

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **PHYSIQUE APPLIQUÉE**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Huy LE-QUOC

Thèse dirigée par **Ana LACOSTE**

et codirigée par **EI-Kébir HLIL**

préparée au sein du **Laboratoire de Physique Subatomique et de Cosmologie de Grenoble** et de l'**Institut Néel**
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

Matériaux thermoélectriques du type Mg_2Si-Mg_2Sn élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma

Thèse soutenue publiquement le **21 décembre 2011**
devant le jury composé de :

M. Marc PLISSONNIER

Ingénieur de Recherche au CEA-Liten, Président

Mme. Marie-Christine RECORD

Professeur de l'Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, Rapporteur

M. Yvan SEGUI

Directeur de Recherche au laboratoire LAPLACE – CNRS, Rapporteur

M. Daniel FRUCHART

Directeur de Recherche Emérite à l'Institut Néel – CNRS, Invité

Mme. Sylvie HÉBERT

Chargé de recherches au laboratoire CRISMAT – CNRS, Examineur

Mme. Ana LACOSTE

Professeur de l'Université de Grenoble, Directeur de thèse



Remerciements

J'adresse d'abord mes remerciements tout particuliers à Ana Lacoste, ma directrice de thèse. Je tiens aussi à remercier El-Kébir Hlil, mon co-directeur de thèse. Mes remerciements vont également à Daniel Fruchart pour ses conseils avisés tout au long de ma thèse.

J'adresse mes remerciements aux membres et, en particulier, à Marie-Christine Record et à Yvan Ségui, pour le dur travail de rapporteur qu'ils ont dû accomplir.

Un très grand merci à Alexandre Bès pour son aide précieuse pendant ce travail de thèse, ainsi qu'aux membres du Centre de Recherche Plasmas-Matériaux-Nanostructures (LPSC/CRPMN) : Jacques Pelletier, Stéphane Béchu, Laurent Bonny, Min Koo, Guillaume Renard, Phan Thanh Long.

J'exprime également mes remerciements à Daniel Bourgault et Cédric Giroud-Garampon pour leur aide aux mesures de coefficient Seebeck, mais également aux techniciens et ingénieurs de l'Institut Néel m'ayant aidé à la caractérisation de mes très nombreux échantillons : Richard Haettel, Jacques Marcus, Sébastien Pairis, Luc Ortega.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire LPSC (UMR 5821 CNRS / UJF / Grenoble INP) et de l'Institut Néel (UPR 2940 CNRS). Mes remerciements s'adressent donc naturellement à Serge Kox, directeur du LPSC, et à Alain Fontaine, directeur de l'Institut Néel, qui ont accepté de m'accueillir dans leur laboratoire respectif.

Je dois beaucoup à l'Université de Danang qui m'a donné l'opportunité de participer au projet «Filière de Formation Francophone de Technologies et Applications des Plasmas», dans le cadre de la coopération entre la Région Rhône-Alpes, l'Université Joseph Fourier, le Centre National de la Recherche Scientifique, l'Université de Montréal et l'Université de Danang.

Enfin, je remercie toute ma famille pour leur support et leur encouragement tout au long de ma thèse.

Huy LE-QUOC
Grenoble, le 9 janvier 2012

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1. Généralités sur la thermoélectricité	
1.1. Effets thermoélectriques	7
1.2. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique	9
1.2.1. Génération de puissance	10
1.2.2. Refroidissement	15
1.3. Matériaux thermoélectriques : état de l'art et nouvelles tendances	18
1.3.1. Généralités sur les propriétés thermoélectriques des matériaux	18
1.3.2. Matériaux thermoélectriques conventionnels	22
1.3.3. Voies de recherche actuelles	25
1.4. Matériaux thermoélectriques Mg_2X et leurs solutions solides	35
1.4.1. Composés Mg_2B^{IV}	36
1.4.2. Solutions solides $Mg_2Si - Mg_2Sn$	39
1.5. Matériaux thermoélectriques en couches minces	44
1.6. Conclusion	47
Références du chapitre 1	49
Chapitre 2. Techniques expérimentales	
2.1. Dépôt en couches minces en phase vapeur par voie physique (PVD)	58
2.1.1. Croissance et microstructure des couches minces	58
2.1.2. Pulvérisation par bombardement ionique : taux de pulvérisation, distribution en énergie et angulaire des atomes pulvérisés.	64
2.1.3. Effets du bombardement ionique sur une couche en croissance	70
2.2. Techniques de dépôt en couches minces par PVD assistées par plasma	72
2.2.1. Technologies DC et RF pour le dépôt en couches minces par PAS	73
2.2.2. Technologie plasma micro-onde multi-dipolaire	75
2.2.3. Dispositif expérimental et domaine opératoire	78
2.3. Techniques de caractérisation de couches	82
2.3.1. Caractérisation structurale des couches minces thermoélectriques	82

2.3.2.	Mesure des propriétés thermoélectriques de couches minces	85
2.4.	Conclusion	92
	Références du chapitre 2	93

Chapitre 3. Élaboration et caractérisation de couches minces Mg₂Sn

3.1.	Élaboration de couches minces par pulvérisation	99
3.1.1.	Paramètres plasma-procédé. Méthodologie de dépôt	99
3.1.2.	Réalisation de couches minces Mg ₂ Sn dopées Ag	102
3.1.3.	Réalisation des couches minces de Mg ₂ Sn dopées Sb	103
3.2.	Propriétés des couches minces Mg ₂ Sn dopées Ag	104
3.2.1.	Propriétés structurales	104
3.2.2.	Performances thermoélectriques	117
3.3.	Propriétés des couches minces Mg ₂ Sn dopées Sb	121
3.3.1.	Propriétés structurales	121
3.3.2.	Performances thermoélectriques	126
3.4.	Conclusion	131
	Références du chapitre 3	133

Chapitre 4. Élaboration et caractérisation des couches minces Mg₂Si_{1-x}Sn_x

4.1.	Élaboration des couches minces par pulvérisation	138
4.1.1.	Configuration des cibles de pulvérisation	138
4.1.2.	Contrôle de la stoechiométrie et du dopage Calcul et choix de la tension de polarisation des cibles élémentaires	138
4.1.3.	Paramètres et procédure de dépôt	140
4.1.4.	Réalisation des couches minces Mg ₂ Si _{1-x} Sn _x dopées Ag	142
4.1.5.	Réalisation des couches minces Mg ₂ Si _{1-x} Sn _x dopées Sb	144
4.2.	Propriétés des couches minces Mg ₂ Si _{1-x} Sn _x dopées Ag	145
4.2.1.	Propriétés structurales des couches minces Mg ₂ Si _{1-x} Sn _x dopées Ag	145
4.2.2.	Propriétés électriques des couches minces Mg ₂ Si _{1-x} Sn _x dopées Ag	151
4.3.	Propriétés des couches minces Mg ₂ Si _{1-x} Sn _x dopées Sb	155

4.3.1. Propriétés structurales	155
4.3.2. Performances thermoélectriques	160
4.4. Conclusion.....	168
Références du chapitre 4.....	170
Conclusion générale	172
 Annexes	
Annexe 2.1. Formules pour calculer le taux de pulvérisation.....	177
Formule de taux de pulvérisation de Yamamura et Tawara.....	177
Formule de taux de pulvérisation de W. Eckstein et R. Preuss.....	179
Formule de taux de pulvérisation de Zalm.....	180
Annexe 2.2. Calculs pour vérifier la condition non collisionnelle des gaines et le libre parcours moyen des atomes pulvérisés	181

Introduction générale

L'humanité est maintenant confrontée à un double défi de nature énergétique. D'une part les ressources conventionnelles arrivent ou vont rapidement arriver à niveau d'exploitation tel que leur pérennité ne puisse être durablement assurée pour les générations à venir, et, d'autre part, la pollution atmosphérique engendrée par la surconsommation actuelle de ces énergies – essentiellement fossiles – nous oblige à considérer le plus rapidement et massivement possible les sources d'énergie dites alternatives, c'est-à-dire qui n'impactent plus le bilan carbone et l'effet de serre qui en découle. Désormais, la ressource énergétique du futur se doit non seulement d'être propre et renouvelable, mais aussi économique au possible, versatile et adaptée au plus près à des usages de plus en plus spécifiques. Si l'électricité est la forme d'énergie secondaire la plus versatile à priori, cette forme n'est essentiellement pas stockable, sinon qu'à toute petite échelle (forme électrochimique) vu les niveaux de puissance à considérer au niveau mondial. En fait, les sources d'énergie renouvelable actuelles (solaire, éolienne et géothermique) ne fournissent qu'une petite fraction de l'électricité consommée, principalement à cause de leur coût relativement élevé, alors qu'existent des ressources abondantes, à faible coût et encore relativement peu exploitées sous forme de chaleur. Il s'agit bien évidemment de toute la chaleur résiduelle produite par de nombreuses et diverses sources (chauffage domestique, échappement de voitures, incinérateurs,...) - mais jusqu'au très généreux rayonnement solaire – énergie qui peut être récupérée et transformée en électricité, notamment à l'aide des dispositifs thermoélectriques. Autant les ressources à considérer sont très variables, autant les systèmes de régénération seront multiples au possible, adaptés en taille et en puissance à un très large panel d'applications.

L'intérêt de la thermoélectricité est de fournir une conversion directe chaleur↔électricité, sans appoint auxiliaire (mécanique, électrique, chimique...). Toutefois, le rendement actuel des dispositifs thermoélectriques, que ce soit en génération d'électricité ou en réfrigération, reste encore trop faible (inférieur à 10 %), ce qui restreint pour l'instant leur utilisation à des applications où fiabilité et durabilité sont plus importantes que coût et rendement. Tous les efforts actuels en matière de thermoélectricité sont donc concentrés sur l'amélioration des performances de ces dispositifs dans leur ensemble et, en particulier, celles des matériaux thermoélectriques qui constituent le cœur de ces dispositifs. En son sein, un élément thermoélectrique met en compétition deux types de conductivité, celle de la chaleur, d'où la nécessité de maintenir un gradient thermique appréciable tout au long du dispositif, et le passage d'un courant électrique d'un bout à l'autre de l'élément. Ces deux paramètres sont effectivement dépendants des qualités intrinsèques du composé considéré (formule et liaisons chimiques, structure cristalline, etc.), mais aussi de caractéristiques micro- voire nanostructurales ou encore extrinsèques, via l'accumulation de *défauts* spécifiques par exemple. Ainsi, la création de barrières, comme les interfaces de dépôt

multicouches ou les joints de grains de systèmes granulaires, peuvent jouer un rôle majeur en termes de propagation phononique autant que la structure cristalline ne le permet par elle-même.

Désormais, l'effort en matière de matériaux thermoélectriques implique aussi bien de savoir combiner avantageusement les éléments formant une nouvelle structure cristallochimique, que de savoir organiser la microstructure de façon cohérente à partir de techniques et d'ingénieries nouvelles comme celles développées pour les besoins de la micro-électronique.

On verra plus en détail au cours du *Chapitre 1*, que les nombreuses familles de composés proposées jusqu'à présent impliquent, pour une grande part, des éléments dont le risque chimique (industriel et domestique) n'est pas négligeable tels Pb, Se, Te..., ou, d'autre part, des éléments plutôt chers tels Ga, Ge. Par ailleurs, beaucoup de structures formées se révèlent assez fragiles, au moins vers les hautes températures, là où la conversion d'énergie se révèle intéressante thermodynamiquement parlant, telles les structures de type skutterudites (ex. $Ba_{0,14}In_{0,23}Co_4Sb_{11,84}$), celles des clathrates (ex. $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$) ou encore de composés amorphisés ($Si_{1-x}Ge_x$). Déjà des familles du type alliages d'Heusler (ou type MgAgAs), du type Fe_2Si etc. sont en cours d'étude, mais pour l'instant leurs performances thermoélectriques à l'état massif restent limitées. Enfin, on note maintenant un intérêt croissant vers les composés intermétalliques binaires ou pseudo-ternaires (solutions solides) de la série des phases de Laves et de formule Mg_2B^{IV} ($B^{IV} = Si, Sn, etc.$). Ces composés présentent un fort potentiel en termes de performances thermoélectriques, mais également un grand intérêt du point de vue économique et environnemental. Jusqu'à l'heure actuelle et à notre connaissance, ces matériaux n'ont été élaborés que sous forme massive. Leur élaboration sous forme de couches minces, qui a semblé potentiellement accessible sur le plan conceptuel et structural (empilement phases de Laves AB_2), présente un double intérêt. D'une part, les performances thermoélectriques globales peuvent être certainement optimisées par le contrôle de la microstructure, et d'autre part, du point de vue des applications, on peut s'intéresser à réaliser des éléments miniaturisés et des systèmes intégrés.

L'étude effectuée et présentée dans ce manuscrit porte donc sur l'élaboration et la caractérisation des solutions solides Mg_2Si - Mg_2Sn en couches minces, en utilisant la technologie de pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire.

Ce travail de thèse, effectué conjointement au Laboratoire de Physique Subatomique et de Cosmologie de Grenoble (LPSC) et à l'Institut Néel, s'inscrit dans la suite de l'étude menée sur le même type de matériau à l'état massif dans le cadre d'une première thèse sur le sujet, thèse soutenue en 2010. Bien que le principal objectif de la précédente thèse porte sur les matériaux à l'état massif, l'étude de faisabilité initiée et les résultats préliminaires obtenus pendant cette thèse ont fortement motivé la poursuite dans cette direction d'élaboration de solutions solides en couches minces.

L'élaboration des couches minces étudiées dans le cadre de ce travail de thèse a été effectuée au LPSC, au sein du groupe Plasmas-Matériaux-Nanostructures, en utilisant une technique de dépôt originale. L'analyse structurale multiple, ainsi qu'une partie de la caractérisation physique des couches réalisées a été effectuée à l'Institut Néel. Pour ce dernier type d'investigations, certains moyens spécifiques disponibles au Laboratoire de Matériaux et Génie de Procédés (LPMG), au Laboratoire d'Hyperfréquences et de Caractérisation de l'Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique (IMEP-LAHC) ou encore à Schneider Electric, ont été utilisés. Enfin la caractérisation de la conduction thermique (et électronique) des couches minces en fonction de la température a été initiée grâce aux moyens et au support de chercheurs du Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT, Caen) et de Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (EMPA, Suisse).

Suite à cette *Introduction Générale*, le plan du travail réalisé et rapporté dans le présent manuscrit se décline ainsi :

Après la revue de très nombreuses applications actuelles et potentielles des matériaux thermoélectriques, le *Chapitre 1* rappelle les principes de base de la conversion d'énergie par effet thermoélectrique et les principaux paramètres à contrôler pour l'obtention d'un bon rendement de conversion. Egalement, ce chapitre présente les matériaux les plus utilisés dans les dispositifs thermoélectriques actuels, ainsi que les voies de recherche suivies pour l'augmentation de leurs performances thermoélectriques. Ces recherches portent aussi bien sur la nature même des matériaux, que sur leur mise en forme. En ce qui concerne les matériaux, les tendances actuelles se dirigent vers des matériaux de structure cristalline complexe. La mise en forme de nouveaux matériaux est clairement orientée vers les matériaux nano-composites et les nanostructures de dimensionnalité différente (nano-poudres, nano-fils, couches minces). Une partie majeure de ce chapitre porte sur les propriétés des matériaux Mg_2B^{IV} ($B^{IV} = Si, Ge, Sn$) et de leurs solutions solides, justifiant ainsi leur intérêt à l'état massif, pour soulever enfin la problématique des couches minces, aussi bien du point de vue de performances thermoélectriques, que du point de vue de l'intégration dans des dispositifs miniaturisés.

Le *Chapitre 2* est consacré aux principes et techniques utilisés, d'une part, pour l'élaboration du composé Mg_2Sn et de ses solutions solides Mg_2Si-Mg_2Sn sous forme de couches minces, et d'autre part, pour leur caractérisation. La partie introductive est dédiée aux rappels en matière de croissance de couches minces par dépôt physique en phase vapeur, en particulier par pulvérisation ionique assistée par plasma, afin de préciser les principaux paramètres intervenant dans le procédé de dépôt et de discuter de leur impact quant à la conduite des opérations. On présente alors la technologie utilisée dans le cadre de ce travail de thèse, en insistant sur la flexibilité des paramètres

opératoires permettant le contrôle du procédé. Dans une dernière partie, on rappelle le principe des techniques de caractérisation utilisées successivement pour l'analyse structurale (composition chimique, microstructure) des matériaux élaborés, ainsi que pour la détermination des propriétés physiques et thermoélectriques.

Les **Chapitre 3 et 4** se rapportent successivement aux caractéristiques du composé binaire Mg_2Sn et ensuite à celles des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, les deux chapitres étant organisés de façon similaire. D'abord, on présente le protocole expérimental mis en oeuvre et les paramètres opératoires employés pour l'élaboration des couches minces. Afin d'obtenir des matériaux de type p ou n , chaque type de composé est dopé, soit avec Ag, soit avec Sb. De ce fait, les résultats des caractérisations et les analyses afférentes sont présentés par type de matériau, d'abord pour les composés dopés Ag, ensuite pour ceux dopés Sb. Les résultats des caractérisations sont alors reportés dans le même ordre, pour chaque type de matériau. Ainsi, on présente d'abord les propriétés structurales, l'analyse chimique des phases, la texture cristalline, la morphologie et la microstructure observée. La caractérisation structurale au sens large est suivie de la caractérisation thermoélectrique, celle-ci comportant essentiellement des mesures de conductivité électrique, de concentration et de mobilité de porteurs de charge, et enfin du coefficient Seebeck. Comme les propriétés thermoélectriques de ces matériaux sont censées être optimales dans la gamme des moyennes températures (jusqu'à ~ 800 K), les résultats obtenus en fonction de la température sont alors rapportés. Comme pour les caractérisations thermoélectriques proprement dites, certains dispositifs utilisés n'ont été accessibles que de façon limitée, dans chacun des Chapitres 3 et 4, le type de mesure effectuée sur chaque type de matériau est alors précisé.

Ce manuscrit se termine par une **Conclusion Générale** qui rappelle d'abord les principaux acquis originaux réalisés lors de ce travail. La conclusion situe ensuite les voies qui restent ouvertes pour une analyse plus profonde des solutions solides Mg_2Si - Mg_2Sn sous forme de couches minces, ainsi que pour l'amélioration de leurs performances thermoélectriques par une optimisation du procédé. Le niveau des résultats déjà obtenus permet de renvoyer au panel des applications potentielles telles que décrites antérieurement en Introduction et dans le Chapitre 1.

Chapitre 1 – Table des matières

1.1.	Effets thermoélectriques	7
1.2.	Conversion d'énergie par effet thermoélectrique	9
1.2.1.	Génération de puissance	10
1.2.2.	Refroidissement	15
1.3.	Matériaux thermoélectriques : état de l'art et nouvelles tendances.....	18
1.3.1.	Généralités sur les propriétés thermoélectriques des matériaux.....	18
1.3.2.	Matériaux thermoélectriques conventionnels.....	22
1.3.3.	Voies de recherche actuelles.....	25
1.4.	Matériaux thermoélectriques Mg_2X et leurs solutions solides	35
1.4.1.	Composés Mg_2B^{IV}	36
1.4.2.	Solutions solides $Mg_2Si - Mg_2Sn$	39
1.5.	Matériaux thermoélectriques en couches minces	44
1.6.	Conclusion	47
	Références du chapitre 1	49

Chapitre 1

Généralités sur la thermoélectricité

Dans ce chapitre, le principe de l'effet thermoélectrique (ET) est présenté en donnant les principes de base de la conversion d'énergie par ET en mettant alors l'accent sur ses particularités, formant avantage unique. On montre que le rendement de cette conversion d'énergie est déterminé par les caractéristiques intrinsèques du matériau thermoélectrique mis en œuvre, lesquelles sont rassemblées dans l'expression qu'on appelle facteur de mérite.

Dans la partie suivante, la revue des propriétés essentielles des matériaux thermoélectriques actuellement utilisés est menée à bien. Si en fait ces matériaux ne sont pas encore suffisamment performants pour envisager une application des plus larges, on montre qu'il faut toujours revenir sur des actions dites «classiques» (formulation, massif...) ainsi que d'autres plus «modernes» (dimensionnalité...) pour améliorer les performances des matériaux thermoélectriques. Cette analyse sera bien sûr largement discutée.

Ensuite, toute l'attention est spécifiquement portée sur la série des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ qui plus récemment, apparaissent être parmi des plus prometteuses non seulement du point de vue académique mais aussi en vue d'applications. Enfin, on examinera l'intérêt de synthétiser ce type de matériau sous forme de couche mince, en vue d'en améliorer les performances et aller ainsi vers un plus large champ d'applications potentielles.

1.1. Effets thermoélectriques

Les différentes manifestations de l'effet thermoélectrique, telles que Seebeck, Peltier et Thomson et qui ont été découvertes respectivement en 1821, 1834 et 1851, lient un flux de chaleur à un flux de charges électriques circulant simultanément dans un matériau [1,2].

L'*effet Seebeck* consiste en la génération d'une tension ΔV (cf. Fig. 1.1a) lorsque les jonctions de deux matériaux différents, A et B, sont soumises à une différence de température $\Delta T = T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}$:

$$\Delta V = S_{AB} \Delta T \quad (1.1)$$

où le coefficient thermoélectrique S_{AB} , également appelé *Pouvoir Thermoélectrique*, est défini par la différence entre les coefficients Seebeck absolus des matériaux A et B :

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (1.2)$$

Le signe du coefficient Seebeck dépend du type des principaux porteurs de charge dans le matériau : $S_{AB} < 0$ ou $S_{AB} > 0$ si les principaux porteurs de charge sont respectivement les électrons (i.e. matériau du type n) ou les trous (i.e. matériau du type p).

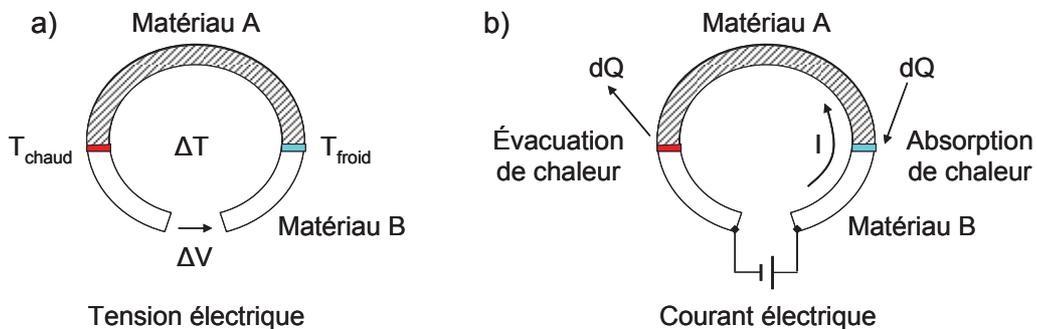


Fig. 1.1. Schéma de principe de l'effet Seebeck (a), et de l'effet Peltier (b).

Dans le cas de l'*effet Peltier*, un courant I imposé à un circuit constitué de deux matériaux (cf. Fig. 1.1b) entraîne un flux de chaleur Q entre les deux jonctions : la jonction froide absorbe de la chaleur, tandis que la jonction chaude dégage de la chaleur. L'effet Peltier consiste donc en un transport de chaleur dû à l'existence d'un courant électrique [1] :

$$Q = \Pi_{AB} I \quad (1.3)$$

où Π_{AB} représente le coefficient Peltier relatif des matériaux A et B. Comme pour le coefficient

Seebeck, le coefficient Peltier relatif est défini par la différence des coefficients absolus de deux matériaux selon :

$$\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B \quad (1.4)$$

L'*effet Thomson*. Considérons maintenant un barreau constitué d'un seul matériau qui est simultanément parcouru par un courant I et soumis à un gradient de température ΔT (cf. Fig. 1.2). Dans ce cas, il y a une quantité de chaleur dQ absorbée ou dégagée par le matériau et l'effet Thomson relie la quantité de chaleur au courant électrique et au gradient thermique selon :

$$dQ = \tau I \Delta T \quad (1.5)$$

où τ est le coefficient Thompson qui, par convention, est positif si le matériau absorbe de la chaleur lorsqu'il est parcouru par un courant de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide.

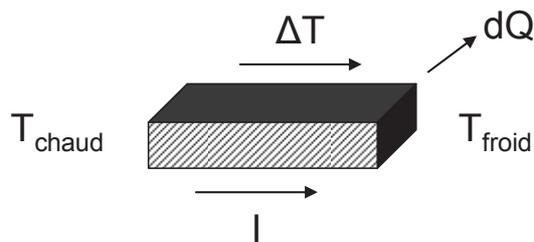


Fig. 1.2. Schéma de principe de l'effet Thomson.

Relations thermodynamiques de Kelvin. Kelvin a montré que les trois coefficients Seebeck, Peltier et Thomson, définis par les caractéristiques intrinsèques des matériaux, sont interdépendants. Ces coefficients sont liés par les deux relations :

$$\Pi_{AB} = S_{AB} T \quad (1.6)$$

et

$$\frac{dS_{AB}}{dT} = \frac{\tau_A - \tau_B}{T} \quad (1.7)$$

L'équation (1.6) démontre la réversibilité de deux effets, Seebeck et Peltier, et permet de déterminer le coefficient Peltier via le coefficient Seebeck, c'est-à-dire à partir des mesures de tension et de températures beaucoup plus simples à réaliser que les mesures de transfert de chaleur.

En ce qui concerne l'équation (1.7), elle relie les effets Seebeck et Thomson et permet de définir la valeur absolue du coefficient de Seebeck d'un seul matériau selon :

$$S_{AB} = \int_0^T \frac{\tau_A}{T} dT - \int_0^T \frac{\tau_B}{T} dT = S_A - S_B \quad (1.8)$$

d'où le coefficient de Seebeck absolu d'un matériau :

$$S = \int_0^T \frac{\tau}{T} dT \quad (1.9)$$

De la même manière, le coefficient Peltier absolu d'un matériau peut-être déduit en utilisant la relation (1.6).

Les relations de Kelvin montrent que les trois effets thermoélectriques existent simultanément dans tout matériau thermoélectrique lorsque celui-ci est parcouru par un courant électrique et soumis à une différence de température.

1.2. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique

Les effets thermoélectriques Seebeck et Peltier révèlent qu'il est possible de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique et inversement : l'effet Seebeck peut être utilisé pour générer une tension et donc un courant électrique à partir d'un gradient de température, tandis que l'effet Peltier permet de créer un gradient de température entre deux extrémités d'un matériau grâce à un courant électrique. Selon le sens de la conversion, les applications thermoélectriques sont dédiées à la génération de puissance électrique ou à la réfrigération [3,4] et cette conversion est réalisée à l'aide des *convertisseurs thermoélectriques*.

Ces convertisseurs sont des moteurs thermiques qui, du point de vue thermodynamique, ressemblent aux moteurs et réfrigérateurs conventionnels, mais le fluide utilisé par ces derniers (gaz ou liquide) est remplacé par des charges, électrons ou trous. De ce fait, les convertisseurs thermoélectriques n'ont pas de fluide en mouvement ou des parties mécaniques mobiles, d'où un certain nombre d'avantages comme la fiabilité, le fonctionnement silencieux et sans vibrations. De plus, comme il s'agit des dispositifs à état solide, ces convertisseurs sont plus compacts, plus légers et plus fiables que les dispositifs utilisant les technologies conventionnelles [5]. Un autre avantage réside dans la possibilité de conversion directe et réciproque de deux types d'énergie, thermique et électrique. Par contre, le désavantage majeur des dispositifs thermoélectriques est leur faible rendement (environ 10 % du rendement de Carnot) qui limite pour l'instant leur utilisation à des niches technologiques dans lesquelles la fiabilité est plus importante que le coût et le rendement du système.

1.2.1. Génération de puissance

Générateurs de puissance. Un potentiel électrique peut être donc créé en appliquant un gradient de température à deux extrémités d'un matériau (effet Seebeck) et, en connectant une charge entre ces deux extrémités pour fermer le circuit, un courant électrique s'établit (cf. Fig. 3.1a). Comme le signe du potentiel électrique est une fonction du type de matériau (p ou n) et du signe de ΔT (cf. 1.1), il est possible d'augmenter le potentiel électrique par connexion de deux matériaux, l'un de type n et l'autre de type p, électriquement en série et thermiquement en parallèle (cf. Fig. 1.3b). Cette configuration à deux branches (des types n et p) forme un thermocouple qui constitue la brique de base des dispositifs thermoélectriques. En effet, un module thermoélectrique est obtenu par connexion, toujours en série du point de vue électrique et en parallèle du point de vue thermique, de plusieurs thermocouples (cf. Fig. 1.3c), ce qui permet d'augmenter encore le potentiel et donc le courant électrique. Ces modules sont donc utilisés pour la réalisation des générateurs thermoélectriques TEG (*ThermoElectric Generator*).

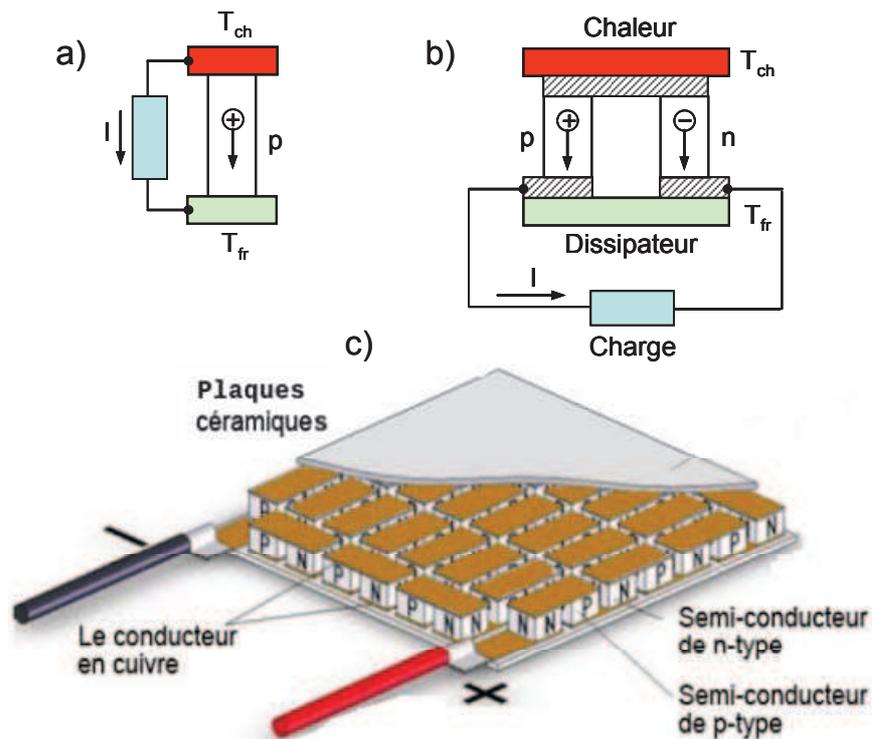


Fig. 1.3. Schéma de principe d'une branche thermoélectrique (a), d'un thermocouple (b), et d'un module thermoélectrique (c).

Rendement. Le rendement de conversion thermique-électrique d'un thermocouple (Fig. 1.3b) est donné par la relation (1.10) qui suppose le système isolé, c'est-à-dire la perte de chaleur négligeable :

$$\eta = \frac{P}{Q} = \frac{\text{puissance fournie à la charge}}{\text{chaleur absorbée à l'extrémité chaude}} \quad (1.10)$$

À partir de (1.10), il a été montré [3] que le rendement maximum obtenu pour une adaptation d'impédance source-charge est donné par :

$$\eta_{\max} = \eta_C \frac{\sqrt{1 + Z_{AB} \frac{T_{ch} + T_{fr}}{2}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{AB} \frac{T_{ch} + T_{fr}}{2}} + \frac{T_{fr}}{T_{ch}}} \quad (1.11)$$

où η_C est le rendement de Carnot caractéristique aux machines thermiques :

$$\eta_C = \frac{T_{ch} - T_{fr}}{T_{ch}} \quad (1.12)$$

Le coefficient Z_{AB} est défini par :

$$Z_{AB} = \frac{(S_A - S_B)^2}{\left(\sqrt{\frac{\kappa_A}{\sigma_A}} + \sqrt{\frac{\kappa_B}{\sigma_B}} \right)^2} \quad (1.13)$$

où $(S, \sigma, \kappa)_{A, B}$ sont respectivement le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique des matériaux A et B.

L'équation (1.11) montre que le rendement maximum du système η_{\max} est une fonction croissante du facteur Z_{AB} et il tend vers le rendement de Carnot quand Z_{AB} tend vers infini. En considérant la température T_{fr} égale à la température ambiante, le rendement exprimé par l'équation (1.11) est tracé sur la Fig. 1.4 en fonction de la différence de température $\Delta T = (T_{ch} - T_{fr})$, et ce pour différentes valeurs de Z_{AB} . La Fig. 1.4 montre clairement que l'augmentation du rendement d'un thermocouple requière l'utilisation des matériaux de facteur Z_{AB} élevé. D'après l'équation (1.13), le facteur Z_{AB} également appelé **facteur de mérite** d'un thermocouple, peut être augmenté en utilisant des matériaux qui présentent des coefficients S_A et S_B de signes différents, c'est-à-dire des matériaux de types différents (p et n) (cf. thermocouple à deux branches n et p).

Applications. Les générateurs thermoélectriques (TEG) basés sur le principe décrit ci-dessus sont utilisés depuis longtemps pour la génération de puissance électrique, allant de basses puissances (microwatts) jusqu'aux hautes puissances (quelques kilowatts), à partir de sources de chaleur omniprésentes [6]. On peut citer en exemple les radios alimentées par des modules thermoélectriques chauffées par une lampe à pétrole pour les régions lointaines de Sibérie (années 50) [7], ou bien les fours à bois qui peuvent produire quelques dizaines de watts d'électricité grâce

à un module thermoélectrique intégré (Fig. 1.5). Ce type d'applications est donc spécifique aux zones isolées ou lointaines où il n'y a pas de réseaux électriques.

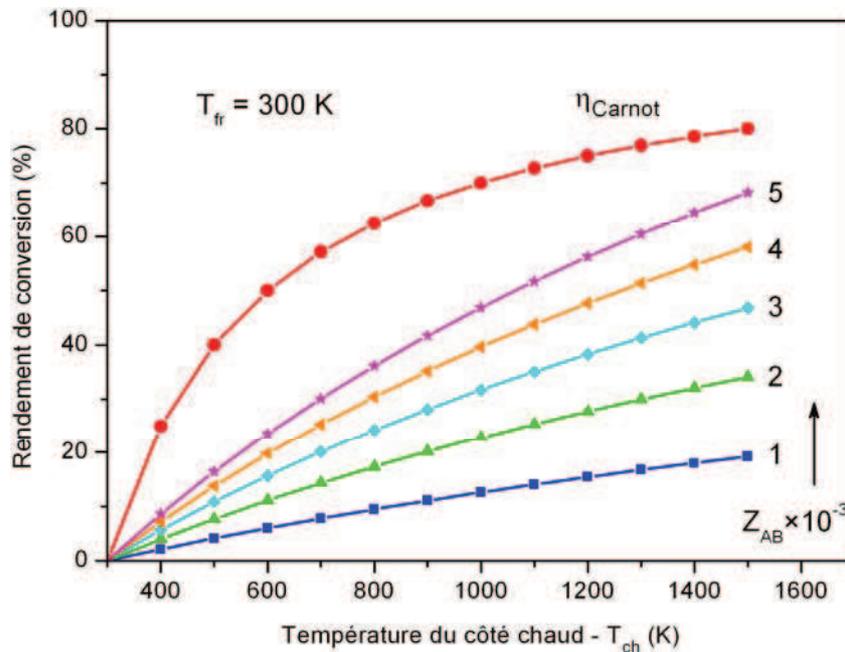


Fig. 1.4. Rendement maximum d'un thermocouple en fonction de différence de température pour différentes valeurs du facteur de mérite Z_{AB} .

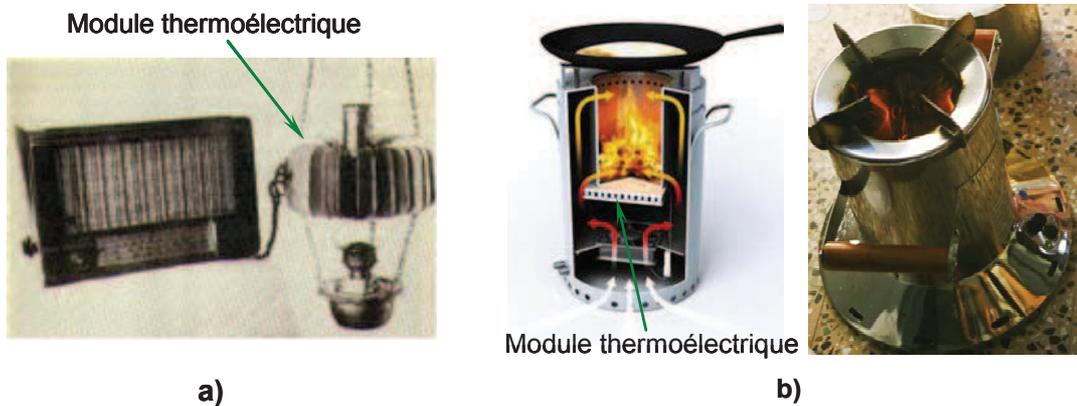


Fig. 1.5. Radio alimentée par module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole [7] (a), four à bois avec module thermoélectrique intégré pour la production d'électricité (Philips Research) (b).

En ce qui concerne les sources de basse puissance, on peut donner comme exemple les montres commercialisées par Seiko (1998, Japon) (Fig. 1.6) qui utilisent la différence de température de quelques degrés entre la température ambiante et celle du corps humain pour générer une puissance de $\sim 22 \mu\text{W}$ (à une tension $\sim 0,3 \text{ V}$), suffisante pour motoriser une montre [8,9].

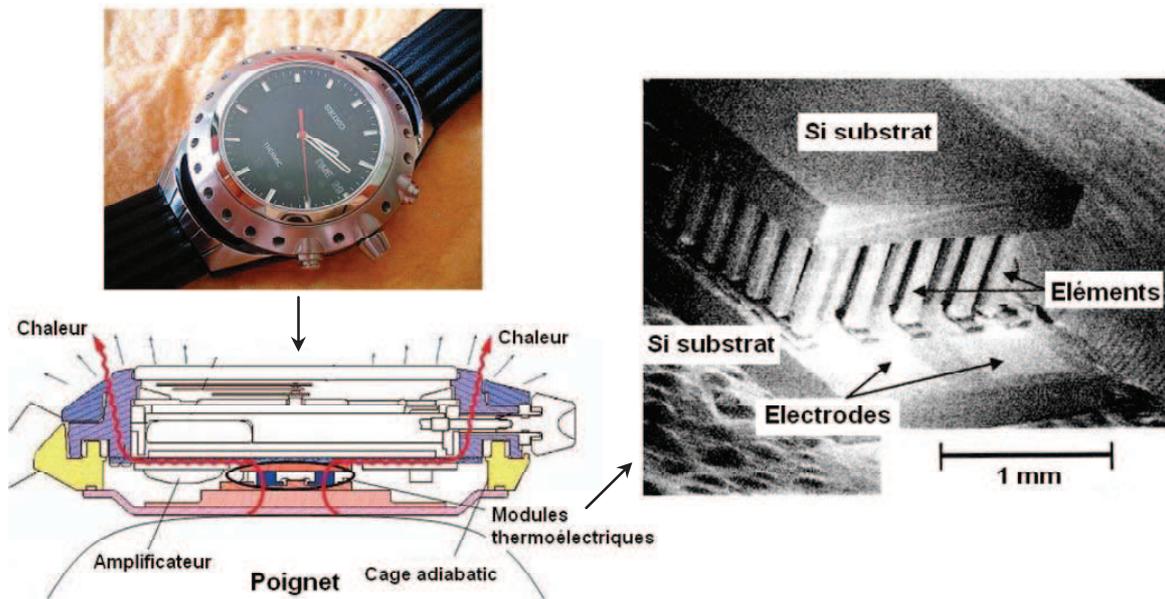


Fig. 1.6. Montre Seiko Thermic utilisant la différence entre la température ambiante et celle du corps humain [8].

Un exemple célèbre est celui des générateurs thermoélectriques à radio-isotope RTG (*Radioisotope Thermoelectric Generator*) utilisés par de nombreuses sondes spatiales de NASA (Fig. 1.7) [10,11]. Ces générateurs thermoélectriques peuvent fournir une puissance électrique de quelques centaines de watts en convertissant la chaleur produite par des sources radioactives. Malgré leur faible rendement (inférieur à 10 %), les générateurs thermoélectriques représentent l'unique choix possible, en raison d'une lumière solaire dans l'espace insuffisante pour le fonctionnement des panneaux photovoltaïques des sondes. Par exemple, la sonde Pioneer a fonctionné pendant 31 ans (de 1972 à 2003) étant alimentée par 4 RTGs de 165 W de puissance totale. Egalement, la sonde Voyager 2 lancée en 1977 est actuellement alimentée par 3 RTGs de 450 W, avec un rendement qui baisse d'environ 2 % par an. Ce même type de générateurs est encore utilisé pour les très récentes sondes spatiales de la NASA comme, par exemple, la sonde New Horizon, lancée en 2006, alimentée par un RTG qui peut fournir une puissance électrique stable de 200 W sur plus de 50 ans.

L'utilisation des modules thermoélectriques dans des secteurs spécifiques repose sur les avantages uniques des générateurs thermoélectriques tels que la grande fiabilité, l'autonomie et la longévité.

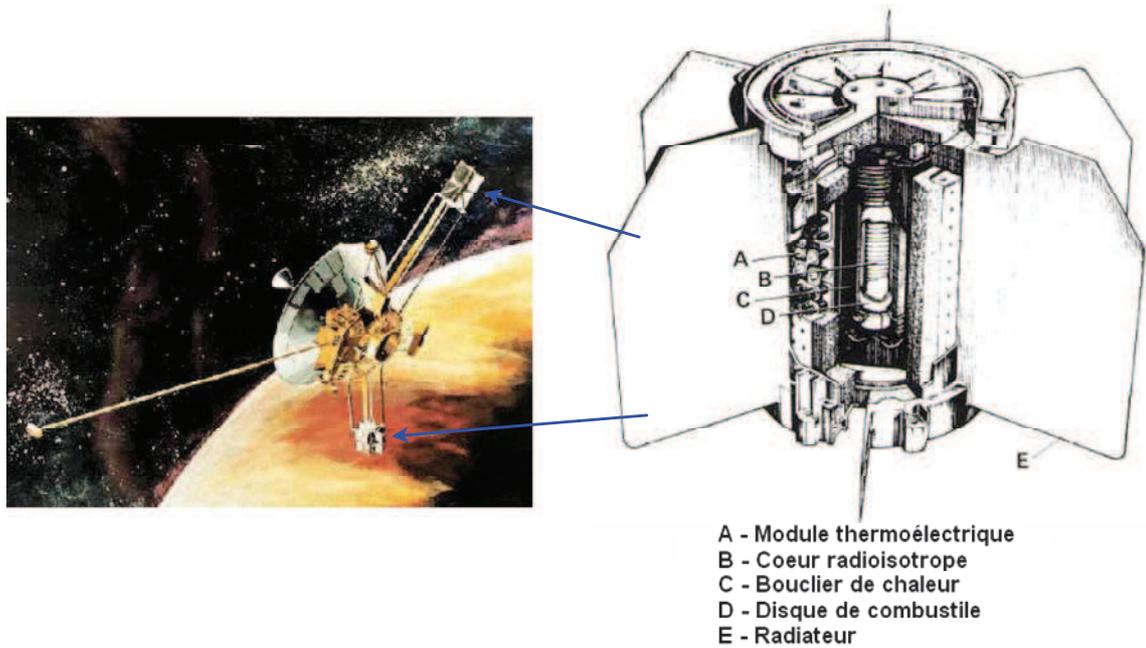


Fig. 1.7. Sonde spatiale Pioneer 10 alimentée par un générateur thermoélectrique à radio-isotope SNAP-19 et le schéma de principe du générateur [11].

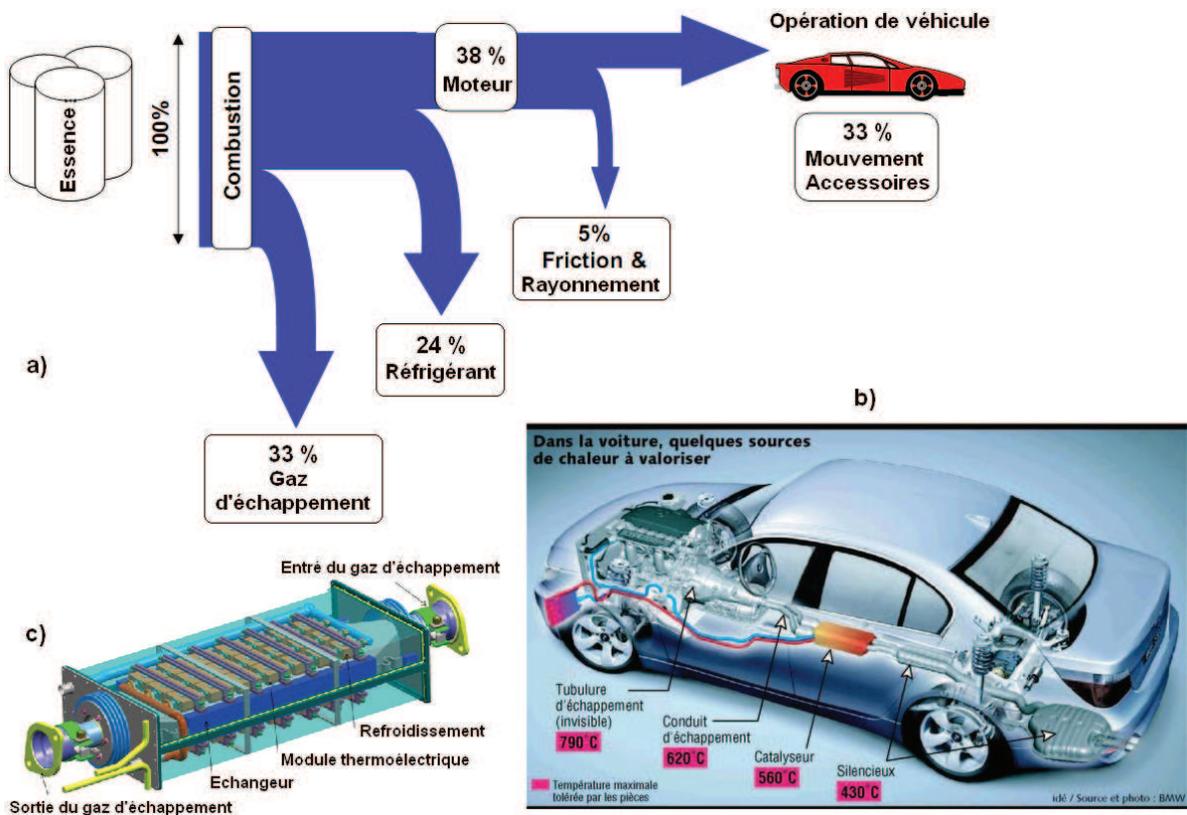


Fig. 1.8. Bilan énergétique d'un véhicule (a), sources de chaleur pour la récupération d'énergie (b), et schéma d'un générateur thermoélectrique intégré au catalyseur du véhicule (c) [12,15].

Un regain d'intérêt est venu récemment avec l'utilisation des générateurs thermoélectriques pour la production d'énergie électrique à partir des sources de chaleur perdue dans des procédés industriels (fours de la sidérurgie ou incinérateurs [6]), ou par les véhicules [10,12]. En effet, d'après la Fig. 1.8, seul un tiers de l'énergie libérée par la combustion d'essence sert à produire le travail mécanique, la plupart de l'énergie étant perdue sous forme de chaleur dans le système d'échappement ou le radiateur [13]. Il est donc possible de récupérer une partie de cette chaleur perdue sous forme d'électricité pour alimenter des dispositifs électriques du véhicule. Plusieurs grands constructeurs d'automobiles (BMW, General Motors, Ford Motor, Volkswagen, Toyota) sont intéressés par la récupération de l'énergie à l'aide de TEG. Les prototypes actuellement en phase de test montrent que des puissances électriques de quelques centaines de watts jusqu'à quelques kilowatts peuvent être gagnées à partir de la chaleur émise par le système d'échappement des véhicules. Ceci conduirait à une amélioration de 5 à 10 % du rendement d'un véhicule. Le constructeur BMW avait prévu d'intégrer dans la Série 5 des modèles 2011 des générateurs thermoélectriques capables de produire 750 W de puissance [12,14].

Une autre niche du marché, très prometteuse, est celle des micro-sources de puissances pour des dispositifs nomades (capteurs sans fils, dispositifs portables) pour lesquels les modules thermoélectriques sont non seulement adaptés, mais sont très souvent l'unique choix possible.

1.2.2. Refroidissement

Réfrigérateur. Le thermocouple considéré sur la Fig. 1.3b peut être utilisé comme réfrigérateur si la charge est remplacée par une alimentation (Fig. 1.9a). Ainsi, par effet Peltier, le courant dans le circuit établit un gradient de température ΔT entre les deux côtés du thermocouple. Même si le chauffage par effet Joule est beaucoup plus efficace, la principale application de ce type de thermocouple vise la fonction de refroidisseur.

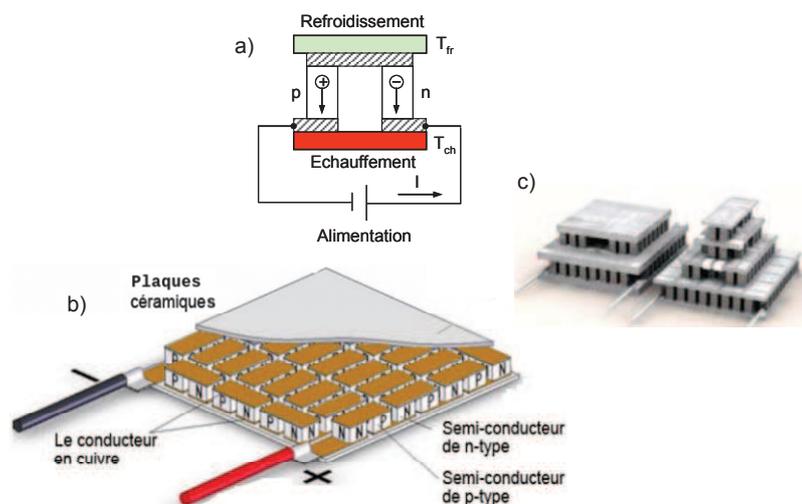


Fig. 1.9. Schéma de principe d'un thermocouple thermoélectrique (a), module thermoélectrique (b), et convertisseurs complets composés de plusieurs modules en cascade.

Tout comme pour les générateurs de puissance électrique, un gradient de température plus important peut être obtenu par la connexion en série de plusieurs thermocouples (Fig. 1.9b) et par des montages composés de plusieurs modules (Fig. 1.9c).

Rendement. Le rendement de conversion d'un thermocouple utilisé en mode de refroidissement, ou coefficient de performance *COP* (*Coefficient of Performance*) est donné par :

$$COP = \frac{Q}{P} = \frac{\text{chaleur extraite du côté froid}}{\text{puissance électrique fournie}} \quad (1.14)$$

quand la perte de chaleur est considérée négligeable. Le coefficient de performance maximum est exprimé en fonction du facteur de mérite Z_{AB} de l'équation (1.13) et des températures T_{fr} et T_{ch} [3] :

$$COP_{\max} = \varepsilon_C \frac{\sqrt{1 + Z_{AB} \frac{T_{ch} + T_{fr}}{2}} - \frac{T_{ch}}{T_{fr}}}{\sqrt{1 + Z_{AB} \frac{T_{ch} + T_{fr}}{2}} + 1}, \quad (1.15)$$

où ε_C représente le coefficient de performance de Carnot :

$$\varepsilon_C = \frac{T_{fr}}{T_{ch} - T_{fr}}. \quad (1.16)$$

Comme précédemment, selon l'équation (1.15), le coefficient de performance maximum d'un thermocouple en mode de refroidissement est une fonction croissante de Z_{AB} et tend vers le coefficient de performance de Carnot (machine thermique idéale) pour $Z_{AB} \rightarrow \infty$. Ceci est illustré sur la Fig. 1.10 qui trace le COP en fonction de la différence de température (où T_{fr} = température ambiante) pour différents facteurs de mérite Z_{AB} . Ce dernier est donc un paramètre clé pour les performances d'un convertisseur d'énergie thermique en électrique : les performances sont d'autant plus élevées que le facteur de mérite est élevé.

Applications. Par rapport aux techniques conventionnelles, le refroidissement par effet thermoélectrique confère le même avantage que celui des générateurs, c'est-à-dire celui de ne pas utiliser de liquide ou de gaz réfrigérant, d'où l'intérêt écologique des applications [16,17]. Grâce à leur compacité, les réfrigérateurs peuvent être utilisés pour le refroidissement local, en intégrant le refroidisseur près du composant à refroidir. Cela conduit à l'augmentation des performances dynamiques du système de refroidissement [17]. Actuellement, plusieurs types de dispositifs à base de modules thermoélectriques sont commercialisés pour différentes domaines d'applications : domestique (réfrigérateurs portables, Fig. 1.11a), automobile (sièges localement refroidis, Fig. 1.11b), électronique (refroidissement actif et local des microprocesseurs) ou optoélectronique (diodes laser (Fig. 1.11c)) [18,19].

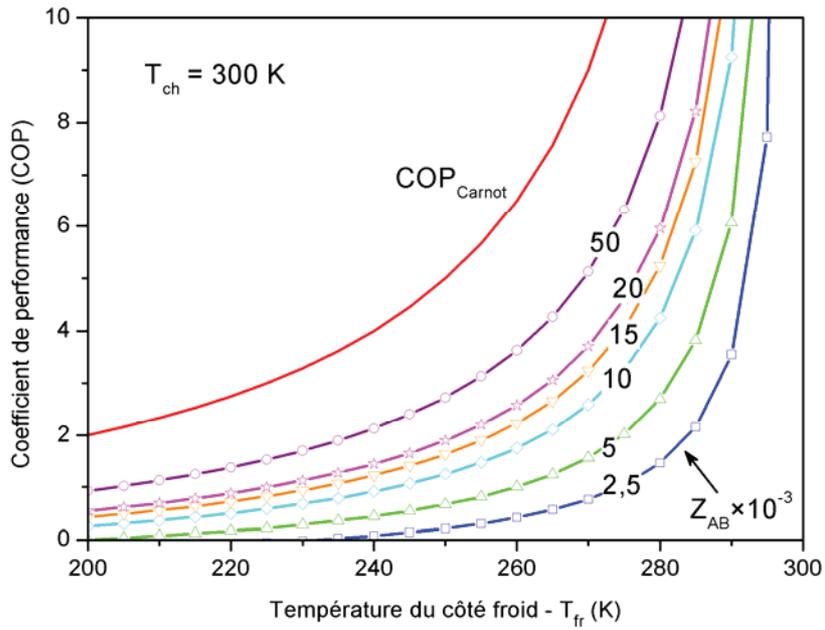


Fig. 1.10. Coefficient de performance maximum d'un thermocouple en mode de refroidissement en fonction de la différence de température pour différente valeur du facteur Z_{AB} .



Fig. 1.11. Applications de refroidissement à base de modules thermoélectriques : (a) réfrigérateur portable, (b) siège automobile, et (c) diode laser.

1.3. Matériaux thermoélectriques : état de l'art et nouvelles tendances

Dans la section précédente nous avons vu que le facteur de mérite Z_{AB} est déterminant pour les performances d'un thermocouple, et ce quelque soit le mode de fonctionnement, génération ou refroidissement. Comme le facteur de mérite Z_{AB} d'un thermocouple est déterminé par les facteurs de mérite de chacun des matériaux de deux branches du thermocouple, il en résulte que ses performances dépendent de la nature des matériaux utilisés.

Dans cette section, nous allons considérer dans un premier temps les propriétés intrinsèques aux matériaux qui déterminent son facteur de mérite, puis examiner les matériaux qui possèdent un bon facteur de mérite. Nous présentons également les résultats des recherches actuelles sur les meilleurs matériaux thermoélectriques et sur leurs performances en termes de conversion de l'énergie.

1.3.1. Généralités sur les propriétés thermoélectriques des matériaux

Selon l'équation (1.13), le facteur de mérite Z_{AB} d'un thermocouple composé de deux branches de matériaux des types n et p est déterminé par :

$$Z_{AB} = \frac{(S_A - S_B)^2}{\left(\sqrt{\frac{\kappa_A}{\sigma_A}} + \sqrt{\frac{\kappa_B}{\sigma_B}}\right)^2}$$

En pratique, les deux branches d'un thermocouple sont très souvent constituées de matériaux similaires, ou même d'un seul type de matériau dopé différemment. Dans ce cas, les valeurs S , σ et κ sont proches et, pour simplicité, on peut supposer :

$$S_A \cong S_B = S ; \kappa_A \cong \kappa_B = \kappa ; \sigma_A \cong \sigma_B = \sigma$$

d'où un facteur de mérite mis sous la forme :

$$Z_{AB} = Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (1.17)$$

qui représente le facteur de mérite Z d'un seul matériau. Celui-ci, indicateur de la capacité de conversion de l'énergie thermique \leftrightarrow électrique d'un matériau donné, est donc une fonction de des caractéristiques intrinsèques du matériau considéré. Le numérateur $S^2 \sigma$ de l'équation (1.17) est appelé *facteur de puissance*.

D'après l'équation (1.17), il est clair que pour atteindre un facteur Z élevé, le matériau doit avoir un grand coefficient Seebeck S , une bonne conductivité électrique σ et, en même temps, une faible conductivité thermique κ . Un grand coefficient Seebeck, et donc un grand coefficient Peltier (cf. éq. 1.6), conduit à une grande tension électrique pour un gradient de température donné (éq. (1.1)) ou à un grand flux de chaleur pour un courant électrique donné (éq. (1.3)). La bonne conductivité électrique est nécessaire pour augmenter le courant qui traverse la charge tout en

limitant les pertes par effet Joule. La faible conductivité thermique est d'une importance majeure dans le maintien du gradient de température entre les deux points, chaud et froid, du thermocouple.

La recherche des matériaux de grand facteur de mérite Z consiste donc à trouver des composés qui répondent simultanément aux trois exigences. Toutefois, cette mission n'est pas triviale puisque les propriétés déterminant le facteur de mérite sont mutuellement liées, et ce de manière défavorable. En effet, pour augmenter la conductivité électrique il faut augmenter la concentration des porteurs de charge, mais en général ceci a pour conséquence la diminution du coefficient Seebeck et l'augmentation de la conductivité thermique. Par conséquent, le facteur de mérite décroît ou n'augmente pas. Cette influence des porteurs de charge sur les propriétés thermoélectriques est représentée sur la Fig. 1.12, pour trois groupes de matériaux : isolants, semiconducteurs et métaux.

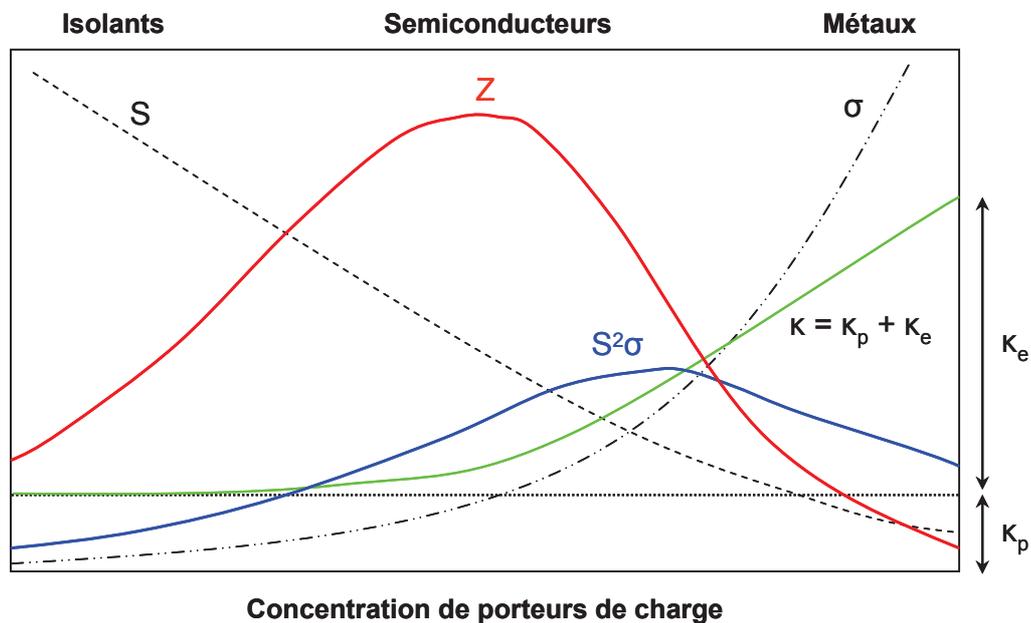


Fig. 1.12. Conductivité électrique σ , coefficient Seebeck S , conductivité thermique κ , facteur de puissance $S^2\sigma$ et facteur de mérite Z en fonction de la concentration des porteurs de charge [4].

D'après la Fig. 1.12, il en résulte que ni les métaux, ni les isolants n'ont des facteurs de mérite appropriés car, pour les premiers, malgré leur excellente conductivité électrique σ , le coefficient Seebeck S est très faible et la conductivité thermique κ est très élevée. Les isolants, au contraire, ont des faibles conductivités thermiques et des grands coefficients Seebeck, mais ceci ne suffit pas pour compenser leurs trop faibles conductivités électriques. Il apparaît donc clairement que seuls les semiconducteurs peuvent atteindre des bons facteurs de mérite Z . De plus, dans le cas des semiconducteurs, il est possible de contrôler la concentration des porteurs de charge en ajustant la dose de dopage. Les meilleurs facteurs de mérite sont obtenus pour des concentrations de porteurs de charge de 10^{19} à 10^{21} cm^{-3} , ce qui correspond aux semiconducteurs fortement dopés [1].

La capacité d'un matériau d'être dopé pour atteindre ces valeurs de concentration de charge, aussi bien pour les porteurs du type p, que du type n, est donc considérée comme un critère important du point de vue de l'optimisation du facteur de mérite. Le Tableau 1.1 indique les valeurs typiques des grandeurs thermoélectriques pour les trois catégories de matériaux : isolants, semiconducteurs et métaux.

Grandeur	Isolants	Semiconducteurs	Métaux
S (μVK^{-1})	~ 1000	~ 200	~ 5
σ ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	$\sim 10^{-10}$	$\sim 10^5$	$\sim 10^8$
κ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0,1 – 1	1 – 100	10 – 1000
Z (K^{-1})	$10^{-16} - 10^{-15}$	$\sim 10^{-5} - \sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-6} - \sim 10^{-4}$

Tableau 1.1. Valeurs des grandeurs thermoélectriques, à la température ambiante pour : isolants, semiconducteurs et métaux [20].

Ces grandeurs macroscopiques résultent des caractéristiques microscopiques du matériau. En effet, du point de vue microscopique, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique sont corrélés au transport des porteurs de charge (électrons ou trous) dans le matériau, tandis que la conductivité thermique est liée au transport de la chaleur, *i.e.* à la propagation des phonons, mais également au transport des porteurs de charge. Ainsi, le facteur de mérite est lié à la structure de bandes, à la dynamique du réseau (diffusion des phonons), ainsi qu'aux mécanismes de diffusion des porteurs de charge. La complexité d'optimisation du facteur de mérite réside dans l'interdépendance entre le transport de porteurs de charge et celui de phonons [1,2].

En effet, la conductivité thermique est composée de deux contributions : d'une part, celle des phonons et, d'autre part, celle des électrons [21] :

$$\kappa = \kappa_p + \kappa_e, \quad (1.18)$$

où κ_p représente la partie de la conductivité thermique liée à la propagation des phonons, et κ_e la partie résultant du transport des électrons. Avec les deux contributions, le facteur de mérite devient :

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_p + \kappa_e} \quad (1.19)$$

La composante électronique κ_e de la conductivité thermique et la conductivité électrique σ des métaux et des semiconducteurs sont liés par la loi de Wiedemann-Franz :

$$\kappa_e = LT\sigma, \quad (1.20)$$

où L est la constante de Lorenz, qui est de $\sim 2,45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ pour les métaux, et de $\sim 2,0 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ pour les semiconducteurs fortement dopés, *i.e.* les semiconducteurs dégénérés. Sa valeur est encore faible pour des semiconducteurs légèrement dopés [22].

Comme montré sur la Fig. 1.12, pour les isolants, la composante électronique κ_e est négligeable (faible concentration de porteurs de charge), tandis que la composante due aux phonons κ_p est prépondérante, d'où $\kappa \approx \kappa_p$. Par contre, lorsque la concentration des porteurs de charge augmente (semiconducteurs, métaux), la contribution électronique augmente et, pour les métaux, la conductivité thermique est pratiquement déterminée par celle des électrons, *i.e.* $\kappa \approx \kappa_e$. Pour les semiconducteurs, $\kappa_e < \kappa_p$ (dans la plupart des cas κ_e est d'environ un tiers de la conductivité thermique totale κ) et la conductivité thermique est principalement déterminée par la propagation des phonons. Notons que κ_p est très peu influencé par la concentration des porteurs de charge. On peut donc penser, que pour les semiconducteurs il est possible d'améliorer le facteur de mérite en contrôlant séparément les propriétés liées aux électrons (S , σ), c'est-à-dire le facteur de puissance $S^2\sigma$, et celles liées aux phonons, *i.e.* la conductivité thermique κ_p [1,2].

Comme les trois paramètres, coefficient Seebeck, conductivité électrique et thermique, dépendent de la température, les propriétés d'un matériau thermoélectrique sont jugées non seulement par leur facteur de mérite, mais aussi par le domaine de températures qui lui correspond. Pour prendre en compte l'effet de la température, il est d'usage à utiliser le concept de facteur de mérite adimensionnel ZT :

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa_p + \kappa_e} T = \frac{S^2\sigma}{\kappa} T, \quad (1.21)$$

qui intervient dans les équations (1.11) et (1.15) du rendement d'un thermocouple. Dans le cas présent, T représente la moyenne de deux températures, T_{ch} et T_{fr} , du thermocouple. Dans la pratique, un matériau est considéré comme thermoélectrique si son facteur de mérite adimensionnel ZT est supérieur à 0,5 [4]. Les valeurs typiques pour obtenir un facteur de mérite autour de l'unité, sont : coefficient Seebeck $S \sim 150\text{--}230 \text{ }\mu\text{VK}^{-1}$, conductivité électrique $\sigma \sim 10^5 \text{ }\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ et conductivité thermique $\kappa \sim 1,5\text{--}3,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Par ailleurs, chaque matériau thermoélectrique présente de meilleures propriétés dans une gamme de température spécifique, et par conséquent, le choix du matériau dépend de l'application envisagée.

Outre un bon facteur de mérite dans sa gamme spécifique de température, d'autres critères d'ordre technique doivent être pris en compte pour l'utilisation de ces matériaux dans des modules thermoélectriques. Il s'agit de leur stabilité chimique, structurale et thermique, de la possibilité de réaliser des bons contacts électrique et thermique, des considérations environnementales (abondance sur terre des éléments constituant le matériau, toxicité des éléments), etc. Dans ce contexte, il faut trouver des compromis entre les spécifications du matériau requises et les exigences d'ordre technique. Par exemple, un matériau de facteur ZT relativement faible peut rester intéressant si le coût de fabrication est faible et si le matériau répond à toutes les autres spécifications techniques [3]. Par contre, pour un matériau qui présente un ZT élevé, le coût peut ne plus représenter un obstacle majeur et, en cas de difficultés d'ordre technique, les efforts seront plus orientés vers la recherche des solutions dans cette direction.

1.3.2. Matériaux thermoélectriques conventionnels

Comme déjà précisé, chaque matériau thermoélectrique a des propriétés optimales dans une gamme de température spécifique où leur facteur de mérite atteint son maximum. Il est donc souhaitable de considérer les matériaux thermoélectriques en fonction d'une gamme de température (cf. Fig. 1.13) : i) le domaine de basse température (de l'ambiante jusqu'à ~ 450 K) correspond aux alliages de Bi-Te et à leurs dérivés ternaires à base de Sb et de Se ; ii) le domaine de moyenne température ~ 500 à 850 K est spécifique aux alliages de Pb-Te ; iii) la haute température, jusqu'à ~ 1300 K, correspond aux alliages de Si-Ge [4]. Comme montré sur la Fig.1.13, le facteur de mérite de ces matériaux est autour de l'unité.

