indeed, such reflections with the top and bottom surfaces essentially extinguish phonons, since they have equal probability to be scattered along the gradient/membrane direction or in the opposite direction (diffuse reflection induces a cosine distribution law for the phonon packets departing from the surface, which is maximal at the normal to the surface). For structural elements that do not have such equal probability, such as surfaces of the holes that are not parallel to the gradient direction, the path of the phonons is to be followed until they reach their bulk mean free path. We extend the CFS theory by averaging the mean free path in the membrane. The reduction factor F for the spectral thermal conductivity is computed from the projection of the average free path along the gradient direction (here y) for a membrane of thickness t and unit cell of period p ,

$$F(\Lambda) = \frac{3}{2\pi \cdot f \cdot p^2 t \cdot \Lambda_0} \int_{-\frac{p}{2}, -\frac{p}{2}, -\frac{p}{2}}^{\frac{p}{2}, \frac{p}{2}, \frac{p}{2}} dx dy dz V(x, y, z) \times \int_0^\pi d\theta \int_0^\pi d\phi \Lambda(x, y, z, \theta, \phi) \sin^2 \theta \sin \phi. \quad (2)$$

V is a function that describes the local presence of matter or void ($\int V dx dy dz = f \cdot p^2 t$, where f is the filling fraction), Λ_0 is the bulk mean free path (for silicon its averaged value is 180 nm when accounting only for acoustic modes²⁶), and Λ the position- and angle-dependent free path. In the absence of hole ($V = 1$, $\int V dx dy dz = p^2 t$) Eq. (2) reproduces the CFS model; it further allows observing the impact of the phononic crystal for arbitrary shapes of holes. Monte Carlo sampling is performed for initial phonon position, initial phonon direction (forward direction only), and total distance traveled, according to the bulk mean free path. Directions after diffuse reflections are also selected from Monte Carlo sampling. Examples of phonon paths for fully diffuse or fully specular reflection are provided in the supplementary material (see the video). The numerical results provided in the following consider only diffuse reflections, which is most likely at room temperature. It

is found that many reflections are still due to the membrane sides due to the thinness of the membrane (60 nm) compared with the average mean free path. The reduction factor F depends on the value of the actual bulk mean free path and is given for varying hole shapes in Fig. 4. It can be seen that paraboloids decrease the free paths less efficiently (curves are located very close) than fully perforating cylinders, the latter being able to reduce the effective mean free path by a factor two with respect to the pristine membrane around 100 nm.

One of the reasons for the decrease in mean free path is the possibility of backscattering of the phonons, as underlined by the shape of the distribution shown in the inset of Fig. 4. Note that backscattering cannot be predicted if the first scattering event with a hole is assimilated to extinction as in the CFS usual model and previous phonon ray-tracing treatments.³⁷ The shape of the distribution of free paths (projected along the gradient direction) is therefore modified with a more-pronounced peak, as shown for nanowires in Ref. 38. For paraboloidal holes, the backscattering effect is weaker and local free paths are positive, albeit reduced, behind the holes, as shown by the position-dependent free path map of Fig. 5(a) (see the supplementary material for the case of perforating holes). It is also enlightening to analyze the direction dependence of the free path distribution. Some directions are found to favor the transport in Fig. 5(b), for instance, those parallel to the membrane surface and keeping away from the holes. This feature was exploited by the Nomura group to create staggered crystals, which are less favorable for heat transport.²⁰ It is important to note that phonons transported cannot be distributed homogeneously after their free paths [Fig. 5(a)], which probably induces local nonequilibrium distribution.³⁹ In our model based on CFS, strong local nonequilibrium inhomogeneities are not accounted for. To analyze the transport beyond such approximation, a full Monte Carlo spatial scheme would be needed.^{8,39–41}

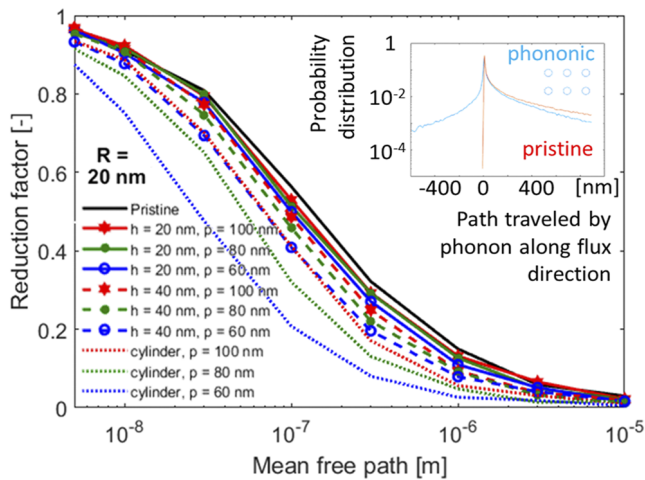


FIG. 4. Reduction factor for in-plane thermal conductivity in membranes for various periodicities p and hole depths h . The paraboloidal holes have a maximal radius $R = 20$ nm. Inset: Probability for a phonon to travel a certain distance along the flux direction in the case of a perforating cylindrical hole.

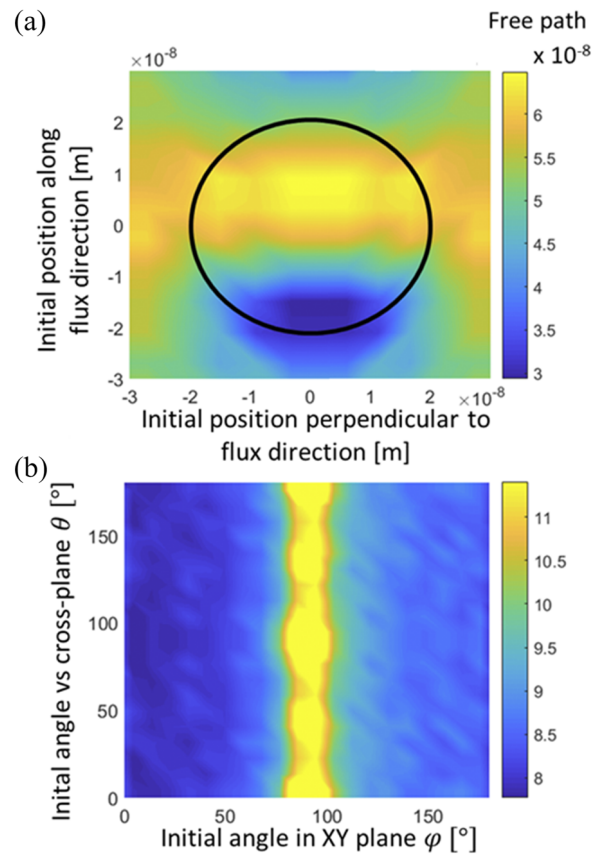


FIG. 5. Phonon free paths as a function of initial position and direction in the case of paraboloidal holes with mean free path 200 nm ($R = 20$ nm, $h = 40$ nm). (a) Average distance traveled in the flux direction (y) as a function of initial position in the (x,y) plane. The circle underlines the position of the hole. (b) Average distance traveled as a function of initial angle.

The last ingredient missing for computing the in-plane thermal conductivity in the membranes is the mean free path distribution $d\lambda/d\Lambda$ in silicon bulk,^{45,46}

$$\lambda_{membrane} = \int_{\Lambda=0}^{\infty} \frac{d\lambda}{d\Lambda} F(\Lambda) d\Lambda. \quad (3)$$

Many works aimed at determining this distribution $d\lambda/d\Lambda$. Some theoretical ones are based on the knowledge of relaxation times and require inputs related to the phonon dispersion such as heat capacity and group velocity ($c_p(\omega), v_g(\omega)$), while other works do not need prior knowledge of dispersion. Regularization of ill-posed inverse problem can be required, and there is still uncertainty with respect to the actual distribution. As a result, we tested various mean free path (MFP) distributions,^{40,42–44} as shown in Fig. 6 (light full lines—see the supplementary material, Sec. 5, for more details on the distributions considered). In the following, we consider that thermal conductivity in the membrane is isotropic, since the experimental value was determined for an equivalent isotropic material. This allows comparing equivalent quantities. Note also that prediction of the cross-plane contribution depends on many

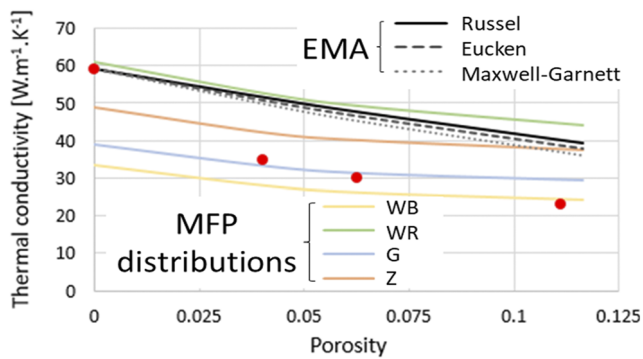


FIG. 6. Thermal conductivity vs porosity (void fraction). Experimental data (red dots) are compared with effective medium approximations accounting for reduction of mean free path in pristine membranes and full computations, including mean free path distributions, taken from models WB,⁴² WR,⁴⁰ G,⁴³ or based on experimental data Z.⁴⁴

unknown parameters related to the native oxide. The four tested distributions provide all values close to that found experimentally, but with a slope vs porosity that seems less steep. We speculate that the difficulty in reproducing the exact experimental trend with the models is due to the local phonon nonequilibrium observed in Fig. 5. Another reason could be some anisotropy of thermal conductivity. Interestingly, all the model slopes are less steep than those of different effective medium approximations (EMA, see the [supplementary material](#), Sec. 6), given by the black lines. In these models, the thermal conductivity of the host medium is assimilated to the pristine membrane one as in Ref. 22. An interesting point is that the experimental thermal conductivities of the holey membranes are well below the EMA predictions, demonstrating that the actual shape of the hole is important and that ballistic thermal transport takes place at the local scale. Note that this was not necessary the case for some data reported for thermophononic crystals in the past,⁴⁷ since some works included objects with sizes larger than the average bulk mean free path.

In conclusion, we have measured the thermal conductivity of partially perforated phononic membranes. These structures could be useful as more stable than fully perforated membranes. A porosity only slightly larger than ~12% allows for reducing thermal conductivity by a factor 2.5 with respect to the membrane, leading to a factor 6 reduction in comparison with the bulk. Thermal conductivity decreases in a more pronounced way than predictions of effective medium approximations, and the pore shape influences the thermal conductivity, which is a feature that is not captured by the reduced mean free path approach. The exact paths traveled by thermal phonons in sub-mean free path size objects is therefore key for determining effective heat-conduction properties.

See the [supplementary material](#) for further information about the fabrication process, the hole shape characterization, an image of SThM scanning on a membrane, the Monte Carlo computing of the mean free paths, the mean free path distributions tested, and the considered effective medium approximations. Video samples of the phonon paths are also provided.

The authors acknowledge support from INSA Lyon through BQR project MaNaTherm, EU projects QuantiHeat and ERC (Grant No. UPTEG 338179), ANR project NanoHeat, and Project NANO2017. This work was partly supported by the STMicronics-IEMN common laboratory and the RENATECH French network. The authors thank Dr. S. Gomes and Dr. S. Lefevre for useful discussions and R. Bon and F. Andre for the TEM images. The authors also thank Dr. T. Skotnicki for discussions.

AUTHOR DECLARATIONS

Conflict of Interest

The authors have no conflicts to disclose.

Author Contributions

A.M.M., V.L., and M.H. contributed equally to this work.

DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding authors upon reasonable request.

REFERENCES

- D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2934 (2003).
- J. A. Johnson, A. A. Maznev, J. Cuffe, J. K. Eliason, A. J. Minnich, T. Kehoe, C. M. S. Torres, G. Chen, and K. A. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 025901 (2013).
- J. Cuffe, O. Ristow, E. Chávez, A. Shchepetov, P.-O. Chapuis, F. Alzina, M. Hettich, M. Prunnila, J. Ahopelto, T. Dekorsy, and C. M. Sotomayor Torres, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 095503 (2013).
- Y. S. Ju and K. E. Goodson, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3005 (1999).
- J. Ravichandran, A. K. Yadav, R. Cheaito, P. B. Rossen, A. Soukiasian, S. J. Suresha, J. C. Duda, B. M. Foley, C.-H. Lee, Y. Zhu, A. W. Lichtenberger, J. E. Moore, D. A. Muller, D. G. Schlom, P. E. Hopkins, A. Majumdar, R. Ramesh, and M. A. Zurbuchen, *Nat. Mater.* **13**, 168 (2014).
- M. N. Luckyanova, J. Garg, K. Esfarjani, A. Jandl, M. T. Bulsara, A. J. Schmidt, A. J. Minnich, S. Chen, M. S. Dresselhaus, Z. Ren, E. A. Fitzgerald, and G. Chen, *Science* **338**, 936 (2012).
- J.-S. Heron, C. Bera, T. Fournier, N. Mingo, and O. Bourgeois, *Phys. Rev. B* **82**, 155458 (2010).
- W. Park, G. Romano, E. C. Ahn, T. Kodama, J. Park, M. T. Barako, J. Sohn, S. J. Kim, J. Cho, A. M. Marconnet, M. Asheghi, A. M. Kolpak, and K. E. Goodson, *Sci. Rep.* **7**, 6233 (2017).
- Y. Benveniste, *J. Appl. Phys.* **61**, 2840 (1987).
- C.-W. Nan, R. Birringer, D. R. Clarke, and H. Gleiter, *J. Appl. Phys.* **81**, 6692 (1997).
- T. Vasileiadis, J. Varghese, V. Babacic, J. Gomis-Bresco, D. Navarro Urrios, and B. Graczykowski, *J. Appl. Phys.* **129**, 160901 (2021).
- M. Maldovan, *Nature* **503**, 209 (2013).
- A. M. Marconnet, T. Kodama, M. Asheghi, and K. E. Goodson, *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **16**, 199 (2012).
- J. Tang, H.-T. Wang, D. H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russell, and P. Yang, *Nano Lett.* **10**, 4279 (2010).
- J.-K. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese, and J. R. Heath, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 718 (2010).
- P. E. Hopkins, C. M. Reinke, M. F. Su, R. H. Olsson, E. A. Shaner, Z. C. Leseman, J. R. Serrano, L. M. Phinney, and I. El-Kady, *Nano Lett.* **11**, 107 (2011).

- ¹⁷E. Dechaumphai and R. Chen, *J. Appl. Phys.* **111**, 073508 (2012).
- ¹⁸J. Maire, R. Anufriev, R. Yanagisawa, A. Ramiere, S. Volz, and M. Nomura, *Sci. Adv.* **5**, e1700027 (2017).
- ¹⁹N. Zen, T. A. Puurtinen, T. J. Isotalo, S. Chaudhuri, and I. J. Maasilta, *Nat. Commun.* **5**, 3435 (2014).
- ²⁰R. Anufriev, A. Ramiere, J. Maire, and M. Nomura, *Nat. Commun.* **8**, 15505 (2017).
- ²¹R. Anufriev and M. Nomura, *Mater. Today Phys.* **15**, 100272 (2020).
- ²²A. Minnich and G. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 073105 (2007).
- ²³A. M. Massoud, P.-O. Chapuis, B. Canut, and J.-M. Bluet, *J. Appl. Phys.* **128**, 175109 (2020).
- ²⁴A. M. Massoud, J.-M. Bluet, V. Lacatena, M. Haras, J.-F. Robillard, and P.-O. Chapuis, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 063106 (2017).
- ²⁵V. Lacatena, M. Haras, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, and E. Dubois, *Microelectron. Eng.* **121**, 131 (2014).
- ²⁶W. Cheng, A. Alkurdi, and P.-O. Chapuis, *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **24**, 150 (2020).
- ²⁷S. Neogi, J. S. Reparaz, L. F. C. Pereira, B. Graczykowski, M. R. Wagner, M. Sledzinska, A. Shchepetov, M. Prunnila, J. Ahopelto, C. M. Sotomayor-Torres, and D. Donadio, *ACS Nano* **9**, 3820 (2015).
- ²⁸B. Graczykowski, A. El Sachat, J. S. Reparaz, M. Sledzinska, M. R. Wagner, E. Chavez-Angel, Y. Wu, S. Volz, Y. Wu, F. Alzina, and C. M. Sotomayor Torres, *Nat. Commun.* **8**, 415 (2017).
- ²⁹M. Nomura, J. Nakagawa, Y. Kage, J. Maire, D. Moser, and O. Paul, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 143102 (2015).
- ³⁰S. Gomès, A. Assy, and P.-O. Chapuis, *Phys. Status Solidi A* **212**, 477 (2015).
- ³¹J. Lee, W. Lee, G. Wehmeyer, S. Dhuey, D. L. Olynick, S. Cabrini, C. Dames, J. J. Urban, and P. Yang, *Nat. Commun.* **8**, 14054 (2017).
- ³²M. Haras, V. Lacatena, T. M. Bah, S. Didenko, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, and E. Dubois, *IEEE Electron Device Lett.* **37**, 1358 (2016).
- ³³H. B. G. Casimir, *Physica* **5**, 495 (1938).
- ³⁴J. Ziman, "Electrons and phonons," in *The Theory of Transport Phenomena in Solids*, 2001st ed. (Oxford University Press, 1961).
- ³⁵K. Fuchs, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **34**, 100 (1938).
- ³⁶E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.* **1**, 1 (1952).
- ³⁷A. Jain, Y.-J. Yu, and A. J. H. McGaughey, *Phys. Rev. B* **87**, 195301 (2013).
- ³⁸R. Anufriev, S. Gluchko, S. Volz, and M. Nomura, *ACS Nano* **12**, 11928 (2018).
- ³⁹Q. Hao, D. Xu, H. Zhao, Y. Xiao, and F. J. Medina, *Sci. Rep.* **8**, 9056 (2018).
- ⁴⁰B. T. Wong, M. Francoeur, and M. Pinar Mengüç, *Int. J. Heat Mass Transfer* **54**, 1825 (2011).
- ⁴¹D. Lacroix, K. Joulain, and D. Lemonnier, *Phys. Rev. B* **72**, 064305 (2005).
- ⁴²A. Ward and D. A. Broido, *Phys. Rev. B* **81**, 085205 (2010).
- ⁴³J. V. Goicochea, M. Madrid, and C. Amon, *J. Heat Transfer* **132**, 102401 (2010).
- ⁴⁴L. Zeng, K. C. Collins, Y. Hu, M. N. Luckyanova, A. A. Maznev, S. Huberman, V. Chiloyan, J. Zhou, X. Huang, K. A. Nelson, and G. Chen, *Sci. Rep.* **5**, 17131 (2015).
- ⁴⁵A. J. Minnich, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 205901 (2012).
- ⁴⁶F. Yang and C. Dames, *Phys. Rev. B* **87**, 035437 (2013).
- ⁴⁷M. Nomura, Y. Kage, J. Nakagawa, T. Hori, J. Maire, J. Shiomi, R. Anufriev, D. Moser, and O. Paul, *Phys. Rev. B* **91**, 205422 (2015).

Fabrication of Thin-Film Silicon Membranes With Phononic Crystals for Thermal Conductivity Measurements

Maciej Haras, Valeria Lacatena, Thierno Moussa Bah, Stanislav Didenko, Jean-François Robillard, Stéphane Monfray, Thomas Skotnicki, *Fellow, IEEE*, and Emmanuel Dubois, *Member, IEEE*

Abstract—Thermoelectricity struggles with the lack of cheap, abundant, and environmentally friendly materials. Silicon could overcome this deficiency by proposing high harvested power density, simplicity, availability, harmlessness, CMOS compatibility, and cost reduction. However, despite its high Seebeck coefficient and electrical conductivity, silicon is an inefficient thermoelectric material due to a high thermal conductivity (κ). Modern nano-fabrication techniques enable reduction of κ in silicon through attenuation of thermal phonons. In this letter, the design and the fabrication of nanostructured material onto κ measurement platforms are presented. The proposed fabrication process is versatile and ensures compatibility with CMOS technologies. The proposed devices enable precise κ measurement owing to a careful management of thermal losses. Characterization resulted in a two-fold ($\kappa = 59 \pm 10$ W/m/K) reduction below bulk value for a 54-nm-thick plain silicon membranes. Further reduction is measured at $\kappa = 34.5 \pm 7.5$ W/m/K for membranes with phononic crystals.

Index Terms—Thermoelectricity, silicon, phonons, thin film devices, semiconductor materials measurements, fabrication.

I. INTRODUCTION

URGED by the worldwide increasing demand in energy [1], constrained by the limited reserves of fossil fuel [2] and faced by the problem of global climate change [3], [4], all innovative solutions contributing to improve the renewable production of energy are playing a strategic role. Among all energies produced worldwide, heat represents the highest wastes, in global scale around half of input energy being lost as a waste heat [5], [6]. In this context, harvesting of heat losses is extremely important and contributes to wiser, durable, economic usage of fossil fuels. Energy production from waste is also spurred by continually rising popularity of network-connected, mobile and energetically autonomous devices contributing in growth of the so-called *Internet-of-Things* [7].

Manuscript received July 29, 2016; revised August 10, 2016; accepted August 10, 2016. Date of publication August 30, 2016; date of current version September 23, 2016. This work was supported in part by the STMicroelectronics–IEMN Common Laboratory and in part by the European Research Council under Grant 338179. The review of this letter was arranged by Editor M. Radosavljevic. (*Corresponding author: Maciej Haras.*)

M. Haras, V. Lacatena, S. Didenko, J.-F. Robillard, and E. Dubois are with IEMN/ISEN, 59652 Villeneuve d’Ascq, France (e-mail: maciej.haras@isen.iemn.univ-lille1.fr).

T. M. Bah is with the IEMN/ISEN, 59652 Villeneuve d’Ascq, France, and also with the STMicroelectronics, 38920 Crolles, France.

S. Monfray and T. Skotnicki are with STMicroelectronics, 38920 Crolles, France

Color versions of one or more of the figures in this letter are available online at <http://ieeexplore.ieee.org>.

Digital Object Identifier 10.1109/LED.2016.2600590

0741-3106 © 2016 IEEE. Translations and content mining are permitted for academic research only. Personal use is also permitted, but republication/redistribution requires IEEE permission. See http://www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/index.html for more information.

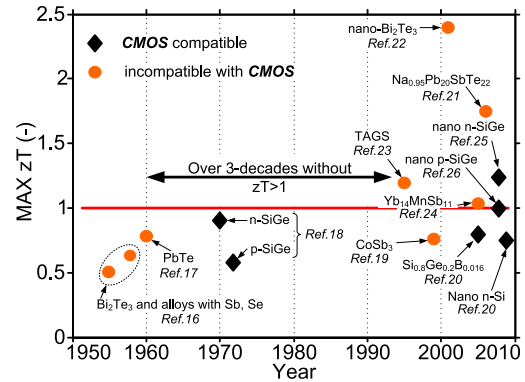


Fig. 1. Historical evolution of non-dimensional-figure-of-merit zT for chosen thermoelectric materials, based on [16]–[26].

Despite the omnipresence of waste heat, its conversion into electric energy is challenging and thus restricts thermoelectricity only to niche applications *e.g.* medical [8], spatial [9], automotive [10] or advanced industrial [11]. The main reason for such a situation is the lack of cheap thermoelectrically efficient materials. The evaluation of material’s thermoelectric performance relies on maximizing the non-dimensional figure of merit ($zT = S^2\sigma T/\kappa$) [12]. Where S is the thermopower, T the temperature, σ the electrical conductivity and ($\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$) the thermal conductivity. In semiconductors, thermal conductivity is a sum of two contributions: dominating lattice κ_{ph} and negligible electronic κ_e [13]. Ideal thermoelectric material should exhibit antagonistic high crystal-like σ and low glass-like κ [14]. Optimizing zT is very challenging because κ ; σ and S are interdependent. As depicted in FIG. 1 it took over 30-years to develop a material exhibiting zT higher than one. FIG. 1 also reveals that a vast majority of thermoelectrics are harmful, complex, expensive, incompatible with CMOS fabrication technologies and toxic. CMOS compatible materials namely Silicon (*Si*), Germanium (*Ge*) or Silicon-Germanium (*Si_xGe_{1-x}*) are not marked with the aforementioned disadvantages but due to high bulk κ their usage in thermoelectricity is limited only to *Si_xGe_{1-x}*. Interestingly from the electrical standpoint *Si*, *Ge* and *Si_xGe_{1-x}* are offering comparable harvesting capabilities to conventional Bismuth-Telluride *Bi₂Te₃* [15].

II. FABRICATION AND CHARACTERIZATION

New fabrication techniques enabled to boost zT by suppression of κ_{ph} with minor impact on electric transport [27], [28]. This reduction is observed in low-dimensional materials

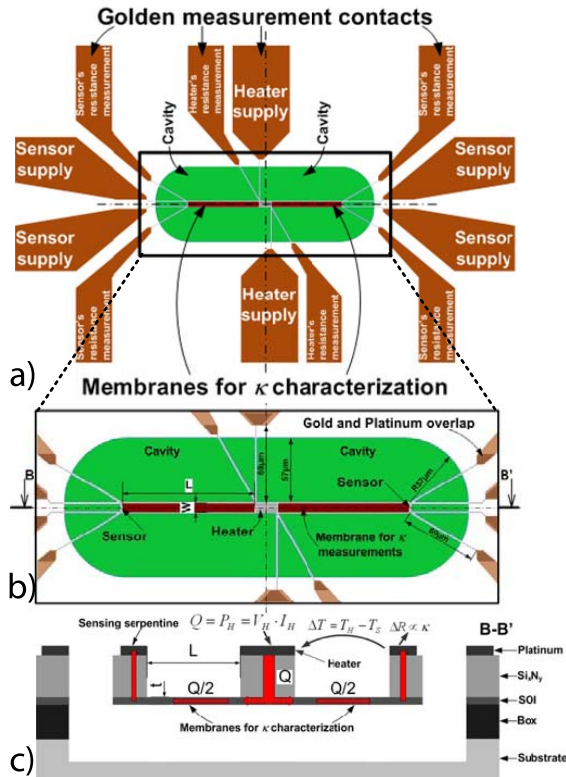


Fig. 2. Layout of measurement platform for thermal conductivity characterization in thin-film materials with phononic-crystals; a) full top-view on device; b) zooming on the membrane; c) cross-sectional view along the B-B' cutline.

e.g. quantum-dots [29], nano-wires [30], thin-films [27], [28], [31], [33]–[41], phononic crystals [27], [32], [42] or superlattices [22], [43]. This is an opportunity to improve thermoelectric efficiency for *CMOS* compatible materials [44] contributing to *CMOS*-based thermoelectric generators commercialization through mass production and cost reduction.

