HAL
open science

Synthèse et Etude des Matériaux Thermoélectrique du Système Mg2Si1-XSnX

Djalila Boudemagh

To cite this version:

Djalila Boudemagh. Synthèse et Etude des Matériaux Thermoélectrique du Système Mg2Si1-XSnX. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. NNT : . tel-00488411

HAL Id: tel-00488411

https://theses.hal.science/tel-00488411

Submitted on 1 Jun 2010

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

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

Université de Grenoble

Thèse

Présentée en vue d'obtenir le grade de
Docteur de l'Université Joseph Fourier, Spécialité Physique des Matériaux

par

Djalila BOUDEMAGH

sous le titre

Synthèse et Etude de Matériaux Thermoélectriques du Système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$

soutenue à Grenoble le 30 Mars 2010

Jury :

Daniel BOURGAULT	Chargé de Recherche, Institut Néel, Grenoble	Examinateur
Daniel FRUCHART	Directeur de Recherche, Institut Néel, Grenoble	Directeur de Thèse
Ana LACOSTE	Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble	Directeur de Thèse
Marc LOMELO	Professeur, Université de Savoie, Annecy	Rapporteur
Luc ORTEGA	Ingénieur de Recherche, Institut Néel, Grenoble	Examinateur
Janusz TOBOLA	Professeur, Académie des Mines et Métallurgie, Cracovie	Rapporteur

Thèse préparée à l'Institut Néel, Département MCMF, CNRS, Grenoble

On ne se construit pas seul mais au travers de nos différentes expériences et les personnes chères qui nous ont permis d'en arriver là à qui je dédie ce travail :

-A la mémoire de mon très cher Père

- A ma Mère

- A mon Oncle

- A mes Sœurs

-A toute ma Famille

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Institut Néel au Département MCMF, CNRS de Grenoble. Je tiens à remercier mon directeur de thèse Daniel Fruchart, Directeur de Recherche à l'Institut Néel, qui m'a permis de réaliser ce travail de thèse pendant ces deux années et demi et lui témoigne ma profonde gratitude pour son soutien scientifique, la confiance qu'il m'a accordée depuis mon arrivée au laboratoire et ses encouragements. Peu de thésards peuvent se vanter d'avoir eu un encadreur aussi passionné que patient, aussi rigoureux qu'optimiste, aussi dynamique que compréhensif, attentif tout en me laissant libre.

Mes vifs remerciements vont également à ma directrice de thèse Ana Lacoste, Professeur à l'UJF, pour la rigueur dont elle a fait preuve, son soutien effectif tout au long de cette thèse et en toutes circonstances, son intérêt, son esprit de compréhension et ses encouragements.

J'exprime mes sincères remerciements à Janusz Tobola, Professeur à l'Académie des Mines et Métallurgie de Cracovie, d'avoir bien voulu accepter d'être rapporteur de ma thèse.

Je remercie tout également Marc Lomelo, Professeur à l'Université de Savoie à Annecy, d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements à Daniel Bourgault, Chargé de Recherche à l'Institut Néel pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Un grand merci à Luc Ortega, Ingénieur de Recherche à l'Institut Néel qui me fait l'honneur d'être examinateur de ma thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour sa contribution à l'évolution de mon travail de thèse, ses grandes qualités humaines, ses encouragements et le temps consacré aux expériences RX incidence rasante et haute température.

Je tiens à remercier Pierre Wolfers, Chargé de Recherche à l'Institut Néel, pour ses qualités humaines, sa gentillesse exceptionnelle et pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté tout au long de ma thèse.

Madame Nataliya Skryabina, Professeur à l'Université de Perm (Russie) a collaboré à l'acquisition de diagrammes de Calorimétrie Différentielle (DSC), qu'elle en soit vivement remerciée.

Je tiens à remercier Salvatore Miraglia, responsable de l'équipe IICE du département MCMF et Hlil El Kebir, Maître de Conférence à l'UJF pour l'aide apportée à ce travail.

C'est également au sein de l'équipe LPSC où une partie de mon travail a été effectuée avec laquelle j'ai eu énormément de plaisir à travailler. S'il y a une chose à retenir c'est l'excellent état d'esprit régnant parmi ses membres ce qui permet facilement de progresser.

Je remercie Jacques Pelletier, Directeur de Recherche, pour l'accueil enthousiaste et sans réserve au sein de son laboratoire, sa bonne humeur, ses encouragements en toute circonstance.

Je remercie également Alexandre Bes, Ingénieur de Recherche, pour ses qualités humaines et pédagogiques, sa gentillesse et sa grande disponibilité qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Stéphane Béchu, Chargé de Recherche m'a beaucoup aidé à la formation plasma ce qui m'a permis d'affiner mes connaissances en matière de dépôt.

D'autres personnes ont contribué directement à ce travail de thèse. Je tiens à les remercier toutes, et plus particulièrement Paul Chometon pour les analyses microscopiques, Richard Haettel pour l'élaboration des matériaux massifs et des cibles pour les dépôts, Philippe Plaindoux pour la diffraction RX haute température et les analyses thermiques, Jacques Marcus pour les mesures physiques et Christophe Lemonias de Nanofab pour la profilométrie.

Je n'oublie pas bien sûr tous ceux qui m'ont aidé à résoudre les problèmes administratifs au quotidien Muriel Boyer, Françoise Molliet-Sabet, Hélène Benayoun et Stéphanie Fort ainsi que Sabine Douillet pour résoudre des problèmes informatiques.

Une pensée pour tous les thésards et stagiaires qui ont contribué à la bonne ambiance au laboratoire dont parmi eux : Safa Othmani, Mohamed Balli, Marianna Rosca, Huy le-Quoc, Anouar Touzri, Paul Baudart.