D'autres matériaux avec des bonnes propriétés thermoélectriques existent, comme par exemple, les alliages Bi-Sb du type n, les alliages TAGS (Te-Sn-Ge-Ag) du type p, et le composé FeSi_2 , mais leur utilisation est limitée en raison de différentes difficultés techniques : fort taux de sublimation ou faible tenue mécanique, ou encore absence de leur homologue respectif du type p ou n. Pour cette raison, dans ce qui suit, notre discussion porte essentiellement sur les propriétés de trois groupes plus haut cités : Bi-Te, Pb-Te et Si-Ge.

Bi-Te (domaine basse température). Les alliages à base de tellure de bismuth (Bi_2Te_3) ont été découverts et développés depuis les années 50. Ils possèdent de très bonnes propriétés thermoélectriques et leur domaine d'applications est autour de la température ambiante [1]. Le bismuth étant un semi-métal et le tellure un métalloïde, ils peuvent former le composé Bi_2Te_3 qui est un semiconducteur à gap indirect et de faible largeur de bande interdite ($0,16$ eV à 300 K) [23]. L'un des points intéressants de ce type de composé est que son coefficient Seebeck dépend de la composition chimique. Ainsi, en modifiant légèrement la stœchiométrie, il est possible d'obtenir des coefficients Seebeck négatifs ou positifs, c'est-à-dire d'obtenir un matériau du type n ou p. En effet, le composé non-dopé Bi_2Te_3 avec 60 at.% de Te est de type p avec son meilleur coefficient

Seebeck de $\sim 230 \mu\text{V/K}$. Par contre, lorsque la proportion de Te augmente, le coefficient Seebeck diminue vers zéro, puis devient négatif pour $\sim 63 \text{ at.}\%$ de Te. En ce qui concerne la conductivité thermique du composé Bi_2Te_3 , elle est de $\sim 1,9 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à température ambiante et ne dépend pratiquement pas de la composition. Le facteur de mérite maximum ZT , à température ambiante, du composé Bi_2Te_3 du type p est de 0,75 et celui du type n est de 0,86 [24,25]. Un autre point intéressant de ce composé est que la conductivité thermique peut être diminuée, et donc ZT augmenté, par la substitution du Bi avec du Sb pour former des solutions solides du type $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$, ou par substitution de Te par Se en formant des solutions solides du type $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$. Les compositions optimales obtenues, $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, correspondent respectivement au matériau du type p et n. Le meilleur facteur de mérite $ZT \sim 1,1$ à $\pm 50 \text{ K}$ autour de la température ambiante, résulte d'un coefficient Seebeck $S \sim 225 \mu\text{VK}^{-1}$, d'une conductivité électrique $\sigma \sim 10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ et d'une conductivité thermique $\kappa \sim 1,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [3]. Au-delà de 450 K, les composés à base de Bi_2Te_3 ne sont plus stables chimiquement. Ces composés sont principalement utilisés pour des applications de refroidissement.

Pb-Te (domaine moyenne température). Dans le domaine de moyenne température, de 500 à 800 K, les composés à base de tellure de plomb (Pb-Te) sont utilisés pour des applications de génération de puissance. Comme le tellure de bismuth Bi_2Te_3 , le tellure de plomb PbTe est un semiconducteur à faible gap, mais avec une bande interdite de largeur supérieure (0,32 eV à 300 K), d'où un domaine de température plus élevée que celui des composés à base de Bi_2Te_3 . Le type p ou n du matériau peut être obtenu, soit par un changement de la composition chimique par rapport à celle de la stœchiométrie PbTe, soit par le dopage avec des éléments comme Na, Au, Ti ou O (pour le type p), ou avec Zn, Cd, In, Bi et Cl (pour le type n) [26]. Le facteur de mérite Z maximum du composé PbTe à température ambiante est inférieur à 10^{-3} K^{-1} , mais il peut être augmenté par association avec du Sn ou du Se. En effet, à partir du composé PbTe on peut former des solutions solides en substituant une partie de Pb par Sn, ou une partie de Te par Se, et obtenir ainsi respectivement les composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ et $\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$. De cette manière, la conductivité thermique est diminuée de $2,0 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour PbTe à $\sim 1,2 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour les composés du type $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Le facteur de mérite est considérablement amélioré et sa valeur adimensionnelle est $ZT \sim 1$ autour de 650–750 K [20]. Comme la diminution de la conductivité thermique des solutions solides $\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$ est moins importante que celle des solutions $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, ce sont ces dernières qui sont utilisées dans les applications thermoélectriques.

Ge-Si (domaine haute température). Dans le domaine des températures plus élevées, *i.e.* autour de 1000 K, les matériaux utilisés pour la génération de puissance sont les alliages Si-Ge. En effet, le silicium et le germanium sont des semiconducteurs qui présentent des facteurs de puissance $S^2\sigma$ assez élevés, mais en raison de leur forte conductivité thermique κ , leur facteur de mérite reste faible. En revanche, la conductivité thermique peut être diminuée, et donc le facteur de mérite

augmenté, par la formation des solutions solides du type $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Ainsi, une conductivité thermique à température ambiante de 5 à 6,25 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ est obtenue pour la solution solide $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$, ou encore plus basse, de 3,6 à 4,5 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour la solution solide $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ [20]. Ces valeurs sont nettement inférieures aux conductivités thermiques du Si (150 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) et du Ge (63 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) [3]. Le facteur de mérite maximum, $ZT \sim 1$ à ~ 1150 K, est obtenu pour $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ dopé n [20]. Grâce à leur bonne stabilité thermique et chimique, les alliages de Si-Ge peuvent être utilisés jusqu'à 1300 K.

Les propriétés des matériaux thermoélectriques conventionnels sont regroupées dans le Tableau 1.2 et leur facteur de mérite Z est représenté sur la Fig. 1.13.

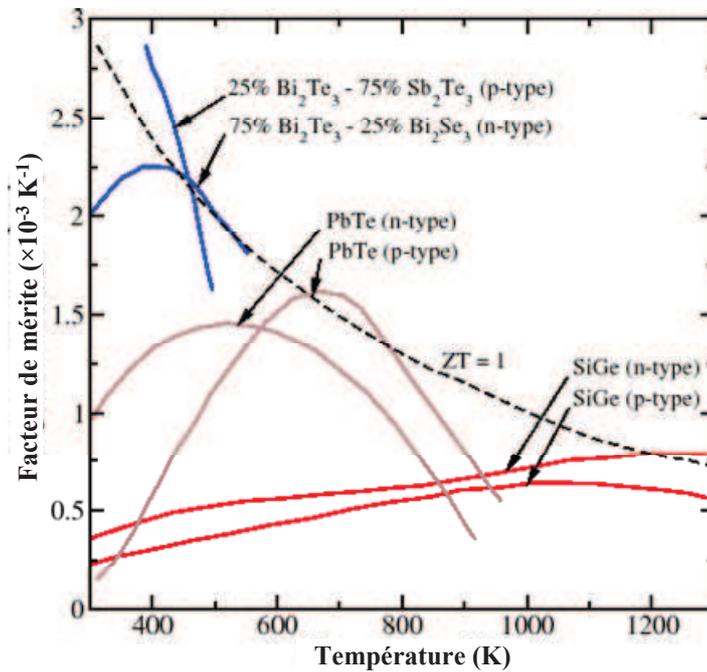


Fig. 1.13. Facteur de mérite de matériaux thermoélectriques conventionnels en fonction de la température [4].

Matériau	Type	$T_{ZT\max}$ (K)	σ ($10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	S (μVK^{-1})	$S^2\sigma$ ($10^{-3} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)	κ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$	n	250 – 350	1	-200	4	1,4
$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$	p	250 – 350	1,25	180	4,1	1,3
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$	n	650 – 750	0,33	-225	1,7	1,2
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$	p	650 – 750	0,2	260	1,35	1,2
$\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$	n	~ 1150	0,59	235	3,3	3,6
$\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$	p	~ 1150	0,48	-230	2,5	4,5

Tableau 1.2. Propriétés et domaines de température des matériaux thermoélectriques conventionnels [20].

1.3.3. Voies de recherche actuelles

Les matériaux thermoélectriques conventionnels présentent actuellement des facteurs de mérite maximum ZT autour de l'unité, ce qui conduit à des rendements de conversion d'environ 5–7 %. Ces valeurs restent faibles comparées au rendement de 30–45 % des moteurs Diesel à combustion interne modernes [26], ou celui d'environ 30 % pour les réfrigérateurs domestiques [16]. Pour que les dispositifs thermoélectriques deviennent compétitifs, le facteur de mérite ZT doit être supérieur à 1,5 pour des applications de génération de puissance [5], et de 2 à 4 pour des applications de refroidissement [16,27].

Malgré la découverte des effets thermoélectriques au XIX siècle, les applications ont longtemps été très limitées car les premiers matériaux thermoélectriques étudiés étaient les métaux, et donc des matériaux à très faible facteur de mérite. Il a fallu attendre les années 50 quand Ioffe a découvert que les semiconducteurs ont des propriétés thermoélectriques bien plus intéressantes que les métaux [7]. C'est pendant cette période que les composés à base de Bi-Te, de facteur de mérite $ZT \sim 1$, ont été découverts et depuis la valeur de ZT n'a pas évolué [28]. Après une période de relâche, entre les années 60 et 90 [29], la recherche dans le domaine des matériaux thermoélectriques a connu un regain d'intérêt dû, d'une part, à la préoccupation grandissante à l'échelle mondiale pour les sources d'énergie renouvelables et à économie de l'énergie et, d'autre part, aux prédictions théoriques sur l'amélioration du facteur de mérite en utilisant des structures de dimensions réduites [30]. Ainsi, plusieurs travaux théoriques et expérimentaux menés dans cette direction, mais aussi dans celle de la recherche de matériaux thermoélectriques dits complexes (skutterudites, clathrates, phases de Zintl), ont permis de trouver des matériaux avec des facteurs de mérite allant jusqu'à $ZT \sim 3,5$. C'est le cas de structures du type super réseaux de boîtes quantiques [29,31]. Malgré ces récents progrès, le facteur de mérite des matériaux utilisés dans les modules thermoélectriques commerciaux restent autour de l'unité [32].

Si la thermodynamique n'impose aucune limite sur le facteur de mérite, la relation (1.21) témoigne de la complexité phénoménologique et donc des difficultés dans l'amélioration du facteur de mérite. Comme déjà précisé, les propriétés thermoélectriques (S , σ , κ_e , κ_p) ainsi que leur interdépendance, trouvent l'origine dans le transport à l'échelle microscopique des porteurs de charge et des phonons, d'où la difficulté de découpler les paramètres intervenant dans le facteur de mérite. Les études actuelles s'orientent vers la recherche d'une augmentation du facteur de puissance $S^2\sigma$ sans accroissement de la conductivité thermique ($\kappa_p + \kappa_e$), ou d'une diminution de la conductivité thermique sans trop pénaliser le facteur de puissance. L'idéal serait de pouvoir découpler les paramètres S , σ , et κ afin d'intervenir de manière indépendante sur chacun d'entre eux. Cela permettrait d'augmenter le facteur de puissance et de diminuer la conductivité thermique, surtout la composante des phonons κ_p , et donc d'améliorer le facteur de mérite. Dans ce qui suit, nous

examinons, aussi bien les approches dites classiques, que celles très récentes utilisées pour atteindre cet objectif.

Approches classiques. Elles reposent sur des fondements théoriques bien connus à ce jour, raison pour laquelle ces approches sont reprises dans les recherches actuelles. Elles s'appuient sur des stratégies visant, soit à augmenter le facteur de puissance, soit à diminuer la conductivité thermique [33] et elles concernent [27,33,34] :

- (i) l'optimisation de la concentration de charge par dopage,
- (ii) l'utilisation des matériaux composés d'éléments de grande masse atomique,
- (iii) la formation de composés dont les défauts ponctuels sont efficaces pour la diffusion de phonons,
- (iv) l'utilisation des matériaux ayant une structure cristalline complexe ou des constituants qui n'ont pas de position bien définie dans le réseau cristallin,
- (v) l'utilisation de dopants qui peuvent introduire des niveaux d'énergie proches des niveaux résonants avec le niveau de Fermi du matériau.

(i) – Comme déjà précisé dans la section §1.3.1 (Fig. 1.12), la concentration des porteurs de charge influence les performances thermoélectriques d'un matériau. Leur influence a largement été étudiée sur les semiconducteurs à faible gap pour lesquels la concentration de charge peut être contrôlée par le dopage. Le facteur de mérite optimal est obtenu pour une concentration de charge, en fonction du matériau, de l'ordre de 10^{19} – 10^{21} cm^{-3} [4,27], ce qui correspond aux semiconducteurs fortement dopés. En effet, les matériaux thermoélectriques actuels, tels que les composés à base de Bi-Te, Pb-Te ou Si-Ge, sont tous des semiconducteurs à faible gap et les maximums de leur ZT correspondent bien aux concentrations de charge de l'ordre de quelques 10^{19} cm^{-3} (Fig. 1.14).

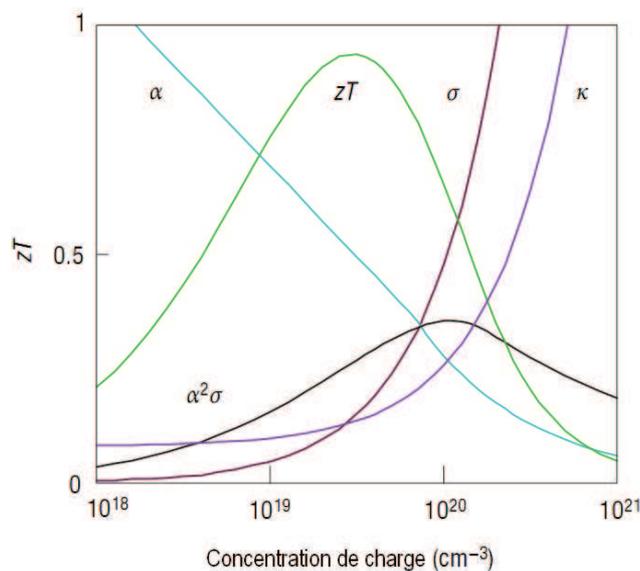


Fig. 1.14. Facteur de mérite ZT en fonction de la concentration de charge pour l'alliage Bi_2Te_3 [27].
(sur cette figure le coefficient Seebeck est noté par α au lieu de S).

(ii, iii, iv) – Les trois approches suivantes portant sur différents aspects, masse atomique, défauts ponctuels, et structure cristalline, ont toutes pour objectif la diminution de la conductivité thermique par la diminution de la composante des phonons κ_p . En effet, la conductivité thermique des semi-conducteurs est dominée par la composante des phonons κ_p , la contribution de la composante électronique κ_e ne représentant qu'un tiers de la conductivité thermique totale κ . De plus, comme κ_e est reliée à la conductivité électrique σ par la loi de Wiedemann-Franz (cf. éq. 1.20), il est logique de chercher à diminuer la conductivité thermique par le biais de la composante κ_p .

La première approche proposée par Ioffe vers les années 50 consiste en la mise en œuvre d'éléments de grande masse atomique [7]. Ceci s'explique par le fait que les atomes lourds peuvent réduire la fréquence de vibration des phonons et donc la conductivité thermique κ_p , aussi bien à température ambiante qu'à haute température. De plus, la réduction de la fréquence de vibration des phonons peut, dans une certaine mesure, diminuer la conductivité électrique. C'est bien cette approche qui a conduit à la découverte du composé Bi_2Te_3 par Ioffe dès les années 50 [7], puis à celle de composés à base de Pb-Te, qui sont tous formés d'atomes lourds (Bi, Te, Pb).

La deuxième approche pour la diminution de la conductivité thermique est de concevoir des composés présentant des défauts ponctuels pour disperser la propagation de phonons. En effet, dans le réseau cristallin d'un composé, il est possible de créer des fluctuations par la différence de masse atomique d'un élément majoritaire et d'un élément de substitution. Ces fluctuations de masse jouent le même rôle que les défauts ponctuels à l'échelle atomique, et donc, elles sont très efficaces pour disperser la propagation des phonons et diminuer ainsi la conductivité thermique. Bien entendu, cette procédure risque de faire décroître simultanément la conductivité électrique. Toutefois, en choisissant de manière judicieuse l'élément de substitution, par exemple un élément du même groupe du tableau périodique que l'élément majoritaire, on peut minimiser la dispersion des charges et maintenir ainsi une bonne conductivité électrique. Cette approche est considérée comme étant parmi les plus efficaces pour diminuer la conductivité thermique. Les matériaux thermoélectriques obtenus grâce à cette approche sont les alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, les solutions solides $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, ou bien les récentes solutions solides $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ (Fig. 1.15) [35,36].

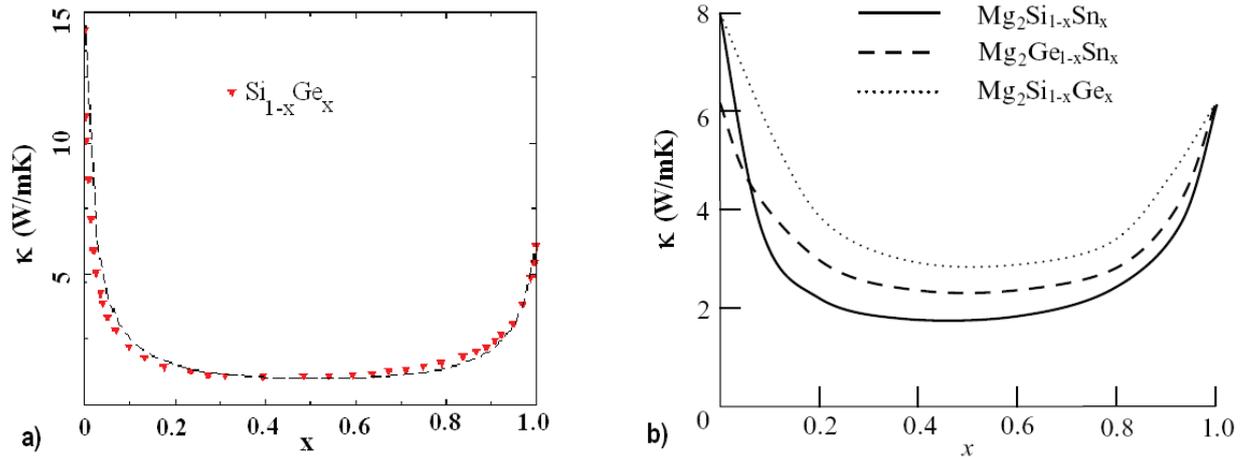


Fig. 1.15. Conductivité thermique en fonction de la composition pour :
 (a) solution solide $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [26], et (b) solutions solides $\text{Mg}_2\text{A}_{1-x}\text{B}_x$ où A, B = Ge, Si, Sn [36].

La *troisième approche*, qui est la plus récente, consiste en l'utilisation des matériaux ayant des structures cristallines complexes. L'essentiel de cette approche est récapitulé par Slack dans le concept *phonons de verre – électrons de cristal* (connu sous l'acronyme PG-EC pour Phonon Glass – Electron Crystal) [3], et son origine peut être trouvée dans les idées proposées par Ioffe pendant les années 50 [7]. En effet, les matériaux recherchés doivent avoir une structure cristalline d'une certaine complexité de manière à ce que la propagation des phonons soit limitée comme pour les verres, et le transport des charges restant notable comme pour les cristaux, ce qui reviendrait à un découplage des propriétés thermiques et électriques. Cela peut être obtenu en réalisant, par exemple, des structures cristallines présentant de grandes cages qui peuvent être comblées par des atomes faiblement liés – des « *rattlers* » (voir Fig. 1.16a). Ces atomes faiblement liés peuvent vibrer dans ces espaces vides et disperser ainsi de manière efficace les phonons, d'où la réduction de la conductivité thermique (Fig. 1.16c). En ce qui concerne le transport des électrons, le désordre induit par ces atomes n'occasionne pas de dégradation trop importante de la conductivité électrique [37,38]. Cette approche constitue l'un des axes le plus étudié dans le domaine des matériaux thermoélectriques massifs. Parmi ces matériaux, on peut citer les deux familles des skutterudites [39] et des clathrates [40]. Les facteurs de mérite reportés sont de 1,34 pour les skutterudites $\text{Ba}_{0,14}\text{In}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{11,84}$ à 850 K [41], et de 1,35 à 900 K pour les clathrates $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [42]. Par ailleurs, les résultats expérimentaux obtenus pour les skutterudites et les clathrates ont montré que cette approche est plus efficace que celle basée sur la diminution de la composante des phonons par le biais des défauts ponctuels [43]. D'autres familles de matériaux présentant des structures cristallines complexes peuvent être données, comme les composés de phases de Zintl (Fig. 1.16b), les composés à base de chalcogènes et les composés du type semi-Heusler [27], etc.

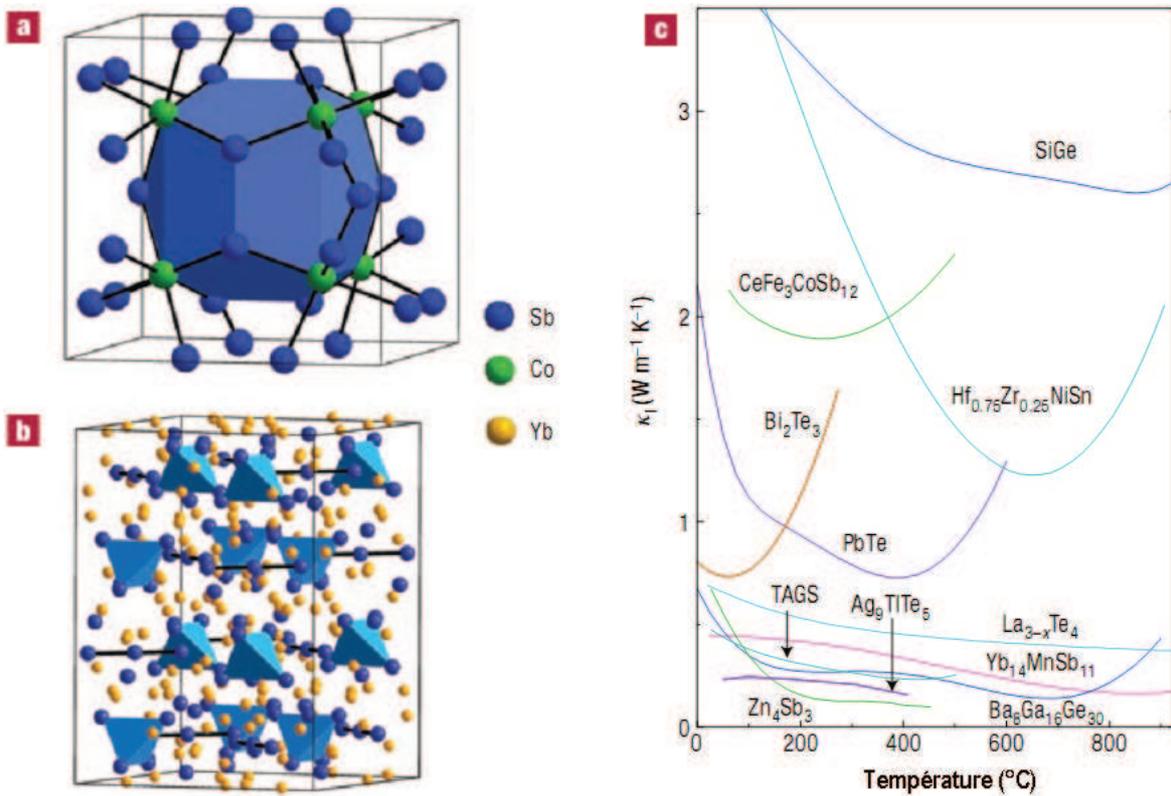


Fig. 1.16. Matériaux thermoélectriques de structure complexe : (a) skutterudite (ici CoSb₃) avec des grandes cages (polygones, au milieu en bleu) ; (b) Zintl Yb₁₄MnSb₁₁ ; (c) Conductivité thermique pour différentes structures cristallines complexes [27].

(v) – En ce qui concerne l'amélioration du facteur de puissance $S^2\sigma$, outre l'optimisation de la concentration de charges, les études théoriques montrent que le coefficient Seebeck peut être augmenté avec la densité d'états électroniques au voisinage du niveau Fermi [3,44]. Récemment, il a été reporté que le composé PbTe dopé Tl peut atteindre un facteur de mérite élevé, jusqu'à $ZT = 1,5$ (Fig. 1.17), soit le double de celui du composé PbTe dopé Na [45]. Cette forte amélioration du facteur de mérite est considérée comme résultant de l'augmentation du coefficient Seebeck ($S \sim 350 \mu\text{V/K}$) grâce à la modification de la densité d'états électroniques au voisinage du niveau Fermi. Cette modification résulte de l'introduction des niveaux d'énergie résonnants par l'élément dopant (Tl). En effet, les donneurs ou les accepteurs peuvent introduire des niveaux d'énergie proches du niveau Fermi. De cette manière, la densité locale d'états électroniques, et donc la masse effective des charges, peut être également augmentée sans modifier significativement la concentration de charges. Il en résulte une augmentation du coefficient Seebeck. Cette approche semble très prometteuse car l'augmentation du coefficient Seebeck est indépendante des propriétés des phonons, ce qui impliquerait la possibilité d'améliorer encore plus le ZT par la réduction de la conductivité thermique via les autres approches.

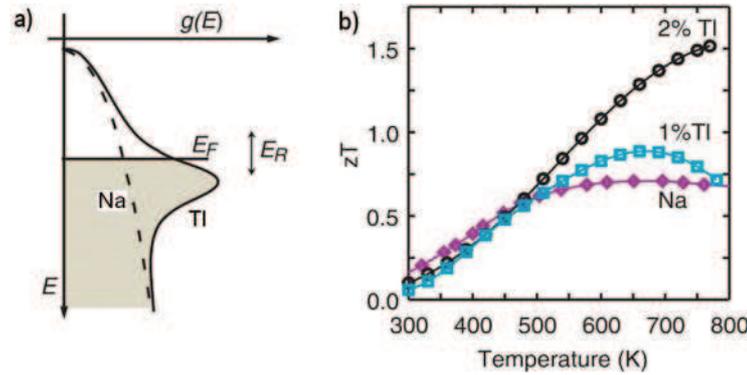


Fig. 1.17. Densité d'états électroniques au voisinage du niveau Fermi (a) et facteur de mérite (b) du composé PbTe dopé Na et dopé Tl (dopage résonant) [45].

Nouvelles approches d'étude. Nous avons vu que les *approches classiques* s'appuyant sur des stratégies visant, soit l'augmentation du facteur de puissance ($S^2\sigma$), soit la diminution de la conductivité thermique (κ), ont abouti à la découverte de plusieurs matériaux thermoélectriques. À ce jour, les meilleurs matériaux thermoélectriques commercialisés sont les composés à base de Bi-Te, Pb-Te, ou Si-Ge. Toutefois, l'amélioration du facteur de mérite atteint par ces approches reste relativement modeste, en raison de l'interdépendance des propriétés intrinsèques des matériaux : conductivité électrique (σ), coefficient Seebeck (S) et conductivité thermique (κ). En effet, le maximum du facteur de mérite ZT n'est qu'atour de 1,35 pour des skutterudites et de 1,5 pour les composés très récemment synthétisés, PbTe dopé par des dopants résonants (Tl). Par ailleurs, ces valeurs ne sont obtenues qu'à des températures assez élevées et non pas à basse température, d'où leur application au refroidissement. Il est donc impératif de trouver d'autres approches qui permettraient d'augmenter radicalement le facteur de mérite, *i.e.* qui permettraient de découpler les trois paramètres S , σ , κ .

Un important axe de recherche qui retient l'attention de toute la communauté de la thermoélectricité est celui qui porte sur les matériaux nano-structurés, *i.e.* soit des structures nanométriques, soit des matériaux comprenant des constituants nanométriques comme, par exemple, des nanoparticules. Cet axe de recherche a mené en effet à de nombreux travaux avec des résultats intéressants. Il a marqué un important progrès dans l'amélioration du facteur de mérite ZT avec des valeurs de 2 à 3 [29–33, 46–49]. L'idée est d'introduire au sein du matériau des constituants nanométriques ou d'utiliser des matériaux eux-mêmes nano-structurés, dont les dimensions caractéristiques sont inférieures à ~ 100 nm. L'objectif est :

- (i) d'augmenter la densité d'états électroniques au voisinage du niveau Fermi par effet de confinement quantique des charges (augmenter ainsi le coefficient Seebeck), et/ou
- (ii) de créer de nombreuses interfaces, efficaces pour la diffusion des phonons et ainsi diminuer la conductivité thermique de réseau.

Ces structures à basses dimensions peuvent être considérées comme une nouvelle variable qui permet de contrôler de manière indépendante les propriétés thermoélectriques d'un matériau. Toutefois, il est à noter que les résultats reportés jusqu'à présent sur des matériaux nano-structurés montrent que l'augmentation du facteur de mérite résulte principalement de la réduction de la conductivité thermique (ii), alors que le rôle du confinement quantique (i) dans l'amélioration du coefficient Seebeck reste discutable [32,48,49].

La liste des *matériaux nano-structurés* (*structures nanométriques*) comprend des couches minces sous forme de super-réseaux, des structures de puits quantiques, de fils quantiques et de boîtes quantiques, ainsi qu'une grande variété de *nano-composites* formés d'inclusions nanométriques souvent irrégulières. Les structures nanométriques, ont été les premières étudiées vers les années 90 [50–52] en raison de leur structure régulière et donc plus simples à étudier du point de vue théorique. En ce qui concerne les nano-composites, leur réalisation est plus facile et moins coûteuse, d'où leur attractivité pour des applications et l'intérêt qui leur est porté dans de nombreux travaux récents [53].

(i) – L'approche de l'augmentation du coefficient Seebeck, et donc du facteur de puissance, par effet de confinement quantique des porteurs de charge a été d'abord proposé théoriquement par Hicks et Dresselhaus au début des années 90 [50,51]. Dans leurs travaux, ils ont proposé une amélioration du facteur de mérite d'un facteur 10. En effet, pour des métaux et des semiconducteurs dégénérés, le coefficient Seebeck est calculé par :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left[\frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (1.22)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, $n(E) = g(E) f(E)$ représente la densité des porteurs de charge en fonction de l'énergie des électrons qui est déterminée par le produit de la densité d'états électroniques $g(E)$ et la fonction de Fermi $f(E)$. Dans l'équation (1.22), $\mu(E)$ représente la mobilité des porteurs de charge en fonction de l'énergie électronique [45].

Par conséquent, le coefficient Seebeck peut être augmenté par le facteur $dn(E)/dE$ et cela peut être réalisé par l'augmentation de la dérivée en énergie de la densité d'états électroniques, $dg(E)/dE$, au niveau de Fermi E_F [44][45]. Ainsi, un changement prononcé de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi conduit à un fort coefficient Seebeck. Ce changement peut être obtenu par la diminution des dimensions du système afin de confiner les porteurs de charge, en utilisant (cf. Fig. 1.18) des super-réseaux sous forme de puits quantiques, des nanofils ou nanotubes, ou encore des nanoparticules. Toutefois, notons qu'à ce jour l'augmentation du coefficient Seebeck apportée par cette approche n'a pas encore clairement été vérifiée et confirmée par des résultats

expérimentaux. Les résultats expérimentaux de Hicks et Harman sur des super-réseaux de PbTe/Te ont effectivement révélé une augmentation importante du coefficient Seebeck, mais l'amélioration du facteur de puissance ($S^2\sigma$) et du facteur de mérite (ZT) reste modeste [54,55]. En revanche, il apparaît que pour les facteurs de mérite élevés obtenus en utilisant des structures de basse dimension, la contribution principale serait due à la réduction de la conductivité thermique.

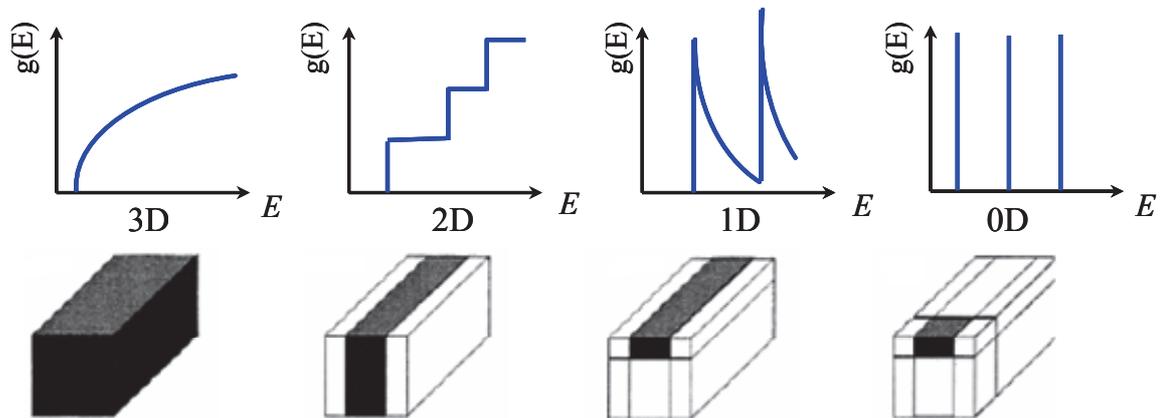


Fig. 1.18. Densité d'états électroniques $g(E)$ en fonction de l'énergie électronique pour différentes dimensions du matériau : 3D – matériaux massifs, 2D – puits quantiques, 1D – nano fils ou nano tubes, et 0D – boîtes quantiques [30].

(ii) - La réduction de la conductivité thermique κ résulte essentiellement de la diminution de la composante des phonons κ_p grâce à l'efficacité des nanostructures dans la diffusion des phonons. En effet, la conductivité thermique des matériaux massifs peut être efficacement diminuée en renforçant la diffusion des phonons par des défauts ponctuels à l'échelle atomique, en utilisant des alliages ou des structures cristallines contenant des cages comblées par des éléments faiblement liés (cf. paragraphe *Approches classiques* / skutterudites et clathrates). En ce qui concerne les nanostructures, deux possibilités supplémentaires existent pour diminuer κ [56,57] :

1. modifier la relation de dispersion de phonons, diminuer ainsi la capacité thermique et la vitesse de groupe moyenne,
2. augmenter la diffusion de phonons aux interfaces et aux joints de grains pour diminuer le libre parcours moyen des phonons.

Comme le libre parcours moyen des phonons s'étend dans une large gamme de valeurs (de quelques nanomètres jusqu'à des centaines de nanomètres) et que celui des porteurs de charge n'est que de quelques nanomètres, il est tout à fait possible de renforcer de manière sélective la diffusion des phonons. Dans ce cas, la conductivité thermique peut être diminuée sans altérer le transport des porteurs de charge et donc la conductivité électrique (voir Fig. 1.19). De plus, dans les nanostructures, les tailles de différentes «structures» (atomes, nanoparticules, défauts, joint de

grains) sont de différentes dimensions, d'où la possibilité de disperser des phonons de libre parcours moyen compris dans une large gamme des valeurs. Par exemple, les nanoparticules de faible taille incorporées diffuseront (tout comme les défauts atomiques) plus efficacement les phonons de faible longueur d'onde, tandis que les nanoparticules de plus grande taille dispersent plus efficacement les phonons de moyenne et grande longueur d'onde. Les joints de grains peuvent également jouer un rôle efficace dans la diffusion de ces phonons [49]. Tout cela permet d'obtenir une diminution efficace de la conductivité thermique.

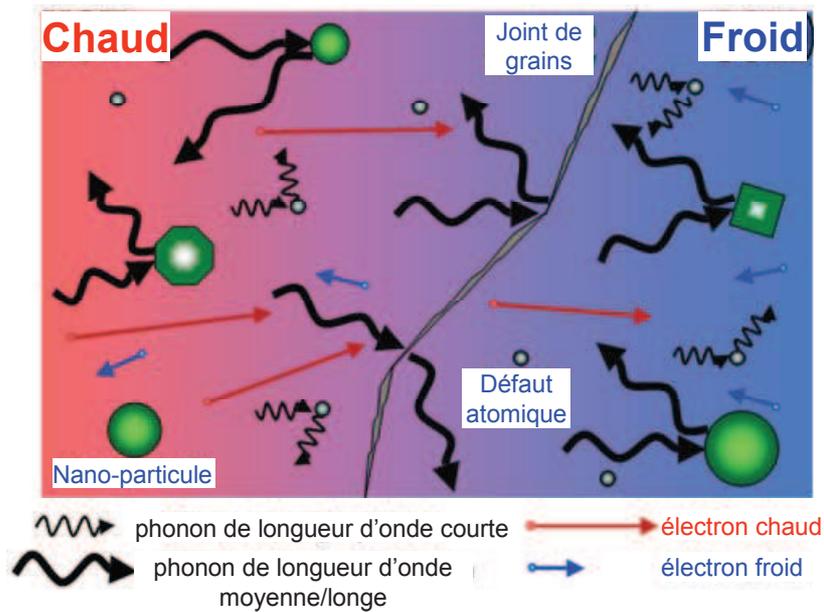


Fig. 1.19. Diagramme schématisant différents mécanismes de diffusion des phonons et le transport d'électrons chauds et froids dans un matériau thermoélectrique. [49].

De nombreux travaux expérimentaux ont été réalisés en utilisant des *nanostructures* (super-réseaux, nanofils et nanotubes, boîtes quantiques), ainsi que des *nano-composites*.

Pour les *nanostructures*, il est montré que dans la plupart des cas, la réduction de la conductivité thermique est principalement due à l'augmentation de la densité d'interfaces, et cette réduction peut être atteinte dans une large gamme de températures (Fig. 1.20). A titre d'exemple, on peut considérer le super-réseau d'un empilement de couches $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ de 5 nm qui a la conductivité thermique de $0,22 \text{ mW}^{-1}\text{K}^{-1}$, soit 2,2 fois plus petite que celle du même alliage à l'état massif et inférieure à la valeur limite prédite pour leur composé respectif individuel [58]. Un autre exemple de super-réseau est celui du PbTe incorporé dans des boîtes quantiques de PbSe qui a la conductivité thermique de $\sim 0,5 \text{ mW}^{-1}\text{K}^{-1}$, soit un facteur 5 par rapport à la valeur de $\sim 2,5 \text{ mW}^{-1}\text{K}^{-1}$ du composé massif PbTe [59] (Fig. 1.20a).

Pour les *nano-composites*, plusieurs travaux sur l'incorporation des nanoparticules dans des matrices de matériaux ont montré une forte réduction de la conductivité thermique de réseau sans détérioration du facteur de puissance. Cette diminution est reportée sur la Fig. 1.20a pour les nano-composites $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (LAST-18) et $\text{NaPb}_{20}\text{SbTe}_{22}$ (SALT-20), où des nanoparticules d'argent sont incorporées dans une matrice de PbTe. C'est également le cas des nanoparticules ErAs (2–4 nm) incorporées dans une matrice $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ (Fig. 1.20b) où la conductivité thermique est diminuée d'un facteur 2 et le facteur de mérite doublé. Par rapport aux nanostructures (super-réseaux, nanofils, nanotubes), les nano-composites présentent un plus grand intérêt du point de vue pratique et des applications. En effet, les nano-composites sont des matériaux massifs, plus simple à synthétiser, autant qu'à caractériser.

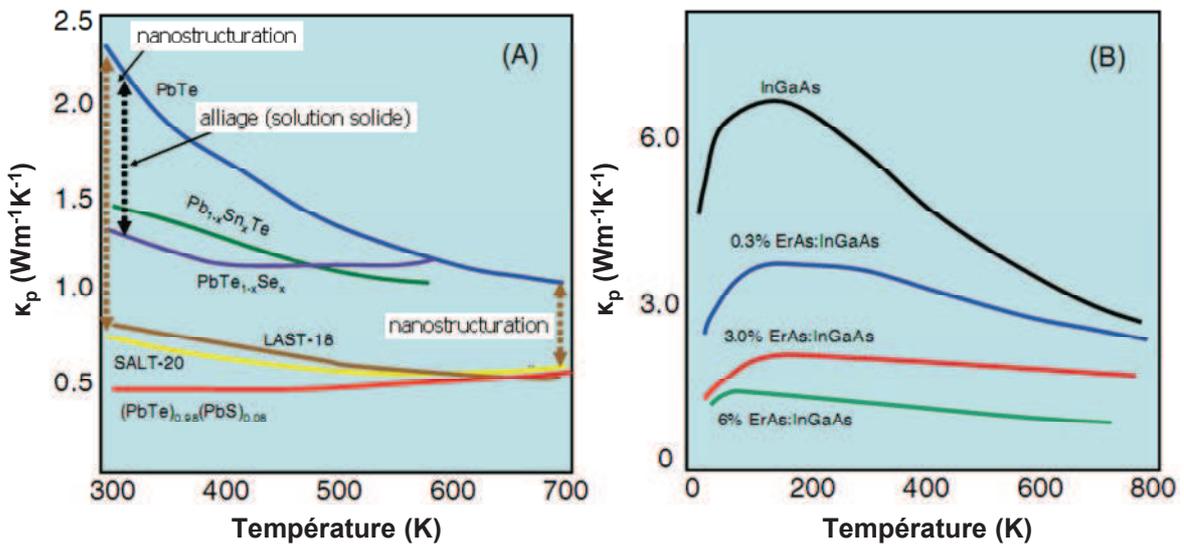


Fig. 1.20. Conductivité thermique (composante κ_p) en fonction de la température pour :
 (a) le composé PbTe, ses dérivés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ et $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$, ses nano-composites $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (LAST-18) et $\text{NaPb}_{20}\text{SbTe}_{22}$ (SALT-20), et des super réseaux de boîtes quantiques PbTe/PbSe ;
 (b) le composé InGaAs et ses nano-composites ErAs/InGaAs [49].

Les progrès enregistrés dans le domaine des matériaux thermoélectriques au cours du temps sont résumés sur la Fig. 1.21. Sur cette figure, on retrouve les matériaux thermoélectriques découverts dans les années 50 à 60 (Bi_2Te_3 , PbTe, SiGe), sur la base des *approches classiques*, par l'optimisation de la concentration des porteurs de charge (augmentation du facteur de puissance $S^2\sigma$) et par la réduction de la conductivité thermique (κ) en formant des compositions dérivées. Ensuite, il a fallu attendre les années 90 pour marquer des percées spectaculaires grâce aux nouvelles approches basées sur la nano-structuration des matériaux. Ainsi, le domaine de la thermoélectricité enregistre un regain d'intérêt et par la recherche et le développement de nouveaux matériaux d'autres applications seront possibles.

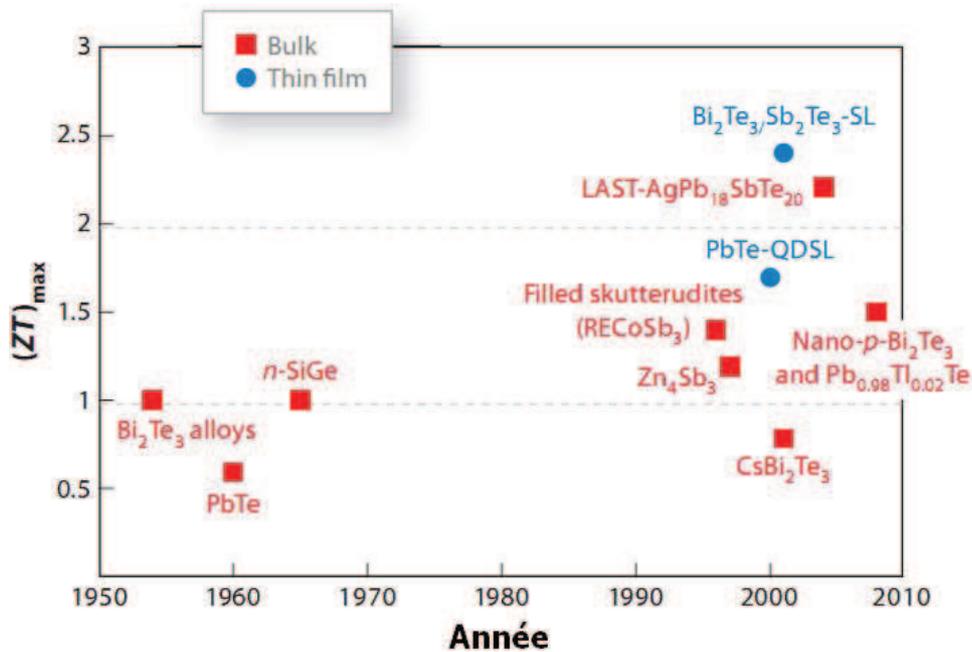


Fig. 1.21. Evolution du facteur de mérite des meilleurs matériaux thermoélectriques au cours du temps. Abréviations : LAST – composé de Pb-Ag-Sb-Te ; SL – super réseaux (*super lattices*) ; QDSL – super réseaux avec des boîtes quantiques incorporées (*quantum dot super lattices*) [18].

1.4. Matériaux thermoélectriques Mg₂X et leurs solutions solides

Nous avons vu que des progrès spectaculaires ont été observés très récemment par la découverte des matériaux de facteur de mérite de 2–3. Toutefois, leur application à l'échelle industrielle requiert encore des efforts. Ces efforts portent sur l'amélioration de leur stabilité chimique et thermique, sur les méthodes de synthèse et le coût de production. Malgré ces résultats impressionnants, les modules thermoélectriques commerciaux actuels se basent encore sur des matériaux conventionnels, *i.e.* des composés à base de Bi-Te, Pb-Te ou Si-Ge. En effet, outre la recherche d'optimisation du facteur de mérite, un facteur important à prendre en considération pour l'industrialisation de ces matériaux est celui d'ordre économique et environnemental. Ces matériaux doivent répondre aux exigences en termes de stabilité thermique et chimique dans toute la gamme de température visée, de disponibilité de ressources naturelles des éléments constitutants (problème de coût), de toxicité et nocivité. De ce point de vue, les compositions de base Bi-Te et Pb-Te sont défavorables car Pb est un élément très toxique et interdit dans plusieurs pays. Il en est de même pour Bi et Te.

Les résultats reportés très récemment par le groupe de Zaitsev et Fedorov (Institut Ioffe, Russie) sur les solutions solides Mg₂Si_{1-x}Sn_x, qui présentent un facteur de mérite de 1,1 dans la gamme de températures de 600 à 870 K, ont retenu beaucoup d'attention et relancé d'importantes recherches autour de ces matériaux [35]. Les composés du type Mg₂B^{IV} (B^{IV} = Si, Ge ou Sn) ainsi que leurs

solutions solides ont longtemps été considérés comme des matériaux thermoélectriques prometteurs [60–64]. Leur intérêt réside non seulement dans le facteur de mérite proche de celui des matériaux conventionnels, mais aussi dans la disponibilité (donc faible coût) et la non-toxicité des éléments constituants (comme pour les solutions solides $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, par exemple). Dans les paragraphes suivants nous présentons les propriétés thermoélectriques des composés $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ et de leurs solutions solides.

1.4.1. Composés $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$

Les composés intermétalliques $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) sont constitués de Mg et d'éléments B qui présentent une forte différence d'électronégativité relative. Ces composés cristallisent généralement avec la structure cubique faces centrées (type fluorine CaF_2) de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Fig. 1.22) [36,65]. Le paramètre de la maille augmente avec le rayon atomique des atomes B, et sa valeur est de $\sim 6,35$ Å pour Mg_2Si , $\sim 6,38$ Å pour Mg_2Ge , et $\sim 6,75$ Å pour Mg_2Sn (Tableau 1.3) [36].

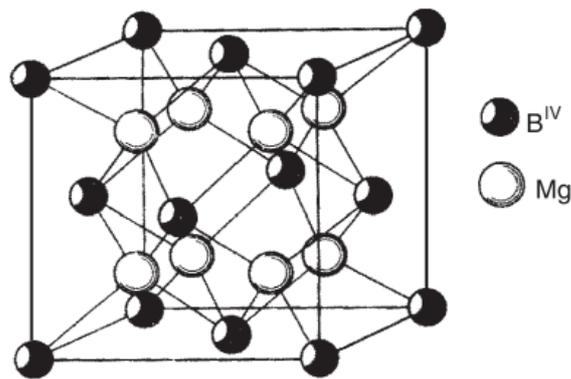


Fig. 1.22. Structure cristalline type antifluorine des composés $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

Composé	Température de fusion (K)	Paramètre de maille (Å)	Densité (g cm^{-3})
Mg_2Si	1375	6,338	1,88
Mg_2Ge	1388	6,3849	3,08–3,09
Mg_2Sn	1051	6,750–6,77	3,57–3,59

Tableau 1.3. Propriétés physico-chimiques de certains composés $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ [36].

La synthèse des composés $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ et de leurs solutions solides peut être réalisée selon différentes méthodes comme fusion directe, mécanosynthèse [36], réaction à état solide à basse température suivie de frittage par plasma etc. [66]. Par ailleurs, il a été montré que par la méthode de

mécanosynthèse en utilisant un broyeur à billes il est possible d'introduire *in situ* des nanostructures dans la solution solide $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ [67]. Pour toutes ces méthodes de synthèse, un recuit supplémentaire est souvent nécessaire pour améliorer l'homogénéité des composés dopés ou non et de leurs solutions solides. La synthèse par ces méthodes, la caractérisation et la mise en forme de ces matériaux représentent autant de sources possibles de pertes en Mg, élément facilement oxydable et volatil. Celles-ci sont dues à la pression de vapeur saturante assez élevée du Mg par rapport à celles des autres éléments B. Ces pertes entraînent donc la modification des propriétés des matériaux. Pour cette raison, la synthèse est généralement effectuée sous atmosphère inerte avec un excès de quelques pourcents en Mg par rapport à la stœchiométrie visée afin de compenser les pertes éventuelles [68].

En ce qui concerne les propriétés thermoélectriques, les composés Mg_2B^{IV} ($B^{IV} = Si, Ge, Sn$) sont des semiconducteurs à faible gap indirect comme le montre la structure de bandes de la Fig. 1.23 [36,69]. Leur structure de bandes et ainsi que leurs propriétés électriques sont relativement similaires à celles des semiconducteurs du groupe IV, à savoir Si et Ge. Les paramètres de la structure de bandes sont reportés dans le Tableau 1.4. Nous remarquons que la largeur de la bande interdite diminue de Mg_2Si à Mg_2Ge jusqu'à Mg_2Sn . La mobilité de deux types des porteurs de charge (électrons et trous) est assez élevée, et ceci constitue un avantage du point de vue des propriétés thermoélectriques. D'autre part, leur gap assez large et leur température de fusion autour de 1000 K permettent d'envisager des applications thermoélectriques dans la gamme de moyenne température (en dessous de 1000 K) comme pour les composés à base de PbTe. Ces phases peuvent également être dopées avec Ag, Al, Cu, Ga pour obtenir des composés du type p, ou avec Sb, Bi, P, Te, Y pour obtenir des composés du type n [70–77].

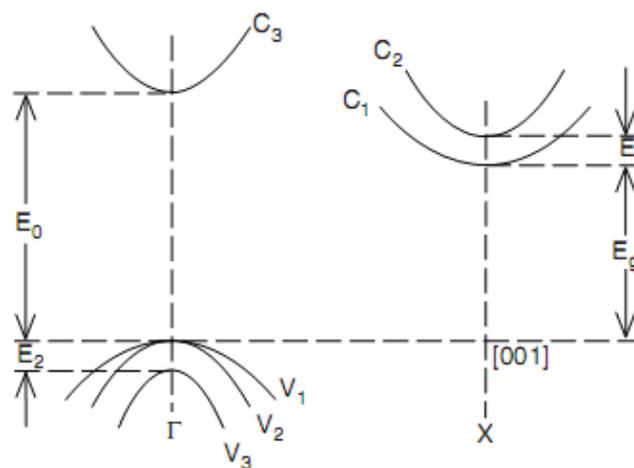


Fig. 1.23. Structure de bandes (simplifiée) typique des composés Mg_2B^{IV} [36] :
 E_0 – énergie de la bande de transition directe, E_g – énergie de la bande interdite,
 V – bande de valence, C – bande de conduction.

Composés	E_g (0 K) eV	E_0 eV	E_1 eV	E_2 eV	m_n/m_0	m_p/m_0	μ_n (300 K) $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	μ_p (300 K) $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Mg_2Si	0,77	–	0,4	–	0,50	0,9	405	65
Mg_2Ge	0,74	1,8	0,58	0,20	0,18	0,31	530	110
Mg_2Sn	0,35	–	0,16	–	1,2	1,3	320	260

Tableau 1.4. Paramètres de la structure de bandes des composés $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ [35][36].
($m_{n,p}/m_0$ rapport masse effective/ masse du porteur, $\mu_{n,p}$ mobilité des porteurs).

La conductivité électrique des composés $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ non-dopés est présentée sur la Fig. 1.24 où on peut remarquer que tous ces composés ont le comportement typique d'un semiconducteur, c'est-à-dire une augmentation de la conductivité électrique avec la température (diminution avec $1/T$, cf. Fig. 1.24). Leur coefficient Seebeck est assez élevé (Fig. 1.25), tandis que leur facteur de mérite reste modeste en raison de leur conductivité thermique élevée (Fig. 1.26). Parmi ces trois composés, le composé Mg_2Sn a la conductivité thermique la plus basse, de l'ordre de $\sim 6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

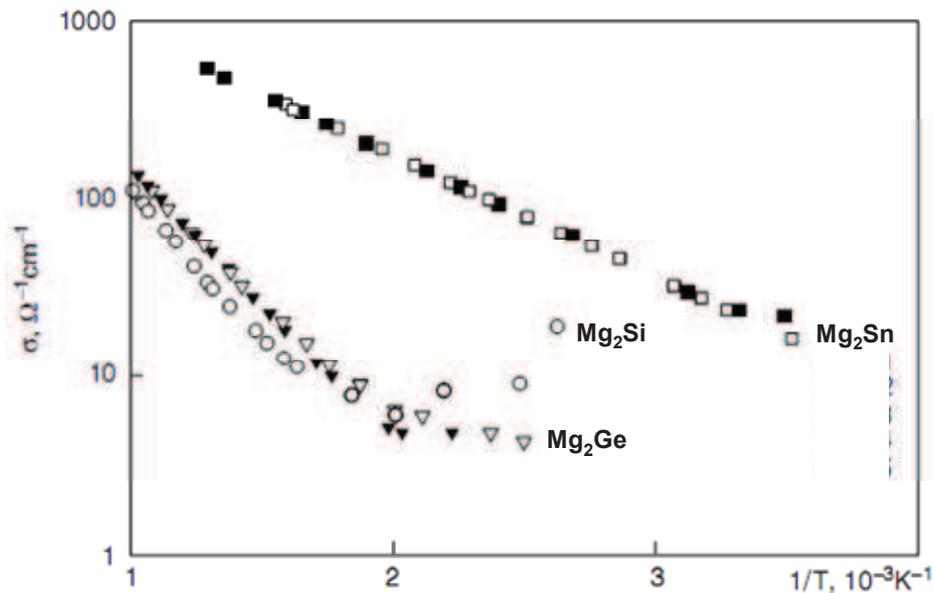


Fig. 1.24. Conductivité électrique des composés $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ en fonction de l'inverse de la température ; symboles pleins les matériaux du type n, et symboles vides ceux type p [36].

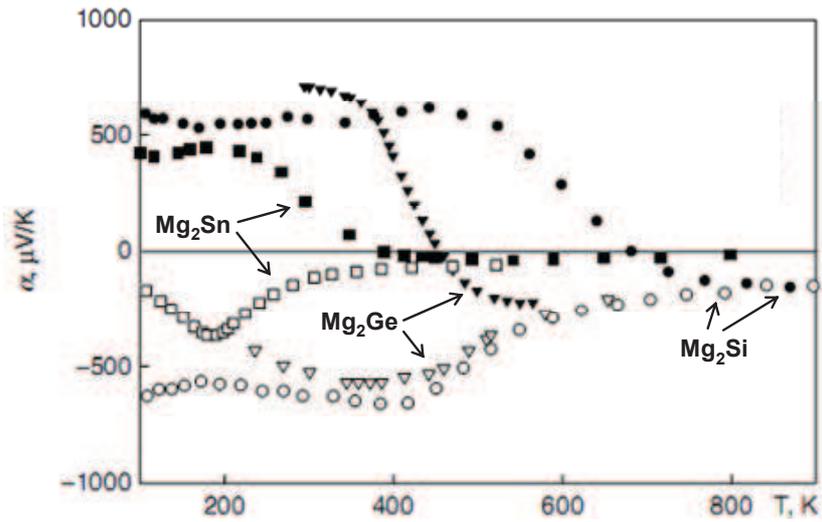


Fig. 1.25. Coefficient Seebeck des composés Mg_2B^{IV} en fonction de la température [36].
(ici le coefficient Seebeck est noté par α au lieu de S)

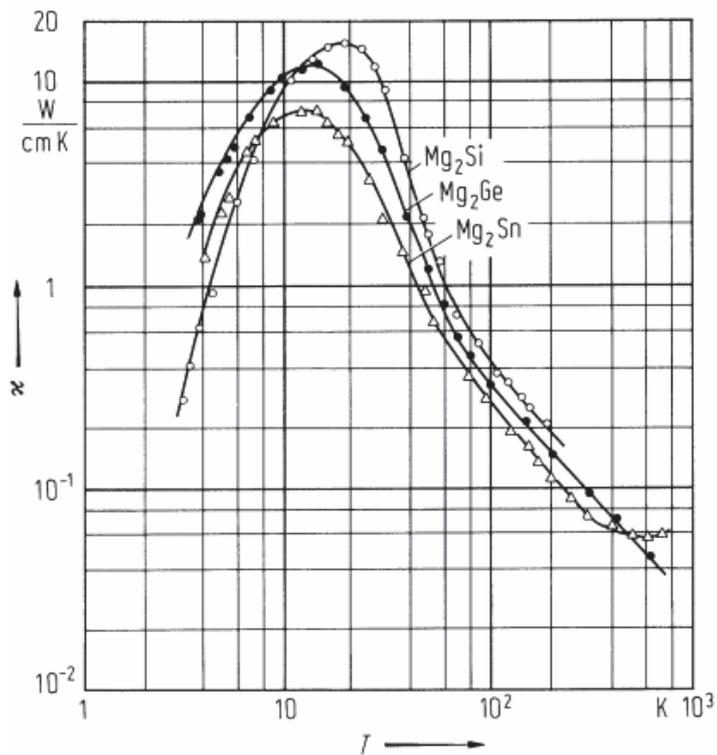


Fig. 1.26. Conductivité thermique des composés Mg_2B^{IV} en fonction de la température [80].

1.4.2. Solutions solides $Mg_2Si - Mg_2Sn$

Les propriétés des composés Mg_2B^{IV} ($B^{IV} = Si, Ge, Sn$) présentées dans la section précédente sont favorables au développement des matériaux thermoélectriques. Toutefois, la conductivité thermique trop élevée constitue un frein important et sa diminution, bien entendu sans la

dégradation des propriétés électriques, est impérative pour l'amélioration du facteur de mérite. Comme précisé dans la section 1.3.3, les deux approches les plus efficaces pour diminuer la conductivité thermique κ , et en particulier la composante des phonons (du réseau) κ_p , sont celles de la formation de solutions solides et la mise en forme de matériaux nano-structurés.

Vu que les composés Mg_2B^{IV} sont isomorphes, il est naturel que des travaux expérimentaux et théoriques sur leurs solutions solides aient été abordées depuis longtemps. Les résultats obtenus montrent bien qu'il est possible d'obtenir des solutions solides ($Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$, $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ et $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$) de conductivité thermique bien inférieure à celle des composés de base [60,61,81,82].

En fonction de la nature de l'élément B^{IV} , ces solutions solides peuvent être formées dans toute la gamme de composition $x \in [0, 1]$ ou sur une gamme réduite (Fig. 1.27). Par exemple, la solution solide $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ peut être formée sur toute la gamme de $x =$ de 0 à 1, alors que pour $Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$ il n'existe pas de solution solide dans la zone $0,3 < x < 0,5$, et de même pour $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dans la zone $0,4 < x < 0,6$. La Fig. 1.27 montre également que le paramètre de maille suit bien la loi de Vegard dans tout le domaine $x =$ de 0 à 1, suggérant ainsi que des solutions solides de composés Mg_2B^{IV} pourraient être obtenues pour toute composition [36].

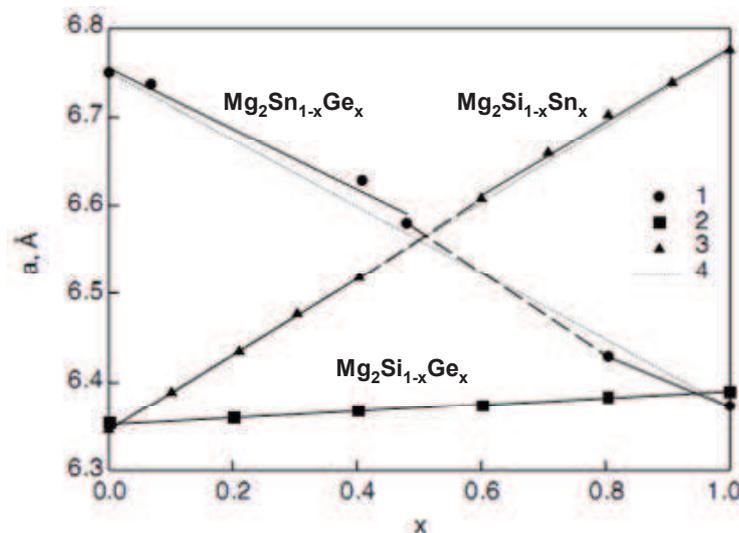


Fig. 1.27. Evolution du paramètre de maille en fonction de la composition des solutions solides :
 (1) $Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$; (2) $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$; (3) $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$; (4) loi de Vegard.
 Les lignes discontinues représentent des zones multiphasées [36].

Un autre aspect intéressant de ces solutions solides est que la largeur de la bande interdite peut être modifiée en changeant leur composition, excepté les solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ dont la largeur de la bande interdite reste pratiquement constante pour les différentes compositions (Fig. 1.28). En fait, le changement de largeur de la bande interdite des solutions solides $Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$ et $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ avec la composition permet de modifier le facteur de puissance $S^2\sigma$.

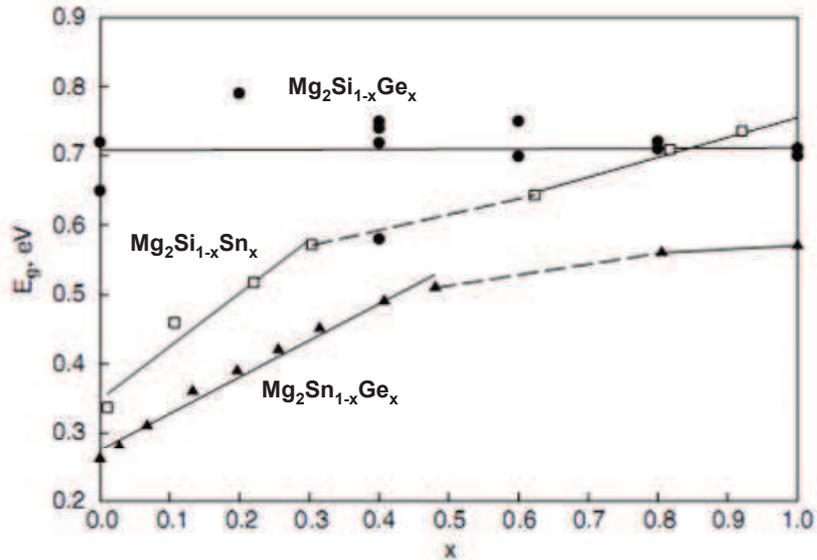


Fig. 1.28. Evolution de la largeur de la bande interdite en fonction de la composition des solutions solides. Les lignes discontinues représentent des zones multiphasées [36].

Enfin, la Fig. 1.29 montre bien que la composition des solutions solides de composés $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ influence la conductivité thermique. La croissance de $1/\kappa_p$ montrée sur la Fig. 1.29 est proportionnelle à la différence de masse atomique des éléments B^{IV} ($\text{B} = \text{Si-Ge}, \text{Sn-Ge}$ et Si-Sn) qui augmente de $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ à $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x$, et à $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($M_{\text{Ge}} - M_{\text{Si}} < M_{\text{Sn}} - M_{\text{Ge}} < M_{\text{Sn}} - M_{\text{Si}}$). Plus la différence de masse est grande, plus la conductivité thermique de la solution solide est faible. Il en résulte que, du point de vue de la conductivité thermique du réseau κ_p , les meilleures solutions solides sont $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, avec une conductivité thermique réduite d'un facteur ~ 5 par rapport aux solutions $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

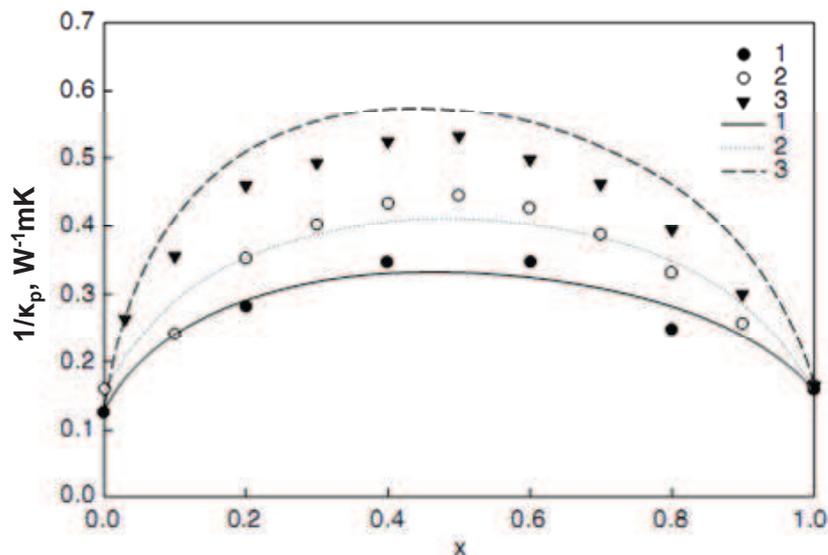


Fig. 1.29. Evolution de la résistivité thermique des phonons (à température ambiante) en fonction de la composition des solutions solides : (1) $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$; (2) $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x$; (3) $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ [36].
(les traits représentent des résultats théoriques).

Nous avons donc trois formules de solutions solides, $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$, $Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$, et $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, potentiellement favorables au développement de matériaux thermoélectriques performants. Il est montré que parmi ces compositions, les solutions solides de composition $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ sont particulièrement intéressantes par :

- (i) la basse conductivité thermique du réseau,
- (ii) la structure de bandes, et en particulier, la largeur de la bande interdite qui peut être modifiée,
- (iii) la possibilité d'être dopées avec plusieurs éléments différents pour obtenir des matériaux des types n ou p,

sans compter que les éléments constitutifs répondent aux exigences économiques et environnementales (bas coût, disponibilité) contrairement aux deux autres compositions qui contiennent du Ge.

En ce qui concerne la modification potentielle de la structure de bandes, on voit qu'avec les solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, il existe une valeur x pour laquelle les deux bandes de conduction C_1 et C_2 (voir Fig. 1.23) sont à la même distance par rapport au maximum de la bande de valence V_1 , d'où une double contribution à la conductivité électrique [35,36,83]. Cette situation est favorable à des meilleures performances thermoélectriques, car dans ce cas, la densité d'états électroniques peut augmenter sans diminuer la mobilité des électrons.

Actuellement, les solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ sont parmi les plus étudiées [36]. Le résultat reporté en 2006 par le groupe de Zaitsev et Fedorov sur ces solutions solides, montre un facteur de mérite $ZT \sim 1,0$ pour la solution solide $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$, qui va jusqu'à $\sim 1,1$ pour la solution solide $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Les deux solutions sont du type n en étant dopées avec de l'antimoine (Sb) selon les concentrations précisées sur la Fig. 1.30 [35]. Plusieurs travaux ont permis de valider ce facteur de mérite pour la solution solide $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et de trouver des valeurs élevées pour d'autres compositions $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ (Tableau 1.5).