To experimentally reveal κ reduction in nanostructured *Si* a measurement platform based on Silicon-on-Insulator (*SOI*) technology has been designed, fabricated and characterized. Thermal characterization of thin-film materials is challenging due to the high influence of heat leakages. In the literature, four main techniques able to measure κ in nanostructured materials are reported (FIG. 5): Raman thermometry [31], thermoreflectance [32], [33], 3- ω method [34] and electro-thermal [27], [28], [35]–[41]. This device uses the electro-thermal method owing to its simplicity and, more important, the similarity between this configuration and an actual thermopile. Measurement platforms are designed to thermally insulate the characterized membrane from the surroundings and to privilege one-dimensional heat flow (Q) through the membrane. FIG. 2a) and b) depicts the top view on the device.

Design integrates two main aims: (i) the management of thermal insulation and (ii) as high as possible electrical and thermal symmetry of the device. Merging those two goals crucially improves the precision of the measurements. Thermal insulation of the membrane is achieved through the suspension of the membrane from the substrate and by applying a sensor/heater voltage via long thermally resistive arms. Moreover, the Q flow through the membrane is maximized thanks to thermal conductance matching between the membrane and the arms. The thermal conductances of the arms and membranes

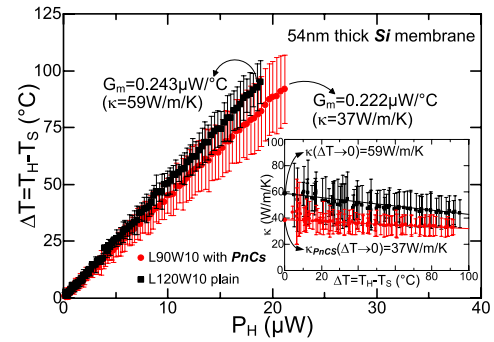


Fig. 3. Heater-sensor temperature difference versus heater's power for plain and phononic membranes. Inset plot presents κ versus ΔT for same membranes. Results based on four separate measurements for each of the devices.

are almost equal making the Q as high as possible. For further improvement of measurement precision the reduction of heat convection losses is achieved by performing the measurement in vacuum allowing to assume that heat generated in the heater equals to applied Joule power ($Q = P_H$). Thermal insulation limits the heat propagation paths privileging the heat generated in centrally situated heater to flow through the two identical suspended membranes towards sensors FIG. 2c). Heat flowing in each of the membranes ($Q/2$) rises sensor temperature shifting its resistance. Finally, κ is retrieved using Eq. 1:

$$\kappa = G_m \cdot \frac{L}{W \cdot t} \quad (1)$$

where L , W and t are membrane length, width and thickness respectively, G_m is membrane thermal conductance. FIG. 3 depicts the heater-sensor temperature difference (ΔT) versus P_H used to determine G_m . Fabrication of membranes with $L = \{30; 60; 90; 120\} \mu\text{m}$ and $W = \{5; 10\} \mu\text{m}$ enabled statistical treatment of measured κ .

Inset plot in FIG. 3 show that κ value is found at $\Delta T \rightarrow 0$ corresponding to theoretic condition for κ determination.

In this topology two identical membranes are exposed to equal thermal conditions. This particularity allows performing comparative κ measurements upon two membranes exposed to the same fabrication and measurement conditions.

The fabrication process flow is depicted in FIG. 4. Departure point is *SOI* wafer with 70nm thick active layer upon which high resolution lithographically defined phononic crystals (*PnCs*) patterns are etched using chlorine-based Reactive Ion Etching (*RIE*) [45] (*STEP: 1*). Thanks to highly selective chlorine-based *RIE* the *PnCs* hole diameter is typically 20nm with a pitch of 60nm, which is so far the lowest reported dimensionality in a *CMOS* compatible process. In the FIG. 4 it is visible that the *PnCs* feature regular pitch and diameters and are defect free. Afterwards, a 12nm thick stop etch layer of thermal oxide (SiO_2) is grown followed by 100nm thick low stress silicon nitride (Si_xN_y) deposition (*STEP: 2*). Openings of cavities are subsequently etched down to the substrate using *RIE* under SF_6/Ar atmosphere (*STEP: 3*). In *STEP: 4* the sidewalls of the *SOI* are protected using SiO_2 . The Si_xN_y overlayer is selectively removed from the top of the membrane to avoid parasitic thermal conduction using SF_6/Ar -based *RIE* (*STEP: 5*). Si_xN_y is etched till SiO_2 sacrificial layer grown in *STEP: 2*. Subsequently, two metallization are performed. Firstly a 30nm thick platinum layer (*Pt*) to form heater and sensor (*STEP: 6*). Secondly, a 250nm thick gold layer (*Au*)

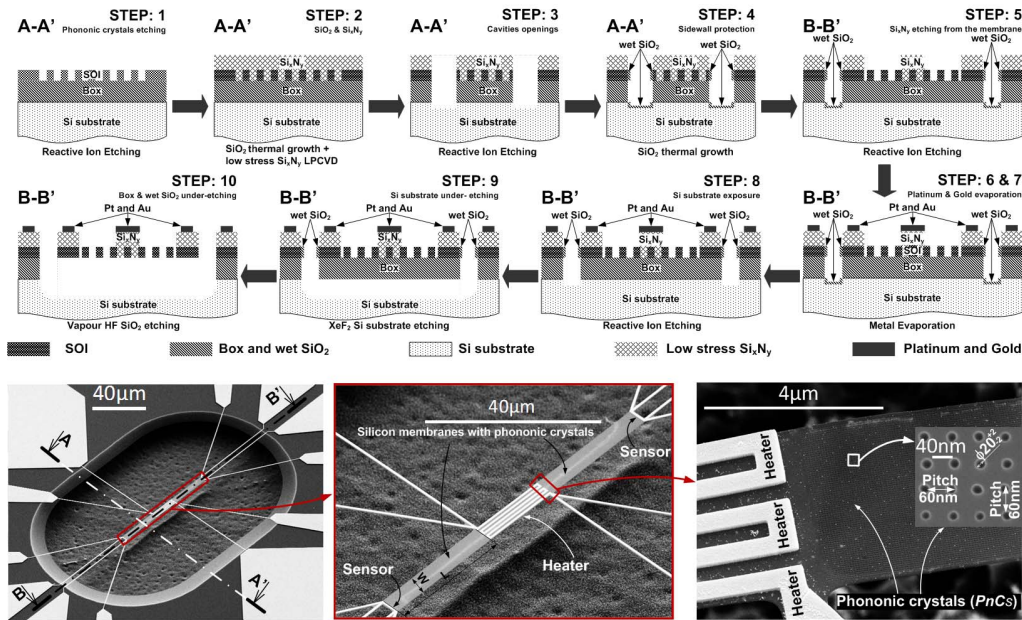


Fig. 4. Fabrication sequence of thermal conductivity measurement platform in suspended thin-film silicon membranes with integrated phononic crystals. Process flow showed after each inner step of fabrication using cross-sectional view along A-A' and B-B' cutlines presented in the photo. Pictures show the view on whole device, zoom on the membrane, finally the phononic crystals are showed highlighting their dimensionality.

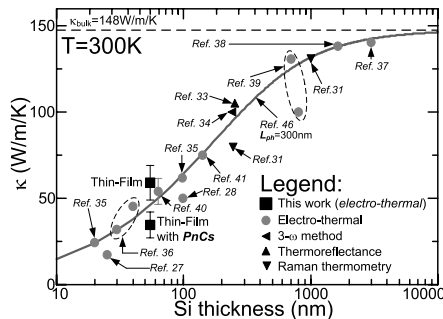


Fig. 5. Silicon thermal conductivity versus thickness. κ values related to this work includes measurements for all membranes with different L and W .

to structure measurement pads (*STEP: 7*). Consequently, to expose the substrate, SiO_2 grown in *STEP: 4* is selectively removed from the cavities bottoms using CH_4 , N_2 , O_2 based *RIE* (*STEP: 8*). The two final *STEPS* consist in releasing the membrane from the substrate. The silicon handler is under-etched by XeF_2 in gaseous phase (*STEP: 9*). Finally, the buried oxide (*Box*) layer is removed by vapor phase hydrofluoric etching (*STEP: 10*). Pictures in FIG. 4 depict the final device. The membrane is insulated from the substrate relying only on the 60 μm long arms.

III. RESULTS

We report $\kappa = 59 \pm 10 \text{ W/m/K}$ for a plain membrane and $\kappa = 34.5 \pm 7.5 \text{ W/m/K}$ for membrane with integrated *PnCs*, both membranes being 54nm thick. Comparing measured κ with the theoretical model [46], using dominant mean free path for phonons $L_{ph} = 300 \text{ nm}$, it can be remarked that the characterized κ for thin-film *Si* is slightly higher than theoretical value. The reason is the imprecise estimation of heater's and sensor's temperatures due to the thin spacer layer of SiO_2 placed between Si_3N_4 and *SOI*. The heat losses in SiO_2 spacer were neglected during the analysis.

The maximal temperature drop over the spacer is estimated to be $\Delta T_{\text{SiO}_2} = 0.04^\circ\text{C}$ which is incomparably small comparing with ΔT along the membrane. Secondly, the accuracy of this method relies also on the precision of measurement equipment which is limited especially for at ΔT . For membranes with *PnCs* patterning the κ value may be higher than the expected one owing to not controlled etching depth of *PnCs*, which may result in situation that thin-film *SOI* membrane is not completely etched through and κ reduction is lower. Analyzing FIG. 5 it can be remarked that the obtained measurements confirm κ reduction in thin-film *Si*. The plain 54nm thick membrane exhibits around 2-fold reduction of κ below bulk value. Further reduction of κ is observed for membranes with *PnCs*.

IV. CONCLUSIONS

This work has presented the design and fabrication of thin-film *Si* membranes with integrated phononic crystals (*PnCs*) for κ characterization. Proposed device incorporates (i) high thermal insulation of the characterized membrane, (ii) high symmetry and (iii) thermal conductance matching to achieve good precision. Characterized *Si* membranes are integrated with *PnCs* patterning with ultra low diameter (20nm) and pitch (60nm) constituting the lowest reported dimensionality in *CMOS* compatible process. Thermal coupling between heating and sensing serpentine is used to determine κ . We report $\kappa = 59 \pm 10 \text{ W/m/K}$ in 54nm thick *Si* plain membrane and $\kappa = 34.5 \pm 7.5 \text{ W/m/K}$ in the membrane with integrated *PnCs*. The reduction of κ in *Si* opens the way for cheap, environmentally friendly, industrially compatible thermoelectric devices.

REFERENCES

- [1] *Renewables 2014 Global Status Report*, Renewable Energy Policy Netw. 21st Century (REN21), Paris, France, 2014.
- [2] *BP Statistical Review of World Energy 2014, 63rd Annual Statistical Report on World Energy*, British Petroleum, London, U.K., 2014.
- [3] F. H. Cocks, *Energy Demand and Climate Change: Issues and Resolutions*. Weinheim, Germany: Wiley, 2009.

- [4] M. G. Flanner, "Integrating anthropogenic heat flux with global climate models," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 36, no. 2, p. L02801, 2009, doi: 10.1029/2008GL036465.
- [5] E. L. Cook, "The flow of energy in an industrial society," *Sci. Amer.*, vol. 225, no. 3, pp. 135–142, 1971, doi: 10.1038/scientificamerican0971-134.
- [6] *Energy Use Loss and Opportunities Analysis: U.S. Manufacturing & Mining*, U.S. Depart. Energy, Washington, DC, USA, 2004.
- [7] M. Gorlatova, P. Kinget, I. Kymissis, D. Rubenstein, X. Wang, and G. Zussman, "Energy harvesting active networked tags (EnHANTs) for ubiquitous object networking," *IEEE Wireless Commun.*, vol. 17, no. 6, pp. 18–25, Dec. 2010, doi: 10.1109/MWC.2010.5675774.
- [8] L. Francioso, C. De Pascali, I. Farella, C. Martucci, P. Creti, P. Siciliano, and A. Perrone, "Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors," *J. Power Sour.*, vol. 196, no. 6, pp. 3239–3243, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.081.
- [9] D. M. Rowe, "Applications of nuclear-powered thermoelectric generators in space," *Appl. Energy*, vol. 40, no. 4, pp. 241–271, 1991, doi: 10.1016/0306-2619(91)90020-X.
- [10] J. Yang and T. Caillat, "Thermoelectric materials for space and automotive power generation," *MRS Bull.*, vol. 31, no. 3, pp. 224–229, 2006, doi: 10.1557/mrs2006.49.
- [11] P. Nennering and M. Ulrich, "Harvest time," *ABB Rev.*, vol. 1, no. 11, pp. 47–51, 2011.
- [12] D. M. Rowe, "Thermoelectric power generation," *Proc. IEE*, vol. 125, no. 11, pp. 1113–1136, Nov. 1978, doi: 10.1049/piee.1978.0247.
- [13] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. New York, NY, USA: Oxford Univ. Press, 2001.
- [14] G. A. Slack, "New materials and performance limits for thermoelectric cooling," in *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1995.
- [15] M. Haras, V. Lacatena, S. Monfray, J.-F. Robillard, T. Skotnicki, and E. Dubois, "Unconventional thin-film thermoelectric converters: Structure, simulation, and comparative study," *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 6, pp. 2109–2114, 2014, doi: 10.1007/s11664-014-2982-z.
- [16] H. J. Goldsmid, A. R. Sheard, and D. A. Wright, "The performance of bismuth telluride thermojunctions," *Brit. J. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 9, p. 365, 1958, doi: 10.1088/0508-3443/9/9/306.
- [17] A. F. Joffe and L. S. Stil'bans, "Physical problems of thermoelectricity," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 22, no. 1, p. 167, 1959, doi: 10.1088/0034-4885/22/1/306.
- [18] D. M. Rowe, Ed., *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1995.
- [19] S. K. Bux, R. G. Blair, P. K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M. S. Dresselhaus, R. B. Kaner, and J.-P. Fleurial, "Nanostructured bulk silicon as an effective thermoelectric material," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 15, pp. 2445–2452, 2009, doi: 10.1002/adfm.200900250.
- [20] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J.-P. Fleurial, and P. Gogna, "New directions for low-dimensional thermoelectric materials," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 8, pp. 1043–1053, 2007, doi: 10.1002/adma.200600527.
- [21] P. F. P. Poudeu, J. D'Angelo, A. D. Downey, J. L. Short, T. P. Hogan, and M. G. Kanatzidis, "High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk p-type $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, no. 23, pp. 3835–3839, 2006, doi: 10.1002/anie.200600865.
- [22] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit," *Nature*, vol. 413, no. 6856, pp. 597–602, 2001, doi: 10.1038/35098012.
- [23] E. A. Skrabek and D. S. Trimmer, "Properties of the general TAGS system," in *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1995.
- [24] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, and G. J. Snyder, " $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$: New high efficiency thermoelectric material for power generation," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 7, pp. 1873–1877, 2006, doi: 10.1021/cm060261t.
- [25] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. F. Ren, "Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 19, p. 193121, 2008, doi: 10.1063/1.3027060.
- [26] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, "Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 12, pp. 4670–4674, 2008, doi: 10.1021/nl8026795.
- [27] J.-K. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese, and J. R. Heath, "Reduction of thermal conductivity in phononic nanomesh structures," *Nature Nanotechnol.*, vol. 5, no. 10, pp. 718–721, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.149.
- [28] J. Tang, H.-T. Wang, D. H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russell, and P. Yang, "Holey silicon as an efficient thermoelectric material," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 4279–4283, 2010, doi: 10.1021/nl102931z.
- [29] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. LaForge, "Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices," *Science*, vol. 297, no. 5590, pp. 2229–2232, 2002, doi: 10.1126/science.1072886.
- [30] L. Shi, D. Li, C. Yu, W. Jang, D. Kim, Z. Yao, P. Kim, and A. Majumdar, "Measuring thermal and thermoelectric properties of one-dimensional nanostructures using a microfabricated device," *J. Heat Transf.*, vol. 125, no. 5, pp. 881–888, 2003, doi: 10.1115/1.1597619.
- [31] J. S. Reparaz, E. Chavez-Angel, M. R. Wagner, B. Graczykowski, J. Gomis-Bresco, F. Alzina, and C. M. S. Torres, "A novel contactless technique for thermal field mapping and thermal conductivity determination: Two-laser Raman thermometry," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, no. 3, p. 034901, 2014, doi: 10.1063/1.4867166.
- [32] P. E. Hopkins, C. M. Reinke, M. F. Su, R. H. Olsson, E. A. Shaner, Z. C. Leseman, J. R. Serrano, L. M. Phinney, and I. El-Kady, "Reduction in the thermal conductivity of single crystalline silicon by phononic crystal patterning," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 107–112, 2011, doi: 10.1021/nl102918q.
- [33] M. S. Aubain and P. R. Bandaru, "Determination of diminished thermal conductivity in silicon thin films using scanning thermoreflectance thermometry," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 25, p. 253102, 2010, doi: 10.1063/1.3527966.
- [34] Y. S. Ju and K. E. Goodson, "Phonon scattering in silicon films with thickness of order 100 nm," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 20, p. 3005, 1999, doi: 10.1063/1.123994.
- [35] W. Liu and M. Asheghi, "Phonon-boundary scattering in ultrathin single-crystal silicon layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 19, p. 3819, 2004, doi: 10.1063/1.1741039.
- [36] Y. S. Ju, "Phonon heat transport in silicon nanostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 15, p. 153106, 2005, doi: 10.1063/1.2089178.
- [37] M. Asheghi, K. Kurabayashi, R. Kasnavi, and K. E. Goodson, "Thermal conduction in doped single-crystal silicon films," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 8, p. 5079, 2002, doi: 10.1063/1.1458057.
- [38] M. Asheghi, Y. K. Leung, S. S. Wong, and K. E. Goodson, "Phonon-boundary scattering in thin silicon layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 13, p. 1798, 1997, doi: 10.1063/1.119402.
- [39] M. Asheghi, M. N. Touzelbaev, K. E. Goodson, Y. K. Leung, and S. S. Wong, "Temperature-dependent thermal conductivity of single-crystal silicon layers in SOI substrates," *J. Heat Transf.*, vol. 120, no. 1, pp. 30–36, 1998, doi: 10.1115/1.2830059.
- [40] M. Haras, V. Lacatena, F. Morini, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, and E. Dubois, "Fabrication of integrated micrometer platform for thermoelectric measurements," in *IEEE Int. Electron Devices Meeting (IEDM) Tech. Dig.*, San Francisco, CA, USA, Dec. 2014, pp. 8.5.1–8.5.4, doi: 10.1109/IEDM.2014.7047012.
- [41] M. Nomura, J. Nakagawa, Y. Kage, J. Maire, D. Moser, and O. Paul, "Thermal phonon transport in silicon nanowires and two-dimensional phononic crystal nanostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 14, p. 143102, 2015, doi: 10.1063/1.4917036.
- [42] B. Kim, J. Nguyen, P. J. Clews, C. M. Reinke, D. Goettler, Z. C. Leseman, I. El-Kady, and R. H. Olsson, "Thermal conductivity manipulation in single crystal silicon via lithographically defined phononic crystals," in *Proc. IEEE 25th Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. (MEMS)*, Jan./Feb. 2012, pp. 176–179, doi: 10.1109/MEMSYS.2012.6170122.
- [43] G. J. Snyder and E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Nature Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 105–114, 2008, doi: 10.1038/nmat2090.
- [44] M. Haras, V. Lacatena, F. Morini, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, and E. Dubois, "Thermoelectric energy conversion: How good can silicon be?" *Mater. Lett.*, vol. 157, pp. 193–196, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.05.012.
- [45] V. Lacatena, M. Haras, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, and E. Dubois, "Phononic engineering of silicon using 'dots on the fly' e-beam lithography and plasma etching," *Microelectron. Eng.*, vol. 121, pp. 131–134, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.mee.2014.04.034.
- [46] E. H. Sondheimer, "The mean free path of electrons in metals," *Adv. Phys.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–42, 1952, doi: 10.1080/00018735200101151.

Synthesis and characterization of low work function alkali oxide thin films for unconventional thermionic energy converters

V. Giorgis,^{1,a)} F. Morini,² T. Zhu,¹ J.-F. Robillard,¹ X. Wallart,¹ J.-L. Codron,¹ and E. Dubois¹

¹Institut d'Electronique, de Microélectronique et des Nanotechnologies (IEMN), UMR CNRS 8520,

Cité Scientifique, Avenue Poincaré, BP 60069, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

²GREMAN UMR CNRS 7347 16, rue Pierre et Marie Curie, 37071 Tours, France

(Received 24 May 2016; accepted 17 October 2016; published online 30 November 2016)

In this work, we present the synthesis and the characterization of low work function thin films for Micro Thermionic Converters (MTC). The objective is producing a device operating at relatively low temperature (<1000 K). We aim at improving the MTC efficiency by reducing the work function of the electrodes and increasing the emitted current density by alkali metal oxides electrodes coating. In particular, in this work, we analyse and compare the performances of two alkali metal oxides: potassium and caesium oxides. Our choice to exploit those materials relies on their low work function and their abundance. For both materials, we present the results on the synthesis of the oxides under high vacuum and controlled temperature. The oxide thin films were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, photoemission, and thermionic emission measurements. By exploiting the latter technique, a quantitative evaluation of the current density, emitted by the heated oxides, is obtained as a function of temperature. Our results demonstrate that it is possible to decrease the silicon work function by almost 3 eV, enabling significant thermionic currents despite relatively low temperatures (below 850 K). *Published by AIP Publishing.*

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4968532>]

I. INTRODUCTION

The idea of directly converting heat into electricity is attracting the scientific community, since at least the beginning of the twentieth century, when Schlichter first proposed a heat engine based on thermionic emission.¹ One of the earliest layout of the Thermionic Converter (TC) consisted in two parallel electrodes separated by a macrometric gap (>100 μm).² In this original device, the emitting electrode, held at a high temperature (typically 1800–2000 K), emits electrons through the gap to the cold electrode, the collector, held at lower temperature (900–1000 K). To be injected in the gap, the electrons energy should overcome the electrode's work function. The efficiency of this device, in principle very high in the ideal case, is limited in practice by the heat losses and the consistent space charge build-up in the macrometric gap. Ionized gases, in particular, caesium vapour, were employed to neutralize the space charge, but the formed plasma requires high temperatures (2000 K) to be maintained.³ Therefore, the idea of using the TCs to convert heat into electrical energy was gradually abandoned, due to the high costs of the traditional thermionic converters and the technical issues. Recently, however, the interest in the parallel electrodes design has been renewed,^{4,5} thanks to the advances in fabrication technology made in the last decades, too. Exploiting the processes optimized for the fabrication of MEMS (Microelectromechanical systems) and NEMS (Nanoelectromechanical systems), it is now possible to produce Micro Thermionic Converters (MTC hereafter), and having the electrode pair separated by a micrometric

(<10 μm) vacuum gap, a distance comparable with the electrons mean free path, enabling a ballistic charge transfer between the electrodes and reducing the space charge (Figure 1). Thus, the improvement of the performance of the device relies essentially on the minimization of the work function of the electrodes and on the optimization of the gap width.

This work aims at the optimization of the electrode's coating film characteristics in terms of lowering the electrodes work function and increasing the produced electronic current. Our scope is the development of MTC operating at low temperatures for low power applications.

The thermionic current density is given by Richardson's equation

$$J = A^* A_0 T^2 \exp\left(-\frac{\phi + qV}{kT}\right), \quad (1)$$

where A^* is the specific correction factor that depends on the material, A_0 is the Richardson constant (120 A/cm² K²), ϕ is the material work function, V is the voltage between the electrodes, and T is the temperature of the emitter.

We propose potassium and caesium oxides as silicon electrode coating to reduce the electrode's work function. It is well known that both elements present very low work functions,⁶ and it has been shown^{7–13} that they can decrease the work function of the substrate they are adsorbed on. This paper reports the results on the synthesis and characterization of the two alkali metal oxides. Our approach allows to achieve low sample work function (<2 eV), relatively high thermionic current densities (up to 12.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) at low temperature (<800 K), representing an improvement toward efficient MTC.^{5,14}

^{a)}valentina.giorgis@isen.iemn.univ-lille1.fr

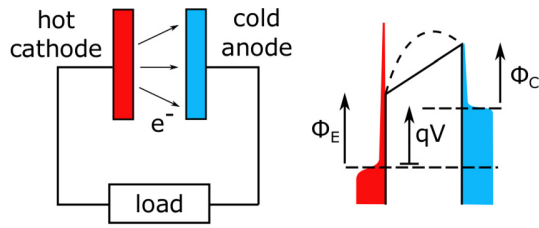


FIG. 1. Left: electric scheme of the MTC. The transport of the thermoemitted electrons is ballistic. Right: energy diagram across the vacuum gap. ϕ_E and ϕ_C are the work functions, respectively, of the hot emitter and the cold collector. $q = -e$ is the electron charge, V is the voltage difference between the two electrodes. The interelectrode potential is represented by a solid line in the ideal case and by a dashed line when the space charge effect is taken into account.