Merci à tous mes amis et collègues d'avoir été là quand il fallait, je pense à Samira Ait Moussa, Mounir Nézali, Mami el Ouar, Nadjet Radouane, Samia Drablia, Samira et Hakim Bouchama, Amel Kihel Jugurtha Bel Hocine, Naima Ait Younes et Said Bouhlel.

Enfin, un remerciement tout particulier à Nassira Boudjada avec qui j'ai partagé le bureau pour sa grande disponibilité, ses orientations et ses encouragements en toutes circonstances.

Science sans Conscience n'est que Ruine de l'Âme

François Rabelais

Pas de Progrès Scientifique sans Justice Sociale ni Conscience Scientifique

Sommaire

Introduction Générale…… 13

Chapitre I : Les matériaux thermoélectriques…… 19

I.A. La thermoélectricité……. 21
I.A.1. Les effets thermoélectriques…… 21
I.A.1.1.1. Effet Seebeck…… 21
I.A.1.1.2. Effet Peltier…… 22
I.A.1.1.3. Effet Thomson…… 22
I.A.2. Coefficients thermoélectriques…… 22
I.A.3. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique…… 25
I.A.4. Optimisation des matériaux thermoélectriques…… 26
I.A.5. Applications thermoélectriques actuelles…… 28
I.A.6. Autres recherche sur les matériaux thermoélectriques…… 29
I.A.6. Matériaux thermoélectriques $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ …… 29
Références bibliographiques…….. 34

Chapitre II : Techniques Expérimentales…… 37

II.1. Synthèse des matériaux massifs de type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ …….. 39
II.2. Elaboration des dépôts en couches minces par pulvérisation plasma assistée micro-onde multidipolaire PAPVD…… 39
II.3. Diffraction des Rayons X sur poudre…… 41
II.4. Diffraction des RX à température variable…… 42
II.5. Diffraction RX en incidence rasante……. 43
II.6. Analyse Calorimétrique DSC…….. 44
II.7. Microscopie électronique à balayage MEB…….. 45
II.8. Profilométrie mécanique……... 46
II.9. Mesures physiques…… 47
II.9.1. Mesure de transport…… 47
II.9.1.1. Conductivité électrique…… 47
II.9.1.2. Mesure de résistivité……. 48

II.9.1.3. Conditions de manipulation…… 49
Références bibliographiques……. 50

Chapitre III : Caractérisations Structurales et Exploitation des Résultats : Massifs….. 51

III.1 Caractérisation des Matériaux Massifs…… 53
III.1.1. Elaboration……... 53
III.1.2. Caractérisation Structurale……..…. 54
III.1.2.1. Diffraction des RX……..… 54
III.1.2.2. Affinement des paramètres de maille et affinement structural……56
III.1.2.3. Discussion……. 60
III.1.3. Analyse calorimétrique différentielles DSC…… 60
III.1.4. Diffraction des rayons X à haute température……. 63
III.1.4.1. Rappel sur les phases de Laves……. 63
III.1.4.1.1. Affinement des paramètres de la maille en fonction de la température…… 67
III.1.5. Conclusion……... 74
Références bibliographiques……...……. 75

Chapitre IV : Caractérisations Structurales et Propriétés physiques des Dépôts en Couches Minces..... 77

IV.1. Introduction…….. 79
IV.2. Synthèse de monocouches type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ……. 80
IV.2.1. Synthèse par pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire……. 80
IV.2.2. Elaboration des cibles de pulvérisation des éléments Mg, Si et Sn…….…...… 80
IV.2.3. Uniformité et vitesse de dépôt des éléments Mg, Sn, Si…….. 81
IV.2.4. Optimisation des tensions de polarisations…… 84
IV.3. Analyse microstructurale des dépôts type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$…… 86
IV.4. Caractérisation structurale par diffraction X en incidence rasante…… 90
IV.5. Mesures et caractérisations physiques…… 93
IV.6. Conclusion…….…… 93
Références bibliographiques……...…… 95

Chapitre V : Caractérisations Structurales et Propriétés Physiques des Dépôts en Couches Minces Dopées……...……..…… 97

V.1. Introduction.……..…… 99
V.2. Etude des monocouches……..……..…….....100
V.2.1. Dopage des couches de Mg_2Sn…… 100
V.2.2. Densité d'états DOS…….. 100
V.2.3. Calculs théoriques avec le code KKR-CPA……. 101
V.3. Elaboration des couches de Mg_2Sn dopées…… 107
V.3.1. Vitesses des dépôts de Sn dopé Ag et dopé Sb…….. 107
V.3.2. Etudes des couches de Mg_2Sn dopées…… 108
V.3.2.1. Analyse microstructurales des couches minces MEB……. 108
V.4. Conclusion…… 109
Références bibliographiques…… 110

Conclusion Générale…… 113

Introduction Générale

Introduction Générale

Un effort important pour développer techniquement la conversion énergétique utilisant des matériaux solides a été engagé à partir des années 1950. C'est au cours des années 1960 qu'ont été développés les programmes de recherche les plus importants dans ce domaine à partir des matériaux semi-conducteurs. Les propriétés désirées pour les matériaux sont déterminées par le biais du facteur de mérite Z qui dépend des propriétés de transport du matériau comme la résistivité électrique, le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique. La recherche de nouvelles sources d'énergies non polluantes est devenue un enjeu majeur pour nos sociétés. C'est pourquoi la production d'électricité à partir de chaleur perdue aux moyens de modules thermoélectriques (application de l'effet Seebeck) apparaît à ce jour comme une voie très prometteuse. Par ailleurs, des matériaux thermoélectriques peuvent être utilisés pour évacuer la chaleur par effet Peltier, notamment pour refroidir des composants de la microélectronique.