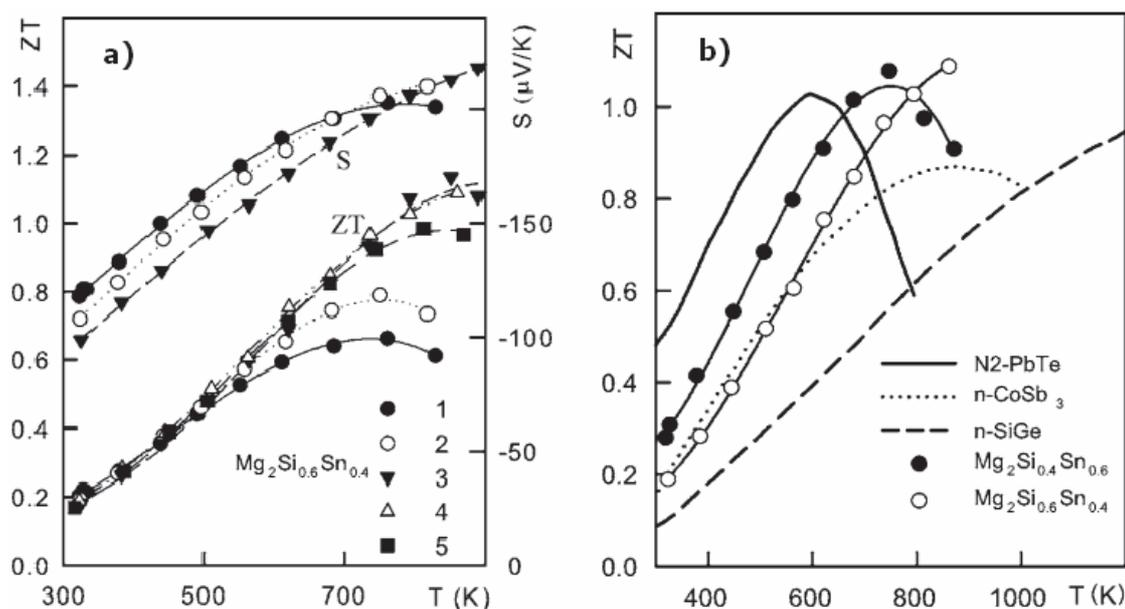


Fig. 1.30. (a) Facteur de mérite de la solution solide $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ pour différentes concentrations de charge (1 – $1,66 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; 2 – $2,55 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; 3 – $4,54 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; 4 – $3,17 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; 5 – $3,83 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) ; (b) Comparaison du ZT des solutions solides $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ et $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ avec celui des matériaux actuellement utilisés dans la gamme de moyenne température [35].

Solution solide	ZT_{\max}	$T_{ZT_{\max}}$ (K)	Type	Dopant	Référence
$Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}$	0,32	610	p	Li et Ag	[84]
$Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$	1,0	640	n	Sb	[85]
$Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$	~1,0	~750	n	Sb	[35]
	~1,1	~780	n	Sb	[67]
$Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$	1,2	620	n	Sb	[86]
	> 0,9	780	n	Sb	[87]
$Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$	~1,1	~880	n	Sb	[35]
	~0,68	724	n	Sb	[88]
	1,11	860	n	Sb	[66]
$Mg_2Si_{0.7}Sn_{0.3}$	0,55	620	n	Sb	[89]
$Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$	1,17	850	n	Bi	[90]
$Mg_2Si_{0.9}Sn_{0.1}$	0,68	864	n	Al	[91]

Tableau 1.5. Facteur de mérite maximal obtenu avec les solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$.

Comme nous pouvons le constater, la plupart des travaux évoqués dans cette section portent sur les matériaux du type n pour lesquels des meilleurs facteurs de mérite ont été trouvés. Or, les matériaux du type p pourraient également avoir des facteurs de mérite élevés. Différentes publications [36,92,93] montrent que dans les composés Mg_2B^{IV} et les solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, la mobilité des électrons est plus importante que celle de trous et, par conséquent, il est plus difficile d'optimiser des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées p. Actuellement, il a y peu d'études sur les solutions dopées p et les résultats obtenus sont encore modestes [84,92,93]. À ce sujet, les travaux du groupe de Zaitsev, Fedorov et Isachenko ont montré que les solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ riches en Sn sont plus favorables au développement des matériaux du type p qu'aux matériaux du type n [92,93]. Les solutions $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ouvrent donc une voie d'exploratoire pour les matériaux du type p.

1.5. Matériaux thermoélectriques en couches minces

Un nombre important de travaux concerne les matériaux thermoélectriques en couches minces, mais aussi la fabrication et l'application des modules thermoélectriques sous cette forme de couches minces. Cela résulte, d'une part, de la demande croissante pour des applications de génération de puissance et de refroidissement nécessitant des dispositifs miniaturisés, d'autre part, les prédictions sur l'amélioration du facteur de mérite de matériaux thermoélectriques sous forme de couches minces nano-structurées.

En fait, les matériaux à l'état massif présentant de bonnes propriétés thermoélectriques, comme Bi_2Te_3 ou $PbTe$, ont assez rapidement été élaborés et étudiés sous la forme de couches minces [94–98]. De manière générale, les propriétés de transport ainsi que les performances thermoélectriques des couches minces homogènes sont moindres par rapport à celles du matériau massif correspondant. Toutefois, des travaux théoriques menés au début des années 90 prévoyaient une importante amélioration du facteur de mérite des structures de basses dimensions [50,51]. Les résultats expérimentaux encourageants (facteur de mérite de 2–2,4 [59,99]) depuis une dizaine d'années sur les couches minces organisées en super-réseaux, ont suscité un grand intérêt et relancé la recherche des matériaux thermoélectriques en couches minces. Ces travaux pionniers et ceux qui ont suivi ont montré que dans les couches minces nanostructurées la diffusion des phonons est très efficacement renforcée autorisant alors une certaine diminution de la conductivité thermique. En particulier, il est possible d'introduire dans les couches des particules de taille nanométrique de l'ordre du libre parcours moyen des phonons (de quelques nm jusqu'à ~100 nm) pour diminuer la conductivité thermique du réseau. Par exemple, en diminuant la taille moyenne des grains jusqu'à 10 nm, la conductivité thermique des couches minces d'alliage à base de Bi_2Te_3 a été diminuée jusqu'à $0,61 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [100], sachant que la valeur du même matériau à l'état massif est de

$\sim 1,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Il est aussi montré que la conductivité thermique du réseau κ_p des couches minces nanocristallines diminue rapidement avec la taille des grains. Ceci est attribué à l'augmentation du nombre des défauts et à la présence de joints de grains [100]. Dans le cas des super-réseaux, la diminution du transport de phonons, et donc de la conductivité thermique, est attribuée au changement en termes de diffusion de phonons au niveau des interfaces entre les couches [99]. Enfin, outre la possibilité d'augmenter le facteur de mérite, il est également montré que pour un module thermoélectrique, le maximum de différence de température entre les extrémités chaude et froide, les caractéristiques dynamiques, ainsi que le coefficient de performance (COP) augmentent quand les dimensions relatives des branches (p et n) du module diminuent. Cela justifie encore plus l'intérêt d'utiliser des couches minces dans la fabrication des modules thermoélectriques [56,101].

Côté applications, la demande des micro-sources d'électricité ainsi que du refroidissement local de haute densité de puissance impose l'utilisation des modules thermoélectriques à base des matériaux en couches minces (dispositifs miniaturisés).

Pour le refroidissement, les modules thermoélectriques en couches minces sont appropriés à des applications qui exigent un refroidissement actif, local et de haute densité de puissance. Ce refroidissement ne peut pas être obtenu, ni par les techniques de refroidissement conventionnelles, ni par les modules thermoélectriques fabriqués à partir du matériau à l'état massif (Fig. 1.31). Cela peut se comprendre par le fait que la densité de chaleur à dissiper des « puces » électroniques, dont le nombre d'éléments intégrés augmente de plus en plus, peut monter jusqu'à des centaines de watts par centimètre carré, dépassant ainsi la limite des techniques de refroidissement conventionnelles [101–103]. En effet, pour les modules thermoélectriques en couches minces, d'épaisseur de quelques μm à quelques $10 \mu\text{m}$, la densité de puissance possible à dissiper prévue est supérieure à 500 W/cm^2 [101,102].

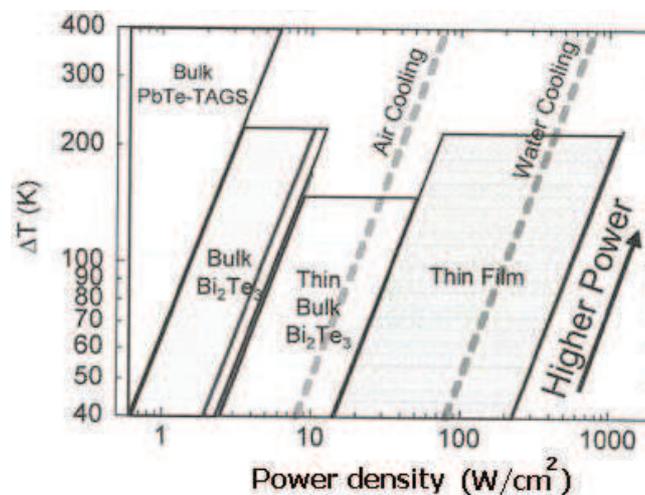


Fig. 1.31. Diagramme d'évacuation de puissance par des modules thermoélectriques fabriqués à base de matériaux sous différentes formes (massif, couches minces) [9].

Les modules thermoélectriques fabriqués à partir des matériaux massifs, dont les dimensions minimales sont de l'ordre de 100–200 μm , sont trop encombrants pour ce type d'application [103,104]. L'obtention de plus petites dimensions est limitée par des difficultés techniques de coupure du matériau massif. En revanche, les petites dimensions des modules thermoélectriques en couches minces d'épaisseur de l'ordre de 1 à 10 μm , permettent leur intégration au plus près de l'élément à refroidir (Fig. 1.32 et Fig. 1.33). Cela conduit à une nette amélioration en termes de performances dynamiques et donc de temps de réponse. Celui-ci peut atteindre des valeurs de quelques 10 μs , ce qui est très inférieur au temps (~ 100 ms) nécessaire au refroidissement lors de l'utilisation des modules fabriqués en matériau massif [56,103,105].

Concernant les micro-sources d'électricité, les modules thermoélectriques miniaturisés en couches minces sont destinées à alimenter en puissance électrique (de quelques nanowatts à quelques milliwatts) les dispositifs électroniques autonomes comme, par exemple, les capteurs sans fils, les instruments pour des implants médicaux [104–106].

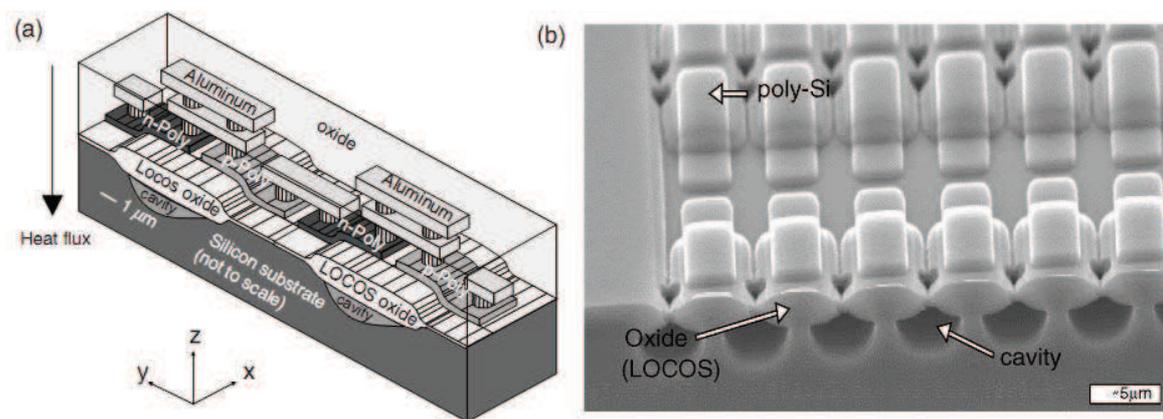


Fig. 1.32. Micromodules thermoélectriques en couches minces pour des applications de refroidissement : (a) vue générale et (b) en section transversale. (module fabriqué par la technologie CMOS par la société Infineon, Allemagne) [105].

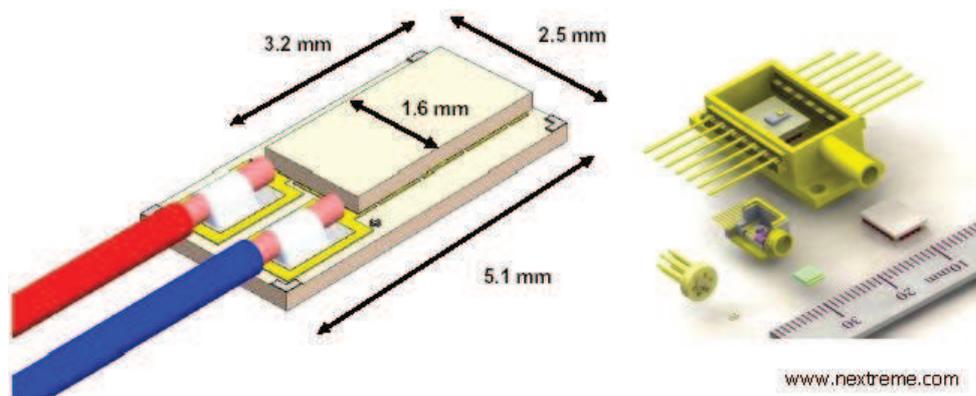


Fig. 1.33. Micromodule thermoélectrique basé sur des matériaux en couches minces pour le refroidissement d'une diode laser (www.nextreme.com).

Pour la réalisation des matériaux thermoélectriques en couches minces, plusieurs méthodes de dépôt sont utilisées. Parmi ces méthodes, on peut énumérer, l'épitanie en phase vapeur des organométalliques (MOCVD – *Metalorganic Chemical Vapour Deposition*) et l'épitanie par jet moléculaire (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*), les deux étant utilisées pour le dépôt des couches minces et ultraminces (jusqu'à quelques nanomètres) et pour les super-réseaux [56]. Une autre technique, la pulvérisation et en particulier la pulvérisation assistée par plasma, permet également la synthèse de matériaux en couches minces et en super-réseaux. Malgré une qualité inférieure par rapport à celle obtenue par MOCVD, cette technique est bien plus rapide et moins coûteuse. L'épaisseur des couches peut atteindre des dizaines de micromètres. Pour des couches plus épaisses, jusqu'à quelques centaines de micromètres, d'autres techniques sont utilisées comme, par exemple, les méthodes électrolytiques [105,107].

Dans la pratique, les deux dernières techniques sont plus appropriées à la fabrication des modules thermoélectriques en couches minces à l'échelle industrielle. À titre d'exemple, la société Micropelt en Allemagne a réussi à adapter le procédé conventionnel de fabrication CMOS (où les couches minces sont fabriquées par pulvérisation) à la fabrication des modules thermoélectriques [105].

Les avantages des modules thermoélectriques en couches minces sont démontrés en dehors du périmètre des laboratoires de recherche, par la présence de très nombreux produits commercialisés à l'heure actuelle. En effet, on peut compter plusieurs sociétés spécialisées dans le développement des modules thermoélectriques en couches minces comme, par exemple, Nextreme et FerroTec aux Etats-Unis, Micropelt et DTS en Allemagne etc. [105].

1.6. Conclusion

Ce chapitre présente de manière non exhaustive l'état de l'art et les tendances actuelles dans le domaine de la thermoélectricité. L'objectif de la première partie de ce chapitre est de mettre en évidence le fort potentiel des matériaux thermoélectriques en termes d'applications. Toutefois, le rendement peu élevé des systèmes de conversion thermoélectriques constitue un frein important au développement et à l'utilisation de ces dispositifs à grande échelle, et l'amélioration de leur rendement passe nécessairement par l'optimisation du rendement des matériaux utilisés pour la réalisation de ces systèmes.

L'expression du facteur de mérite, qui associe, d'une part, le facteur de puissance (défini par le produit entre la conductivité électrique et le carré du coefficient Seebeck), et, d'autre part, la conductivité thermique, résume à elle seule la difficulté à optimiser les propriétés intrinsèques des matériaux. En effet, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique sont dépendants et varient de manière opposée avec la concentration en porteurs de charge. D'autre part, l'augmentation du

facteur de mérite requiert la diminution de la conductivité thermique, elle-même dépendante de la concentration de charges. Cette diminution doit alors être réalisée sans dégradation de la conductivité électrique, et, par conséquent par le biais des vibrations du réseau.

À partir de ces paramètres intervenant dans le facteur de mérite, dans ce chapitre nous avons identifié les nouveaux matériaux considérés comme très prometteurs ainsi que les voies de recherche actuellement suivies pour l'optimisation du rendement de ces matériaux.

En ce qui concerne les voies de recherche, celle-ci sont fortement orientées vers les structures de *basse dimensionnalité* (2D, 1D, 0D) qui permettent, d'une part, la diminution de la conductivité thermique de réseau grâce à la diffusion des phonons par les joints de grains, et d'autre part, l'augmentation du facteur de puissance grâce au confinement quantique des porteurs de charge qui modifie fortement les propriétés de transport électrique. Si cette direction de recherche a bien conduit à des facteurs de mérite de l'ordre de 2,5 à température ambiante pour des matériaux en couches minces, un problème majeur qui demeure est celui de la stabilité thermique des couches minces thermoélectriques.

Concernant les nouveaux matériaux considérés comme d'avenir, d'importantes recherches sont concentrées autour des composés du type Mg_2B^{IV} ($B^{IV} = Si, Ge, Sn$) qui confèrent l'avantage, en termes de performances thermoélectriques, des matériaux conventionnels opérant à moyenne température ($PbTe, CoSb_3$), mais également des avantages d'ordre économique et environnemental, si on considère les éléments Si et Sn (faible coût et non-toxicité). Toutefois, la principale limitation du facteur de mérite de ces matériaux réside dans leur forte conductivité thermique, et les efforts actuels portent essentiellement sur la diminution de celle-ci par la formation de solutions solides Mg_2Si-Mg_2Sn et par leur élaboration sous forme de structures de *basse dimensionnalité*. L'étude de ces matériaux en vue de l'optimisation de leurs propriétés thermoélectriques est donc de grande actualité, et constitue également l'objectif de ce travail de thèse qui porte sur l'élaboration en couches minces des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$.

Références du chapitre 1

- [1] G. S. Nolas, J. Sharp, et H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments*. Springer, 2001.
- [2] S. D. Mahanti et T. P. Hogan, *Chemistry, physics, and materials science of thermoelectric materials: beyond bismuth telluride*. Springer, 2003.
- [3] D. M. Rowe, *CRC Handbook of thermoelectrics*. CRC Press, 1995.
- [4] D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*. CRC/Taylor & Francis, 2006.
- [5] L. E. Bell, «Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems », *Science*, vol. 321, n°. 5895, p. 1457 -1461, 2008.
- [6] T. Kajikawa, « Thermoelectric Power Generation System Recovering Industrial Waste Heat », in *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis., D. M. Rowe, 2006, p. 50.1-50.28.
- [7] A. F. Ioffe, *Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling*. Infosearch, ltd., 1957.
- [8] M. Kishi et al., « Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source », in *18th International Conference on Thermoelectrics*, 1999, p. 301-307.
- [9] S. Priya et D. J. Inman, *Energy Harvesting Technologies*. Springer, 2008.
- [10] R. D. Abelson, « Space Missions and Applications », in *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis., D. M. Rowe, 2006, p. 56.1-56.29.
- [11] G. L. Bennett, « Space Nuclear Power: Opening the Final Frontier », *4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC)*, 26-29 June 2006, San Diego, California, USA.
- [12] J. W. Fairbanks, « Vehicular Thermoelectric Applications », presented at the *6th European Conference on Thermoelectrics July 2 - 4, 2008, Paris, France*.
- [13] J. W. Fairbanks, « Overview of High Efficiency Thermoelectrics and Potential Applications », presented at the *High Efficiency Thermoelectrics Workshop, San Diego, CA, February 17–20, 2004*.
- [14] J. Fairbanks, « Thermoelectric Applications in Vehicles-Status 2008 », presented at the *6th European Conference on Thermoelectrics, Paris, France, 2008, p. 1-8*.
- [15] M. Quiret, « Quand la chaleur se mue en électricité », *Echos*, n°. 19818, p. 14, 2006.
- [16] F. J. DiSalvo, « Thermoelectric Cooling and Power Generation », *Science*, vol. 285, n°. 5428, p. 703 -706, 1999.
- [17] L. Bell, « Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems », *Science*, vol. 321, n°. 5895, p. 1457-1461, 2008.
- [18] T. M. Tritt, « Thermoelectric phenomena, materials, and applications », *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, n°. 1, p. 433-448, 2011.
- [19] V. A. Semenyuk, « Thermoelectric cooling of electro-optic components », in *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis, 2006, p. 58.1-58.21.

- [20] J. P. Fleurial, « Design and discovery of highly efficient thermoelectric materials », presented at the 9th CIMTECH-World ceramics congress and forum on new materials, Florence , Italie (14/06/1998), vol. 24, p. 733-744.
- [21] T. M. Tritt, Thermal conductivity: theory, properties, and applications. Springer, 2004.
- [22] C. Kittel, Introduction to solid state physics. Wiley, 2005.
- [23] H. J. Goldsmid, « Recent Studies of Bismuth Telluride and Its Alloys », Journal of Applied Physics, vol. 32, n^o. 10, p. 2198, 1961.
- [24] J. P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer, et S. Scherrer, « Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride--Part I: Experimental characterization », Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 49, n^o. 10, p. 1237-1247, 1988.
- [25] J. P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer, et S. Scherrer, « Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride--Part II: Mixed-scattering model », Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 49, n^o. 10, p. 1249-1257, 1988.
- [26] H. J. Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity. Springer, 2009.
- [27] G. J. Snyder et E. S. Toberer, « Complex thermoelectric materials », Nat Mater, vol. 7, n^o. 2, p. 105-114, 2008.
- [28] B. C. Sales, « Novel thermoelectric materials », Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 2, n^o. 3, p. 284-289, 1997.
- [29] C. B. Vining, « ZT ~ 3.5: Fifteen years of progress and things to come », presented at the 5th European Conference on Thermoelectrics, ECT2007, Odessa House of Scientists, Odessa, Ukraine, 2007.
- [30] M. S. Dresselhaus et al., « New Directions for low dimensional thermoelectric materials », Advanced Materials, vol. 19, n^o. 8, p. 1043-1053, 2007.
- [31] T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. Laforge, et G. W. Turner, « Nanostructured thermoelectric materials », Journal of Electronic Materials, vol. 34, n^o. 5, p. L19-L22, 2005.
- [32] A. Shakouri, « Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials », Annual Review of Materials Research, vol. 41, n^o. 1, p. 399-431, 2011.
- [33] J. R. Szczech, J. M. Higgins, et S. Jin, « Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials », Journal of Materials Chemistry, vol. 21, n^o. 12, p. 4037, 2011.
- [34] F. J. DiSalvo, « Thermoelectric Cooling and Power Generation », Science, vol. 285, n^o. 5428, p. 703 -706, 1999.
- [35] V. K. Zaitsev et al., « Highly effective Mg₂Si_{1-x}Sn_x thermoelectrics », Physical Review B, vol. 74, n^o. 4, p. 045207, 2006.
- [36] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, I. S. Eremin, et E. A. Gurieva, « Thermoelectrics on the base of solid solutions of Mg₂BIV compounds (BIV = Si, Ge, Sn) », in Thermoelectrics handbook: macro to nano, 2006^e éd., D.M. Rowe, p. 29–1.

- [37] B. C. Sales, D. Mandrus, et R. K. Williams, « Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials », *Science*, vol. 272, n° 5266, p. 1325 -1328, 1996.
- [38] G. S. Nolas, G. A. Slack, D. T. Morelli, T. M. Tritt, et A. C. Ehrlich, « The effect of rare-earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites », *Journal of Applied Physics*, vol. 79, n° 8, p. 4002, 1996.
- [39] G. S. Nolas, D. T. Morelli, et T. M. Tritt, « Skutterudites: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications », *Annual Review of Materials Science*, vol. 29, n° 1, p. 89-116, 1999.
- [40] G. Nolas et G. Slack, « Thermoelectric Clathrates », *American Scientist*, vol. 89, n° 2, p. 136, 2001.
- [41] W. Zhao, P. Wei, Q. Zhang, C. Dong, L. Liu, et X. Tang, « Enhanced Thermoelectric Performance in Barium and Indium Double-Filled Skutterudite Bulk Materials via Orbital Hybridization Induced by Indium Filler », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, n° 10, p. 3713-3720, 2009.
- [42] A. Saramat et al., « Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ », *Journal of Applied Physics*, vol. 99, n° 2, p. 023708, 2006.
- [43] B. C. Sales, « Critical Overview of Recent Approaches to Improved Thermoelectric Materials », *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 4, n° 4, p. 291-296, 2007.
- [44] G. D. Mahan et J. O. Sofo, « The best thermoelectric », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 93, n° 15, p. 7436 -7439, 1996.
- [45] J. P. Heremans et al., « Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States », *Science*, vol. 321, n° 5888, p. 554 -557, 2008.
- [46] M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, K. McEnaney, G. Dresselhaus, et J. Fleurial, « The Promise of Nanocomposite Thermoelectric Materials », *Materials and devices for thermal-to-electric energy conversion*, vol. 1166, p. 29-41, 2009.
- [47] L. Chen, Z. Xiong, et S. Bai, « Recent Progress of Thermoelectric Nano-composites », *Journal of Inorganic Materials*, vol. 25, n° 6, p. 561-568, 2010.
- [48] M. Kanatzidis, « Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm? », *Chemistry of Materials*, vol. 22, n° 3, p. 648-659, 2010.
- [49] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, et M. G. Kanatzidis, « Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features », *Advanced Materials*, vol. 22, n° 36, p. 3970-3980, 2010.
- [50] L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus, « Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit », *Physical Review B*, vol. 47, n° 19, p. 12727, 1993.
- [51] L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus, « Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor », *Physical Review B*, vol. 47, n° 24, p. 16631, 1993.

- [52] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, et M. S. Dresselhaus, « Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit », *Physical Review B*, vol. 53, n^o. 16, p. R10493, 1996.
- [53] A. V. Dmitriev et I. P. Zvyagin, « Current trends in the physics of thermoelectric materials », *Physics-Uspekhi*, vol. 53, n^o. 8, p. 789-803, 2010.
- [54] L. D. Hicks et T. C. Harman, « Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit », in *Proceedings of 15th International Conference on Thermoelectrics*, Pasadena, CA, USA, 1996, p. 450-453.
- [55] T. C. Harman, D. L. Spears, et M. P. Walsh, « PbTe/Te superlattice structures with enhanced thermoelectric figures of merit », *Journal of Electronic Materials*, vol. 28, n^o. 1, p. L1-L5, 1999.
- [56] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, et B. O'Quinn, « Superlattice Thin-Film Thermoelectric Material and Device Technologies », in *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis, 2006, p. 49.1-49.15.
- [57] D. G. Cahill et al., « Nanoscale thermal transport », *Journal of Applied Physics*, vol. 93, n^o. 2, p. 793, 2003.
- [58] R. Venkatasubramanian, « Lattice thermal conductivity reduction and phonon localization-like behavior in superlattice structures », *Physical Review B*, vol. 61, n^o. 4, p. 3091, 2000.
- [59] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, et B. E. LaForge, « Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices », *Science*, vol. 297, n^o. 5590, p. 2229 -2232, 2002.
- [60] E. N. Nikitin, V. G. Bazanov, et V. I. Tarasov, « Thermoelectric properties of solid solutions Mg₂Si-Mg₂Sn », vol. 3, n^o. 12, p. 2648-2651, 1962.
- [61] R. J. Labotz, D. R. Mason, et D. F. O'Kane, « The thermoelectric properties of mixed crystals Mg₂Ge_xSi_(1-x) », vol. 110, p. 127, 1963.
- [62] Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, I. A. Nishida, et K. Masumoto, « Temperature Dependence of Thermoelectric Properties of Mg₂Si_{0.6}Ge_{0.4} », *Materials Trans., JIM*, vol. 33, n^o. 9, p. 851-855, 1992.
- [63] V. K. Zaitsev et M. I. Fedorov, « Optimizing the parameters and energy capabilities of thermoelectric materials based on silicon compounds », *Semiconductors*, vol. 29, p. 490, 1995.
- [64] M. I. Fedorov, V. K. Zaitsev, F. Y. Solomkin, et M. V. Vedernikov, « Thermoelectric elements based on compounds of silicon and transition metals », *Technical Physics Letters*, vol. 23, n^o. 8, p. 602-603, 1997.
- [65] G. H. Grosch et K.-J. Range, « Studies on AB₂-type intermetallic compounds, I. Mg₂Ge and Mg₂Sn: single-crystal structure refinement and ab initio calculations », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 235, n^o. 2, p. 250-255, 1996.
- [66] W. Liu, X. Tang, et J. Sharp, « Low-temperature solid state reaction synthesis and thermoelectric properties of high-performance and low-cost Sb-doped Mg₂Si_{0.6}Sn_{0.4} », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, n^o. 8, p. 085406, 2010.

- [67] Q. Zhang, J. He, T. J. Zhu, S. N. Zhang, X. B. Zhao, et T. M. Tritt, « High figures of merit and natural nanostructures in $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ based thermoelectric materials », *Applied Physics Letters*, vol. 93, n° 10, p. 102109, 2008.
- [68] G. S. Nolas, D. Wang, et M. Beekman, « Transport properties of polycrystalline $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-y}\text{Sb}_y$ ($0 \leq y < 0.4$) », *Physical Review B*, vol. 76, n° 23, p. 235204, 2007.
- [69] J. L. Corkill et M. L. Cohen, « Structural, bonding, and electronic properties of IIA-IV antiferroite compounds », *Physical Review B*, vol. 48, n° 23, p. 17138, 1993.
- [70] J.-Ichi Tani et H. Kido, « Thermoelectric properties of Bi-doped Mg_2Si semiconductors », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 364, n° 1-4, p. 218-224, 2005.
- [71] J.-Ichi Tani et H. Kido, « Thermoelectric properties of Sb-doped Mg_2Si semiconductors », *Intermetallics*, vol. 15, n° 9, p. 1202-1207, 2007.
- [72] J.-Ichi Tani et H. Kido, « Thermoelectric properties of p-doped Mg_2Si semiconductors », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, n° 6, p. 3309-3314, 2007.
- [73] T. Sakamoto et al., « Thermoelectric behavior of Sb- and Al-Doped n-Type Mg_2Si Device Under Large Temperature Differences », *Journal of Electronic Materials*, vol. 40, n° 5, p. 629-634, 2011.
- [74] M. Akasaka et al., « The thermoelectric properties of bulk crystalline n- and p-type Mg_2Si prepared by the vertical Bridgman method », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, n° 1, p. 013703, 2008.
- [75] H. Ihou-Mouko, C. Mercier, J. Tobola, G. Pont, et H. Scherrer, « Thermoelectric properties and electronic structure of p-type Mg_2Si and $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ compounds doped with Ga », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 23, p. 6503-6508, 2011.
- [76] J.-Y. Jung et I.-H. Kim, « Solid-State Synthesis of Te-Doped Mg_2Si », *Journal of Electronic Materials*, vol. 40, n° 5, p. 1144-1149, 2011.
- [77] W. Fan, R. Chen, L. Wang, P. Han, et Q. Meng, « First-Principles and Experimental Studies of Y-Doped Mg_2Si Prepared Using Field-Activated Pressure-Assisted Synthesis », *Journal of Electronic Materials*, vol. 40, n° 5, p. 1209-1214, 2011.
- [78] J. Tobola, S. Kaprzyk, et H. Scherrer, « Mg-Vacancy-Induced Semiconducting Properties in $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ from Electronic Structure Calculations », *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, n° 9, p. 2064-2069, 2009.
- [79] G. S. Nolas, D. Wang, et M. Beekman, « Transport properties of polycrystalline $\text{MgSi}_{1-y}\text{Sb}_y$ ($0 \leq y < 0.4$) », *Physical Review B*, vol. 76, n° 23, p. 235204, 2007.
- [80] J. J. Martin, « Thermal conductivity of Mg_2Si , Mg_2Ge and Mg_2Sn », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 33, n° 5, p. 1139-1148, 1972.
- [81] R. J. LaBotz et D. R. Mason, « The Thermal Conductivities of Mg_2Si and Mg_2Ge », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 110, n° 2, p. 121-126, 1963.
- [82] V. K. Zaitsev, E. N. Tkalenko, et E. N. Nikitin, « Lattice thermal conductivity of Mg_2Si - Mg_2Sn , Mg_2Ge - Mg_2Sn , and Mg_2Si - Mg_2Ge solid solutions », vol. 11, p. 221, 1969.

- [83] M. I. Fedorov, V. K. Zaitsev, et M. V. Vedernikov, « Some peculiarities of development of efficient thermoelectrics based on silicon compounds », in Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics ICT'06, Vienna, Austria, 2006, p. 111-114.
- [84] Y. Isoda, S. Tada, T. Nagai, H. Fujiu, et Y. Shinohara, « Thermoelectric Properties of p-Type $\text{Mg}_{2.00}\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$ with Li and Ag Double Doping », Journal of Electronic Materials, vol. 39, n° 9, p. 1531-1535, 2010.
- [85] W. Liu, Q. Zhang, X. Tang, H. Li, et J. Sharp, « Thermoelectric Properties of Sb-Doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ », Journal of Electronic Materials, vol. 40, n° 5, p. 1062-1066, 2011.
- [86] Y. Isoda, T. Nagai, H. Fujiu, Y. Imai, et Y. Shinohara, « Thermoelectric Properties of Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ », in Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics ICT'06, Vienna, Austria, 2006, p. 406-410.
- [87] H. Gao, T. Zhu, X. Liu, L. Chen, et X. Zhao, « Flux synthesis and thermoelectric properties of eco-friendly Sb doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ solid solutions for energy harvesting », Journal of Materials Chemistry, vol. 21, n° 16, p. 5933, 2011.
- [88] Q. Zhang et al., « Thermoelectric properties of n-type $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6-y}\text{Sb}_y\text{Sn}_{0.4}$ compounds », Physica Status Solidi (a), vol. 205, n° 7, p. 1657-1661, 2008.
- [89] H. L. Gao, X. X. Liu, T. J. Zhu, S. H. Yang, et X. B. Zhao, « Effect of Sb Doping on the Thermoelectric Properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}$ Solid Solutions », Journal of Electronic Materials, vol. 40, n° 5, p. 830-834, 2011.
- [90] W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang and L. Zhang, « Preparation and Thermoelectric Properties of Bi-Doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ Compound », Materials Transactions, vol. 51, no2, pp. 288-291, 2010.
- [91] J.-Ichi Tani et H. Kido, « Thermoelectric properties of Al-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x \leq 0.1$) », Journal of Alloys and Compounds, vol. 466, n° 1-2, p. 335-340, 2008.
- [92] M. I. Fedorov et al., « Transport properties of $\text{Mg}_2\text{X}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ solid solutions ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) with p-type conductivity », Physics of the Solid State, vol. 48, n° 8, p. 1486-1490, 2006.
- [93] G. N. Isachenko et al., « Kinetic properties of p- $\text{Mg}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}$ solid solutions for $x < 0.4$ », Physics of the Solid State, vol. 51, n° 9, p. 1796-1799, 2009.
- [94] P. Mikolajczak, W. Piasek, et M. Subotowicz, « Thermoelectric power in bismuth thin films », physica status solidi (a), vol. 25, n° 2, p. 619-628, 1974.
- [95] N. G. Patel et P. G. Patel, « Thermoelectric Power of Polycrystalline Sb_2Te_3 Films », Crystal Research and Technology, vol. 28, n° 3, p. 407-413, 1993.
- [96] H. Noro, K. Sato, et H. Kagechika, « The thermoelectric properties and crystallography of Bi-Sb-Te-Se thin films grown by ion beam sputtering », Journal of Applied Physics, vol. 73, n° 3, p. 1252, 1993.
- [97] A. Dauscher, A. Thomy, et H. Scherrer, « Pulsed laser deposition of Bi_2Te_3 thin films », Thin Solid Films, vol. 280, n° 1-2, p. 61-66, 1996.

- [98] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, et N. El-Masry, « MOCVD of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and their superlattice structures for thin-film thermoelectric applications », *Journal of Crystal Growth*, vol. 170, n^o. 1-4, p. 817-821, 1997.
- [99] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, et B. O'Quinn, « Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit », *Nature*, vol. 413, n^o. 6856, p. 597-602, 2001.
- [100] M. Takashiri, K. Miyazaki, S. Tanaka, J. Kurosaki, D. Nagai, et H. Tsukamoto, « Effect of grain size on thermoelectric properties of n-type nanocrystalline bismuth-telluride based thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, n^o. 8, p. 084302, 2008.
- [101] J.-P. Fleurial et al., « Thermoelectric microcoolers for thermal management applications », in *XVI International Conference on Thermoelectrics, 1997. Proceedings ICT '97, 1997*, p. 641-645.
- [102] G. J. Snyder, M. Soto, R. Alley, D. Koester, et B. Conner, « Hot spot cooling using embedded thermoelectric coolers », in *Proceedings of the 22nd IEEE Semiconductor Thermal Measurement, Modeling, and Management Symposium, SEMI-THERM 22, 2006*, p. 135-143.
- [103] V. Semenyuk, « Thermoelectric micro modules for spot cooling of high density heat sources », in *Proceedings ICT2001. 20 International Conference on Thermoelectrics, 2001*, p. 391-396.
- [104] J.-P. Fleurial et al., « Thick-film thermoelectric microdevices », in *Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99 (Cat. No.99TH8407), Baltimore, MD, USA, 1999*, p. 294-300.
- [105] H. Bottner, J. Nurnus, et A. Schubert, « Miniaturized Thermoelectric Converters », in *Thermoelectrics Handbook: macro to nano, CRC/Taylor & Francis, 2006*, p. 46.1-46.18.
- [106] M. Stordeur et I. Stark, « Low power thermoelectric generator-self-sufficient energy supply for micro systems », in *XVI ICT « 97. Proceedings ICT »97. 16th International Conference on Thermoelectrics (Cat. No.97TH8291), Dresden, Germany, 1997*, p. 575-577.
- [107] C. Boulanger, « Thermoelectric Material Electroplating: a Historical Review », *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, no. 9, p. 1818-1827, 2010.

Chapitre 2 – Table des matières

2.1.	Dépôt en couches minces en phase vapeur par voie physique (PVD).....	58
2.1.1.	Croissance et microstructure des couches minces.....	58
2.1.2.	Pulvérisation par bombardement ionique : taux de pulvérisation, distribution en énergie et angulaire des atomes pulvérisés.	64
2.1.3.	Effets du bombardement ionique sur une couche en croissance	70
2.2.	Techniques de dépôt en couches minces par PVD assistées par plasma	72
2.2.1.	Technologies DC et RF pour le dépôt en couches minces par PAS.....	73
2.2.2.	Technologie plasma micro-onde multi-dipolaire	75
2.2.3.	Dispositif expérimental et domaine opératoire	78
2.3.	Techniques de caractérisation de couches	82
2.3.1.	Caractérisation structurale des couches minces thermoélectriques.....	82
2.3.2.	Mesure des propriétés thermoélectriques de couches minces	85
2.4.	Conclusion.....	92
	Références du chapitre 2.....	93

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration de couches minces par dépôt physique en phase gazeuse (PVD), ainsi que pour leur caractérisation.

Avant de décrire la technologie utilisée dans le cadre de ce travail de thèse pour le dépôt par pulvérisation assistée par plasma, dans la première section §2.1, nous rappelons le principe de la PVD, les principales caractéristiques en termes de microstructure de dépôts en couches minces et, plus particulièrement, de dépôts obtenus par pulvérisation. Dans cette section nous présentons également le rôle du bombardement ionique, aussi bien d'une cible (taux de pulvérisation, dispersion en énergie et angulaire des atomes pulvérisés), que du substrat pendant la croissance de films minces (assistance ionique).

La deuxième section est dédiée aux technologies utilisées pour l'élaboration de couches minces par pulvérisation à l'aide des ions extraits d'un plasma et, ensuite, à celle utilisée dans le cadre de ce travail de thèse. Afin de mieux mettre en évidence les avantages de la technologie utilisée, nous présentons brièvement les technologies de pulvérisation cathodique (diode DC, RF et magnétron DC, RF) couramment utilisées pour les dépôts métalliques. Ensuite nous décrivons la technologie développée au sein du groupe Plasmas-Matériaux-Nanostructures du LPSC et utilisée pour le dépôt des composés binaires et ternaires à propriétés thermoélectriques. La description générale de cette technologie Plasma Micro-onde Multi-Dipolaire est complétée par les paramètres plasma-procédé utilisés lors de l'élaboration des couches minces.

La dernière section §2.3 décrit brièvement le principe des méthodes classiques utilisées pour la caractérisation structurale des couches qui sont, la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS), et la microscopie électronique à balayage (MEB). En ce qui concerne les performances thermoélectriques de matériaux élaborés, cette section présente les méthodes de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés physiques telles que, la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charge et le coefficient Seebeck. Nous décrivons également la méthode de mesure de la conductivité thermique afin de montrer la difficulté à déterminer ce paramètre dans le cas de couches minces.

2.1. Dépôt en couches minces en phase vapeur par voie physique (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD ou *Physical Vapor Deposition*) consiste en la formation d'une couche mince par condensation des vapeurs atomiques en contact avec une surface. En fonction du mode de production de la phase vapeur, deux techniques peuvent être distinguées : pulvérisation et évaporation. Dans les deux cas, les liaisons des atomes dans la matière (généralement matière solide) sont rompues par un apport en énergie, soit sous forme cinétique (pulvérisation), soit sous forme de chaleur (évaporation). Dans le premier cas, il s'agit d'un bombardement de la surface avec des ions, provenant d'un faisceau, ou encore extraits d'un plasma, tandis que dans le deuxième cas, le chauffage de la surface peut être réalisé de plusieurs manières : par un courant électrique traversant une résistance en contact avec le matériau, ou par faisceaux d'électrons ou laser dirigés vers la surface du matériau.

Les atomes libérés de la matière solide (cible), sont ensuite dirigés vers la surface de condensation (substrat) où ils arrivent sans ou avec très peu de collisions, en fonction de la pression et de la distance cible – substrat. En effet, la pulvérisation et l'évaporation sont des techniques sous vide, la pression étant de l'ordre de $10^{-6} - 10^{-5}$ torr dans le cas de l'évaporation ou de la pulvérisation par faisceau d'ions et, dans ce cas, les atomes ne subissent pas de collisions entre la cible et le substrat. Dans le cas de la pulvérisation par des ions extraits d'un plasma, où la pression est de $10^{-3} - 10^{-2}$ torr [1], les vapeurs peuvent subir des collisions principalement avec les atomes du gaz plasmagène. Si la distance cible - substrat est inférieure au libre parcours moyen de collisions, les vapeurs peuvent traverser le plasma sans collisions, et donc sans perte d'énergie.

Le dépôt en couches minces par PVD comporte donc trois étapes : création de vapeurs, transport jusqu'au substrat et croissance de couches. Par le contrôle de ces étapes, il est possible de contrôler les propriétés structurales des couches et, en particulier, la microstructure et la composition, ce qui permet l'optimisation des propriétés du matériau en fonction de l'application envisagée.

Cette section porte principalement sur les deux étapes, création de la phase vapeur et croissance de couches, par des rappels sur les mécanismes de croissance de couches minces (§2.1.1), de pulvérisation d'une surface solide par bombardement ionique (§2.1.2), et sur l'assistance ionique pendant la croissance de films minces (§2.1.3).

2.1.1. Croissance et microstructure des couches minces.

La formation d'une couche mince est un procédé en plusieurs étapes (Fig. 2.1) qui dépend de différents paramètres, tels que la température du substrat, le flux et l'énergie des atomes incidents, ainsi que de l'état de surface et du type d'interaction de celle-ci avec la couche en formation. Ces paramètres influencent, entre autres, la mobilité des atomes adsorbés (adatomes) à la surface de condensation, mobilité qui joue un rôle essentiel dans pratiquement toutes les étapes de croissance rappelées ci-dessous et représentées sur la Fig. 2.1 :

(i) *Condensation* : un atome incident sur la surface du substrat peut être adsorbé en transférant une partie de son énergie cinétique au substrat (phase de condensation). En fonction de son énergie cinétique incidente, de la température du substrat et de l'interaction atome-substrat, l'adsorption peut être définitive ou temporaire, si après un temps de résidence l'atome est re-évaporé. Par contre, si l'énergie cinétique de l'atome incident dépasse d'un facteur ~ 25 l'énergie d'activation de désorption (qui est de l'ordre de 0,5 eV) [2], celui-ci est réfléchi sur la surface et il n'y a pas d'absorption.

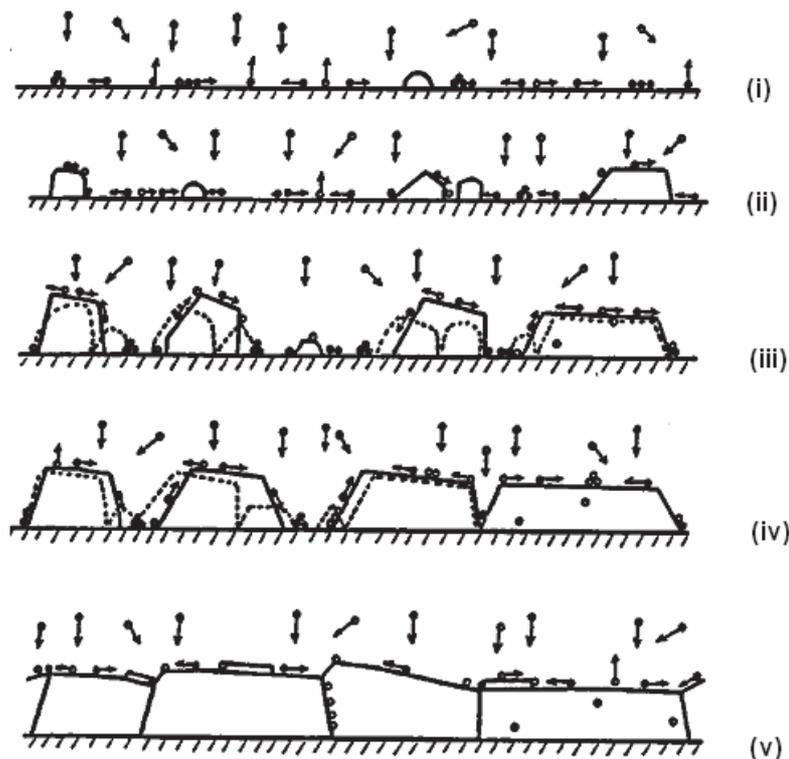


Fig. 2.1. Etapes de formation d'une couche mince : (i) nucléation, (ii) croissance de noyaux et formation d'îlots, (iii) coalescence d'îlots et formation de grains, (iv) coalescence de grains, (v) développement d'une couche continue [3].

(ii) *Nucléation* : une fois adsorbé, l'adotome peut diffuser sur la surface jusqu'à sa désorption ou contribuer à la formation d'agrégats en se liant à d'autres adatoms ou atomes incidents. Au-delà d'une taille critique, ce groupement d'atomes devient stable, formant ainsi un noyau. La taille critique et la densité des noyaux dépendent de manière essentielle de la nature des matériaux (substrat et dépôt) et de leur interaction, de la température du substrat et de la vitesse de dépôt. À vitesse de dépôt constante, la taille des noyaux augmente et leur densité diminue avec l'augmentation de la température, ce qui conduit à la formation des gros grains. L'augmentation de la vitesse de dépôt et une forte interaction adatoms-substrat ont tous deux pour effet la diminution

de la taille et l'augmentation de la densité des noyaux, et donc la formation d'une couche avec des grains fins. Enfin, la taille critique des noyaux n'est pas influencée par la mobilité des adatoms en surface, par contre celle-ci agit sur leur vitesse de formation, et donc sur leur densité. Pour une faible mobilité des adatoms, la nucléation ne peut se produire qu'avec les atomes incidents [2].

(iii) *Croissance de noyaux et formation d'îlots monocristallins* : les noyaux formés continuent leur croissance (en se liant à d'autres adatoms ou atomes incidents) pour former des îlots monocristallins. La taille moyenne des îlots est ainsi déterminée par le nombre d'atomes déposés, *i.e.* par la vitesse de dépôt, par la densité des noyaux, et surtout par la mobilité en surface des adatoms. Une température de substrat élevée et/ou une importante énergie cinétique des atomes incidents augmentent la mobilité des adatoms, ce qui favorise l'augmentation de la taille des îlots.

(iv) *Coalescence d'îlots et formation de grains monocristallins* : quand les dimensions des îlots deviennent suffisamment grandes, ceux-ci peuvent se joindre et fusionner pour former des grains monocristallins de taille plus grande que celle des îlots, mais de surface inférieure à leur surface totale avant la fusion. La coalescence est favorisée par la diffusion des adatoms et la migration des joints de grains. En effet, la diminution de l'énergie totale de surface s'effectue, soit par la diminution de la surface des îlots en les fusionnant, soit par le développement des plans cristallographiques de faible énergie de surface, c'est-à-dire par le développement des grains dans un plan préférentiel. Ce dernier phénomène conduit à la texturation de couches minces [3]. Parallèlement à la coalescence, une nucléation secondaire peut se produire sur les faces résultant de la coalescence des îlots et exposées au flux atomique. Il faut noter que la taille des grains et donc de la microstructure de la couche finale est fortement dépendante de la taille et de la densité des noyaux (ii).

(v) *Coalescence de grains* : la croissance des grains conduit à leur fusion et donc à la formation des grains de taille plus importante, dans la plupart des cas des grains polycristallins, laissant ainsi des canaux et des trous sur la surface exposée au flux atomique. À ce niveau, la nucléation se poursuit par l'arrivée des nouveaux atomes sur la surface.

(vi) *Formation d'une couche continue* : les noyaux issus de la nucléation sur des canaux et des trous suivent le même processus, formation d'îlots et de grains, pour combler les canaux et former une couche continue.

Selon l'interaction substrat-adatoms et la mobilité de ces derniers, il existe trois modes de croissance d'une couche mince [1] comme montré sur la Fig. 2.2. Le mode 3D (Volmer-Weber) est dû à une faible mobilité des adatoms ou à une plus forte interaction entre les adatoms eux-mêmes que celle entre le substrat et les adatoms. Dans ce cas, les noyaux se développent en îlots tridimensionnels qui, ensuite, fusionnent pour former la couche continue. Ce mode de croissance est souvent observé pour les dépôts de couches métalliques sur un substrat isolant ou semi-

conducteur, ou sur un substrat contaminé par des impuretés. Au contraire, le mode 2D (Frank–van der Merwe) se produit quand l'énergie d'interaction entre les adatoms et la surface du substrat est supérieure à celle entre les adatoms. Dans ce cas, la coalescence des noyaux permet un développement par monocouches successives. Enfin, le troisième mode de croissance (Stranski-Krastanow) est un mode mixte où la croissance initiale de type Frank–van der Merwe se poursuit par une croissance de type Volmer-Weber à cause de la diminution de l'interaction entre le substrat et les adatoms avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Ce mode de croissance est souvent observé lors des dépôts métalliques sur des substrats métalliques ou semi-conducteurs.

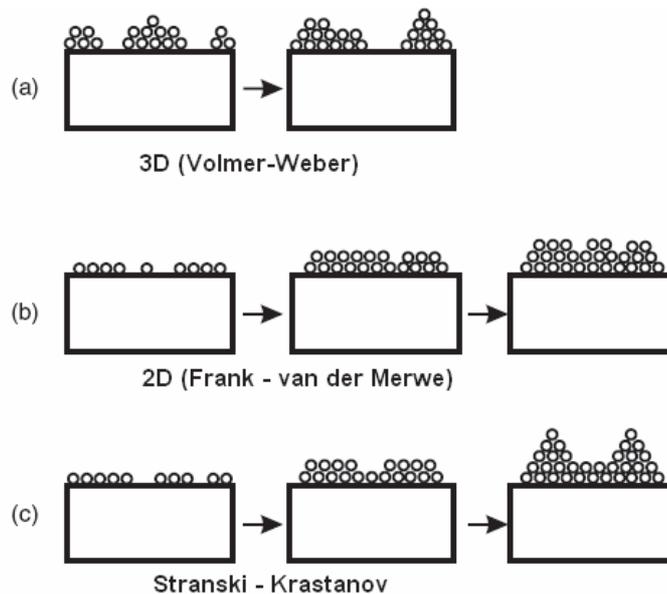


Fig. 2.2. Modes de croissance d'une couche mince : (a) 3D : formation d'îlots tridimensionnels, (b) 2D – formation de monocouches successives, et (c) mode mixte.

Les mécanismes de croissance d'une couche mince présentés ci-dessus sont en réalité plus complexes. En effet, en plus des atomes de la source, d'autres espèces sont à prendre en considération comme, par exemple, les impuretés du vide résiduel, les espèces provenant du gaz plasmagène (atomes, ions, électrons), ou des effets supplémentaires comme l'effet d'ombrage ou ceux spécifiques à l'implantation ionique.

Microstructure de couches minces déposées par PVD. La microstructure de couches minces est déterminée par la manière dans laquelle les adatoms s'organisent et s'incorporent dans les structures (noyaux, îlots, grains, couche continue). Cette organisation dépend du type d'interaction entre les adatoms avec les atomes incidents et avec la surface, et donc de la mobilité des adatoms sur la surface. Pour les dépôts par PVD, la mobilité des adatoms peut être contrôlée par le biais de la température du substrat et de la pression du gaz, sachant que la pression peut conduire à la

diminution de l'énergie cinétique des atomes incidents par le biais des collisions entre cible et substrat.

Plusieurs travaux ont permis d'établir une relation entre la microstructure d'une couche mince et les paramètres de dépôt, représentée sous forme d'un diagramme des zones de structure (SZM – *Structure Zone Model*) en fonction de la température T du substrat par rapport à la température T_m de fusion du matériau déposé (T/T_m). Le premier diagramme SZM (Fig. 2.3a), proposé par Movchan et Demchishin en 1969 suite à leurs travaux de dépôt en couches minces par évaporation [4], a été étendu par Thornton en 1974 aux couches minces obtenues par pulvérisation [5,6] en introduisant l'effet de la pression du gaz (Fig. 2.3b). Par rapport au premier diagramme, celui-ci comporte une zone supplémentaire, zone T, spécifique au procédé par pulvérisation. En 1984, Messier *et al.* ont proposé un autre diagramme où la pression est remplacée par l'énergie des ions assistant la croissance de couches (Fig. 2.3c) [7]. Ces diagrammes n'ont pas cessé d'être revus et complétés afin de mieux prendre en compte des paramètres spécifiques aux techniques utilisées pour le dépôt [8–12], mais l'essentiel reste le même. D'après le diagramme de Thornton, les couches présentent les caractéristiques suivantes :

(i) *Zone 1* : cette zone est donc corrélée à une très faible mobilité en surface des adatoms qui restent à proximité de leur point d'impact. Par conséquent, la coalescence des grains est très limitée et leur développement s'effectue principalement par incorporation des atomes incidents. La taille latérale des grains, déterminée par la taille des noyaux, est donc très fine et leur développement est colonnaire en raison des effets d'ombrage (dû aux reliefs de la surface et à l'angle d'incidence des atomes incidents) importants. Dans ces conditions, les couches présentent une structure poreuse, avec des grains colonnaires fins et séparés par des espaces vides à la base, leur taille latérale augmentant avec l'épaisseur des couches. Les couches sont généralement amorphes, avec une forte densité de défauts et des contraintes importantes. Elles sont donc peu adhérentes et présentent une surface rugueuse.

Dans le domaine des pressions élevées, la perte en énergie et la dispersion angulaire des atomes pulvérisés par le biais des collisions en volume avec les atomes du plasma requièrent une température du substrat plus élevée pour passer à la zone T, d'où une limite poussée vers des valeurs $T/T_m > 0,3$ (Fig. 2.3b). A basse température ($T/T_m < 0,1$), cette zone peut être limitée en diminuant la pression de dépôt (Fig. 2.3b) ou en augmentant l'énergie de bombardement ionique lors de la croissance (Fig. 2.3c). L'augmentation de la mobilité par le biais de ces deux paramètres peut compenser en partie la diminution de la mobilité due à la diminution de la température du substrat.

(ii) *Zone T* (zone transitoire) : Malgré les basses températures, la mobilité des adatoms est augmentée par l'énergie cinétique apportée par les espèces incidentes (atomes pulvérisés et ions), d'où une amélioration de la coalescence qui compense les effets d'ombrage, et une diminution des

zones vides entre les grains colonnaires. Les couches sont plus denses, généralement polycristallines avec une légère texturation, et présentent une meilleure adhérence. Comme pour la transition 1→T, la transition T→2 à T/T_m constante est favorisée par la diminution en pression ou par l'augmentation de l'assistance ionique.

(iii) *Zone 2* : Dans cette zone ($T/T_m \sim 0,3-0,5$), la mobilité des adatoms augmentée par l'effet de la température favorise la migration des joints de grains et la diffusion en volume, d'où une meilleure coalescence. La structure est colonnaire avec des colonnes et des joints de colonnes bien définis et homogènes sur toute l'épaisseur de la couche, le diamètre des colonnes augmentant avec la température. Les couches sont polycristallines, fortement texturées et, contrairement aux zones 1 et T, leur surface devient lisse. Enfin, la densité et l'adhésion des couches sont améliorées.

(iv) *Zone 3* : Au-delà de $T/T_m > 0,5$, la diffusion des adatoms, aussi bien en surface qu'en volume, et la migration des joints de grains sont importantes. Les couches, composées des grains monocristallins équiaxes, sont denses, polycristallines (voire même monocristallines), avec une texture encore améliorée par rapport à celle de la zone 2. Ces couches présentent une bonne adhérence.

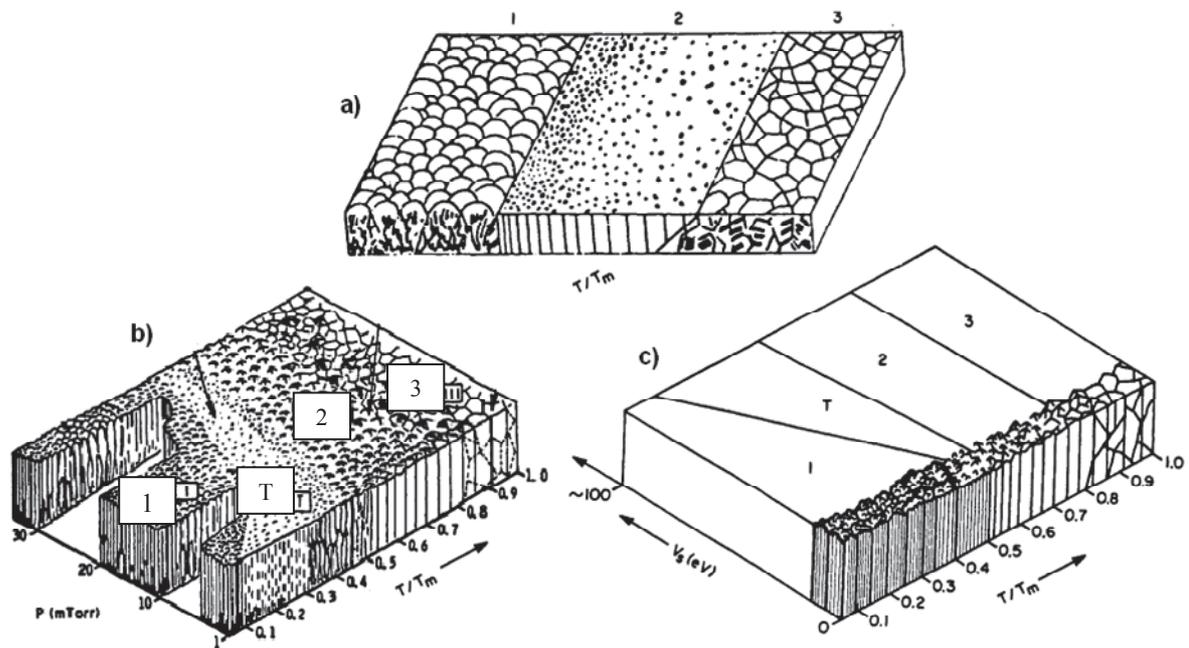


Fig. 2.3. Diagramme des zones de structure en fonction des paramètres de dépôt : (a) Movchan-Demchishin [4], (b) Thornton [5], et (c) Messier [7].

2.1.2. Pulvérisation par bombardement ionique : taux de pulvérisation, distribution en énergie et angulaire des atomes pulvérisés.

Lors du bombardement d'un matériau (cible) par des ions énergétiques, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu : la rétrodiffusion des ions incidents, l'émission d'électrons secondaires et de photons, l'expulsion d'atomes et de molécules du matériau, *i.e.* la pulvérisation.

La pulvérisation se produit lorsque les ions incidents transfèrent aux atomes de la matière suffisamment d'énergie cinétique (et de quantité de mouvement) pour vaincre leur énergie de liaison. Par transfert de quantité de mouvement des ions incidents aux atomes de la matière, ceux-ci subissent des déplacements et, par le biais des collisions, ils peuvent atteindre la surface où ils sont éjectés avec une énergie moyenne de l'ordre de 1 à 10 eV. La profondeur de la zone affectée par le bombardement ionique dépend principalement de l'énergie des ions incidents et du rapport de masses des particules en interaction (ion, atome) et, selon l'énergie des ions incidents E , trois régimes sont à distinguer [13,14] :

(i) *Régime de simple choc* ($\sim 40 \text{ eV} < E < \sim \text{keV}$). Suite à sa collision avec un ion, un atome de la surface peut être directement éjecté ou reculé pour effectuer une collision avec un autre atome, ce dernier étant soit éjecté, soit reculé (Fig. 2.4a). Dans ce domaine d'énergies relativement faibles, les ions ne pénètrent que peu dans la matière et le nombre de collisions qu'ils peuvent induire reste très faible. Les atomes pulvérisés sont donc ceux proches de la surface de la cible. En ce qui concerne les ions décélérés, ils peuvent rester incorporés dans la matière ou, à leur tour, être éjectés. Ce domaine d'énergie peut s'étendre jusqu'à 10 keV lorsqu'il s'agit des ions légers (H^+ , D^+ , He^+), c'est-à-dire de faible masse par rapport à celle des atomes de la cible.

(ii) *Régime de collisions en cascade linéaire* ($\sim \text{keV} < E < \sim 1 \text{ MeV}$). Ayant plus d'énergie, les ions peuvent pénétrer sur quelques couches atomiques dans la matière en provoquant ainsi des collisions en cascade entre les atomes de la matière (Fig. 2.4b). Le nombre d'atomes délogés de leur position initiale et ensuite éjectés est plus important. Toutefois, pour des énergies supérieures à $\sim 10 \text{ keV}$, les ions incidents peuvent pénétrer plus profondément dans la matière ($\sim 10\text{--}100 \text{ nm}$) avant de transférer leur énergie aux atomes. Dans ce cas, les ions restent majoritairement incorporés dans la matière : l'implantation ionique est en concurrence avec la pulvérisation.

(iii) *Régime de collisions en cascade non-linéaire* ($E > 1 \text{ MeV}$). Avec leur forte énergie, les ions provoquent localement une forte augmentation de température et un nombre important de collisions entre les atomes (Fig. 2.4c). Ceux-ci sont éjectés en nombre et, généralement, sous forme de groupe d'atomes (clusters).

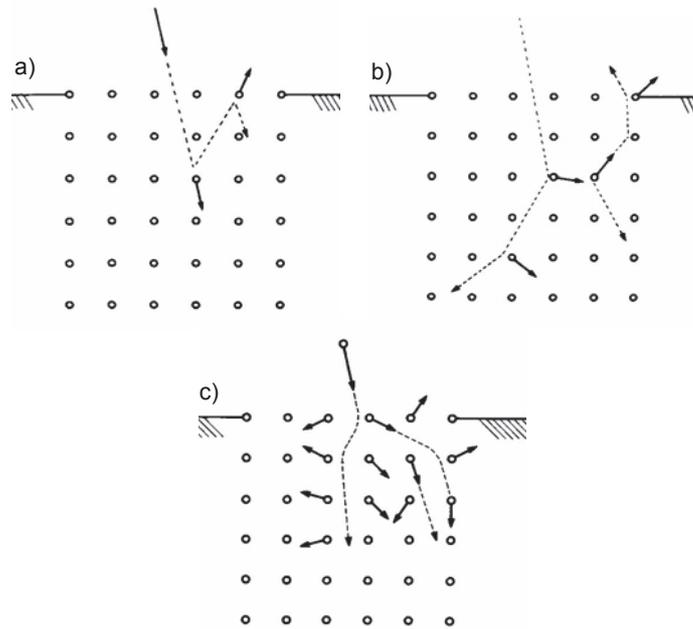


Fig. 2.4. Régimes de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions incidents : a) simple choc ($\sim 40 \text{ eV} < E < \sim \text{keV}$) ; b) collisions en cascade linéaire ($\sim \text{keV} < E < \sim \text{MeV}$) ; c) collisions en cascade non-linéaire ($E > \text{MeV}$) [14].

Dans les procédés de dépôt par pulvérisation, l'énergie des ions incidents correspond au régime de simple choc [1,15,16]. Les espèces pulvérisées sont principalement ($> 95 \%$) constituées d'atomes de la matière solide [15–18] à l'état fondamental et, dans une moindre mesure, dans un état excité. Une très faible proportion de ces atomes ($< 1\%$) se trouve sous forme d'ions [2,17,19]. Les ions provenant du flux incident et rétrodiffusés par la surface ($< 5\%$) s'ajoutent aux espèces caractéristiques du matériau pulvérisé.

On peut noter que, dans les procédés où la pulvérisation est effectuée à l'aide des ions extraits d'un plasma, l'ionisation en volume des atomes pulvérisés est possible dans certaines conditions opératoires du plasma. Le domaine d'énergie le plus couramment utilisé dans les procédés PVD est compris entre $\sim 300 \text{ eV}$ et $\sim 1 \text{ keV}$, et ce pour éviter la pulvérisation atomique sous forme de clusters qui aurait des effets indésirables sur la croissance des couches minces [19,20].

Taux de pulvérisation. Le taux de pulvérisation des atomes d'une cible, défini par le rapport entre le flux d'atomes pulvérisés et le flux d'ions incidents, est un paramètre important à plus d'un titre : il détermine, d'une part, la vitesse de dépôt et donc la microstructure de couches, et, d'autre part, la composition de la couche dans le cas de dépôt d'un composé.

Le taux de pulvérisation dépend aussi bien de la masse, de l'énergie et de l'angle d'incidence des ions, que de la masse atomique et de l'énergie de liaison de surface du matériau de la cible. Quelle que soit la nature des ions et de la cible, on peut noter les caractéristiques générales suivantes [1,2,13,18,21] :

(i) Tout matériau présente un seuil de pulvérisation, *i.e.* une énergie des ions incidents au-delà de laquelle le taux de pulvérisation devient supérieur à zéro (Fig. 2.5a), et qui est de l'ordre de quelques dizaines d'électronvolts[14]. Jusqu'à ~200–300 eV, le taux de pulvérisation augmente de façon exponentielle avec l'énergie des ions incidents, puis, jusqu'à quelques keV, il est proportionnel à E^x ($0,5 < x < 1$). Sa diminution au-delà de ~10 keV est due à l'apparition du phénomène d'implantation ionique.

(ii) Le taux de pulvérisation augmente rapidement avec l'angle d'incidence des ions (Fig. 2.5b) pour atteindre un maximum autour de ~60–75°, où sa valeur est d'un facteur 2 (voire plus) supérieure à celle obtenue à incidence normale. Au-delà de cette valeur, la probabilité de réflexion des ions incidents sur la surface de la cible devient importante, d'où la diminution du taux de pulvérisation.

(iii) Pour un même matériau, le taux de pulvérisation peut être différent en fonction de l'orientation cristalline. Ceci peut s'expliquer par le fait que la densité d'atomes et l'énergie de liaison entre les orientations cristallines sont différentes. Le taux de pulvérisation est diminué si la surface de la cible est contaminée ou rugueuse.

(iv) Le taux de pulvérisation augmente avec l'inverse de l'énergie de liaison de surface (cf. relations 2.1 et 2.2) et avec la masse des ions incidents.

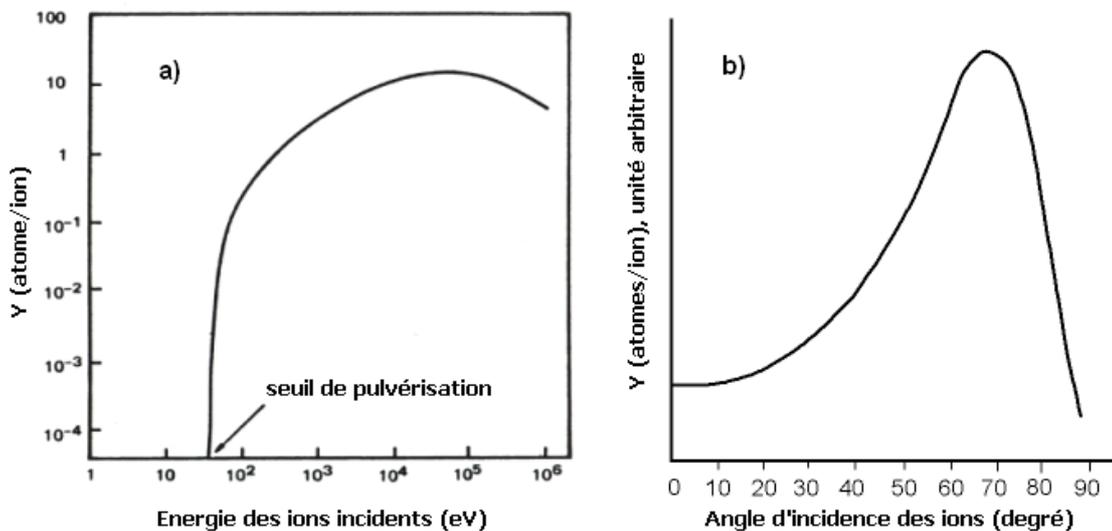


Fig. 2.5. Evolution du taux de pulvérisation en fonction de l'énergie (a) et de l'angle d'incidence (b) des ions.