II. DEPOSITION SET-UP, SAMPLE PREPARATION, AND MEASUREMENT METHODOLOGY

In our study, we took advantage of a dedicated measurement set-up, which permits to deposit and characterize the alkali oxide thin film *in situ*. The alkali oxides are deposited by resistive evaporation on silicon (100) substrates (p-type Boron doped, resistivity 5–10 Ω cm). The samples characteristics, i.e., work function and emitted current density, are analysed by photoemission and thermionic emission measurements. The composition of the thin films is investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The set-up is depicted in Figure 2: it consists of a UHV chamber, which includes a resistive evaporation facility, a Kelvin probe, an optical entry for photoemission measurements, and a radiative heater included in the sample holder. The oxygen is introduced in the chamber by means of a leakage valve. Photoemission and thermionic emission measurements are performed by coupling the Kelvin probe (by KP Technology) with, respectively, the optical system and the sample heating system. In thermionic emission measurements, the electrons emitted by the sample and collected by the tip of the Kelvin probe. Thus, the sample acts as an

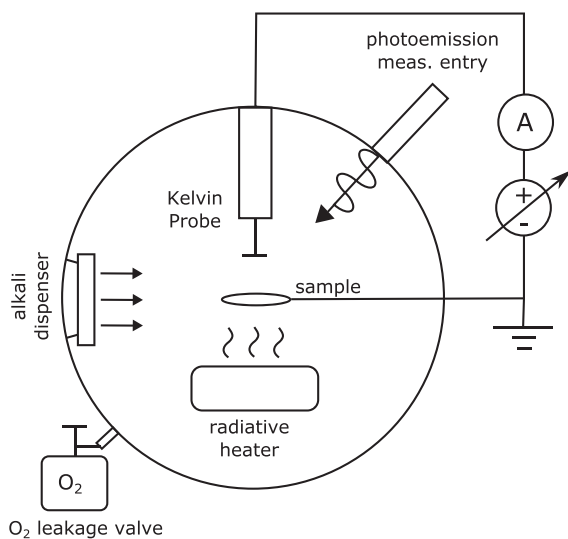


FIG. 2. Schematic of the set-up.

emitter of MTC, the tip of the probe as the collector, having $\phi_E = \phi_{SAMPLE}$ and $\phi_C = \phi_{TIP}$. However, the work function of the tip, $\phi_{TIP} = 4.764$ eV,¹⁵ is too high for a collector to be used in a operative MTC.

The silicon substrate is cleaned before the oxide deposition. The substrate is immersed first in piranha solution ($H_2SO_4:H_2O_2/1:1$, in volume) for 10 min, to remove organic contaminants and to oxidise the surface, then in hydrofluoric acid (HF 5%) to remove the native oxide. After the process, the silicon surface is H-terminated.¹⁶ Potassium and caesium are then deposited on the H-Si substrate at room temperature, under an oxygen atmosphere.¹⁷ The alkali is released by resistive evaporation by applying a 7.5 A current intensity to a dispenser (by SAES Group). The deposition time is 10 min. For both materials, the pressure is set at 4×10^{-7} mbar during the evaporation and held constant. A preliminary study to determine the optimal synthesis condition has been previously performed by our group.⁷ Photoemission and thermionic emission measurements are performed under a base pressure of 3×10^{-9} mbar. In photoemission measurement, the sample is shone with monochromatic light and the photocurrent I_{ph} is harvested by the Kelvin probe, held at 1.5 cm from the sample. A potential bias V_b , which can vary from -10 V to $+10$ V, is applied to the Kelvin probe tip, in order to shift the tip Fermi level with respect to the sample one of a quantity qV_b (Figure 3(a)). The photoemission measurements allow to extrapolate the work function of both the sample and the Kelvin probe tip. In the sample work function (ϕ_{SAMPLE}) measurement, V_b is set at $+10$ V and the sample can be illuminated in the 1.7–3.0 eV range. It is possible to extract ϕ_{SAMPLE} from the plot of cubic root of I_{ph} versus the incident photon energy $h\nu$,¹⁸ given that the sample is a semiconductor¹⁹

$$\sqrt[3]{I_{ph}} \propto (h\nu - \phi_{SAMPLE}). \quad (2)$$

As stated previously, the tip probe work function, ϕ_{TIP} , can be measured, too, by photoemission. To extrapolate ϕ_{TIP} , we proceed by measuring the square root of photocurrent, $\sqrt{I_{ph}}$, as a function of V_b for given wavelengths. The highest V_b value at which $\sqrt{I_{ph}}$ is null is the cut-off potential V_0 , which can be extracted by fitting the obtained curves. At V_0 , $h\nu = \phi_{TIP} + qV_0$; therefore, ϕ_{TIP} can be extrapolated from the plot of V_0 versus the incident photon energy.

The thermionic emission measurements are performed by heating the sample, from 500 K to 800 K, and harvesting the produced thermocurrent by applying to the probe tip $V_b = +10$ V (Figure 4(a)). As in photoemission measurements, the tip is held 1.5 cm above the sample's surface. From the plot of current density J as a function of the temperature T , it is possible to obtain the maximum current density. The sample work function is extrapolated from the same data, arranged in an Arrhenius plot of J .

The composition of the film was investigated by XPS measurements, right after the film deposition and after the sample annealing caused by the heating procedure in thermionic emission measurements, in order to study the potential changes in the film composition.

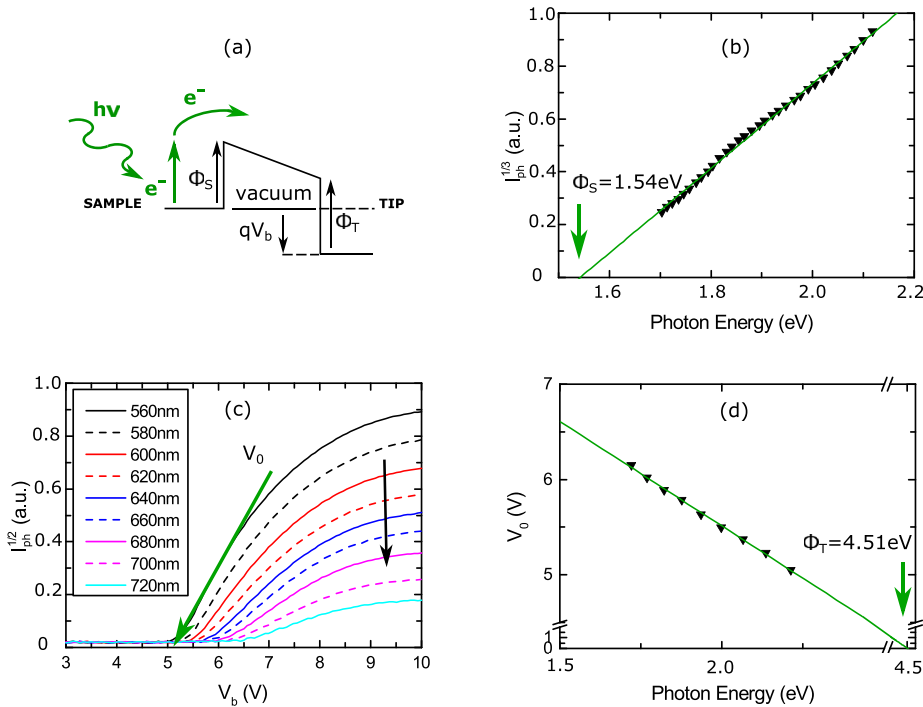


FIG. 3. (a) Energy band diagram of photonic emission. (b) Potassium oxide experiment. Plot of the cubic root of photocurrent, $\sqrt[3]{I_{ph}}$, as a function of the incident photon energy $h\nu$. (c) Tip work function extrapolation. Plot of square root of photocurrent, $\sqrt{I_{ph}}$ as a function of V_b , for given wavelengths. (d) Tip work function extrapolation. Plot of the cut-off voltage V_0 as a function of $h\nu$ and ϕ_{TIP} extrapolation.

III. RESULTS

In the following sections, we describe in detail the measurement procedures for extracting the work function of Kelvin probe tip (Section III A) and sample, for both potassium (Section III B) and caesium (Section III C), and the XPS analysis on the alkali oxides thin films (Section III D). A typical example is discussed for work function extraction analyses, and then, the general results are given.

A. Tip work function

The tip work function was measured by photoemission. In Figures 3(c) and 3(d), we report a typical example of the analysis. The square root of the photocurrent was collected by the Kelvin probe as the voltage V_b varied from +3 V to +10 V, while the sample was illuminated by monochromatic light in the range $\lambda = 560:720$ nm. The intercept of the linear fit of the slopes of the I-V curves and the x -axis gave the values of V_0 , then plotted in Figure 3(d) as a function of $h\nu$. The intercept of the line fitting V_0 points and the energy axis gave $\phi_{TIP} = 4.51$ eV. The measurement was performed 10 times during various deposition campaign at different experiment stages, obtaining a mean value for $\phi_{TIP} = 4.39 \pm 0.62$ eV. This value is comparable with the value $\phi_{TIP} = 4.764$ eV, given by the Kelvin probe manufacturer.¹⁵

B. Potassium

Potassium deposition and characterization were performed on seven different samples.

We show in Figure 3(b) an example of photoemission analysis. The value of the sample work function, evaluated from the plot of $\sqrt[3]{I_{ph}}$ as a function of photon energy, is 1.54 eV, while bare silicon surface work function is in the

4.1–5.3 eV range. The thermionic emission measurements were performed heating the sample from 500 K to the maximum temperature 805 K. The analysis is shown in Figures 4(b) and 4(c). From the first plot (Figure 4(b)), J versus T , it is possible to extract the information about the evolution of the thermocurrent density: it starts increasing around $T = 750$ K, and reaches $2.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at 805 K, the highest temperature in this experiment. To extrapolate ϕ_{SAMPLE} from the Arrhenius plot (Figure 4(c)), we fitted the region where the current density dramatically increases with the temperature, from 750 K to 805 K, obtaining $\phi_{SAMPLE} = 1.92$ eV. The values extracted from the Arrhenius plot were used for the curve in the form of Richardson's equation (solid line in Figure 4(b)) that reproduces the experimental data trend. The values of ϕ_{SAMPLE} extracted by the measurements on all the potassium coating experiments are 1.73 ± 0.16 eV, for photoemission experiments, and 1.75 ± 0.28 eV, for thermionic emission experiments. The results of photoemission and thermionic emission measurements are comparable. The maximum current density was $3.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at 799 K, harvested by the Kelvin probe tip on a potassium oxide covered sample applying +10 V to the tip, at the highest temperature reached for that experiment.

C. Caesium

The caesium oxide thin film was prepared and characterized on 10 samples. In Figure 5, we report the photoemission analysis on one of the performed measurements, $\sqrt[3]{I_{ph}}$ versus $h\nu$. The extracted value for the sample work function is 1.36 eV. Figure 6 shows the plot of the current density versus the temperature (Figure 6(a)) and the current density Arrhenius plot (Figure 6(b)) for a typical sample. The sample work function is evaluated by analysing the latter plot: $\phi_{SAMPLE} = 1.81$ eV. The evolution of J is depicted in Figure

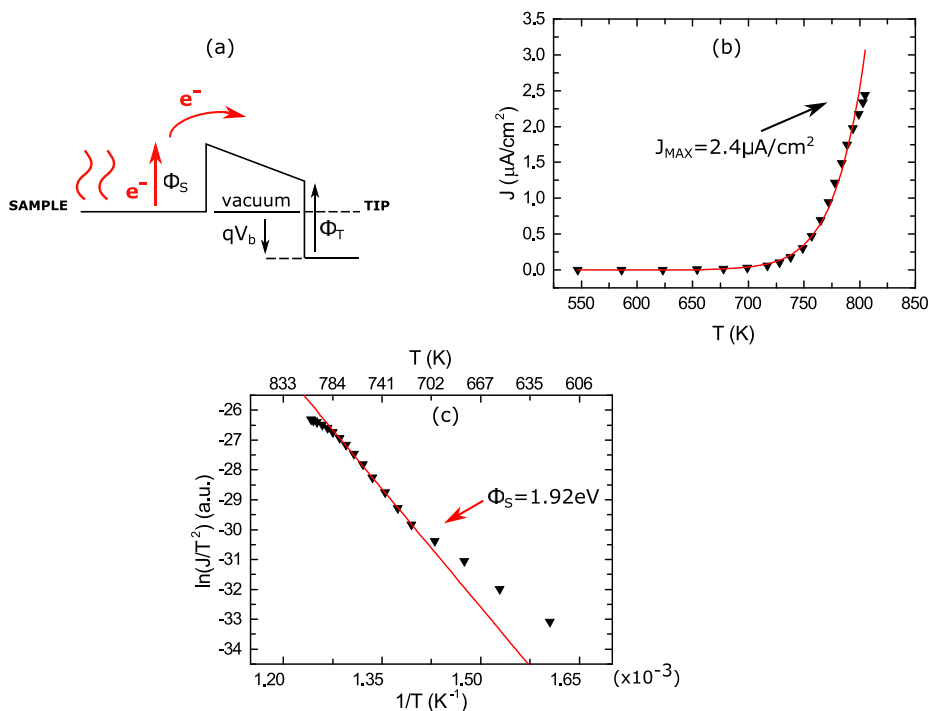


FIG. 4. (a) Energy band diagram of thermionic emission. (b) Potassium oxide experiment. Plot of thermionic current collected by the tip, biased at +10 V, as a function of the temperature, fitted with Richardson's equation, using values extracted from Arrhenius plot. (c) Potassium oxide experiment. Arrhenius plot.

6(a): the thermionic current density starts increasing at $T = 680$ K and reaches its maximum, $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, at 743 K. Again, the Richardson's curve (solid line in the same figure) reproduces the experimental data trend. It is worth noting that the caesium oxide cover sample presents a critical temperature, $T_C = 750$ K, above which the current density decreases. This behaviour was observed in each sample, with the critical temperature being between 700 K and 800 K. It is our opinion that the current drop is an indication of a modification in the film structure and composition.^{20,21} All the samples which crossed their T_C , and later let cooling down, were not able to produce thermocurrent during a following measurement. This effect can be due to the modification in the film structure and composition or to the complete evaporation of the thin film at high temperatures (>1000 K) due to high volatility of Cs. To investigate the response of the film to annealing below T_C , we performed measurements heating

the sample at three different temperatures: 700 K, 750 K, and 800 K. The sample was let cooling down before each temperature ramp. An example of this process is depicted in Figure 7: the sample was still emitting current if the temperature of the previous annealing did not exceed T_C . Concluding, the analyses performed on all the caesium oxide covered samples gave $\phi_{\text{SAMPLE}} = 1.66 \pm 0.27$ eV, for photoemission experiments, and $\phi_{\text{SAMPLE}} = 1.72 \pm 0.20$ eV, for thermionic emission experiments. The values are comparable. The highest achieved current density for these samples was $12.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at 698 K.

D. XPS measurements

XPS analysis was performed right after the oxide deposition and after the annealing due to thermionic emission measurement, both on potassium and caesium oxides covered samples.

XPS analyses were carried out using a Physical Electronics model 5600 system for which the base pressure is in the low 10^{-10} Torr range. A monochromatic Al $K\alpha$ X-ray source making a 90° angle with the electrostatic hemispherical analyzer was used for all XPS measurements. The analyzer acceptance angle and pass energy were set to 14° and 12 eV, respectively. The analyzed area was $400 \mu\text{m}$ in diameter whereas the electron take-off angle was fixed to 45° . The collected XPS spectra were fitted by Gaussian-Lorentzian profiles, and the oxide composition was determined by standard quantitative analysis using the appropriate sensitivity factors.²²

On potassium oxide covered samples, the oxide composition indicated a solid solution containing K_2O_2 and K_2O_3 , both before and after the annealing. The result was further confirmed by the position of the O1s main peak at 532.05 eV, that we associated to the presence of potassium

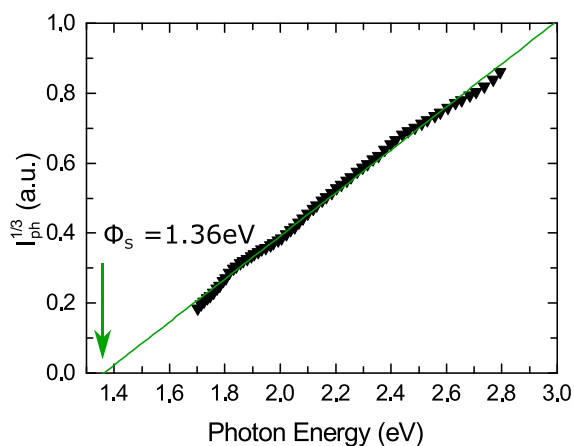


FIG. 5. Caesium oxide experiment. Plot of the cubic root of photocurrent as a function of the incident photon energy.

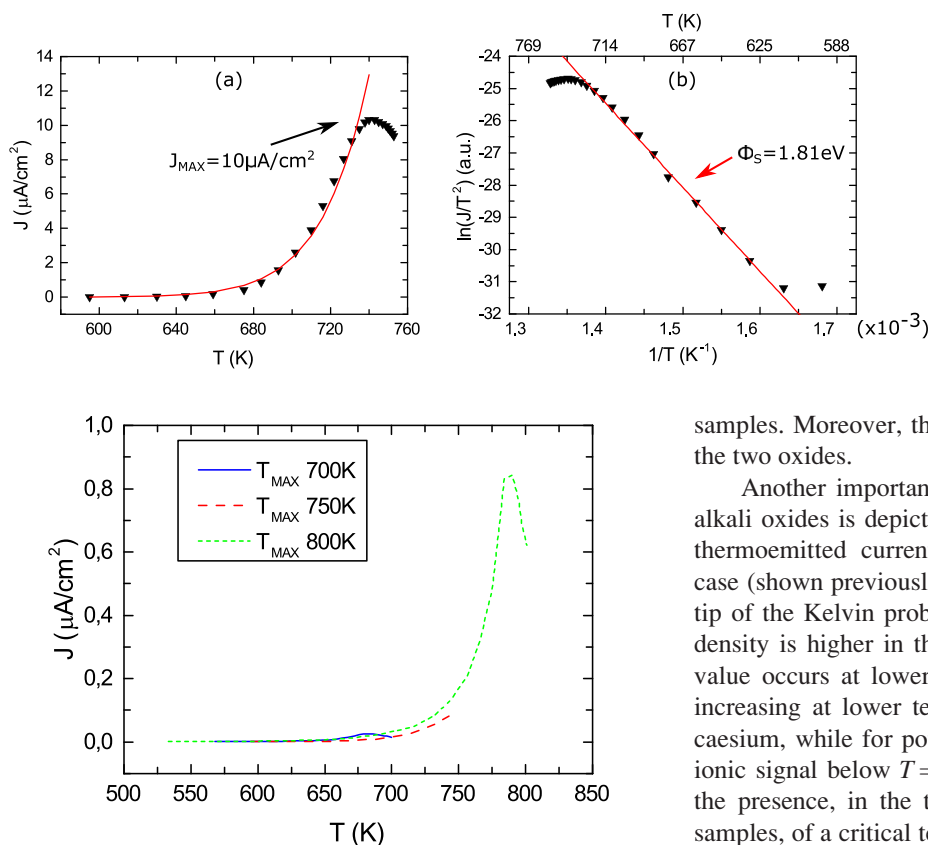


FIG. 6. Caesium oxide experiment. (a) Plot of thermionic current density as a function of the temperature, fitted with Richardson's equation, using values extracted from Arrhenius plot. (b) Arrhenius plot.

FIG. 7. Caesium oxide experiment. Plot of current density as a function of temperature. Measurements repeated, three temperature ramps: up to 700 K, 750 K, and 800 K. The sample cooled down between the measurements. When the temperature did not exceed the critical temperature, in this case 780 K, the sample emitted current during the successive measurements.

oxides,¹⁰ and that remained unchanged before and after the annealing. We conclude that the annealing, up to 800 K, does not change the composition of the potassium oxide film.

On cesium oxide covered samples, XPS revealed a change in the sample composition after the annealing. Indeed CsO_2 is formed in the pre-annealing experiment, which is converted to Cs_2O_2 in the post-annealing experiment. The binding energy of the O1s peak associated with cesium oxide confirmed this finding, shifting from 531.74 eV (Ref. 23) to 532.45 eV before and after the annealing, respectively.

IV. DISCUSSION

A summary of the results obtained by photoemission and thermionic emission measurements is reported in Table I. The sample work functions extracted with the two techniques are comparable, for both potassium and cesium

TABLE I. Results of photoemission and thermionic emission experiments, for both potassium and cesium. The current density was collected applying +10 V to the Kelvin probe.

	ϕ_{PE} (eV)	ϕ_{TE} (eV)	J_{max} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) @ T (K)
K/O:Si	1.73 ± 0.16	1.75 ± 0.28	3.6 @ 799
Cs/O:Si	1.66 ± 0.27	1.72 ± 0.20	12.8 @ 698

samples. Moreover, the extracted values are comparable for the two oxides.

Another important result of the comparison of the two alkali oxides is depicted in Figure 8. Here, we compare the thermoemitted current density in potassium and cesium case (shown previously in Figures 4 and 6), collected by the tip of the Kelvin probe held at +10 V. The emitted current density is higher in the case of cesium, and its maximum value occurs at lower temperatures. Consequently, J starts increasing at lower temperatures: $T = 680$ K in the case of cesium, while for potassium, there is no significant thermionic signal below $T = 750$ K (Figure 8). It should be noted the presence, in the thermionic measurements on cesium samples, of a critical temperature T_c above which the current density decreases, possibly due to a change in the oxide film composition,²¹ as evidenced by the XPS measurements. This behaviour was not present in potassium samples, for which we think the critical temperature is higher than our experimental temperature range.²⁰ Eventually, it should be noted that both the measurements methods present limitations: the measured work functions are outside the range of photon energy in photoemission measurements; the measured work functions are assumed to be independent from temperature in thermoemission measurements, and their extrapolation relies on approximations of Richardson-Dushman coefficient.

XPS measurements confirmed the presence of the same species of potassium oxides both before and after the annealing, supporting our intuition. Even though the presence of a

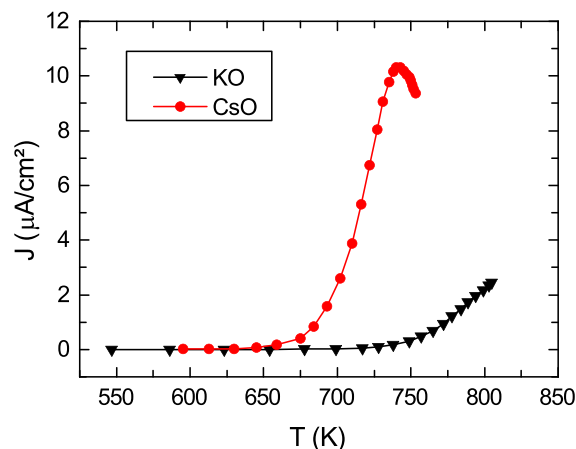


FIG. 8. Comparison between thermionic emission of cesium and potassium oxide.

relatively low critical temperature may be an issue for MTC design and applications, nonetheless caesium oxides samples performance are better compared to potassium in terms of emitted current density, in the range of temperature of interest (<1000 K).

V. PROSPECTS AND CONCLUSIONS

We compared the performance of potassium and caesium oxides film as low work function coating for MTC electrodes aiming at devices operating at low temperatures. We demonstrated that a low sample work function (<2 eV) can be achieved for both materials, having similar ϕ_{SAMPLE} values. Therefore, the silicon work function can be decreased by almost 3 eV. Moreover, we obtained significant thermionic currents at relatively low temperatures, applying low voltages to the probe/sample system. The XPS study performed on the coated samples was fundamental to demonstrate that caesium oxides composition changes above its critical temperature.

The comparison of the performances of potassium and caesium oxides brought to the conclusion that caesium oxides film is a preferred material for MTC electrodes coating. In the experimental temperature range, caesium oxides provide higher thermionic current at lower temperature, with maximum values of $12.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at 698 K, with respect of potassium oxides film, $3.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at 799 K.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) ERC Grant Agreement No. 338179, the French RENATECH network, and STMicroelectronics-IEMN Common Laboratory.

¹W. Schlichter, *Ann. Phys.* **352**, 573 (1915).

²G. N. Hatsopoulos and J. Kaye, *J. Appl. Phys.* **29**, 1124 (1958).

³National Research Council, *Thermionics Quo Vadis? An Assessment of the DTRA's Advanced Thermionics Research and Development Program* (The National Academies Press, Washington, DC, 2001), pp. 1–70.

⁴D. B. King, K. R. Zavadil, D. R. Jennison, C. C. Battaile, and A. C. Marshall, "Low work function material development for the microminiature thermionic converter," Technical Report No. SAND2004-0555, Sandia National Laboratories (2004).

⁵J.-H. Lee, I. Bargatin, B. K. Vancil, T. O. Gwinn, R. Maboudian, N. A. Melosh, and R. T. Howe, *J. Microelectromech. Syst.* **23**, 1182 (2014).

⁶S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, 1981).

⁷F. Morini, E. Dubois, J. F. Robillard, S. Monfray, and T. Skotnicki, *Phys. Status Solidi (a)* **211**, 1334 (2014).

⁸N. Rasor, *Proc. IEEE* **51**, 733 (1963).

⁹N. S. Rasor and C. Warner, *J. Appl. Phys.* **35**, 2589 (1964).

¹⁰J. Wu, M. Ma, H. Zheng, H. Yang, J. Zhu, and M. Ji, *Phys. Rev. B* **60**, 17102 (1999).

¹¹J. Wu, F. Li, J. Zhu, Z. Wang, M. Ji, and M. Ma, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8725 (2001).