Ainsi, la thermoélectricité, ou conversion d'énergie à partir de la chaleur, fait partie de ces nouvelles sources d'énergies renouvelables. La conversion d'énergie thermique en énergie électrique est l'un des piliers des temps modernes. Des millions de tonnes d'énergie fossile sont chaque jour sacrifiés à la fée électricité pour notre confort. Pourtant, une large part de cette énergie se perd dans l'atmosphère sous forme de chaleur dans les centrales électriques, ne pouvant pas être efficacement exploitée. Les progrès des transports ont augmenté considérablement. Aujourd'hui le consommateur est aussi un nomade qui veut emporter son confort avec lui, créant de nouveaux besoins en sources d'énergie électrique. Ces besoins sont actuellement satisfaits au prix de la pollution de notre environnement par les métaux lourds contenus dans les batteries. La conversion thermoélectrique apporte une nouvelle voie à la demande croissante en source d'énergie électrique. La conversion thermoélectrique n'utilise pas de systèmes mécaniques, aussi complexes que fragiles et coûteux en entretien. Elle est non-polluante contrairement aux batteries parce que les générateurs thermoélectriques ont une durée de vie presque illimitée. Bien que les performances des dispositifs thermoélectriques soient généralement faibles, ils sont irremplaçables pour certaines applications comme la production d'énergie électrique pour les sondes spatiales lointaines (utilisation de modules thermoélectriques). Dans la perspective d'applications à plus grande échelle, ils sont intéressants pour la climatisation ou la réfrigération.

A ce titre, la thermoélectricité devrait émerger et jouer un rôle dans les années futures en valorisant les énormes quantités d'énergie perdue (automobile, chaudières, incinérateurs…) et contribuer au développement durable ou s'intégrer à d'autres technologies émergentes telles que le

photovoltaïque ou la géothermie. De nos jours, la majorité des dispositifs thermoélectriques existants concernent des modules réalisés à partir de matériaux à base de Bi_2Te_3 solide et de ses dérivés mais ces matériaux ne sont à la fois ni biocompatibles (matériaux toxiques), ni intégrables à petite échelle (sous leur forme solide). Or ces deux points sont des aspects primordiaux en vue de transferts industriels. En effet, les coûts de fabrication restent actuellement relativement élevés à cause notamment de volumes de production trop bas et de rendement limité. Ainsi, le développement de modules thermoélectriques à base de couches minces répond parfaitement à ces deux critères : en effet, l'utilisation de matériaux tels que le silicium et ses dérivés, ainsi que leur utilisation sous forme de couches minces par les techniques de la microélectronique (dépôts et caractérisations de films minces, étapes de photolithographie, traitements thermiques…) font partie intégrante du monde industriel et de la recherche. Néanmoins, à l'heure actuelle, très peu de dispositifs thermoélectriques utilisant ces deux aspects ont été développés, introduisant ainsi l'objectif de ces travaux.

Des récentes études montrent que les films minces présentent des performances thermoélectriques nettement plus importantes (jusqu'à un facteur 3) que celles obtenues dans les matériaux massifs. Cependant, peu de travaux ont été jusqu'a présent consacrés aux matériaux en couches minces et devraient permettre d'améliorer les rendements de conversion de chaleur en électricité.

Des travaux de recherche antérieurs ont montré que les matériaux à base de magnésium type Mg_2X (X = Si, Sn, Ge,…) présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité à haute température. L'effet de la composition en Mg_2X**,** sur les propriétés thermoélectriques a été largement étudié, notamment l'effet de la teneur en étain sur la mobilité des porteurs de charges, de l'influence de la composition molaire en $Mg_2Si_{1-X}Sn_X$ sur la mobilité des porteurs utilisant la technique de l'effet de Hall.

L'objectif de notre travail porte sur la synthèse et la caractérisation structurale de nouveaux matériaux thermoélectriques en massifs et en couches minces en vue d'application comme capteurs d'énergie renouvelables.

Au laboratoire, nous nous sommes intéressés aux matériaux du système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ pour la réfrigération thermique à haute température. Le but du programme de recherche étant d'arriver à une optimisation du facteur de mérite de ces matériaux en s'attachant a obtenir des matériaux de bonne

qualité et a comprendre les mécanismes de transport qui régissent la performance thermoélectrique de ces matériaux.

Dans le premier chapitre, nous présentons les principes de bases de la thermoélectricité et les paramètres importants qui permettent d'optimiser les matériaux thermoélectriques. De plus, le choix des matériaux utilisés au cours de nos travaux sera justifié en faisant le point sur les propriétés générales des matériaux de type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ données dans la littérature.

Dans le chapitre II, nous exposons les techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Dans un premier temps, nous présenterons la technique d'élaboration de nos matériaux en massifs utilisant le four HF et en couches minces utilisant le procédé PAPVD puis les méthodes de caractérisation à savoir la diffraction RX, analyse microscopique MEB et les mesures physiques.

Dans le chapitre III, nous exposerons les résultats expérimentaux de l'étude structurale des matériaux massifs du système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Des affinements des paramètres de la maille utilisant le programme Full prof ont été effectués et l'effet de l'insertion de l'étain sur la variation des paramètres de la maille a été étudié. Après une brève description des phases de Laves, nous présentons les résultats d'affinement des paramètres de la maille en fonction de la température. Ces résultats, nous ont permis la détermination des températures de transition de phases type « phase de Laves C15-C36 ».

Le chapitre IV est consacré à la réalisation et l'étude structurale des couches minces des matériaux $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Nous analysons les caractéristiques structurales au moyen de la technique diffraction X-rasant, analyse microscopie électronique et profilométrie mécanique afin d'apprécier la structure cristalline et la stœchiométrie des dépôts élaborés. Enfin, des mesures de propriétés électriques en fonction de la température ont été effectuées afin de valider l'efficacité ou non des dépôts Mg_2Si, $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$, $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et Mg_2Sn.