Le taux de pulvérisation peut être déterminé expérimentalement en fonction de l'énergie des ions incidents et de leur angle d'incidence. Toutefois, les résultats expérimentaux de la littérature ne couvrent, ni toutes les combinaisons ion-solide, ni toutes les gammes en énergie des ions. Pour

cette raison, le calcul du taux de pulvérisation Y est couramment effectué, soit par la simulation numérique (ACAT ou TRIM, par exemple), soit en utilisant des équations analytiques ou semi-empiriques [22]. Les premières équations analytiques permettant le calcul du taux de pulvérisation sont celles développées par Sigmund, et elles s'appuient sur la pulvérisation en régime de collisions en cascade linéaire [2,23]. Selon le domaine en énergie E des ions, deux équations sont utilisées :

$$Y(E) = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\alpha S_n(E)}{E_s} \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (2.1)$$

pour les basses énergies ($E < 1$ keV) et :

$$Y(E) \approx \frac{0,042 \alpha S_n(E)}{E_s} \quad (2.2)$$

pour des énergies $E > 1$ keV, où $\alpha \approx 0,1-1,4$ est un paramètre qui prend en compte, aussi bien le rapport des masses atomiques de l'ion incident M_1 et de l'atome de la cible M_2 , que l'angle d'incidence des ions. $S_n(E)$ représente le pouvoir d'arrêt nucléaire, et E_s l'énergie de liaison de surface des atomes, proche de la chaleur latente de sublimation de la matière. La précision des deux relations (2.1) et (2.2) est limitée par l'incertitude sur le pouvoir d'arrêt nucléaire, surtout dans le domaine de basses énergies des ions ($E < 1$ keV) [14,18] utilisé dans les procédés PVD.

La théorie de pulvérisation développée par Sigmund et ces deux relations (2.1) et (2.2) servent comme base de départ dans la plupart des expressions semi-empiriques existantes dans la littérature. En effet, ces expressions semi-empiriques complètent les équations (2.1) et (2.2) par l'introduction des paramètres qui peuvent être ajustés à des valeurs expérimentales, ou, en absence de valeurs expérimentales du taux de pulvérisation, à des valeurs déterminées par simulation numérique. Les expressions semi-empiriques, comme celle de Bohdansky *et al.* [24,25] révisée par Eckstein *et al.* [26–28], ou celle de Matsunami *et al.* [29] révisée par Yamamura et Tawara [30] puis par Seah *et al.* [31], permettent de calculer le taux de pulvérisation non seulement en fonction de l'énergie, mais également en fonction de l'angle d'incidence des ions, et ce pour toute combinaison ion-atome. Toutefois, pour une énergie située autour du seuil de pulvérisation et jusqu'à ~ 100 eV, l'incertitude du taux de pulvérisation déterminé par ces expressions reste importante, de 20 à 50% [22,31,32].

Pour le travail effectué dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la formule de Yamamura et Tawara [30], actuellement très employée [31,32], où nous avons pris en considération la révision récente de Seah *et al.* [31]. Nous avons également utilisé la formule d'Eckstein *et al.* [22,33], qui est considérée plus appropriée pour la gamme basse énergie des ions incidents, *i.e.* autour du seuil de pulvérisation. Compte tenu de sa simplicité, la formule de Zalm [16,34] a aussi été utilisée. Le détail de l'ensemble de ces formules et le taux de pulvérisation des éléments correspondant à nos dépôts (Mg, Si, Sn, Sb, Ag) sont présentés dans l'Annexe 2.1.

Distribution en énergie des atomes pulvérisés. La distribution de l'énergie des atomes pulvérisés suit une fonction de distribution Thompson, avec un maximum de l'ordre de $\sim E_s/2$ et une queue de la fonction de distribution proportionnelle à E^{-2} [17,35].

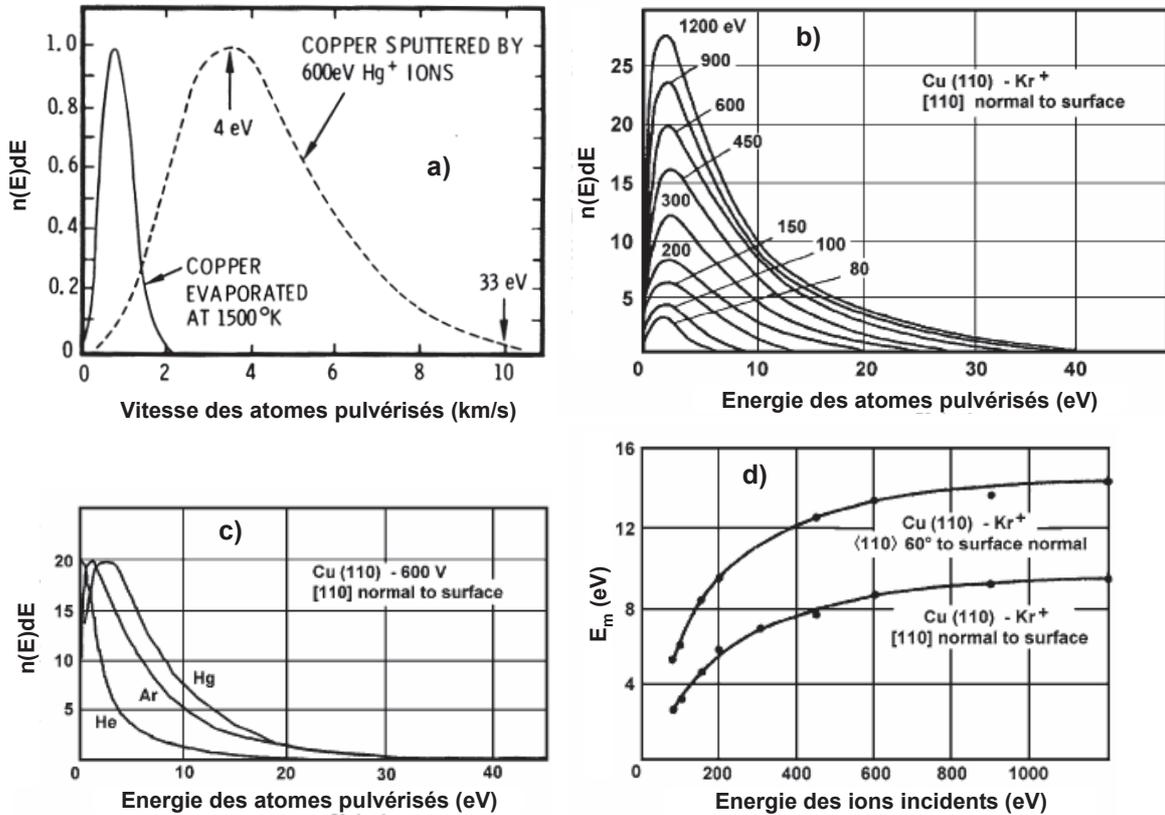


Fig. 2.6. Distribution en énergie des atomes de cuivre pulvérisés par : a) Hg^+ de 600 eV (ligne en pointillée) et évaporation à 1500 K (ligne continue), b) Kr^+ à différentes énergies, c) He^+ , Ar^+ , Hg^+ à 600 eV, et d) Kr^+ pour deux angles d'incidence [1,2,36].

À partir d'un exemple de pulvérisation du cuivre par différents types d'ions (Fig. 2.6), nous rappelons les principales caractéristiques des atomes pulvérisés en termes d'énergie [2,13,17,18,37] :

(i) L'énergie la plus probable (ou énergie caractéristique) des atomes pulvérisés est de l'ordre de $E_s/2$ (Fig. 2.6a) et, pour une combinaison ion-atome donnée, elle est donc indépendante de l'énergie des ions incidents (Fig. 2.6b). Par contre, la valeur moyenne de l'énergie augmente avec celle des ions incidents (Fig. 2.6d).

(ii) L'énergie caractéristique et l'énergie moyenne des atomes dépendent de la combinaison ion-atome. Pour un type d'atomes donné, celles-ci sont plus grandes lorsque les ions incidents sont plus lourds (Fig. 2.6c).

(iii) Pour un type d'ions incidents donné, l'énergie moyenne (comme l'énergie caractéristique) des atomes pulvérisés est généralement plus élevée pour un matériau ayant de taux de pulvérisation plus faible.

(iv) Pour une même combinaison ion-atome, l'énergie moyenne des atomes pulvérisés augmente avec l'angle d'incidence des ions (Fig. 2.6d).

(v) Il n'y a pas un lien significatif entre l'énergie des atomes pulvérisés et l'orientation cristalline du matériau de la cible.

Comme l'énergie de liaison de surface E_s des atomes est proche de la chaleur latente de sublimation, celle-ci étant de l'ordre de 3 à 6 eV, l'énergie la plus probable des atomes pulvérisés est donc de l'ordre de 1,5 à 3 eV [17,35,37]. Ces valeurs sont bien supérieures à celles des vapeurs atomiques ($\sim 0,1-0,2$ eV) obtenues par la technique d'évaporation [1,2]. Cette énergie cinétique élevée des atomes pulvérisés permet d'améliorer la mobilité des adatoms et l'adhésion des couches sur le substrat [1,2,15]. Par conséquent, les atomes pulvérisés jouent un rôle important sur la croissance et donc sur la structure des couches déposées. Ceci reste vrai tant que les atomes ne perdent pas entièrement leur énergie par collisions, entre la cible et le substrat, avec les espèces du plasma, c'est-à-dire tant que la pression du gaz reste suffisamment basse.

Distribution angulaire des atomes pulvérisés. Pour une incidence normale des ions sur la surface de la cible, la distribution de l'angle d'émission des atomes pulvérisés suit une fonction en $(\cos\theta)^n$, où n dépend de l'énergie des ions incidents. À haute énergie ($E > 1$ keV) n est compris entre 1 et 2, tandis qu'à des énergies inférieures à ~ 1 keV sa valeur est $n \leq 1$. La probabilité d'émission dispersée selon tous les angles compris entre 0 et 90° est donc d'autant plus grande que n est faible (Fig. 2.7) [17,37,38], c'est-à-dire que l'énergie de bombardement ionique est faible. L'émission perpendiculaire sur la surface de la cible devient prépondérante pour des énergies des ions plus élevées ou, à énergie ionique donnée, pour des atomes légers [17,37].

Dans le cas d'une incidence oblique des ions, l'angle d'émission des atomes pulvérisés ne suit plus la forme en cosinus, mais une autre distribution dont le maximum est positionné autour de la direction de réflexion des ions [17,37]. Ce cas d'incidence oblique concerne principalement la technique de pulvérisation par faisceau d'ions. Dans le cas de bombardement par des ions extraits d'un plasma, les ions sont accélérés perpendiculairement à la surface de la cible (incidence normale), et l'angle d'incidence ne peut être changé que si la gaine est collisionnelle (voir. §2.3).

De manière générale, quel que soit l'angle d'incidence, l'angle d'émission des atomes pulvérisés dépend de l'orientation cristalline dans le cas d'une cible monocristalline, ou du degré de texture dans le cas d'une cible polycristalline.

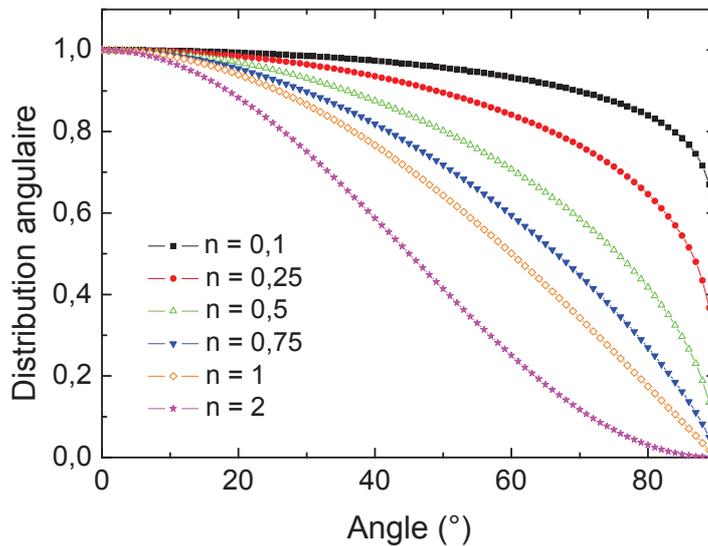


Fig. 2.7. Fonction de distribution $(\cos \theta)^n$ des atomes pulvérisés pour différents n .

La distribution angulaire des atomes pulvérisés influe, aussi bien sur la vitesse de dépôt, que sur l'uniformité et le taux de recouvrement des couches [2,13,19]. En effet, une large dispersion angulaire des atomes pulvérisés, qui se traduit par une dispersion angulaire au niveau du substrat, conduit de manière générale à une meilleure uniformité de la couche déposée, avec un taux de recouvrement diminué (pour cause d'effet d'ombrage). Par contre, une forte dispersion angulaire des atomes pulvérisés conduit à des pertes importantes de ces atomes sur les parois latérales de la chambre de procédé (chambre plasma), d'où une diminution de la vitesse de dépôt. La dispersion angulaire des atomes peut être produite à des pressions élevées, c'est-à-dire lorsque les atomes pulvérisés subissent des collisions entre la cible et le substrat. Dans ce cas, l'émission perpendiculaire à la surface de la cible peut être transformée en une dispersion angulaire en volume (avec pour effet l'augmentation de pertes sur les parois), et en une incidence oblique au niveau du substrat.

2.1.3. Effets du bombardement ionique sur une couche en croissance

Outre la possibilité d'apporter sur le substrat des atomes avec des énergies de quelques eV, un autre avantage de la technique de dépôt par pulvérisation est celui de pouvoir effectuer des dépôts avec une assistance ionique au niveau du substrat. En effet, la différence de potentiel entre le plasma et le substrat permet le bombardement de celui-ci avec des ions extraits du plasma pendant la croissance de couches. En termes d'énergie des ions, cette différence peut être de quelques eV

quand le substrat est laissé au potentiel flottant ou mis à la masse, et peut être augmentée dans le cas où le type de technologie utilisée permet la polarisation du substrat à des tensions négatives. On parle alors de dépôt assisté par bombardement ionique (IBAD pour *Ion Bombardement Assisted Deposition* ou IAD pour *Ion-Assisted Deposition*) [1,39,40].

Les effets du bombardement ionique sur la microstructure des couches ont déjà été présentés en §2.1.1 par le modèle des zones de structure [7] où il est montré que le bombardement ionique a un effet comparable à celui d'une température du substrat élevée. D'autres études [1,2,15–17,20] complètent la liste des conséquences du bombardement ionique, comme présenté ci-dessous [1,39,40] :

(i) *Adhérence* : Le bombardement ionique préliminaire au dépôt (procédé de nettoyage de surface) permet d'éliminer les impuretés en surface et d'augmenter la densité de défauts qui peuvent agir comme des sites de nucléation, d'où une augmentation de l'adhérence. En revanche, pour une température faible du substrat et une forte énergie des ions, ceux-ci peuvent rester incorporés dans la surface et empêcher une bonne adhésion.

(ii) *Vitesse de dépôt* : Pour des énergies de bombardement de l'ordre du seuil de pulvérisation (10-50 eV), pulvérisation et dépôt entrent en compétition, d'où une diminution conséquente de la vitesse de dépôt.

(iii) *Densité de couches* : Le bombardement ionique peut rompre la structure colonnaire de couches par la pulvérisation superficielle ou complète des grains et colonnes en comblant ainsi les cavités. Par conséquent, une couche plus dense peut être obtenue pour un rapport optimum des flux ionique et atomique.

(iv) *Taille des grains* : L'apport en énergie des ions conduit à une augmentation de la mobilité des adatoms, en favorisant ainsi la migration des joints de grains et, par conséquent, l'augmentation de la taille de ceux-ci. Toutefois, il est plus souvent constaté que le bombardement ionique pour le nettoyage de la surface ou le bombardement effectué pendant la phase de nucléation augmente la densité des sites de nucléation, et donc la densité des noyaux, tout en diminuant leur taille critique. Cela a pour conséquence l'effet inverse, c'est-à-dire celui de diminution de la taille des grains et, comme au point précédent, de densification de couches.

(v) *Texture* : Par le bombardement ionique, la texture de couches peut en être modifiée, et il est souvent observé que le degré de texture dépend fortement du rapport des flux ionique et atomique. La texture est améliorée lorsque l'énergie des ions et le rapport des flux augmentent, pour être ensuite dégradée si l'énergie des ions devient trop élevée, supérieure à ~100 eV.

(vi) *Défauts* : À haute énergie des ions incidents, ceux-ci peuvent non-seulement détruire la texture, mais également introduire des défauts structuraux et rendre les couches amorphes. Quant aux ions incorporés, eux-mêmes sont considérés comme des défauts dans la couche.

(vii) *Contraintes intrinsèques* : Le bombardement ionique de couches pendant leur croissance constitue un moyen efficace de modification des contraintes intrinsèques. Parallèlement à la suppression des cavités et à la densification des couches, les contraintes de tension peuvent augmenter jusqu'à une valeur maximale lorsque les ions sont de basse énergie. L'augmentation de leur énergie permet la diminution de ces contraintes de tension, mais, au delà d'une certaine valeur, des contraintes de compression peuvent apparaître.

(viii) *Pulvérisation préférentielle* : Lorsque la couche déposée est un composé, l'assistance ionique peut conduire à la pulvérisation préférentielle d'un type d'atomes par rapport à un autre. Cela a pour conséquence le changement de la stœchiométrie du composé déposé. Par exemple, lors du dépôt d'une couche d'oxyde, la couche obtenue peut être déficitaire en oxygène si la croissance est assistée par un bombardement ionique.

On peut conclure que l'assistance ionique pendant la croissance de films joue un rôle important dans la structure des matériaux élaborés, les deux principaux paramètres étant l'énergie des ions et le rapport des flux d'ions de bombardement et d'atomes arrivant sur le substrat.

Dans la pratique, lorsque la technologie utilisée permet la polarisation du substrat, en plus de celle de la cible de pulvérisation, le bombardement ionique du substrat peut être d'abord effectué pour la préparation de la surface avant dépôt (nettoyage) et, ensuite, pour apporter une assistance ionique pendant la croissance. Pour la phase de nettoyage, l'énergie des ions doit être supérieure à l'énergie d'adsorption, qui est, par exemple de $\sim 0,1-0,5$ eV pour les vapeurs (atomiques, moléculaires) physiquement adsorbées, et de $\sim 1-10$ eV pour les espèces chimiquement adsorbées sur la surface du substrat. En ce qui concerne l'assistance ionique pendant la croissance de couches, l'énergie des ions peut couvrir un domaine allant de quelques eV jusqu'à la centaine d'eV.

2.2. Techniques de dépôt en couches minces par PVD assistées par plasma

Par principe, les techniques de dépôt par PVD permettent d'élaborer tous les types de matériaux inorganiques, métaux, alliages et composés, ce qui explique sa très large utilisation, aussi bien dans le milieu de la recherche, qu'industriel. Parmi les deux techniques de dépôt PVD, évaporation et pulvérisation, cette dernière est largement utilisée à échelle industrielle pour la production des couches minces comme, par exemple, la production des couches métalliques dans l'industrie du semiconducteur, réfléchives pour des disques compacts, magnétiques, décoratives *etc.* [1,19]. En effet, d'après la section §2.1, la technique basée sur la pulvérisation ionique présente un certain nombre d'avantages par rapport à l'évaporation [1,13,19,41] puisqu'elle permet de :

- (i) Synthétiser des couches à partir d'une large variété des matériaux ou de composés, même si leur température de fusion est élevée (matériaux réfractaires, céramiques).
- (ii) Assister la croissance de couches par bombardement ionique.

(iii) Effectuer des dépôts à basse température, grâce à l'apport en énergie des atomes pulvérisés (qui peuvent avoir des énergies moyennes de ~ 1 à 10 eV) et/ou à l'assistance ionique pendant la croissance qui peuvent compenser, au moins en partie, l'effet thermique dû au chauffage du substrat.

(iv) Former des phases métastables par la perte brusque de l'énergie des atomes pendant l'impact sur la surface de dépôt.

(v) Effectuer le nettoyage de la surface (selon la technologie utilisée).

Comme déjà précisé, la pulvérisation peut être réalisée par le bombardement d'une cible avec un faisceau d'ions (IBS – *Ion Beam Sputtering*) ou avec des ions extraits d'un plasma (*Plasma Sputtering*) et accélérés vers la cible. On parle alors de pulvérisation assistée par plasma (PAS – *Plasma Assited Sputtering*). Si la méthode IBS permet le contrôle indépendant des deux principaux paramètres, flux et énergie des ions, elle présente l'inconvénient majeur de l'extension d'échelle.

Les technologies permettant la pulvérisation assistée par plasma sont trop nombreuses pour être décrites en détail dans ce manuscrit. Toutefois, nous allons rappeler les technologies génériques utilisées de manière courante et, en particulier, celles utilisées pour l'élaboration de couches minces à propriétés thermoélectriques. Ce rappel nous permettra d'introduire la technologie utilisée dans le cadre de ce travail de thèse et de présenter ses avantages.

2.2.1. Technologies DC et RF pour le dépôt en couches minces par PAS

La technologie la moins coûteuse utilisée pour le dépôt par pulvérisation est la décharge de type diode [1,2,15]. Elle est constituée de deux électrodes planes (Fig. 2.8a), positionnées à une distance de ~ 5 cm, entre lesquelles le plasma est produit en soumettant l'une des électrodes à un fort potentiel négatif continu (DC), jusqu'à $\sim 2-5$ kV, et l'autre à la masse. Les deux électrodes servent donc à la fois à la production du plasma et à la production des vapeurs atomiques par la pulvérisation de la cathode avec les ions extraits du plasma.

Bien que très courante, cette technologie présente un certain nombre d'inconvénients qui limitent son utilisation à des dépôts qui ne nécessitent ni vitesses de dépôts élevées, ni assistance ionique. En effet, les plasmas obtenus avec les diodes DC sont peu denses (\sim quelques 10^9 cm^{-3}), ce qui signifie un faible flux ionique et donc un faible flux d'atomes pulvérisés. De plus, cette technologie ne permet le fonctionnement que dans un domaine de pressions bien défini, compris entre 50 et 100 mtorr [16] : i) des pressions < 50 mtorr requièrent des tensions d'entretien du plasma trop importantes, avec des effets non souhaitables (implantation ionique, pulvérisation de clusters, production d'arcs sur la cathode, *etc.*) ; ii) des pressions > 100 mtorr conduisent à une mauvaise efficacité de pulvérisation (les ions perdent leur énergie à laquelle ils sont accélérés par collisions

dans la gaine cathodique) et à une dispersion angulaire des atomes trop importante sur les parois de la chambre et même sur la cathode (re-dépôt sur la cathode) [1,15].

Le domaine de pression accessible aux décharges diode DC (50-100 mtorr) et la faible densité ionique limitent donc la vitesse de dépôt et l'assistance ionique, ce qui peut conduire à une mauvaise adhérence des couches [15,20] d'autant plus si le nettoyage avant dépôt n'est pas possible. Enfin, les diodes DC ne permettent pas de réaliser des dépôts diélectriques par pulvérisation réactive qui produirait des couches diélectrique sur la cathode (problème connu sous la dénomination d'empoisonnement de cible). En effet, dans ce cas, les deux électrodes recouvertes d'une couche diélectrique forment un condensateur qui bloque le courant continu et donc l'entretien de la décharge.

La même technologie de type diode est utilisée en polarisant la cathode à un potentiel alternatif, généralement à 13,56 MHz [15,20]. Outre la possibilité de réaliser des dépôts par pulvérisation réactive ou d'utiliser des cathodes en matériau diélectrique, la haute fréquence permet, d'une part, de réduire l'énergie des ions, et, d'autre part, de diminuer la pression de travail jusqu'à quelques dizaines de mtorrs [15,16,20] tout en améliorant la densité du plasma ($\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). La diminution de l'énergie de bombardement ionique est obtenue par l'effet d'autopolarisation de la cathode à un potentiel moyenné sur une valeur négative égale à la moitié de l'amplitude crête à crête de la tension appliquée [13,16]. De ce fait, les ions bombardent la surface avec une énergie constante équivalente, par exemple, de l'ordre de $\sim 500 \text{ eV}$ pour une tension RF appliquée de 1000 V crête à crête. Cela permet d'améliorer le rendement de pulvérisation en évitant les problèmes dus à des tensions élevées (arcs, implantation d'ions,...). D'autre part, la diminution en pression (possible grâce au confinement des électrons par le champ oscillant) permet de contourner les inconvénients des diodes DC liés aux collisions dans la gaine cathodique (ions – atomes) et en volume (atomes pulvérisés - atomes du gaz plasmagène), et d'apporter ainsi des améliorations en termes de taux de pulvérisation, de vitesse de dépôt, d'énergie des atomes au niveau du substrat.

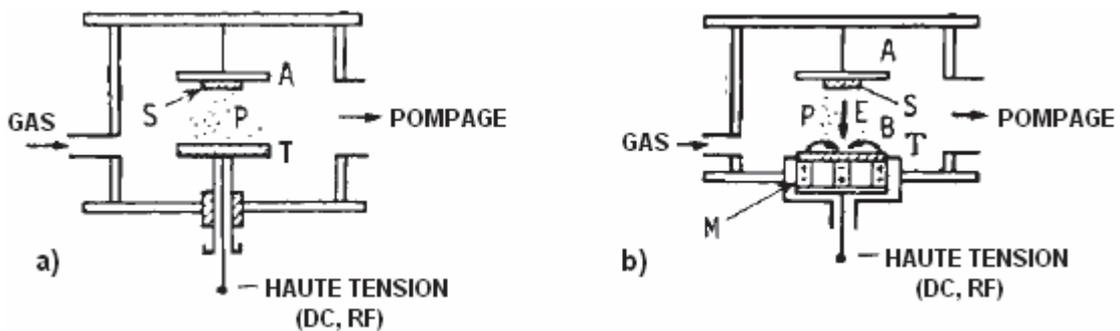


Fig. 2.8. Technologies de dépôt par pulvérisation : (a) diode, (b) magnétron

A – anode, T – cathode, S – substrat, P – plasma, E – champ électrique, B – champ magnétique

Les performances des diodes DC et RF peuvent être encore améliorées (augmentation de la densité du plasma d'un facteur 10, diminution de la pression jusqu'à ~2–5 mtorr) en accolant une structure magnétique sur la face arrière de la cathode (Fig.2.8b). Dans cette configuration dite magnétron (DC ou RF *Magnetron Sputtering*), le confinement magnétique des électrons près de la cathode permet d'augmenter le taux de production du plasma et, par conséquent, la vitesse de pulvérisation et de dépôt. Grâce à la basse pression, les atomes pulvérisés arrivent à la surface avec leur énergie cinétique et, de plus, l'assistance ionique au niveau du substrat peut être contrôlée par la polarisation DC de celui-ci. Avec ces avantages, la technologie magnétron est de loin parmi la plus utilisée pour les dépôts PVD [15,16,20].

L'inconvénient majeur de l'ensemble des technologies, utilisant une électrode pour la production du champ électrique nécessaire à l'amorçage et à l'entretien du plasma, est relié à l'impossibilité de découpler les paramètres plasma (flux d'ions) de ceux de procédé (énergie des ions). En effet, une augmentation du flux ionique, en vue d'une augmentation du flux d'atomes pulvérisés, requiert une augmentation de la densité du plasma et donc de la tension appliquée à la cathode. Cela entraîne automatiquement une augmentation de l'énergie des ions. Ces deux paramètres ne peuvent donc pas être contrôlés de manière indépendante.

Un autre inconvénient est l'impossibilité de réaliser un nettoyage *in-situ* du substrat, puisque le plasma est produit par la cathode utilisée pour le dépôt.

Enfin, pour la synthèse des composés complexes par la technique de pulvérisation, l'usage est d'utiliser des cibles constituées du matériau que l'on souhaite déposer, mais la reproduction de la stœchiométrie sur le substrat n'est pas toujours entièrement respectée (chaleurs latentes de sublimation différentes pour les différents éléments constituant le composé). L'utilisation de la co-pulvérisation, qui consiste à utiliser des cibles chacune constituée d'un élément, devient une technique courante pour le dépôt des alliages. Elle permet de s'affranchir de l'étape de réalisation du matériau composé constituant la cible, mais, comme plus haut précisé, les technologies conventionnelles ne permettent pas le contrôle indépendant de la polarisation des cibles, et de ce fait, la maîtrise de la stœchiométrie n'est pas évidente.

Pour ces raisons, la technologie utilisée lors de ce travail de thèse pour l'élaboration des composés ternaires (Mg_2Si – Mg_2Sn) et quaternaires (si on ajoute le dopage Ag, Sb) est basée sur la production du plasma par un champ micro-onde qui ne nécessite donc pas la présence d'électrodes.

2.2.2. Technologie plasma micro-onde multi-dipolaire

La technologie développée au sein du groupe où j'ai effectué les travaux de ma thèse (CRPMN), repose sur la distribution de sources plasma élémentaires (Fig. 2.9) sur la périphérie de la chambre plasma (Figs. 2.10 et 2.11). Chaque source élémentaire est alimentée par des micro-ondes (2,45 GHz) injectées à l'extrémité d'un applicateur et transmises à l'autre extrémité qui est munie

d'un dipôle magnétique (Fig. 2.9a). Le plasma est produit par le couplage entre le champ électrique haute-fréquence et les électrons, la configuration du champ magnétique permettant un couplage à la résonance cyclotronique électronique (RCE) [42]. Les électrons accélérés dans la zone RCE ($B = 875$ gauss) oscillent entre deux lignes de champ magnétique et entre deux points miroir en regard des deux pôles opposés de l'aimant, et subissent une dérive azimuthale (dérive magnétique) autour de l'aimant (Fig. 2.9b). Le plasma, produit par les collisions inélastiques de ces électrons le long de leur trajectoire, diffuse ensuite en s'éloignant de l'aimant (Fig. 2.9b et c).

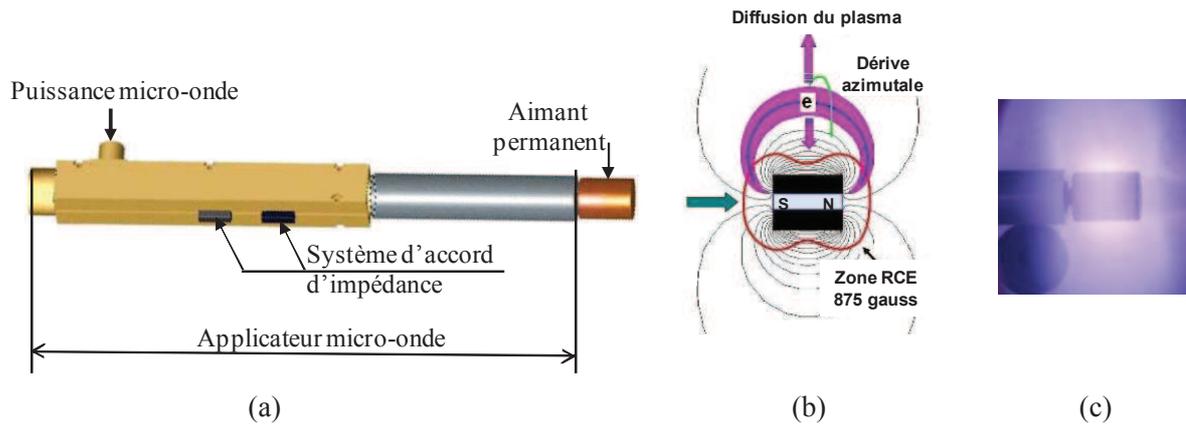


Fig. 2.9. Schéma d'une source plasma élémentaire (a), zone de couplage RCE et production du plasma par diffusion (b), et image d'un plasma (c).

L'intérêt de ces sources plasma élémentaires réside dans la possibilité de travailler à des très basses pressions (de 0,5 à 10 mtorr en argon, soit de 6×10^{-2} à 1,3 Pa) et d'obtenir de fortes densités ioniques (quelques 10^{10} cm^{-3} par source alimentée à 100 W de puissance). En effet, le couplage RCE est d'autant plus efficace que la pression est faible, ce qui permet l'amorçage et l'entretien du plasma à des faibles puissances micro-onde. Le confinement magnétique des électrons accélérés à la RCE permet également une production efficace du plasma (électrons et ions) et la distribution d'un ensemble de sources élémentaires selon un réseau (tridimensionnel dans le cas présent, (Fig. 2.10) conduit à des densités de quelques 10^{11} cm^{-3} dans le volume de la chambre plasma [43,44].

Comme le plasma est produit par les sources élémentaires disposées à la périphérie de la chambre plasma, il est possible d'insérer deux électrodes, comme présenté sur le schéma de la Fig. 2.11. La configuration simple des électrodes (sans structure magnétique comme dans le cas des magnétons), permet à l'électrode supérieure d'accueillir sept porte-cibles. Le porte-substrat est constitué par l'électrode inférieure.

Les deux électrodes, disposées en vis-à-vis, sont immergées dans le plasma qui peut donc être utilisé à la fois pour pulvériser les cibles et pour apporter une assistance ionique au niveau du

substrat. Les polarisations des cibles et du substrat sont totalement indépendantes et découplées de la production du plasma. Par conséquent, il est possible de contrôler, d'une part, le flux ionique dirigé vers les surfaces des cibles et du substrat par la puissance micro-onde, et, d'autre part, l'énergie des ions qui bombardent chaque surface par la polarisation (DC ou RF) indépendante de chaque électrode et individuelle de chaque cible.

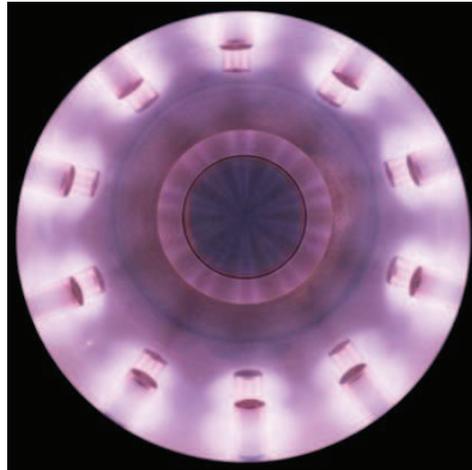


Fig. 2.10. Vue de haut de la chambre plasma équipée de 20 sources plasma élémentaires rangées sur deux couronnes de 10.

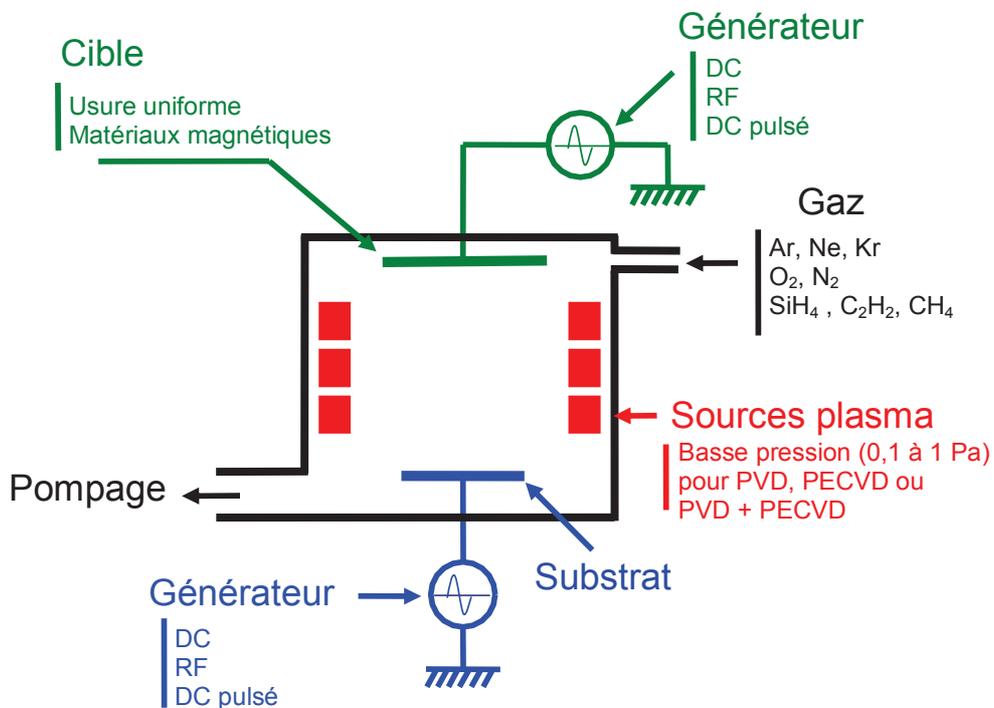


Fig. 2.11. Schéma du réacteur de dépôt par pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire.

Les avantages que cette technologie procure sont dus à un plasma dense à très basse pression et surtout au découplage entre la production du plasma et la polarisation des cibles et du substrat :

- (i) Vitesse de dépôt élevée, grâce à la haute densité du plasma.
- (ii) Transport des atomes jusqu'au substrat pratiquement sans perte en énergie et avec peu de dispersion angulaire grâce aux très basses pressions de travail.
- (iii) Contrôle du taux de pulvérisation par le contrôle du flux d'ions (puissance micro-onde) et de leur énergie (polarisation des cibles) et, par conséquent, de la vitesse de dépôt.
- (iv) Dépôt d'alliages complexes par l'utilisation de cibles de nature différente.
- (v) Maîtrise fine de la stoechiométrie du dépôt par le contrôle indépendant du taux de pulvérisation de chaque cible.
- (vi) Utilisation des cibles aussi bien métalliques qu'isolantes, ou bien des cibles de matériaux magnétiques (vu l'absence de champ magnétique à proximité de la cible).
- (vii) Usure uniforme de la cible grâce à l'uniformité du plasma devant la cible (rendement matière proche de 100 %).
- (viii) Contrôle de l'énergie des ions au niveau du substrat par sa polarisation indépendante.
- (ix) Réalisation séquentielle du nettoyage du substrat, du nettoyage des cibles et ensuite la réalisation du dépôt. Les étapes de nettoyage permettent d'enlever les oxydes et les contaminations des cibles, et de préparer la surface du substrat (décontamination, création de l'interface d'accroche) avant dépôt.

À titre d'exemple, un tel réacteur est parfaitement adapté pour la réalisation des procédés de dépôt par pulvérisation réactive, de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), des procédés séquentiels ou duplex combinant PVD et PECVD, ou bien des procédés de gravure. De plus, cette technologie permet l'extension d'échelle et donc le transfert industriel d'un procédé. Les procédés mis en œuvre dans les réacteurs développés au sein du groupe CRPMN ont démontré leur potentiel en termes d'élaboration de matériaux : pulvérisation de Cu et dépôt de films nano-composites Cu/C (PVD/PECVD) [45,46], dépôt de couches minces de Ni, Mn (PEPVD) [47,48], ou encore de la phase métastable de Ni₃N (PEPVD réactive) [47], sans contamination de la cible.

2.2.3. Dispositif expérimental et domaine opératoire

Le dispositif expérimental est présenté sur la Fig. 2.12 avec son environnement : pompage et injection du gaz, alimentation micro-onde, alimentations électriques des cibles et du substrat. Le plasma est obtenu à l'aide de deux générateurs micro-onde (2,45 GHz), de 2 kW de puissance délivrée par chacun, pour l'alimentation de 24 sources plasma élémentaires. Les puissances utilisées sont de 1 à 2 kW, soit de 42 à 84 W par source élémentaire. Pour la répartition à chaque source plasma de la puissance délivrée par les deux générateurs, un diviseur de puissance est utilisé.

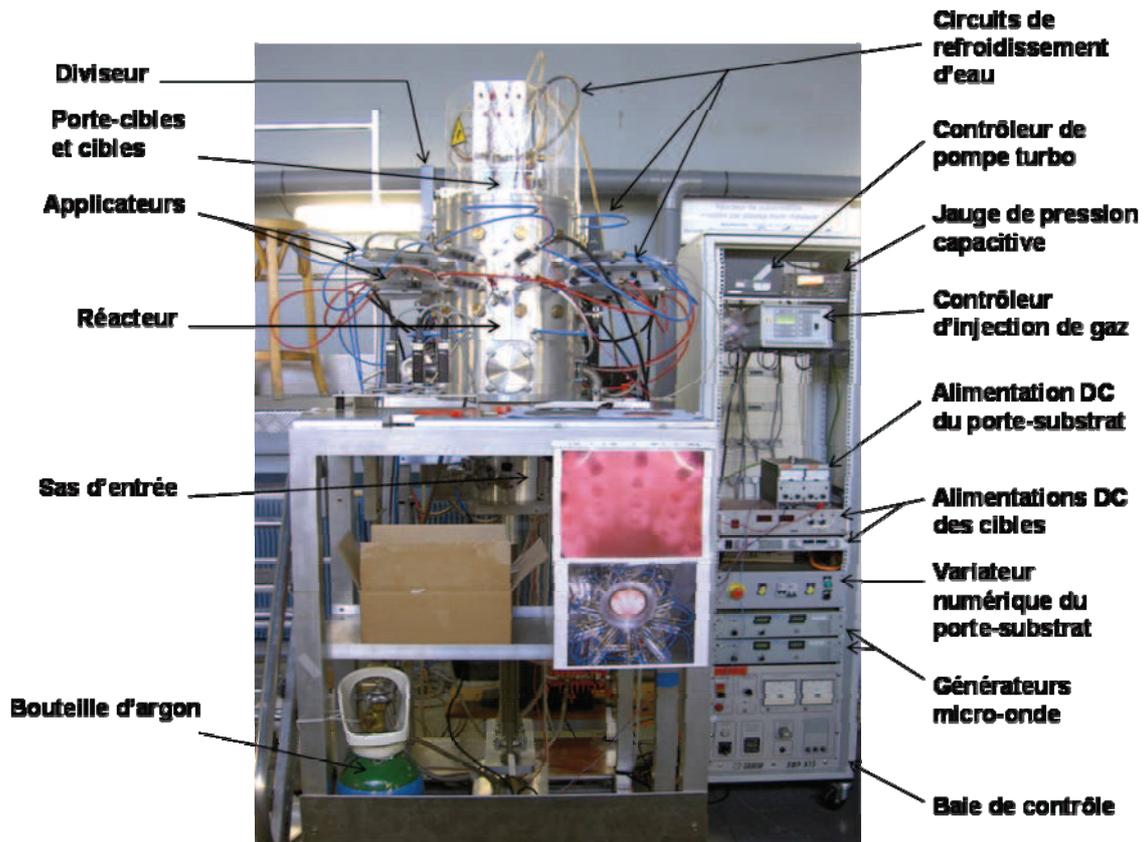


Fig. 2.12. Réacteur de dépôt par pulvérisation assistée par le plasma micro-onde multi-dipolaire.

Le pompage du réacteur est réalisé à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire ($300 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$) associée à une pompe primaire à palettes, ce qui permet d'atteindre un vide secondaire de l'ordre de 2×10^{-7} torr. Le contrôle de la pression est effectué à l'aide de débitmètres massiques et les gaz utilisés sont l'argon (pour la pulvérisation des cibles) et le mélange argon-hydrogène (pour le nettoyage des cibles et du substrat). Le domaine de pression utilisé pour le procédé de dépôt est compris entre 0,5 et 3 mtorr.

Le réacteur est équipé d'un sas de chargement des échantillons qui permet, d'une part, d'éviter la remontée en pression dans la chambre plasma entre dépôts, et, d'autre part, de loger le porte-substrat pendant le nettoyage des cibles.

Comme montré sur la Fig. 2.13, 6 cibles de 60 mm en diamètre sont disposées sur la circonférence du porte-cibles, et la 7^{ème} de 50 mm en diamètre est au centre. Dans le cas de la co-pulvérisation de matériaux de nature différente (A, B, C), les cibles de même nature sont diagonalement opposées, afin d'améliorer l'homogénéité et l'uniformité de dépôts sur le substrat. Généralement la cible centrale est utilisée, soit pour le dépôt de couches fines d'interface, soit, comme cela a été dans notre cas, pour le dopage lorsque les éléments A, B, C (Mg-Sn-Si) sont des éléments purs.

Compte tenu de la nature non-diélectrique des cibles et des composés recherchés, la polarisation des cibles est effectuée à l'aide des alimentations DC 600V/2A (polarisation continue).

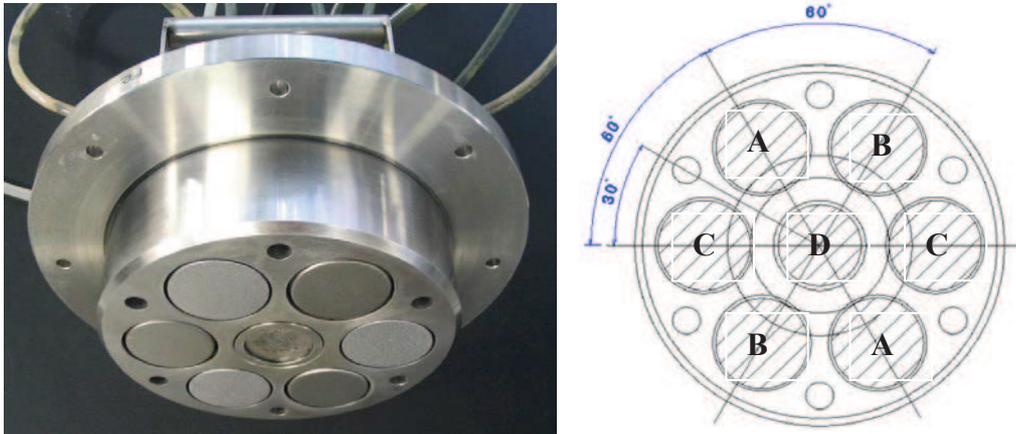


Fig. 2.13. Positionnement des cibles sur le porte-cibles.

La distance cibles-substrat, corrélée au rapport des dimensions cible/substrat et au positionnement des cibles sur le porte-cibles, détermine l'uniformité du dépôt et l'homogénéité de distribution des différents types d'atomes de la couche. De manière générale, une distance grande est favorable à un mixage atomique (et donc à l'homogénéité du matériau déposé), mais ceci au détriment de la vitesse de dépôt en raison d'une dispersion (collisionnelle et/ou angulaire) plus importante des atomes pulvérisés. Par conséquent, la distance cibles-substrat peut influencer la microstructure des couches. Par contre, en termes de composition chimique du dépôt, la distance cibles-substrat ne devrait apporter aucune influence pour des conditions opératoires données (pression, puissance, polarisation). Ceci dit, il faut faire un choix approprié pour un bon compromis entre homogénéité et vitesse de dépôt, et, les mesures effectuées nous ont conduit à un choix de 120 et 200 mm pour la distance cibles-substrat.

Aussi bien le porte-substrat, que le porte-cibles, sont refroidis par une circulation continue d'eau.

Caractéristiques du plasma pour le dépôt des couches minces thermoélectriques. La connaissance du flux d'ions et de leur énergie requiert la détermination des paramètres plasma, tels que la densité ionique n_i et la température électronique T_e (pour le flux), et les potentiels plasma V_p et flottant V_f (pour l'énergie des ions). L'ensemble de ces paramètres est déterminé par la méthode conventionnelle de sonde électrostatique qui consiste à mesurer le courant collecté par une petite surface métallique (longueur de 5 mm et diamètre de 0,5 mm) immergée dans le plasma et soumise à un potentiel allant de -60 V jusqu'à +40 V. L'exploitation d'une courbe de sonde $I(V)$ permet le calcul de ces paramètres qui caractérisent le plasma localement. Pour ces mesures, nous avons utilisé un système de sonde commercial (Smart Probe) doté d'un programme de traitement des

courbes $I(V)$. Les valeurs déterminées expérimentalement dans l'axe de la chambre plasma et à une distance de 15 cm par rapport au niveau des cibles figurent dans le Tableau 2.1, pour différentes valeurs de pression d'argon et de puissance micro-onde.

p (mtorr)	P _{MO} (kW)	n _i ($\times 10^{11}$ cm ⁻³)	V _p (V)	V _f (V)	T _e (eV)
0,5	2000	2,35	17,53	3,65	3,07
	2400	3,02	15,99	2,39	3,20
1,5	2000	7,45	19,80	7,55	2,69
	2400	6,77	17,33	4,90	2,70
2,5	2000	9,70	19,46	8,43	2,47
	2400	11,20	20,11	8,69	2,52

Tableau 2.1. Paramètres plasma mesurés à 15 cm par rapport au porte-cibles pour différentes pressions d'argon et deux puissances micro-onde.

Les mesures effectuées en trois points situés sur l'axe de la chambre (0, 12 et 15 cm par rapport au porte-cibles), ont montré que dans cette direction le plasma n'est pas homogène. En effet, par rapport aux valeurs déterminées à 15 cm (c'est-à-dire à mi-distance entre les 2 couronnes de sources), la densité ionique est divisée par deux au niveau du substrat (niveau 12 cm) et par quatre au niveau des cibles (niveau 0). Par contre, en direction transversale, l'homogénéité du plasma est respectée sur un diamètre supérieur à celui des porte-cibles et porte-substrat.

Avec les paramètres du Tableau 2.1, on peut estimer l'ordre de grandeur du flux d'ions et leur énergie. En effet, en supposant la fonction de distribution en énergie des électrons Maxwellienne, l'expression du flux d'ions à l'entrée de la gaine (zone qui sépare le corps du plasma de toute surface en contact avec celui-ci) [16] :

$$\Gamma_i \cong 0,6 n_i \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad (2.3)$$

conduit à des valeurs de l'ordre de $(1-4) \times 10^{16}$ cm⁻²s⁻¹ au niveau de la cible, et deux fois plus au niveau du substrat. Dans l'expression (2.3), k_B représente la constante de Boltzmann et m_i la masse de l'ion (argon dans le cas présent). En ce qui concerne l'énergie des ions, elle est fixée par la différence des potentiels

$$E = e|V_p - V| \quad (2.4)$$

où V représente le potentiel de l'électrode et e la charge de l'électron. Conformément aux valeurs du Tableau 2.1, pour une électrode laissée au potentiel flottant, l'énergie des ions varie de ~ 14 eV (pour 0,5 mtorr) à ~ 11 eV (pour 2,5 mtorr).

Le flux donné par l'expression (2.3) correspond à celui sur les surfaces des électrodes dans l'hypothèse de gaines non-collisionnelles. Egalement, l'énergie est celle déterminée par (2.4) si les ions ne subissent pas de collisions, c'est-à-dire s'ils ne perdent pas une partie de leur énergie lorsqu'ils traversent les gaines. Les calculs de l'épaisseur de gaine et du libre parcours moyen de collisions présentés dans l'Annexe 2.2 montrent bien que, pour toutes les conditions opératoires (pression, puissance, potentiels des électrodes), les gaines sont non-collisionnelles. Par conséquent, l'énergie de bombardement ionique est un paramètre bien contrôlé, aussi bien au niveau des cibles, que du substrat. En revanche, ces mêmes calculs montrent que les atomes métalliques peuvent subir des collisions avec les atomes d'argon dès que la pression est supérieure à 1 mtorr, et ce même pour la plus petite distance utilisée (12 cm). Cela a une conséquence non-souhaitée en raison de la perte d'énergie des atomes métalliques pulvérisés, mais elle peut être favorable à un mixage en volume de ces atomes (Mg-Si-Sn), et donc à une homogénéité du composé déposé.

2.3. Techniques de caractérisation de couches

Cette section présente les techniques utilisées pendant ce travail de thèse pour la caractérisation des couches minces élaborées.

Les couches minces ont été systématiquement caractérisées du point de vue de la structure (composition chimique, structure cristalline) et de la microstructure (morphologique, texture, taille de cristallites et de grains), raison pour laquelle nous rappelons brièvement les trois techniques DRX, EDS, MBE utilisées. En ce qui concerne les propriétés physiques, nous rappelons le principe de mesure et de calcul de la résistivité électrique, de la concentration des porteurs de charge et du coefficient Seebeck. Nous présentons également la méthode de mesure et de détermination de la conductivité thermique, pour montrer sa complexité, mais aucune caractérisation des couches élaborées n'a été possible.

2.3.1. Caractérisation structurale des couches minces thermoélectriques

Mesure de la composition chimique par microanalyse X. La microanalyse X est une technique largement utilisée pour déterminer la composition chimique d'une zone d'échantillon explorée. Elle consiste à analyser le spectre des rayons X émis par un matériau bombardé par un faisceau d'électrons émis par un microscope électronique à balayage (MEB). Le spectre des rayons X est composé des pics dont les positions sont caractéristiques des éléments présents, et leurs intensités sont représentatives de la concentration des éléments constituants.

Il existe deux techniques de microanalyse X : la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS - *Wavelength Dispersive Spectrometry*) et la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS-*Energy Dispersive Spectrometry* ou EDX - *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*). La résolution de la technique EDX est inférieure à celle de la technique WDS (~125 eV par rapport à ~30 eV) [49], mais le coût moins élevé et la possibilité d'associer la technique EDX au MEB expliquent sa large utilisation par rapport à WDS. Dans le cadre de ce travail de thèse, c'est bien la technique EDX qui a été utilisée.

La microanalyse X (EDX) permet de déterminer quantitativement la présence dans un matériau de tout élément chimique du tableau périodique à partir du bore si la quantité est supérieure à ~0,1 wt.% (pour les éléments plus légers que le bore, la technique WDS est requise) [49,50]. L'incertitude sur le pourcentage d'un élément est de l'ordre de 5% pour les éléments majoritaires du matériau, et de ~10% pour les éléments minoritaires [49,50].

Le volume d'interaction électrons-matière dépend de la profondeur de pénétration des électrons, celle-ci étant proportionnelle à la tension d'accélération (*e.g.* ~100 nm pour 5 kV de tension) et à l'inverse du numéro atomique équivalent du matériau. La tension doit être suffisamment importante pour assurer l'excitation efficace des rayons X, mais, en même temps, elle ne doit pas dépasser 10-15 kV pour éviter que le volume d'interaction ne concerne le substrat. Pour cette gamme de valeurs, le volume d'interaction est assez important (typiquement de l'ordre du μm^3), d'où une résolution spatiale relativement faible. De plus, la présence dans le matériau de tout autre élément que ceux escomptés peut diminuer fortement l'intensité des raies des éléments recherchés [49], ce qui rend l'analyse quantitative impossible. Il faut également avoir en vue que les programmes d'analyse des spectres supposent une répartition homogène des éléments dans le matériau analysé, ce qui n'est pas le cas si, par exemple, le matériau comporte des inclusions. Tous ces aspects doivent être pris en considération lors de l'analyse d'un spectre.

Identification de phases et détermination des paramètres de structure par DRX. La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non-destructive permettant d'analyser une large gamme de matériaux, d'identifier les phases cristallines, de déterminer les paramètres de la structure cristalline et l'orientation d'épithaxie, de mesurer l'épaisseur des couches et la rugosité aux interfaces, de déterminer la texture et les contraintes résiduelles dans les films. Par ailleurs, les mesures peuvent être effectuées dans des conditions spécifiques de pression et de température afin d'étudier la dynamique de différents processus, tels que les réactions à état solide, les transitions de phase, la croissance des cristallites et la dilatation thermique.

Généralement, la technique DRX utilisée pour les couches minces est celle de réflexion de rayons X (DRX en réflexion), leur épaisseur ne permettant pas l'utilisation de la méthode DRX en transmission. Par contre, pour des couches très minces (< quelques centaines de nanomètres), il est

nécessaire d'utiliser la DRX à incidence rasante, afin de contrôler la profondeur de pénétration des rayons X pour éviter ainsi la contribution du substrat et optimiser le volume exploré par diffraction, et améliorer donc l'intensité des pics. Toutefois, pour de très faibles angles d'incidence, les pics de diffraction sont généralement déplacés vers des valeurs d'angles de diffraction plus élevées et leur élargissement devient plus important. De ce fait, la méthode de détermination de la taille des cristallites par l'élargissement des pics devient moins précise. L'une des limitations majeures de la technique DRX est que les informations fournies représentent des moyennes sur le volume irradié de l'échantillon, et la résolution spatiale est souvent limitée. De plus, pour l'identification des phases, une concentration minimale de 1–5 wt.% est requise [51,52].

Evaluation de la texture. Mesure de figure de pôles par DRX. De manière générale, les couches minces sont texturées, et une première estimation de la présence et du degré de texture d'une couche peut être effectuée en comparant l'intensité relative des pics de diffraction d'un échantillon à celle des pics d'un diffractogramme indexé dans la base de données. Toutefois, pour une évaluation précise, la texture est déterminée par les figures de pôles déterminées par diffraction des rayons X. Ces figures donnent des informations concernant l'orientation préférentielle des cristallites, la relation d'épitaxie entre la couche et le substrat, ainsi que la présence d'un ou de plusieurs domaines dans le plan de mesure [51].

Détermination des contraintes et de la taille des cristallites par DRX. La technique de diffraction des rayons X est couramment utilisée pour l'évaluation des défauts dans les matériaux et des contraintes résiduelles. Comme les macro-contraintes conduisent à un déplacement des pics par rapport à leur position du spectre indexé dans la base de données, la comparaison des deux spectres permet d'évaluer la présence des macro-contraintes dans les couches. Toutefois, pour observer le déplacement des pics, un diffractomètre de haute précision est requis.

D'autre part, l'élargissement des pics de diffraction est la signature de la concentration de défauts dans les couches. En effet, en plus de la contribution de la fonction de l'appareil, l'élargissement des pics de diffraction est dû à une taille petite des domaines (mono-)cristallins ou cristallites et à une distribution inhomogène des micro-contraintes, ces deux effets pouvant être différenciés.

L'élargissement des pics de diffraction d'un échantillon dû à la petite taille des domaines cristallins (cristallites) est déterminé par l'équation de Scherrer qui est applicable pour des cristallites de taille inférieure à ~100 nm [51] :

$$B_t = \frac{K\lambda}{t \cos \theta} \quad (2.5)$$

où B_t est l'élargissement à mi-hauteur, K représente le facteur de forme qui dépend de la forme des cristallites et du plan (hkl), et sa valeur est souvent considérée égale à 0,9. Les autres grandeurs sont la longueur d'onde λ de rayons X, la taille t moyenne des cristallites, et l'angle θ de diffraction.

La contribution à l'élargissement des pics de la distribution inhomogène des micro-contraintes est donnée par la relation de Stokes et Wilson :

$$B_c = 4\varepsilon \tan \theta \quad (2.6)$$

où B_c est l'élargissement à mi-hauteur, ε est un paramètre représentatif des micro-contraintes. Après la correction de la fonction de l'appareil, l'élargissement total d'un pic est donc :

$$B = \frac{K\lambda}{t \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (2.7)$$

qui peut être également mis sous la forme :

$$B \cos \theta = \frac{K\lambda}{t} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2.8)$$

En traçant $y = B \cos \theta$ en fonction de $x = \sin \theta$ pour deux ou plusieurs ordres d'un plan de diffraction donné (par exemple (111), (222) et (444)), ou pour tous les pics de diffraction dans le cas d'une structure cristalline isotrope, on obtient une droite de pente 4ε avec l'ordonnée à l'origine $K\lambda / t$ qui permet de calculer la taille des cristallites (cf. méthode de Hall-Williamson [51,53]).

Microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB). La microscopie électronique à balayage (MEB, ou SEM - *Scanning Electron Microscope*) permet de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon ou de la section perpendiculaire. Elle consiste à détecter les électrons secondaires émis par la matière et rétrodiffusés par la surface de l'échantillon lorsque l'échantillon est soumis à un faisceau d'électrons.

Les images construites à partir des électrons secondaires donnent la topographie de la surface et de la section transversale de l'échantillon avec une résolution de l'ordre de quelques nanomètres. De plus, l'image de la section transversale permet de déterminer l'épaisseur de la couche.

Les images utilisant les électrons rétrodiffusés mettent en évidence la distribution spatiale des éléments ou des composés de numéros atomiques équivalents différents en surface de l'échantillon. Ainsi, des changements de zones de compositions différentes peuvent être distingués sur une échelle de ~ 10 nm, et des variations de composition jusqu'à $\sim 0,2\%$ peuvent être repérées.

2.3.2. Mesure des propriétés thermoélectriques de couches minces

Pour pouvoir évaluer le facteur de mérite d'une couche mince, la mesure de trois paramètres est nécessaire : résistivité électrique, coefficient Seebeck et conductivité thermique. Même si des méthodes permettant de déterminer directement le facteur de mérite existent (comme la méthode de Harman [54]), la mesure de chaque paramètre reste importante pour l'optimisation des performances thermoélectriques à travers les informations que ces paramètres donnent sur les propriétés intrinsèques du matériau.

Mesure de résistivité électrique. Méthode à 4 pointes. La méthode utilisée pour mesurer la résistivité de couches minces est la méthode à 4 pointes qui utilise deux paires d'électrodes, ce qui permet de réduire, par rapport à la méthode à 2 pointes, l'erreur due aux résistances de contact entre les électrodes et le matériau [55]. Cette méthode exige une distance identique entre les 4 électrodes, des pointes de faible taille (beaucoup plus petite que la distance inter-électrodes) et le positionnement des électrodes au centre de l'échantillon [55].

Comme montré sur la Fig. 2.14, sur 4 électrodes en contact avec la surface de l'échantillon, deux électrodes extérieures sont parcourues par un courant I , et la tension induite V est mesurée entre les deux autres électrodes. Le rapport V/I est proportionnel à la résistivité ρ du matériau selon la relation :

$$\rho = 2 \pi s F \frac{V}{I} \quad (2.9)$$

où, s est la distance entre deux pointes successives, F est un facteur correctif qui peut être exprimé comme le produit de trois autres facteurs :

$$F = F_1 F_2 F_3 \quad (2.10)$$

où F_1 est relié à l'épaisseur t de l'échantillon, F_2 aux dimensions latérales (longueur a et largeur d) de l'échantillon, et F_3 à la position des électrodes par rapport aux bords de l'échantillon.

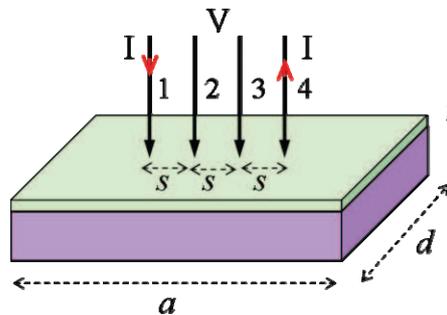


Fig. 2.14. Schéma de principe de la méthode à 4 pointes.

Les valeurs de ces facteurs correctifs peuvent être déterminées à partir des courbes ou des tables représentant F_1 en fonction du rapport t/s , F_2 en fonction du rapport d/s et F_3 en fonction du rapport b/s , où b est la distance minimale entre l'une des 4 électrodes et le bord de l'échantillon.

Pour des couches minces ayant un rapport $t/s \leq 0,5$, le facteur F_1 est donné par :

$$F_1 = \frac{t/s}{2 \ln 2} \quad (2.11)$$

et la relation (2.9) devient :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} t F_2 F_3 \frac{V}{I} \quad (2.12)$$

Pour un rapport $b/s \geq 3$, le facteur F_3 est proche de l'unité, d'où l'expression la résistivité :

$$\rho \cong \frac{\pi}{\ln 2} t F_2 \frac{V}{I} \quad (2.13)$$

Avec la valeur du facteur F_2 trouvée dans la littérature [55], la relation (2.13) est utilisée pour déterminer la résistivité électrique de couches.

La précision de mesure par la méthode à 4 pointes peut être augmentée en utilisant la méthode de double mesure [55] qui repose sur le même principe, mais la résistivité est déterminée à partir de deux séries de mesures consécutives. D'abord, le courant I_{14} traverse la couche de l'électrode 1 vers l'électrode 4, et la tension V_{23} est mesurée entre les électrodes 2 et 3. Ensuite, le sens du courant est inversé I_{41} , de l'électrode 4 à l'électrode 1, et la tension V_{32} est mesurée. L'opération est répétée en utilisant les électrodes 1 et 3 pour le courant, et 2 et 4 pour la tension. A partir de ces mesures, deux paramètres sont déterminés selon les relations (2.14) et (2.15) :

$$R_a = \frac{V_{23}/I_{14} + V_{32}/I_{41}}{2} \quad (2.14)$$

et

$$R_b = \frac{V_{24}/I_{13} + V_{42}/I_{31}}{2} \quad (2.15)$$

La résistivité du matériau de l'échantillon est ensuite calculée à l'aide de l'expression :

$$\rho = R_a K_a \quad (2.16)$$

où K_a est le facteur de correctif correspondant à cette double configuration. Pour $t/s < 0,4$ et $b/s \geq 3$ ce facteur est exprimé par :

$$K_a = -14,696 + 25,173(R_a / R_b) - 7,872(R_a / R_b)^2 \quad (2.17)$$

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir déterminer le facteur correctif à partir de mesures en éliminant les contraintes liées à l'équidistance entre électrodes, au rapport des dimensions de l'échantillon et de la distance entre les électrodes, et au positionnement des électrodes sur l'échantillon [55].

Quelle que soit la méthode de détermination de la résistivité, il faut s'assurer que les électrodes ne transpercent pas la couche analysée jusqu'au substrat. De plus, pour éviter toute fuite éventuelle de courant dans le substrat, celui-ci doit être un bon isolant (SiO_2 par exemple).

Mesure de concentration des porteurs de charge. Méthode à effet Hall. Le type de porteurs de charge majoritaires d'un échantillon et leur concentration peuvent être déterminés par effet Hall, qui consiste en la mesure d'une tension $V_H = (V_a - V_b)$ entre deux électrodes a et b d'un échantillon parcouru par un courant électrique I parallèle à sa surface et soumis à un champ magnétique B uniforme, perpendiculaire à cette surface (Fig. 2. 15). Comme la tension résulte du déplacement des porteurs de charge sous l'effet de la force de Lorentz F_L , son signe indique le type de porteurs majoritaires : $V_H < 0$ si les porteurs majoritaires sont les électrons et $V_H > 0$ si les porteurs de charge principaux sont les trous.

Pour déterminer la concentration des porteurs majoritaires, il faut utiliser la relation qui relie les trois grandeurs V_H , I et B :

$$V_H = \frac{IB}{ent} = R_H \frac{IB}{t} \quad (2.18)$$

où e est la charge électronique, n la concentration des porteurs de charge majoritaires, t l'épaisseur de l'échantillon, et $R_H = (en)^{-1}$ représente le coefficient de Hall, négatif $R_H < 0$ pour les électrons (matériau de type n) et positif $R_H > 0$ pour les porteurs majoritaires positifs (matériau de type p). La concentration de porteurs est donc déduite de la relation (2.18) :

$$n = \frac{IB}{etV_H} = \frac{1}{eR_H} \quad (2.19)$$

Si la résistivité de l'échantillon est connue (déterminée par la mesure 4 pointes, par exemple), il est possible d'en déduire la mobilité des porteurs de charge majoritaires selon :

$$\mu = \frac{1}{en\rho} \quad (2.20)$$

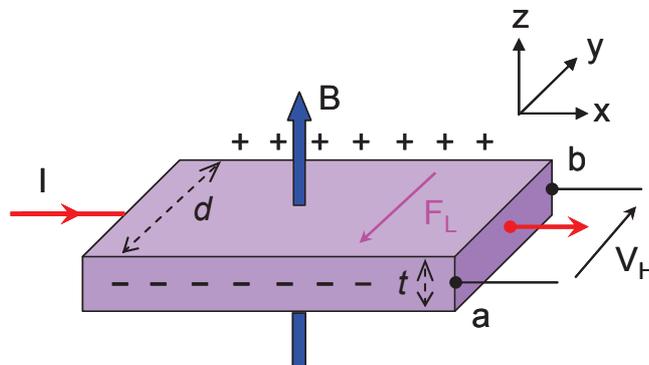


Fig. 2. 15. Représentation schématique de l'effet Hall.

En pratique, outre l'effet Hall, la tension mesurée entre les deux points a et b prend en compte tous les autres effets qui constituent autant de sources d'erreurs sur la mesure : effet Seebeck, effet de la magnétorésistance et de la résistance de l'échantillon, effet du niveau de référence de l'appareil de mesure (nano-voltmètre). Celui-ci peut être éliminé en déterminant le coefficient de Hall à partir de la relation (2.18) comme la pente de la droite $V_H(B)$ tracée pour des valeurs variables du champ magnétique allant de $-B$ à B .