¹²M. Kamaratos and C. Papageorgopoulos, *Surf. Sci.* **219**, 317 (1989).

¹³C. Papageorgopoulos, M. Kamaratos, S. Kennou, and D. Vlachos, *Surf. Sci.* **277**, 273 (1992).

¹⁴J.-H. Lee, I. Bargatin, N. a. Melosh, and R. T. Howe, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 173904 (2012).

¹⁵I. D. Baikie, A. C. Grain, J. Sutherland, and J. Law, *Appl. Surf. Sci.* **323**, 45 (2014).

¹⁶K. Huba, D. Krix, C. Meier, and H. Nienhaus, *J. Vac. Sci. Technol. A* **27**, 889 (2009).

¹⁷E. Bertel, F. P. Netzer, G. Rosina, and H. Saalfeld, *Phys. Rev. B* **39**, 6082 (1989).

¹⁸V. V. Afanas'ev and A. Stesmans, *J. Appl. Phys.* **102**, 081301 (2007).

¹⁹H. Sonnenberg, *Appl. Phys. Lett.* **14**, 289 (1969).

²⁰H. Okamoto, *J. Phase Equilib.* **20**, 167 (1999).

²¹H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.* **31**, 86 (2010).

²²J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, and K. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992).

²³P. Dolle, P. Louis, and J. Jupille, *Vacuum* **41**, 174 (1990).



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet

Thermoelectric energy conversion: How good can silicon be?

Maciej Haras^{a,b,*}, Valeria Lacatena^{a,b}, François Morini^a, Jean-François Robillard^a, Stéphane Monfray^b, Thomas Skotnicki^b, Emmanuel Dubois^{a,**}^a IEMN/ISEN, UMR CNRS 8520, Avenue Poincaré, Cité Scientifique, 59652 Villeneuve d'Ascq, France^b STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, 38920 Crolles, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 April 2015

Accepted 4 May 2015

Available online 15 May 2015

Keywords:

Thin films

Energy storage and conversion

Simulation and modeling

Semiconductors

Electrical properties

Thermal properties

ABSTRACT

Lack of materials which are thermoelectrically efficient and economically attractive is a challenge in thermoelectricity. Silicon could be a good thermoelectric material offering CMOS compatibility, harmlessness and cost reduction but it features a too high thermal conductivity. High harvested power density of 7 W/cm² at $\Delta T = 30$ K is modeled based on a thin-film lateral architecture of thermo-converter that takes advantage of confinement effects to reduce the thermal conductivity. The simulation leads to the conclusion that 10 nm thick Silicon has 10 × higher efficiency than bulk.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Spurred by the pervasive spreading of mobile, network-connected and energetically autonomous devices pertaining to the so-called *Internet-of-Things*, the development of low cost, sustainable, and efficient micro-power harvesting sources has received an increasing attention over recent years [1]. Thermal wastes represent one of the most available resource, including heat from the human body area for e.g. feeding wearable electronics [2]. Although thermoelectric conversion holds significant advantages over mechanical one, its practical use is limited to niche applications such as automotive [3], spatial [4] medical [5] or sophisticated industrial use [6]. The main reason of this deficiency is connected to the performance at the material level and can be analyzed by considering the dimensionless figure-of-merit zT that needs to be maximized [7] to step-up conversion efficiency η [8]:

$$zT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa_e + \kappa_{ph}} \cdot T \quad (1)$$

$$\eta = \frac{P_{el}}{|Q|} = \frac{T_{HOT} - T_{COLD}}{T_{HOT}} \cdot \frac{\sqrt{1+zT} - 1}{\sqrt{1+zT} + \frac{T_{COLD}}{T_{HOT}}} \quad (2)$$

where S , κ and σ are material-dependent parameters corresponding to thermopower, thermal and electrical conductivities, respectively.

* Corresponding author. Tel.: +33 320 19 79 17

** Corresponding author. Tel.: +33 320 19 79 16.

E-mail addresses: Maciej.Haras@isen.iemn.univ-lille1.fr (M. Haras), Emmanuel.Dubois@isen.iemn.univ-lille1.fr (E. Dubois).

P_{el} is the generated electric power density while $Q = -\kappa(T) \cdot \nabla T$ is the heat flux that depends on the temperature difference ($T_{HOT} - T_{COLD}$) across the material. It is also worth noting that the thermal conductivity originates from both phonons propagation through the lattice κ_{ph} and from heat transported by charge carriers κ_e . Eq. (1) reveals that good thermoelectric materials are therefore expected to feature a large, *electron-crystal*, electrical conductivity and a poor, *phonon-glass*, thermal conductivity, two conditions difficult to conciliate [9]. To complete the analysis, Fig. 1 shows how η relates to zT , with a selection of state-of-the-art materials [10–12]. Majority of used materials are complex, harmful, expensive, incompatible with CMOS technologies and toxic e.g. bismuth, telluride, lead, antimony. In contrast, silicon does not suffer from the aforementioned drawbacks but features, so far, a too large bulk thermal conductivity (148 W/m/K) for being useful in thermoelectric generation.

Recent strategies to boost conversion efficiency rely on the use of low-dimensional systems such as thin films, superlattices, quantum dots or nanowires which confine thermal phonons and thus to increase zT [13,14]. A further reduction of lattice thermal conductivity (κ_{ph}) can also be obtained by enhanced phonon scattering using phononic engineering with a negligible side effect on S and σ [15,16]. In this context, it appears legitimate to evaluate the conversion efficiency of thermo-generators based on a thin-film architecture that fully exploit confinement effect on thermal conductivity. Surprisingly, despite numerous publications describing the interest of nanostructured silicon for thermoelectricity at the material level, there is still lack of studies presenting a performance evaluation at the thermoelectric converter level. This letter therefore provides a detailed

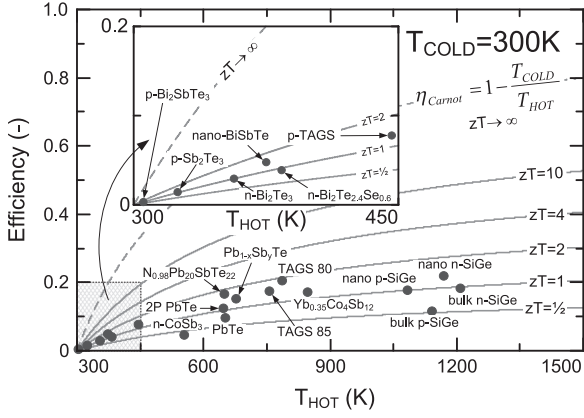


Fig. 1. Conversion efficiency for different zT values. Data points refer to the highest efficiency for given material [10–12].

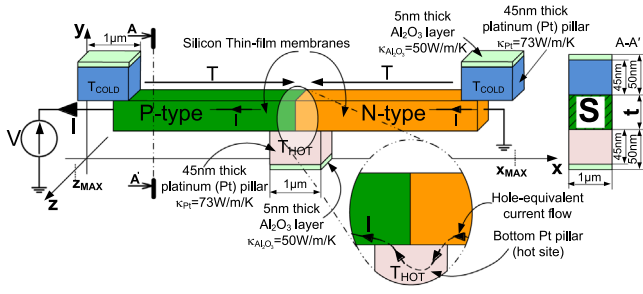


Fig. 2. Generic silicon based thermoelectric generator used for performance evaluation. The membrane length and width are $x_{MAX} = 10 \mu\text{m}$, $z_{MAX} = 1 \mu\text{m}$ while the membrane thickness is varied $t = 10 \text{ nm}$; 20 nm ; 30 nm ; 40 nm or 50 nm .

analysis of a thermo-generator based on Si membranes emphasizing the impact of confinement on the harvesting capabilities.

2. Converter structure and modeling approach

Fig. 2 depicts the generic converter structure based on a silicon thin film in which the primary bottom-up temperature gradient is laterally redirected using top and down contacts alternately disposed in a staggered arrangement [17]. The distinctive advantage of this architecture comes from its ability to guide heat and current in a thin film in which 2D phonon confinement and surface scattering can reduce thermal conductivity by one order of magnitude [15]. The electro-thermal behavior of the generator geometry is described by a non-isothermal drift-diffusion model as given by Eq. (3) [18]. equations for both carriers types are self-consistently solved with Poisson equation. The variations of the quasi-Fermi levels (ϕ_{Fn} , ϕ_{Fp}), Eq. (3a) thermopower coefficients (S_n , S_p) Eq. (3b), electrical conductivities (σ_n , σ_p) Eq. (3c), carrier mobilities (μ_n , μ_p), carrier concentrations (n , p), effective density of states in conduction N_C and valence N_V band are implicitly considered as dependent on the local lattice temperature (T_L).

$$\begin{cases} \vec{j}_n(T_L) = -\sigma_n(T_L) \cdot [\vec{\nabla} \phi_{Fn}(T_L) - S_n(T_L) \cdot \vec{\nabla} T_L] \\ \vec{j}_p(T_L) = -\sigma_p(T_L) \cdot [\vec{\nabla} \phi_{Fp}(T_L) - S_p(T_L) \cdot \vec{\nabla} T_L] \end{cases} \quad (3)$$

where:

$$\begin{cases} \phi_{Fn}(T_L) = \varphi - \frac{k \cdot T_L}{q} \ln \left[\frac{n(T_L)}{n_i(T_L)} \right] \\ \phi_{Fp}(T_L) = \varphi + \frac{k \cdot T_L}{q} \ln \left[\frac{p(T_L)}{n_i(T_L)} \right] \end{cases} \quad (3a)$$

$$\begin{cases} S_n(T_L) = -\frac{k}{q} \cdot \left[3/2 + \ln \left(\frac{N_C(T_L)}{n(T_L)} \right) \right] \\ S_p(T_L) = \frac{k}{q} \cdot \left[3/2 + \ln \left(\frac{N_V(T_L)}{p(T_L)} \right) \right] \end{cases} \quad (3b)$$

$$\begin{cases} \sigma_n(T_L) = q \cdot \mu_n(T_L) \cdot n(T_L) \\ \sigma_p(T_L) = q \cdot \mu_p(T_L) \cdot p(T_L) \end{cases} \quad (3c)$$

Complementarily to electrical transport in the silicon body, contact resistances are carefully modeled by accounting for transport through the metal/semiconductor interface. Following [19], we assumed a specific contact resistivity of $\rho_{contact} = 5 \times 10^{-7} \Omega \text{ cm}^2$ for a doping level of 10^{19} cm^{-3} , a figure representative of Pt or Ni-based silicides. Alternatively, the Schottky nature of the metal/semiconductor contact at low doping level was modeled by thermionic injection **Fig. 2** gives a schematic representation of a single thermocouple. In the final generator assembly, those thermocouples are electrically connected in series to elevate the output voltage. The edges of each thermocouple consists in metallic contacts made of 45 nm thick platinum (Pt) pillars with $\kappa_{Pt} = 73 \text{ W/m/K}$ [20]. The metal pillars are in direct contact with silicon membranes to ensure the current continuity between neighboring thermocouples. The electric insulation between the silicon membrane and the top/bottom metallic plates is assured by a 5 nm thick layer of Al_2O_3 ($\kappa_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 50 \text{ W/m/K}$ [20]) deposited at the bottom (resp. top) of the hot (resp. cold) contact.

The adoption of thin membranes calls for a proper treatment of the size effect that reflects thermal conductivity reduction with film thickness. Based on a resolution of the Boltzmann transport equation in the relaxation time approximation, Sondheimer [21] have described the size effect through the incorporation of an adequate diffusive phonon boundary scattering model. They reported the exact expression of a reduction factor $F(t, \lambda_{av})$ that accounts for the decrease of the relaxation time with film thickness t and depends on an average mean free path λ_{av} :

$$F(t, \lambda_{av}) = 1 - \frac{3}{2} \cdot \frac{t}{\lambda_{av}} \int_1^\infty \left(\frac{1}{z^3} - \frac{1}{z^5} \right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_{av}} \cdot z \right) \right] dz \quad (4)$$

where z denotes a dummy integration variable. For single-crystal silicon, λ_{av} of 300 nm is representative of dominant phonons over the frequency spectrum. In a simplified picture, thermal conductivity is here assumed to follow the same size effect law $\kappa_{film} = \kappa_{bulk} F(t, \lambda_{av})$. The electro-thermal measurement of thermal conductivity in thin-film Si was possible thanks to measurement platform [22] **Fig. 3(a)**. In this topology the characterized thin-film membrane is thermally insulated from surroundings, improving the precision of the measurement. In addition, to limit convection losses, the measurement is performed in vacuum. Thermal conductivity is measured knowing the membrane's dimensions, heater's and sensor's temperatures and electric power released in heater. The thermal conductivity for 70 nm thick Si was measured to be 55 W/m/K which is marked in **Fig. 3(b)** by square data marker.

Fig. 3(b) reports the variation of κ as a function of Si thickness at room temperature. It can be first observed that the model accuracy is validated through a comparison with measured values published in the literature over a broad range of thicknesses [15,16,22–27]. Second, an overall $10 \times$ reduction in thermal conductivity is obtained for a 10 nm membrane compared to bulk material. It is also worth noting that the dependence of κ_{film} with temperature is taken into consideration under the form prescribed by [28]:

$$\kappa_{film}(T) = \kappa_{film}(300\text{K}) \cdot \left(\frac{T_L}{300} \right)^\beta \quad (5)$$

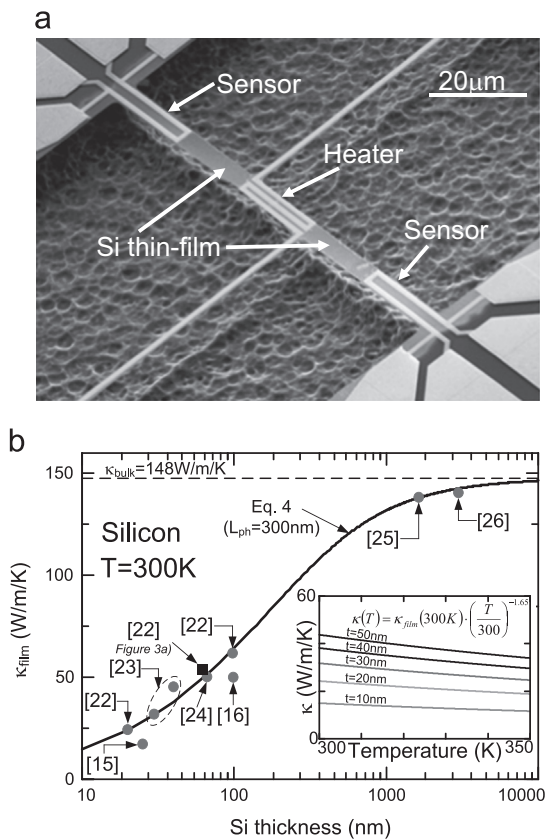


Fig. 3. (a) Micro-meter measurement platform for thermal conductivity measurement in thin-film silicon. (b) Model of thermal conductivity as a function of Si thickness. Distinguished square data point presents the measurement obtained in structure from (a). Insert depicts the temperature dependency.

where $\beta = -1.65$. The insert in Fig. 3(b) shows a typical 20% reduction in κ_{film} in the 300–350 K temperature range.

3. Discussion and results

Assuming that the temperature gradient is constant, the current-voltage and the temperature-dependent power density can be calculated using Eq. (3) without resorting to the thermal conductivity. Fig. 4(a) depicts the power and current densities as a function of the output voltage for doping level of 10^{19} cm^{-3} .

The harvested peak power density amounts to 7 W/cm^2 for a 30 K temperature difference across the generator, thereby placing Si in a competitive position when compared to thermo-generators based on thin-film $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ alloys [5]. Unlike current and power densities, the conversion efficiency is directly impacted by the thermal conductivity of the core thermoelectric material. To quantify the added-value of thin-film architectures, Fig. 4(b) presents the efficiency (η) versus temperature difference (ΔT) curves parameterized by the film thickness. Note that for the evaluation of η , the peak electrical power was calculated under load matching condition. The inspection of Fig. 4(b) reveals that the reduction of thermal conductivity due to the size effect is integrally translated into a corresponding gain in conversion efficiency. Although apparently evident, this result more precisely ensues from the different orders of magnitude of the charge carrier and phonon scattering mean free paths. As pictured in Fig. 3(b), κ starts to decay when the film thickness approaches 300 nm that corresponds to λ_{av} . Conversely, carriers mobility in thin SOI is weakly affected by confinement effects for doped silicon films thicker than 10 nm [29].

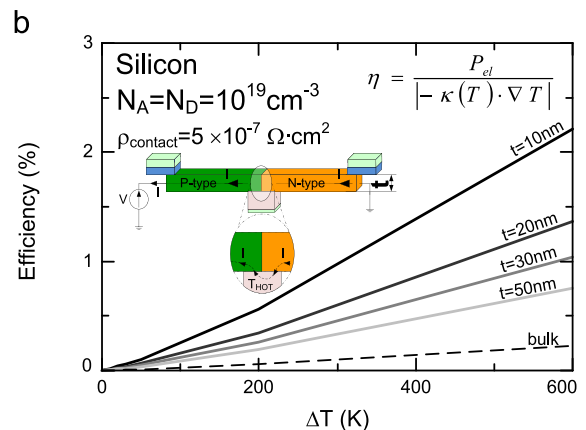
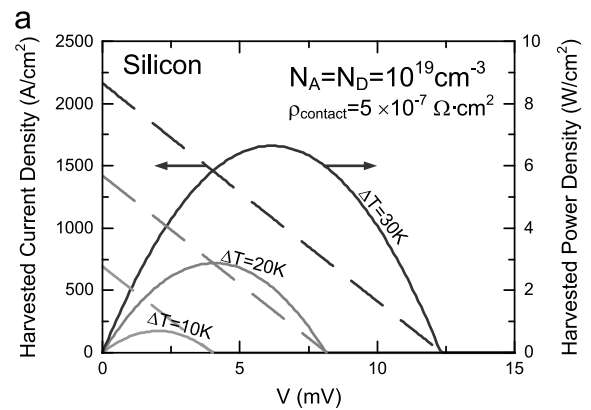


Fig. 4. (a) Power (continuous line) and current (dashed line) densities versus output voltage at different temperature drops for a doping of 10^{19} cm^{-3} (b) calculated efficiency of thin-film generators versus temperature difference for different Si thicknesses. The doping level is 10^{19} cm^{-3} for both the n- and p-type branches and the specific contact resistivity $\rho_c = 5 \times 10^{-7} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$.

4. Conclusions

Owing to an excellent electrical conductivities and a high Seebeck thermopower, Si is a good candidate for thermoelectric conversion capable to generate a harvested power density up to 7 W/cm^2 for $\Delta T = 30 \text{ K}$. In this letter, we have precisely quantified the thermal conductivity reduction associated to confinement effects to enhance conversion efficiency. Using a 10 nm Si thick film results in a $10 \times$ higher efficiency when compared to bulk. Further efficiency improvement is expected through the use of phononic crystals [15] able to reduce κ by an additional decade.

Acknowledgment

The research leading to these results has received funding from the STMicroelectronics-IEMN Common Laboratory and the European Research Council (Grant agreement no. 338179). This work was partly supported by the French RENATECH Network.

References

- [1] Gorlatova M, Kinget P, Kymissis I, Rubenstein D, Wang X, Zussman G. Energy harvesting active networked tags (EnHANTS) for ubiquitous object networking. IEEE Wirel Commun 2010;17:18–25. <http://dx.doi.org/10.1109/MWC.2010.5675774>.
- [2] Kim SJ, We JH, Cho BJ. A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric. Energy Environ Sci 2014;7:1959–65. <http://dx.doi.org/10.1039/C4EE00242C>.
- [3] Yang J, Caillat T. Thermoelectric materials for space and automotive power generation. MRS Bull 2006;31:224–9. <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2006.49>.

- [4] Rowe DM. Applications of nuclear-powered thermoelectric generators in space. *Appl Energy* 1991;40:241–71. [http://dx.doi.org/10.1016/0306-2619\(91\)90020-X](http://dx.doi.org/10.1016/0306-2619(91)90020-X).
- [5] Francioso L, De Pascali C, Farella I, Martucci C, Creti P, Siciliano P, et al. Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors. *J Power Sources* 2011;196:3239–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.081>.
- [6] Nenninger P, Marco U. Harvest time. *ABB Rev* 2011;1:47–51.
- [7] Rowe DM. Thermoelectric power generation. *Proc IEE* 1978;125:1113–36.
- [8] Min G, Rowe DM. Cooling performance of integrated thermoelectric micro-cooler. *Solid-State Electron* 1999;43:923–9. [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1101\(99\)00045-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1101(99)00045-3).
- [9] Slack GA. *New materials and performance limits for thermoelectric cooling*. Boca Raton, FL: CRC Press; 1995 *CRC Handb. Thermoelectr.*
- [10] Minnich AJ, Dresselhaus MS, Ren ZF, Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy Environ Sci* 2009;2:466–79. <http://dx.doi.org/10.1039/B822664B>.
- [11] Carmo JP, Goncalves LM, Correia JH. Micro and nanodevices for thermoelectric converters. In: Bhushan B, editor. *Scanning Probe Microsc. Nanosci. Nanotechnol.* 2. Heidelberg: Springer; 2010. p. 791–811.
- [12] Snyder GJ, Toberer ES. Complex thermoelectric materials. *Nat Mater* 2008;7:105–14. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2090>.
- [13] Boukai AI, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J, Yu J-K, Goddard III WA, Heath JR. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature* 2008;451:168–71. <http://dx.doi.org/10.1038/nature06458>.
- [14] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, O'Quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature* 2001;413:597–602. <http://dx.doi.org/10.1038/35098012>.
- [15] Yu J-K, Mitrovic S, Tham D, Varghese J, Heath JR. Reduction of thermal conductivity in phononic nanomesh structures. *Nat Nano* 2010;5:718–21. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.149>.
- [16] Tang J, Wang H-T, Lee DH, Fardy M, Huo Z, Russell TP, et al. Holey silicon as an efficient thermoelectric material. *Nano Lett* 2010;10:4279–83. <http://dx.doi.org/10.1021/nl102931z>.
- [17] Strasser M, Aigner R, Lauterbach C, Sturm TF, Fransosch M, Wachutka GKM. Micromachined CMOS thermoelectric generators as on-chip power supply. *Sens Actuators Phys* 2004;114:362–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2003.11.039>.
- [18] Wachutka GK. Rigorous thermodynamic treatment of heat generation and conduction in semiconductor device modeling. *IEEE Trans Comput Aided Des Integr Circuits Syst* 1990;9:1141–9. <http://dx.doi.org/10.1109/43.62751>.
- [19] Stavitski N, van Dal MJH, Lauwers A, Vrancken C, Kovalgin AY, Wolters RAM. Systematic TLM measurements of NiSi and PtSi specific contact resistance to n- and p-type Si in a broad doping range. *IEEE Electron Device Lett* 2008;29:378–81. <http://dx.doi.org/10.1109/LED.2008.917934>.
- [20] CRC. *CRC materials science and engineering handbook*. 3rd ed.. Boca Raton, FL: CRC Press; 2001.
- [21] Sondheimer EH. The mean free path of electrons in metals. *Adv Phys* 1952;1:1–42. <http://dx.doi.org/10.1080/00018735200101151>.
- [22] Haras M, Lacatena V, Morini F, Robillard J-F, Monfray S, Skotnicki T, et al. Fabrication of integrated micrometer platform for thermoelectric measurements. In: *Electron devices meet. IEDM 2014 IEEE Int., San Francisco: 2014*, 8.5.212–8.5.215.
- [23] Liu W, Asheghi M. Phonon-boundary scattering in ultrathin single-crystal silicon layers. *Appl Phys Lett* 2004;84:3819. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1741039>.
- [24] Ju YS. Phonon heat transport in silicon nanostructures. *Appl Phys Lett* 2005;87:153106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2089178>.
- [25] Aubain MS, Bandaru PR. Determination of diminished thermal conductivity in silicon thin films using scanning thermoreflectance thermometry. *Appl Phys Lett* 2010;97:253102. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3527966>.
- [26] Asheghi M, Leung YK, Wong SS, Goodson KE. Phonon-boundary scattering in thin silicon layers. *Appl Phys Lett* 1997;71:1798. <http://dx.doi.org/10.1063/1.119402>.
- [27] Asheghi M, Kurabayashi K, Kasnavi R, Goodson KE. Thermal conduction in doped single-crystal silicon films. *J Appl Phys* 2002;91:5079. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1458057>.
- [28] Palankovski V, Schultheis R, Selberherr S. Simulation of power heterojunction bipolar transistors on gallium arsenide. *IEEE Trans Electron Devices* 2001;48:1264–9. <http://dx.doi.org/10.1109/16.925258>.
- [29] Ohata A, Cassé M, Faynot O. Electrical characteristics related to silicon film thickness in advanced FD SOI-MOSFETs. *Solid-State Electron* 2008;52:126–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sse.2007.07.028>.

Toward quantitative modeling of silicon phononic thermocrystals

V. Lacatena,^{1,2} M. Haras,² J.-F. Robillard,^{2,a)} S. Monfray,¹ T. Skotnicki,¹ and E. Dubois²

¹STMicroelectronics, 850, rue Jean Monnet, F-38926 Crolles, France

²IEMN UMR CNRS 8520, Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, Avenue Poincaré, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France

(Received 19 December 2014; accepted 10 March 2015; published online 19 March 2015)

The wealth of technological patterning technologies of deca-nanometer resolution brings opportunities to artificially modulate thermal transport properties. A promising example is given by the recent concepts of "thermocrystals" or "nanophononic crystals" that introduce regular nano-scale inclusions using a pitch scale in between the thermal phonons mean free path and the electron mean free path. In such structures, the lattice thermal conductivity is reduced down to two orders of magnitude with respect to its bulk value. Beyond the promise held by these materials to overcome the well-known "electron crystal-phonon glass" dilemma faced in thermoelectrics, the quantitative prediction of their thermal conductivity poses a challenge. This work paves the way toward understanding and designing silicon nanophononic membranes by means of molecular dynamics simulation. Several systems are studied in order to distinguish the shape contribution from bulk, ultra-thin membranes (8 to 15 nm), 2D phononic crystals, and finally 2D phononic membranes. After having discussed the equilibrium properties of these structures from 300 K to 400 K, the Green-Kubo methodology is used to quantify the thermal conductivity. The results account for several experimental trends and models. It is confirmed that the thin-film geometry as well as the phononic structure act towards a reduction of the thermal conductivity. The further decrease in the phononic engineered membrane clearly demonstrates that both phenomena are cumulative. Finally, limitations of the model and further perspectives are discussed. © 2015 AIP Publishing LLC.