Dans la dernière partie de ce travail, chapitre V, une approche théorique basée sur le programme de calcul théorique de structure électronique basée sur KKR-CPA et LAPW a été utilisée pour déterminer la densité d'états électronique. Les résultats des calculs théoriques nous ont permis de choisir les éléments dopants n et p du matériau Mg_2Sn dans le but d'améliorer les propriétés thermoélectriques de ce matériau dopé.

Dans la conclusion générale, les principaux résultats sont passés en revue et quelques perspectives sont dégagées.

Chapitre I

Les Matériaux Thermoélectriques

I.A. La Thermoélectricité

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité**)** ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération)**;** Ainsi l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique et réciproquement.

I.A.1. Les effets thermoélectriques

I.A.1.1. Effet Seebeck

En 1821, le physicien allemand Thomas Seebeck remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumis à un gradient de température. Il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et crut ainsi trouver une explication au champ magnétique terrestre [1]. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (Figure I. 1). Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité.

L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple.

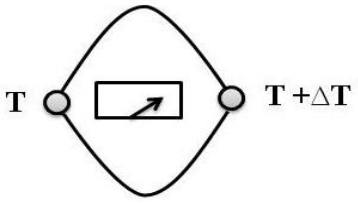


Figure I.1 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck

I.A.1.2. Effet Peltier

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique: une différence de température apparait aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

I.A.1.3. Effet Thomson

En 1851, le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. On met cette correspondance en évidence lorsqu'on applique simultanément un gradient de température et un courant électrique, la génération ou l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est ce dernier ne concerne un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction.

I.A.2. Coefficients thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres:

-Le coefficient Seebeck (V/K)

-La conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)

-La conductivité thermique (W/m.K)

Des bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés et par ailleurs une conductivité thermique faible. Ils présentent l'avantage d'être peu encombrant et peu coûteux. Cependant, leur faible rendement énergétique constitue un inconvénient majeur. Les métaux simples, sont de mauvais thermoélectriques et la mise au point de matériaux thermoélectriques suffisamment performants pour envisager des applications est récente, et fait appel à des composés assez complexes. Les meilleurs comportements thermoélectriques sont obtenus avec des matériaux peu conducteurs mais nom isolants électriquement, et très mauvais conducteurs de la chaleur. Ce sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs.

Un gradient de température (dT) appliqué aux extrémités d'un barreau conducteur (Figure I. 2) engendre spontanément une différence de potentiel (dV) proportionnelle à la différence de température. La constante de proportionnalité S constitue le coefficient Seebeck:

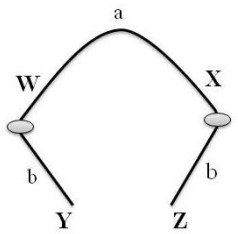


Figure I.2: Schéma descriptif de l'effet Seebeck

$$S_{ab} = \frac{dV}{dT} \qquad \text{(eq. I.1)}$$

Dans le cas de l'effet Peltier, la quantité de chaleur absorbée (Q) ou générée est proportionnelle au courant électrique (I). La constante de proportionnalité Π est le coefficient Peltier:

$$\pi = \frac{Q}{I} \qquad \text{(eq. I.2)}$$

Dans chaque segment dX du matériau, le gradient de flux thermique est donné par:

$$\frac{dQ}{dX} = \tau\, I\, \frac{dT}{dX} \qquad \text{(eq. I.3)}$$

Ou X est la coordonnée spatiale et τ est le facteur de Thomson, donné par la relation:

$$\tau_a - \tau_b = T\, \frac{dS_{ab}}{dT} \qquad \text{(eq. I.4)}$$

Les trois coefficients absolus S, Π et τ sont liés par les relations:

$$\pi = \tau\, S\, T \qquad \text{(eq. I.5)}$$

$$\tau = T\ \frac{dS}{dT} \qquad \text{(eq. I.6)}$$

Les applications des effets thermoélectriques nécessitent la présence de deux matériaux différents a et b qui constitueront la jonction. Les coefficients thermoélectriques sont donc liés au couple de matériaux pris séparément selon:

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad \text{(eq. I.7)}$$

L'effet Seebeck étant lié au transport d'entropie par les porteurs de charge, les matériaux supraconducteurs ont un coefficient Seebeck nul car les électrons ne transportent pas d'entropie dans l'état supraconducteur. Ceci a permis d'établir une échelle de coefficients absolus intrinsèques des matériaux.

Ainsi, la mesure de S_{ab} pour le couple Pb-Nb_3Sn à la température critique de Nb_3Sn (Tc = 18 K), a permit de déterminer S_{Pb} jusqu'à 18 K. La mesure de l'effet Thomson jusqu'à l'ambiante permit ensuite d'obtenir S_{Pb} sur toute la gamme de température, faisant ainsi le plomb un matériau de référence.

Les qualités d'un matériau thermoélectrique se mesurent par un nombre sans dimension, appelé facteur de mérite ZT donné par la relation:

$$ZT = T\ S^2 \frac{\sigma}{K} \qquad \text{(eq. I.8)}$$

Avec T la température absolue (en Kelvin), S le pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck), σ la conductivité électrique et K la conductivité thermique.

Le coefficient de mérite ZT est d'autant plus grand que le coefficient de Seebeck S est élevé. Il est proportionnel au rapport de la conductivité électrique σ à la conductivité thermique λ.

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \qquad \text{(eq. I.9)}$$

I.A.3. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique

Les couples thermoélectriques sont constitués de deux matériaux semi-conducteurs, l'un de type p (S > 0) et l'autre de type n (S < 0), joints par un matériau conducteur dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. Afin d'optimiser le flux thermique et la résistance électrique du module, les couples (Figure I. 3) sont connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement. Sous l'effet d'un courant électrique imposé, les porteurs de charges (électron et trous) se déplacent de la source froide à la source chaude. Le flux thermique (transfert d'entropie) se fait donc de la source froide vers la source chaude, s'opposant à celui de la conduction thermique. Si le premier effet est plus important que le second, la chaleur sera transférée de la source froide à la source chaude faisant ainsi un matériau réfrigérant. Dans le cas de la génération d'électricité, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique.