Pour réduire au maximum les sources d'erreur sur la mesure de tension, des configurations spécifiques (nombre et position des électrodes) sont possibles, comme par exemple la configuration de Van der Pauw [55]. De manière générale, pour les mesures de résistivité, des conditions spécifiques doivent être respectées pour l'échantillon et les électrodes : i) l'échantillon doit être plan, avoir une épaisseur uniforme, être homogène, isotrope et sans trous isolés ; ii) la surface des électrodes doit être d'au moins un ordre de grandeur plus petite que la surface de l'échantillon.

Mesure du coefficient Seebeck. Le principe de mesure du coefficient Seebeck repose sur la relation (1.1) :

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{V_{ch} - V_{fr}}{T_{ch} - T_{fr}}$$

et consiste à mesurer la tension entre deux extrémités d'un échantillon où une différence de température ΔT est établie. Le signe du coefficient Seebeck dépend du signe des porteurs de charge, $S < 0$ pour un matériau de type n et $S > 0$ pour un matériau de type p .

Malgré sa simplicité, ce type de mesure requiert un bon nombre de précautions afin de garder une bonne précision de mesures : réalisation des bons contacts électriques et thermiques, choix de la valeur du gradient thermique ΔT , la valeur couramment utilisée est de l'ordre de 10°C . En prenant plusieurs valeurs de ΔT autour d'une valeur moyenne, il est possible de déduire le coefficient Seebeck comme la pente d'une droite $V(\Delta T)$. Cela permet d'améliorer la précision de mesure du coefficient Seebeck. Toutefois, d'autres erreurs peuvent affecter la valeur du coefficient Seebeck comme, par exemple, la tension due à l'effet Seebeck entre les contacts, puisque ceux-ci sont de nature différente de celle du matériau caractérisé. La conduction thermique du substrat (souvent très épais par rapport à la couche) peut grandement perturber le gradient de température de la couche.

Mesure de conductivité thermique. De toute évidence, la conductivité thermique d'un matériau est la grandeur physique la plus difficile à déterminer, et ce d'autant plus si celui-ci est sous forme de film mince. La difficulté vient principalement des faibles épaisseurs de couches et de l'influence du substrat sur les mesures [56].

L'une de méthodes de mesure est celle proposée par Cahill, la méthode 3ω , qui permet une mesure

directe de la conductivité thermique [56–59]. Le schéma de principe de la méthode 3ω , représenté sur la Fig. 2.16a, est applicable aussi bien aux matériaux massifs qu'à ceux en couches minces. Un barreau métallique (Au ou Pt) de largeur $b \sim 1 \mu\text{m}$ est placé sur la surface du matériau à caractériser. Ce barreau sert à la fois comme source thermique pour la couche et comme thermomètre pour la mesure de température. En appliquant un courant électrique de fréquence ω , le barreau et le matériau à caractériser chauffent à une température T qui varie en 2ω . Tout comme la température, la résistance R du barreau métallique varie à une fréquence 2ω , et, par conséquent, la tension V mesurée entre deux points varie à une fréquence 3ω . En effectuant ces mesures à deux fréquences différentes (ω_1, ω_2), pour une même amplitude de courant appliqué, la conductivité thermique de la couche est déduite de la relation [56] :

$$\kappa = \frac{V^3 \ln(\omega_1 / \omega_2)}{4 \pi l R^2 [V_3(\omega_2) - V_3(\omega_1)]} \frac{dR}{dT} \quad (2.21)$$

où V est l'amplitude en tension (constante pour I maintenu constant) du premier harmonique, $V_3(\omega_1)$ et $V_3(\omega_2)$ sont les troisièmes harmoniques des tensions correspondant aux deux fréquences ω_1 et ω_2 , et l est la distance entre deux points de mesure de tension.

Afin d'éliminer l'influence du substrat, la fréquence ω doit être suffisamment grande (GHz) pour que l'épaisseur de pénétration (épaisseur de peau) du signal de température périodique ne dépasse pas l'épaisseur de la couche. Pour des couches très minces, d'épaisseur $t < 10 \mu\text{m}$, la fréquence doit être augmentée afin de réduire la profondeur de pénétration, ce qui augmente la complexité du dispositif de mesure et du traitement du signal.

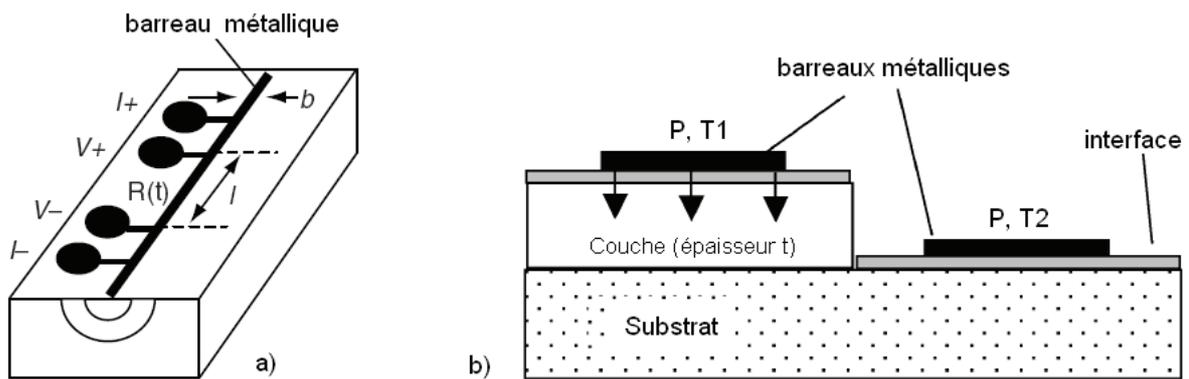


Fig. 2.16. Schéma de principe de la méthode 3ω pour mesurer la conductivité thermique : (a) des matériaux massifs ou en couches minces $t > 10 \mu\text{m}$ et (b) des couches minces $t < 10 \mu\text{m}$ [56].

Pour contourner ce problème lié à l'augmentation en fréquence, d'autres dispositifs sont proposés (Fig. 2.16b), où deux barreaux métalliques sont utilisés : l'un pour la couche et l'autre pour le substrat. Une couche diélectrique est utilisée comme interface entre les deux barreaux et les

matériaux de la couche et du substrat. Compte tenu de la différence des conductivités thermiques de la couche et du substrat, les deux barreaux prennent une température différente pour une même puissance électrique de chauffage du dispositif dans son ensemble. La conductivité thermique de la couche est déterminée par la relation [56] :

$$\kappa = \frac{Pt}{(T_1 - T_2)} \quad (2.22)$$

où P est la puissance électrique par unité de surface, T_1 et T_2 sont respectivement la température du barreau placé sur la couche et la température du barreau placé sur le substrat, et t représente l'épaisseur de la couche mince.

Il faut noter que la conductivité thermique mesurée par cette méthode correspond à la conductivité thermique transversale et non pas à celle dans le plan parallèle de la couche [56]. Or, dans le cas des couches minces, les propriétés (thermiques et électriques) peuvent être anisotropes.

D'autres méthodes pour la détermination de la conductivité thermique λ reposent sur les mesures de la diffusivité D ($\lambda = D\rho c$), où ρ est la masse volumique et c la capacité thermique massique du matériau. Dans le calcul de conductivité, les valeurs ρ et c sont celles correspondant aux matériaux massifs, or ces valeurs ne sont pas forcément les mêmes pour le matériau mis en couche mince.

De manière générale, l'un des problèmes posés lorsqu'il s'agit de couches minces est l'influence du substrat. En effet, si l'épaisseur du substrat est plus importante que celle de la couche, ce qui est pratiquement toujours le cas, ou si la conductivité thermique du substrat est comparable à celle de la couche, la conductivité thermique mesurée est celle de l'ensemble couche-substrat. Pour minimiser l'influence du substrat, il est nécessaire d'utiliser un substrat de faible épaisseur et isolant du point de vue thermique (SiO_2 ou Al_2O_3 , par exemple). Enfin, les nombreuses sources de fuites de chaleur peuvent induire d'importantes erreurs sur la mesure de conductivité thermique. Celles-ci peuvent être dues au rayonnement de surface (en raison d'un rapport surface/volume important) ou par les contacts, ou encore dues à la conduction et à la convection dans l'atmosphère. Pour ces raisons, les mesures sont généralement effectuées sous vide [56].

En fait, malgré tous les efforts déployés, il ne nous a pas été possible d'accéder à des dispositifs adaptés permettant une mesure sûre de la conductivité thermique des couches élaborées pendant ce travail. Par conséquent, l'analyse de l'ensemble d'échantillons porte sur les propriétés déterminées à l'aide de toutes les techniques décrites dans cette section §2.3, excepté la conductivité thermique.

2.4. Conclusion

Le rappel des mécanismes de croissance de couches minces a permis de souligner l'importance de la mobilité en surface des adatoms sur la microstructure, l'adhérence et la qualité des films minces élaborés de manière générale par voie physique en phase vapeur (PVD), et de manière plus particulière, par PVD associée à la pulvérisation à l'aide des ions extraits d'un plasma.

La mobilité des adatoms, qui joue un rôle essentiel pratiquement dans toutes les étapes de croissance de films, peut être influencée par différents paramètres plasma-procédé comme, la température du substrat, l'énergie et le flux des espèces arrivant sur la surface (atomes et ions), l'état de surface du substrat. Ces paramètres peuvent à leur tour être impactés par les paramètres opératoires tels que : nature et pression du gaz plasmagène, puissance utilisée pour l'obtention du plasma, nature des cibles, potentiels de polarisation des cibles et substrat, chauffage contrôlé du substrat, distance cibles-substrat. La maîtrise des paramètres plasma-procédé, par le biais de paramètres opératoires, permet de mieux contrôler la croissance des films et, par conséquent, les propriétés structurales et physiques souhaitées pour une application visée.

Dans ce chapitre, nous avons montré l'importance du flux d'ions et de leur énergie de bombardement quant à la pulvérisation d'atomes en surface et, par conséquent, sur le dépôt. Du point de vue de la mobilité en surface des adatoms, l'un des avantages de la méthode PVD par pulvérisation repose sur, d'une part, la possibilité d'obtenir des atomes d'énergie supérieure à ceux obtenus par évaporation, et, d'autre part, la possibilité d'apporter une assistance ionique simultanée à la croissance de films.

Pour l'obtention d'un matériau bien défini en partant des cibles de nature fixée (Mg, Sn, Sb dans notre cas) et un gaz plasmagène donné (Ar), les deux principaux paramètres permettant la meilleure maîtrise du procédé, sont le flux et l'énergie des ions. Dans ce chapitre il a donc été montré que ces deux paramètres peuvent être découplés et contrôlés de manière indépendante grâce à la technologie utilisée pour l'élaboration d'alliages binaires et ternaires. Cette technologie qui associe production micro-onde du plasma, co-pulvérisation individuelle des cibles et polarisation indépendante du substrat, permet en effet de séparer production du plasma et paramètres du procédé.

Dans ce chapitre le domaine opératoire et les paramètres plasma correspondants utilisés pour la réalisation de dépôts en couches minces ont été précisés.

Enfin les méthodes utilisées pour la caractérisation structurale et pour la détermination des caractéristiques physiques (conductivité électrique, concentration de porteurs de charge, coefficient Seebeck) ont été décrites en détail.

Références du chapitre 2

- [1] D. M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control. William Andrew, 1998.
- [2] L. I. Maissel et R. Glang, Handbook of thin film technology. McGraw-Hill, 1970.
- [3] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, et J. E. Greene, « Microstructural evolution during film growth », Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 21, n^o. 5, p. S117, 2003.
- [4] B. A. Movchan et A. V. Demchishin, « Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nicken titanium, tungsten, aluminium and zirconium dioxide », Fizika Metall., vol. 28, p. 83, 1969.
- [5] J. A. Thornton, « Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings », Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 11, n^o. 4, p. 666, 1974.
- [6] J. A. Thornton, « High Rate Thick Film Growth », Annual Review of Materials Science, vol. 7, n^o. 1, p. 239-260, 1977.
- [7] R. Messier, A. P. Giri, et R. A. Roy, « Revised structure zone model for thin film physical structure », Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 2, n^o. 2, p. 500, 1984.
- [8] K. H. Guenther, « Revisiting structure-zone models for thin-film growth », in Proceedings of SPIE, San Diego, CA, USA, 1990, p. 2-12.
- [9] P. B. Barna et M. Adamik, « Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models », Thin Solid Films, vol. 317, n^o. 1-2, p. 27-33, 1998.
- [10] E. Mirica, G. Kowach, et H. Du, « Modified Structure Zone Model to Describe the Morphological Evolution of ZnO Thin Films Deposited by Reactive Sputtering », Crystal Growth & Design, vol. 4, n^o. 1, p. 157-159, 2004.
- [11] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, et R. De Gryse, « Biaxial alignment in sputter deposited thin films », Thin Solid Films, vol. 515, n^o. 4, p. 1229-1249, 2006.
- [12] A. Anders, « A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching », Thin Solid Films, vol. 518, n^o. 15, p. 4087-4090, 2010.
- [13] K. Seshan, Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications (2nd Edition). William Andrew Publishing/Noyes, 2002.
- [14] R. Behrisch, Sputtering by particle bombardment. Springer-Verlag, 1981.
- [15] K. Wasa et S. Hayakawa, Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and applications. William Andrew, 1992.
- [16] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, Principles of plasma discharges and materials processing. John Wiley and Sons, 2005.
- [17] R. Behrisch et K. Wittmaack, Sputtering by particle bombardment III: characteristics of sputtered particles, technical applications. Springer-Verlag, 1991.
- [18] S. Vincent S., « Trends in sputtering », Progress in Surface Science, vol. 64, n^o. 1-2, p. 1-58, 2000.
- [19] K. Wasa, M. Kitabatake, et H. Adachi, Thin film materials technology: sputtering of compound materials. William Andrew, 2004.
- [20] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, et W. D. Westwood, Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions. William Andrew, 1990.
- [21] J. E. Mahan, Physical vapor deposition of thin films. Wiley, 2000.

- [22] R. Behrisch et W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*. Springer, 2007.
- [23] P. Sigmund, « Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets », *Physical Review*, vol. 184, n° 2, p. 383, 1969.
- [24] J. Bohdanský, J. Roth, et H. L. Bay, « An analytical formula and important parameters for low-energy ion sputtering », *Journal of Applied Physics*, vol. 51, n° 5, p. 2861, 1980.
- [25] J. Bohdanský, « A universal relation for the sputtering yield of monatomic solids at normal ion incidence », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 2, n° 1-3, p. 587-591, 1984.
- [26] C. García-Rosales, W. Eckstein, et J. Roth, « Revised formulae for sputtering data », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 218, n° 1, p. 8-17, 1995.
- [27] W. Eckstein, C. García-Rosales, J. Roth, et J. László, « Threshold energy for sputtering and its dependence on angle of incidence », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 83, n° 1-2, p. 95-109, 1993.
- [28] W. Eckstein et R. Preuss, « New fit formulae for the sputtering yield », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, n° 3, p. 209-213, 2003.
- [29] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, et H. Tawara., « Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids », *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 31, n° 1, p. 1-80, 1984.
- [30] Y. Yamamura et H. Tawara, « Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence », *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 62, n° 2, p. 149-253, 1996.
- [31] M. P. Seah, C. A. Clifford, F. M. Green, et I. S. Gilmore, « An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions », *Surface and Interface Analysis*, vol. 37, n° 5, p. 444-458, 2005.
- [32] J. E. Mahan et A. Vantomme, « Trends in sputter yield data in the film deposition regime », *Physical Review B*, vol. 61, n° 12, p. 8516, 2000.
- [33] W. Eckstein et R. Preuss, « New fit formulae for the sputtering yield », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, n° 3, p. 209-213, 2003.
- [34] P. C. Zalm, « Some useful yield estimates for ion beam sputtering and ion plating at low bombarding energies », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 2, p. 151, 1984.
- [35] D. Depla et S. Mahieu, *Reactive Sputter Deposition*. Springer, 2008.
- [36] R. V. Stuart et G. K. Wehner, « Energy Distribution of Sputtered Cu Atoms », *Journal of Applied Physics*, vol. 35, p. 1819, 1964.
- [37] H. Gnaser, « Energy and Angular Distributions of Sputtered Species », in *Sputtering by Particle Bombardment*, vol. 110, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, p. 231-328.
- [38] M. Ohring, *The materials science of thin films: deposition and structure*. Academic Press, 2002.
- [39] A. R. González-Elipé, F. Yubero, et J. A. Sanz, *Low energy ion assisted film growth*. Imperial College Press, 2003.
- [40] T. Itoh, *Ion beam assisted film growth*. Elsevier, 1989.
- [41] M. Ohring, *The materials science of thin films*. Academic Press, 1992.
- [42] O. A. Popov, *High density plasma sources: design, physics, and performance*. William Andrew, 1995.
- [43] A. Lacoste, T. Lagarde, S. B. Chu, Y. Arnal, et J. Pelletier, « Multi-dipolar plasmas for uniform processing: physics, design and performance », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 11, n° 4, p. 407-412, 2002.

- [44] S. Béchu, O. Maulat, Y. Arnal, D. Vempaire, A. Lacoste, et J. Pelletier, « Multi-dipolar plasmas for plasma-based ion implantation and plasma-based ion implantation and deposition », *Surface and Coatings Technology*, vol. 186, n^o. 1-2, p. 170-176, 2004.
- [45] F. Thiéry, Y. Pauleau, Y. Arnal, J. Pelletier, et L. Ortega, in *Mat. Res. Soc. Proc.* édité par A. Kumar, W. J. Meng, Y. -T. Cheng, J. Zabinski, G. L. Doll, S. Veprek, 2002, vol. 750, p. 343-348.
- [46] F. Thiéry, Y. Pauleau, J. Pelletier, et J. -J. Grob, in *Mat. Res. Soc. Proc.* édité par A. Kumar, W. J. Meng, Y. -T. Cheng, J. Zabinski, G. L. Doll, S. Veprek, 2002, vol. 750, p. 155-160.
- [47] D. Vempaire, Y. Arnal, S. Béchu, O. Maulat, et J. Pelletier, « Sputtering assisted by microwave multi-dipolar plasmas: application to thin film deposition of magnetic materials », in *14th Int. Coll. Plasma Processes, CIP 2003 (29 juin - 3 juillet 2003, Antibes) Proceedings*.
- [48] D Vempaire, J Pelletier, A Lacoste, S Béchu, J Sirou, S Miraglia, et D Fruchart, « Plasma-based ion implantation: a valuable technology for the elaboration of innovative materials and nanostructured thin films », *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 47, p. A153-A166, 2005.
- [49] J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Springer, 2003.
- [50] R. A. Carlton, C. E. Lyman, et J. E. Roberts, « Accuracy and precision of quantitative energy dispersive xray spectrometry in the environmental scanning electron microscope », *Scanning*, vol. 26, n^o. 4, p. 167-174, 2004.
- [51] B. D. Cullity et S. R. Stock, *Elements of x-ray diffraction*. Prentice Hall, 2001.
- [52] R. E. Dinnebier, *Powder diffraction: theory and practice*. Royal Society of Chemistry, 2008.
- [53] E. J. Mittemeijer et P. Scardi, *Diffraction analysis of the microstructure of materials*. Springer, 2004.
- [54] T. C. Harman, « Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties », *Journal of Applied Physics*, vol. 29, p. 1373, 1958.
- [55] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley and Sons, 2006.
- [56] F. Volklein, A. Meier, et M. Blumers, « Measurements of the thermal conductivity of thin films », in *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis, 2006, p. 42.1 - 42.16.
- [57] D. G. Cahill et R. O. Pohl, « Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau », *Physical Review B*, vol. 35, n^o. 8, p. 4067, 1987.
- [58] D. G. Cahill, « Thermal conductivity of thin films: Measurements and understanding », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 7, p. 1259, 1989.
- [59] D. G. Cahill, « Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3 ω method », *Review of Scientific Instruments*, vol. 61, p. 802, 1990.

Chapitre 3 – Table des matières

3.1.	Élaboration de couches minces par pulvérisation.....	99
3.1.1.	Paramètres plasma-procédé. Méthodologie de dépôt.....	99
3.1.2.	Réalisation de couches minces Mg ₂ Sn dopées Ag	102
3.1.3.	Réalisation des couches minces de Mg ₂ Sn dopées Sb.....	103
3.2.	Propriétés des couches minces Mg ₂ Sn dopées Ag.....	104
3.2.1.	Propriétés structurales	104
3.2.2.	Performances thermoélectriques	117
3.3.	Propriétés des couches minces Mg ₂ Sn dopées Sb.....	121
3.3.1.	Propriétés structurales	121
3.3.2.	Performances thermoélectriques	126
3.4.	Conclusion.....	131
	Références du chapitre 3	133

Chapitre 3

Élaboration et caractérisation de couches minces

Mg₂Sn

Ce chapitre est consacré au composé binaire Mg₂Sn sous forme de couches minces, où l'étain est dopé, soit avec de l'argent, soit avec de l'antimoine, pour en obtenir des matériaux de type p ou n.

Dans la première section §3.1, nous précisons l'ensemble des paramètres opératoires utilisés pour l'élaboration de ces composés. Ces paramètres concernent, aussi bien la géométrie choisie comme, par exemple, la disposition des cibles sur le porte-cibles et la distance entre les cibles et le substrat, que les paramètres du plasma (pression, puissance) et du procédé (potentiels de polarisation des différentes cibles et du substrat). Le protocole expérimental suivi pour chaque type de dépôt est également présenté, et les deux principaux paramètres variables, potentiel de polarisation des cibles et distance cibles-substrat, sont précisés sous forme de deux tableaux récapitulatifs dans la dernière partie de cette section.

L'analyse structurale et la caractérisation en termes de propriétés physiques des couches élaborées sont présentées par type de matériau. Ainsi, la section §3.2 concerne les couches Mg₂Sn de type p (dopage Ag), tandis que la section §3.3 est dédiée aux couches Mg₂Sn de type n (dopage Sb).

Dans chacune de ces deux sections, l'analyse des couches élaborées est effectuée dans le même ordre. D'abord les caractéristiques structurales sont présentées et discutées (§3.2.1 pour Mg₂Sn(Ag) et §3.3.1 pour Mg₂Sn(Sb)), et elles concernent la composition chimique et la phase cristalline, la texture des couches, la morphologie et la microstructure de chaque type de matériau.

Les propriétés relatives aux performances thermoélectriques sont présentées dans la deuxième partie de chaque section, §3.2.2 pour Mg₂Sn(Ag) et §3.3.2 pour Mg₂Sn(Sb). En fonction de la période de réalisation des échantillons et de la disponibilité de certains dispositifs de mesure, la caractérisation physique est

partielle et différente pour les deux types de matériaux. Ainsi, pour le composé $Mg_2Sn(Ag)$, la conductivité électrique et le coefficient Seebeck sont présentés uniquement à température ambiante. En ce qui concerne le composé $Mg_2Sn(Sb)$, la caractérisation électrique est bien présentée en fonction de la température, mais elle porte uniquement sur la conductivité électrique. Ces grandeurs thermoélectriques sont ponctuellement comparées à celles du composé Mg_2Sn intrinsèque.

3.1. Élaboration de couches minces par pulvérisation

Dans cette section, nous présentons les paramètres opératoires et le protocole expérimental pour l'obtention de composés binaires du type Mg_2Sn en couches minces. Celles-ci sont élaborées par la technique de dépôt par pulvérisation assistée par plasma décrite dans le Chapitre 2, en utilisant des cibles individuelles en magnésium (Mg) et en étain (Sn). Ces dernières sont dopées, soit avec 2 at% Ag pour l'obtention de matériaux de type p , soit avec 2 at% Sb pour les matériaux de type n . Dans ce qui suit, les composés obtenus sont notés par $Mg_2Sn(Ag)$ et $Mg_2Sn(Sb)$ pour ceux réalisés en utilisant les cibles en étain dopées respectivement avec de l'argent et de l'antimoine.

Avec certains paramètres opératoires fixés tels que, la pression, la puissance micro-onde, la température du substrat, la polarisation des cibles Mg, une série de dépôts est réalisée pour une polarisation négative des cibles Sn allant de 100 à 400 V, et ce pour deux distances, de 120 et de 200 mm, entre les cibles et le substrat.

3.1.1. Paramètres plasma-procédé. Méthodologie de dépôt.

Géométrie cibles-substrat. En vue d'une meilleure homogénéité du composé et uniformité de couches (cf. §2.2.3), les six cibles sont réparties symétriquement sur la circonférence du porte-cibles (Fig.3.1), les cibles de même nature étant diagonalement opposées.

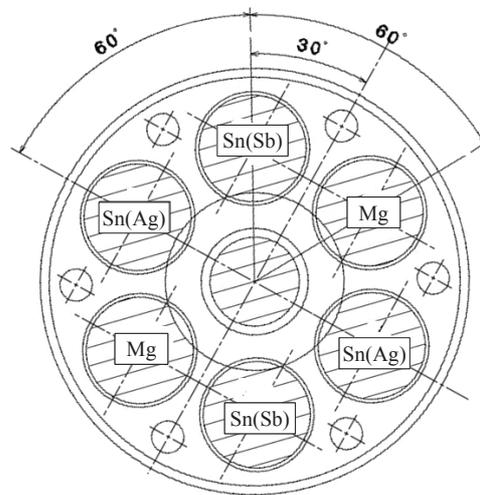


Fig. 3.1. Positionnement des cibles sur le porte-cibles.

Comme précisé dans le Chapitre 2, §2.2.3, deux distances de 120 et 200 mm entre les cibles et le substrat sont utilisées. Les dépôts sont réalisés sur des substrats de 25×25 mm, placés au centre du porte-substrat.

Polarisation des cibles. En supposant que le facteur de collage sur le substrat des atomes Mg et Sn est le même, la composition des couches, *i.e.* le rapport atomique Mg/Sn, est nécessairement

proportionnelle au rapport des taux de pulvérisation de chaque élément $Y(\text{Mg})/Y(\text{Sn})$. Pour chaque combinaison Ar^+-Mg , Ar^+-Sn , le taux de pulvérisation est directement lié au potentiel de polarisation des cibles correspondantes.

Afin de pouvoir fixer le potentiel de polarisation des cibles de chaque élément, en vue d'une composition stœchiométrique Mg_2Sn , le taux de pulvérisation est d'abord déterminé en utilisant trois expressions différentes (cf. Chapitre 2, §2.1.2 et l'Annexe 2.1). En absence de données expérimentales pour les éléments utilisés (Mg, Sn), ce triple calcul est nécessaire pour vérifier la convergence des résultats de calcul et expérimentaux, par la suite.

La composition atomique $\text{Mg}/\text{Sn} = Y(\text{Mg})/Y(\text{Sn})$ est représentée sur la Fig. 3.2 en fonction du potentiel négatif appliqué aux deux cibles en Sn, allant de 100 à 600 V, et pour un potentiel négatif fixé à 450 V pour les deux cibles en Mg. Selon les trois courbes obtenues par trois formules différentes, la composition stœchiométrique $\text{Mg}/\text{Sn} = 2:1$ requiert une polarisation autour de 200 V, d'après la formule de Zalm et d'Eckstein, et de 300 V, d'après celle de Yamamura.

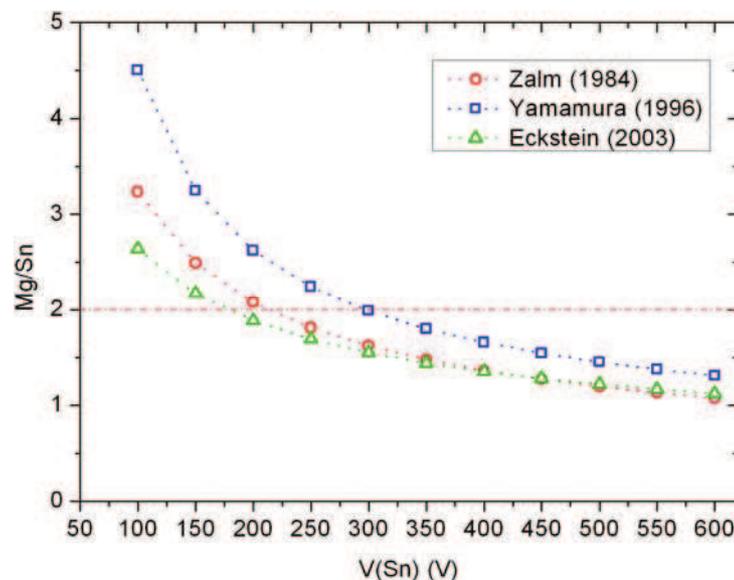


Fig. 3.2. Rapport des taux de pulvérisation $S(\text{Mg})/S(\text{Sn}) = \text{Mg}/\text{Sn}$ en fonction du potentiel de polarisation des cibles Sn, pour un potentiel des cibles Mg fixé à 450 V.

Du point de vue expérimental, vu l'incertitude des expressions analytiques dans le domaine d'énergies inférieures à 1 keV (qui peut atteindre 50%), les premiers dépôts de calibration ont été effectués pour un domaine de potentiels négatifs allant de 100 à 400 V pour les cibles Sn (dopées Ag ou Sb), le potentiel négatif des cibles Mg étant régulièrement maintenu constant à 450 V. Ce domaine, de 100 à 400 V, devrait permettre d'obtenir la composition stœchiométrique recherchée $\text{Mg}/\text{Sn} = 2:1$, mais également des compositions différentes, allant d'un excès en Mg (dans le domaine de basses tensions) jusqu'à un excès en Sn (vers les plus hautes tensions).

Une autre méthode de calcul du rapport atomique s'appuie sur le rapport des vitesses de dépôt de chaque élément considéré individuellement. Toutefois, la correspondance entre le rapport des vitesses et le rapport atomique requiert la connaissance des densités volumiques de chaque type de matériau déposé. Il est clair que la densité volumique des couches minces n'est pas forcément celle du matériau massif correspondant, la densité de couches étant fortement dépendante des conditions de dépôt. Par conséquent cette méthode s'est montrée inapplicable.

Température du substrat. Le substrat étant refroidi par une circulation d'eau, sa température est a priori de l'ordre de ~ 30 °C pendant toute la durée de dépôt, ce qui a été confirmé par des mesures expérimentales. Toutefois, la température effective de la surface de couches en croissance peut être beaucoup plus élevée à cause, d'une part, de son bombardement par des ions d'énergie cinétique d'au moins $E = e(V_p - V_f) \cong 12$ eV (en absence de polarisation intentionnelle du substrat) et, d'autre part, des atomes pulvérisés énergétiques (énergie moyenne de 1 à 10 eV) qui relaxent localement leur énergie sur la surface pendant la condensation.

Paramètres plasma. Pour tous les dépôts Mg_2Sn en couches minces, la pression du gaz plasmagène (Ar) est fixée à 1,5 mtorr (0,2 Pa) et la puissance micro-onde à 2 kW. Dans ces conditions, la densité plasma est $n_i = 7,45 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, ce qui conduit à une densité du courant de pulvérisation de $\sim 3 \text{ mA/cm}^2$ au niveau des cibles, et les potentiels, plasma et flottant, sont respectivement $V_p \cong 20 \text{ V}$ et $V_f \cong 8 \text{ V}$ (cf. Chapitre 2, §2.1.3).

Durée de dépôt. À conditions opératoires fixées (pression, puissance, distance cibles-substrat, polarisation des cibles), l'épaisseur d'une couche est directement proportionnelle à la durée du dépôt. Le temps choisi pour les dépôts réalisés est d'une heure pour $\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Sb})$, et de 2 heures pour $\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Ag})$, ce qui conduit à des épaisseurs comprises entre 0,8 et 3 μm (Tableau 3.1-3.4), soit des vitesses de dépôt autour du micron/heure.

Protocole du procédé. Chaque dépôt de couches suit le protocole séquentiel précisé ci-dessous où, pour chaque étape, les mêmes conditions plasma sont utilisées (cf. § **Paramètres plasma**) :

(i) *Nettoyage du substrat* : le substrat est d'abord nettoyé à l'éthanol, ensuite rincé à l'acétone, et puis soufflé à l'air comprimé avant d'être collé à la laque d'argent sur une plaquette en Si. Celle-ci est positionnée sur le porte-substrat, les contacts thermique et électrique entre la plaquette et le porte-substrat étant assurés par la laque d'argent. Une fois le sas remonté dans la chambre du réacteur sous vide, le substrat est à nouveau nettoyé dans un plasma d'argon avec une polarisation du substrat de $V = -20 \text{ V}$. Compte tenu de la valeur du potentiel plasma $V_p \cong 20 \text{ V}$, le nettoyage est effectué par un bombardement ionique de faible énergie $E \cong 40 \text{ eV}$. La durée du nettoyage du substrat est de 10 minutes. Ensuite, le porte-substrat est descendu dans le sas afin de procéder au nettoyage des cibles.

(ii) *Nettoyage des cibles* : pour éliminer la couche d'impuretés formée sur la surface des cibles pendant les dépôts antérieurs, ou les oxydes natifs lors de la mise à l'air de la chambre, les cibles sont régulièrement nettoyées avant chaque dépôt par un plasma d'argon et une polarisation simultanée de l'ensemble de cibles à -200 V. La durée du nettoyage des cibles est également de 10 minutes.

(iii) *Réalisation du dépôt* : Les dépôts sont réalisés en utilisant les paramètres plus haut mentionnés (paramètres plasma, durée de dépôt, température du substrat) avec une polarisation du substrat à la masse, et donc avec une assistance ionique $E = e(V_p - 0) \cong 20$ eV.

3.1.2. Réalisation de couches minces Mg_2Sn dopées Ag

Deux séries de dépôts $Mg_2Sn(Ag)$ sont réalisées pour deux distances cibles-substrat, $h = 120$ et 200 mm, et pour un temps de dépôt de 2 heures. Pour la première série ($h = 120$ mm), les couches sont déposées sur des substrats en silicium monocristallin Si(100) d'épaisseur de $500 \mu m$. Cette série comporte neuf échantillons correspondant à des potentiels de polarisation négatifs différents, de 100 V à 416 V, appliqués aux cibles Sn, pendant que le potentiel négatif des cibles Mg est maintenu à 450 V (Tableau 3.1). Cette exploration en potentiel est donc justifiée par la recherche de la composition stœchiométrique $Mg/Sn = 2 : 1$, mais également par l'étude de compositions ayant un excès en Mg ou en Sn par rapport à la valeur stœchiométrique.

Echantillon	V_{Mg} (V)	$V_{Sn(Ag)}$ (V)	Substrat	Epaisseur (μm)	Vitesse de dépôt (nm/min)
A100	450	100	Si(100)	3,00	50
A150	450	150	Si(100)	2,81	23
A200	450	200	Si(100)	1,93	16
A215	450	215	Si(100)	2,04	17
A230	450	230	Si(100)	2,19	18
A250	450	250	Si(100)	2,25	19
A300	450	300	Si(100)	2,41	20
A350	450	350	Si(100)	2,98	25
A416	450	416	Si(100)	2,91	24

Tableau 3.1. Couches minces $Mg_2Sn(Ag)$ ($h = 120$ mm, temps dépôt = 2 heures).

La deuxième série, correspondant à une distance $h = 200$ mm, comporte 11 échantillons (Tableau 3.2) pour des potentiels de polarisation mieux définis grâce à la calibration en composition lors de la première série de dépôts. Cette fois-ci, pour chaque polarisation des cibles, les dépôts sont

réalisés simultanément sur trois types de substrat différents : silicium monocristallin Si(100) et Si(111) de 500 μm d'épaisseur, et verre de 1 mm d'épaisseur. Cette deuxième série a bien évidemment pour objectif d'étudier l'influence de la distance h et, en même temps, de la nature du substrat sur la morphologie et la structure cristalline des couches. Par ailleurs, l'utilisation d'un substrat isolant à la fois électrique et thermique (verre) est nécessaire pour les mesures de résistivité électrique, de conductivité thermique et de coefficient Seebeck.

Echantillon	V_{Mg} (V)	$V_{\text{Sn(Ag)}}$ (V)	Substrat	Epaisseur (μm)	Vitesse de dépôt (nm/min)
B150-10			Si(100)	0,43	4
B150-11	450	150	Si(111)		
B150-Q			Verre		
B230-10			Si(100)	1,04	9
B230-11	450	230	Si(111)		
B250-10			Si(100)	1,30	11
B250-11	450	250	Si(111)		
B250-Q			Verre		
B416-10			Si(100)	1,61	13
B416-11	450	416	Si(111)		
B416-Q			Verre		

Tableau 3.2. Couches minces $\text{Mg}_2\text{Sn(Ag)}$ ($h = 200$ mm, temps dépôt = 2 heures).

3.1.3. Réalisation des couches minces de Mg_2Sn dopées Sb

Tout comme pour l'étain dopé avec de l'argent, deux séries de dépôts $\text{Mg}_2\text{Sn(Sb)}$ sont réalisées lorsque l'étain est dopé avec de l'antimoine. Ces deux séries correspondent donc aux deux distances $h = 120$ mm (Tableau 3.3) et $h = 200$ mm (Tableau 3.4), et à un temps de dépôt d'une heure. Vu les résultats des dépôts de $\text{Mg}_2\text{Sn(Ag)}$, la polarisation négative est cette fois-ci localisée dans la gamme de 200–250 V pour les cibles Sn, celle des cibles Mg étant toujours maintenue à 450 V. Le domaine des potentiels choisis correspond à des compositions proches de la valeur stœchiométrique Mg_2Sn . Pour chaque condition de dépôt, *i.e.* pour chaque distance cibles-substrat et chaque polarisation des cibles Sn, le dépôt est réalisé simultanément sur deux types de substrats : un en Si(100), et un autre en Si(100) avec une interface de ~ 500 nm en SiO_2 .

Echantillon	V_{Mg} (V)	$V_{Sn(Sb)}$ (V)	Substrat	Epaisseur (μm)	Vitesse de dépôt (nm/min)
C200	450	200	Si(100), SiO ₂ /Si	1,04	17
C230	450	230	Si(100), SiO ₂ /Si	0,96	16
C250	450	250	Si(100), SiO ₂ /Si	1,08	18

Tableau 3.3. Couches minces Mg₂Sn(Sb) ($h = 120$ mm, temps dépôt = 1 heure).

Echantillon	V_{Mg} (V)	$V_{Sn(Sb)}$ (V)	Substrat	Epaisseur (μm)	Vitesse de dépôt (nm/min)
D200	450	200	Si(100), SiO ₂ /Si	0,75	13
D230	450	230	Si(100), SiO ₂ /Si	0,72	12
D250	450	250	Si(100), SiO ₂ /Si	0,81	14

Tableau 3.4. Couches minces Mg₂Sn(Sb) ($h = 200$ mm, temps dépôt = 1 heure).

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats et l'analyse des propriétés structurales et thermoélectriques des couches élaborées, d'abord pour les couches dopées avec de l'argent, Mg₂Sn(Ag) en §3.2, et ensuite pour celles dopées avec de l'antimoine, Mg₂Sn(Sb) en §3.3.

3.2. Propriétés des couches minces Mg₂Sn dopées Ag

3.2.1. Propriétés structurales

En ce qui concerne les propriétés structurales des couches Mg₂Sn(Ag), nous nous sommes intéressés à la composition chimique déterminée par EDS, à la composition de phase cristalline déterminée par DRX, à la texture de couches par mesure de figure de pôles, à la morphologie et à la microstructure des couches déterminées par MEB. Les résultats sont donc présentés dans cet ordre.

Composition chimique. La composition chimique des couches minces réalisées est mesurée par microanalyse X en dispersion d'énergie (EDS) en utilisant un microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM ZEISS Ultra Plus de l'Institut Néel) équipé d'un détecteur Bruker Quantax 200 ayant une résolution en énergie jusqu'à 124 eV. Pour chaque échantillon, la composition finale est déduite comme une moyenne effectuée sur au moins 10 points de mesure sur la surface de la couche, et la détermination quantitative est effectuée en utilisant des étalons en MgO, Sn pur et Ag pur.

Premièrement, les résultats de la microanalyse X montrent une composition homogène sur toute la surface de chaque échantillon analysé. En ce qui concerne leur composition, celle-ci varie comme

prévu avec la tension de polarisation des cibles Sn, et, d'après la Fig. 3.3, elle suit bien la composition déterminée à partir des calculs analytiques du taux de pulvérisation.

Vu l'incertitude de l'analyse quantitative EDS, on peut estimer que la composition stœchiométrique Mg_2Sn peut être obtenue dans la gamme de polarisations $V_{Sn(Ag)} =$ de 150 à 250 V ($V_{Mg} = 450$ V), du moins pour une distance $h = 120$ mm. À polarisation égale, pour une distance plus grande ($h = 200$ mm dans le cas présent), une légère diminution en Mg et donc du rapport Mg/Sn est observée (Fig. 3.3). Ceci suggère une plus forte dispersion des atomes Mg que celle des atomes Sn sur la distance cibles-substrat. En effet, à cette pression de 1,5 mtorr, la probabilité de collision entre les atomes métalliques et ceux du plasma est non nulle (libre parcours moyen de l'ordre de 5 cm, cf. Annexe 2.2), et compte tenu des rapports des masses atomiques $M_{Mg}/M_{Ar} = 0,6$ et $M_{Ar}/M_{Sn} \cong 0,3$, les collisions élastiques Mg-Ar seraient plus probables que celles Sn-Ar. Ceci conduirait à une perte plus importante d'atomes de magnésium sur les parois de la chambre plasma.

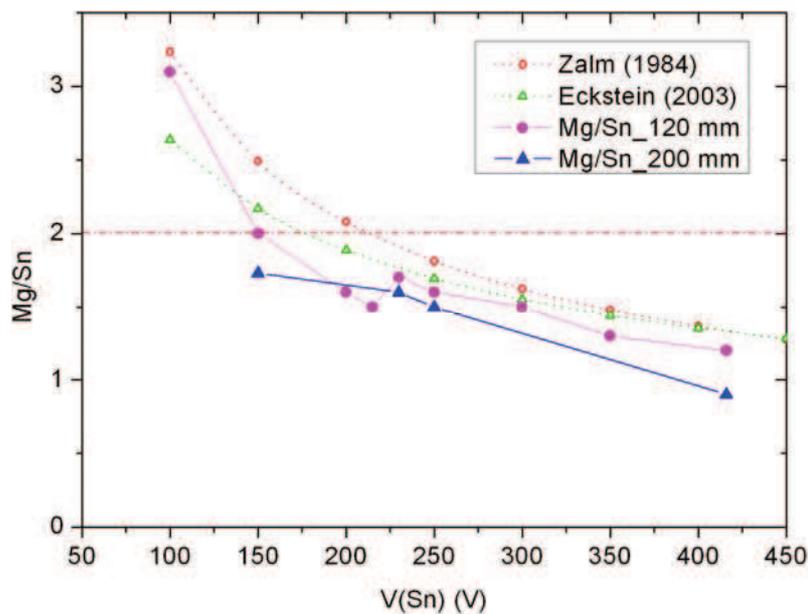


Fig. 3.3. Composition de couches minces $Mg_2Sn(Ag)$ en fonction du potentiel de polarisation négative des cibles Sn, pour deux distances $h = 120$ et 200 mm ($V_{Mg} = 450$ V).

Comme présenté dans les Tableau 3.5 et 3.6, la présence du dopage Ag est confirmée pour toutes les couches. La teneur en Ag est d'environ 1 at%, et donc près de la valeur nominale $\sim 0,7$ at%, pour les couches de composition proche de la valeur stœchiométrie $Mg/Sn = 2:1$ ou avec un excès en Sn. Pour les couches ayant un excès en Mg (faible polarisation), la teneur en Ag est plus élevée.

En ce qui concerne l'influence de la distance cibles-substrat sur la composition des couches de la *Série 2*, les résultats EDS ne montrent aucune différence significative de composition par rapport à celles de la *Série 1*, à polarisation égale.

Echantillon	$V_{\text{Sn(Ag)}} \text{ (V)}$	at% Mg	at% Sn	at% Ag	Mg/Sn
A100	100	72,6	23,2	4,2	3,1
A150	150	62,7	30,9	6,4	2,0
A200	200	59,2	37,2	3,6	1,6
A215	215	59,3	38,8	1,9	1,5
A230	230	62,5	36,8	0,7	1,7
A250	250	60,9	37,9	1,2	1,6
A300	300	59,6	39,3	1,1	1,5
A350	350	55,7	43,2	1,1	1,3
A416	416	53,3	45,6	1,1	1,2

Tableau 3.5. Composition des couches minces $\text{Mg}_2\text{Sn(Ag)}$ (*Série 1* : $h = 120 \text{ mm}$).

Echantillon	$V_{\text{Sn(Ag)}} \text{ (V)}$	at% Mg	at% Sn	at% Ag	Mg/Sn
B150-10					
B150-11	150	60,7	35,1	4,2	1,73
B150-Q					
B230-10					
B230-11	230	61,1	37,6	1,3	1,6
B230-Q					
B250-10					
B250-11	250	59,8	39,2	1,0	1,5
B250-Q					
B416-10					
B416-11	416	45,7	52,8	1,5	0,9
B416-Q					

Tableau 3.6. Composition des couches minces $\text{Mg}_2\text{Sn(Ag)}$ (*Série 2* : $h = 200 \text{ mm}$).

Concernant les impuretés, toutes les couches contiennent ~ 1 at% d'argon. L'incorporation d'atomes du gaz plasmagène dans les couches est souvent observée dans les procédés de dépôt avec assistance ionique au niveau du substrat.

La présence de ~ 2 at% d'aluminium détectée dans cette série d'échantillons est due aux cibles de Mg qui présentaient ces impuretés. Après avoir identifié l'origine de l'aluminium dans les couches, des cibles de magnésium de pureté 5N (NEYCO, France) ont été utilisées pour les dépôts ultérieurs. La teneur en oxygène trouvée est de ~ 20 at% pour les basses polarisations ($V_{\text{Sn(Ag)}} = 100$ V), de ~ 1 at% pour les dépôts où la polarisation des cibles Sn est $V_{\text{Sn(Ag)}} = 150\text{--}250$ V, et enfin, de ~ 10 at% lorsque le potentiel de polarisation est supérieur à 250 V ($V_{\text{Sn(Ag)}} > 250$ V). Nous allons revenir sur le phénomène d'oxydation des couches à la fin de ce paragraphe §3.2.1.

Composition de la phase cristalline. La composition de phase et la structure cristalline des couches sont étudiées par diffraction de rayons X (DRX) en réflexion. Les mesures DRX ont été effectuées dans un premier temps à l'aide d'un diffractomètre à cathode en cuivre $K\alpha_1\alpha_2$ (PHILIPS-Cubix, Institut Néel, Grenoble). Ensuite, quelques mesures ont pu être effectuées avec un diffractomètre à cathode en cuivre $K\alpha_1$ (Bruker D8 Advance, LMGP, Grenoble) permettant une meilleure résolution. L'identification des phases cristallines est effectuée en utilisant le logiciel EVA (SIEMENS) avec la base de données PDF-4. L'affinement des paramètres de maille, ainsi que des paramètres du profil et de l'élargissement des raies sont réalisés par la méthode de Le Bail [1] en utilisant le logiciel FullProf [2,3].

Echantillons de la Série 1. Les diagrammes de diffraction de rayons X pour la *Série 1* (substrat Si(100), $h = 120$ mm) sont présentés sur la Fig. 3.4 qui montre clairement que la composition de phase des couches varie avec la polarisation des cibles Sn.

On peut constater que toutes les couches contiennent la phase cristalline Mg_2Sn cubique (PDF 00-007-0274, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, $a = 6,763$ Å). Pour une polarisation $V_{\text{Sn(Ag)}} > 250$ V, la phase Mg_2Sn hexagonale (PDF 00-033-0866, groupe d'espace $P63/m$, $a = 13,180$ Å, $c = 6,990$ Å) apparaît, et elle devient de plus en plus importante avec l'augmentation du potentiel de polarisation, mais la phase cubique de Mg_2Sn reste toujours dominante.

On peut également constater des pics de Mg pour les basses valeurs de polarisation, de 100 à 200 V, tandis qu'au-delà de 215 V, ces pics de Mg disparaissent et des nouveaux pics peuvent être constatés. Il s'agit des pics de β -Sn dont l'intensité augmente avec le potentiel de polarisation des cibles Sn. Cette observation est en cohérence avec l'augmentation du taux de pulvérisation des cibles Sn avec le potentiel qui leur est appliqué, pendant que le potentiel des cibles Mg reste constant (450 V). Ces résultats sont également en accord avec la composition des couches donnée par la microanalyse X. Le Tableau 3.7 résume la composition de phase des couches minces déposées sur des substrats en Si(100) et à la distance cibles-substrat $h = 120$ mm.

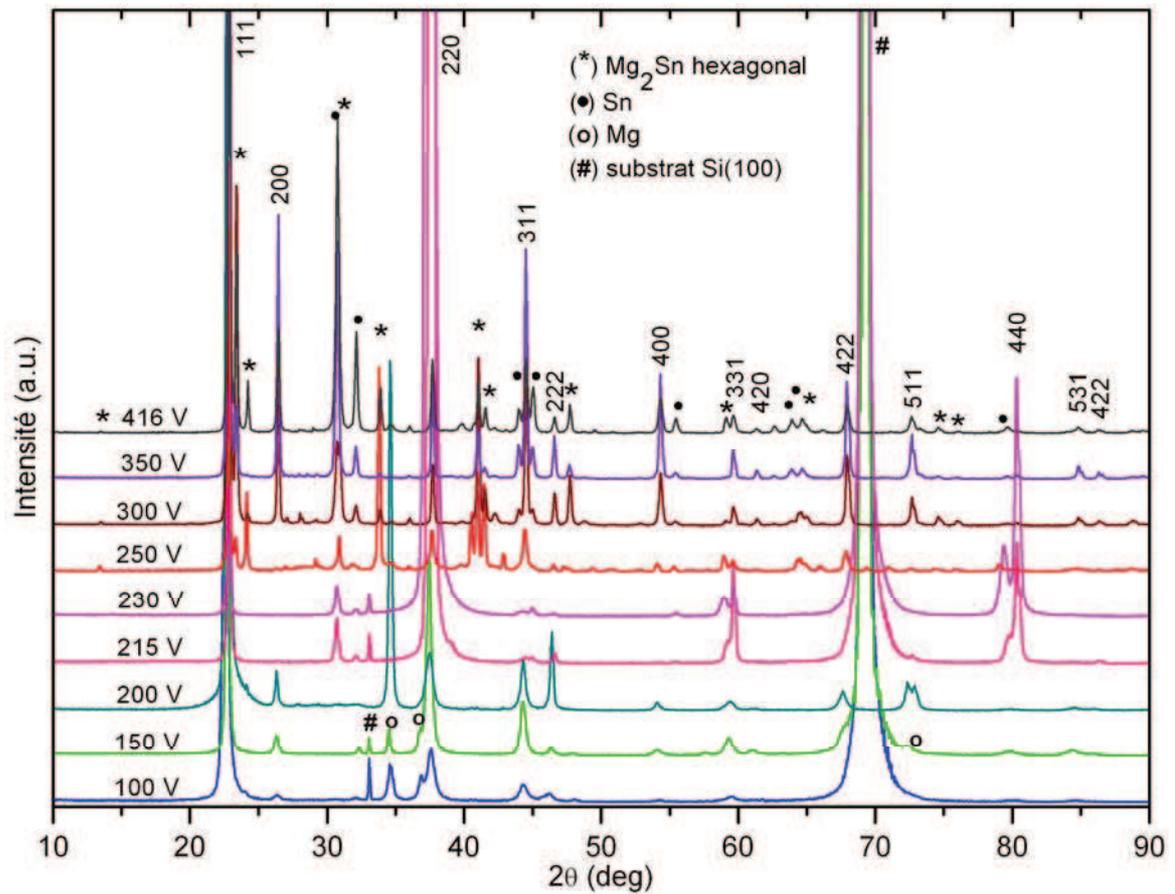


Fig. 3.4. Diffractogrammes X des couches $Mg_2Sn(Ag)$ pour différents potentiels $V_{Sn(Ag)}$ de polarisation des cibles Sn, $V_{Mg} = 450$ V (Série 1 : $h = 120$ mm).

Echantillon	$V_{Sn(Ag)}$ (V)	Composition de phase
A100	100	Mg_2Sn cubique Mg
A150	150	
A200	200	Mg_2Sn cubique Sn
A215	215	
A230	230	Mg_2Sn cubique Mg_2Sn hexagonal
A250	250	
A300	300	Sn
A350	350	
A416	416	

Tableau 3.7. Composition de phase des couches $Mg_2Sn(Ag)$ pour différents potentiels $V_{Sn(Ag)}$, $V_{Mg} = 450$ V (Série 1 : $h = 120$ mm).

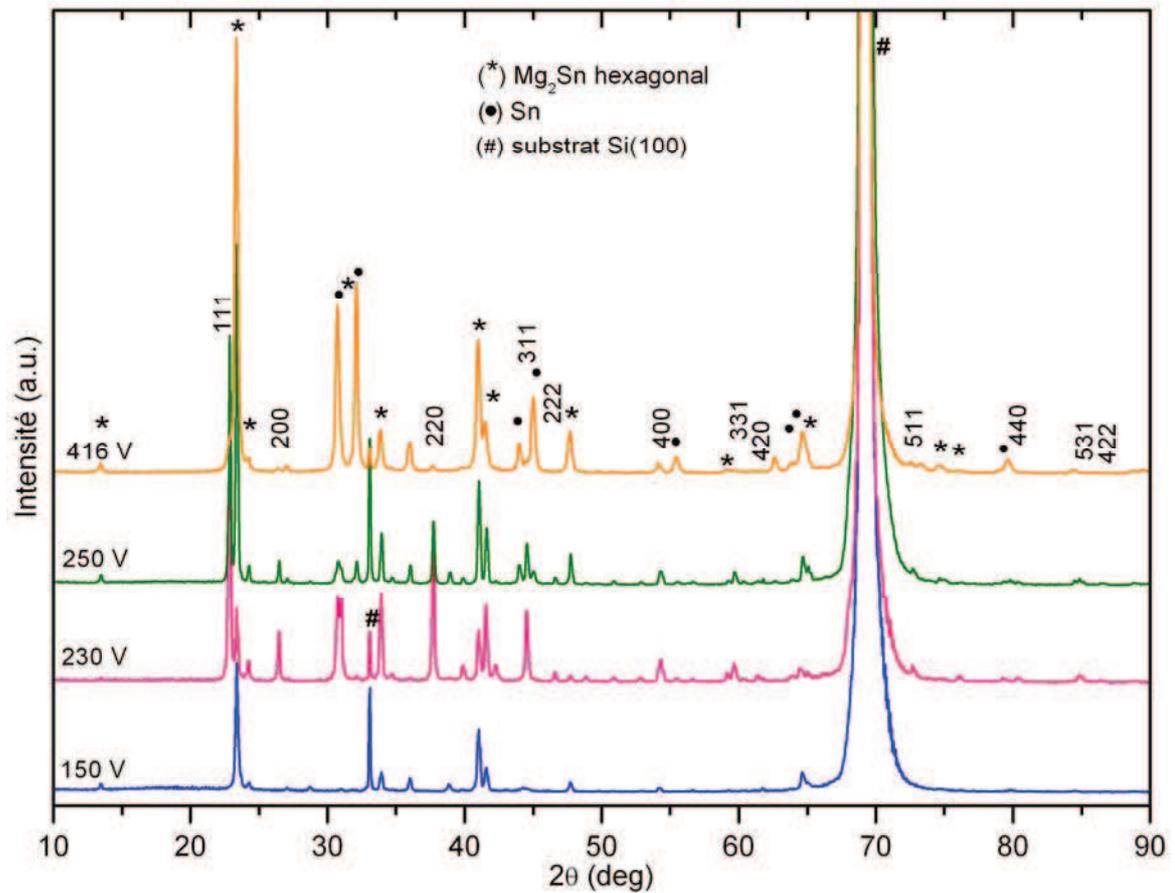


Fig. 3.5. Diffractogrammes X des couches $Mg_2Sn(Ag)$ pour différents potentiels $V_{Sn(Ag)}$, $V_{Mg} = 450$ V (Série 2 : $h = 200$ mm, substrat Si(100)).

Echantillon	$V_{Sn(Ag)}$ (V)	Composition de phase
B150-10	150	Mg ₂ Sn hexagonale
B150-11		
B150-Q		
B230-10	230	
B230-11		
B250-10	250	Mg ₂ Sn cubique
B250-11		Mg ₂ Sn hexagonal
B250-Q		Sn
B416-10	416	
B416-11		
B416-Q		

Tableau 3.8. Composition de phase des couches $Mg_2Sn(Ag)$ pour différents potentiels $V_{Sn(Ag)}$, $V_{Mg} = 450$ V (Série 2 : $h = 200$ mm).

Echantillons de la Série 2. D'après la Fig. 3.5, pour les couches minces déposées à la distance cibles-substrat $h = 200$ mm, la phase Mg_2Sn cubique est la phase dominante pour des potentiels de polarisation des cibles Sn de 230 à 250 V, c'est-à-dire pour des valeurs correspondant à une composition proche de la valeur stœchiométrique $Mg/Sn = 2 : 1$. La phase Mg_2Sn hexagonale est également présente, en revanche, par rapport à la *Série 1*, cette phase devient dominante pour les potentiels extrêmes, $V_{Sn(Ag)} = 150$ V et $V_{Sn(Ag)} = 416$ V. Les pics Mg ne sont plus présents, par contre les pics β -Sn apparaissent bien à partir de 230 V de polarisation.

Par ailleurs, pour cette *Série 2*, aucune différence particulière n'est remarquée dans la composition de phase pour les trois types de substrats utilisés, Si (100), Si (111) et verre (Fig. 3.6). La nature du substrat n'influence donc pas la croissance des couches, ce qui peut être expliqué par leur épaisseur importante ($\sim \mu m$) déposée dans des conditions loin de celles d'une croissance épitaxiale.

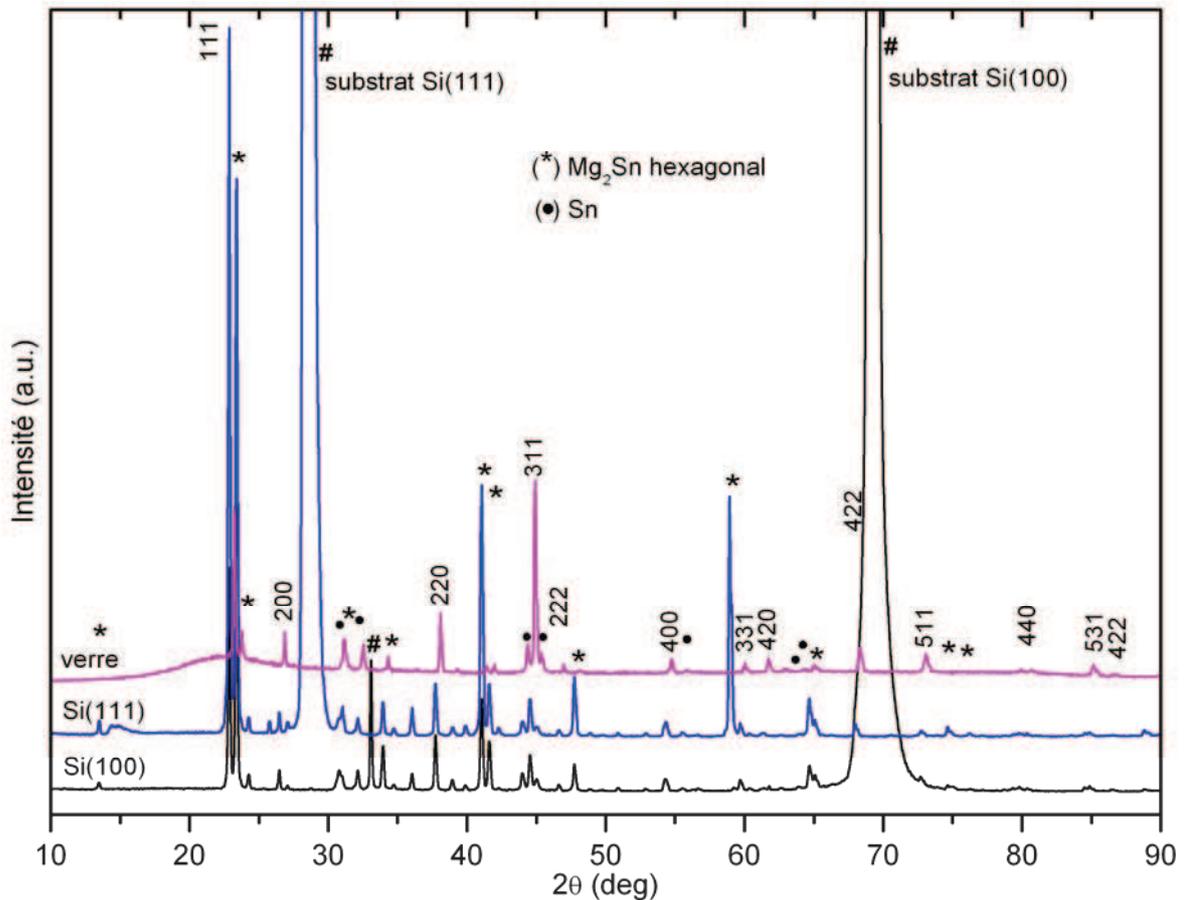


Fig. 3.6. Diffractogrammes X des couches $Mg_2Sn(Ag)$ pour différents substrats : Si(100), Si(111) et verre (*Série 2* : $h = 200$ mm, $V_{Sn(Ag)} = 250$ V, $V_{Mg} = 450$ V).

Pour conclure sur les deux séries, l'analyse par diffraction de rayons X (DRX) confirme les résultats de la microanalyse X (EDS) concernant l'influence du potentiel de polarisation sur la composition de couches Mg_2Sn . Toutes les couches sont polycristallines et elles comportent des phases Mg_2Sn distinctes, cubique et hexagonale, cette dernière pouvant devenir la phase dominante du dépôt. Cette phase, caractéristique des matériaux massifs synthétisés dans des conditions de haute pression et de haute température, est souvent observée dans les couches minces déposées par pulvérisation [4–6]. Cela peut s'expliquer par la spécificité du dépôt par pulvérisation qui est un procédé basse pression, basse température, et donc hors équilibre thermodynamique. La surface du matériau en croissance est soumise à un flux d'atomes énergétiques (1–10 eV) qui perdent très rapidement leur énergie lors de l'impact avec la surface. Cette relaxation brusque en énergie des atomes explique la formation des phases métastables dans les couches minces [4,6]. Par ailleurs, cette phase Mg_2Sn hexagonale a déjà été obtenue, soit directement dans le composé Mg_2Sn élaboré à l'état massif [7–9], soit par la transformation de la phase cubique en phase hexagonale lorsque le composé Mg_2Sn à l'état massif est soumis à une température supérieure à ~900 K [10].

Texture. Les diagrammes de diffraction de rayons X permettent une première analyse de la présence éventuelle d'une orientation préférentielle des cristallites (*i.e.* texture) dans les couches minces déposées. En effet, la Fig. 3.7 suggère que les couches de la *Série 1* ($h = 120$ mm) présentent une texture dont le degré et la direction dépendent de la tension de polarisation des cibles Sn. Dans le cas présent, il s'agit des couches correspondant aux potentiels de 200 V (pour la direction (111)) et de 215 et 230 V (pour la direction (220)). D'après la Fig. 3.5, la texture des couches de la *Série 2* ($h = 200$ mm) est moins marquée.

La présence de texture a été ensuite vérifiée par la mesure de figure de pôles en utilisant un diffractomètre (Seifert Debyeflex 3003, à l'Institut Néel). Les figures de pôles de deux couches de la *Série 1*, l'une correspondant à 200 V, et l'autre à 215 V de polarisation des cibles Sn, sont présentées sur la Fig. 3.8. Cette figure confirme que ces deux couches présentent bien une forte texture, de type fibre, du plan (111) à $V_{Sn(Ag)} = 200$ V, et du plan (220) à $V_{Sn(Ag)} = 215$ V. En effet, pour la couche déposée à $V_{Sn(Ag)} = 200$ V, la figure de pôles du plan (111) présente seulement le pôle de forte intensité de ce plan. La texture de même plan (111) apparaît sur les figures de pôles des plans (200) et (220) sous forme d'anneaux respectivement à $52,3^\circ$ et $28,3^\circ$. De même, pour la couche correspondant à $V_{Sn(Ag)} = 215$ V, la texture du plan (220) est montrée par les figures de pôles des plans (220) – pôle de forte intensité, (200) – avec l'anneau à 45° , et (111) – avec l'anneau à $28,3^\circ$.

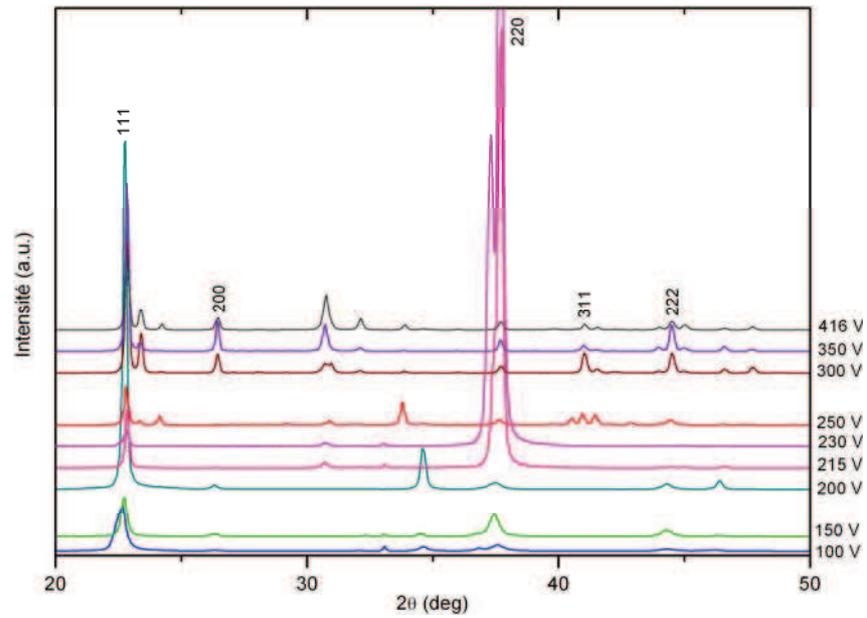


Fig. 3.7. Diffractogrammes X des couches Mg₂Sn (*Série 1* : $h = 120$ mm).

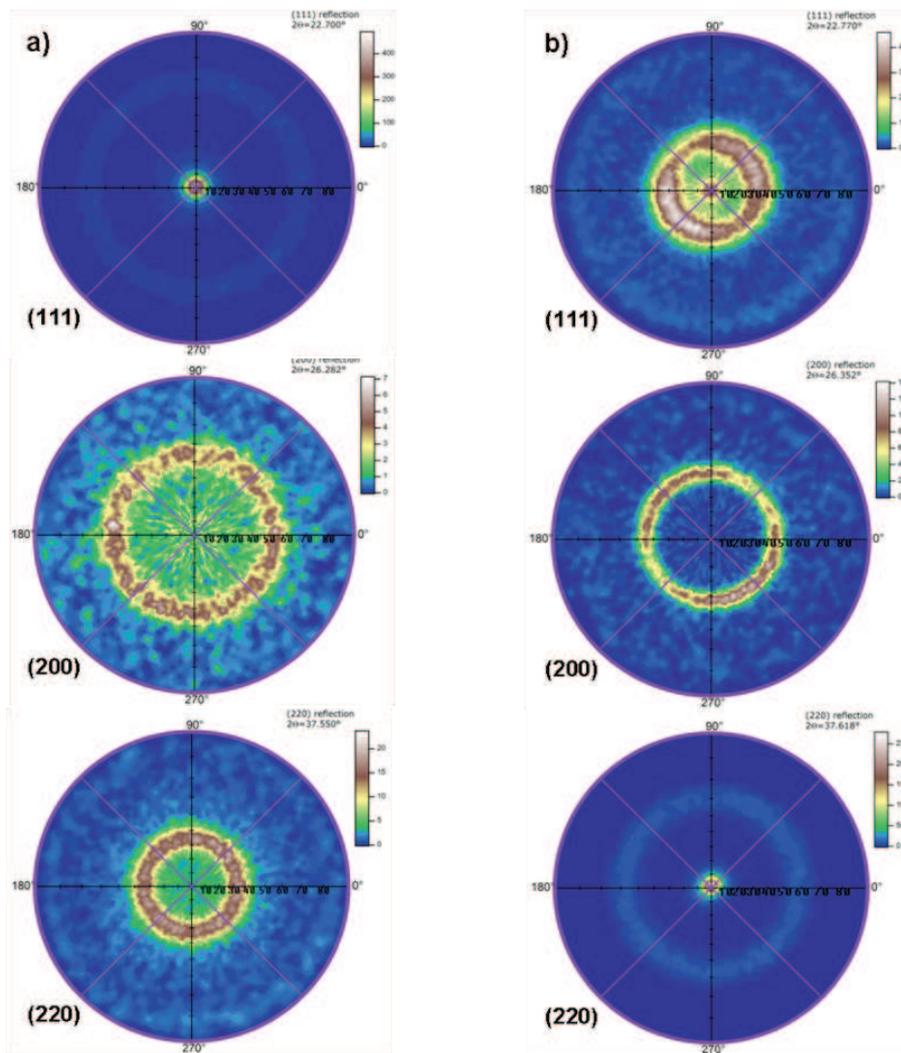


Fig. 3.8. Figures de pôles des couches Mg₂Sn(Ag) pour $V_{\text{Sn(Ag)}} = 200$ V (a) et 215 V (b) (*Série 1*).