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4915619>]

Silicon nanoscale structures are currently being investigated from a rather unconventional point of view: thermoelectric (TE) generation. Indeed, while silicon is known to be the keystone of today's information and communication driving technology, namely, Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS), its high Seebeck coefficient, $400 \mu\text{V K}^{-1}$ for $1.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ p-doped silicon,¹ is rarely mentioned. As a matter of fact, silicon features a very high thermal conductivity ($148 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ @ 300 K) such that a sufficient heat gradient cannot be sustained across devices based on this material which turns to be a very poor TE material. As an example, naturally disordered materials such as $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ feature a 20 times lower thermal conductivity² and are used in high operating temperature TE generators. Since the phonon mean free path distribution peaks in the hundreds of nm range at 300 K, nanoscale patterning, through the introduction of phonon confinement, surface effects, or interferences, is an alternative way to obtain artificially such low thermal conductivity materials. In addition, such a material could preserve the electric conductivity related to the crystalline structure of silicon for the reciprocal reason that the average electron mean free path is estimated to a few nm at room temperature.¹ These approaches use the transition from the ballistic to the diffusive regime as a leverage and are often referred to as *phonon engineering*. Several reports have demonstrated such effects in thin-films,³ nanowires,⁴ and holey membranes.^{5,6} Recently, Yu *et al.* published a thorough study of various silicon based nanostructures among which a periodic nano-holes membrane exhibits the lowest

conductivity around $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ with low electric properties degradation.⁷ Such a material, combined with an efficient membrane design integrated converter, is expected to push silicon among state-of-the-art TE materials.⁸

Nevertheless, before the accomplishment of this goal, some challenges have to be solved such as the establishment of an efficient and predictive modeling tool for the correct design of the artificial material. As a matter of fact, the origin of the 100-fold reduction in the membrane phononic crystals (PCs) by itself is still debated. While some authors claim that band folding effects (frequency band gaps and group velocity reduction) sometimes named "coherent effects," play a major role^{3,9} in thermal conductivity reduction, others pledge that the introduction of inclusions, which scale as the bottom of the thermal conductivity accumulation curve, is the main explanation.⁵⁻⁷ Indeed, thermal phonons with mean free paths comprised between 40 nm and $40 \mu\text{m}$ account for 80% of silicon thermal conduction.⁹ In the following, the term "phononic" has the broader meaning of a structure which acts on the thermal phonons propagation whether this effect arise from band folding or scattering by the inclusions. In semiconductors, near room temperature, thermal conductivity is dominated by phonon scattering processes. In principle, thermal conductivity can be derived from the Boltzmann transport equation (BTE), but it requires a few assumptions over the phonon dispersion curves and/or the use of *ad hoc* semi-empirical models for the computation of phonon lifetime distribution. Plane wave expansion (PWE) and finite elements methods enable the calculation of the band structures of phononic crystals. However, the linear elasticity hypothesis cannot account for phonon-phonon interactions that

^{a)}jean-francois.robillard@isen.iemn.univ-lille1.fr

result from anharmonicity and give its finite value to the thermal conductivity.⁹ Lattice dynamics offers an alternative method. It requires to calculate the dynamical force constant matrix that describes the interactions between atoms and the successive neighbors in the unit cell in order to calculate the dispersion curves. Then, phonon lifetimes can be computed in the frame of the perturbation theory and used as input for the BTE. Such an analysis can be found for the case of Lennard-Jones argon.¹⁰ This methodology is hardly suitable for large and complex simulation cells since the dynamical matrix has to be determined first by another method.

In this work, we chose Molecular Dynamics (MD) combined with the Green-Kubo method to predict lattice thermal conductivity. Molecular dynamics relies on the use of an interatomic potential to solve the classical motion equations and gather statistical thermodynamic data. This method encompasses all the effects of the anharmonic part of the potential. Especially, all the changes induced in the phonon lifetimes and group velocities can be described with no further assumptions. MD simulations are performed using the LAMMPS software.^{11,12} The environment-dependent interatomic potential (EDIP)^{13,14} was chosen for its better ability to reproduce thermal conductivity of bulk silicon with respect to other models such as the Stillinger-Weber or Tersoff potentials. A full demonstration of EDIP suitability for studying silicon bulk thermal conductivity is provided in Ref. 15. The frequencies extracted from MD simulations and lattice dynamics calculations are compared with experimental values, showing the satisfactory agreement of the obtained phonon dispersion curves. The simulation cells geometries are aimed at describing bulk, membrane, PC, and phononic membrane (PM) and are schematized in Fig. 1. The bulk cell is an $8 \times 8 \times 8$ silicon lattice constants cube with periodic boundaries in all directions. The membrane cells are $8 \times 8 \times N$ parallelepipeds with $N = 15, 20,$ and 30 ,

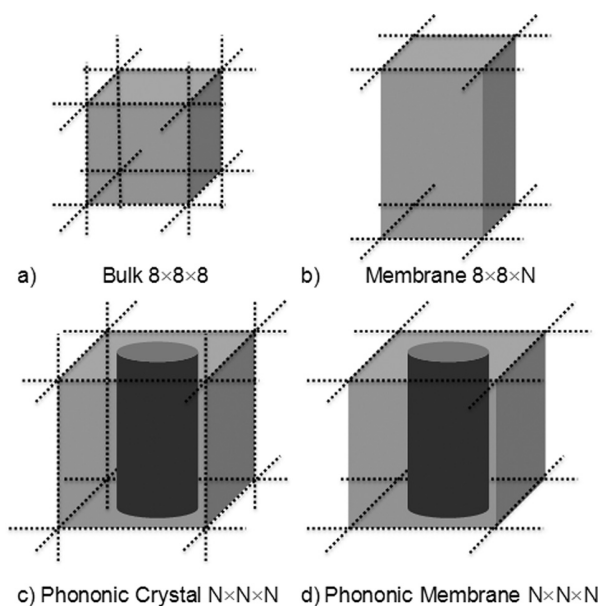


FIG. 1. MD simulation cells used in this work to describe: (a) Bulk silicon, (b) membranes, (c) phononic crystals with infinite z -axis dimensions, and (d) phononic membranes. The figures $X \times Y \times Z$ denotes the cells dimensions in terms of silicon lattice constants.

boundaries are periodic in the x and y directions only. The PC cells are $N \times N \times N$ boxes with periodic boundary conditions in all directions; a cylinder of radius R lattice constants depending on the size N is extruded. This cell describes a 2D N -periodic array of cylinders etched in bulk. Finally, the PM cell combines the $N \times N \times N$ geometry and the periodic boundaries in the x and y directions. The geometrical filling fraction (ff), which is a conventional comparison figure for phononic structure, is equal to $\pi R^2/N^2$. All the parameters (N, R, ff) are reported in Table I.

The choice of simulating perfectly periodic structures matches both experimental fabrication constraints and efficient computation time in simulations. The dimensions were chosen as a tradeoff between reasonable computation time and meaningful dimensions. Indeed, the 15 lattice constants correspond to a thickness of 8.5 nm which is the experimental state-of-the-art for ultrathin silicon membranes.¹⁶ However, the lateral dimensions are still low as compared to actual phononic materials for which pitch scales as 40 nm at best.^{7,17}

The simulation time step is 0.5 fs. A first simulation stage, using NPT ensemble with a Nosé-Hoover thermostat at $T = 300, 350,$ and 400 K and barostat at zero pressure, aims at finding the equilibrium configurations. Indeed, the interfaces introduce local stress, which need to be unclenched before further analysis. During this stage, the cell dimensions in all directions are averaged until equilibrium is reached (from 5 to 10 ns) in order to determine the lattice constant. In the bulk case, the three dimensions are coupled to simulate a hydrostatic pressure tensor. In all other cases, since the cells have different boundary conditions along the z axis, the x and y dimensions are coupled while the z dimension is independent. Having obtained an equilibrium configuration, the velocities are then randomized following a Gaussian distribution, in order to simulate ten independent systems for each set of parameters and compute satisfactory statistics. An additional NVT 10 ps run is then applied before the NVE ensemble is established and the heat current autocorrelation function is accumulated following the Green-Kubo formalism until sufficient convergence (10 ns). More details about this methodology can be found in Ref. 18.

Figure 2 shows a set of simulation summarizing the results. First, the bulk value of the silicon thermal conductivity is well reproduced.¹⁹ At temperatures higher than 300 K,

TABLE I. Cells dimensions, filling fraction, and simulated thermal conductivities at 300 K.

Type/boundaries	Size	Radius	ff	κ (W/m/K)	κ (W/m/K)
	N	R	(%)	$p p p$	$p p s$
Bulk $8 \times 8 \times 8$	165.7	...
Membrane $8 \times 8 \times N$	15	44.9
	20	54.2
	30	59.3
PC and PMN $N \times N \times N$	15	3	12.57	19.82	12.03
	15	4	22.34	9.51	7.22
	15	5	34.91	5.76	4.11
	15	6	50.27	2.24	2.36

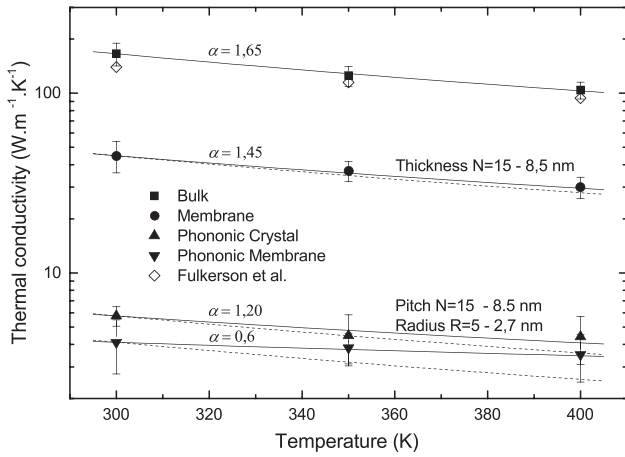


FIG. 2. Simulated thermal conductivity as a function of temperature (plain symbols). The results are fitted according to the model described by Eq. (1) (solid lines). A comparison to several experimental results from literature¹⁹ is shown (white symbols).

the thermal conductivity of semiconductors is known to decay following a power law:²⁰

$$\kappa = \kappa_{300K} \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha, \quad (1)$$

where κ_{300K} is the thermal conductivity at $T_0 = 300$ K. Equation (1) has been plotted using the coefficient $\alpha = 1.65$ from Palankovski's work.²¹ The agreement between simulation and this model is remarkable for bulk. For the membranes and phononic crystals, the accordance remains within the error bars. Though, an effect is clearly seen that flattens the thermal conductivity curve as a function of temperature. Such a behavior is well known to occur in low dimension silicon structures²² and it is noticeable that it is accounted for by the simulation procedure. Indeed, tuning down the α coefficient as indicated in Figure 2 enables a precise fitting of the results. This procedure could provide insight about the way anharmonic processes are affected by dimensionality since the exact value of α is mainly governed by the third and fourth order anharmonic parts of the potential.²³

On another hand, Figure 2 shows a decrease of the thermal conductivity from bulk to thin film geometry ($44.9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and phononic crystal geometries ($5.76 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). It is noticeable that, despite the phononic crystal being infinite along the z axis, this configuration achieves a 30 times reduction of κ with respect to bulk. The same order of magnitude is obtained for all phononic crystals whatever the pitch. This result supports several experimental observations of reduced thermal conductivity in relatively thick silicon membranes⁶ and is of great relevance for practical use in the frame of micro-integrated thermoelectric devices.^{8,17} Finally, a further reduction is observed for phononic membranes ($4.11 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), which demonstrates that both effects cumulate in such systems. This last result is all the more relevant that it takes into account and evaluate the respective contributions of the thin film geometry and the phononic structure with no need for further hypothesis or *ad hoc* parameter.

Detailed results for plain membranes are shown in Fig. 3. As expected, the thermal conductivity of thinner membranes

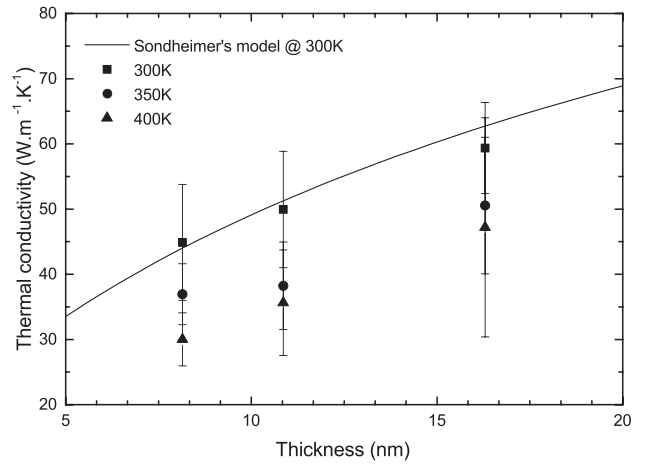


FIG. 3. Thermal conductivity as a function of membranes thickness for three different temperatures. The results for 300 K are fitted using the Fuchs-Sondheimer model^{24,25} for a mean free path of 300 nm and a value of the specularly parameter $p = 0.75$. The value of p chosen is in agreement with calculation and experimental measurements by Maldovan.³

is reduced. This is usually explained in terms of phonon confinement and surface scattering that limits the thermal phonons mean free path. The same trend is noticed for all temperatures and reproduced using the Fuchs-Sondheimer model^{24,25} (Eq. (1), solid line in Fig. 3)

$$\frac{\kappa_{memb.}}{\kappa_{bulk}} = \left(1 - \frac{3(1-p)}{2\delta} \right) \cdot \int_1^\infty \left(\frac{1}{\xi^3} - \frac{1}{\xi^5} \right) \cdot \frac{1 - e^{-\frac{t}{\Lambda}\xi}}{1 - pe^{-\frac{t}{\Lambda}\xi}} \cdot d\xi, \quad (2)$$

where t is the thickness, $\Lambda = 300$ nm is the mean free path at 300 K (Ref. 21), and $p = 0.75$ is the fraction of phonons specularly reflected at the boundaries.

Figure 4 stresses the influence of the holes on thermal conductivity. It is worth noticing how increasing the filling

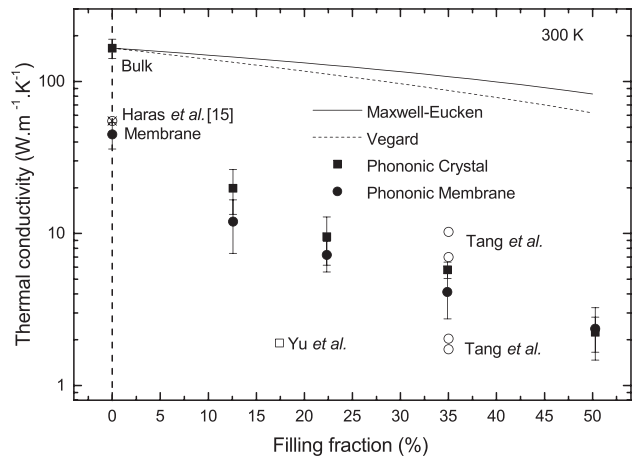


FIG. 4. Thermal conductivity as a function of filling fraction ff for periodic patterns in bulk (squares) and thin film membranes (circles) at 300 K. Maxwell-Eucken and Vegard models of porous media are indicated and clearly show that phononic engineering is far more efficient than the sole material removal effect. A comparison to several experimental results from literature^{5,7,27} is shown (white symbols).

fraction (by increasing the radius of the enclosures) induces a further reduction of the thermal conductivity. Because the Green-Kubo methodology provides quantitative information from a statistical analysis, it is difficult to discriminate the microscopic processes leading to the conductivity reduction. The commonly cited effects are band gap opening, group velocity reduction due to band folding, and increased diffusion on boundaries. Band gaps usually arise in the lower frequency range of the band folded dispersion curves. Thus, even a pitch as low as 8.5 nm would not produce a gap above 1 THz. Furthermore, square lattices symmetry is not usually suitable to obtain large band gaps,²⁶ unless very high filling fractions are achieved. It is unlikely that the structures studied here exhibit any phononic band gap. Finally, the consequence of local disorder in the periodic structure is the introduction of propagating modes in the band gap and would reduce its efficiency. Another common interpretation is given in terms of reduced limiting dimensions of the structure.⁹ Indeed, as the radius increases, the space between two enclosures forms a bottleneck. The reduced neck size (distance between two consecutive holes) entails an increase of scattering and the consequent decrease of the phonon mean free path. Finally, the mostly cited effect provoking a 2-order of magnitude decrease of κ is the band flattening due to the Brillouin zone folding, related to the artificial crystal periodicity.⁹ The methodology described in this letter correctly encompasses the effects of the thin film geometry, cylindrical enclosures, and possible periodic effects. However, the two later contributions remain intricate. Indeed, discriminating the effect of periodicity with respect to scattering on the cylindrical patterns would require to relax periodic boundary conditions and to simulate a randomized holes distribution at high computational cost.

From the quantitative point of view, the order of magnitude matches experiments such as Yu *et al.*⁷ ($1.9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and Tang *et al.*⁵ (from 1.73 to $10.23 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Though, several discrepancies exist between these experiments and the systems studied in this paper. The most critical being the limited dimensions of the simulation cell related to computational limitations. Interestingly, all the remaining effects that could be taken into account should further hinder the phonon transport and reduce thermal conductivity. Green-Kubo methodology provides a classical description of specific heat for temperatures below the Debye's one. Thus, it slightly overestimates the thermal conductivity, which could be compensated by quantum corrections. Defects, impurities, and isotopic composition are known to be other factors toward low conductivity. Last but not least, the native silicon dioxide layer formed at the silicon surfaces exposed to air could likely account for the difference between the plain silicon conductivity modeled with MD and the value obtained by experiments. All these effects can be appropriately treated in the frame of MD simulations or estimated. Thus, better matching of simulated values with respect to experiments mainly relies on the capacity to achieve realistic cell dimensions that in turn require sufficient computation capability.

In summary, the impressive reduction of silicon thermal conductivity due to nanoscale periodic patterning is well reproduced by means of a Green-Kubo MD methodology using the EDIP potential. Furthermore, the results highlight the

suitability of MD toward quantitative comparison to experimental values. Neither assumptions on the phonon distribution nor on the transport mechanisms are necessary. The method is demonstrated to reproduce several experimental trends, such as the temperature and the dimensionality effects, which shed light onto the thermal transport in nanoscale systems. The findings clearly show that the phononic structure accounts for a significant part of the thermal conductivity reduction with respect to the thin film geometry. This fact is in agreement with several experimental reports and is of crucial importance for application in thermoelectric device design.

The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) ERC Grant Agreement No. 338179. V. Lacatena and M. Haras received financial support from the ANRT for CIFRE research grants in the frame of the STMicroelectronics-IEMN common laboratory. The authors gratefully acknowledge E. Lampin for fruitful discussions. The authors acknowledge GENCI for access to high performance computer CURIE.

¹L. Weber and E. Gmelin, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **53**, 136 (1991).

²B. Abeles, *Phys. Rev.* **131**, 1906 (1963).

³M. Maldovan, *J. Appl. Phys.* **110**, 034308 (2011).

⁴A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III, and J. R. Heath, *Nature* **451**, 168 (2008).

⁵J. Tang, H.-T. Wang, D. H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russell, and P. Yang, *Nano Lett.* **10**, 4279 (2010).

⁶P. E. Hopkins, C. M. Reinke, M. F. Su, R. H. Olsson, E. A. Shaner, Z. C. Leseman, J. R. Serrano, L. M. Phinney, and I. El-Kady, *Nano Lett.* **11**, 107 (2011).

⁷J.-K. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese, and J. R. Heath, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 718 (2010).

⁸M. Haras, V. Lacatena, S. Monfray, J.-F. Robillard, T. Skotnicki, and E. Dubois, *J. Electron. Mater.* **43**, 2109 (2014).

⁹E. Dechaumhai and R. Chen, *J. Appl. Phys.* **111**, 073508 (2012).

¹⁰J. E. Turney, E. S. Landry, A. J. H. McGaughey, and C. H. Amon, *Phys. Rev. B* **79**, 064301 (2009).

¹¹S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).

¹²See <http://lammps.sandia.gov> for a detailed description and source codes.

¹³J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov, and S. Yip, *Phys. Rev. B* **58**, 2539 (1998).

¹⁴M. Z. Bazant, Ph.D. thesis, Harvard University, Cambridge, 1997.

¹⁵A. S. Henry and G. Chen, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5**, 141–152 (2008).

¹⁶J. Cuffe, E. Chávez, A. Shchepetov, P.-O. Chapuis, E. H. El Boudouti, F. Alzina, T. Kehoe, J. Gomis-Bresco, D. Dudek, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, M. Prunnila, J. Ahopelto, and C. M. Sotomayor Torres, *Nano Lett.* **12**, 3569 (2012).

¹⁷V. Lacatena, M. Haras, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, and E. Dubois, *Microelectron. Eng.* **121**, 131 (2014).

¹⁸P. C. Howell, *J. Chem. Phys.* **137**, 224111 (2012).

¹⁹W. Fulkerson, J. P. Moore, R. K. Williams, R. S. Graves, and D. L. McElroy, *Phys. Rev.* **167**, 765 (1968).

²⁰N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).

²¹V. Palankovski, R. Schultheis, and S. Selberherr, *IEEE Trans.* **48**, 1264–1269 (2001).

²²A. M. Marconnet, M. Asheghi, and K. E. Goodson, *J. Heat Transfer* **135**, 061601 (2013).

²³C. Herring, *Phys. Rev.* **96**, 1163 (1954).

²⁴K. Fuchs, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **34**, 100 (1938).

²⁵E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.* **1**, 1 (1952).

²⁶J. O. Vasseur, P. A. Deymier, B. Djafari-Rouhani, Y. Pennec, and A.-C. Hladky-Hennion, *Phys. Rev. B* **77**, 085415 (2008).

²⁷M. Haras, V. Lacatena, F. Morini, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, and E. Dubois, *IEEE Int. Electron Devices Meet.* **2014**, 8.5.212.

Resolution limit of a phononic crystal superlensJ.-F. Robillard,^{1,*} J. Bucay,¹ P. A. Deymier,¹ A. Shelke,¹ K. Muralidharan,¹ B. Merheb,¹ J. O. Vasseur,² A. Sukhovich,^{3,†} and J. H. Page³¹*Department of Materials Science and Engineering, University of Arizona, Tucson Arizona 85721, USA*²*Institut d'Electronique, de Micro-électronique et de Nanotechnologie, UMR CNRS 8520, Cité Scientifique F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*³*Department of Physics and Astronomy, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba, Canada R3T 2N2*

(Received 7 September 2010; published 9 June 2011)

We report on the subwavelength imaging capabilities of a phononic crystal (PC) flat lens consisting of a triangular array of steel cylinders in methanol, all surrounded by water. The image resolution of the PC flat lens beats the Rayleigh diffraction limit because bound modes in the lens can be excited by evanescent waves emitted by the source. These are modes that only propagate in the direction parallel to the water-lens interface. These modes resonantly amplify evanescent waves that contribute to the reconstruction of an image. By employing the finite difference time domain method and ultrasonic experiments, we also explore the effect on the image resolution and focal point on various structural and operational parameters, such as source frequency, geometry of the lens, source position, and time. The mechanisms by which these factors affect resolution are discussed in terms of the competition between the contribution of propagative modes to focusing and the ability of the source to excite bound modes of the PC lens.

DOI: [10.1103/PhysRevB.83.224301](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.224301)

PACS number(s): 43.35.+d, 63.20.-e

I. INTRODUCTION

Subwavelength resolution imaging has been a topic of considerable interest over the past decade. This effect is based on the ability of a system to transmit and focus the entire spatial Fourier spectrum from a source, including components which are nonpropagative. It was first demonstrated by Pendry¹ that focusing of electromagnetic waves could be achieved using a flat lens, in which incident waves undergo negative refraction. The concept of negative refraction also applies to acoustic waves,² enabling the development of negative index materials. Negative refraction can arise from one of two mechanisms. Systems can either consist of locally resonant structures, which exhibit a negative effective mass and negative bulk modulus,^{2,3} or by a phononic crystal (PC), consisting of a periodic array of inclusions in a physically dissimilar matrix.⁴⁻⁹ In the latter case, Bragg scattering leads to dispersive behavior with some pass bands exhibiting a negative group velocity. Bands with a negative group velocity lead to negative refraction. By employing PC flat lenses to focus acoustic waves, subwavelength imaging has been very recently demonstrated both experimentally and theoretically by Sukhovich and co-workers.^{8,9} The authors reported subwavelength imaging of acoustic waves using a structure consisting of a triangular lattice of steel cylinders in methanol, all surrounded by water. In Ref. 9, PC lens super-resolution (resolution better than the diffraction limit of half the wavelength) was observed for the first time. Following this report, subwavelength imaging of acoustic waves has also been shown to be possible using a square lattice of inclusions on which a surface modulation is introduced,¹⁰ a steel slab with a periodic array of slits,¹¹ and an acoustic hyperlens made from brass fins.¹² In these demonstrations, the mechanism by which this phenomenon occurs has been attributed to amplification of evanescent modes through bound surface or slab modes of the system. This allows for evanescent components to contribute to the reconstruction of the image. In studying the resolution of

photonic crystals, Luo *et al.*¹³ developed an estimate for the maximum resolution achievable for a photonic crystal superlens.