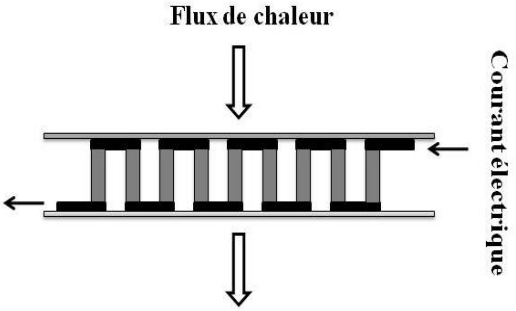


Figure I.3: Module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement

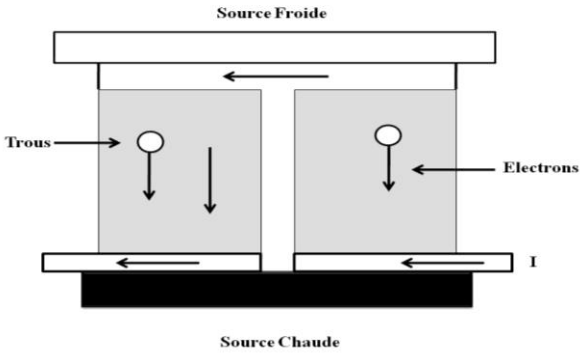


Figure I.4: Schéma descriptif du principe d'un couple p-n utilisé pour la réfrigération thermoélectrique

I.A.4. Optimisation des matériaux thermoélectriques

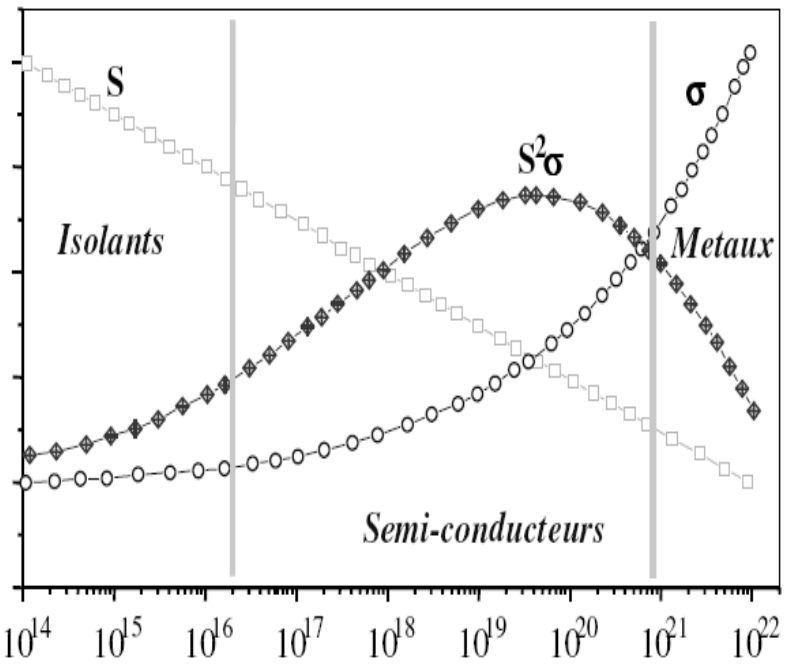
Selon l'expression du facteur de mérite (eq.I.8), l'optimisation des propriétés de transport d'un matériau est difficile. Pour un matériau donné, il est difficile de trouver simultanément une bonne conductivité électrique et une mauvaise conductivité thermique, caractéristique des isolants. Comme proposé par Slack [2], un bon matériau thermoélectrique aura un comportement de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystal), soit la conductivité thermique d'un verre et la conductivité électrique d'un bon conducteur. Dans le cas de la génération d'électricité par effet thermoélectrique, la puissance sera d'autant plus grande que le facteur de puissance $S^2\sigma$ sera grand. Malheureusement, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique varient de manière opposée avec la concentration en porteurs de charge. Les meilleurs pouvoirs thermoélectriques seront obtenus avec des matériaux à faible concentration en porteurs alors que les meilleures conductivités électriques le seront dans des matériaux de forte concentration de porteurs. On réalise que les meilleurs matériaux thermoélectriques appartiendront donc à la classe des semi-conducteurs.

La conductivité thermique est un facteur important qui contribue à l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Une bonne conductivité thermique tendrait à s'opposer à l'établissement d'un gradient thermique, la chaleur traverserait le matériau sans rencontrer de résistance.

L'optimisation des matériaux nécessitera donc de chercher à diminuer la conductivité thermique, sans dégrader la conductivité électrique. La contribution de vibration du réseau doit être diminuée, et non la contribution due aux porteurs de charges (électrons et trous).

Il est important de noter que les caractéristiques telles le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique, dépendent de la mobilité des porteurs et sont influencés par les impuretés et les défauts. Une augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs peut être atteinte en augmentant le nombre de porteurs de charge libres par introduction d'agent dopant.

La figure I.5 présente l'évolution du pouvoir thermoélectrique, de la conductivité électrique et du facteur de puissance en fonction du logarithme de la concentration de porteurs de charge du système. Les meilleures valeurs du facteur de puissance sont observées dans la gamme de concentration de porteurs de charges 10^{18} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3}.



Concentration de porteurs (cm^{-3}).