De manière générale, les couches minces déposées par PVD présentent souvent une texture importante [6]. Il est connu que cette texture résulte de la croissance de couches minces selon un ou plusieurs plans préférentiels afin de minimiser l'énergie de surface. Ces plans préférentiels correspondent à des plans de faible indice, comme par exemple les plans (111) et (110) de la phase cubique à faces centrées.

Comme précisé dans le Chapitre 2, pour développer une texture, les adatoms doivent avoir une mobilité suffisante pour pouvoir s'organiser selon un plan préférentiel. La texture des couches réalisées, ainsi que leur nature polycristalline, démontrent que la mobilité des adatoms est importante, et ceci dès la température ambiante du substrat. Cette mobilité élevée peut s'expliquer toujours par l'apport en énergie cinétique des atomes pulvérisés et des ions assistant la croissance de couches. Toutefois, la sélectivité d'orientation préférentielle selon un plan ou un autre, comme par exemple le plan (111) à $V_{\text{Sn(Ag)}} = 200 \text{ V}$ par rapport au plan (220) à $V_{\text{Sn(Ag)}} = 215 \text{ V}$, n'est pas claire pour l'instant.

L'orientation préférentielle des plans cristallins (texture) peut avoir une influence positive à la fois sur l'anisotropie des propriétés thermoélectriques et sur les propriétés mécaniques de couches, comme dans le cas des alliages à base de Bi_2Te_3 dont la structure cristalline est de basse symétrie [11]. Toutefois, dans le cas des phases présentant une structure cristalline de haute symétrie, comme la phase Mg_2Sn cubique dans notre cas, l'obtention d'une telle anisotropie, due à l'orientation préférentielle des plans cristallins, devrait être moins évidente.

Morphologie et microstructure. La morphologie de surface et de section perpendiculaire des couches a été examinée par microscopie électronique à balayage à émission de champ de haute résolution (FESEM ZEISS Ultra Plus à l'Institut Néel). En plus de la taille latérale des grains observée par MEB, la taille des cristallites est estimée à partir de l'élargissement des pics de diffraction de rayons X (DRX) en utilisant la formule de Scherrer (cf. Chapitre 2, §2.2.1). Pour cela, après l'affinement effectué à l'aide du programme FullProf, l'élargissement des pics est déduit par déconvolution de la fonction de forme du diffractomètre X. Celle-ci est déterminée en utilisant le matériau standard LaB_6 (NIST SRM 660a).

Les résultats obtenus et en partie présentés sur les Figs. 3.9 et 3.10, montrent bien une morphologie de surface granulaire. Comme présenté sur la Fig. 3.9, la taille latérale des grains est de quelques dizaines jusqu'à quelques centaines de nanomètres pour la *Série 1* ($h = 120 \text{ mm}$), pour atteindre le micron pour la *Série 2* ($h = 200 \text{ mm}$). À potentiel de polarisation égal, la taille latérale des grains augmente avec la distance cibles-substrat (cf. Fig. 3.9 b et d). Pour une distance cibles-substrat donnée, la taille latérale des grains augmente avec la tension de polarisation des cibles Sn (cf. Fig. 3.9 a–c).

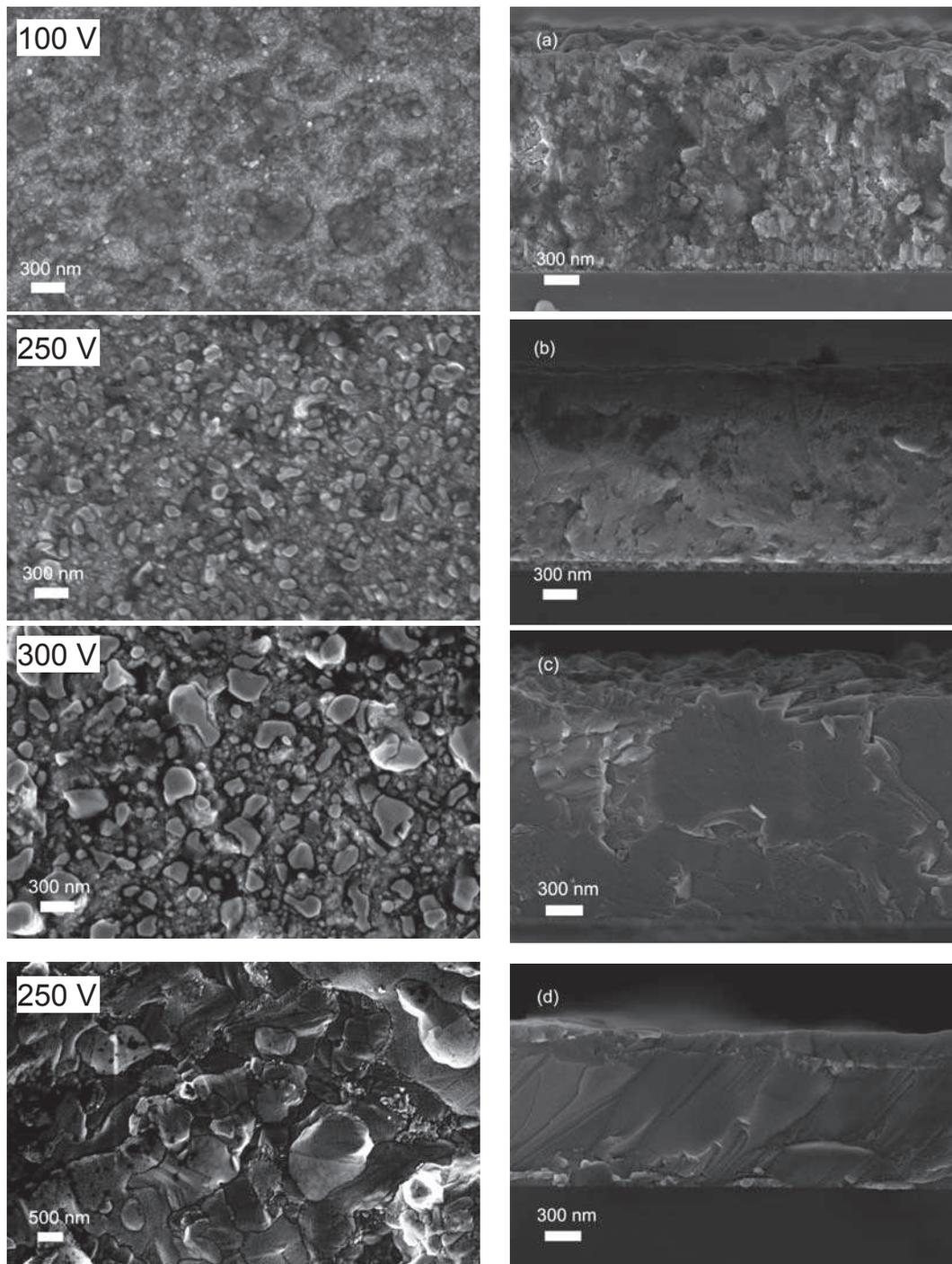


Fig. 3.9. Morphologie de surface (gauche) et de section (droite) des couches $\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Ag})$ pour différents potentiels $V_{\text{Sn}(\text{Ag})}$ à : $h = 120$ mm (a–c), et $h = 200$ mm (d).

Comme on peut le constater sur les Figs. 3.4 et 3.5, les raies de diffraction X de toutes les couches présentent des élargissements importants, ce qui suggère une taille nanométrique des cristallites. En effet, l'application de la formule de Scherrer relève pour la *Série 1* ($h = 120$ mm) une taille moyenne des cristallites allant de ~ 15 nm jusqu'à ~ 100 nm, lorsque la polarisation des cibles de Sn

augmente de 100 V à 416 V. En ce qui concerne la *Série 2* ($h = 200$ mm), la taille moyenne des cristallites déterminée est plus élevée, et elle varie de 100 nm jusqu'à 210 nm pour un potentiel de polarisation allant de 150 V jusqu'à 416 V. Par rapport à la taille des grains, celle des cristallites est considérablement plus petite, d'où la conclusion simple que chaque grain doit comporter plusieurs cristallites. Cela signifie que les couches présentent une forte densité de joints entre les cristallites. Or, ces joints sont considérés comme un moyen très efficace de dispersion des phonons de moyenne et de grande longueur d'onde, et donc de réduction de la conductivité thermique (cf. Chapitre 1, §1.4.3).

La morphologie de la section transversale de couches (Fig. 3.9, colonne de droite) permet de mieux comprendre leur évolution pendant le dépôt. Toutes les couches présentent une morphologie caractéristique aux dépôts par pulvérisation, c'est-à-dire, caractéristique de la zone T du diagramme de zones de structure (cf. Chapitre 2, §2.1.1). Les couches de la *Série 1* ($h = 120$ mm) présentent une porosité plus ou moins importante, en fonction de la polarisation des cibles. En effet, une porosité plus importante est obtenue pour des faibles potentiels de polarisation, c'est-à-dire pour un flux atomique pulvérisé plus faible, l'augmentation du potentiel conduisant à des couches plus denses (Fig. 3.9 de a à c). En ce qui concerne l'influence de la distance cibles-substrat, à polarisation égale, les couches sont plus compactes lorsque la distance h est plus grande (Fig. 3.9, b et d).

D'autre part, pour la *Série 2*, l'étude de l'influence du substrat, Si (100), Si (111), verre, sur la morphologie de surface et transversale ne montre aucun impact significatif (Fig. 3.10). Les interfaces lisses (Figs. 3.9 et 3.10) révèlent une bonne adhérence, pour tous les potentiels appliqués, et ce quelle que soit la nature du substrat. De manière générale, les couches obtenues par PVD ont une meilleure adhérence que celles obtenues par la technique d'évaporation (cf. Chapitre 2, §2.1.1), et ce grâce à l'énergie des atomes pulvérisés. De plus, le nettoyage *in situ* des substrats par bombardement ionique ne peut que contribuer à l'amélioration de l'adhérence de couches. Bien évidemment, l'adhérence assure une bonne tenue mécanique de couches, aspect très important dans la fabrication des dispositifs à base de couches minces.

L'imagerie de section permet de déterminer l'épaisseur des couches. Celle-ci est comprise entre 2 et 3 μm pour les couches déposées à $h = 120$ mm, et de l'ordre ~ 1 μm lorsque la distance cibles-substrat est de 200 mm (Tableau 3.1 et Tableau 3.2). Il est intéressant de noter que l'épaisseur des couches n'augmente pas de façon monotone avec la tension de polarisation des cibles Sn alors que leur taux de pulvérisation, et donc le flux atomique sur la surface du substrat, augmentent avec le potentiel de polarisation. Cette évolution est bien évidemment corrélée à la densification de couches avec l'augmentation du potentiel de polarisation, comme précisé plus haut.

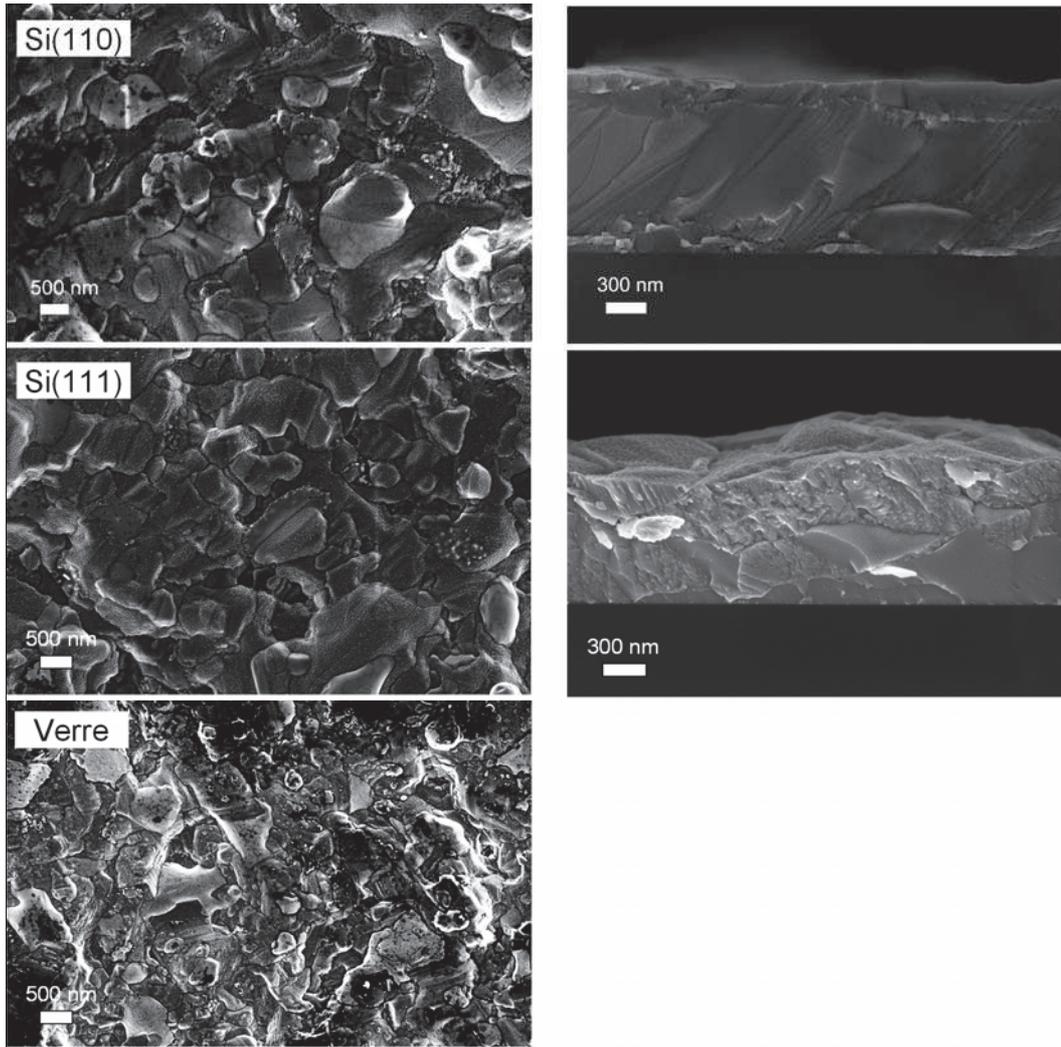


Fig. 3.10. Morphologie de surface (gauche) et transversale (droite) des couches minces pour trois types de substrats (Série 2 : $h = 200$ mm, $V_{\text{Sn(Ag)}} = 250$ V, $V_{\text{Mg}} = 450$ V).

L'augmentation de la taille latérale des grains et des cristallites, ainsi que la densification des couches avec le potentiel de polarisation des cibles Sn, à $h = 120$ mm, peuvent être attribuées à une amélioration de la mobilité des adatoms en surface, et ce grâce à une quantité d'énergie plus grande des atomes pulvérisés transférée à la surface du substrat (flux atomique émis plus important lorsque la polarisation augmente). Toutefois, la vitesse plus faible de dépôt constatée pour une distance plus grande, $h = 200$ mm, démontre que le flux atomique au niveau du substrat est réduit. Cette diminution concerne, aussi bien les atomes d'étain, que ceux de magnésium (avec une diminution plus importante pour Mg, comme précisé lors de la discussion de la Fig. 3.3). Ceci est dû à l'angle d'ouverture du flux atomique émis et transporté jusqu'à la surface de dépôt. En effet, pour un même flux émis, une surface placée à une plus grande distance par rapport aux cibles est soumise à un flux moins important. Cela revient à une diminution de la quantité d'énergie des atomes apportée sur la surface de dépôt. Malgré cette diminution globale en énergie pour une

distance plus grande ($h = 200$ mm), la taille des grains et des cristallites est plus grande, et les couches sont plus denses. Cette amélioration des couches ne peut être alors expliquée que par une diffusion sur des longueurs plus grandes des adatoms sur la surface.

La morphologie des couches prend toute son importance lorsqu'on considère leurs propriétés thermoélectriques. En effet, la conductivité électrique et la conductivité thermique sont fortement dépendantes de la porosité et de la taille des cristallites, une forte porosité pouvant conduire à la diminution, aussi bien des propriétés électriques, que thermiques des couches. Or, un bon matériau thermoélectrique doit avoir une faible conductivité thermique et en même temps une bonne conductivité électrique. Lorsque les mesures de conductivité seront réalisées, il faudra identifier les conditions de dépôt permettant un compromis entre ces deux paramètres afin de pouvoir optimiser le facteur de mérite.

Oxydation de couches post-dépôt. En raison de la forte réactivité chimique du Mg, l'oxydation des couches, qui peut avoir lieu au cours du dépôt, peut être encore plus importante lors de l'exposition à l'air des échantillons. L'oxydation dépend notamment de la microstructure et, en particulier, de la porosité, cette dernière favorisant la diffusion de l'oxygène dans les couches. Effectivement, après une longue période d'exposition à l'air (*i.e.* quelques semaines), l'aspect métallique brillant des couches dérive vers une couleur légèrement plus sombre.

Les résultats de la microanalyse X montrent que les couches poreuses et riches en Mg, *i.e.* celles déposées à faible potentiel de polarisation ($V_{\text{Sn(Ag)}} = 100$ et 150 V), présentent jusqu'à 20 at% d'oxygène après plus d'un an d'exposition à l'air. Comme l'analyse EDS des couches déposées à $V_{\text{Sn(Ag)}} = 100$ V, effectuée juste après dépôt, conduit à une concentration de même ordre de grandeur (voir paragraphe **Composition chimique**), cela signifie que ces couches s'oxydent dès l'exposition à l'air. Pour les couches déposées à $V_{\text{Sn(Ag)}} = 150$ V, l'oxydation se produit dans le temps, la concentration d'oxygène ayant évolué de 1 at% (après dépôt) jusqu'à 20 at% (un an après dépôt). Par contre, les couches denses et de composition proche de la valeur stœchiométrique Mg_2Sn ($V_{\text{Sn(Ag)}} = 230-250$ V) n'évoluent pas dans le temps, puisque le contenu en oxygène n'excède pas les 3 at% après plus d'un an d'exposition à l'air. Par ailleurs, aucun changement significatif en termes de résistivité électrique de ces couches n'a été constaté après un an, ce qui confirme leur stabilité vis-à-vis de l'oxydation.

3.2.2. Performances thermoélectriques

Une évaluation préliminaire des performances thermoélectriques de couches minces $\text{Mg}_2\text{Sn(Ag)}$ a été effectuée par mesure de résistivité électrique et du coefficient Seebeck à température ambiante.

La résistivité électrique a été mesurée par la méthode à 4 pointes, en utilisant un système automatisé (Lucas Signatone Pro4-4000, LMGP, Grenoble). La méthode de double configuration

(selon le standard ASTM Standard F84-99) a été utilisée pour éliminer l'erreur de mesure due aux effets de bord (cf. Chapitre 2, §2.3.2). Pour respecter la distance minimale requise entre les pointes et le bord des échantillons, la taille des échantillons est d'au moins $10 \times 10 \text{ mm}^2$ (pour une distance entre pointes de $\cong 1,016 \text{ mm}$). Pour chaque échantillon, la résistivité représente la moyenne d'au moins trois mesures effectuées sur des zones différentes de la surface de l'échantillon.

Le coefficient Seebeck a été mesuré avec un système conçu et monté chez Schneider Electric TEC38 à Grenoble. Un gradient de température $\pm \Delta T$ d'environ 5-10 K est établi entre un point de l'échantillon chauffé et un autre laissé à température flottante. La tension thermoélectrique ΔV est mesurée à l'aide d'un nano-voltmètre. Le gradient de température ΔT ainsi que la tension ΔV sont mesurés directement sur la surface des couches pour assurer une bonne précision. Le coefficient Seebeck est ensuite déduit comme la pente de la droite $\Delta V = f(\Delta T)$ obtenue par régression linéaire des points expérimentaux. Compte tenu de l'accessibilité restreinte sur le site de Schneider Electric, seuls les échantillons présentant une composition proche de la valeur stœchiométrique $\text{Mg/Sn} = 2 : 1$ ont été choisis pour les mesures de coefficient Seebeck.

Les résultats obtenus pour la conductivité électrique σ et le coefficient Seebeck S , ainsi que le facteur de puissance $S\sigma^2$ sont présentés dans le Tableau 3.9. Ces résultats concernent aussi bien les couches $\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Ag})$, que deux autres couches non dopées. En effet, pour mettre en évidence le rôle du dopage, deux échantillons Mg_2Sn sont réalisés, en utilisant des cibles Mg et Sn où Sn est non dopé. Sur la base des résultats présentés en §3.1.1, les potentiels de polarisation des cibles Sn sont de 230 V et de 250 V, la polarisation des cibles Mg étant toujours maintenue à 450 V. Leurs valeurs figurent dans le Tableau 3.9 entre parenthèses.

Tout d'abord, on peut constater que toutes les couches $\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Ag})$ dopées ont des coefficients Seebeck positifs par rapport à celles non dopées qui présentent des coefficients négatifs, d'où le rôle évident du dopage de type p (Ag). Le rôle du dopage ressort également de la conductivité électrique qui est considérablement plus élevée pour les couches dopées que pour les couches non dopées. Les valeurs de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck pour les deux couches Mg_2Sn stœchiométriques (*i.e.* couches déposées à $V_{\text{Sn}(\text{Ag})} = V_{\text{Sn}} = 250 \text{ V}$, et à $h = 120 \text{ nm}$) sont en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature pour Mg_2Sn à l'état massif, avec et sans dopage [12–16]. Le facteur de puissance maximal, $\sim 4,35 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$, correspond à une composition proche de la valeur stœchiométrique (cf. Tableau 3.5).

Les couches correspondant aux basses valeurs de polarisation, $V_{\text{Sn}(\text{Ag})}$ de 100 à 200 V, présentent une conductivité électrique élevée et un faible coefficient Seebeck, ce qui est compatible avec leur composition riche en magnésium révélée par la microanalyse X et par diffraction de rayons X. Les couches riches en étain ($V_{\text{Sn}(\text{Ag})}$ de 300 à 416 V), montrent une conductivité électrique d'un ordre de grandeur plus faible que celles ayant un excès de magnésium, mais le coefficient Seebeck est largement plus élevé.

Echantillon	$V_{\text{Sn(Ag)}}$ (V)	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	S (μVK^{-1})	σS^2 $\times 10^{-3}$ ($\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$)
<i>Série 1 : h = 120 mm</i>				
A100	100	$1,10 \times 10^4$	21,2	0,48
A150	150	$2,40 \times 10^4$	–	–
A200	200	$7,97 \times 10^3$	68,6	3,75
A215	215	$4,36 \times 10^2$	116,2	0,59
A230	230	$3,91 \times 10^2$ ($2,52 \times 10^1$)	158,1 (–5.1)	0,98
A250	250	$1,05 \times 10^3$ ($7,33 \times 10^1$)	203,5 (–100,2)	4,35
A300	300	$1,31 \times 10^3$	160,6	3,38
A350	350	$1,75 \times 10^3$	–	–
A416	416	$2,56 \times 10^3$	–	–
<i>Série 2 : h = 200 mm</i>				
B150-10	150	$4,52 \times 10^3$	–	–
B230-10	230	$2,85 \times 10^3$	120,3	4,12
B250-10	250	$2,06 \times 10^3$	156,1	5,02
B416-10	416	$1,04 \times 10^4$	–	–

Tableau 3.9. Propriétés électriques des couches $\text{Mg}_2\text{Sn(Ag)}$ et Mg_2Sn (valeurs entre parenthèses).

En ce qui concerne l'influence de la distance, $h = 120$ mm et $h = 200$ mm, pour un même potentiel de polarisation, la conductivité électrique des couches augmente avec la distance, tandis que le coefficient Seebeck diminue. Cette évolution est en accord avec l'observation sur la microstructure des couches obtenues à $h = 200$ mm (couches plus denses, taille de grains et de cristallites plus grande), d'où un facteur de puissance qui atteint la valeur la plus élevée de l'ensemble des échantillons, soit $\sim 5,02 \times 10^{-3} \text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$. La conductivité électrique est de presque 2 ordres de grandeur supérieure à celle du monocristal Mg_2Sn non dopé à l'état massif [12,17]. A titre d'exemple, la valeur maximale du facteur de puissance, obtenue pour $V_{\text{Sn(Ag)}} = 250$ V ($h = 200$ mm), est comparable au facteur de puissance des composés thermoélectriques Bi_2Te_3 qui est $\sim 5 \times 10^{-3} \text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ [18].

Comme déjà précisé dans le Chapitre 2, la conductivité thermique n'a pu être mesurée. Toutefois, si on considère que les couches minces réalisées sont polycristallines avec des cristallites de taille nanométrique, on peut s'attendre à une plus faible conductivité thermique que celle du même

matériau à l'état massif (mono ou polycristallin), qui est $\kappa \approx 5-7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [12,19,20]. En considérant une conductivité thermique comme celle du matériau à l'état massif, le meilleur facteur de mérite adimensionnel ZT (cf. relation 1.21) à la température ambiante serait donc de 0,3 pour nos couches minces $\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Ag})$. Malgré le bon facteur de puissance obtenu, la valeur $ZT \cong 0,3$ reste assez modeste, et ce à cause de la conductivité thermique élevée considérée ici. Par ailleurs, la valeur du facteur de puissance déterminé à la température ambiante pourrait être plus élevée lorsque le matériau opère dans son domaine de température optimal (500-800 K), d'où un facteur de mérite certainement plus grand.

Pour conclure sur le composé Mg_2Sn dopé Ag, des couches minces polycristallines, bien cristallisées, ont été déposées sur des substrats respectivement en silicium et en verre à température ambiante par co-pulvérisation de cibles individuelles de chaque élément constituant (Mg, Sn). La modification de l'énergie de bombardement ionique par le biais du potentiel de polarisation (polarisation individuelle de chaque type de cibles) à flux ionique constant (pression du gaz plasmagène et puissance micro-onde constantes), permet d'obtenir de manière reproductible des couches de composition chimique contrôlée, de différentes compositions de phase cristalline, et de différentes morphologies. L'ensemble de couches comporte la phase cubique C15, mais certaines conditions opératoires permettent d'obtenir la phase hexagonale C14 comme phase dominante. Sachant que la phase hexagonale devrait avoir un comportement plus métallique que celui de la phase cubique, la formation de cette phase et son influence sur les propriétés thermoélectriques de couches minces Mg_2Sn pourrait constituer une voie d'exploration intéressante.

La caractérisation électrique montre que, à température ambiante, le composé Mg_2Sn dopé ~ 1 at% peut développer un facteur de puissance de $\sim 5,02 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$. Si à l'heure actuelle nous ne pouvons pas fournir la valeur de la conductivité thermique, il est au moins possible d'affirmer que la réduction à la taille nanométrique des cristallites ne peut que favoriser la diminution de la conductivité thermique. L'étude de l'influence de la taille des cristallites sur la conductivité thermique des couches réalisées reste donc un sujet ouvert.

3.3. Propriétés des couches minces Mg₂Sn dopées Sb

3.3.1. Propriétés structurales

Tout comme pour les couches Mg₂Sn(Ag), les propriétés structurales des couches dopées avec de l'antimoine, Mg₂Sn(Sb), sont présentées dans le même ordre, à savoir : composition chimique (EDS), composition de phase (DRX), texture de couches (DRX), morphologie et microstructure (MEB).

Composition chimique. La composition chimique des couches minces réalisées en utilisant des cibles individuelles Mg et Sn, avec ces dernières dopées Sb, est présentée dans le Tableau 3.10. Comme on peut le constater, pratiquement toutes les couches présentent une composition proche de la valeur stœchiométrique Mg/Sn = 2:1, excepté celle de la *Série 1* pour un potentiel $V_{\text{Sn(Sb)}} = 200$ V qui présente un excès de Mg. L'élément dopant Sb est bien présent dans toutes les couches, avec une teneur d'environ 0,3 at% pour la *Série 1* ($h = 120$ mm), et autour de 1,5 at% pour la *Série 2* ($h = 200$ mm) par rapport à la valeur nominale ~0,7 at%. La quantité de dopant Sb doit être considérée comme indicative, en raison de l'incertitude relativement importante de mesures induite par le rapprochement des raies émises par Sn et Sb. En effet, ces raies sont très proches, l'écart est de ~160 eV pour les raies L_{α} , et de ~180 eV pour les raies L_{β} , c'est-à-dire un écart à la limite de la résolution nominale du détecteur utilisé (~128 eV).

Tout comme pour Mg₂Sn(Ag), la composition des couches Mg₂Sn(Sb) n'est pas influencée de manière significative par la distance cibles-substrat, la légère diminution du taux de Mg est également observée lorsque la distance est plus grande (§3.2.1), sauf pour la polarisation $V_{\text{Sn(Sb)}} = 230$ V.

Echantillon	$V_{\text{Sn(Sb)}} \text{ (V)}$	at% Mg	at% Sn	at% Sb	at% O	at% Ar	Mg/Sn
<i>Série 1 : h = 120 mm</i>							
C200	200	67,3	27,2	0,3	2,3	2,9	2,5
C230	230	58,3	35,7	0,3	1,0	4,7	1,6
C250	250	62,8	32,3	0,2	1,1	3,6	1,9
<i>Série 2 : h = 200 mm</i>							
D200	200	63,4	31,6	1,3	2,0	1,7	2,0
D230	230	61,9	34,8	1,8	1,1	0,4	1,8
D250	250	61,2	35,8	1,7	1,0	0,3	1,7

Tableau 3.10. Composition des couches minces Mg₂Sn(Sb), $V_{\text{Mg}} = 450$ V
(*Série 1* : $h = 120$ mm et *Série 2* : $h = 200$ mm).

En ce qui concerne les impuretés, il faut retenir que toutes les couches contiennent 1–2 at% d'oxygène. La présence d'atomes d'argon est plus marquée dans les couches déposées à la distance $h = 120$ mm, fait qui est très probablement dû au fait qu'à cette distance, le porte-substrat est immergé dans un plasma plus dense (cf. §2.2.3). Comme pour l'élaboration des couches $Mg_2Sn(Sb)$ des cibles Mg de meilleure qualité ont été utilisées (pureté 5N, NEYCO), les couches réalisées ne présentent plus des impuretés d'aluminium.

Composition de phase. La Fig. 3.11 présente les diffractogrammes X des couches minces déposées sur substrat Si(100), pour les 3 polarisations des cibles Sn et à la distance $h = 120$ mm. Les 3 couches sont polycristallines, la phase cubique (PDF 00-007-0274, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, $a = 6,763$ Å) du composé Mg_2Sn étant la seule phase présente. Il n'y a donc pas de phase hexagonale pour cette *Série 1*. Les résultats DRX confirment la composition des couches telle que relevée par microanalyse X. En effet, la couche correspondant à la polarisation des cibles Sn à 200 V présente un pic résiduel de Mg, cette couche ayant un excès en magnésium par rapport à la composition stœchiométrique. Aucun pic résiduel d'étain n'est observé, ce qui indique que les polarisations choisies, 230 V et 250 V, conduisent bien à des compositions stœchiométriques Mg_2Sn .

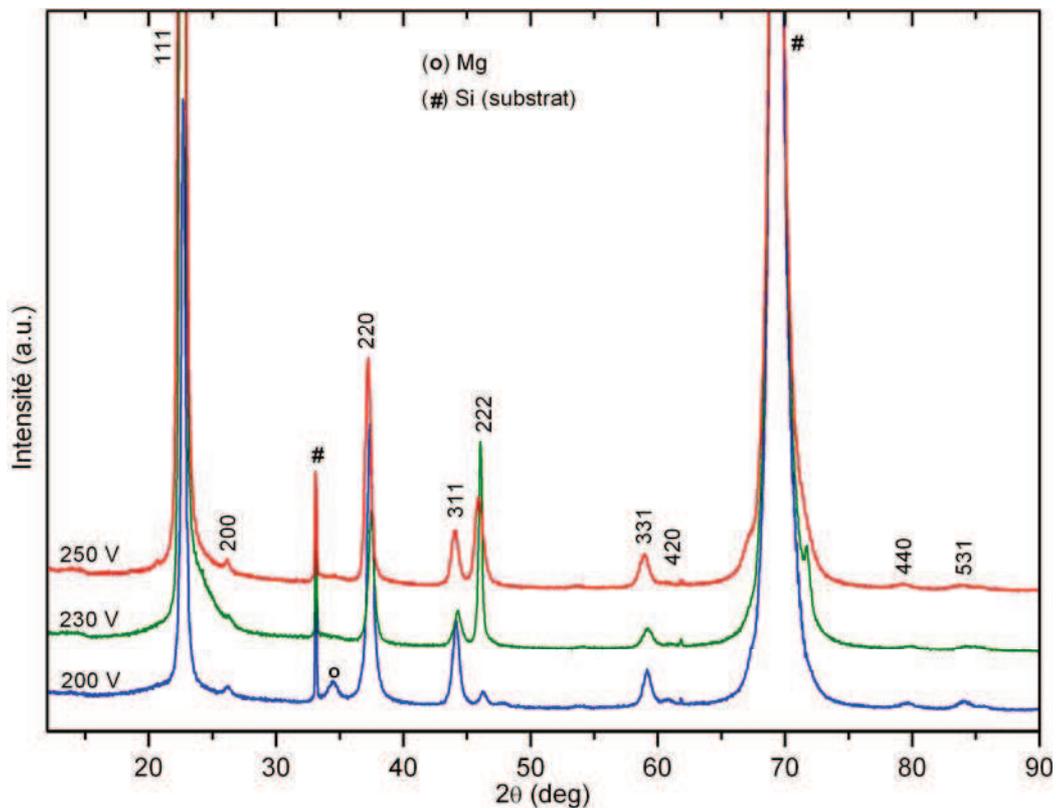


Fig. 3.11. Diffractogrammes X des couches $Mg_2Sn(Sb)$ pour différents potentiels $V_{Sn(Sb)}$ de polarisation des cibles Sn, $V_{Mg} = 450$ V (*Série 1* : $h = 120$ mm, substrat Si(100)).

L'agrandissement des diffractogrammes X, présenté sur la Fig. 3.12, montre bien que la couche correspondant à une polarisation de 230 V possède effectivement une forte texture du plan (111). Bien que moins marquée, la texture du même plan est également observée pour la couche correspondant à une polarisation de 250 V.

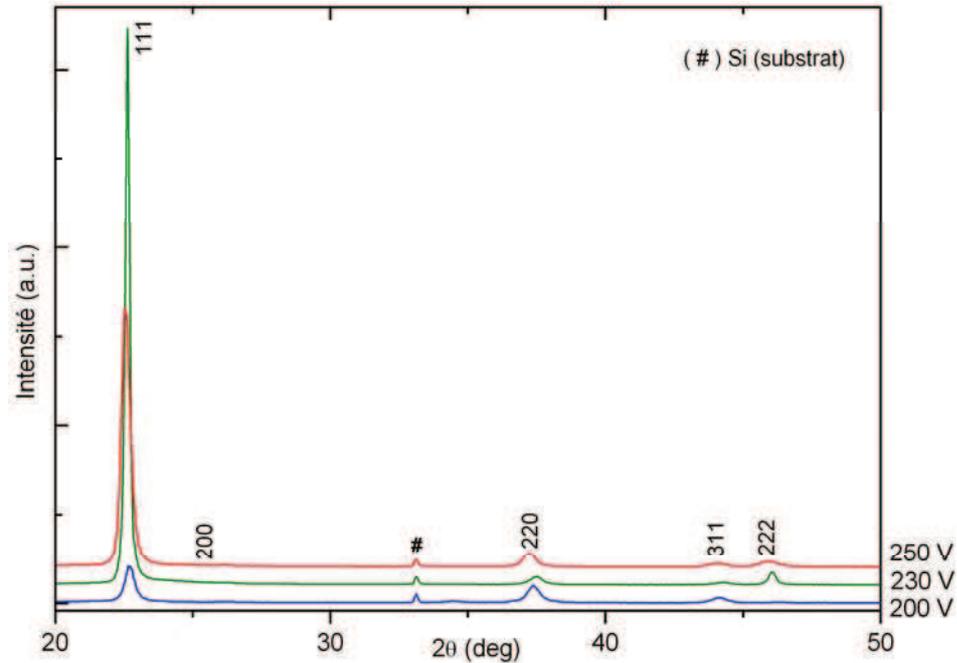


Fig. 3.12. Agrandissement de diffractogrammes X des couches $Mg_2Sn(Sb)$ pour différents potentiels $V_{Sn(Sb)}$ de polarisation des cibles Sn, $V_{Mg} = 450$ V (*Série 1* : $h = 120$ mm, substrat Si(100)).

Comme montré sur la Fig. 3.13, toutes les couches de la *Série 2* ($h = 200$ mm) contiennent le composé Mg_2Sn , mais, contrairement à la *Série 1* ($h = 120$ mm), ce composé ne cristallise qu'en phase hexagonale C14. Pour tous les potentiels de polarisation appliqués, les couches ne présentent pas de raie de Mg. Par contre, pour $V_{Sn(Sb)} = 230$ et 250 V, les couches accusent très probablement un excès en Sn (raies β -Sn à $2\theta \approx 30,7^\circ$ et $32,1^\circ$) par rapport à la composition stœchiométrique. Toutefois, la superposition de 2 pics de cette phase avec ceux de la phase Mg_2Sn hexagonale complique l'identification de la phase d'étain.

On peut donc préciser que, pour une distance $h = 200$ mm, la phase hexagonale est la phase majoritaire pour $Mg_2Sn(Ag)$, et la seule phase présente pour $Mg_2Sn(Sb)$.

En ce qui concerne la qualité cristalline et la taille de cristallites, l'élargissement beaucoup plus faible de raies pour les couches de la *Série 2*, suggère que les couches déposées à une distance

$h = 200$ mm possèdent une meilleure qualité cristalline que celles déposées à $h = 120$ mm. Autrement dit, les couches obtenues à $h = 120$ mm comportent des cristallites plus fines, très probablement de taille nanométrique, que ceux des couches déposées à une distance plus grande ($h = 200$ mm). Ceci peut s'expliquer de la même manière que pour le composé $Mg_2Sn(Ag)$ (§3.2.1, **Morphologie et microstructure**) par une longueur de diffusion en surface des adatoms plus importante. L'imagerie transversale des couches doit apporter plus d'information sur la porosité des couches et confirmer cette remarque.

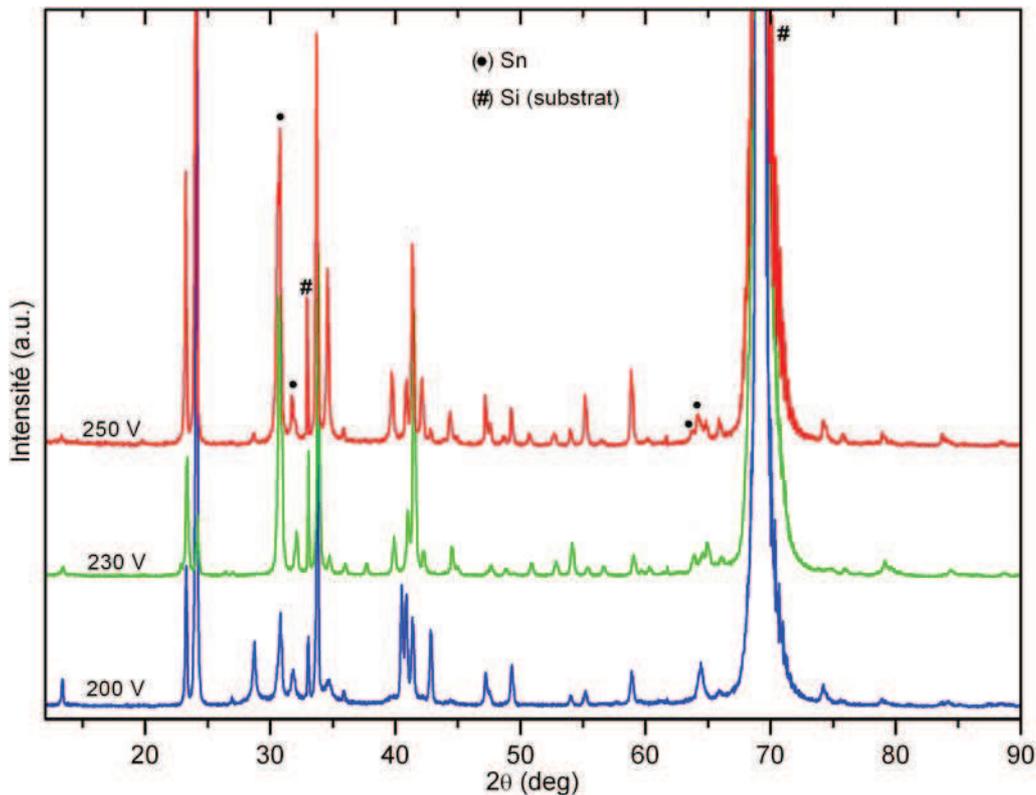


Fig. 3.13. Diffractogrammes X des couches $Mg_2Sn(Sb)$ pour différents potentiels $V_{Sn(Sb)}$ de polarisation des cibles Sn, $V_{Mg} = 450$ V (*Série 2* : $h = 200$ mm, substrat Si(100)).

Morphologie et microstructure. La morphologie de surface et transversale des couches $Mg_2Sn(Sb)$ est présentée sur la Fig. 3.14, pour les couches de la *Série 1* ($h = 120$ mm), et sur la Fig. 3.15 pour celles de la *Série 2* ($h = 200$ mm). Sur ces deux figures on peut constater une morphologie de couche similaire à celle des couches $Mg_2Sn(Ag)$ déposées dans des conditions identiques. En effet, toutes les couches ont des surfaces granulaires, avec des grains plus fins pour les couches déposées à une distance cibles-substrat de 120 mm. L'évolution de la morphologie, aussi bien de surface que transversale, en fonction de la polarisation et avec la distance cibles-substrat est également similaire à celle des couches dopées Ag.

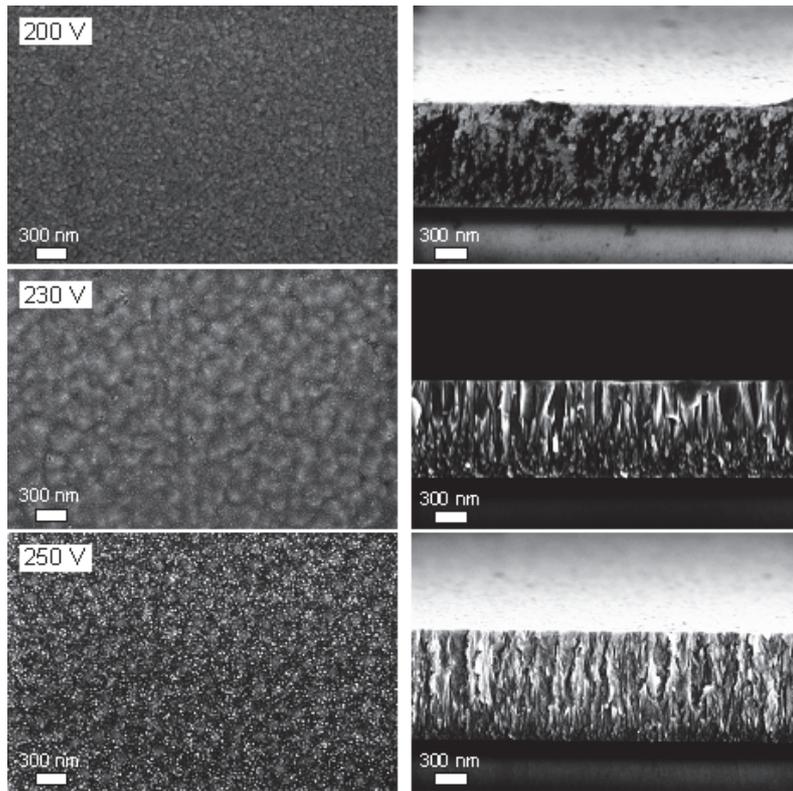


Fig. 3.14. Morphologie de surface (gauche) et de section (droite) des couches Mg_2Sn (Sb) pour différents potentiels $V_{\text{Sn(Ag)}}$ (*Série 1* : $h = 120$ mm, substrat Si(100)).

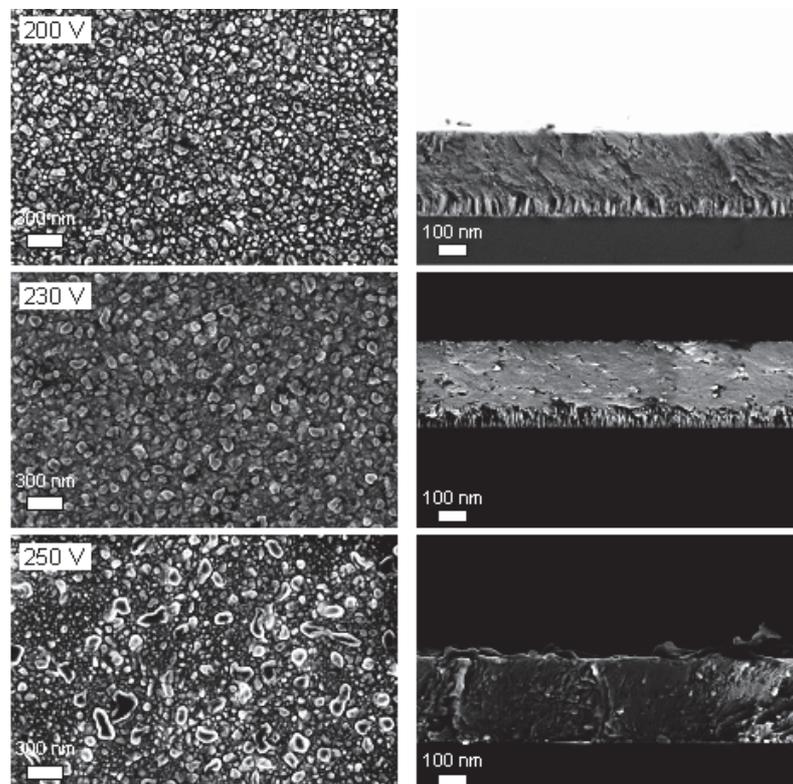


Fig. 3.15. Morphologie de surface (gauche) et de section (droite) des couches Mg_2Sn (Sb) pour différents potentiels $V_{\text{Sn(Ag)}}$ (*Série 2* : $h = 200$ mm, substrat Si(100)).

La taille latérale des grains augmente légèrement avec le potentiel de polarisation des cibles Sn, et à polarisation égale, les grains sont plus grands lorsque la distance cibles-substrat est plus grande. En effet, leur taille latérale est de l'ordre de ~ 100 nm pour les couches déposées à $h = 200$ mm, contre quelques dizaines de nanomètres pour les couches déposées à $h = 120$ mm. La taille moyenne des cristallites, estimée par la formule de Scherrer, est d'environ 50 nm pour $h = 120$ mm, et un peu plus élevée, d'environ 100 nm, pour $h = 200$ mm. Contrairement aux couches dopées Ag, on peut noter que dans le cas présent, la taille des cristallites est de même ordre de grandeur que celle des grains. Toutefois, comme leur taille (grains, cristallites) reste dans le domaine nanométrique, une diminution de la conductivité thermique pourrait être observée.

La morphologie transversale montre que toutes les couches déposées à $h = 120$ mm présentent la morphologie caractéristique à la zone T du diagramme de zones de structure. Ces couches contiennent des grains colonnaires séparés par des joints de grains et des cavités bien distincts. Il semblerait que la croissance de ces couches commence par une couche amorphe ou mal cristallisée avec des grains très petits. Par contre, lorsque l'épaisseur des couches augmente, la taille des grains augmente, et les grains prennent une forme colonnaire conservée jusqu'à la surface de la couche (Fig. 3.14).

Ce changement de morphologie transversale est également observé pour les couches déposées à $h = 200$ mm, mais la croissance commence par une couche de profil colonnaire qui se densifie lorsque l'épaisseur de la couche augmente (Fig. 3.15). On peut conclure que les couches dopées Sb, tout comme celles dopées Ag, sont plus denses pour une distance cibles-substrat plus grande.

3.3.2. Performances thermoélectriques

Pour ces couches $Mg_2Sn(Sb)$, des mesures de résistivité en fonction de la température ont pu être effectuées sur un dispositif à 4 pointes développé au Pôle de Caractérisation de l'Institut Néel. La validation du dispositif a été effectuée par comparaison des valeurs de la résistivité à température ambiante obtenues en utilisant ce système et celui déjà utilisé pour les couches $Mg_2Sn(Ag)$ (Lucas Signatone Pro4-4000, LMGP, Grenoble). Les échantillons caractérisés, de dimensions $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, ont comme substrat le Si(100) avec une couche isolante de SiO_2 (épaisseur ~ 500 nm), d'où l'influence négligeable du substrat sur la résistivité électrique. Chaque mesure de résistivité est effectuée sur un cycle complet, la température croissant puis décroissant.

Un système commercial permettant la mesure simultanée de la résistivité et du coefficient Seebeck (ZEM-3, ULVAC-Riko, laboratoire CRISMAT, Caen) a été également utilisé. Malheureusement, ce système est conçu pour la caractérisation de matériaux à l'état massif, et les mesures effectuées sur les couches minces sont restées infructueuses en raison de l'impact trop important du substrat. Par conséquent, pour ces couches $Mg_2Sn(Sb)$, nous disposons seulement des résultats de résistivité électrique en fonction de la température. Toutefois, ces mesures permettent d'étudier l'évolution de

la résistivité, et donc la conductivité électrique, avec la température et de valider leur stabilité thermique.

Le Tableau 3.11 regroupe les valeurs de la conductivité des couches à température ambiante, et les Figs. 3.16 et 3.17 présentent la conductivité en fonction de la température pour les couches déposées pour deux distances cibles-substrat, $h = 120$ et 200 mm.

Echantillon	$V_{\text{Sn(Sb)}} \text{ (V)}$	$\sigma \text{ (}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$
<i>Série 1 : $h = 120$ mm</i>		
C200	200	$1,75 \times 10^3$
C230	230	$5,51 \times 10^1$ ($2,52 \times 10^1$)
C250	250	$3,54 \times 10^1$ ($7,33 \times 10^1$)
<i>Série 2 : $h = 200$ mm</i>		
D200	200	$2,92 \times 10^2$
D230	230	$8,24 \times 10^2$
D250	250	$6,58 \times 10^2$

Tableau 3.11. Conductivité électrique à 300 K de couches $\text{Mg}_2\text{Sn(Sb)}$ et de couches Mg_2Sn (valeurs entre parenthèses).

Premièrement, pour la *Série 1*, la conductivité à température ambiante des couches dopées Sb est plus faible que celle des couches dopées Ag lorsque déposées dans les mêmes conditions (cf. Tableau 3.9). En effet, les valeurs de la *Série 1* obtenues à $V_{\text{Sn(Sb)}} = 230$ et 250 V sont du même ordre de grandeur que pour les couches Mg_2Sn non dopées (cf. valeurs entre parenthèses). La faible conductivité est très probablement due, d'une part, à la structure poreuse qui révèle beaucoup de joints et de cavités entre les grains (cf. Fig. 3.14), et, d'autre part, à un dopage Sb probablement insuffisant (seulement $\sim 0,3$ at%). Une incorporation importante d'atomes d'argon, (3-5 at%, cf. Tableau 3.10), peut également contribuer à réduire la conductivité des couches. La couche correspondant à $V_{\text{Sn(Sb)}} = 200$ V fait exception, sa plus forte conductivité résultant très probablement de l'excès en Mg, ainsi que détecté lors des analyses EDS et DRX.

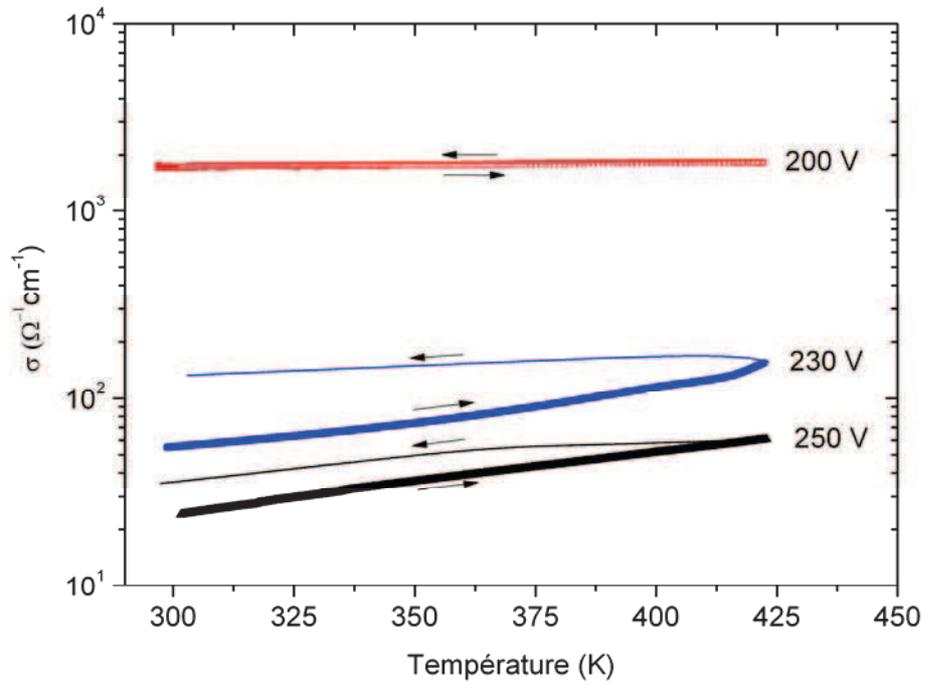


Fig. 3.16. Conductivité électrique des couches $\text{Mg}_2\text{Sn(Sb)}$ en fonction de la température, pour différents potentiels $V_{\text{Sn(Sb)}}$ de polarisation, $V_{\text{Mg}} = 450$ V (Série 1 : $h = 120$ mm).

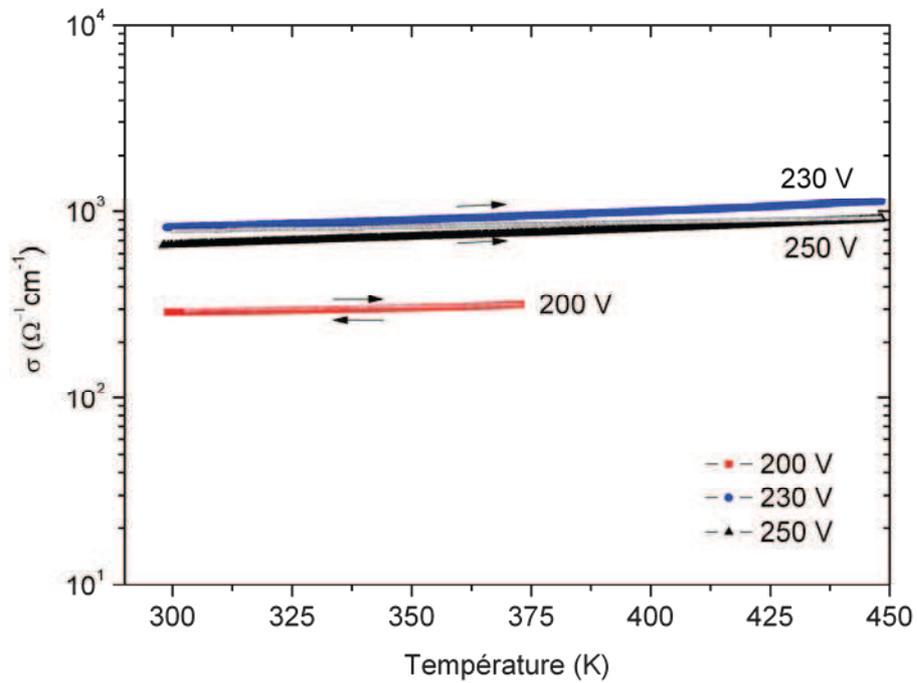


Fig. 3.17. Conductivité électrique des couches $\text{Mg}_2\text{Sn(Sb)}$ en fonction de la température, pour différents potentiels $V_{\text{Sn(Sb)}}$ de polarisation, $V_{\text{Mg}} = 450$ V (Série 2 : $h = 200$ mm).

Excepté pour la couche présentant un excès de Mg ($V_{\text{Sn(Sb)}} = 200 \text{ V}$), la conductivité électrique des couches de la *Série 2* est bien meilleure que celle des couches de la *Série 1*. En effet, leur conductivité est de deux ordres de grandeur supérieure à celle des couches de Mg_2Sn non dopées, la concentration plus importante du dopage ($> 1,3 \text{ at.}\% \text{ Sb}$) étant l'une des explications. Rappelons également que ces couches de la *Série 2* ont une structure plus dense (Fig. 3.15) et une meilleure cristallinité (Fig. 3.13) que celles de la *Série 1*. En même temps, la quantité d'argon incorporée dans ces couches est moins importante. Enfin, la comparaison de la résistivité des couches des deux séries, ne permet aucunement de conclure quant au rôle éventuel de la phase Mg_2Sn hexagonale dans l'amélioration de la conductivité des couches de la *Série 2* par rapport à celle de la *Série 1*. Comme pour les couches dopées avec de l'argent, l'amélioration de la conductivité électrique est vraisemblablement plus due à l'évolution de la structure des couches qu'à la présence de la phase hexagonale lorsque la distance cibles-substrat est plus grande.

Pour une même condition de dépôt et pour une composition proche de Mg_2Sn stœchiométrique, la conductivité des couches $\text{Mg}_2\text{Sn(Sb)}$ est remarquablement inférieure à celle des couches $\text{Mg}_2\text{Sn(Ag)}$. La différence est d'autant plus grande que la distance h est faible : un ordre de grandeur pour les couches de la *Série 1*, contre un facteur 2-3 pour les couches de la *Série 2*. Le faible dopage Sb et la structure plutôt poreuse des couches de la *Série 1*, peuvent expliquer cette différence. Par contre, pour les couches dopées Sb de la *Série 2*, qui présentent une composition chimique et une structure comparables à celles des couches dopées Ag, la raison de cette différence n'est pas évidente.

En ce qui concerne l'évolution de la conductivité avec la température (Figs. 3.16 et 3.17), celle-ci suit une évolution caractéristique aux semi-conducteurs dans la gamme de températures, de 300K à $\sim 450 \text{ K}$, *i.e.* une conductivité électrique qui augmente avec la température, comme celle des couches correspondant à $V_{\text{Sn(Sb)}} = 230$ et 250 V (*Série 1* et *Série 2*). Ce comportement est moins évident pour les couches déposées à $V_{\text{Sn(Sb)}} = 200 \text{ V}$, qui présentent un excès en Mg (pour la *Série 1*) ou en Sn (pour la *Série 2*). L'augmentation légère de la conductivité pour les couches de la *Série 2* ($V_{\text{Sn(Sb)}} = 230$ et 250 V) démontre que le taux de dopage Sb est proche de la valeur correspondant au régime dégénéré.

Le comportement de type semi-conducteur corrélé aux faibles valeurs de la conductivité électrique, démontre que la concentration du dopage Sb de ces couches Mg_2Sn n'est pas optimale pour l'obtention d'un facteur de puissance élevé. Un meilleur facteur de puissance est généralement obtenu pour un matériau surdopé, avec une concentration de porteurs de charge comprise entre 10^{19} et 10^{21} cm^{-3} (cf. Chapitre 1, §1.4.3). Avec cette concentration et dans la gamme de température considérée, le matériau devrait avoir une conductivité décroissante avec l'augmentation de la température. Pour les couches de $\text{Mg}_2\text{Sn(Sb)}$ de la *Série 1*, le taux de dopage est certainement trop faible ($\sim 0,3 \text{ at}\% \text{ Sb}$). Par contre, les couches de la *Série 2* présente un taux de dopage élevée

(> 1,0 at% Sb). Toutefois, pour le composé Mg_2Sn , une forte concentration de dopage de Sb ne correspond pas forcément à une concentration de porteurs de charge élevée. En effet, au-delà d'une certaine concentration, le dopage Sb peut induire la diminution de la densité de porteurs de charge, comme cela a été montré pour le composé $\text{Mg}_2\text{Si}(\text{Sb})$ [21,22]. Étant donné que les composés Mg_2Si et Mg_2Sn sont iso-électroniques et de structure électronique similaire (cf. Chapitre 1, §1.5.1), cette situation peut donc être considérée ici avec $\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Sb})$.

En ce qui concerne la stabilité thermique du composé $\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Sb})$, elle est démontrée par les courbes de conductivité électrique présentant des aller-retour identiques, comme par exemple les couches correspondant à $V_{\text{Sn}(\text{Sb})} = 200 \text{ V}$ ($h = 120 \text{ nm}$) et à $V_{\text{Sn}(\text{Sb})} = 200\text{-}250 \text{ V}$ ($h = 200 \text{ nm}$) (Fig. 3.16 et Fig. 3.17). Cette reproductibilité a été testée dans un domaine de température élargi pour les couches de la *Série 2*, allant jusqu'à $\sim 500 \text{ K}$ ($V_{\text{Sn}(\text{Sb})} = 230 \text{ V}$) et même à $\sim 750 \text{ K}$ ($V_{\text{Sn}(\text{Sb})} = 250 \text{ V}$).

Au-delà de 425 K et pour les couches de la *Série 1*, les valeurs de la conductivité électrique deviennent très disperses et incohérentes. Le retour de la conductivité sur une courbe différente de celle obtenue en montant la température démontre que les couches correspondant à $V_{\text{Sn}(\text{Sb})} = 230$ et 250 V ne sont pas stables thermiquement. Les échantillons alors extraits du dispositif de mesure (enceinte sous He) présentent une surface abîmée (brisée ou craquelée). De toute évidence, les couches de la *Série 2* présentent une meilleure stabilité, le cycle thermique montée-descente conduit à des valeurs de conductivités électriques identiques.

Afin d'identifier la cause de la destruction des couches à hautes températures, et plus particulièrement de celles de la *Série 1*, une analyse de la composition de couches a été à nouveau effectuée après plusieurs cycles en température. En fait, la microanalyse X ne révèle aucune oxydation supplémentaire des couches, la concentration en oxygène restant de l'ordre 2-3 at%. La principale cause de dégradation est probablement liée aux contraintes mécaniques importantes exercées dans la couche lors des cycles en température. Celles-ci pourraient être dues à la différence de dilatation thermique entre couche et substrat (SiO_2/Si), sachant que les coefficients de dilatation thermique sont respectivement de $\sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le substrat [23], et de $\sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour Mg_2Sn à l'état massif [24]. D'autre part, il est connu que les dépôts par PVD présentent souvent des contraintes intrinsèques dues à des fortes concentrations de défauts dans le réseau cristallin [4,25–28]. Les contraintes induites peuvent être encore plus importantes si la croissance est effectuée avec assistance ionique, en raison de l'incorporation des atomes du gaz plasmagène dans les couches. Or, pour les couches de la *Série 1*, la concentration d'argon est bien plus importante que celle trouvée dans les couches de la *Série 2*.

L'amélioration de la cristallinité et la diminution de la concentration de défauts doivent être envisagées afin d'accroître la stabilité vers les hautes températures des couches de la *Série 1*. Par exemple, la diminution de la vitesse de dépôt via l'augmentation de la distance cibles-substrat est

une solution déjà validée. De plus, la vitesse de dépôt peut également être réduite par la diminution de la densité du plasma (e.g. en diminuant la puissance micro-onde). Une autre voie serait d'optimiser, d'une part, l'énergie de bombardement ionique, et, d'autre part, le rapport des flux ionique et atomique. Ceci pourrait encore conduire à diminuer des contraintes intrinsèques dans les couches [29–31]. Enfin, une autre solution consisterait à augmenter la température du substrat (cf. digramme de zones de structure, Chapitre 2, §2.1.1). Toutefois, cette voie pourrait ne pas être appropriée, en raison de la pression de vapeur élevée du magnésium, ce qui freinerait la condensation des atomes Mg sur la surface d'un substrat à température trop élevée [32,33]. Ceci concerne donc les conditions d'élaboration des couches, mais un recuit après dépôt pourrait être un recours efficace, une méthode souvent pratiquée pour parfaire la cristallisation des dépôts. Ce recuit devrait être réalisé sous atmosphère inerte et/ou sous un flux de vapeurs de magnésium, afin de parer aux pertes de ce métal [34,35].

3.4. Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et à l'étude de couches minces Mg_2Sn . Ces couches minces sont élaborées par la technique de co-pulvérisation assistée par plasma micro-onde. Le travail effectué et les résultats présentés permettent de valider la technique choisie pour l'obtention de matériaux base Mg_2B^{IV} en couches minces et de composition contrôlée.

Grâce au découplage des paramètres plasma-procédé, le contrôle de la composition chimique est rendu possible par la polarisation indépendante (de la production du plasma) et individuelle des cibles des éléments composant le matériau visé (ici Mg et Sn). Cela revient à contrôler l'énergie de bombardement ionique des cibles, et donc le taux de pulvérisation, et, par voie de conséquence, le flux atomique émis par les cibles et transporté sur la surface de dépôt. Le flux atomique peut également être contrôlé par la variation de la distance entre les cibles et le substrat. Si pour les couches réalisées ici le flux ionique a été maintenu constant, la technique permet également de contrôler le flux effectivement déposé par le biais de la pression et de la puissance micro-onde. Il est donc possible d'ajuster l'ensemble des paramètres opératoires afin d'obtenir une composition souhaitée et de modifier ses propriétés structurales et physiques.

L'analyse structurale des couches déposées démontre que ce procédé, très basse pression et température ambiante, permet de réaliser de très bonnes couches bien cristallisées, de favoriser une structuration préférentielle parmi des phases polytypes, comme par exemple la phase C14 hexagonale de Mg_2Sn par rapport à la variante C15 cubique. Favoriser ainsi un mode de cristallisation par rapport à un autre, pourrait constituer une voie intéressante en vue d'améliorer les performances thermoélectriques des matériaux du type Mg_2B^{IV} .

L'analyse morphologique et microstructurale a démontré qu'il est possible de contrôler l'adhérence et la densité de couches, la taille des grains et des cristallites. De fait, les propriétés électriques obtenues et présentées dans ce chapitre montrent bien qu'elles sont étroitement corrélées aux propriétés structurales du matériau. La technique de dépôt choisie ici, permet donc d'influencer notablement les caractéristiques structurales et microstructurales en vue de pouvoir augmenter la conductivité électrique, mais aussi de savoir diminuer la conductivité thermique.

Selon des conditions d'élaboration appropriées, des couches minces $Mg_2Sn(Ag)$ avec des bonnes propriétés thermoélectriques ont été obtenues, soit $S^2\sigma \sim 5,02 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$, une valeur tout à fait comparable à celle de matériaux thermoélectriques (Bi_2Te_3) actuellement considérés comme des plus performants.

Cependant, l'étude de ces couches $Mg_2Sn(Sb)$ amène à conclure (malgré l'absence de mesures Seebeck) que la concentration de dopage n'est probablement pas encore optimale en vue d'établir un facteur de puissance élevé. Toutefois, l'étude de la conductivité électrique en fonction de la température a démontré la stabilité thermique de ces couches, au moins jusqu'à 450 K. Il est encore possible de perfectionner cette stabilité vers les plus hautes températures en jouant sur la vitesse de dépôt, l'énergie des ions assistant le dépôt, le rapport des flux ionique et atomique au niveau de la surface de dépôt, la température du substrat, ou bien le recuit post-dépôt.