In this paper we report a thorough study of the operational and geometrical factors affecting subwavelength imaging by a phononic crystal flat lens. We examine the relationship between geometrical factors and the band structure of the lens, with special attention paid to bound modes that lead to super-resolution. The paper is organized in the following manner: Sec. II provides a full description of the PC system as well as the computational and experimental methods used in calculations. We then provide, in Sec. III, an analytic interpretation of imaging with a homogeneous superlens system using a Green's function formalism that serves as a guide to understand the contributions of propagative and bound modes to the reconstruction of images. We then modify Luo's method,¹³ in order to predict the resolution limit of a general flat lens, in Sec. IV. We apply this method to our PC and obtain a maximum resolution very close to that reported in Sec. II. In Sec. V, we demonstrate and analyze various operational and geometrical factors affecting the resolution of the PC flat lens as well as the focus location. These results are found to be in very good agreement with complementary experimental results. Finally, conclusions are drawn in Sec. VI regarding the relationship between geometry, nature of excitations, operating frequency, and resolution in PC flat lenses.

II. PHONONIC CRYSTAL SUPERLENS**A. Finite difference time domain simulation method**

The system studied is similar to that of Sukhovich *et al.*⁹ It consists of a PC slab immersed on all sides in water [Fig. 1(a)]. The PC is made of a triangular array of cylindrical steel inclusions in methanol. The radius of the inclusions is $r = 0.51$ mm with a lattice parameter of $a = 1.27$ mm. As explained in Ref. 8, methanol was selected as the fluid medium

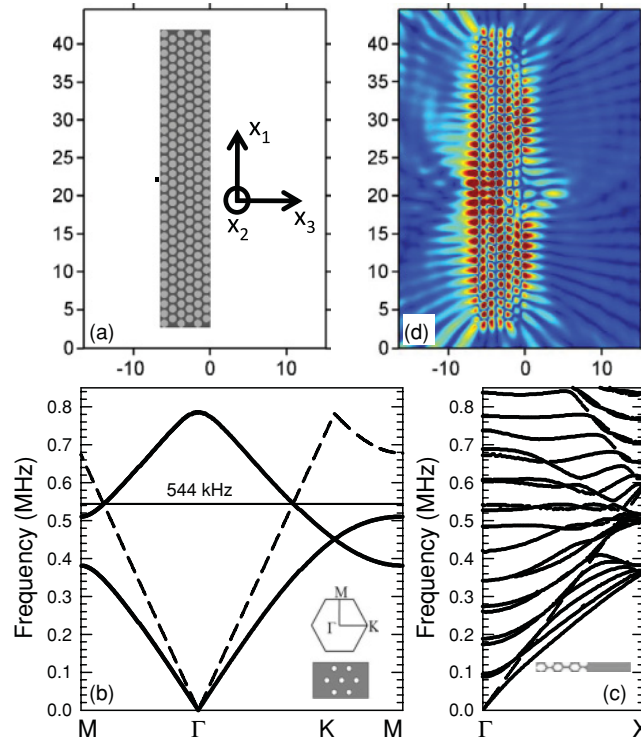


FIG. 1. (Color online) (a) The “standard configuration” phononic crystal system consisting of a triangular lattice of steel cylinders (light gray) in a methanol matrix (dark gray), all surrounded by water (white). The short, thick line located close to the center of the left side of the crystal represents the sound source. (b) FDTD dispersion curves of the infinite crystal (solid lines). The dashed line represents the dispersion curve in water. The intersection of the water cone with a negative group velocity band determines the frequency that results in a negative effective index of -1 for the PC. The inset shows the triangular crystal lattice of the PC with the corresponding unit cell and the contour of the first Brillouin zone. (c) FDTD band structure in the ΓX direction (parallel to the surface) for a finite six-layer crystal. Modes above water line correspond to propagating modes, while those which fall below are modes bound to the PC slab, which exhibit evanescent character. The inset depicts the supercell used in the calculation. (d) FDTD calculation of the average of the absolute value of the pressure over one period. On the exiting (right) side of the PC, an image is formed in the center accompanied by pressure lobes that decrease in magnitude as the distance from the surface of the crystal increases.

surrounding the steel rods in the PC so that, at a frequency in the second band, the size of the circular equipfrequency contours of the crystal could be tuned to match the equipfrequency contours of water outside the crystal. Thus one of the important conditions for good focusing could be achieved with this combination of materials. Indeed, any liquid with a sound velocity that is small enough relative to water would have sufficed, with methanol being a convenient choice not only because it is a low-loss fluid with a low velocity (approximately two-thirds the velocity in water) but also because it is readily available.

A finite difference time domain (FDTD) simulation method is employed to analyze propagation of acoustic waves through the PC lenses and the subsequent focusing upon exit of the crystal. The FDTD method is also used to calculate the band structure of the infinite PC and the finite PC lens systems. The FDTD method is based on a discretization of the equations of propagation of elastic waves in an inhomogeneous medium. Discretization of these equations is performed in the time and space domains on a square grid. It has been proven to be an efficient tool for calculating band structures as well as for studying wave propagation in PCs.¹⁴⁻¹⁷ For further details on the description of this method, we refer the reader

to Sigalas *et al.*,¹⁸ where the fully discretized equations are presented. All simulations used a spatial discretization of $dx = dy = 2 \times 10^{-5}$ m and a time step $dt = 6.09 \times 10^{-10}$ s to ensure convergence of results, as well as stability as imposed by the Courant condition. On all four sides of the simulation cell, Mur absorbing boundary conditions were used to avoid reflections.¹⁹ We have verified that absorption conditions are not affected by the amount of water between the lens and the boundaries, provided that this distance is at least $2a$. The material parameters used are $\rho = 7890$ kg/m³, $c_l = 3100$ m/s, and $c_t = 5800$ m/s for steel, $\rho = 790$ kg/m³, $c_l = 0$ m/s, and $c_t = 1138$ m/s for methanol, and $\rho = 1000$ kg/m³, $c_l = 0$ m/s, and $c_t = 1490$ m/s for water.

The FDTD band structure of the infinitely periodic PC in the principal symmetry directions of the Brillouin zone (BZ) is shown in Fig. 1(b). The inset depicts the triangular crystal structure geometry of the PC as well as the unit cell, in which the first Brillouin zone is shown. For this calculation, the structure is taken to be infinite in both directions by imposing periodic boundary conditions. The simulation time ($t = 2^{20} \times dt$) defines the error of the calculated frequencies to be $1/t = 1.6$ kHz. Since we are considering the behavior of a PC flat lens immersed in water, we also illustrate in this figure

the dispersion curve of water (dashed lines). This dispersion curve describes a cone in reciprocal space and intercepts the second pass band, in which the group velocity is negative, at the frequencies of 543.5 ± 1.6 kHz and 544.0 ± 1.6 kHz in the ΓM and ΓK directions, respectively. This result shows that the equifrequency contour (EFC) of the PC is circular at this frequency (anisotropy is below 1%) and matches that of the water, in agreement with Ref. 8. This property means that in the case of a flat interface between water and the PC, all incident angles of waves originating from the water will undergo negative refraction at this frequency with an effective index of -1 upon propagation through the crystal. The EFC matching frequency of 544 kHz is consistent with that reported in Ref. 9 within the numerical accuracy of the FDTD band-structure calculation. All frequencies below 544 kHz in the second band will exhibit the so-called all angle negative refraction (AANR).

Figure 1(c) shows the band structure in the direction parallel to the face of the finite slab of PC in water consisting of six layers of rods. The inset depicts the supercell used in the FDTD calculations in which the material on the right represents water while the system on the left shows the PC consisting of a triangular lattice of steel cylinders immersed in methanol. The system is taken to be infinitely long in the vertical direction by imposing periodic boundary conditions on both top and bottom boundaries, while the thickness is taken to be that of the supercell. It is important to note that for this reason there exists a greater number of bands in the finite-thickness crystal band structure than in the infinite crystal band structure. In Fig. 1(c), the straight line represents the dispersion curve of water. It is important to note that modes which fall above the water line are propagative modes in the water-lens system while those which fall below are the modes bound to the PC slab. These modes have evanescent character in the direction perpendicular to the face of the PC, and are propagative in the direction parallel to the water-lens interface.

To study the focusing properties of the lens, we use a PC slab of 31 rods along its width and six rods along its thickness (i.e., a six-layer crystal with 31 rods per layer). Following Sukhovich *et al.*,⁹ we use a line source (0.55 mm wide) running parallel to the principal axis of the steel cylinders with an operating frequency of $\nu = 530$ kHz. The value of the operating frequency, found to give the best experimental resolution of the focal spot, will be discussed in Sec. V A. FDTD mesh points belonging to the source emit a sinusoidal displacement at frequency ν , with components parallel and perpendicular to the surface of the lens. We investigate the imaging property of the lens in the form of a contour map of the field of the time-averaged absolute value of the pressure. Simulated results of the average of the absolute value of the pressure over one cycle are shown in Fig. 1(d), in which the source is located at a distance of 0.1 mm from the surface of the center cylinder on the input (left) side of the crystal. This configuration will be referred to as the “standard configuration” in subsequent sections. It is important to note that the chosen source width is smaller than the wavelength in water at the operating frequency, making it suitable for the investigation of super-resolution properties of the PC system. It can be seen in Fig. 1(d) that an image exists on the right

side of the crystal. This image is also accompanied by lobes of high pressure that decay rapidly with distance from the surface of the crystal. We define the resolution as the half-width of the pressure peak corresponding to the image. This value is determined by first locating the maximum amplitude of the image in the x_1 - x_3 plane, as this corresponds to its center point, taking a vertical cut (parallel to the x_1 axis) through this point, and then fitting the data by a $\text{sinc}(2\pi x/\Delta)$ function. The half-width $\Delta/2$ is taken to be the distance from the central peak to the first minimum. The resolution for this system is found to be 0.34λ , where $\lambda = 2.81$ mm is the sound wavelength in water at the operating frequency. This result was confirmed experimentally in Ref. 9 and is significantly less than the value of 0.5λ that corresponds to the Rayleigh diffraction limit, demonstrating that the PC flat lens achieves super-resolution.

B. Experimental setup

Complementary experimental results are presented in this paper using the same measurement scheme as in Ref. 9. The two-dimensional (2D) PC used was made of 1.02 mm diameter stainless-steel rods arranged in a triangular lattice with lattice parameter of $a = 1.27$ mm. The surface of the crystal was covered by a very thin (0.01 mm) plastic film and the crystal was filled with methanol. A rectangular lens was constructed from six layers of rods, with 60 rods per layer, stacked in the ΓM direction of the BZ, i.e., with the base of the triangular cell parallel to the surface. The experiments were conducted in a water tank. The ultrasound source was a narrow subwavelength piezoelectric strip, 0.55 mm wide and 35 mm long, oriented with its long axis parallel to the steel rods; it was therefore an excellent approximation to a 2D point source. The spatiotemporal distribution of the acoustic field on the output side of the lens was detected with a miniature 0.40 mm diameter hydrophone mounted on a motorized stage, which allowed the field to be scanned in a rectangular grid pattern. This setup ensures that the widths of the source and detector are smaller than the wavelength in water ($\lambda = 2.81$ mm) at the frequency of operation (530 kHz). The lateral resolution of the focal spot is measured from the measured pressure field using the same method as described for FDTD results.

III. ORIGIN OF SUPER-RESOLUTION

To illustrate the phenomenon of focusing by a flat lens as well as of super-resolution, we propose to describe them, in the case of a doubly negative material, using a Green’s function formalism.²⁰ Green’s functions are particularly well adapted to the problem of imaging a point source, as they represent the response (here acoustic) of a medium, possibly inhomogeneous, to a point source stimulus. We consider a continuum model of a lens made of a negative index material infinite slab (medium 1) immersed in a fluid (medium 2) (Fig. 2). For a homogeneous flat lens, the acoustic Green’s function can be expressed as a two-dimensional spatial Fourier transform in the plane parallel to the water-lens interface:

$$G(\vec{x}, \vec{x}') = \int \frac{d^2 \vec{k}_{//}}{(2\pi)^2} e^{i\vec{k}_{//}(\vec{x}_{//} - \vec{x}'_{//})} g(k_{//}, x_3, x'_3), \quad (1)$$

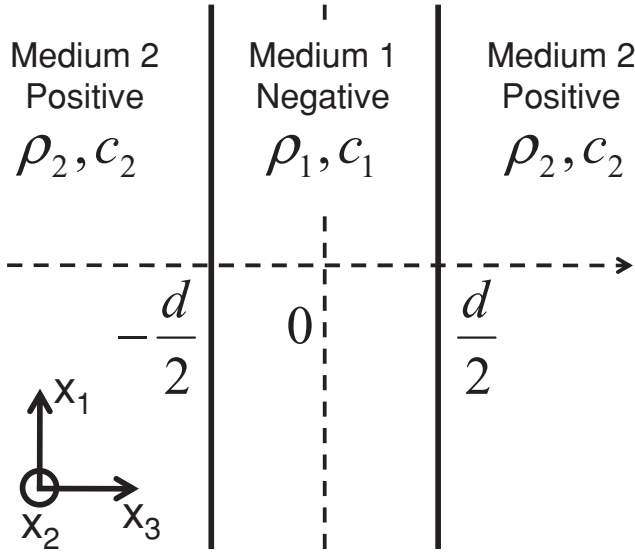


FIG. 2. Schematic representation of a flat lens consisting of a homogeneous composite medium (medium 1) immersed in water (medium 2).

where $\vec{k}_{//}$ and $\vec{x}_{//}$ are the components of the wave vector and position vector parallel to the (x_1, x_2) plane. This function describes the field generated at \vec{x} by a point source located at \vec{x}' . For the composite medium composed of the flat lens (medium 1) of thickness d (with faces centered at $-d/2$ and $d/2$) immersed between two semi-infinite media 2, the Fourier transform of the Green's function, $g(k_{//}, x_3, x'_3)$ can be expressed by the following equation:²⁰

$$g(k_{//}, x_3, x'_3) = \frac{2\rho_1 c_1^2 \alpha_1 e^{-\alpha_2(x_3 - x'_3 - d)}}{(\rho_1 c_1^2 \alpha_1 + \rho_2 c_2^2 \alpha_2)^2 e^{\alpha_1 d} - (\rho_1 c_1^2 \alpha_1 - \rho_2 c_2^2 \alpha_2)^2 e^{-\alpha_1 d}} \quad (2)$$

for $x'_3 < -d/2$ and $x_3 > d/2$.

Here, the subscripts 1 and 2 correspond to the two media and ρ denotes the density, c the phase velocity of sound, and $\alpha = -ik_3, k_3$ is the component of the wave vector perpendicular to the interface between medium 1 and medium 2. For the sake of analytical simplicity, Eq. (2) was obtained by treating both media as fluids, which is correct for medium 2 and reasonable for medium 1 since the matrix of the PC is fluid. We also note that the zeros of the denominator in Eq. (2) correspond to all propagating and bound modes of the system. Medium 2 is taken to exhibit a positive index of refraction with

$$k_3^{(2)} = i\sqrt{k_{//}^2 - \frac{\omega^2}{c_2^2}} \quad \text{if } \omega \leq k_{//}c_2, \quad (3)$$

$$k_3^{(2)} = \sqrt{\frac{\omega^2}{c_2^2} - k_{//}^2} \quad \text{if } \omega \geq k_{//}c_2.$$

The condition in the first line of Eq. (3) describes evanescent waves (pure imaginary k_3) while the second condition describes propagating waves. By contrast, medium 1 consists

of a negative index material with

$$k_3^{(1)} = i\sqrt{k_{//}^2 - \frac{\omega^2}{c_1^2}} \quad \text{if } \omega \leq k_{//}c_1, \quad (4)$$

$$k_3^{(1)} = -\sqrt{\frac{\omega^2}{c_1^2} - k_{//}^2} \quad \text{if } \omega \geq k_{//}c_1.$$

The choice of a negative sign in the case of propagating waves in Eq. (4) ensures causality as pointed out by Veselago.²¹ Indeed, negative index materials take advantage of a negative group velocity at the operating frequency, i.e., the group velocity and wave vector point in opposite directions. Thus energy is transmitted forward by waves having a negative k_3 . Consider that the point source operates at an angular frequency ω such that the equipfrequency contours of the two media are equal in size (i.e., AANR is satisfied). Then, the phase velocities of both media take the value $c_1 = c_2 = c$. Therefore Eq. (1) can be rewritten as the sum of the integral over all propagating modes and all evanescent modes, giving the following expression:

$$G(\vec{x}, \vec{x}') = \int_0^{k_{//}^2 = \omega^2/c^2} \frac{d^2 \vec{k}_{//}}{(2\pi)^2} e^{i\vec{k}_{//}(\vec{x}_{//} - \vec{x}'_{//})} g(k_{//}, x_3, x'_3)$$

$$+ \int_{k_{//}^2 = \omega^2/c^2}^{k_m} \frac{d^2 \vec{k}_{//}}{(2\pi)^2} e^{i\vec{k}_{//}(\vec{x}_{//} - \vec{x}'_{//})} g(k_{//}, x_3, x'_3). \quad (5)$$

The introduction of a cutoff k_m will be discussed in Sec. IV. To gain insight, we can further simplify the model with some loss of generality by assuming that $\rho_1 = -\rho_2 = -\rho \leq 0$. The negative sign of the density is due to the fact that medium 1 is a doubly negative material which means that both bulk modulus and density are negative. Through this simplification, one is able to obtain the Green's function for the composite medium of Fig. 2 in the form

$$g(k_{//}, x_3, x'_3) = \frac{e^{-\alpha(x_3 - x'_3 - 2d)}}{2\rho c^2 \alpha} \quad \text{for } x'_3 < -d/2 \text{ and } x_3 > d/2. \quad (6)$$

If we assume that all evanescent modes contribute to the formation of the image (i.e., $k_m \rightarrow \infty$) and consider the response of this system to a point source located on the left side of medium 1 at a position $x'_3 = -s - d/2$, where s is the distance from the source to the lens input surface, Eq. (5) can be integrated using the following formula:²²

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{e^{-\alpha|\xi|}}{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\xi x}}{\alpha^2 + x^2} dx. \quad (7)$$

The resulting real-space Green's function takes the form

$$G(\vec{x}, \vec{x}_i) = \frac{e^{i(\omega/c)|\vec{x} - \vec{x}_i|}}{4\pi\rho c^2 |\vec{x} - \vec{x}_i|}, \quad \text{where } \vec{x}_i = \left(0, 0, \frac{d}{2} + d - s\right). \quad (8)$$

This expression is that of a spherical wave originating at the point \vec{x}_i . It represents a perfectly reconstructed image of the point source. The homogeneity of medium 1 allowed the integration of all evanescent contributions in the derivation of Eq. (8) and is the crucial point that leads to perfect reconstruction. Denoting the distance of the image from the

lens output surface by i , the relationship between i and s is simply given by $i = d - s$.

This discussion, based on the assumption of a doubly negative homogeneous media, cannot apply to flat lenses composed of inhomogeneous periodic materials such as PCs. Indeed, in PCs, the mechanism leading to negative refraction is based on the Bragg scattering of waves in a crystalline structure whose constant is of the same order of magnitude as the wavelength. However, the fact that enhancement of resolution can occur due to the integration of evanescent components in Eq. (8) is still valid.

IV. LIMIT OF RESOLUTION

Superlensing requires amplification of the evanescent modes from the source during transmission through the lens.¹ In the case of photonic crystals, Luo *et al.*¹³ have shown theoretically that coupling evanescent waves to a bound mode of the photonic crystal lens is a suitable mechanism to realize this amplification. In their scheme, the energy from nonpropagative components of the light emitted by the source excites the bound mode of the slab in a resonant manner, which may take a certain time to reach the steady-state regime depending on the $k_{//}$ component of the incident mode. The re-emitted evanescent waves can contribute to the image since their amplitude is restored through transmission. By this mechanism one can virtually build an image up to an arbitrary resolution provided all evanescent modes are amplified and a sufficient time is available to reach the steady-state regime for all evanescent modes. However, in a real situation the first condition is not realized, so the authors introduced a cutoff for $k_{//}$, which led to a method to calculate the maximum resolution for a photonic crystal flat lens. In this section, we consider a similar method in order to estimate the ultimate resolution one can achieve with our acoustic lens system.

First, it is apparent in the field pattern of Fig. 1(d) that super-resolution is associated with the intense excitation of acoustic modes bound to the lens (see Sec V C.). These modes, near the operating frequency, are bulk modes of the finite slab, not surface modes that decay rapidly inside the slab.

The discussion in Sec. III assumed a homogeneous negative index material and cannot be applied to PCs, which are inhomogeneous periodic materials. When considering PC flat lenses, it is not possible to enable all evanescent modes from the source to contribute to the reconstruction of the image. The upper bound of the integration is determined by the largest wave vector k_m parallel to the lens surface that is compatible with the periodicity of the PC in that same direction and that can be excited by the sound source.

Therefore to find the resolution limit, we must determine the maximum magnitude of the transverse wave vector of an incident evanescent wave that can excite a bound mode in the slab. This cutoff k_m is introduced as the upper bound of the second term of Eq. (5), which accounts for the reconstruction from evanescent components. In Fig. 3, the dispersion curves of the slab immersed in water are shown in the direction parallel to the lens surface. The dashed diagonal lines are the dispersion curves of acoustic waves in water and the dotted horizontal line represents the operating frequency. At this

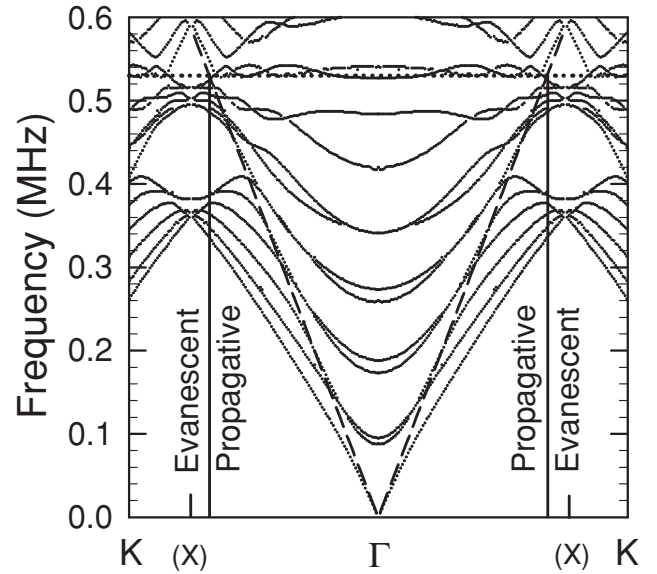


FIG. 3. Determination of the maximum wave vector contributing to the super-resolution. The FDTD band structure of the finite slab is plotted in the direction parallel to the lens surface for the range of wave vectors extending up to the edge of the Brillouin zone of the hexagonal lattice of the PC. Dashed lines represent dispersion relations of water. Modes that fall above these lines can propagate in water while those that fall below exhibit evanescent character. The dotted line depicts the operating frequency of the source. On the bottom axis, the X point of the (1D) surface Brillouin zone is indicated.

frequency, the wave vector components of the incident wave with $k_{//} < \omega/c$ can propagate in the crystal; they will form an image according to classical geometric acoustics. Components with $k_{//} > \omega/c$ will couple to the bound modes of the slab provided that these bound modes dispersion curves are in the vicinity of the operating frequency. In this way, the existence of many modes of the slab with nearly flat dispersion curves in the vicinity of the operating frequency is favorable for achieving super-resolution, as mentioned in Ref. 13. One might imagine that evanescent waves with transverse wave vector of any magnitude above ω/c could couple with bound modes. However, the modes that propagate through the thickness of the lens must resemble those of the infinite periodic PC. The symmetry of the waves inside the lens must therefore comply with the triangular symmetry of the PC. More precisely, the modes of the crystal are periodic in k space with a period equal to the width of the first 2D triangular Brillouin zone. This is the reason why the x axis of Fig. 3 has been extended up to the K point of the hexagonal lattice reciprocal space. If an incident wave has a wave vector above the first Brillouin zone boundary, then it will couple to a mode having a wave vector that can be written as $\vec{k}'_{//} = \vec{k}_{//} + \vec{G}$ where \vec{G} is a reciprocal lattice vector and $\vec{k}'_{//}$ lies in the first Brillouin zone. In our case, since the first Brillouin zone of a triangular lattice extends from $-4\pi/3a$ to $4\pi/3a$ in the ΓK direction (parallel to the lens surface), the information carried by incident evanescent

waves with transverse wave vector components,

$$||k_{//}|| > k_m = \frac{4\pi}{3a}, \quad (9)$$

is lost and will not contribute to the formation of the image.

Then, as suggested by Luo *et al.*, the width of the image can be estimated by assuming that there is complete transmission from the source to the image for $k_{//} \leq k_m$ and zero transmission for $k_{//} > k_m$. This leads to a transverse image profile given by a sinc function with width $\Delta = 2\pi/k_m$, defined as the distance between first zeros of the sinc function. With this definition, one finds that the best possible image resolution is $\frac{\Delta}{2} = \frac{3a}{4}$. Applying this estimate to our PC with $a = 1.27$ mm, and a wavelength in water at 530 kHz of 2.81 mm, the minimum feature size that would be resolvable with this system is 0.34λ . This estimate matches our results very well for the best resolution found in our system (0.34λ), presented in Sec. II, and with experiment (0.37λ).