Figure I.5: Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration en porteurs de charge à la température ambiante

La plupart des semi-conducteurs implique plutôt des éléments de numéro atomique élevé. Pour un semi-conducteur, il est important de choisir un élément de numéro atomique supérieur et donc de masse atomique supérieure afin d'obtenir une conductivité thermique aussi faible que possible. Cela conduit sans doute à choisir un élément lourd critère de sélection. Ce qui permettra d'optimiser le facteur de mérite thermoélectrique Z. Ce raisonnement a contribué fortement et fructueusement dans les années trente, quarante et cinquante par l'obtention de facteur de figure de mérite le plus élevé possible. Cette notion est de plus en plus perceptible à partir de la colonne VB et IVB et a aidé à recenser et à développer les deux des meilleurs matériaux Bi_2Te_3 et PbTe et a contribué à la découverte des cinq éléments lourds: Plomb, Bismuth, Antimoine, Tellure et Sélénium. Ces éléments de faible conductivité thermique, ont contribué pour la conception de matériaux thermoélectriques semi-conducteurs dans les années trente, quarante et cinquante, à savoir le refroidissement thermoélectrique et la production d'énergie thermoélectrique. De façon générale, les semi-conducteurs sont soit modérément ou fortement dopés.

Il est nécessaire de mentionner que la bande d'énergie est le facteur le plus important dans la conception de nouveaux matériaux semi-conducteurs utilisés pour la conversion de l'énergie thermoélectrique. La largeur de la bande interdite d'énergie est cruciale pour les matériaux thermoélectriques. Un matériau avec une bande d'énergie étroite est indésirable; car ceci implique

que le matériel deviendra dégénérer ou intrinsèque à une température relativement basse. Une large bande d'énergie au environ de 0,6 eV est suffisante pour la conversion d'énergie thermoélectrique propriété caractéristique d'un bon matériau thermoélectrique.

I.A.5. Applications thermoélectriques actuelles

Pour les basses températures, le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique, est à base de bismuth et de tellure Bi_2Te_3 qui cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace R 3 m. De meilleures performances sont obtenues lorsqu'il est combiné à Sb_2Te_3 qui possède la même structure cristalline [3]. Des faibles variations de compositions permettent l'obtention de matériau de type p et de type n avec des valeurs de facteurs de mérite ZT proches de 1 au voisinage de la température ambiante [4], la conductivité thermique λ est alors proche de $1W.m^{-1}K^{-1}$.

Un autre matériau thermoélectrique formé sur la base de $Bi_{1-x}Sb_x$ présente des propriétés thermoélectriques relativement moyennes (ZT = 0,6), de type n dans le domaine de températures 150-200 K. De manière intéressante, le facteur de mérite est doublé par application d'un champ magnétique [5].

Pour les températures intermédiaires (550-750 K), le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb et ses dérivés (Pb, Sn) Te. Les matériaux PbTe et SnTe forment une solution solide ce qui permet d'optimiser le gap semi conducteur vers la valeur désirée. Les meilleurs matériaux obtenus ont des valeurs proches de l'unité autour de 700 K [6]. Cependant, ces valeurs sont obtenues uniquement dans les matériaux de type n. Le PbTe ne peut donc à l'heure actuelle constituer à lui seul les deux branches d'un thermo-élément. Alors, la branche p est donc généralement constituée d'un matériau de type TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent), qui lui permet d'obtenir des facteurs de mérite supérieurs à l'unité à 700 K uniquement en type p [7]. Il apparaît donc crucial de développer un nouveau matériau qui puisse être utilisé à la fois en type p et en type n dans cette gamme de température ce qui permettrait aussi d'éliminer le tellure fortement toxique.

Pour les hautes températures, les alliages à base de silicium et germanium [8,9] possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K et sont conçus pour des applications de génération d'électricité dans le domaine spatial. Cependant ces matériaux coûtent très cher à cause du germanium.

I.A.6. Autres recherches sur les matériaux thermoélectriques

I.A.6.1. Matériaux thermoélectriques $Mg_2Sn_xSi_{1-x}$

Les composés intermétalliques de type Mg_2X (X = Si, Ge et Sn) et leurs solutions solides sont des candidats de haute qualité thermoélectrique [10,11]. Cependant, peu d'études systématiques ont été effectuées sur ce type de matériaux dans le domaine des applications thermoélectriques.

En 1949, A.F. IOFFE a développé une théorie sur les semi-conducteurs thermoélectriques [12-13]. En 1956, le même auteur a conçu l'idée de l'alliage, ou former des solutions solides, semi-conducteurs isomorphes dans le but de réduire la conductivité thermique des matériaux thermoélectriques.

En 1960, des travaux effectués à l'Institut Ioffe ont montré que les composés Mg_2X (X = Si, Ge, Sn) sont semi-conducteurs. La structure de bandes devant favoriser des propriétés thermoélectriques. En 1962, Tani et Heller [14,15] ont montré que les composés Mg_2Si et Mg_2Sn possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes. Des mesures de propriétés électriques ont conduit à des valeurs du gap de l'ordre de 0,7 eV pour Mg_2Si et 0,3-0,35 eV pour Mg_2Sn.

Un peu plus tard, une équipe japonaise [16] a montré que la conductivité électrique et le coefficient Seebeck varie en fonction de la température (Figures I. 6, I. 7). Ils ont obtenu des valeurs de gap de l'ordre de 0,71 eV pour Mg_2Si et 0,31 eV pour Mg_2Sn conformes aux résultats antérieurs [14,15]. A travers les résultats obtenus, ils ont révélé que Mg_2Si est un thermoélectrique de type de n et Mg_2Sn de type p. Ces composés présentent des propriétés semi-conductrices intrinsèques caractérisées par un coefficient Seebeck relativement élevé.