Références du chapitre 3

- [1] A. Le Bail, H. Duroy, et J. L. Fourquet, « Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction », *Materials Research Bulletin*, vol. 23, n° 3, p. 447-452, 1988.
- [2] R.-C. Juan, « Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, n° 1-2, p. 55-69, 1993.
- [3] « FullProf Suite website ». [Online]. Available: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>.
- [4] L. I. Maissel et R. Glang, *Handbook of thin film technology*. McGraw-Hill, 1970.
- [5] K. Wasa et S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and applications*. William Andrew, 1992.
- [6] M. Ohring, *The materials science of thin films: deposition and structure*. Academic Press, 2002.
- [7] T. I. Dyuzheva, N. A. Bendeliani, L. N. Dzhavadov, T. N. Kolobyanina, et N. A. Nikolaev, « Crystal growth of the high-pressure phase of Mg₂Sn », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 223, n° 1, p. 74-76, 1995.
- [8] G. Urretavizcaya et G. O. Meyer, « Metastable hexagonal Mg₂Sn obtained by mechanical alloying », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 339, n° 1-2, p. 211-215, 2002.
- [9] A. A. Nayeb-Hashemi et J. B. Clark, « The Mg–Sn (Magnesium-Tin) system », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, n° 5, p. 466-476, 1984.
- [10] D. Boudemagh et al., « Crystal Structure Analysis of the Mg₂Si_{1-x}Sn_x System Having Potential Thermoelectric Properties at High Temperature », *Solid State Phenomena*, vol. 170, p. 253-258, 2011.
- [11] H. Scherrer et S. Scherrer, « Bismuth Telluride, Antimony Telluride, and Their Solid Solutions », in *CRC Handbook of thermoelectrics*, D.M. Rowe., CRC Press, 1995.
- [12] « Collaboration: Authors and editors of the volumes III/17E-17F-41C: Magnesium stannide (Mg₂Sn) electrical and thermal transport properties. Madelung, O., Rössler, U., Schulz, M. (ed.). SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database », .
- [13] H. Y. Chen et N. Savvides, « Microstructure and Thermoelectric Properties of n- and p-Type Doped Mg₂Sn Compounds Prepared by the Modified Bridgman Method », *Journal of Electronic Materials*, vol. 38, n° 7, p. 1056-1060, 2009.
- [14] H. Y. Chen et N. Savvides, « Eutectic Microstructure and Thermoelectric Properties of Mg₂Sn », *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, n° 9, p. 1792-1797, 2010.
- [15] H. Y. Chen, N. Savvides, T. Dasgupta, C. Stiewe, et E. Mueller, « Electronic and thermal transport properties of Mg₂Sn crystals containing finely dispersed eutectic structures », *Physica Status Solidi (a)*, vol. 207, n° 11, p. 2523-2531, 2010.

- [16] H. Y. Chen et N. Savvides, « High quality Mg₂Sn crystals prepared by RF induction melting », *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, n^o. 16-17, p. 2328-2334, 2010.
- [17] L. D. Crossman et G. C. Danielson, « Piezoresistance of n-Type Magnesium Stannide », *Physical Review*, vol. 171, n^o. 3, p. 867, 1968.
- [18] D. M. Rowe, *CRC Handbook of thermoelectrics*. CRC Press, 1995.
- [19] J. J. Martin, « Thermal conductivity of Mg₂Si, Mg₂Ge and Mg₂Sn », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 33, n^o. 5, p. 1139-1148, 1972.
- [20] N. Savvides et H. Y. Chen, « Thermal Conductivity and Other Transport Properties of Mg₂Sn:Ag Crystals », *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, n^o. 9, p. 2136-2141, nov. 2009.
- [21] G. S. Nolas, D. Wang, et M. Beekman, « Transport properties of polycrystalline Mg₂Si_{1-y}Sb_y (0 ≤ y ≤ 0.4) », *Physical Review B*, vol. 76, n^o. 23, p. 235204, 2007.
- [22] J. Tobola, S. Kaprzyk, et H. Scherrer, « Mg-Vacancy-Induced Semiconducting Properties in Mg₂Si_{1-x}Sb_x from Electronic Structure Calculations », *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, n^o. 9, p. 2064-2069, 2009.
- [23] D. R. Lide, *CRC Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, 2004.
- [24] Collaboration: Authors and editors of the volumes III/17E-17F-41C: Magnesium stannide (Mg₂Sn), lattice parameter, thermal expansion, compressibility. Madelung, O., Rössler, U., Schulz, M. (ed.). *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database*.
- [25] J. A. Thornton, J. Tabock, et D. W. Hoffman, « Internal stresses in metallic films deposited by cylindrical magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 64, n^o. 1, p. 111-119, 1979.
- [26] L. B. Freund et S. Suresh, *Thin film materials: stress, defect formation, and surface evolution*. Cambridge University Press, 2003.
- [27] E. S. Machlin, *Materials Science in Microelectronics: The relationships between thin film processing and structure*. Elsevier, 2005.
- [28] A. J. Detor et al., « Stress and microstructure evolution in thick sputtered films », *Acta Materialia*, vol. 57, n^o. 7, p. 2055-2065, 2009.
- [29] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. William Andrew, 1998.
- [30] A. Misra, S. Fayeulle, H. Kung, T. E. Mitchell, et M. Nastasi, « Effects of ion irradiation on the residual stresses in Cr thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 73, n^o. 7, p. 891, 1998.
- [31] A. R. González-Elipe, F. Yubero, et J. A. Sanz, *Low energy ion assisted film growth*. Imperial College Press, 2003.
- [32] J. E. Mahan, A. Vantomme, G. Langouche, et J. P. Becker, « Semiconducting Mg₂Si thin films prepared by molecular-beam epitaxy », *Physical Review B*, vol. 54, n^o. 23, p. 16965, 1996.

- [33] S.-W. Song, K. A. Striebel, X. Song, et E. J. Cairns, « Amorphous and nanocrystalline Mg₂Si thin-film electrodes », *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, n^o. 0, p. 110-112, 2003.
- [34] Q. Xiao, Q. Xie, X. Shen, J. Zhang, Z. Yu, et K. Zhao, « Effects of magnesium film thickness and annealing temperature on formation of Mg₂Si films on silicon (1 1 1) substrate deposited by magnetron sputtering », *Applied Surface Science*, vol. 257, n^o. 17, p. 7800-7804, 2011.
- [35] Q. Xiao, Q. Xie, Q. Chen, K. Zhao, Z. Yu, et X. Shen, « Annealing effects on the formation of semiconducting Mg₂Si film using magnetron sputtering deposition », *Journal of Semiconductors*, vol. 32, p. 082002, 2011.

Chapitre 4 – Table des matières

4.1.	Élaboration des couches minces par pulvérisation	138
4.1.1.	Configuration des cibles de pulvérisation	138
4.1.2.	Contrôle de la stoechiométrie et du dopage Calcul et choix de la tension de polarisation des cibles élémentaires	138
4.1.3.	Paramètres et procédure de dépôt	140
4.1.4.	Réalisation des couches minces de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag.....	142
4.1.5.	Réalisation des couches minces de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Sb	144
4.2.	Propriétés des couches minces de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag.....	145
4.2.1.	Propriétés structurales des couches minces de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag	145
4.2.2.	Propriétés électriques des couches minces de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag	151
4.3.	Propriétés des couches minces de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Sb	155
4.3.1.	Propriétés structurales	155
4.3.2.	Performances thermoélectriques	160
4.4.	Conclusion.....	168
	Références du chapitre 4.....	170

Chapitre 4

Élaboration et caractérisation des couches minces de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation structurale et électrique des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ en couches minces. Ces couches peuvent être de matériaux pseudo-ternaire, ou dopées Ag, pour obtenir les matériaux de type p, ou encore dopées en Sb pour obtenir les matériaux de type n.

Trois solutions solides différentes, dont leur matériau massif exhibe des facteurs de mérite élevés, sont choisies, c'est-à-dire $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$, $Mg_2Si_{0,5}Sn_{0,5}$ et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$.

Ce chapitre est organisé de la même manière que celui dédié aux matériaux binaires : dans la première partie nous précisons les paramètres opératoires d'élaboration des couches dopées Ag et Sb, puis nous présentons les résultats de caractérisations et leur analyse par type de matériau. D'abord nous présentons les matériaux en couches minces dopées Ag, puis ces mêmes matériaux dopés Sb. Comme pour les matériaux dopés Sb la concentration du dopage est contrôlée, l'influence de la teneur en Sb est aussi examinée. Pour ce même type de matériau, une étude préliminaire de l'influence du recuit sur les propriétés structurales et électriques est également présentée.

L'analyse portée sur chaque type de matériau a pour objectif la mise en corrélation des paramètres opératoires avec les propriétés structurales et électriques des matériaux élaborés, et ce en vue d'une identification des meilleures propriétés thermoélectriques potentielles.

En termes de performances thermoélectriques, la caractérisation de l'ensemble des couches consiste en la mesure de la conductivité électrique en fonction de la température. Les mesures de la concentration et de la mobilité de porteurs de charge effectuées à la température ambiante sont également présentées et corrélées à la conductivité électrique. Pour un seul type de solution solide, $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ (dopée Sb et non-dopée), la mesure de la conductivité électrique est complétée par la mesure du coefficient Seebeck en fonction de la température. Ce choix est dû à un accès limité au dispositif de mesures, et justifié par les performances reportées dans la littérature pour $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ à l'état massif non-dopé.

4.1. Élaboration des couches minces par pulvérisation

4.1.1. Configuration des cibles de pulvérisation

Pour élaborer les couches minces de solutions solides de Mg_2Si-Mg_2Sn (soit de formule générale $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$) nous avons utilisé des cibles individuelles des éléments constitutants, c'est-à-dire des cibles de Mg, des cibles de Si et des cibles de Sn de haute pureté (fabrication NEYCO). Pour l'obtention du matériau de type p, le dopage avec de l'argent a été effectué par le dopage préalable des cibles Sn avec 2 at.% Ag, et, dans ce cas, les cibles ont été fabriquées par nos soins à l'Institut Néel à partir d'étain granulaire (99,9 %, Alfa Aesar). En revanche, pour l'obtention du matériau de type n, le dopage Sb a été réalisé en utilisant une cible individuelle en Sb, positionnée au centre du porte-cibles, comme montré sur la Fig. 4.1.

Les cibles de Mg, Si, Sn (pures) ou Sn (dopées Ag) sont de 60 mm en diamètre, tandis que la cible centrale de l'élément dopant Sb est de 50 mm en diamètre. La configuration symétrique des cibles, corrélée à une distance cibles-substrat appropriée, a pour objectif d'assurer une bonne homogénéité en termes de composition chimique et une bonne uniformité en termes d'épaisseur des couches déposées. L'analyse EDS effectuée préalablement sur les cibles ne montre aucune autre impureté à part ~0,5 wt.% d'oxygène.

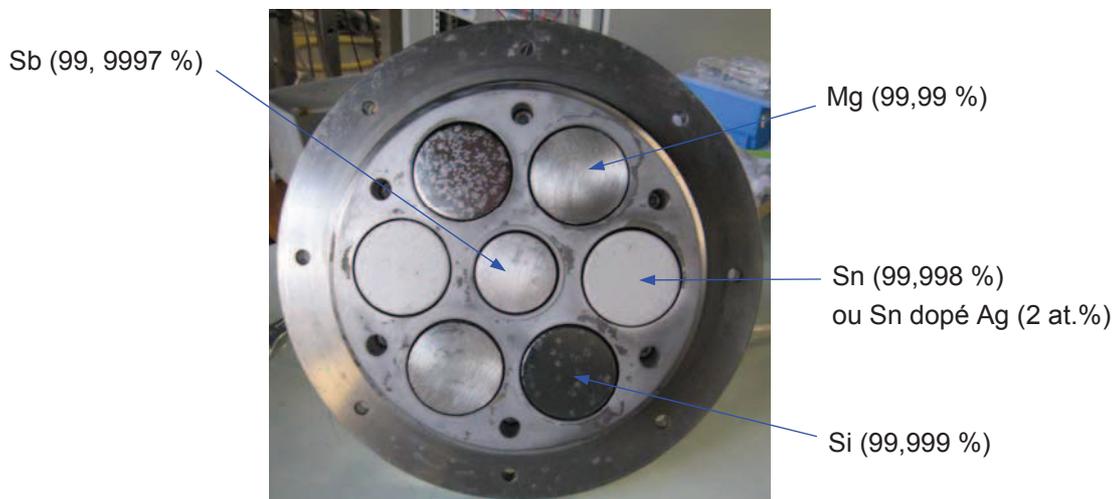


Fig. 4.1. Placement des cibles pour les dépôts $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ intrinsèques ou dopés (Ag ou Sb).

4.1.2. Contrôle de la stœchiométrie et du dopage

Contrôle de la composition des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Pour obtenir différentes solutions solides de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, il est nécessaire non seulement d'assurer la stœchiométrie $Mg/(Si+Sn) = 2/1$, mais aussi d'ajuster le rapport atomique $x = Si/Sn$ selon la composition souhaitée. Ainsi, pour obtenir différentes solutions solides de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ avec $x \in [0 \div 1]$, il faut contrôler simultanément

le rapport $\text{Sn/Mg} = x/2$ avec $x/2 \in [0; 0,5]$ et $\text{Si/Mg} = (1-x)/2$ avec $(1-x)/2 \in [0,5; 0]$. Ceci peut être réalisé en contrôlant indépendamment la tension de polarisation des cibles élémentaires de Mg, de Si et de Sn, et permet de contrôler ainsi la stœchiométrie des couches minces des solutions solides $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Comme déjà procédé dans le cas des couches minces Mg_2Sn , les potentiels de polarisation des cibles élémentaires (Mg, Si et Sn) peuvent être estimés à partir des formules semi-empiriques de Zalm et d'Eckstein (cf. Chapitre 2, §2.1.2 et l'Annexe 2.1) pour le taux de pulvérisation, formules qui conduisent à des résultats assez satisfaisants (cf. Chapitre 3, §3.1.1).

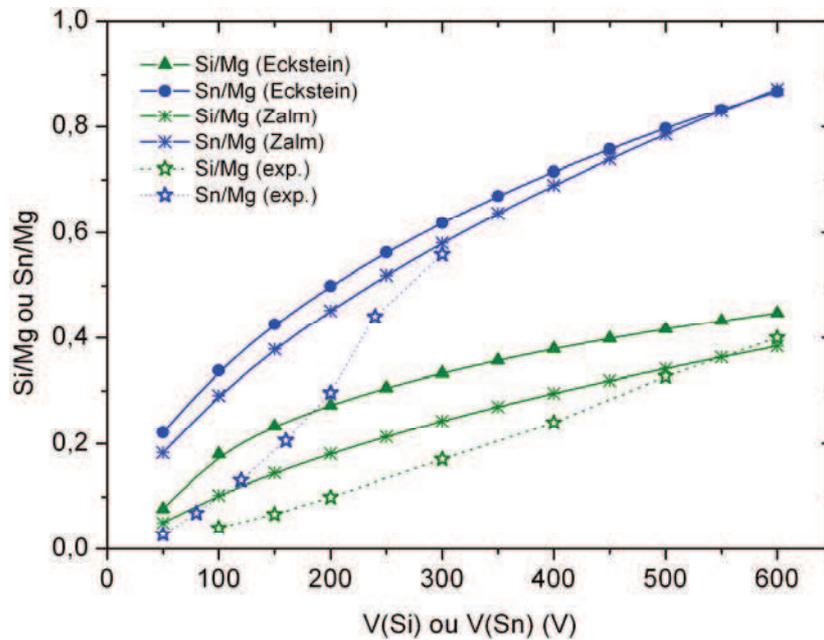


Fig. 4.2. Rapport atomique Si/Mg et Sn/Mg en fonction du potentiel de polarisation des cibles Si, Sn pour un potentiel de polarisation des cibles Mg fixée à 500 V. Comparaison entre calcul et expérience.

En fixant la polarisation des cibles de Mg, on peut tracer les courbes du rapport atomique Si/Mg et Sn/Mg en fonction de la tension de polarisation des cibles Si et celle des cibles de Sn (Fig. 4.2). Pour un potentiel négatif fixé à 500 V pour les cibles Mg, l'accord entre les résultats déduits par les deux formules est assez bon, avec un écart d'environ 10 % pour Sn/Mg, et d'environ 15 % pour Si/Mg. D'après ces résultats numériques, il est possible d'obtenir un rapport Sn/Mg de $\sim 0,2-0,9$ et Si/Mg de $\sim 0,1-0,4$ pour une polarisation allant de 50 à 600 V. Afin d'obtenir toute la gamme de compositions de la solution solide $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ avec $x \in [0; 1]$, il faut augmenter le rapport atomique Si/Mg jusqu'à 0,5. Pour cela, selon les formules semi-empiriques, la polarisation des cibles Mg doit être diminuée de 500 V à 300 V. Bien évidemment, cette diminution a pour

conséquence la diminution de la vitesse de dépôt par rapport au cas de la polarisation des cibles Mg à 500 V.

À partir des résultats de calcul, nous avons effectué une série de dépôts de calibration, et les résultats obtenus pour une polarisation à 500 V des cibles Mg sont reportés sur la Fig. 4.2. Nous pouvons constater que le désaccord entre calcul et expérience est d'autant plus important que le potentiel est proche du seuil de pulvérisation, et ce quelle que soit la polarisation des cibles Mg appliquée expérimentalement (de 300 à 600 V). Le désaccord le plus important est enregistré pour le rapport Sn/Mg en dessous de 200 V, tandis que pour le rapport Si/Mg, la différence entre calcul et mesure reste dans la limite des 15 %.

En partant donc des formules semi-empiriques et par un ajustement indépendant des potentiels de polarisation des cibles Mg, Si, Sn, il est donc possible d'élaborer des couches minces des solutions solides de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, avec x couvrant toute la gamme de 0 à 1. Il apparaît ainsi que cette technique de dépôt par pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire est tout à fait pertinente.

Contrôle du dopage Sb et Ag. Le dopage Ag ou Sb pour les couches minces de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ peut être introduit en utilisant des cibles de Sn déjà dopées avec 2 at.% Ag, comme cela a été effectué dans le cas des couches de Mg_2Sn . Dans ce cas, la concentration du dopage dépend bien évidemment de la tension de polarisation des cibles de Sn, et elle est donc fixe pour chaque composition de solution solide $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Par contre, pour le dopage Sb, la concentration de l'élément dopant a été contrôlée pour chaque composition $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ en utilisant une cible supplémentaire en Sb et en la polarisant de manière indépendante avec un potentiel allant de 0 à 50 V (Fig. 4.1).

On peut noter que la détermination de la concentration du dopage Sb par microanalyse X n'est pas évidente étant donné, d'une part, la faible concentration (de quelques at.% ou même inférieure), et, d'autre part, la superposition du spectre de rayons X caractéristique aux deux éléments Sb et Sn (cf. Chapitre 3, §3.3.1). Pour cette raison, pour les couches de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Sb, le dopage Sb a été préalablement vérifié en mesurant sa concentration pour des couches de Mg_2Si_{1-x} dopées Sb déposées avec les mêmes tensions de polarisation des cibles Mg, Si et Sb. Dans ce cas, l'incertitude de mesure de la concentration de Sb par microanalyse X est fortement diminuée car il n'y a pas de superposition des spectres de rayons X caractéristiques aux éléments Si, Sb.

4.1.3. Protocole et paramètres de dépôt

Tous les dépôts de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ont été effectués sur des substrats de Si(100) sur lesquels est déposée une couche isolante de SiO_2 amorphe de 500 nm d'épaisseur. La taille des substrats est de $25 \times 25 \text{ mm}^2$. Pendant le dépôt, le substrat est maintenu à température ambiante par refroidissement

à l'eau. Electriquement le porte-substrat est connecté à la masse, d'où une énergie des ions assistant le dépôt $E = eV_p$.

Paramètres opératoires variables. Pour les dépôts des solutions solides, les paramètres modifiés sont : la pression, la puissance micro-ondes et la géométrie du réacteur. Nous avons ainsi utilisé trois pressions d'argon, $p = 0,5, 1$ et $1,5$ mtorr, et deux puissances micro-onde $P = 1$ et 2 kW. Dans ces conditions opératoires, la densité plasma entre deux couronnes de sources élémentaires est de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} , et le potentiel plasma V_p est de l'ordre de 20 V (voir Chapitre 2, §2.2.3).

À puissance donnée (1 et 2 kW), la configuration géométrique du réacteur a également été modifiée. Ce changement concerne le positionnement des deux couronnes de sources plasma élémentaires, et il est montré sur le schéma ci-dessous (Fig. 4.3) : a) La *Configuration 1* rappelle celle déjà utilisée pour les dépôts des composés binaires (décrits dans le Chapitre 3), où deux distances entre le porte-cibles et le porte-substrat ont été utilisées (120 et 200 mm). Cette même géométrie est également utilisée dans le cas présent d'élaboration des solutions solides, mais pour une distance fixée à $h = 120 \text{ mm}$. La *Configuration 2* correspond à la nouvelle géométrie utilisée pour d'autres échantillons (voir Tableau 4.1), où les sources plasma ont été rapprochées du porte-cibles.

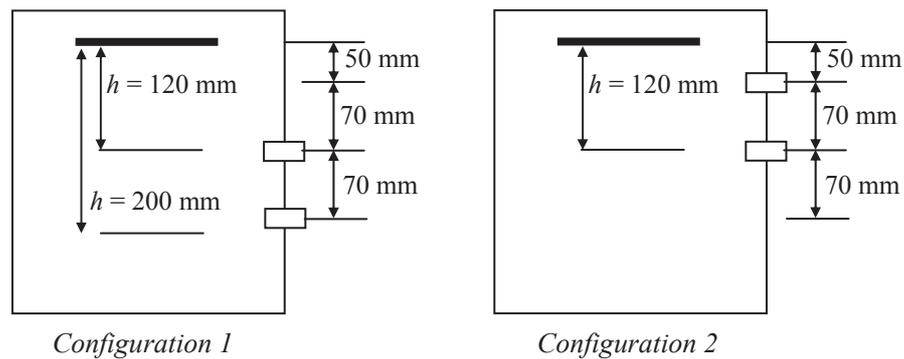


Fig. 4.3. Positionnement des sources plasma élémentaires par rapport au porte-cibles et au porte-substrat.

La distance $h = 120 \text{ mm}$ est du même ordre de grandeur que celui du libre parcours moyen des collisions entre les atomes pulvérisés et les atomes d'argon du gaz plasmagène, celui-ci étant de $\sim 50 \text{ mm}$ à $p = 1,5 \text{ mtorr}$ et de $\sim 150 \text{ mm}$ à $p = 0,5 \text{ mtorr}$. La modification de la pression joue essentiellement sur l'énergie des atomes au niveau du substrat (atomes moins énergétiques pour une pression plus élevée suite aux collisions plus nombreuses), mais également sur la densité du plasma.

En ce qui concerne la puissance micro-onde, celle-ci modifie proportionnellement la densité du plasma et, par conséquent, le flux ionique, et donc le flux des atomes pulvérisés (à polarisation des cibles constante).

À puissance constante, le rapprochement des sources plasma augmente la densité du plasma au

niveau du porte-cibles, et nous rappelons ici que pour le positionnement correspondant à la *Configuration 1*, la densité au niveau du porte-cibles était d'un facteur quatre fois plus petite que la densité entre les deux couronnes de sources plasma (cf. Chapitre 2, §2.2.3).

La modification de ces paramètres a donc pour objectif de modifier le flux et l'énergie des atomes pulvérisés au niveau du substrat de dépôt lorsque les potentiels de polarisation sont fixés à des valeurs bien déterminées pour l'obtention d'une composition souhaitée.

Durée et vitesse de dépôt. Afin d'obtenir des couches d'épaisseur de 1 à 2 μm , nous avons choisi une durée de dépôt de 1 à 2 heures. La vitesse de dépôt obtenue varie alors de 12 à 81 nm/minute, en fonction des paramètres opératoires (pression, puissance micro-onde, positionnement de sources plasma, potentiels de polarisation des cibles), cf. Tableaux 4.1–4.5.

Nettoyage du substrat et des cibles. Le substrat est d'abord nettoyé à l'éthanol et ensuite à l'acétone dans une cuve à ultrasons, et puis il est séché à l'air comprimé avant d'être introduit dans le réacteur. Avant chaque dépôt, le substrat est nettoyé *in situ* par un bombardement ionique de faible énergie dans un plasma de mélange d'argon avec une faible teneur d'hydrogène. La polarisation RF du porte-substrat pendant le nettoyage conduit à un potentiel d'auto polarisation d'environ $V = -30$ V, d'où une énergie de bombardement ionique de ~ 50 eV (pour un potentiel plasma $V_p \cong 20$ V). La durée du nettoyage est de 10 minutes. La procédure de nettoyage des cibles est identique à celle réalisée pour l'élaboration des composés binaires (Chapitre 3, §3.1.1) : polarisation négative à 200 V pendant 10 minutes.

4.1.4. Réalisation des couches minces $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ dopées Ag

Comme déjà précisé, les couches minces de $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ dopées Ag ont été réalisées en utilisant des cibles Mg, Si et Sn, ces dernières étant dopées à 2 at.% Ag. Trois compositions de la solution solide $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ont été choisies, à savoir $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$ et enfin $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$. Les potentiels de polarisation des cibles correspondant à ces trois différentes compositions ont été ajustés expérimentalement à partir des valeurs obtenues par le calcul, et ils sont précisés dans le Tableau 4.1. Les autres paramètres opératoires utilisés (pression, puissance et géométrie) figurent également dans ce même Tableau 4.1, et leur variation a donc pour objectif l'étude de l'influence de ces paramètres sur les propriétés structurales des couches minces en vue de l'amélioration de leurs propriétés électriques et thermiques.

Sachant que pour des solutions solides $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, la composition $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$ se pose comme une base pour développer le matériau de type p (voir Chapitre 1, §1.4.2), une partie plus importante de l'étude porte sur les couches de cette composition, d'où la réalisation de quatre échantillons contre deux ou un pour les autres compositions.

Selon les données du Tableau 4.1, à pression et à puissance micro-onde constantes (1,5 mtorr et 2

kW), la vitesse de dépôt est augmentée d'un facteur quatre par le rapprochement des applicateurs du porte-cibles, la vitesse étant de 81 nm/min pour l'échantillon A46-150 contre 19 nm/min pour A46-15.

À pression constante, la vitesse de dépôt diminue proportionnellement avec la diminution de la puissance micro-onde (A46-150 contre A46-151).

L'influence de la pression sur la vitesse de dépôt, via la densité du plasma (Chapitre 2, §2.2.3), peut également être constatée : la vitesse de dépôt obtenue à 0,5 mtorr (couche A64-05) n'est qu'à moitié de celle à 1,5 mtorr (couche A64-15).

Echantillon	V _{Mg} (V)	V _{Si} (V)	V _{Sn(Ag)} (V)	p (mtorr)	P (kW)	Epaisseur (μm)	v _{dp} (nm/min)
Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6} (<i>Configuration 1, h = 120 mm</i>)							
A46-15	600	320	155	1,5	2	2,33	19
<i>(Configuration 2, h = 120 mm)</i>							
A46-150	600	320	155	1,5	2	4,86	81
A46-151	600	320	155	1,5	1	2,36	39
A46-101	600	320	155	1,0	1	1,45	24
Mg₂Si_{0,5}Sn_{0,5} (<i>Configuration 1, h = 120 mm</i>)							
A55-15	600	420	140	1,5	2	2,35	20
Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4} (<i>Configuration 1, h = 120 mm</i>)							
A64-15	600	500	125	1,5	2	2,57	21
A64-05	600	500	125	0,5	2	2,22	12

Tableau 4.1. Couches minces de Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4}, de Mg₂Si_{0,5}Sn_{0,5} et de Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6} dopées Ag.

La technologie utilisée offre donc une flexibilité opératoire permettant, entre autre, la variation de la vitesse de dépôt par la variation du flux des atomes arrivant à la surface du substrat. En plus du contrôle de l'énergie des atomes au niveau du substrat, ceci a une conséquence sur les propriétés structurales des couches minces déposées, comme nous allons voir dans ce qui suit.

4.1.5. Réalisation des couches minces $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Sb

Pour l'obtention des matériaux de type n, nous avons élaboré des couches minces de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ avec un dopage Sb contrôlé par la polarisation indépendante d'une cible individuelle en Sb (Tableaux 4.2-4.4). Comme pour les couches de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag, trois compositions ont été choisies : $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$, $Mg_2Si_{0,5}Sn_{0,5}$ et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Pour chaque composition, nous avons réalisé des couches de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ intrinsèques, *i.e.* quand le potentiel de polarisation de la cible Sb est égal à zéro. Pour l'ensemble de dépôts $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopés Sb, le plasma est produit avec une puissance de 2 kW et à pression constante (1,5 mtorr), en utilisant la *Configuration 1*. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt est de ~30 nm/min lorsque les cibles Mg sont polarisées à 500 V, et de ~20 nm/min pour les couches déposées avec les cibles Mg polarisées à 300 V.

Echantillon	V_{Mg} (V)	V_{Si} (V)	V_{Sn} (V)	V_{Sb} (V)	Epaisseur (μm)	v_{dp} (nm/min)
$Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$						
S46-0	500	450	230	0	1,74	29
S46-10	500	450	230	10	1,62	27
S46-20	500	450	230	20	1,72	29
S46-30	500	450	230	30	1,84	31
S46-40	500	450	230	40	1,82	30
S46-50	500	450	230	50	1,92	32

Tableau 4.2. Couches minces de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ intrinsèques ou dopées Sb.

Echantillon	V_{Mg} (V)	V_{Si} (V)	V_{Sn} (V)	V_{Sb} (V)	Epaisseur (μm)	v_{dp} (nm/mn)
$Mg_2Si_{0,5}Sn_{0,5}$						
S55-0	500	560	200	0	1,72	29
S55-10	500	560	200	10	1,72	29
S55-20	500	560	200	20	1,72	29
S55-30	500	560	200	30	1,79	30
S55-40	500	560	200	40	1,90	32
S55-50	500	560	200	50	1,91	32

Tableau 4.3. Couches minces de $Mg_2Si_{0,5}Sn_{0,5}$ intrinsèques ou dopées Sb.

Echantillon	V _{Mg} (V)	V _{Si} (V)	V _{Sn} (V)	V _{Sb} (V)	Epaisseur (μm)	v _{dp} (nm/mn)
Mg ₂ Si _{0,6} Sn _{0,4}						
S64-0	300	490	110	0	1,21	20
S64-10	300	490	110	10	1,21	20
S64-20	300	490	110	20	1,20	20
S64-30	300	490	110	30	1,29	22
S64-40	300	490	110	40	1,32	22

Tableau 4.4. Couches minces de Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4} intrinsèques ou dopées Sb.

4.2. Propriétés des couches minces Mg₂Si_{1-x}Sn_x dopées Ag

4.2.1. Propriétés structurales des couches minces Mg₂Si_{1-x}Sn_x dopées Ag

Composition chimique des couches minces. Pour la détermination quantitative par la microanalyse X en dispersion d'énergie des éléments constituant les couches élaborées, des étalons de MgO, de Si pur, de Sn pur et d'Ag pur ont été utilisés. Tout d'abord, les résultats de la microanalyse X montrent une bonne homogénéité de la composition chimique sur toute la surface des couches déposées.

Le Tableau 4.5 montre bien que des couches Mg₂Si_{1-x}Sn_x avec des compositions très proches de celles recherchées peuvent être obtenues pour différents potentiels de polarisation des cibles. Hormis les couches A46-150, A46-151 et A55-15 qui montrent un léger excès en Mg, toutes les autres couches ont une bonne stœchiométrie.

L'élément dopant (Ag) est présent dans toutes les couches avec une teneur assez homogène pour toutes les couches, dans la gamme de 1–2 at.%, soit une valeur supérieure à la valeur nominale (de ~0,2–0,4 at.%). Nous avons pu vérifier que sur la surface d'une des cibles Sn il y avait des agrégats d'argent, ce qui peut expliquer un rapport d'atomes pulvérisés Ag/Sn supérieur à celui qui aurait été obtenu si l'argent était distribué de manière homogène dans la cible.

Concernant les impuretés, l'analyse effectuée immédiatement après le dépôt pour l'ensemble de couches montre que celles-ci contiennent une faible quantité d'oxygène, inférieure à 1 at.%. Enfin, l'incorporation d'atomes d'Ar dans les couches est évidente, avec une teneur d'Ar d'environ 1 at.% dans toutes ces couches.

Echantillon	Polarisation	Composition (at.%)					Note
		Mg	Si	Sn	Ag	O	
Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6} (<i>Config. 1, h = 120 mm</i>)		66,67	13,33	20,00			(composition recherchée)
A46-15	600-320-155	64,91	13,08	20,40	1,32	0,30	1,5 mtorr ; 2 kW
(Config. 2, h = 120 mm)							
A46-150	600-320-155	71,65	11,43	14,90	1,38	0,63	1,5 mtorr ; 2 kW
A46-151	600-320-155	70,13	11,45	16,14	1,70	0,58	1,5 mtorr ; 1 kW
A46-101	600-320-155	67,17	12,50	18,39	1,77	0,17	1,0 mtorr ; 1 kW
Mg₂Si_{0,5}Sn_{0,5} (<i>Config. 1, h = 120 mm</i>)		66,67	16,67	16,67			(composition recherchée)
A55-15	600-420-140	69,56	13,61	14,41	1,87	0,55	1,5 mtorr ; 2 kW
Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4} (<i>Config. 1, h = 120 mm</i>)		66,67	20,00	13,33			(composition recherchée)
A64-15	600-500-125	66,27	19,29	12,77	1,20	0,47	1,5 mtorr ; 2 kW
A64-05	600-500-125	65,60	20,23	11,84	1,88	0,44	0,5 mtorr ; 2 kW

Tableau 4.5. Composition chimique des couches minces de Mg₂Si_{1-x}Sn_x dopées Ag.

Composition de phase des couches minces. La Fig. 4.4 montre les diagrammes de diffraction de rayons X des couches minces de Mg₂Si_{1-x}Sn_x dopées Ag déposées à la pression de 1,5 mtorr ou de 0,5 mtorr, et avec une puissance micro-onde de 2 kW.

D'après la Fig. 4.4, il est bien clair qu'à part les pics très fins du substrat de Si(100) et un pic résiduel de Mg à 2θ ~41,5 degrés obtenu pour certaines couches, tous les autres pics de ces diagrammes correspondent à la structure cubique de groupe d'espace Fm-3m, comme celle de Mg₂Si et celle de Mg₂Sn. Les pics appartenant à la structure cubique se situent bien entre des pics de Mg₂Si (PDF 00-035-0773, a = 6,35119 Å) et ceux de Mg₂Sn (PDF 00-007-0274, a = 6,76300 Å), montrant ainsi que les matériaux obtenus sont de solutions solides de Mg₂Si-Mg₂Sn.

Le paramètre de maille de la phase cubique augmente de ~6,63 Å (pour la couche de composition Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4}) à ~6,66 Å (pour la couche de composition Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6}), ce qui signifie que le paramètre de maille augmente avec la teneur en Sn. Cette observation est en accord avec la loi de Vegard [1], ainsi qu'avec les résultats rapportés pour les solutions solides Mg₂Si_{1-x}Sn_x à l'état massif [2]. Le travail précédent réalisé dans notre groupe a aussi conclu à la même tendance [3,4]. Ces résultats montrent bien que les couches déposées contiennent la solution solide Mg₂Si-Mg₂Sn.

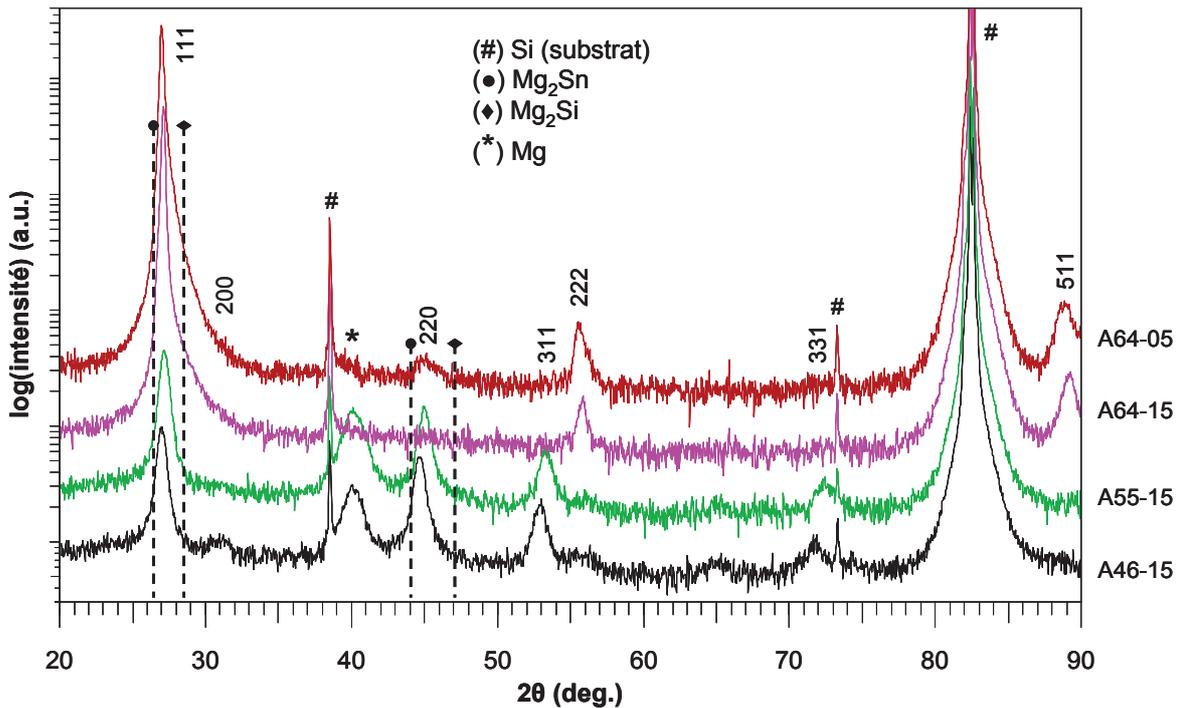


Fig. 4.4. Diagrammes de diffraction de rayons X (anticathode Co) des couches minces dopées Ag : $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$ et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ ($p = 1,5$ ou $0,5$ mtorr, $P = 2$ kW).

Par ailleurs, l'intensité relative des pics de la phase cubique suggère que les couches présentent très probablement une faible texture selon le plan préférentiel (111). Cette texture paraît plus évidente pour les couches de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$. (A64-05 et A64-15). Rappelons que les couches de Mg_2Sn exhibent aussi la texture du plan (111) et cette texture peut être expliquée par le fait que le plan (111) est celui le plus dense de la structure cubique à faces centrées et, du point de vue thermodynamique, ce plan constitue donc la direction préférentielle de croissance des couches minces.

Les diagrammes de diffraction de rayons X de ces couches $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ déposées à 1,5 mtorr (A64-15) et à 0,5 mtorr (A64-05) ne présentent pas de différence remarquable, sauf une texture probablement plus forte pour la couche déposée à 1,5 mtorr, et pour laquelle seulement les pics des plans {111} sont visibles.

La Fig. 4.5 présente les diagrammes de diffraction de rayons X des couches minces de la même composition $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, mais déposées à différentes pressions et différentes puissances micro-onde (revoir Tableau 4.1). Ces diagrammes montrent que sous toutes les différentes conditions de dépôt, ces couches contiennent la solution solide $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$. De plus, toutes les couches présentent un excès en Mg, cet effet étant plus marqué pour la couche A46-151, déposée à $p = 1,5$ mtorr, avec une puissance micro-onde $P = 1,0$ kW et dans la *Configuration 2*. Cette observation est cohérente avec la composition des couches relevée par la microanalyse X, sauf pour

la couche déposée à $p = 1,5$ mtorr et $P = 2$ kW (A46-15). En effet, la microanalyse X (voir Tableau 4.5) ne montre pas un excès en Mg, tandis que le diffractogramme de la Fig. 4.5 montre bien la présence d'un pic résiduel Mg.

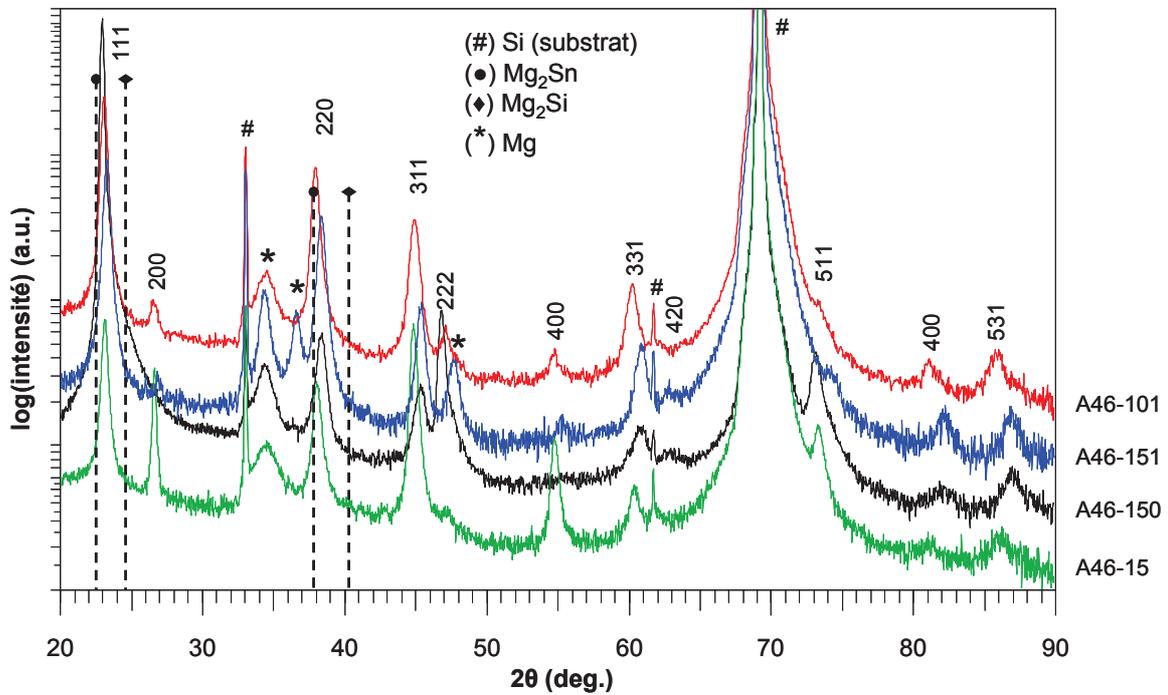


Fig. 4.5. Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ dopées Ag, déposées à différentes pressions et avec différentes puissances micro-onde.

Il semble que pour une même pression, la texturation des couches est plus marquée à plus hautes vitesses de dépôt. En effet, à une même pression (1,5 mtorr), l'intensité relative du plan (111) par rapport à celles des autres plans augmente depuis la couche A46-15 ($v_{dp} = 19$ nm/min), à la couche A46-151 ($v_{dp} = 39$ nm/min) et à la couche A46-150 ($v_{dp} = 81$ nm/min).

Également, le paramètre de maille est plus important à plus hautes vitesses de dépôt. En effet, le paramètre de maille (de la phase cubique) des couches A46-15 et A46-101, dont les vitesses de dépôt sont comparables ($v_{dp} = 19$ et 24 nm/min), reste voisin de $\sim 6,66$ Å. Par contre, le paramètre de maille augmente à $\sim 6,72$ Å pour les couches A46-150 et A46-151 pour lesquelles les vitesses de dépôt sont plus importantes ($v_{dp} = 81$ et 39 nm/min). Étant donné que ces couches ont la même composition $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$, ce résultat suggère que les couches déposées à des vitesses de dépôt plus élevées présentent probablement des macro-contraintes de tension plus importantes.

Enfin, l'élargissement important des pics de diffraction de rayons X des couches démontre qu'elles exhibent des cristallites de taille nanométrique et, très probablement, une concentration importante de défauts.

Morphologie et microstructure des couches minces. La morphologie de surface et de section des couches $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag, observée par le microscope électronique à balayage (FESEM Zeiss Ultra plus), est montrée sur la Fig. 4.6.

Pour les couches déposées en utilisant la *Configuration 1*, correspondant à un plasma moins dense au niveau des cibles, les couches A46-15, A55-15 et A64-15 ($p = 1,5$ mtorr et $P = 2$ kW) exhibent des surfaces similaires, quelle que soit la composition. La surface est granuleuse, avec des grains de taille latérale de quelques dizaines de nanomètres (Fig. 4.6a). À plus basse pression, 0,5 mtorr au lieu de 1,5 mtorr (A64-05 par rapport à A64-15), la couche $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ présente une surface bien plus lisse (Fig. 4.6b).

Toutes les couches déposées en utilisant la *Configuration 2*, soit des vitesses de dépôt plus importantes, présentent des surfaces granulées (Fig. 4.6c-e). De manière générale, on peut constater qu'à des vitesses de dépôt plus élevées, la surface des couches devient plus granuleuse et la taille latérale des grains augmente. En effet, la taille latérale des grains de la couche A46-150, dont la vitesse de dépôt est la plus grande ($v_{dp} = 81$ nm/min), est ~ 100 nm.

Les images de la morphologie de section des couches montrent que, plus la vitesse de dépôt est élevée, plus les couches sont poreuses. En effet, à des vitesses de dépôt plus basses, les couches ont une structure colonnaire (Fig. 4.6a,b), tandis qu'à plus hautes vitesses de dépôt les couches présentent des structures granuleuses et bien poreuses (Fig. 4.6c-e). La couche dont la structure est la plus dense est celle déposée à la pression la plus basse ($p = 0,5$ mtorr, A64-05) correspondant à la plus basse vitesse de dépôt ($v_{dp} = 12$ nm/min).

La taille des cristallites, estimée par la formule de Scherrer pour le pic (111), est ~ 80 nm pour la couche la plus dense, *i.e.* celle déposée à la pression de 0,5 mtorr (A64-05), et elle est un peu plus petite, de ~ 20 à 50 nm pour les autres couches. Compte tenu de la taille des cristallites par rapport à celle des grains, on peut conclure que les couches contiennent une concentration importante de joints de grains, ce qui pourrait être bénéfique pour la réduction de la conductivité thermique (voir Chapitre 1, §1.3.3). De même, pour les couches poreuses, dont la concentration de joints de grains et la concentration de défauts sont importantes, la conductivité électrique sera aussi diminuée.

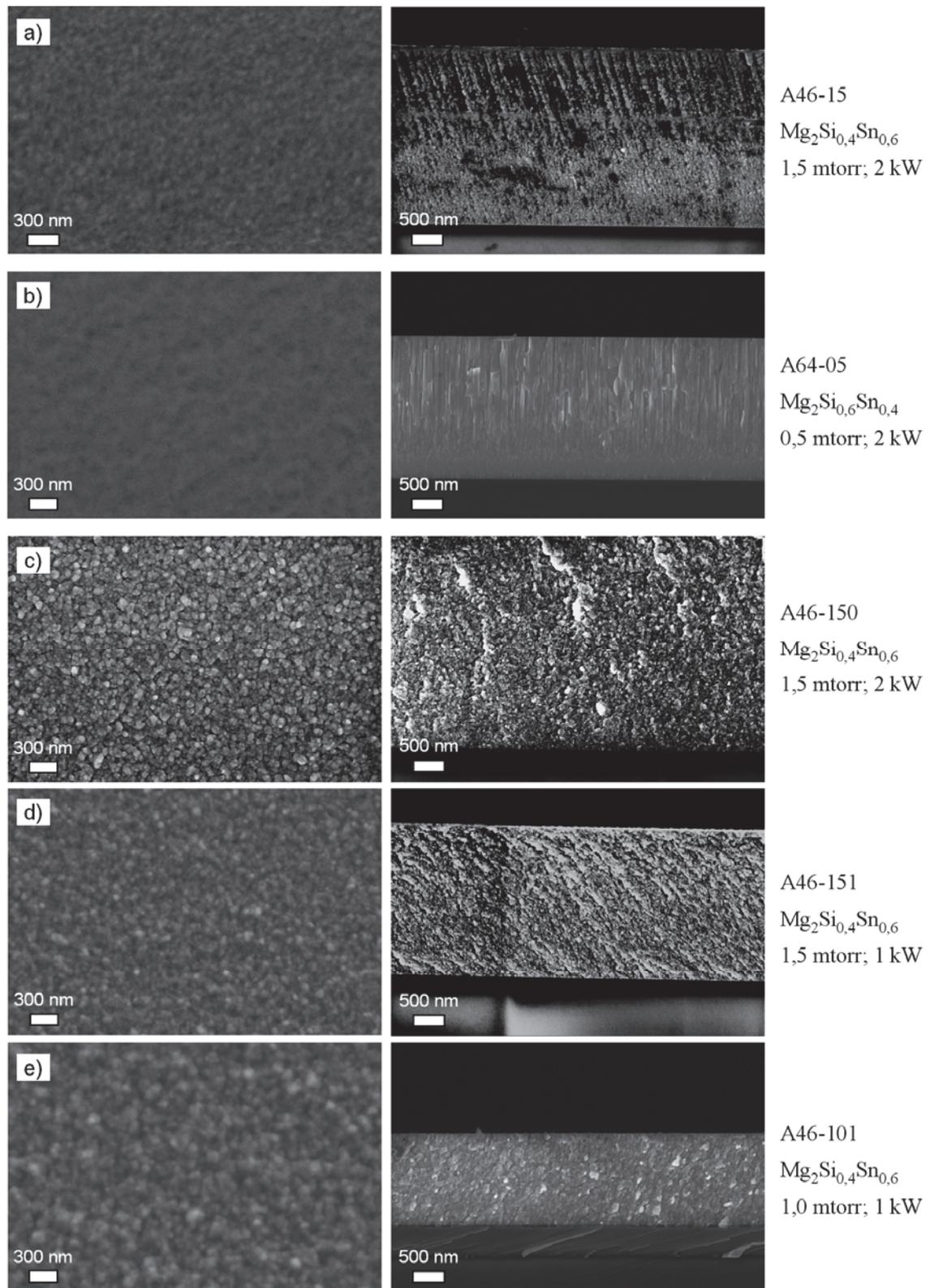


Fig. 4.6. Morphologie de surface (à gauche) et de section (à droite) des couches minces $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,4 ; 0,5$ et $0,6$) dopées Ag, déposées à différentes conditions de dépôt.

4.2.2. Propriétés électriques des couches minces $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag

Une évaluation préliminaire des performances thermoélectriques des couches minces $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag a été effectuée en mesurant la résistivité électrique des couches en fonction de la température. La résistivité électrique a été mesurée par la méthode à 4 pointes avec un système automatisé à l'Institut Néel, Grenoble. Les échantillons utilisés pour ces mesures sont de dimensions $5 \times 10 \text{ mm}^2$ (pour une distance entre des pointes de $\sim 1 \text{ mm}$). Les mesures ont été effectuées dans une enceinte sous atmosphère d'hélium pour éviter l'oxydation des couches lors de l'augmentation de la température.

Dans un premier temps, nous avons tenté de mesurer la conductivité des couches jusqu'à $\sim 800 \text{ K}$, mais nous avons constaté qu'au-delà de $\sim 500 \text{ K}$ les couches commencent à se briser visuellement, et les mesures ont donné des résultats incohérents. Le même effet a été observé avec les couches de Mg_2Sn dopées Sb (Chapitre 3, §3.3.2), ce qui démontre l'existence de contraintes résiduelles importantes dans les couches. Notons que l'oxydation des couches à température élevée est moins probable car les mesures ont été effectuées sous l'hélium et les analyses par la microanalyse X ont ensuite montré que la teneur en oxygène des couches après l'augmentation en température reste inchangée.

Dans la gamme de températures de 300 à $\sim 500 \text{ K}$, les mesures dans le sens montant et descendant ont révélé de bonnes reproductibilités, montrant ainsi une bonne stabilité thermique des couches dans cette gamme de températures. Toutefois, les solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ présentent un facteur de mérite maximum dans la gamme de températures de 500 à 800 K (Chapitre 1, §1.4.2). Par conséquent, il est nécessaire d'améliorer la stabilité thermique des couches déposées, soit par un recuit après dépôt, soit par une augmentation de la température du substrat lors du dépôt.

La Fig. 4.7 présente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour les couches minces de différentes compositions $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x = 0,4$; $0,5$ et $0,6$) dopées Ag. Dans le domaine de 300 à $\sim 500 \text{ K}$, la conductivité électrique des couches augmente avec la température, indiquant ainsi un comportement électrique typique d'un semi-conducteur. Par ailleurs, les couches à forte teneur en Sn, c'est-à-dire les couches A55-15 et A46-15 avec $x = 0,5$ et $0,6$, respectivement, ont des conductivités plus élevées. Ce résultat est en accord avec les résultats rapportés pour des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ non dopées [5–8], et il peut être expliqué par le fait que la conductivité électrique de Mg_2Sn est significativement supérieure à celle de Mg_2Si [2,9,10].

Il est intéressant de noter que pour la même composition $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ la couche déposée à plus basse pression, de $0,5 \text{ mtorr}$ (A64-05), présente une conductivité plus élevée, presque triple, par rapport à celle de la couche déposée à $1,5 \text{ mtorr}$ (A64-15). Ceci est très probablement dû à la structure plus compacte de la couche déposée à basse pression, comme montré par l'observation de la morphologie des couches (voir Fig. 4.6a,b).

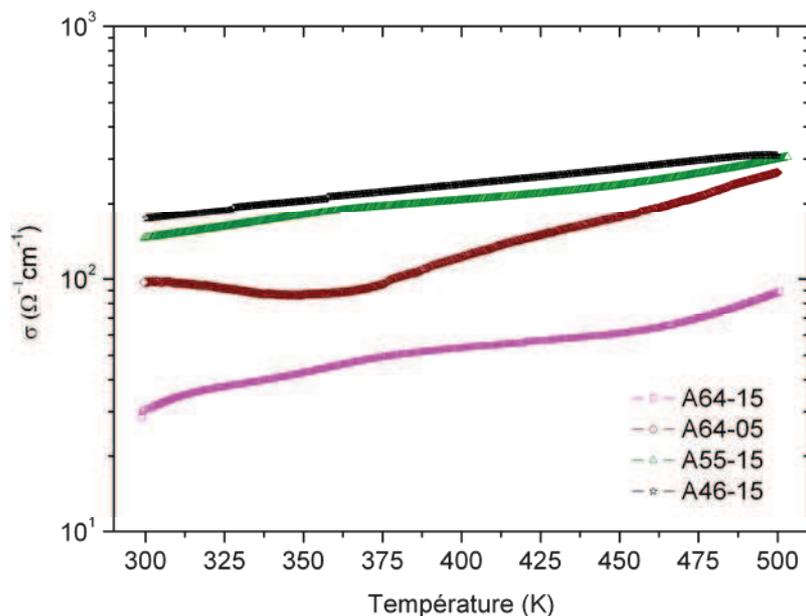


Fig. 4.7. Conductivité électrique en fonction de la température des couches minces de différentes compositions $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,4 ; 0,5$ et $0,6$) dopées Ag.

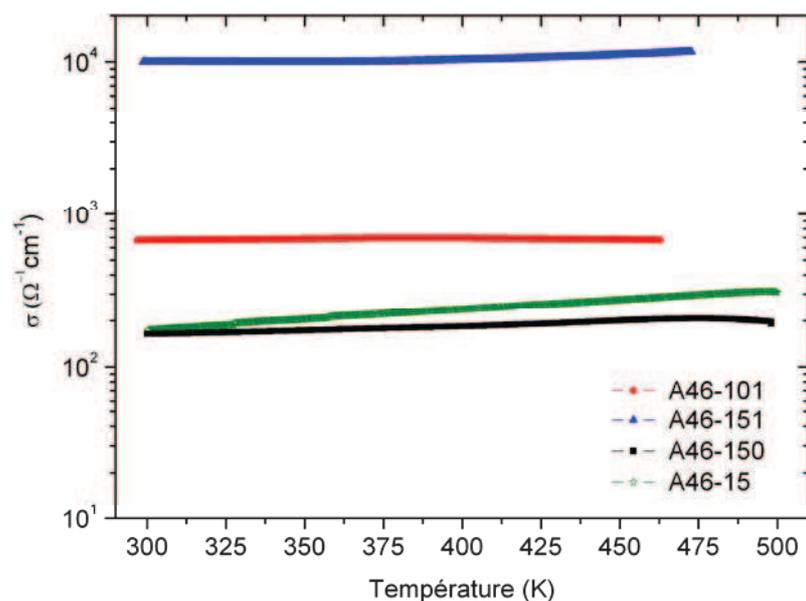


Fig. 4.8. Conductivité électrique en fonction de la température des couches minces de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$ dopées Ag déposées à différentes conditions de dépôt.

L'évolution de la conductivité en fonction de température pour les couches minces de même composition $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$ dopées Ag, mais déposées sous différentes conditions de dépôt, est présentée sur la Fig. 4.8, où on peut constater que jusqu'à ~500 K la conductivité des couches augmente légèrement avec la température. Pour une même pression de 1,5 mtorr, la couche déposée à plus haute vitesse (A46-150, $v_{dp} \cong 81$ nm/min) présente une conductivité un peu plus

faible par rapport à celle de la couche déposée à une vitesse plus faible (A46-15, $v_{dp} \cong 19$ nm/min). La couche A46-151, également déposée à 1,5 mtorr et pour une vitesse de dépôt comparable à celle de la couche A46-15, présente une conductivité beaucoup plus élevée par rapport à celles d'autres couches, et même par rapport à celle d'un semi-conducteur fortement dopé. Cette conductivité trop élevée peut être expliquée par sa composition avec un excès important en Mg, comme montré par les résultats de la microanalyse X et de diffraction de rayons X.

La couche A46-101 déposée à une plus basse pression (1 mtorr), présente une conductivité significativement plus élevée par rapport à celles des couches A46-150 et A46-15 déposées à la pression de 1,5 mtorr. D'après les résultats de microanalyse X et de diffraction de rayons X, ces couches A46-15, A46-150 et A46-101 ont apparemment le même degré d'excès de Mg. La teneur de dopage d'Ag de ces couches est aussi comparable. Cette conductivité élevée est donc probablement due à une structure compacte de cette couche.

Tout comme pour les couches $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ (Fig. 4.7) déposées à 1,5 mtorr (A64-15) et à 0,5 mtorr (A64-05), les résultats de la Fig. 4.8 montrent qu'il est possible d'améliorer la conductivité électrique d'un matériau de composition donnée en choisissant les conditions de dépôt favorisant une croissance compacte des couches. Cela peut être obtenu, comme le montre ces exemples, en diminuant la pression et/ou la vitesse de dépôt.

La valeur de la conductivité de la plupart des couches $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag, dans les conditions de dépôt favorables, se situe dans la gamme de $\sim 150-300 \Omega^{-1}cm^{-1}$ à la température ambiante (excepté la couche A46-151 qui présente un excès important en Mg). Comparées aux solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ de même composition à l'état massif, ces valeurs sont presque d'un ordre de grandeur supérieur à la conductivité des solutions non dopées, et comparables à celle des solutions dopées p (Tableau 4.6). On peut également noter que la conductivité des couches minces $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag est presque de deux ordres de grandeur supérieure à celle des couches minces $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ non dopées, comme montré par la suite dans le paragraphe dédié aux couches $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Sb (Tableaux 4.10-4.12, $V_{Sb} = 0$ V). Ce résultat montre donc que pour les couches $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ le dopage Ag est effectif.

Par ailleurs, la conductivité des couches $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag est inférieure à celle des couches Mg_2Sn dopées Ag (voir le Tableau 3.9, Chapitre 3, §3.2.2), conformément à la loi de Vegard. Enfin, l'augmentation légère de la conductivité des couches avec la température suggère que le dopage Ag est notable, mais sans encore atteindre un régime dégénéré. Rappelons que la gamme optimale de concentration de charges est de $\sim 10^{19}-10^{21} cm^{-3}$ (voir Chapitre 1, §1.3.3).

Echantillon	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)		n ($\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) (rapportée)	Référence
	(cette étude)	(rapportée)		
Mg ₂ Si _{0,4} Sn _{0,6}				
A46-15	309,1	~20	0,71	[11]
A46-101	670,6	~15	–	[7]
		~50	–	[6]
		~10	1-2	[12]
		164,6	54,3 (dopé p)	[12]
		~600	– (dopé p)	[13]
Mg ₂ Si _{0,5} Sn _{0,5}				
A55-15	144,7	28,2	2,57	[14]
		~15	–	[7]
		2,5	~0,05	[15]
Mg ₂ Si _{0,6} Sn _{0,4}				
A64-05	265,4	38	1,93	[16]
		50	–	[17]
		~15	–	[7]
		~25	–	[6]

Tableau 4.6. Conductivité à l'ambiante de couches minces de Mg₂Si_{1-x}Sn_x dopées Ag. Comparaison avec les résultats rapportés pour les matériaux massifs.

Il est intéressant de noter que jusqu'à présent, selon notre étude bibliographique, il y a très peu de travaux réalisés sur les solutions solides Mg₂Si_{1-x}Sn_x dopées p. La plupart de résultats rapportés sont principalement ceux du groupe de Zaitsev et Fedorov de l'Institut Physico-Technique Ioffe (Russie) [12,13] et du groupe d'Isoda de l'Institut National pour la Science des Matériaux (Japon) [18,19], et ils portent sur les matériaux à l'état massif.

En introduisant un dopage Al, In ou Na, ou bien de leurs combinaisons, Fedorov *et al.* ont obtenus une solution solide Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6} de type p, dont la conductivité maximale n'est que $\sim 170\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, correspondant à une concentration de charge de $5,43 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ [12]. Dans une publication récente, avec un dopage par des éléments du groupe III, les mêmes auteurs ont pu atteindre une conductivité maximale de $\sim 600\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour la solution solide Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6} dopée p [13].

Isoda *et al.* ont utilisé un double dopage Ag et Li (jusqu'à 25000 ppm, soit $\sim 0,8$ at.%) et obtenu la solution solide Mg₂Si_{0,25}Sn_{0,75} de type p dont la conductivité est de 300 à $400\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour une concentration de charge $\sim 4 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ [19].

Jusqu'à présent, les solutions solides Mg₂Si_{1-x}Sn_x dopées n ont montré des facteurs de mérites (ZT) égaux ou à peine supérieurs à l'unité, or, le meilleur ZT rapporté très récemment pour les solutions solides Mg₂Si_{1-x}Sn_x de type p n'est que 0,32 (à 610 K), obtenu avec le double dopage Ag et Li [19]. Par conséquent, des progrès sont encore à faire pour l'optimisation du facteur de mérite des solutions solides Mg₂Si_{1-x}Sn_x de type p.

Des mesures de coefficient Seebeck et de concentration de porteurs de charge des couches minces élaborées dans le cadre de ce travail devraient permettre de connaître exactement leur facteur de puissance, et ainsi de pouvoir optimiser les conditions de dépôt et la concentration de dopage.

4.3. Propriétés des couches minces $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Sb

4.3.1. Propriétés structurales

Composition chimique des couches minces. Les Tableaux 4.7–4.9 présentent la composition chimique, déterminée par la microanalyse X, des couches minces de différentes stœchiométries $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, intrinsèques ($V_{Sb} = 0$) ou de différentes concentrations de dopage de Sb ($V_{Sb} \neq 0$). Toutes les couches $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ont la bonne stœchiométrie pour les potentiels de polarisation choisis. De plus, la concentration du dopage de Sb augmente avec le potentiel de polarisation de la cible Sb. Cela montre bien l'avantage de l'utilisation d'une cible de dopage pour le contrôle direct de la concentration de l'élément de dopage, par rapport au cas de l'utilisation des cibles Sn préalablement dopées.

En ce qui concerne les impuretés mesurées juste après dépôt, toutes les couches présentent une faible teneur en oxygène, inférieure à 0,5 at.% pour la plupart des couches. Celle-ci augmente légèrement après un recuit à 150 °C ou à 300 °C pendant 1 heure sous atmosphère d'hélium. Enfin, l'incorporation des atomes d'Ar dans les couches est vérifiée par une teneur d'Ar d'environ 1-2 at.% trouvée dans toutes ces couches.

Echantillon	$V_{Sb}(V)$	at.% Mg	at.% Si	at.% Sn	at.% Sb	at.% O	at.% Ar
$Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$		66,67	13,33	20,00			
S46-0	0	65,79	13,20	19,24	0,00	0,35	1,42
S46-10	10	65,84	14,04	18,43	0,17	0,32	1,20
S46-20	20	65,05	12,62	20,08	0,61	0,50	1,14
S46-30	30	63,70	12,32	19,89	1,46	0,84	1,78
S46-40	40	64,02	12,17	19,23	2,50	0,10	1,98
S46-50	50	62,95	11,73	19,18	3,49	0,27	2,38
après le recuit à 150 °C		62,47	11,99	18,69	3,49	1,01	2,35
après le recuit à 300 °C		62,25	11,34	18,42	3,32	2,60	2,08

Tableau 4.7. Composition chimique des couches minces de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ dopées Sb.

Echantillon	V _{Sb} (V)	at.% Mg	at.% Si	at.% Sn	at.% Sb	at.% O	at.% Ar
Mg₂Si_{0,5}Sn_{0,5}		66,67	16,67	16,67			
S55-0	0	65,99	16,28	16,93	0,00	0,11	0,69
S55-10	10	65,85	16,76	16,17	0,27	0,31	0,65
S55-20	20	64,64	16,14	17,14	0,47	0,54	1,07
S55-30	30	63,17	15,73	17,37	1,46	0,21	2,06
S55-40	40	64,34	14,62	16,63	2,25	0,23	1,93
après le recuit à 300 °C		63,25	14,09	15,94	2,27	2,66	1,80
S55-50	50	62,35	14,16	17,57	3,56	0,10	2,26
après le recuit à 300 °C		62,73	13,70	15,96	3,34	2,47	1,79

Tableau 4.8. Composition chimique des couches minces de Mg₂Si_{0,5}Sn_{0,5} dopées Sb.

Echantillon	V _{Sb} (V)	at.% Mg	at.% Si	at.% Sn	at.% Sb	at.% O	at.% Ar
Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4}		66,67	20,00	13,33			
S64-0	0	66,13	20,12	12,76	0,00	0,43	0,55
S64-10	10	66,65	19,59	11,94	0,10	0,75	0,97
S64-20	20	65,08	20,37	12,21	0,64	0,51	1,19
S64-30	30	65,92	18,12	12,20	1,92	0,51	1,34
S64-40	40	63,39	18,02	11,62	3,60	0,58	2,79

Tableau 4.9. Composition chimique des couches minces de Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4} dopées Sb.

Composition de phase. Les diffractogrammes X des couches minces de différentes stœchiométries Mg₂Si_{1-x}Sn_x, intrinsèques ou de différentes concentrations de dopage Sb, sont présentés sur les Figs. 4.8-4.10. Excepté les pics intenses du substrat Si(100), tous les autres pics des diffractogrammes peuvent être indexés selon la structure cubique de groupe d'espace Fm-3m, comme celle de Mg₂Si et celle de Mg₂Sn. Ces pics se trouvent bien entre des pics de Mg₂Si (PDF 00-035-0773, a = 6,35119 Å) et ceux de Mg₂Sn (PDF 00-007-0274, a = 6,76300 Å). Le paramètre de maille de la phase cubique augmente avec la teneur en Sn des couches, en accord avec la loi de Vegard [1], comme déjà montré pour les couches Mg₂Si_{1-x}Sn_x dopées Ag. En effet, pour les couches non dopées, le paramètre de maille de la phase cubique est de ~6,578 Å pour la couche de composition Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4} et monte à ~6,661 Å pour la couche Mg₂Si_{0,5}Sn_{0,5}, puis à ~6,669 Å pour la couche Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6} (voir la Fig. 4.12).

Enfin, il est à noter qu'à même stœchiométrie $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ le paramètre de maille est légèrement plus élevé pour les couches ayant une forte teneur en Sb. Avec l'étude du composé $Mg_2Si_{1-y}Sb_y$, Nolas *et al.* ont montré que des atomes Sb se substituent aux atomes Si dans la structure cubique, et que le paramètre de maille de la phase cubique augmente linéairement avec la teneur en Sb [20]. Zhang *et al.*, en étudiant la solution solide $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ dopé en Sb, ont aussi trouvé que le paramètre de maille de la phase cubique augmente avec la teneur en Sb [11].

Les résultats obtenus démontrent donc la formation des solutions solides Mg_2Si - Mg_2Sn dans les couches déposées. De plus, l'absence des pics résiduels des éléments constitutants, en accord avec les résultats de la composition chimique, montre que les couches ont une bonne stœchiométrie et ne contiennent pas en excès des éléments constitutants.

Toutes les couches exhibent probablement une faible texture selon le plan préférentiel (111), comme déjà observé pour les couches de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag.