V. EFFECTS OF OPERATIONAL AND GEOMETRICAL FACTORS

In this section, we explore the effects of several factors on the image resolution of the PC flat lens. These factors include operational factors such as the source frequency and the position of the source and geometrical factors such as width and thickness of the lens. By exploring modifications to the system, we aim to shed light on the parameters that have the greatest impact on the imaging capabilities of the PC lens and understand their effects as they deviate from the best operating conditions.

A. Operating frequency

In Sec. II, the operating frequency of the source was chosen to be 530 kHz, as in Ref. 9. Here we focus on the effects of tuning the operating frequency in the 510–560 kHz range, while all other factors are kept the same as described in Sec. II. The lateral image resolution and distance of the focus from the exit surface of the lens obtained from the FDTD simulation and from experiments are plotted in Fig. 4. Experimental and simulation results are in reasonable agreement from 523 to 560 kHz. The experimental values are slightly higher than the computed values, with a difference not exceeding 0.05λ . Experiments exhibit an optimum resolution (0.37λ) at 530 kHz. As the frequency increases, the image width increases up to the Rayleigh value (0.5λ). There is very good overall agreement in the observed values of the resolution and in the change in focal distance with frequency. However, in the experiments, the images are found to form nearer the crystal than in these simulations, likely reflecting the difference in the frequencies at which perfect equipfrequency contour matching is found (544 kHz in the current simulations and 550 kHz in the experiments). Indeed, if one compares the experimental and simulated results, for both the resolution and image distance, at frequencies that differ from the corresponding EFC matching frequencies by the same amounts, the agreement is remarkably close.

We now propose an interpretation of these results based on both matching of the AANR condition and excitation of bound modes of the PC. The scheme in Fig. 5 depicts the

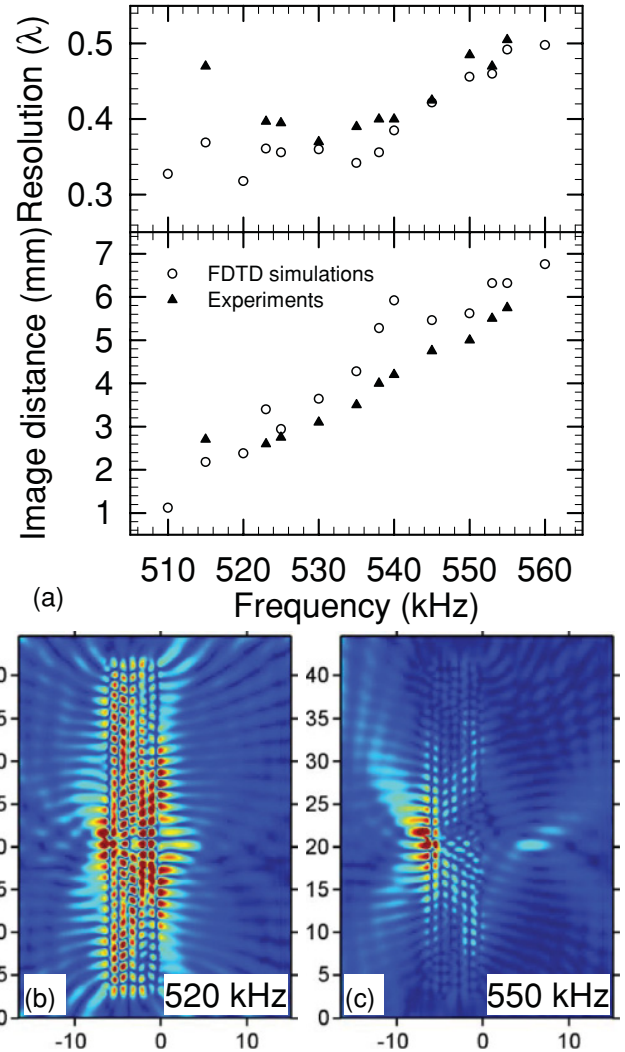


FIG. 4. (Color online) Effects of the operating frequency. (a) Lateral resolution and distance of the image as a function of the operating frequency. Results from experiments (triangles) are compared to FDTD simulation (circles). Pressure fields at 520 kHz (b) and 550 kHz (c).

EFC in water and in the PC for different frequencies as circles of different diameters. First, we observe that if the frequency of the source is tuned lower than 544 kHz, super-resolution is achieved with a resolution below 0.39λ (see also Fig. 4). Since the operating frequency is lower than 544 kHz, the equipfrequency contour of water is a smaller circle than the EFC inside the crystal [see Fig. 1(b)]. Thus all components of the incident wave vectors corresponding to propagating modes can be negatively refracted by the crystal, i.e., the AANR condition is satisfied. However, the mismatch of the equipfrequency contours diameters leads to a negative effective index of refraction with magnitude greater than 1, causing the different components from the source to focus at different places. On the other hand, operating frequencies well below 544 kHz are close to the flat bands of bound modes in the PC slab, allowing for efficient excitation by the evanescent waves from the source (Fig. 3). These modes are depicted as a gray region on the EFC of the slab in Fig. 5. Thus the

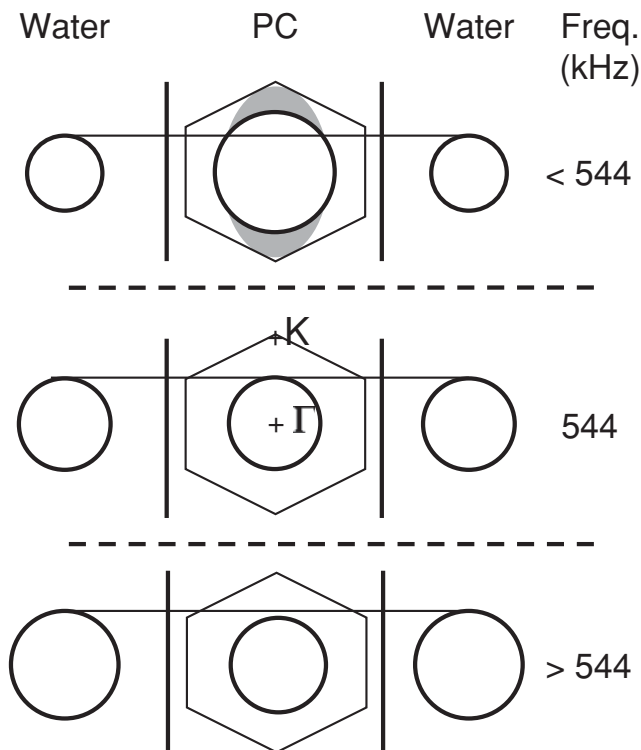


FIG. 5. Schematic representation of the transmission through the PC lens based on the equipfrequency contours shapes. The equipfrequency contour of the PC lens is represented as a circle inside the first Brillouin zone of the hexagonal infinite crystal. The gray areas illustrate the existence of bound modes with frequency very close to the operating frequency.

gain from the amplification of evanescent modes is retained and super-resolution is achieved. This excitation of bound modes of the PC lens at frequencies well below 544 kHz is consistent with the intense pressure field observed inside the PC in Fig. 4(b). At the frequency of 544 kHz the EFC of water and the PC have the same diameter resulting in an effective index of -1 . This condition implies a perfect focusing of all propagating components of the source into a single focal point. However, Fig. 3 shows that the flat bands of bound modes of the lens are now well below the operating frequency, which means that coupling with these modes and amplification of the evanescent waves during transmission is now inefficient. The experimental optimum of the lateral resolution at 530 kHz occurs between the bound mode frequencies (~ 510 kHz) and the perfect matching of the equipfrequency contours (544 kHz). These results confirm the importance of the design of the PC superlens with respect to two conditions. First, one has to meet the AANR condition, which requires that the PC be a negative refraction medium with a circular EFC matching the EFC of the outside medium (water). Second, bound modes must exist in the PC whose frequencies are close to the operating frequency so that amplification of evanescent components may occur. The optimum frequency is found as the best compromise between those two parameters.

Finally, if we consider an operating frequency above 544 kHz, the EFC of water has now a greater diameter than the

EFC of the PC, resulting in an effective index with magnitude lower than unity. In that case, the AANR condition is not matched and a part of the propagating components experience total reflection at the water-lens interface. The resolution still worsens and reaches 0.5λ at 555 kHz. Figure 4(c) shows the pressure field at 550 kHz. The poor excitation of the PC confirms the fact that bound modes cannot be excited because their frequency is too low compared to the excitation frequency. In terms of the image distance, according to acoustic ray tracing, the focal point changes as a function of the acoustical index mismatch. Here, since the magnitude of the effective acoustic index of the PC decreases as the frequency increases, the image appears farther from the lens exit surface for higher frequencies. This trend, confirmed by experiments as well as simulations [see Fig. 4(a)] shows the high sensitivity of the image location to changes in frequency. Here, tuning the frequency from 523 to 555 kHz shifts the image from 2.6 to 5.75 mm.

B. Location of the source in the direction parallel to the lens

Here, we consider the effects of the position of the source with respect to the PC surface. In order for super-resolution to take place, evanescent wave components emitted from the source must couple to bound slab modes in the PC, resulting in amplification and re-emission to form an image. Thus the PC must lie in the near field of the point source. In these conditions the distance from source to lens and the period of the PC (lattice constant) are comparable in magnitude, so that the local structure of the PC bound modes near the crystal surface affects the focusing process. To gain further understanding of this process we simulated the case of a source facing the gap midway between two cylinders of the PC, all other parameters being kept the same as the standard configuration. In this case, the resolution falls to 0.54λ . Similar results were found in the experiments. For example, moving the source parallel to the surface from the position opposite a cylinder (best resolution) by only a quarter of its diameter caused the image resolution to degrade from 0.37λ to 0.47λ . In another experiment, moving the source to a position midway between the cylinders caused the image width to increase by 55%, similar to the degradation in image quality found in the simulations. Although the AANR condition is satisfied, the bound modes are not excited when the source is facing the gap between the cylinders. This result can be understood by noting that the source is now located at a maximum of the pressure field of the bound modes (i.e., a minimum of the displacement field since pressure is proportional to the gradient of displacement). Indeed, when super-resolution is achieved, the amplitude of the bound modes dominates the pressure field because of resonant amplification. For that reason, looking at Fig. 1(d) gives an idea of the pressure field and indirectly the displacement field of these modes. The pressure exhibits lobes of maximum amplitude between cylinders and consequently the displacement amplitude would show maxima in front of each cylinder and nodes between them. Placing the source at any of the nodes of the displacement field prevents evanescent waves from coupling efficiently with the bound modes.

C. Distance from the source to the lens

We now consider the effects of changing the distance from the source to the lens in the direction normal to the lens surface, along x_3 . One expects two different effects. First, if the lens is placed far enough beyond the near field of the source, super-resolution should no longer be observed. Second, according to both acoustic ray tracing and the Green's functions model presented in Sec. III, the distance i of the image from the lens output surface should decrease as the distance of the source s from the lens input surface is increased, being given when the equifrequency contours are perfectly matched by $i = d - s$. In Fig. 6(a), the lateral resolution and distance of the image are plotted as a function of the source distance. The dashed horizontal lines represent the Rayleigh diffraction limit (0.5λ)

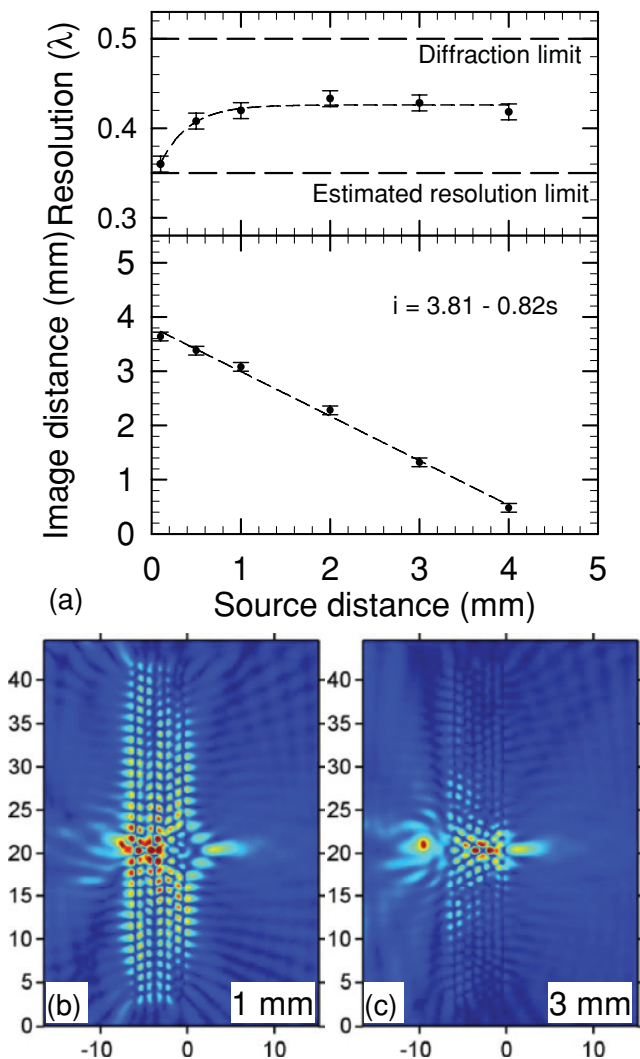


FIG. 6. (Color online) Effects of the source distance. (a) Plot of the resolution and image distance as a function of the source distance. As the distance increases, excitation of the modes bound to the PC is less efficient, resulting in a loss of resolution. (b) Contour maps of the time-averaged absolute value of the pressure with the source positioned 1 mm (b) and 3 mm (c) away from the incident face of the PC lens.

and the estimated maximum resolution limit (0.34λ) calculated in Sec. IV.

Figures 6(b) and 6(c) show the time-averaged absolute pressure field in the standard PC system for distances of 1 and 3 mm from the source to the lens surface. One can see in Fig. 6(b) that the bound modes are clearly excited when the source is in close proximity to the face of the lens, corresponding to a high pressure field across the entire length of the PC. At this range of distances, the resolution is close to the maximum limit calculated before. One should also note that the bound modes have large amplitude near the lens surface, which is in accordance with the resonant character of the amplification of evanescent modes. Figure 6(c) shows that as the distance between the source and the face of the lens is increased, excitation of the bound modes is less and less effective and the resolution decreases. For this range of image distances, the resolution remains smaller than the Rayleigh diffraction limit. The fact that this limit is not reached is related to the close distances which are considered here, which range from $\lambda/28$ to 1.4λ . Thus the lens is always in the near field of the source for the studied range. One expects that for larger distances the resolution will reach the Rayleigh diffraction limit, accompanied by loss of super-resolution. However, for a source placed farther than d , acoustic rays tracing predicts that no focusing occurs and the image takes on a virtual character. We have tested this point and indeed for a source placed far from the lens we find a diverging beam on the opposite side of the lens. Thus to observe the complete loss of super-resolution would require a significantly thicker lens and a larger source distance, conditions that were not possible with our computation capabilities. In Sec. III, a Green's function model was used to show that if all evanescent and propagative modes are contributing then the image is perfectly reconstructed as a point source at a distance $d - s$ from the exit face of the lens. This is the exact position that geometric rays tracing predicts if the two media have opposite refraction indices. This linear behavior would also be expected if there was an impedance mismatch between the lens and the embedding medium or if the media had uniaxial anisotropy in the x_3 direction.³ To verify the relationship between source and focal distances we plot the distance of the image from the lens exit surface as a function of source distance from the incident surface [see Fig. 6(a)]. The simulation results fit a linear relation with a slope of -0.82 . However, the intercept of this curve differs from the predicted value of $d = 6.52$ mm (the thickness of the lens). We have shown in Sec. V A that the position of the image is very sensitive to the frequency because the operating frequency defines the effective index of the PC. If n is the effective index of the PC relative to water, then the focus position for a source placed very close to the lens is $d/|n|$. Since the operating frequency is 530 kHz, i.e. not exactly the frequency for which $n = -1$, the magnitude of the refractive index is greater than 1. Thus the fact that the intercept on Fig. 6(a) is lower than the lens thickness d could be explained in terms of refractive index mismatch between the two media. We find $n = 1.07$ for the operating frequency. However, this value alone is insufficient to explain completely the discrepancy. This discrepancy is therefore most probably due to the fact that the lens is made from a PC and is therefore not a homogeneous negative medium as assumed in

the Green’s functions-based model. Indeed, the need for considering a homogeneous medium with an effective thickness has arisen in the case of homogenization of a metamaterial slab.²³

D. Geometry of the PC lens

In addition to the operating factors discussed in the previous sections, it is also of interest to examine the effects of the thickness and width of the PC lens. The width of the lens is measured along x_1 by the number of rod inclusions in each layer parallel to the surface. We simulated lenses of 15, 31, and 61 rods per layer in crystals with our standard thickness of six layers, all other parameters being constant. We found that the behavior of the lens with 61 rods per layer does not differ from that of the standard case. More specifically, the position of the image and resolution as a function of the position of the source [Fig. 6(a)] gave the same results. By contrast, the results for

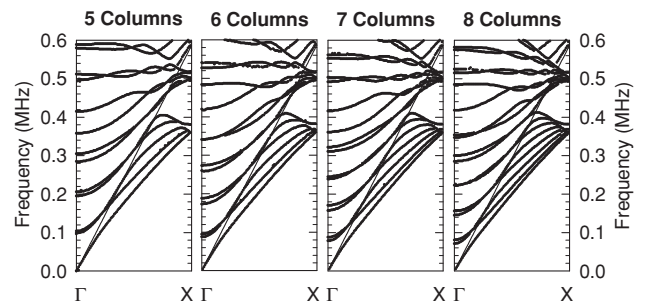


FIG. 8. FDTD band structure calculations in the direction parallel to the face of the PC for lenses with 5, 6, 7, and 8 layers. Whatever the number of layers, bound modes (flat curves) are always present at the zone edge with frequencies very close to the operating frequency of 530 kHz.

the narrower lens (i.e., 15 rods per layer) were significantly different. We attribute this observation to the lens’s small aspect ratio (2.5), which was too small to avoid significant distortions. For lenses wider than 31 rods, the aspect ratio is greater than 5 and does not affect the results.

The thickness of the lens was varied by changing the number of layers of cylindrical inclusions [columns in diagram of Fig. 1(a)]. We simulated lenses having a thickness of 4, 5, 6, 7, and 8 layers for the case with a width of 31 rods per layer. The distance from the source to the surface was maintained at 0.1 mm as in the standard configuration. Figure 7(a) summarizes the results for the resolution and image distance. We note that for all lenses the resolution does not change to within the range of measurement error. This fact indicates that, in these cases, excitation of the bound modes is achieved as suggested by the intense pressure fields observed inside the PC lenses [Figs. 7(b) and 7(c)]. This was confirmed by conducting a series of band structure calculations in the direction of $k_{//}$ for each lens thickness (Fig. 8). The PC lenses exhibit bound modes whatever the thickness studied. The frequencies of the bound modes that are responsible for super-resolution do not vary significantly as the thickness changes. There is a slight shift in frequency near the Γ point but no significant shift away from our operating frequency at the X point. To further elucidate this point, we consider as a toy model the Lamb modes in an infinitely long plate with finite thickness. For such a plate it is found that the behavior of the frequency of the Lamb modes as a function of thickness is dominated by the magnitude of the wave vector for the lower order modes.²⁴ This is in agreement with observed behavior of our band structure calculations for different thicknesses of the PC. The number of bound modes increases as expected with the number of layers of inclusions.

The distance of the image from the crystal surface increases linearly with the thickness of the lens. However, the fitted value of this slope is not 1, as expected in the case of a homogeneous negative medium, but 0.83. We have seen earlier in Sec. VD that a lens made of an effective homogeneous medium may not have the thickness of the actual phononic lens. The discrepancy between the slope of 0.83 compared to 1 indicates the thickness mismatch between effective homogeneous slabs and phononic crystal slabs.²³

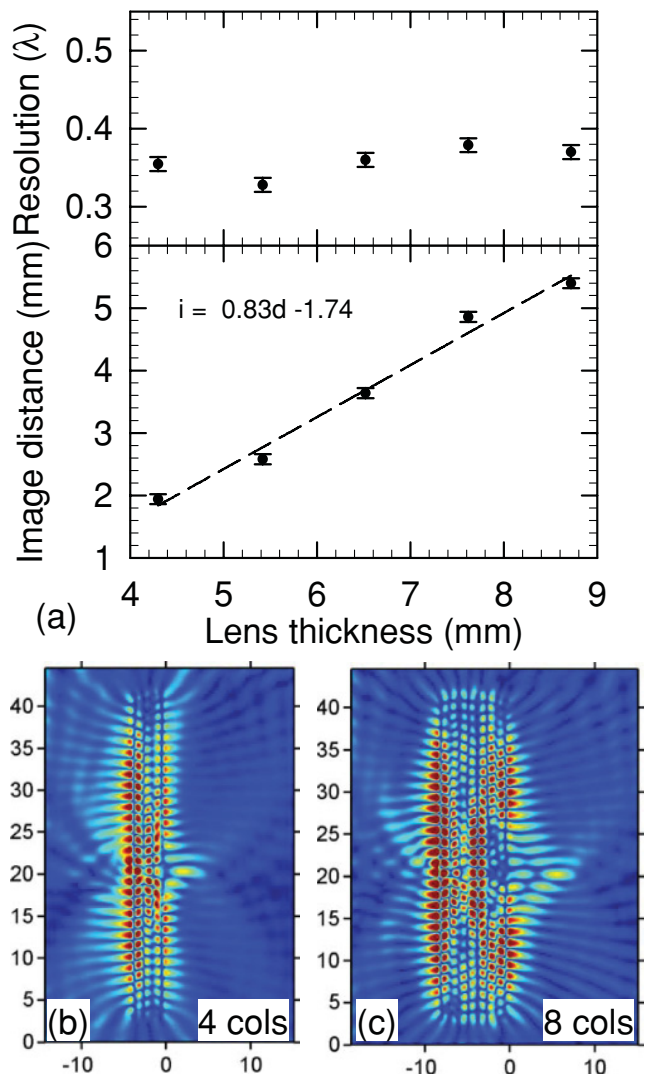


FIG. 7. (Color online) Effects of the number of layers. (a) Lateral resolution and distance of the image as a function of the number of layers. Pressure fields are drawn for the four layers (b) and eight layers (c) lenses.

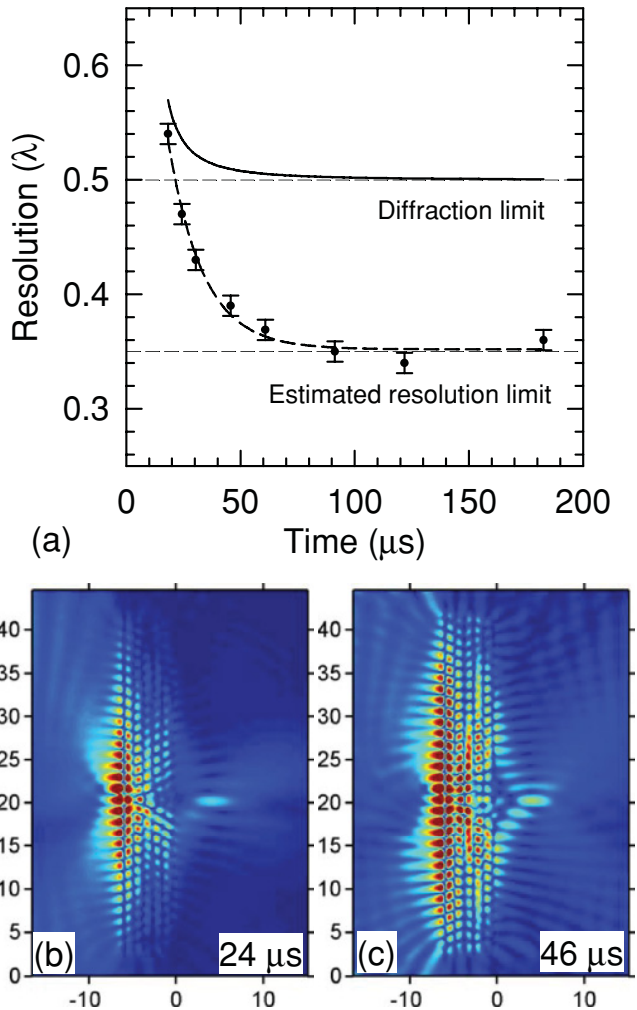


FIG. 9. (Color online) (a) Time evolution of the lateral resolution of the image in the standard configuration. The dashed line is an exponential fit to the data points, determined from FDTD simulations. The solid line is the lateral resolution of the half-width ($\Delta_p/2$) as a function of time, as estimated using a simple ray tracing model involving only propagating modes (see text). (b) Pressure fields after 24 μs and (c) after 46 μs of propagation.

E. Resolution as a function of time

As mentioned in Sec. IV, the lens requires sufficient time to establish a steady state image. To investigate the temporal evolution of the image we measured the lateral resolution obtained at various delays after the start of the simulation. Figure 9(a) shows the resolution as a function of time for the standard configuration. The half-width of the image appears to decrease exponentially from values above the Rayleigh limit at short times to super-resolution after long times. In this same figure we also plot an estimate of the resolution considering only propagating modes and ray tracing arguments for a homogeneous flat lens with perfect equifrequency contour matching to the surrounding medium. The half-width of the image in this case is simply given by

$$\frac{\Delta_p}{2} = \frac{\pi}{k_{//\text{max}}(t)} = \frac{0.5\lambda}{\sqrt{1 - \left(\frac{2d}{ct}\right)^2}}, \quad (10)$$

where t is time and c is the speed of sound in water. This relation is plotted as a solid line in the figure. This line suggests that it takes approximately 20 μs to achieve 90% of the Rayleigh diffraction limit. The simulated data indicate that more time is needed to achieve super-resolution. One needs approximately 60 μs to achieve 90% of the ultimate resolution. The additional time is necessary to excite the lens bound modes. This is clearly seen in Figs. 9(b) and 9(c) where the bound modes propagate along the length of the lens until complete excitation is achieved.