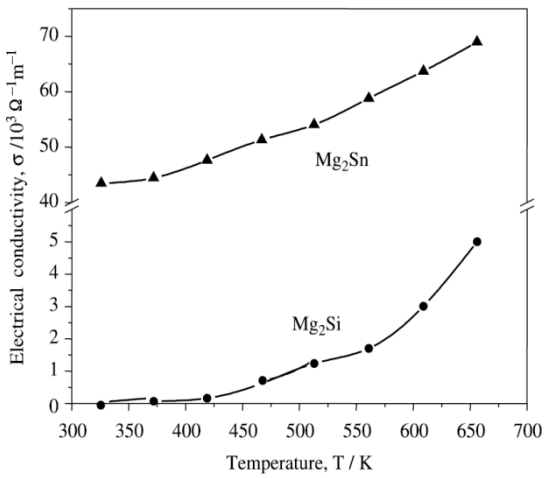


Figure I.6: Variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour les composés binaires Mg_2Sn et Mg_2Si [16]

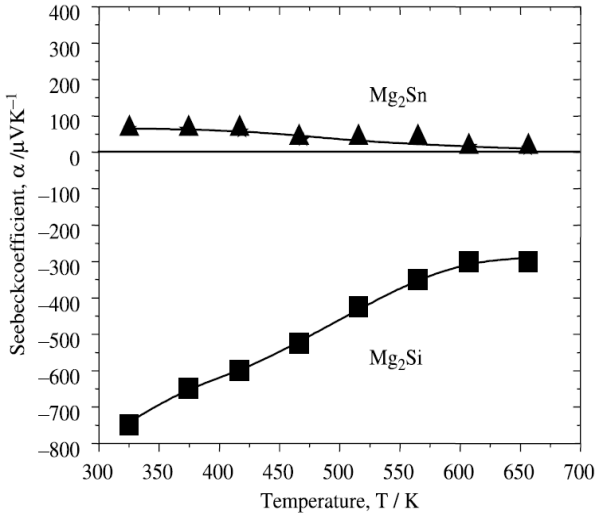


Figure I.7: Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour les composés binaires Mg_2Sn et Mg_2Si [16]

Plusieurs travaux effectués sur les matériaux thermoélectriques à base de magnésium ont montré que ces composés sont des candidats prometteurs dans une gamme de température comprise entre 500 et 800 K [14].

En 2007, R. B Song et T. Aizawa [17] (Figures I.8, I.9, I.10, I.11) ont étudié les composés pseudo-ternaires de type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ (x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0). Pour toutes les compositions, la conductivité électrique augmente de façon linéaire avec la température dans une gamme comprise entre 300 K et 700 K, indiquant ainsi un caractère semi-conducteur [18].

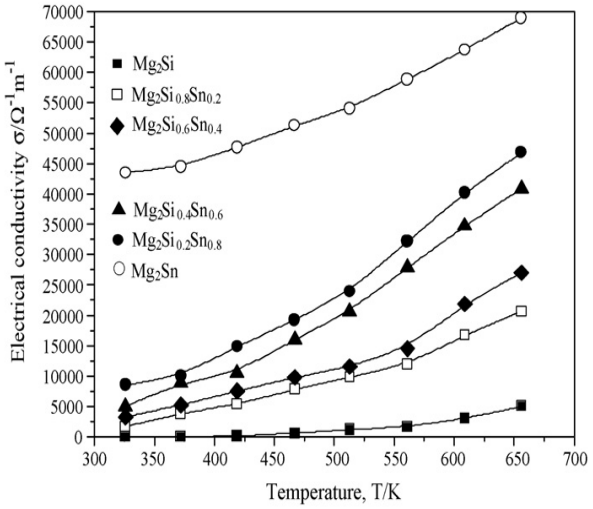


Figure I.8: Variation de la conductivité électrique de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ en fonction de la température pour différentes compositions [17]

Il a été indiqué que Mg_2Sn possède la plus grande conductivité électrique qui diminue avec l'augmentation de la proportion du silicium en particulier pour des proportions x comprises entre 0 et 0,2. Ces résultats sont conformes à ceux trouvés dans la littérature [19].

La conductivité thermique diminue avec la température, indépendamment de la concentration en étain dans le composé $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Pour toutes les compositions stœchiométriques des valeurs proches en conductivité thermique ont été obtenues; elle est minime pour des proportions comprises entre 0,4 et 0,8 ($0,4<x<0,8$). A noter, une valeur minimale de 2,1 $W.m^{-1}K^{-1}$ pour $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ à T = 662 K.

Les propriétés thermoélectriques du matériau $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dépendent sensiblement de la concentration en étain. La conversion p-n a lieu pour une concentration x = 0,2 ou le coefficient Seebeck change de valeur (signe) de façon significative en fonction de la température; en particulier pour le composé $Mg_2Si_{0,8}Sn_{0,2}$ qui présente un caractère thermoélectrique type p à des températures inférieures à 500 K et type n à des températures supérieures à 500 K. Un maximum de facteur de mérite ZT de 0,13 a été obtenu pour les matériaux $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et Mg_2Si à la température 653 K.

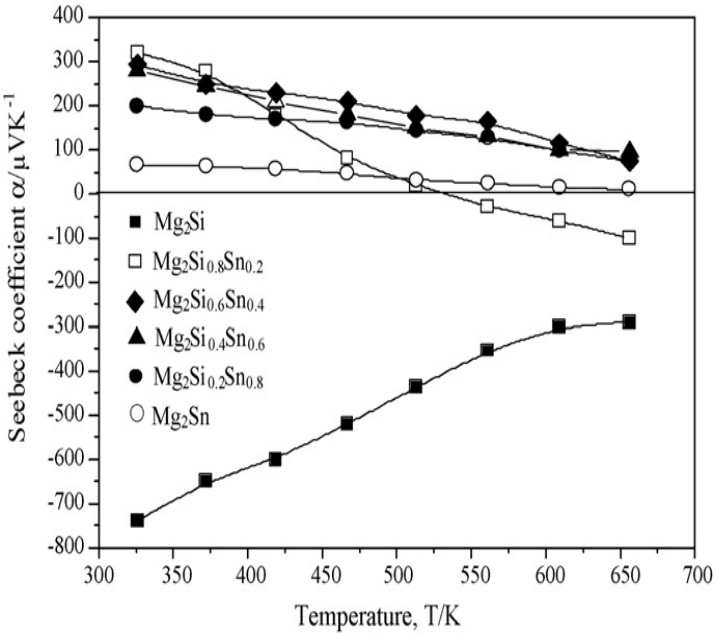


Figure I.9: Variation du coefficient Seebeck de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ en fonction de la température pour différentes compositions [17]