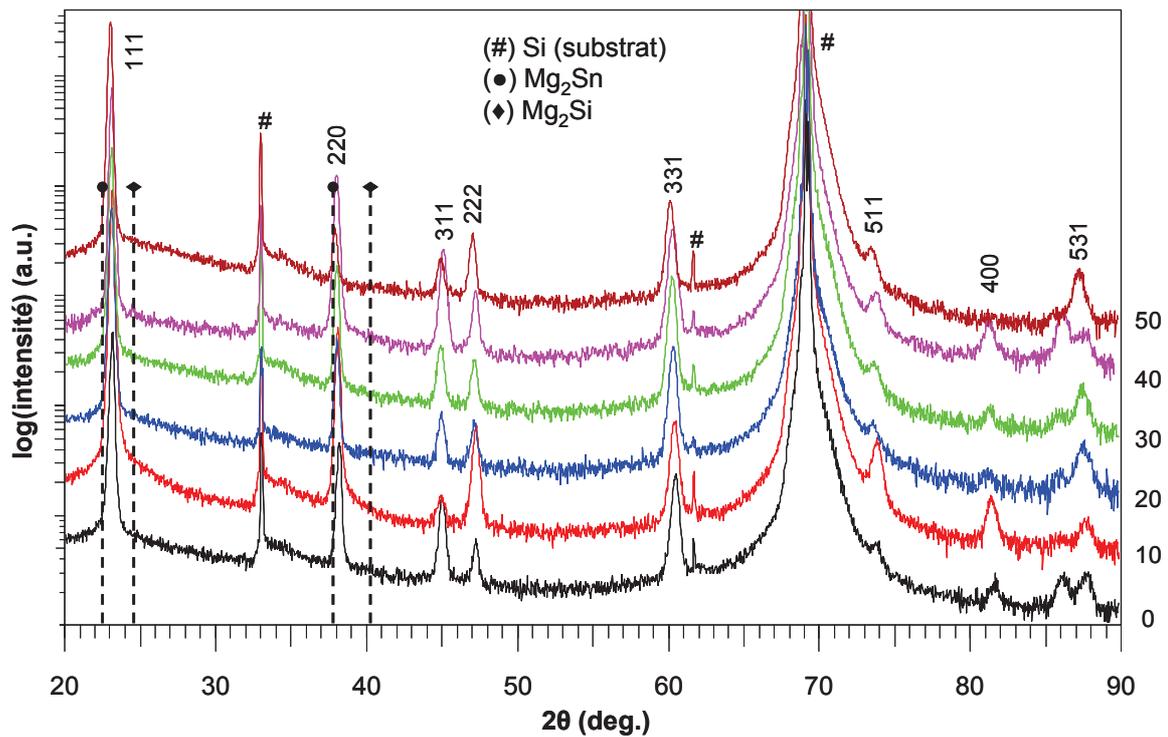


Fig. 4.9. Diffractogrammes X des couches minces $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ pour différentes tensions de polarisation de la cible de dopage Sb, de 0-50 V.

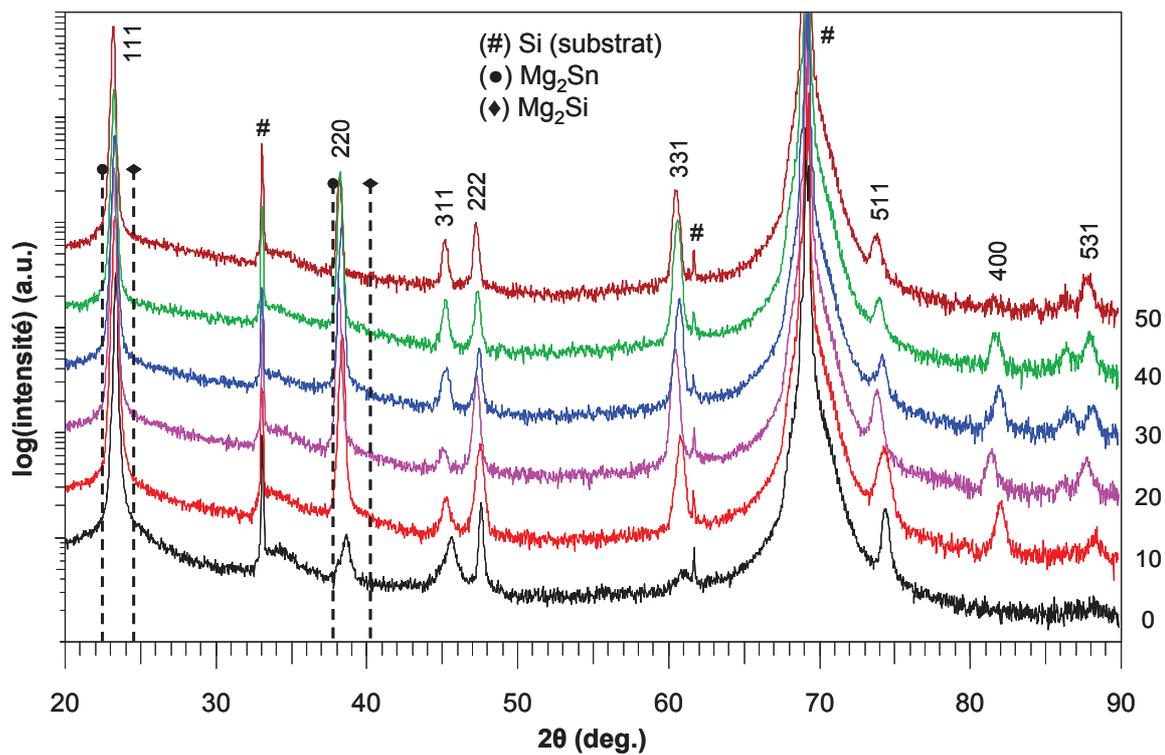


Fig. 4.10. Diffractogrammes X des couches minces $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ pour différentes tensions de polarisation de la cible de dopage Sb, de 0-50 V.

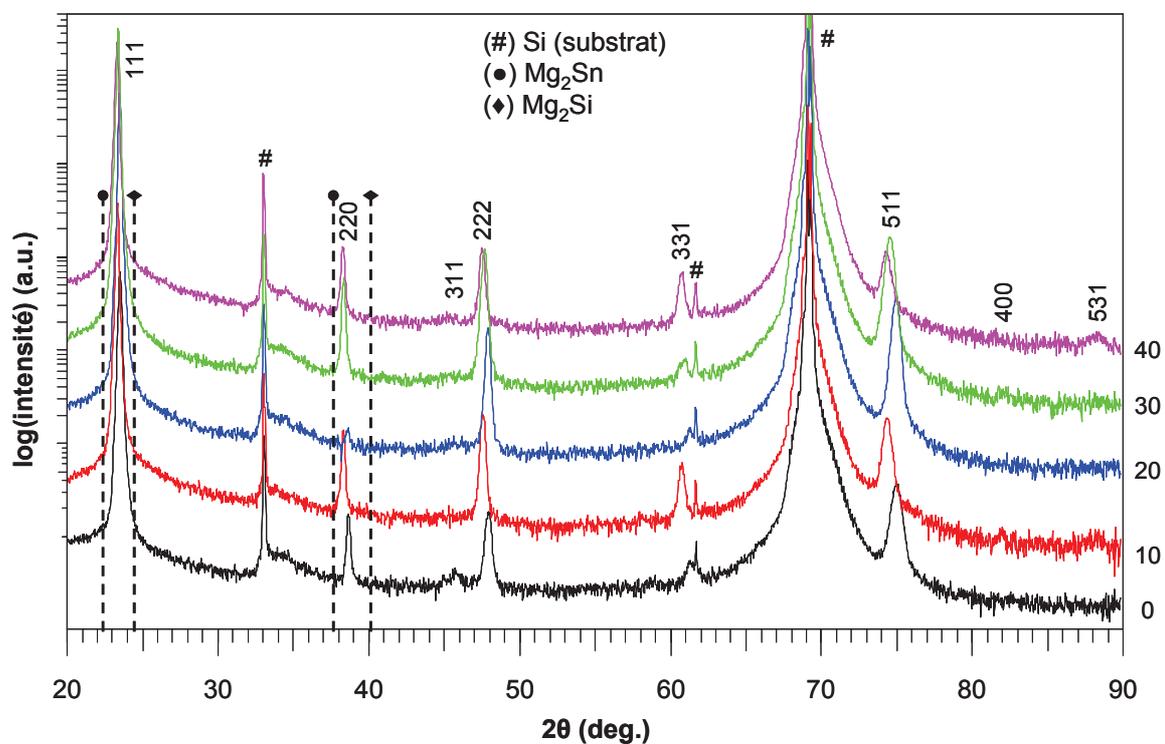


Fig. 4.11. Diffractogrammes X des couches minces $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ pour différentes tensions de polarisation de la cible de dopage Sb, de 0-40 V.

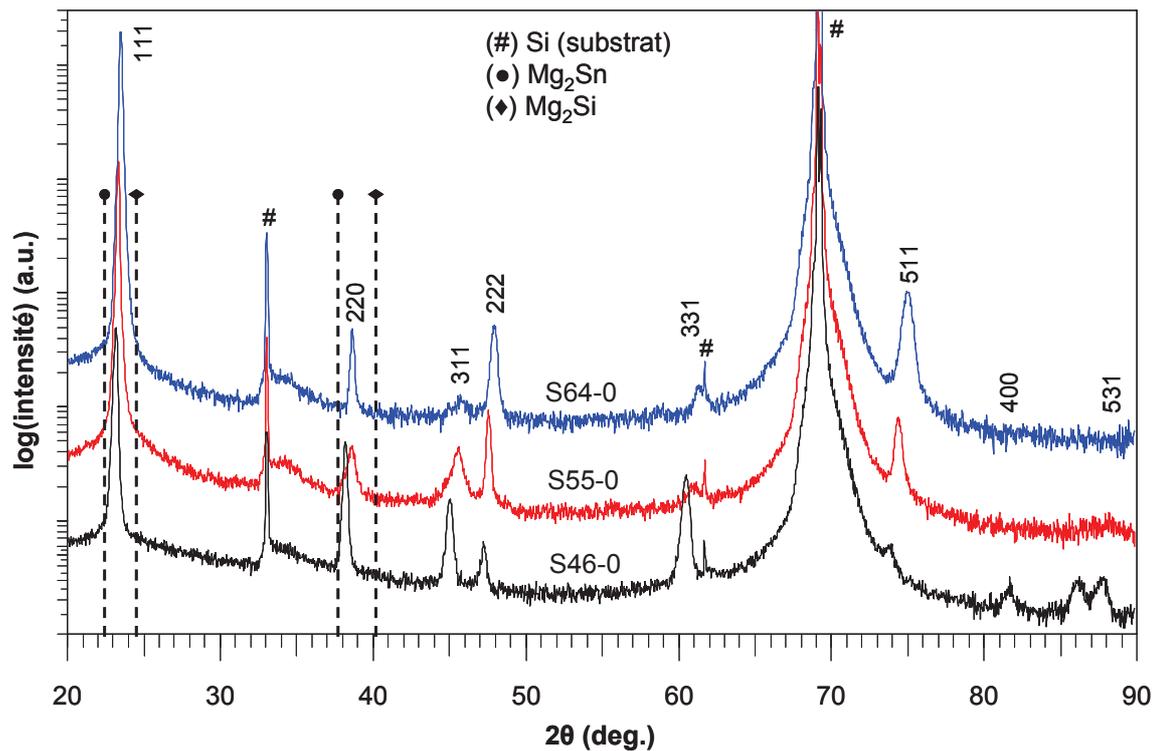


Fig. 4.12. Comparaison des diffractogrammes X des couches minces : $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$ (S46-0), $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$ (S55-0) et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ (S64-0).

Morphologie et microstructure. La morphologie typique de surface et de section des couches minces $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$ et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$, dopées Sb ou non dopées, sont présentées sur la Fig. 4.13 selon laquelle, la surface des couches $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ est plus lisse (Fig. 4.13c). Ceci résulte, très probablement, de leur vitesse de dépôt plus basse par rapport à celle des couches des autres stœchiométries (cf. Tableaux 4.2-4.4). La surface des couches $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$ et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$, déposées à des vitesses proches, est identique (Fig. 4.13a, b). La taille latérale des grains est de l'ordre de 100 à 200 nm pour ces couches, et de dizaines de nanomètres pour les couches $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$.

Pour la morphologie de section, toutes les couches présentent une structure colonnaire, correspondant à la zone T du diagramme des zones de structure. Rappelons que cette structure est typique pour des couches déposées par pulvérisation. Les grains colonnaires sont assez bien définis et se développent du substrat jusqu'à la surface des couches.

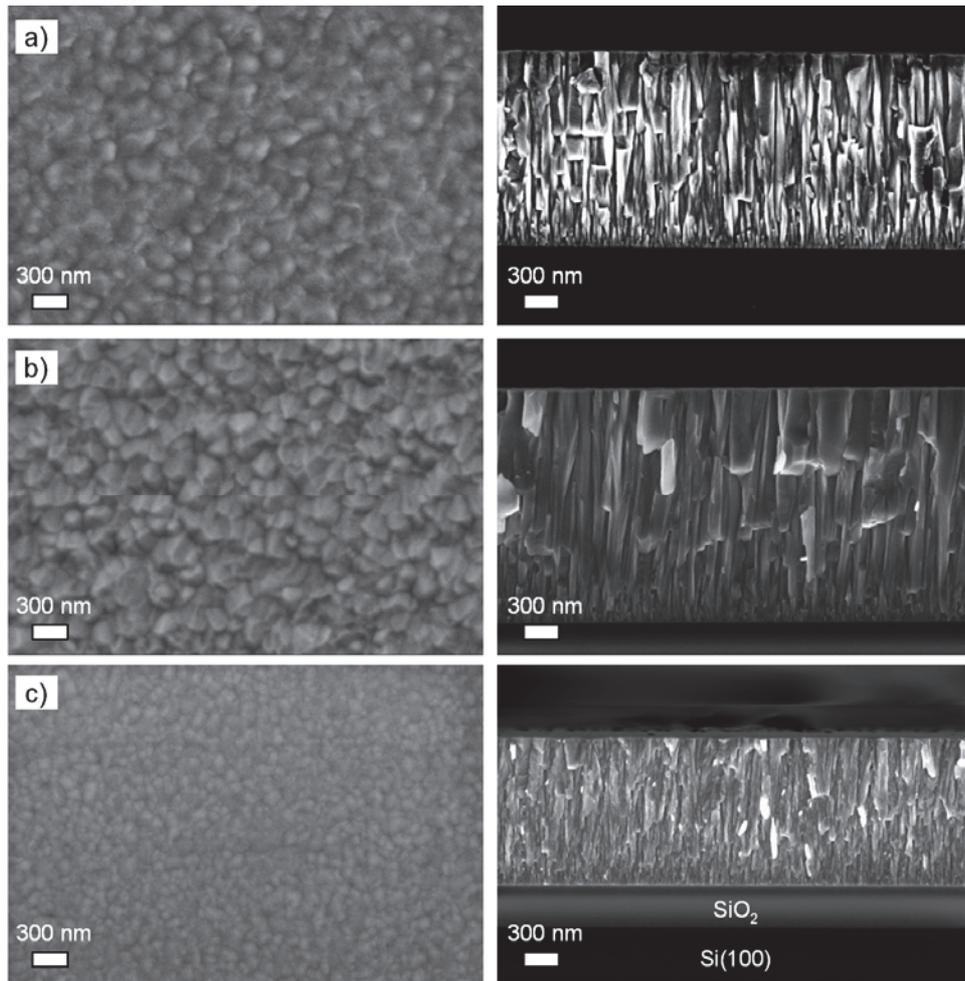


Fig. 4.13. Morphologie typique de surface (à gauche) et de section (à droite) des couches minces :
 a) $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$; b) $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$; c) $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$, non dopées ou dopées Sb.

4.3.2. Performances thermoélectriques

Concentration de porteurs de charge en fonction du dopage Sb. Les Tableaux 4.10–4.12 présentent la concentration de porteurs de charges majoritaires et leur mobilité, ainsi que la conductivité électrique, à température ambiante, et ce pour différents teneurs du dopage Sb des couches $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$ et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$. Les mesures de l'effet Hall ont montré que les porteurs de charge majoritaires sont des électrons pour toutes les couches dopées Sb, ainsi que pour la plupart des couches non dopées, sauf celle de la stoechiométrie $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$ (S46-0) comme discuté plus loin (Fig. 4. 18).

Pour les trois compositions, on constate que la concentration de porteurs de charge est de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} pour les couches non dopées, valeur comparable à celles rapportées pour les mêmes matériaux à l'état massif. Les valeurs obtenues pour la concentration de porteurs de charge sont représentées sur la Fig. 4. 14 qui montre qu'avec la teneur en Sb, la concentration de porteurs de charge augmente d'abord, puis diminue.

Echantillon	at.% Sb	n (× 10 ¹⁸ cm ⁻³)	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
S46-0	0,00	3,6 (~1-2 ^[11,12])	7,5	4,3 (10-50 ^[6,7,11-13])
S46-10	0,17	8,8	0,8	1,2
S46-20	0,61	6,2	3,4	3,4
S46-30	1,46	3,7	1,8	1,0
S46-40	2,50	1,9	1,1	0,3
S46-50	3,49	2,9	1,4	0,7

Tableau 4.10. Concentration de porteurs de charge majoritaires à température ambiante de couches Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6} déposées pour différentes tensions de polarisation de la cible Sb.
Valeurs entre parenthèses : le même matériau à l'état massif.

Echantillon	at.% Sb	n (× 10 ¹⁸ cm ⁻³)	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
S55-0	0,00	4,6 (2,57)	3,3	2,4 (~15-30)
S55-10	0,27	2,7	3,7	1,6
S55-20	0,47	19,1	3,5	10,7
S55-30	1,46	10,0	1,0	1,5
S55-40	2,25	5,2	3,2	2,7
S55-50	3,56	1,6	0,8	0,2

Tableau 4.11. Concentration de porteurs de charge majoritaires à température ambiante des couches Mg₂Si_{0,5}Sn_{0,5} déposées sous différentes tensions de polarisation de la cible Sb.
Valeurs entre parenthèses : le même matériau à l'état massif.

Echantillon	at.% Sb	n (× 10 ¹⁸ cm ⁻³)	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
S64-0	0,00	7,7 (1,93)	3,1 (127,3)	3,8 (~15-50)
S64-10	0,10	8,3	5,0	6,6
S64-20	0,64	33,0	4,2	22,0
S64-30	1,92	39,0 (49,2 ^[17])	3,2 (47,8 ^[17])	19,9 (~460 ^[17])
S64-40	3,60	3,7	1,8	1,1

Tableau 4.12. Concentration de porteurs de charge majoritaires à température ambiante des couches Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4} déposées à différentes tensions de polarisation de la cible Sb.
Valeurs entre parenthèses : le même matériau à l'état massif.

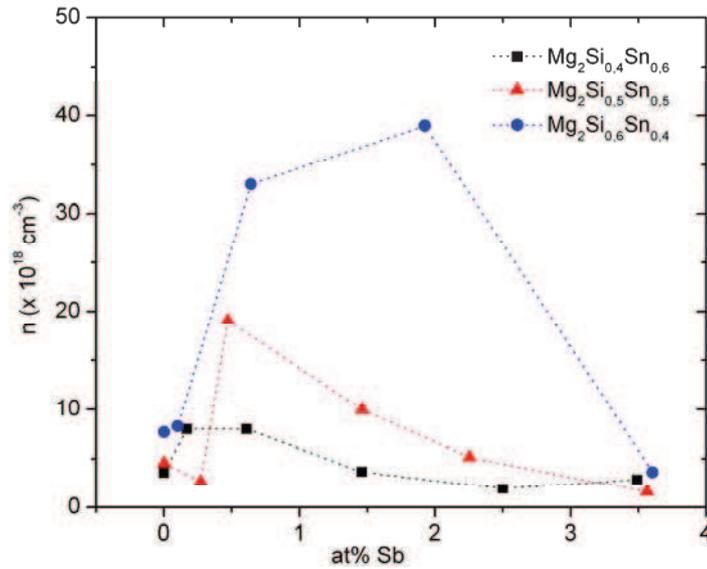


Fig. 4. 14. Variation de la concentration de porteurs de charge avec la teneur du dopage Sb.

Plusieurs travaux portant notamment sur des solutions solides $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ dopées Sb ont montré que des atomes Sb substituent des atomes Si, mais qu'il existe une valeur limite pour la solubilité de Sb dans ces solutions solides [11,14,16,17]. Cette solubilité limite est de 0,25 at.% pour $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ [11], et elle est plus élevée, de 0,4-0,5 at.%, pour la formule plus riche en Si, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ [16,17]. Cette solubilité peut être encore plus élevée, supérieure à 0,5 at.%, avec la formule $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ [14,15]. Au dessous de cette solubilité limite, la concentration de porteurs de charge augmente avec la teneur du dopage Sb, puis diminue si la teneur en Sb est supérieure à la solubilité limite [11,16,17]. La diminution de la concentration de porteurs de charge majoritaires peut être expliquée par le fait qu'au dessus de la solubilité limite, les atomes du dopage (Sb) peuvent déformer le réseau cristallin et introduire des défauts, ou alors précipiter une phase secondaire [16,20,21]. Dans notre cas, la plupart des couches et pour une tension de polarisation de la cible Sb supérieure à 30 V, la teneur en Sb est supérieure à la solubilité limite et, par conséquent, la concentration de porteurs de charge diminue.

La concentration de charge maximale des couches dopées est significativement plus élevée par rapport à celle des couches non dopées, de l'ordre de dix fois pour les couches $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$. Cette concentration de charge maximale atteint ainsi une valeur de $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ce résultat, ainsi que le signe du coefficient Hall mesuré, démontre bien l'importance de Sb comme dopage de type n, lorsque la teneur en Sb est proportionnelle à la concentration de porteurs de charge. Toutefois, cette valeur de concentration de charge est d'un ordre de grandeur inférieur à celui des valeurs optimales correspondant aux meilleurs facteurs de mérite des mêmes solutions solides de $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ dopées Sb à l'état massif [11,14–17,22]. Notons que, dans la plupart des cas, les meilleurs facteurs de mérite ont été obtenus pour un dopage Sb proche de la solubilité limite, étant, par exemple de 0,25 at.% pour $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ [11] et de $\sim 0,42$ at.% pour $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ [16].

Il apparaît donc qu'un contrôle fin de la teneur du dopage Sb des couches (par le contrôle de la tension de polarisation de la cible Sb) est nécessaire pour atteindre une valeur optimale de la concentration des charges. Un recuit éventuel des couches peut diminuer la concentration de défauts structuraux et augmenter ainsi la conductivité électrique. Toutefois, il faut considérer l'impact que le recuit pourrait avoir sur la concentration des charges, et donc sur le facteur de puissance.

Conductivité électrique. La conductivité électrique en fonction de la température pour les couches $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$, $Mg_2Si_{0,5}Sn_{0,5}$ et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ est montrée, respectivement, sur les Figs. 4.14–4.16. Comme dans le cas des couches $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopées Ag ou des couches Mg_2Sn , la gamme de température indiquée correspond à celle pour laquelle les couches ne se dégradent pas pendant les mesures, c'est-à-dire la gamme correspondant à une bonne reproductibilité des mesures en montant et en descendant la température.

D'après ces figures, toutes les couches exhibent un comportement électrique typique d'un semi-conducteur, comme observé auparavant pour les couches de mêmes solutions solides dopées Ag (Fig. 4.7). Les couches non dopées, quant à elles, présentent des conductivités d'environ un ordre de grandeur inférieur à celles rapportées pour les mêmes matériaux à l'état massif et non dopés (Tableau 4.10–4.12). En général, la conductivité électrique des couches minces est inférieure à celle du même matériau à l'état massif, à cause notamment d'une concentration importante de défauts dans les couches ainsi que de leur densité plus faible [23,24]. Ceci a pour conséquence une faible mobilité des porteurs de charge et donc une faible conductivité électrique. C'est bien notre cas, en notant que les couches non dopées présentent des concentrations de porteurs de charge comparables à celles des mêmes matériaux massifs, mais elles possèdent des conductivités plus faibles.

De plus, la mobilité de porteurs de charge pour les couches déposées est d'un ordre de grandeur inférieure à celle du matériau massif non dopé pour une concentration de porteurs de charge comparable, comme c'est le cas des couches $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ (voir Tableau 4.12). Le recuit, ou bien l'optimisation des conditions de dépôt (augmentation de la température du substrat, diminution de la vitesse de dépôt), peuvent être des recours pour améliorer la mobilité de porteurs de charge et ainsi la conductivité électrique des couches. Rappelons que ces recours peuvent également contribuer à augmenter la concentration de porteurs de charge majoritaires, comme plus haut précisé. Par exemple, malgré une concentration en Si plus importante des couches $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ par rapport aux couches $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$, les premières présentent des conductivités électriques considérablement plus élevées. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'elles sont déposées à la vitesse plus basse.

Par rapport aux couches dopées Ag (Fig. 4.7), les couches dopées Sb, de même stœchiométrie $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, exhibent des conductivités plus faibles, d'environ un ordre de grandeur inférieur. Notons que les couches dopées Ag, sauf celles déposées à $p = 0,5$ mtorr, présentent des structures plus poreuses que celles des couches dopées Sb. Des mesures de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge pour les couches dopées Ag permettraient sans doute d'élucider cette différence.

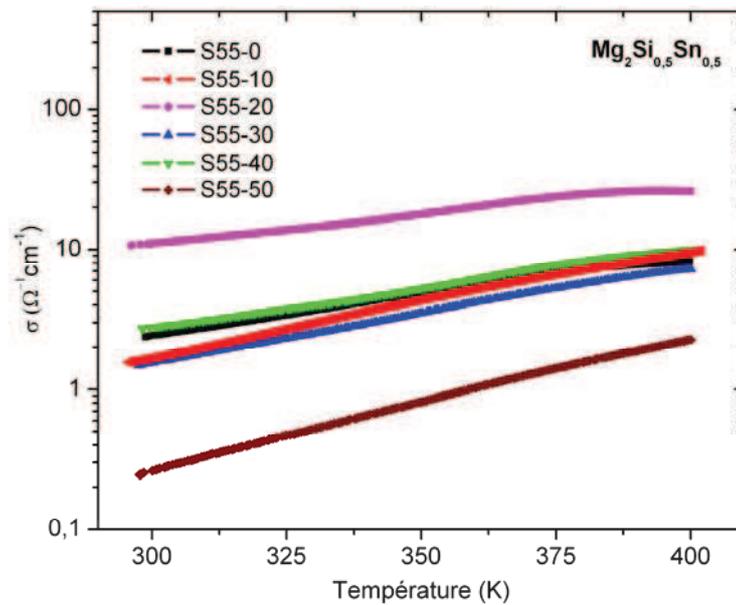


Fig. 4.15. Conductivité électrique en fonction de la température pour des couches $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ à différents potentiels de polarisation de la cible de dopage Sb.

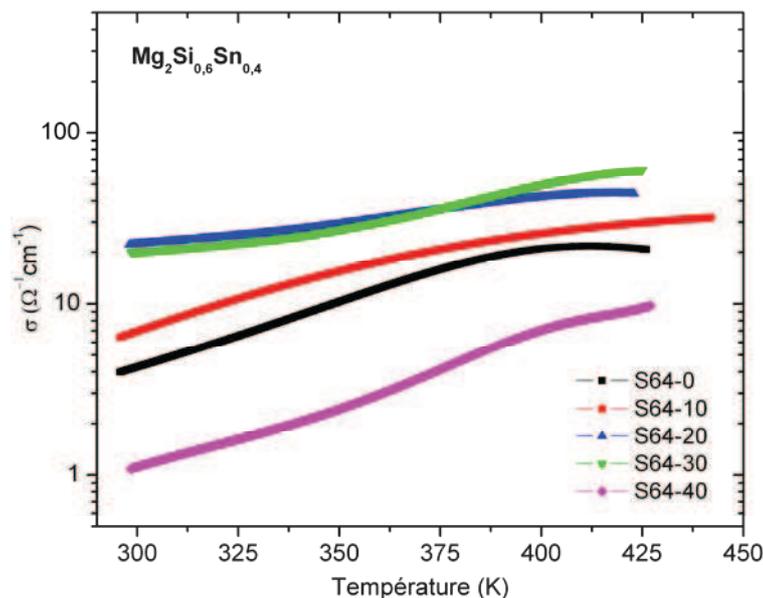


Fig. 4.16. Conductivité électrique en fonction de la température pour des couches $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ à différents potentiels de polarisation de la cible de dopage Sb.

Coefficient Seebeck des couches $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$. La Fig. 4. 18 montre l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température, pour des couches minces $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ déposées à différents potentiels de polarisation de la cible Sb, et donc pour différents teneurs en Sb. Ainsi, à température ambiante, toutes les couches dopées montrent des coefficients Seebeck négatifs, en cohérence avec le signe des coefficients Hall. Toutefois, la couche non dopée montre un coefficient Hall positif pour toute la gamme de températures. Cette observation est à l'opposé de la plupart de résultats rapportés pour la solution solide $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ [7], ainsi que pour les autres solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ [14–17,25–27], non dopées, qui présentent des coefficients Seebeck négatifs dans toute la gamme de températures de 300 à 800 K. Néanmoins, cette observation est en accord avec le résultat rapporté par Song *et al.* qui montre un coefficient Seebeck positif dans toute la gamme de températures de 300–700 K pour la solution solide $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ [6].

Pour les couches avec une teneur en Sb de 1,46-3,56 at.%, correspondant à des potentiels de polarisation de la cible Sb de 30 à 50 V, la valeur absolue du coefficient Seebeck diminue avec la température, légèrement pour T compris dans la gamme 300-500 K, puis plus clairement de 500 à 650 K. Cette évolution du coefficient Seebeck est en accord avec l'augmentation de la conductivité électrique, montrant ainsi un comportement électronique dans le régime intrinsèque. En effet, dans le régime intrinsèque, la concentration de charge augmente avec la température et donc la conductivité électrique augmente. Au contraire, le coefficient Seebeck diminue à cause de l'effet compensation des porteurs de charge négatifs (électrons) et positifs (trous). À basse température, les couches déposées à la tension de polarisation de la cible Sb de 10 V (SS46-10, correspondant à 0,17 at.% Sb) et de 20 V (SS46-20, correspondant à 0,61 at.% Sb) suivent la même tendance. Par contre, à ~475 K pour la couche SS46-10 et à ~375 K pour la couche SS46-20, il y a un changement de signe du coefficient Seebeck, qui va de négatif à positif. Ces couches montrent ainsi une conduction électrique mixte. Dans le cas présent, à basse température les porteurs de charge majoritaires sont des électrons, tandis qu'à températures plus hautes ce sont les trous. Vers ~650 K, la couche SS46-10 exhibe un autre changement de signe du coefficient Seebeck, mais cette fois de positif à négatif. Ces résultats, ainsi que l'observation de coefficient Seebeck positif de la couche non dopée, suggèrent qu'il y a d'autres effets pour expliquer la conduction électrique dans ces couches.

Enfin, le facteur de puissance des couches $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$, dopées ou non dopées, est faible (Fig. 4.18). Le meilleur facteur de puissance est obtenu avec la couche non dopée et vaut $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ à ~575 K, soit un ordre de grandeur inférieur à celui correspondant à un facteur de mérite voisin de l'unité du matériau massif [11]. Le dopage Sb n'améliore que légèrement le facteur de puissance à basses températures dans la gamme 300–400 K.

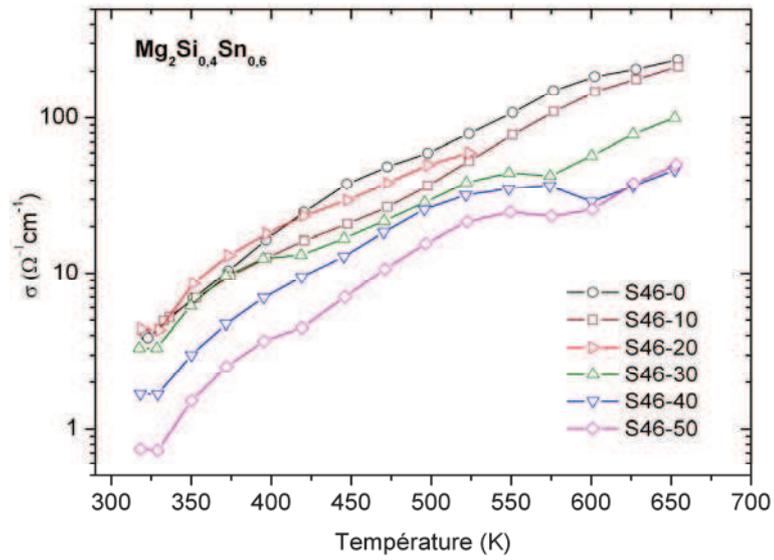


Fig. 4.17. Conductivité électrique en fonction de la température pour des couches minces $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ à différentes tensions de polarisation de la cible de dopage Sb.

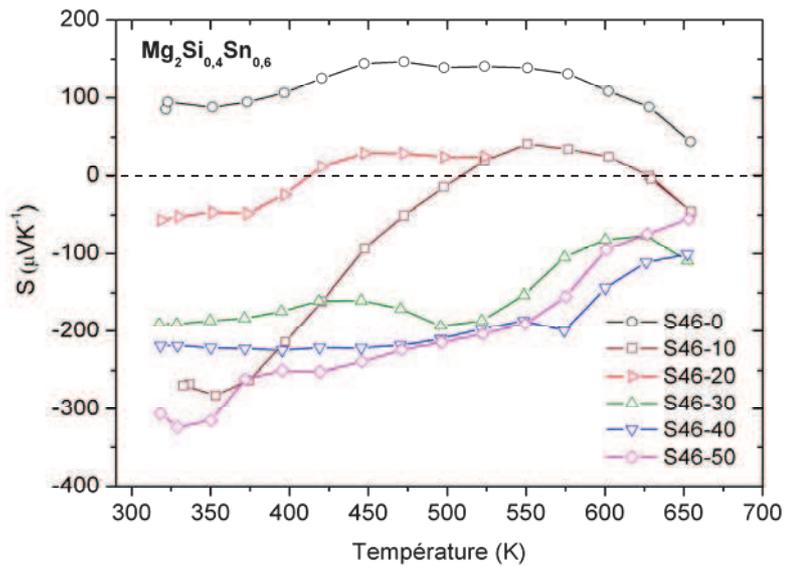


Fig. 4.18. Coefficient Seebeck en fonction de la température pour des couches minces $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ à différentes tensions de polarisation de la cible de dopage Sb.

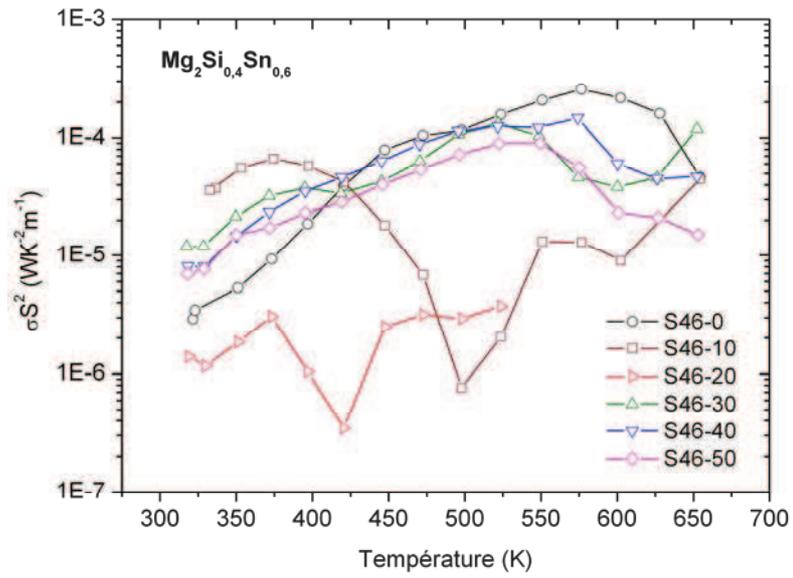


Fig. 4. 19. Facteur de puissance en fonction de la température pour des couches minces $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ à différentes tensions de polarisation de la cible de dopage Sb.

4.4. Conclusion

Ce chapitre présente les résultats de l'élaboration et de la caractérisation structurale et électrique des couches minces $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ non dopées, ou dopées Ag ou Sb. Trois compositions différentes, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$, et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, non dopées ou avec différentes concentrations de dopage, ont été étudiées.

Les couches de ces compositions ont été réalisées à partir des cibles élémentaires des trois éléments constitutifs, Mg, Si et Sn, et l'ajustement indépendant et individuel des potentiels de polarisation des cibles élémentaires a permis de contrôler leur stœchiométrie. Pour cela, les potentiels de polarisation ont été d'abord estimés à partir des formules semi-empiriques de calcul du taux de pulvérisation de chaque élément, puis affinés par des dépôts de calibration. La teneur du dopage peut également être contrôlée en utilisant une cible supplémentaire de l'élément dopant, son potentiel de polarisation étant contrôlé indépendamment des potentiels des autres cibles. Cela a été réalisé pour le dopage des couches avec de l'antimoine. En revanche, pour le dopage des couches avec de l'argent, celui-ci a été effectué en utilisant des cibles Sn déjà dopées avec 2 at% Ag. Dans ce cas, le dopage des couches n'est contrôlé que par la teneur du dopage des cibles Sn et par leur potentiel de polarisation.

L'analyse par la diffraction de rayons X montre bien que des solutions solides $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ peuvent être obtenues à la température ambiante dans les conditions opératoires utilisées.

L'analyse MEB a montré que la morphologie, de surface et de section, des couches dépend des conditions de dépôt, à savoir la pression, la puissance micro-onde et la géométrie (positionnement des sources plasma élémentaires à distance cibles-substrat constante), et, par conséquent, de la vitesse de dépôt et de l'énergie des atomes au niveau du substrat. Ainsi, il a été démontré que les conditions basse pression (0,5 mtorr) - basse vitesse de dépôt (~10 nm/min) favorisent la formation de couches plus denses et de surface plus lisse. Par contre, l'augmentation de la pression et de la vitesse de dépôt conduit à des structures plus poreuses avec une surface granulée des couches. Les cristallites ont des tailles nanométriques, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches déposées à hautes pressions ou hautes vitesses de dépôt, et de l'ordre de la centaine de nanomètre pour celles déposées à basse pression et basse vitesse de dépôt. Cette taille nanométrique se traduit par une concentration importante d'interfaces et des joints de grains, ce qui est favorable à la diffusion des phonons et donc à la diminution de la conductivité thermique.

En ce qui concerne les propriétés électriques, les résultats de conductivité électrique des couches $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$, et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$ dopées Ag démontrent un comportement de type semi-conducteur fortement dopé, mais pas encore en régime dégénéré. La valeur maximale trouvée pour la conductivité est de $670 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour les couches de solution solide $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$ ($p = 1$ mtorr,

$P = 1 \text{ kW}$, $h = 120 \text{ mm}$, $v_{dp} \cong 24 \text{ nm/min}$). De manière générale, la conductivité électrique de ces couches est d'un ordre de grandeur (voire plus) supérieur à celle des couches non-dopées, mais également à celle des mêmes matériaux à l'état massif non dopés. Ceci démontre que le dopage Ag est effectif. La concentration de porteurs de charge, et donc la teneur en Ag, devrait être encore augmentée pour atteindre la gamme optimale en vue d'une optimisation du facteur de puissance. Cela nécessite des mesures supplémentaires (coefficient Seebeck et effet Hall) et leur mise en corrélation avec les paramètres opératoires.

Les couches de même composition, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$, et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, mais dopées Sb, présentent également un comportement semi-conducteur, et ce quelle que soit la teneur en Sb. Par rapport aux matériaux massifs et aux couches dopées Ag, leur conductivité électrique reste faible, les valeurs les plus élevées étant trouvées pour les couches de composition riche en Sn et de structure plus dense (basse pression-basse vitesse de dépôt). Cette faible conductivité correspond à des faibles concentrations de porteurs de charge, inférieures à 10^{19} cm^{-3} , et à des faibles mobilités. Une faible mobilité de porteurs de charge pourrait être due à une importante concentration de défauts dans les couches. Cela nécessiterait un recuit après dépôt, ou bien une optimisation des conditions de dépôt, par exemple par l'augmentation de la température de dépôt ou par la diminution de la vitesse de dépôt pour favoriser la croissance d'une structure plus dense.

Selon la littérature, la solution solide $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$ à l'état massif (dopée Sb) présente le facteur de mérite le plus élevé ($ZT > 1$), raison pour laquelle les mesures du coefficient Seebeck ont été effectuées pour ce type de matériau réalisé en couches minces, dopé et non-dopé. Pour ces couches, dopées ou non-dopées, le facteur de puissance trouvé est faible ($< 3 \times 10^{-4} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$), soit un ordre de grandeur inférieur à celui du matériau massif. Le dopage Sb n'a donc apporté aucune amélioration.

À ce stade, il est évident qu'une amélioration des propriétés électriques des couches, en particulier celles des couches dopées Sb, est encore nécessaire. Cela impose une amélioration des propriétés structurales par une optimisation du procédé, et ce parallèlement à une caractérisation thermoélectrique plus complète et mieux adaptée aux couches minces.

Références du chapitre 4

- [1] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics. Wiley, 2005.
- [2] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, I. S. Eremin, et E. A. Gurieva, « Thermoelectrics on the base of solid solutions of Mg_2B^{IV} compounds ($B^{IV} = Si, Ge, Sn$) », in Thermoelectrics Handbook: macro to nano, 2006 éd., D.M. Rowe, p. 29–1.
- [3] D. Boudemagh, « Synthèse et étude de matériaux thermoélectriques du système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2010.
- [4] D. Boudemagh et al., « Crystal Structure Analysis of the $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ System Having Potential Thermoelectric Properties at High Temperature », Solid State Phenomena, vol. 170, p. 253-258, 2011.
- [5] E. N. Nikitin, V. G. Bazanov, et V. I. Tarasov, « Thermoelectric properties of solid solutions Mg_2Si - Mg_2Sn », Soviet Physics Solid State, vol. 3, n°. 12, p. 2648-2651, 1962.
- [6] R. B. Song, T. Aizawa, et J. Q. Sun, « Synthesis of $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ solid solutions as thermoelectric materials by bulk mechanical alloying and hot pressing », Materials Science and Engineering: B, vol. 136, n°. 2-3, p. 111-117, 2007.
- [7] W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang, et L. Zhang, « Fabrication and thermoelectric properties of $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($0 < x < 1.0$) solid solutions by solid state reaction and spark plasma sintering », Materials Science and Engineering: B, vol. 157, n°. 1-3, p. 96-100, 2009.
- [8] X. Zhang, Q.-Mei Lu, L. Wang, F.-Peng Zhang, et J.-Xing Zhang, « Preparation of $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ by Induction Melting and Spark Plasma Sintering, and Thermoelectric Properties », Journal of Electronic Materials, vol. 39, n°. 9, p. 1413-1417, 2010.
- [9] Collaboration: Authors and editors of the volumes III/17E-17F-41C: Magnesium stannide (Mg_2Sn) electrical and thermal transport properties. Madelung, O., Rössler, U., Schulz, M. (ed.). SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database (<http://www.springermaterials.com>).
- [10] Collaboration: Authors and editors of the volumes III/17E-17F-41C: Magnesium silicide (Mg_2Si) electrical and thermal transport properties. Madelung, O., Rössler, U., Schulz, M. (ed.). SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database (<http://www.springermaterials.com>).
- [11] Q. Zhang, J. He, T. J. Zhu, S. N. Zhang, X. B. Zhao, et T. M. Tritt, « High figures of merit and natural nanostructures in $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ based thermoelectric materials », Applied Physics Letters, vol. 93, n°. 10, p. 102109, 2008.
- [12] M. I. Fedorov et al., « Transport properties of $Mg_2X_{0.4}Sn_{0.6}$ solid solutions ($X = Si, Ge$) with p-type conductivity », Physics of the Solid State, vol. 48, n°. 8, p. 1486-1490, 2006.
- [13] G. N. Isachenko et al., « Kinetic properties of p- $Mg_2Si_xSn_{1-x}$ solid solutions for $x < 0.4$ », Physics of the Solid State, vol. 51, n°. 9, p. 1796-1799, 2009.

- [14] Y. Isoda, T. Nagai, H. Fujiu, Y. Imai, et Y. Shinohara, « Thermoelectric properties of Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ », in Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics ICT'06, Vienna, Austria, 2006, p. 406-410.
- [15] H. Gao, T. Zhu, X. Liu, L. Chen, et X. Zhao, « Flux synthesis and thermoelectric properties of eco-friendly Sb doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ solid solutions for energy harvesting », Journal of Materials Chemistry, vol. 21, n° 16, p. 5933, 2011.
- [16] W. Liu, X. Tang, et J. Sharp, « Low-temperature solid state reaction synthesis and thermoelectric properties of high-performance and low-cost Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ », Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 43, n° 8, p. 085406, 2010.
- [17] Q. Zhang et al., « Thermoelectric properties of n-type $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6-y}\text{Sb}_y\text{Sn}_{0.4}$ compounds », Physica Status Solidi (a), vol. 205, n° 7, p. 1657-1661, 2008.
- [18] Y. Isoda, S. Tada, T. Nagai, H. Fujiu and Yoshikazu Shinohara, « Thermoelectric performance of p-type $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$ with Li and Ag double doping », Materials Transactions, vol. 51, n° 5, p. 868-871, 2010.
- [19] Y. Isoda, S. Tada, T. Nagai, H. Fujiu, et Y. Shinohara, « Thermoelectric Properties of p-Type $\text{Mg}_{2.00}\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$ with Li and Ag Double Doping », Journal of Electronic Materials, vol. 39, n° 9, p. 1531-1535, 2010.
- [20] G. S. Nolas, D. Wang, et M. Beekman, « Transport properties of polycrystalline $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-y}\text{Sb}_y$ ($0 < y < 0.4$) », Physical Review B, vol. 76, n° 23, p. 235204, 2007.
- [21] J. Tobola, S. Kaprzyk, et H. Scherrer, « Mg-vacancy-induced semiconducting properties in $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ from electronic structure calculations », Journal of Electronic Materials, vol. 39, n° 9, p. 2064-2069, 2009.
- [22] V. K. Zaitsev et al., « Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics », Physical Review B, vol. 74, n° 4, p. 045207, 2006.
- [23] L. I. Maissel et R. Glang, Handbook of thin film technology. McGraw-Hill, 1970.
- [24] P. Wissmann et H.-U. Finzel, Electrical resistivity of thin metal films. Springer, 2007.
- [25] W. Liu, Q. Zhang, X. Tang, H. Li, et J. Sharp, « Thermoelectric Properties of Sb-Doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ », Journal of Electronic Materials, vol. 40, n° 5, p. 1062-1066, 2011.
- [26] H. L. Gao, X. X. Liu, T. J. Zhu, S. X. H. Yang, et B. Zhao, « Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}$ solid solutions », Journal of Electronic Materials, vol. 40, n° 5, p. 830-834, 2011.
- [27] J.-ichi Tani et H. Kido, « Thermoelectric properties of Al-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x < 0.1$) », Journal of Alloys and Compounds, vol. 466, n° 1-2, p. 335-340, 2008.

Conclusion générale

Le principal objectif de ce travail de thèse porte sur l'élaboration des couches minces des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, ce qui est traité dans le **Chapitre 4** de ce manuscrit. Afin de mieux maîtriser la composition chimique et la microstructure de ces couches des solutions solides, une partie importante de ce travail a d'abord été consacré à l'étude du composé binaire Mg_2Sn , toujours sous forme de couches minces, comme présenté dans le **Chapitre 3**. L'ensemble des couches minces a été déposé en utilisant la technique de pulvérisation assistée par plasma micro-onde qui confère une flexibilité accrue en termes de paramètres opératoires (pression, puissance, polarisation des cibles et du substrat, géométrie), comme développé dans le **Chapitre 2**. Cette flexibilité, qui se traduit par un découplage des paramètres plasma-procédé, permet le contrôle indépendant des principaux paramètres intervenant dans un procédé de dépôt, tels que flux et énergie des ions bombardant les cibles et le substrat, flux et énergie des atomes pulvérisés, ainsi que le contrôle de la température du substrat (température ambiante dans notre cas). Ces paramètres peuvent en outre influencer la mobilité des atomes sur la surface de dépôt et, par conséquent, les propriétés microstructurales des couches.

Dans le **Chapitre 1**, nous avons argumenté le choix de composés thermoélectriques (TE) intermétalliques du type Mg_2B^{IV} et des solutions solides du type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, et ce dans le contexte des tendances et des voies de recherche actuelles dans le domaine de la thermoélectricité. Les approches les plus couramment pratiquées se déclinent selon deux axes: soit augmenter le facteur de puissance, soit réduire la conductivité thermique. La première démarche consiste à établir (ou approcher) l'état semiconducteur, l'optimisation ou la nature de la concentration de porteurs de charge (*e.g.* par dopage) pouvant introduire un niveau d'énergie en résonance avec le niveau de Fermi. La démarche visant la diminution de la conductivité thermique s'appuie sur l'utilisation des structures combinant des atomes lourds, ou bien des structures cristallines complexes (*e.g.* structures présentant un nombre important d'atomes ou des cavités occupées d'atomes peu liés). En suivant cette stratégie, la combinaison optimale entre conductivité électrique, coefficient Seebeck et conductivité thermique n'est généralement pas atteinte. Des configurations nanométriques propres à assurer le découplage de ces propriétés ont été plus récemment proposées. Par confinement quantique (ou filtration en énergie) des charges il est possible d'augmenter le coefficient Seebeck et à l'opposé, en créant des interfaces ou des joints de grains, de diminuer la conductivité thermique.

Le choix des composés du type Mg_2B^{IV} ($B = Sn, Si$) présente l'avantage non seulement de facteurs de mérite élevés, tels que rapportés récemment, mais aussi de la disponibilité et de la non toxicité des éléments constituants (Mg, Sn, Si) en vue d'applications à grande échelle. De plus, les

propriétés thermoélectriques peuvent être améliorées en utilisant des solutions solides Mg_2Sn-Mg_2Si qui permettent aussi bien la réduction de la conductivité thermique, que l'optimisation de la structure de bande électronique.

Ce type de composé et ses solutions solides, n'ont été étudiées, et encore récemment, que sous forme massive. Le choix d'élaboration en couches minces s'appuie donc sur la possibilité de contrôler micro et nano structure pour des meilleures performances TE, mais aussi de viser des applications basées sur des dispositifs intégrés. En regard des propriétés à l'état massif, le contrôle de la microstructure devrait conduire à une diminution de la conductivité thermique; tout en préservant un bon niveau des propriétés électriques.

La ligne conductrice de ce travail a donc été, non seulement de démontrer la faisabilité des composés (binaires et ternaires) de stœchiométrie parfaitement maîtrisée, mais également de valider la possibilité de contrôler les propriétés chimiques et structurales en vue d'en optimiser leurs propriétés thermoélectriques. Pour cela, nous avons utilisé une technique de dépôt par pulvérisation assistée par plasma développée au LPSC. Comme présenté dans le **Chapitre 2**, cette technique associe production du plasma, co-pulvérisation individuelle des cibles, et polarisation indépendante du substrat. Ces trois éléments permettent aussi bien une grande souplesse opératoire, que le découplage entre les paramètres plasma et ceux du procédé. Donc, par le biais des paramètres opératoires, il s'agit de mettre en œuvre les conditions du contrôle de la microstructure jusqu'à l'échelle nanométrique des matériaux élaborés, et d'en étudier les conséquences sur leurs propriétés thermoélectriques.

Pendant ce travail de thèse, l'activité a continûment alterné entre la synthèse des couches et des caractérisations physiques précises, afin d'approcher les meilleures conditions de dépôt en vue d'une optimisation des couches thermoélectriques, comme décrit dans les deux principaux chapitres de ce manuscrit : **Chapitre 3** et **Chapitre 4**.

L'étude présentée dans le **Chapitre 3**, portant sur l'élaboration et la caractérisation des couches Mg_2Sn dopées Ag ou Sb, nous a permis de démontrer : la maîtrise de la stœchiométrie du composé, l'obtention des couches à la température ambiante avec une bonne cristallisation, leur stabilité thermique au moins jusqu'à 450 K. Selon les conditions de dépôt, nous avons également démontré qu'il est possible de favoriser une structuration préférentielle parmi les deux phases du composé, cubique et hexagonale, ou bien de créer les conditions d'une forte texturation des couches suivant les plans (111) ou (220). L'étude paramétrique effectuée a démontré qu'un bon compromis entre flux et énergie de particules (ions du gaz plasmagène et atomes des éléments constituant le composé) permet le contrôle de l'adhérence et de la densité des couches, ainsi que de la taille de

grains et de cristallites. Les propriétés structurales du matériau étant étroitement corrélées à ses propriétés physiques, une diminution de la conductivité thermique par le biais des joints de grains peut être espérée.

Le rôle des éléments dopants dans l'amélioration de la conductivité électrique a aussi été mis en évidence et, pour le composé Mg_2Sn dopé Ag, un facteur de puissance à température ambiante comparable à celui des matériaux jugés comme les plus performants a été atteint.

Cette étude réalisée sur le composé binaire démontre que des progrès restent à faire en termes de stabilité thermique au-delà de 500 K, ou bien de concentration de dopage pour le composé Mg_2Sn dopé Sb. En effet, pour ce composé, un ajustement du dopage est encore nécessaire pour l'augmentation du facteur de puissance, et celui-ci peut être envisagé par l'utilisation d'une cible individuelle de l'élément dopant, comme cela a été réalisé lors des dépôts des solutions solides.

L'étude des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ présentée dans le *Chapitre 4*, a clairement montré que la stœchiométrie des composés plus complexes peut être parfaitement maîtrisée grâce à la technique de dépôt utilisée, et dans le cadre de ce travail trois compositions ont été choisies : $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$, $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$, avec un dopage Ag ou Sb.

Comme pour le composé binaire, l'étude portant sur les solutions solides a démontré que la microstructure des couches dépend des conditions de dépôt, une structure plus compacte de couches pouvant être favorisée dans des conditions de basse pression et/ou basse vitesse de dépôt. Leur stabilité thermique jusqu'à 500 K a également été démontrée.

En ce qui concerne les solutions solides dopées Ag, on peut relever le comportement semi-conducteur mais sans qu'un régime dégénéré soit atteint, d'où la nécessité d'optimiser la concentration de dopage. Une bonne conductivité électrique a pu être atteinte, notamment pour les couches les plus compactes comme celles déposées à basse pression et à basse vitesse de dépôt.

Quant aux solutions dopées Sb, on peut noter leur faible conductivité électrique due, en particulier, à une faible mobilité, mais aussi à une faible concentration de porteurs de charge. Une attention particulière a été accordée à la solution solide de composition $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ dont les résultats connus pour le matériau à l'état massif présentent un facteur de mérite $ZT > 1$. Toutefois, le facteur de puissance des couches minces élaborées (d'un ordre de grandeur inférieur à celui à l'état massif) démontre qu'une optimisation au niveau de la microstructure de couches et de la concentration du dopage est encore nécessaire.

La présente étude a donc permis de rassembler des résultats originaux notamment en ce qui concerne l'élaboration de couches minces de composés binaires ou ternaires $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ grâce à la technique de dépôt par pulvérisation. La flexibilité de l'équipement de dépôt utilisé nous a permis

de contrôler la composition chimique des composés à déposer, ainsi que la microstructure des couches. Ces couches peuvent être dopées facilement, permettant de réaliser des éléments thermoélectriques de type p comme de type n.

Perspectives. De manière générale, l'étude menée dans le cadre de ce travail de thèse montre qu'une optimisation du procédé d'élaboration reste encore à faire en vue d'améliorer la cristallinité de couches. Ceci est tout à fait envisageable, soit par un recuit après dépôt, soit par le contrôle de la température du substrat lors du dépôt (le réacteur utilisé sera prochainement équipé d'un porte-substrat chauffant).

Des mesures complètes et systématiques du coefficient Seebeck s'imposent afin d'évaluer définitivement le facteur de puissance des couches, et enfin d'optimiser définitivement la hauteur des dopages Sb et Ag.

Il faudra notamment mesurer correctement la conductivité thermique des dépôts pour déterminer l'impact de la micro- et nanostructure des couches sur leur caractéristique thermique.

Après toutes ces dernières phases de caractérisation et d'optimisation, il sera très pertinent d'envisager l'élaboration de dépôts de type p et n pour réaliser des dispositifs pratiques de haute performance. Il est également envisageable de réaliser de dépôts multicouches alternées de type super-réseaux, en vue d'augmenter le facteur de mérite.

Une autre avancée serait de prévoir un dépôt mince protecteur pour l'utilisation pratique de ces couches thermoélectriques dans des conditions pratiques et pour leur assurer une durée de vie importante sans dégradation.

Annexes

Annexe 2.1. Formules pour calculer le taux de pulvérisation.....	177
Formule de taux de pulvérisation de Yamamura et Tawara.....	177
Formule de taux de pulvérisation de W. Eckstein et R. Preuss.....	179
Formule de taux de pulvérisation de Zalm.....	180
Annexe 2.2. Calculs pour vérifier la condition non collisionnelle des gaines et le libre parcours moyen des atomes pulvérisés	181

Annexe 2.1. Formules pour calculer le taux de pulvérisation

Formule de taux de pulvérisation de Yamamura et Tawara

Dans leur publication « *Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monoatomic solids at normal incidence* », Atomic data and Nuclear data Tables 62, 149–253 (1996), Yasunori Yamamura et Hiro Tawara ont proposé une formule semi-empirique permettant à calculer le taux de pulvérisation des éléments en fonction de l'énergie des ions incidents dans le cas de l'angle d'incidence normale de ces derniers :

$$Y(E) = 0,042 \frac{Q(Z_2)\alpha^*(M_2/M_1)}{U_s} \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma k_e \varepsilon^{0,3}} \left[1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^s$$

d'où :

- Y est le taux de pulvérisation (atom/ion).
- E est l'énergie des ions incidents (eV).
- Z_2 et M_2 sont respectivement le numéro atomique et la masse atomique de l'élément de cible, tandis que Z_1 et M_1 sont respectivement le numéro atomique et la masse atomique de l'élément d'ion incident.
- $Q(Z_2)$ est un coefficient qui est donné pour chaque élément de cible.
- Le coefficient α^* est calculé par :

$$\alpha^* = 0,249(M_2/M_1)^{0,56} + 0,0035(M_2/M_1)^{1,5} \quad \text{si } M_1 \leq M_2$$

où:
$$\alpha^* = 0,0875(M_2/M_1)^{-0,15} + 0,165(M_2/M_1)^{1,5} \quad \text{si } M_1 \geq M_2$$

- U_s est l'énergie (en eV) de liaison de surface de l'élément de cible et est prise par sa chaleur de sublimation.
- $S_n(E)$ est la section efficace d'arrêt nucléaire et est calculée par :

$$S_n(E) = \frac{8,478Z_1Z_2}{\sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} s_n^{TF}(\varepsilon)$$

dont $s_n^{TF}(\varepsilon)$ est le pouvoir d'arrêt nucléaire, qui est calculé par :

$$s_n^{TF} = \frac{3,441\sqrt{\varepsilon} \ln(\varepsilon + 2,718)}{1 + 6,355\sqrt{\varepsilon} + \varepsilon(6,882\sqrt{\varepsilon} - 1,708)}$$

avec ε est l'énergie réduite, déterminée par :

$$\varepsilon = E \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{a_L}{Z_1 Z_2 e^2}$$

pour $a_L = 0,4685(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-0,5}$ est la longueur d'écrantage de Lindhard (en ångström).

– Le coefficient Γ est calculé par :

$$\Gamma = \frac{W(Z_2)}{1 + (M_1/7)^3}$$

dont $W(Z_2)$ est un coefficient qui est donné pour chaque élément de cible.

– k_e est le coefficient d'arrêt électronique :

$$k_e = 0,079 \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}}$$

– E_{th} est le seuil de pulvérisation (en eV) et est calculé par :

$$E_{th} = \frac{6,7}{\gamma} U_s \text{ si } M_1 \geq M_2$$

ou :

$$E_{th} = \frac{1 + 5,7(M_1/M_2)}{\gamma} U_s \text{ si } M_1 \leq M_2$$

dont γ est le facteur de transfert d'énergie, calculé par :

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

Les paramètres Q , $W(Z_2)$ et s pour chaque combinaison ion - élément cible sont tabulés. Si ce n'est pas le cas, on peut prendre $Q = 1,0$, $W = 0,35U_s$ et $s = 2,5$. Ceci peut causer un taux de pulvérisation calculé avec moins certitude. C'est pour cette raison que Seah *et al.* ont récemment proposé une formule permettant de calculer le paramètre Q pour chaque élément cible, ainsi améliorer la certitude du taux de pulvérisation calculée (M. P. Seah, C. A. Clifford, F. M. Green and I. S. Gilmore, *An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions*, Surf. Interface Anal. 2005; 37: 444–458) :

$$Q = r^{-3} \left[0,0190 - 0,0257 \left(\frac{M_2}{100} \right) + 0,032 \left(\frac{M_2}{100} \right)^2 - 0,010 \left(\frac{M_2}{100} \right)^3 \right]$$

dont r est l'espace atomique moyen, qui est calculé par :

$$r = \frac{10^{24} M_2}{\rho N} (nm^3)$$

d'où ρ est la densité de l'élément cible ($kg \times m^{-3}$) et N le numéro d'Avogadro.

Formule de taux de pulvérisation de W. Eckstein et R. Preuss

Dans leur publication « *New fit formulae for the sputtering yield* », Journal of Nuclear Materials 320 (2003) 209–213, W. Eckstein et R. Preuss ont proposé une formule semi-empirique permettant à calculer le taux de pulvérisation des éléments en fonction de l'énergie des ions incidents dans le cas de l'angle d'incidence normale :

$$Y(E) = q s_n^{KrC}(\varepsilon) \frac{\left(\frac{E}{E_{th}} - 1\right)^\mu}{\lambda + \left(\frac{E}{E_{th}} - 1\right)^\mu}$$

d'où :

- Y est le taux de pulvérisation (atom/ion).
- E est l'énergie des ions incidents (eV).
- $s_n^{KrC}(\varepsilon)$ est le pouvoir d'arrêt nucléaire, qui est calculé par :

$$s_n^{KrC}(\varepsilon) = \frac{0,5 \ln(1 + 1,2288\varepsilon)}{\varepsilon + 0,1728\sqrt{\varepsilon} + 0,008\varepsilon^{0,1504}}$$

dont ε est l'énergie réduite, déterminée par :

$$\varepsilon = E \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{a_L}{Z_1 Z_2 e^2}$$

avec $a_L = 0,4685(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-0,5}$ est la longueur d'écrantage de Lindhard (en ångström).

Les paramètres q , λ , μ et E_{th} sont tabulés pour différentes combinaisons ion - élément cible. On peut trouver la valeur de ces paramètres dans la référence W. Eckstein, « *Sputtering Yields* », in *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to Mev Energies*, R. Behrisch et W. Eckstein Ed. Springer, 2007.

Formule de taux de pulvérisation de Zalm

Dans la publication « *Some useful yield estimates for ion beam sputtering and ion plating at low bombarding energies* », Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 2, p. 151, 1984, P. C. Zalm a proposé une formule assez simple permettant d'estimer le taux de pulvérisation sous certaines conditions.

Pour le cas quand le numéro atomique de l'élément cible Z_2 et celui des ions incidents Z_1 sont les deux suffisamment larges ($Z_1, Z_2 \gg 1$) et ne sont pas trop différents ($0,2 \leq Z_2/Z_1 \leq 5$), le taux de pulvérisation Y peut être estimé par :

$$Y \approx \frac{0,06}{U_s} \sqrt{\bar{Z}_2} (\sqrt{E} - \sqrt{E_{th}})$$

d'où Y est le taux de pulvérisation (atom/ion), U_s l'énergie (en eV) de liaison de surface de l'élément de cible et est prise par sa chaleur de sublimation, E l'énergie des ions incidents (eV), et :

$$\bar{Z}_2 = \frac{2Z_2}{(Z_1/Z_2)^{2/3} + (Z_2/Z_1)^{2/3}}$$

Le seuil de pulvérisation E_{th} est calculé par :

$$E_{th} \approx 8U_s (M_1/M_2)^{2/5}$$

pour le cas où $M_1/M_2 \geq 3$, dont M_1, M_2 sont respectivement la masse atomique de l'ion incident et la masse atomique de l'élément de cible.

Annexe 2.2. Calculs pour vérifier la condition non collisionnelle des gaines et le libre parcours moyen des atomes pulvérisés

Pour vérifier cette hypothèse, il suffit de comparer le libre parcours moyen des collisions $\text{Ar}^+ - \text{Ar}$ à l'épaisseur de gaines.

Un ordre de grandeur de l'épaisseur de gaine peut être déterminé à l'aide de l'expression [Lieb2005] :

$$l_g = \lambda_{De} \left(\frac{|V_p - V|}{T_e (eV)} \right)^{3/4}$$

où λ_{De} représente la longueur de debye électronique donnée par :

$$\lambda_{De} (cm) = 740 \sqrt{\frac{T_e (eV)}{n_i (cm^{-3})}}$$

Ses valeurs sont de l'ordre de 20-50 μm , ce qui conduit à des épaisseurs de gaine de l'ordre de $\sim 60 \mu\text{m}$ (pour 2,5 mtorr) et de $\sim 100 \mu\text{m}$ (0,5 mtorr) lorsque les électrodes sont au potentiel flottant. Pour une polarisation $V = 0$ ou $V = 600 \text{ V}$ les gaines augmentent corrélativement. A titre d'exemple, pour une polarisation de 600 V, leur valeur est de l'ordre de 0,1 cm (2,5 mtorr) et de 0,3 cm (0,5 mtorr).

Pour le libre parcours moyen des collisions $\text{Ar}^+ - \text{Ar}$, son ordre de grandeur peut être déterminé à l'aide de l'expression [Lieb2005] pour une température T_{Ar} de 300 K

$$l_{IN} (cm) \approx \frac{1}{550 p(\text{torr})}$$

ce qui conduit à des valeurs de $\sim 0,7 \text{ cm}$ (pour 2,5 mtorr) et de $\sim 3,6 \text{ cm}$ (pour 0,5 mtorr). La comparaison du libre parcours moyen et des épaisseurs de gaine, montre que les gaines sont non-collisionnelles ($l_{IN} > l_g$), et donc que l'énergie de bombardement ionique est un paramètre bien contrôlé.

En ce qui concerne la probabilité que les atomes métalliques pulvérisés subissent des collisions en volume avec les atomes du gaz plasmagène (argon), un ordre de grandeur peut être trouvé en supposant le modèle très simplifié BDB (boulles de billard) des collisions avec une section efficace moyenne de l'ordre $3 \times 10^{-19} \text{ m}^2$. Dans ce cas, le libre parcours moyen de collisions M-Ar est de l'ordre de 22 cm pour 0,5 mtorr et de seulement de $\sim 4,5 \text{ cm}$ pour 2,5 mtorr. Cela signifie que pour les plus faibles valeurs de pression, pour les deux distances cibles-substrat de 10 et de 20 cm utilisées, on peut considérer que les atomes arrivent sur le substrat avec leur énergie d'émission de

la cible. En revanche, au-delà d'un millitorr (1,5 et 2,5) les atomes peuvent perdre une partie importante de leur énergie et changer l'angle par rapport à la surface du substrat suite aux collisions en volume, même pour une distance de 10 cm entre cibles et substrat.

[Lieb2005] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 2005.

Résumé :

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'élaboration des couches minces de matériaux thermoélectriques de type Mg_2Si-Mg_2Sn , et sur l'étude de leurs propriétés structurales et électriques. Des couches minces polycristallines du composé Mg_2Sn et des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ont été réalisées sur plusieurs types de substrat, à température ambiante, par la technique de dépôt par co-pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire. L'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés structurales et électriques des couches élaborées a été étudiée. Les résultats obtenus démontrent clairement que la composition chimique des couches est parfaitement contrôlée par le biais de la polarisation indépendante des cibles des éléments constituants. Cette étude met également en évidence que la composition de phase et la microstructure des couches dépendent des paramètres opératoires : pression du gaz plasmagène, puissance micro-onde, géométrie (distance cibles-substrat, configuration du réacteur de dépôt). Les propriétés structurales ont un fort impact sur les propriétés électriques des couches déposées. Un facteur de puissance comparable, à température ambiante, à celui des matériaux actuels (Bi-Te) a été déterminé pour les couches minces Mg_2Sn dopées en Ag. Une grande avancée de cette étude a été de prouver l'obtention des couches minces des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ monophasées. Des améliorations sont proposées pour l'augmentation de la conductivité électrique et donc du facteur de puissance de ces couches.

Abstract :

This thesis presents a study of the deposition and structural as well as electrical properties of thin films of thermoelectric materials Mg_2Sn-Mg_2Si . Polycrystalline thin films of the Mg_2Sn compound and of solid solutions $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ were deposited on several types of substrate at room temperature, by co-sputtering assisted by microwave plasma. The influence of deposition parameters on structural and electrical properties of deposited films was studied. Thus, the chemical composition of thin films was fully controlled by the means of the independent polarization of targets of constituent elements. Phase composition and microstructure of deposited films were found depending on the deposition pressure, on the microwave power, on the geometry of the deposition chamber (target-substrate distance, configuration of the deposition chamber). These structural properties, in turn, have a strong impact on the electrical properties of the deposited films. Mg_2Sn thin films doped with Ag, deposited under optimal condition, presented a power factor at room temperature comparable to conventional thermoelectric materials. A major advance of this study was to demonstrate the deposition of thin films of single phase solid solutions $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Improvements are proposed to increase the electrical conductivity and thus the power factor of these films.