VI. CONCLUSIONS

As a followup to a recent report demonstrating experimental and theoretical subwavelength imaging in a phononic crystal flat lens,⁹ we have provided a thorough analysis of the physical requirements for achieving superlensing. For this, we employed a combination of analytical and numerical methods, supported by experimental results. We described analytically the resolution of an image formed from negatively refracting material using a Green’s functions formalism, providing an expression for a perfectly reconstructed image. We have shown that perfect reconstruction requires that all propagative and evanescent components of the source contribute to the formation of the image. Using the FDTD method we showed that for a phononic crystal, the evanescent components of a source can be amplified by excitation of bound modes of the flat lens. We have extended the work of Luo *et al.*¹³ on photonic crystal superlensing to predict the ultimate resolution of acoustical superlenses composed of triangular arrays of cylindrical inclusions in a matrix. The predicted resolution is limited by the symmetry of the crystal and is in excellent accord with the ultimate resolution calculated with FDTD, as well as with the reported experimental value.⁹ Our discussion of subwavelength imaging was further extended by exploring the effects on super-resolution of geometrical and operational factors, such as source position, frequency, PC dimensions, and propagation time. More specifically, these effects were analyzed in the context of the interplay between AANR and sufficient coupling of evanescent source components to bound modes of the crystal. Because of its relevance to experiments, further analysis of subwavelength imaging in a phononic crystal flat lens is planned to thoroughly evaluate the detrimental effects of positional randomness of the steel rods, as well as other imperfections, on both the focal point and resolution. Indeed, since negative refraction relies on multiple scattering, it is expected to be highly sensitive to the regularity of the PC, as suggested by previous numerical and experimental results.⁹ In summary, the work reported in this paper provides a detailed analysis of the physical principles underlying subwavelength imaging using phononic crystals, and will serve as a guide for the design of new phononic crystal lenses with optimum resolution capabilities.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge support from NSF Grant No. 0924103 and from the NSERC Discovery Grants Program.

*jrobilla@email.arizona.edu

†Géosciences Azur, 2 quai de la Darse, BP 48-06235, Villefranche-sur-Mer, France.

- ¹J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3966 (2000).
- ²J. Li, K. H. Fung, Z. Y. Liu, P. Sheng, and C. T. Chan, in *Physics of Negative Refraction and Negative Index Materials*, Springer Series in Materials Science, Vol. 98, Chap. 8 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2007).
- ³P. Sheng, J. Mei, Z. Liu, and W. Wen, *Physica B* **394**, 256 (2007).
- ⁴S. Yang, J. H. Page, Z. Liu, M. L. Cowan, C. T. Chan, and P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 024301 (2004).
- ⁵J. H. Page, A. Sukhovich, S. Yang, M. L. Cowan, F. Van Der Biest, A. Tourin, M. Fink, Z. Liu, C. T. Chan, and P. Sheng, *Phys. Status Solidi B* **241**, 3454 (2004).
- ⁶K. Imamura and S. Tamura, *Phys. Rev. B* **70**, 174308 (2004).
- ⁷M. Ke, Z. Liu, Z. Cheng, J. Li, P. Peng, and J. Shi, *Solid State Commun.* **142**, 177 (2007).
- ⁸A. Sukhovich, L. Jing, and J. H. Page, *Phys. Rev. B* **77**, 014301 (2008).
- ⁹A. Sukhovich, B. Merheb, K. Muralidharan, J. O. Vasseur, Y. Pennec, P. A. Deymier, and J. H. Page, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 154301 (2009).
- ¹⁰Z. He, X. Li, J. Mei, and Z. Liu, *J. Appl. Phys.* **106**, 026105 (2009).
- ¹¹F. Liu, F. Cai, S. Peng, R. Hao, M. Ke, and Z. Liu, *Phys. Rev. E* **80**, 026603 (2009).
- ¹²P. Sheng, *Nat. Mater.* **8**, 928 (2009).
- ¹³C. Luo, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, and J. B. Pendry, *Phys. Rev. B* **68**, 045115 (2003).
- ¹⁴M. Torres, F. R. Montero de Espinosa, and J. L. Aragón, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4282 (2001).
- ¹⁵D. Garcia-Pablos, M. Sigalas, F. R. Montero de Espinosa, M. Torres, M. Kafesaki, and N. Garcia, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4349 (2000).
- ¹⁶T. Miyashita and C. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 3488 (2001).
- ¹⁷Ph. Lambin, A. Khelif, J. O. Vasseur, L. Dobrzynski, and B. Djafari-Rouhani, *Phys. Rev. E* **63**, 066605 (2001).
- ¹⁸M. Sigalas and N. Garcia, *J. Appl. Phys.* **87**, 3122 (2000).
- ¹⁹G. Mur, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* **EMC-23**, 377 (1981).
- ²⁰P. A. Deymier, B. Merheb, J. O. Vasseur, A. Sukhovich, and J. H. Page, *RMXFAT* **54**, 74 (2008).
- ²¹V. G. Veselago, *Sov. Phys. Usp.* **10**, 509 (1968).
- ²²I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Tables of Integrals, Series, and Products*, 5th ed. (Academic, London, 1965), p. 359.
- ²³V. Fokin, M. Ambati, C. Sun, and X. Zhang, *Phys. Rev. B* **76**, 144302 (2007).
- ²⁴K. F. Graff, *Wave Motion in Elastic Solids* (Dover, New York, 1991).

Tunable magnetoelastic phononic crystals

J.-F. Robillard,^{1,2} O. Bou Matar,^{1,2,a)} J. O. Vasseur,² P. A. Deymier,³ M. Stippinger,^{1,2} A.-C. Hladky-Hennion,² Y. Pennec,² and B. Djafari-Rouhani²

¹Joint European Laboratory LEMAC, Ecole Centrale de Lille, 59651 Villeneuve d'Ascq, France

²Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, UMR CNRS 8520, Cité Scientifique, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

³Department of Materials Science and Engineering, University of Arizona, Tucson, Arizona 85721, USA

(Received 24 July 2009; accepted 2 September 2009; published online 24 September 2009)

The feasibility of tuning the band structure of phononic crystals is demonstrated by employing magnetostrictive materials and applying an external magnetic field. Band structures are calculated with a plane wave expansion method that accounts for coupling between the elastic behavior and the magnetic field through the development of elastic, piezomagnetic, and magnetic permeability effective tensors. We show the contactless tunability of the absolute band gaps of a two-dimensional phononic crystal composed of an epoxy matrix and Terfenol-D inclusions. The tunable phononic crystal behaves like a transmission switch for elastic waves when the magnitude of an applied magnetic field crosses a threshold. © 2009 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3236537]

Phononic crystals are composite structures made of periodic arrays of elastic inclusions embedded in an elastic matrix. By varying the geometry and constitutive materials, one can introduce a variety of features in the elastic band structures of the phononic crystals such as absolute band gaps¹ or passing bands with negative group velocity.² Therefore phononic crystals can be used in devices with potentially useful properties including filters,³ waveguides,⁴ and lenses.⁵ One of the major stumbling block to the application of phononic crystals is the lack of practical frequency tunability of their properties. Tunability could be achieved by changing the geometry of the inclusions⁶ or by varying the elastic characteristics of the constitutive materials through application of external stimuli.⁷ For instance, some authors have proposed the use of electrorheological materials in conjunction with application of external electric field.⁸ Other authors have considered the effect of temperature on the elastic moduli.⁹ In all cases, significant effect on the band structure of the phononic crystal can only be achieved by applying stimuli with very large magnitude. Recent work¹⁰ exploits the change of the structure of the phononic crystal due to an external stress to alter the band structure. However this approach requires physical contact with the phononic crystal.

We propose to tune the properties of phononic crystals using magnetoelastic components. The elastic properties of magnetoelastic material are very sensitive to its magnetic state and on the applied magnetic field. For instance, in giant magnetostrictive material, such as Terfenol-D, this dependence can lead to more than 50% variation of some of the elastic constants, even at ultrasonic frequencies.¹¹ Several studies have reported noticeable changes in the band structures of magnetoelastic phononic crystals when the coupling between magnetic, electric, and elastic phenomena are taken into account.^{12,13} These studies however do not consider the effect of an external magnetic field on the properties of the phononic crystal. In the present letter, we demonstrate that the band structure of a two-dimensional (2D) phononic crystal constituted of a magnetoelastic medium can

be controlled by application of an external magnetic field. This approach offers an effective means of contact-less tunability of the properties of phononic crystals.

It has been demonstrated that if the magnetic dipole interaction is neglected, the elastic dynamics of a homogeneous magnetoelastic medium can be described in terms of effective elastic moduli.¹⁴ Taking into account the magnetic dipole interaction in the case of elastic plane wave excitations leads to effective elastic moduli that depend on the direction of propagation.¹⁵ This dependence makes the use of effective elastic moduli unpractical in band structure calculation methods such as plane wave expansion (PWE) or finite element (FE) method. To circumvent the problem of the calculation of the band structure of a magnetoelastic phononic crystal, we derive the equivalent piezomagnetic material of a polarized ferromagnet. In this case, the elastic constants C_{ijkl} , piezomagnetic constants q_{ij} , and magnetic permeability μ_{ij} are only field dependent and are readily compatible with standard PWE and FE methods.

We consider a magnetoelastic wave in a ferromagnet magnetized to saturation. In this case, the amplitude of the magnetization \mathbf{M} is a constant M_s . The coupled equations for the mechanical and magnetic systems, i.e., the equation of motion and the Landau-Lifshitz equation, have the form¹⁶

$\rho \ddot{u}_i = \sigma_{ij,j}$, and $\dot{\mathbf{M}} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}$, where ρ is the density, γ is the gyromagnetic ratio, and u_i are the components of the particle displacement. Here and in the following, the summation over repeated indices is employed. The effective magnetic field $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} - \partial U / \partial \mathbf{M}$ and the stress tensor $\sigma = \partial U / \partial \mathbf{E}$, where \mathbf{E} is the strain tensor, are derived from the internal energy density U of the ferromagnet. As we are interested in acoustic wave propagation, we consider only small dynamic perturbations around an equilibrium state: $\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{h}$, $\mathbf{M} = \mathbf{M}^0 + \mathbf{m}$, and $\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \varepsilon$. \mathbf{H}^0 is the internal field, i.e., the sum of the external applied field \mathbf{H}^e and a demagnetizing field, \mathbf{E}^0 is a spontaneous strain caused by magnetostriction, and \mathbf{h} , \mathbf{m} , and ε are the magnetostatic field, magnetization, and strain generated by the magnetoelastic waves, respectively.

^{a)}Electronic mail: olivier.boumatar@iemn.univ-lille1.fr.

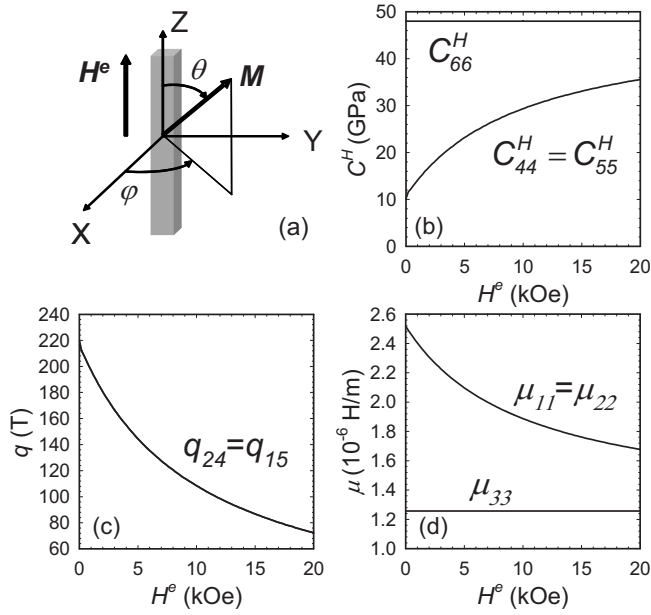


FIG. 1. (a) Schematic illustration showing the spherical coordinates used in the calculation and evolution of the effective, (b) elastic moduli, (c) piezomagnetic constants, and (d) magnetic permeabilities of a Terfenol-D rod as a function of the applied static external magnetic field. The effective elastic and piezomagnetic constants are expressed in Voigt notation.

To be able to consider an external static magnetic field in an arbitrary direction, we use the method of spherical coordinates proposed for the study of ferromagnetic resonance in anisotropic media.^{17,18} In this case, as the considered ferromagnet is magnetized to saturation, the two variables, θ and φ as shown on Fig. 1(a), replace the three M_i components. First, the equilibrium state \mathbf{M}^0 , corresponding to θ_0 , φ_0 , and \mathbf{E}^0 , is found by minimizing the total energy of the magneto-elastic system $U_T = U - \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}^0$, where μ_0 is the magnetic permeability of vacuum. The acoustic perturbation rotates the magnetization to a new θ and φ orientation, where $\theta = \theta_0 + \delta\theta$ and $\varphi = \varphi_0 + \delta\varphi$. In the frequency range of elastic wave, $\omega \ll \omega_S$ where ω_S is the natural frequency of spin mode, the magnetic subsystem has time to adjust itself to the elastic subsystem, leading to the following conditions $\partial U_T / \partial(\delta\theta) = 0$ and $\partial U_T / \partial(\delta\varphi) = 0$. Expanding the energy around the equilibrium position,

$$U = (U_{\theta\theta}/2)\delta\theta^2 + (U_{\varphi\varphi}/2)\delta\varphi^2 + U_{\theta\varphi}\delta\theta\delta\varphi + U_{\theta\epsilon_{ij}}\delta\theta\epsilon_{ij} + U_{\varphi\epsilon_{ij}}\delta\varphi\epsilon_{ij},$$

these conditions enable us to write $\delta\theta$, $\delta\varphi$, and U , as functions of ϵ and \mathbf{h} . U_{xy} denotes the second order x - y derivative of U . Finally, introducing these last expressions in the effective magnetic field and the stress tensor, we can derive the following constitutive equations of an equivalent piezomagnetic material,

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}^H \epsilon_{kl} - q_{ijl} h_l, \quad (1)$$

$$b_i = q_{ikl} \epsilon_{kl} + \mu_{ij} h_j,$$

where b_i are the components of the magnetic induction, μ_{ij} the effective magnetic permeability matrix, q_{ijk} the effective piezomagnetic tensor, and C_{ijkl}^H are the effective elastic constants. These effective material properties are defined as $\mu_{il} = \mu_0 \delta_{il} + \chi_{il}$, $q_{mij} = -b_{ijkl}(M_k^0 \chi_{lm} + M_l^0 \chi_{km}) / M_S^2$, and ΔC_{ijkl}

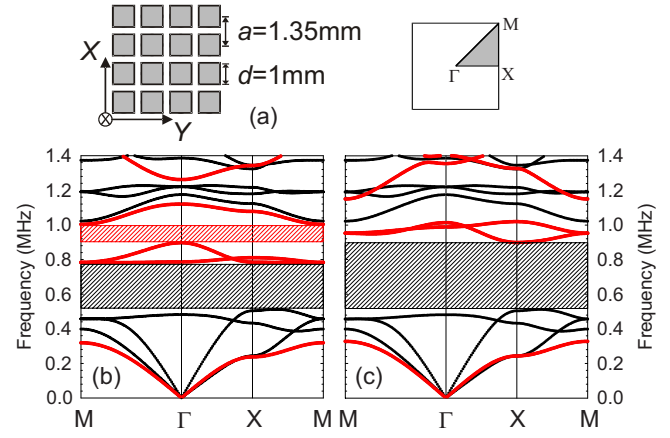


FIG. 2. (Color online) (a) The square-lattice 2D phononic crystal consisting of magneto-elastic square rod of infinite length along the Z direction made of Terfenol-D embedded in an epoxy matrix. Band structure of a square lattice of Terfenol-D square rods with a filling factor $f=(d/a)^2=0.55$, embedded in an epoxy matrix for two applied static magnetic field: (b) $H_{\text{ext}}=0$ kOe and (c) $H_{\text{ext}}=13$ kOe. The inset shows the irreducible Brillouin zone of the square array.

$= C_{ijkl}^H - C_{ijkl} = b_{ijmn}(M_n^0 q_{mkl} + M_m^0 q_{nkl}) / M_S^2$, respectively. C_{ijkl} are the elastic coefficients in absence of magnetic effects. b_{ijkl} are the components of the magnetoelastic coupling tensor. The elements of the susceptibility symmetric tensor χ_{ij} depend on the equilibrium angles θ_0 and φ_0 . They are derived from the same calculation.

Figures 1(b)–1(d) illustrate the variations of the effective elastic constants, the piezomagnetic coefficients, and magnetic permeabilities of a Terfenol-D rod-shaped ferromagnet as a function of the magnitude of an external magnetic field parallel to the axis of the rod. The chosen Terfenol-D parameters, of cubic symmetry, correspond to the ones of commercially available samples: density $\rho=9210$ kg/m³, magnetization $M_S=800$ kA/m, magnetic anisotropy constant $K_1=4 \times 10^5$ J/m³, magneto-elastic constants $B_1=b_{1111}=-2 \times 10^7$ J/m³ and $B_2=b_{1212}=-3.456 \times 10^8$ J/m³, and the elastic constants $C_{11}=82$ GPa, $C_{12}=40$ GPa, and $C_{44}=48$ GPa. Since the applied external field is parallel to the Z direction, Fig. 1(b) shows that only the two components $C_{44}=C_{55}$ depend on the magnitude of the external field. The only two nonzero components q_{24} and q_{15} of the effective piezomagnetic tensor are also strongly depend on the external applied magnetic field. Finally the variations of the elements of the diagonal effective magnetic susceptibility matrix are reported in Fig. 1(d).

We used the PWE method for calculating the band structures of 2D arrays of Terfenol-D rods embedded in an epoxy matrix [Fig. 2(a)].¹⁹ One makes use of the quasistatic approximation¹² and develops the equations of propagation in the Fourier space. This leads to a generalized eigenvalue problem where a set of eigenfrequencies are computed for each value of the wave vector of an incident elastic wave. 441 plane waves were sufficient for insuring the convergence of the Fourier series, as verified by comparison with finite elements simulation. We study the behavior of the band structure as a function of the external magnetic field through the variations of the effective characteristics of Terfenol-D shown in Figs. 1(b)–1(d). The band structures of Figs. 2(b) and 2(c) illustrate the effect of the external magnetic field. In absence of an external stimulus, the phononic crystal possesses two absolute band gaps ranging from approximately

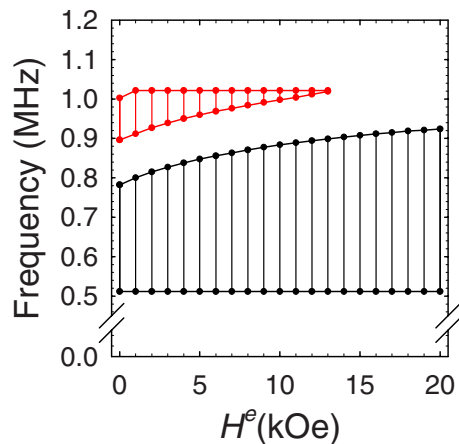


FIG. 3. (Color online) Evolution of the absolute elastic band gaps as a function of the applied static external magnetic field.

0.5 to 0.8 MHz and from 0.89 to 1 MHz. Application of a magnetic field parallel to the Terfenol-D rods with a magnitude of 13 kOe enlarges the first band from 0.5 to 0.92 MHz and closes the second band gap. Contrasting the two band structures one notes that some bands, are not affected by the magnetic field while others, colored in red, are shifted toward higher frequencies. The bands that are altered by the field correspond to modes of vibrations with a polarization parallel to the principal axis of the inclusions (Z -axis). This is easily understandable since the magnetic field only influences the shear components of the elastic coefficients C_{44} .¹ The unaffected modes have a polarization lying in the plane perpendicular to the Terfenol-D rods. We summarize the tunability of the band gaps by applying an external magnetic field in Fig. 3. Here we report the widths and edges of the two band gaps as a function of the magnitude of the applied magnetic field. For instance an elastic wave with a frequency of 1 MHz does not propagate in the phononic crystal subjected to a magnetic field less than approximately 12 kOe. When the stimulus exceeds this value, this mode propagates. This phononic crystal behaves like a tunable filter with switching functionality.

We have shown that the band structures of phononic crystals composed of magnetoelastic constituents can be tuned by application of an external magnetic field. The intro-

duction of a magnetoelastic constituent opens the possibility of easy controllability of the properties of a phononic crystal without any contact. More specifically one can achieve additional functionalities such as the switching of transmission in a defined frequency range. This frequency range can be adjusted by varying the geometrical characteristics of the phononic crystals such as the arrangement of inclusions and/or the size and the cross section of the cylindrical inclusions. It is worth noting that the use of giant magnetostriction is not the only means to obtain large elastic properties variation in magnetic materials. Indeed, one can also consider ferromagnetic resonance¹⁵ or spin-reorientation phase transitions²⁰ effects.

¹J. O. Vasseur, B. Djafari-Rouhani, L. Dobrzynski, M. S. Kushwaha, and P. Halevi, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8759 (1994).

²S. Yang, J. H. Page, Z. Liu, M. L. Cowan, C. T. Chan, and P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 024301 (2004).

³D. Garcia-Pablos, M. Sigalas, F. R. M. de Espinosa, M. Torres, M. Kafesaki, and N. Garcia, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4349 (2000).

⁴T. Miyashita and C. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **40**, 3488 (2001).

⁵A. Sukhovich, B. Merheb, K. Muralidharan, J. O. Vasseur, Y. Pennec, P. A. Deymier, and J. H. Page, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 154301 (2009).

⁶C. Goffaux and J. Vigneron, *Phys. Rev. B* **64**, 075118 (2001).

⁷J. Baumgartl, M. Zvyagolskaya, and C. Bechinger, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 205503 (2007).

⁸J.-Y. Yeh, *Physica B* **400**, 137 (2007).

⁹Z.-G. Huang and T.-T. Wu, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **52**, 365 (2005).

¹⁰K. Bertoldi and M. Boyce, *Phys. Rev. B* **77**, 052105 (2008).

¹¹J. Cullen, S. Rinaldi, and G. Blessing, *J. Appl. Phys.* **49**, 1960 (1978).

¹²Y.-Z. Wang, F.-M. Li, W.-H. Huang, X. Jiang, Y.-S. Wang, and K. Kishimoto, *Int. J. Solids Struct.* **45**, 4203 (2008).

¹³Y.-Z. Wang, F.-M. Li, K. Kishimoto, Y.-S. Wang, W.-H. Huang, and X. Jiang, *Wave Motion* **46**, 47 (2009).

¹⁴R. LeCraw and R. Comstock, *Physical Acoustics: Principles and Methods, Vol. III, Part B: Lattice Dynamics*, edited by W. P. Mason (Academic, New York, 1965).

¹⁵I. Mirsaev, *Phys. Solid State* **40**, 1884 (1998).

¹⁶A. Gurevich and G. Melkov, *Magnetization Oscillations and Waves* (CRC, Boca Raton, 1996).

¹⁷J. Smit and H. Beljers, *Philips Res. Rep.* **10**, 113 (1955).

¹⁸H. Suhl, *Phys. Rev.* **97**, 555 (1955).

¹⁹Epoxy is assumed elastically isotropic and the parameters used are: $\rho=1142 \text{ kg/m}^3$, $C_{11}=7.54 \text{ GPa}$, and $C_{44}=1.48 \text{ GPa}$.

²⁰V. Ozhogin and V. Preobrazhenskii, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 544 (1991).

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES
UNIVERSITE DE LILLE
Jean-François Robillard

TITRE DE L'HDR :

Transport thermique dans les nanostructures en silicium cristallin : Applications à la conversion d'énergie thermoélectrique.

RESUME :

Ce travail synthétise les activités de recherche menées depuis mon recrutement en tant qu'enseignant-chercheur en 2010 à l'Institut Supérieur d'Electronique et du Numérique (ISEN-Lille), aujourd'hui JUNIA. Mes activités de recherche proprement dites prennent place à l'Institut d'Electronique, Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN). Au cours de ces dix dernières années, je me suis consacré à l'études du transport thermique dans des membranes de silicium et à leurs applications pour obtenir des sources d'énergie thermoélectriques utilisant des phénomènes originaux. L'ingénierie phononique, ou modulation de la conduction thermique dans des membranes de silicium a été mise en évidence par la modélisation, fabrication et caractérisation thermique de membranes poreuses, en silicium cristallin. Ensuite, je décris comment ces objets permettent d'envisager des générateurs à ingénierie phononique et convertisseurs micro-thermoélectroniques. Je décris ensuite les résultats obtenus sur les convertisseurs thermoélectriques utilisant les membranes phononiques. De même, je reviens sur les développements de convertisseurs micro-thermoélectroniques. Enfin, je proposerai une description des projets en cours de réalisation et les perspectives liées à ces travaux.

TITLE OF THE HDR:

Thermal transport in crystalline silicon nanostructures: Application to thermoelectric energy harvesting.

ABSTRACT:

This work summarises the research activities carried out since my recruitment as a teacher-researcher in 2010 at the Institut Supérieur d'Electronique et du Numérique (ISEN-Lille), now JUNIA. My actual research activities take place at the Institut d'Electronique, Microelectronique and Nanotechnologie (IEMN). During the last ten years, I have been studying thermal transport in silicon membranes and their applications to obtain thermoelectric energy sources using original phenomena. Phononic engineering, or modulation of thermal conduction in silicon membranes, has been demonstrated through the modelling, fabrication and thermal characterisation of porous crystalline silicon membranes. Then, I describe how these objects allow to consider phononic-engineered generators and micro-thermoelectronic converters. I then describe the results obtained on thermoelectric converters using phononic membranes. Similarly, I will review the developments of micro-thermoelectronic converters. Finally, I will propose a description of the projects in progress and the prospects linked to this work.