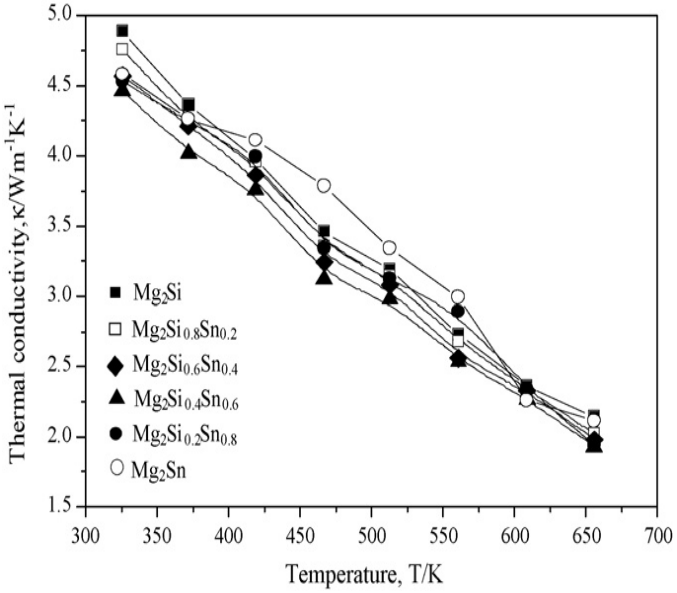


Figure I.10: Variation de la conductivité thermique de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ en fonction de la température [17]

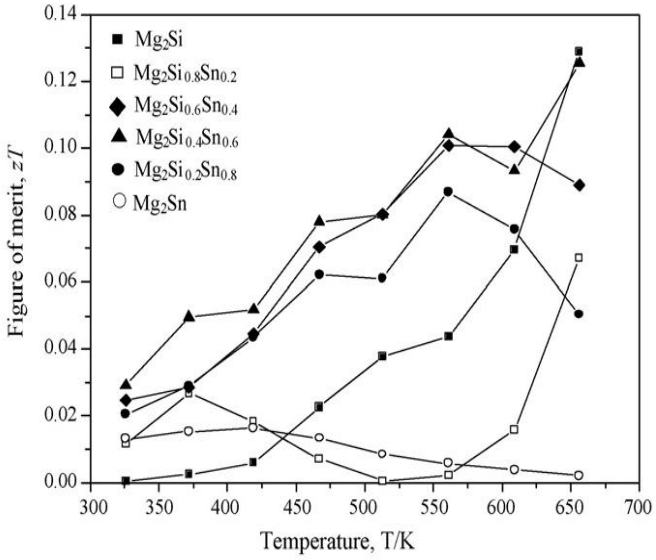


Figure I.11: Variation du coefficient ZT de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($0 < x < 1$) en fonction de la température [17]

Le dopage améliore nettement les propriétés thermoélectriques des matériaux Mg_2X et de leurs solutions solides. Le choix du dopant permet de contrôler les propriétés semi-conductrices de ces matériaux.

Tani et Kido [20] ont étudié les propriétés thermoélectriques de Mg_2Si dopé par l'étain pour des proportions comprises entre 1‰ à 2% à des températures variant de 300 à 900 K. Des mesures de l'effet Hall à 300 K ont montré que les paramètres thermoélectriques; coefficient Seebeck,

conductivité thermique et résistivité électrique; dépendent sensiblement de la concentration de l'étain.

La concentration électronique de Mg_2Si dopé par l'étain à 300 K est de $2{,}2.10^{19} cm^{-3}$ pour x = 1‰. Elle est de $1{,}5.10^{20}$ cm^{-3} pour x = 2%. Une valeur maximale de figure de mérite ZT de 0,56 a été obtenue à 862 K pour une substitution supplémentaire en Sb à une valeur de x = 2%. Très récemment, les mêmes auteurs [21] ont approfondi leur étude sur le dopage du composé binaire Mg_2Si par d'autres éléments des groupes Ib, IIIb et Vb. Ils ont révélé que la substitution par les éléments As, P, Sb, Bi, Al et N conduit à un semi-conducteur de type n contrairement au gallium qui donne un semi-conducteur type p [22-32].

Pour les éléments In, Ag et Cu, le type de conduction dépend du potentiel chimique atomique de Mg et Si. L'énergie de formation de l'As, P, Sb et Bi dans le site de substitution est négative, ce qui explique la bonne solubilité de ces impuretés.

Le calcul des propriétés de transport de Mg_2Si dopé par ces impuretés a été déterminé par l'effet Hall mesurés à 300 K. Il a été indiqué que le type de transporteur dépend de la nature du dopant et du site de substitution. La mobilité de Hall de Mg_2Si dopé est comprise entre 63,5 et 189 cm^2/Vs à 300 K et elle est plus faible que celle de Mg_2Si nom dopé (204 cm^2/Vs). La mobilité des trous pour le Mg_2Si dopé p par l'Argent à 300 K est de 1,5 cm^2/Vs. Elle est considérablement plus faible que celle des électrons, pour Mg_2Si dopé n.

Plusieurs tests effectués à l'institut Ioffe sur divers types de substitution (Si, Ge, Sn, Al, Ca, Sb …) ont montré que le meilleur résultat est obtenu pour Si-Sn en raison de la différence de masse qui contribue à diminuer la conductivité thermique. La meilleure valeur de ZT ~1,1 était obtenue en 2006 dans le même institut [33].

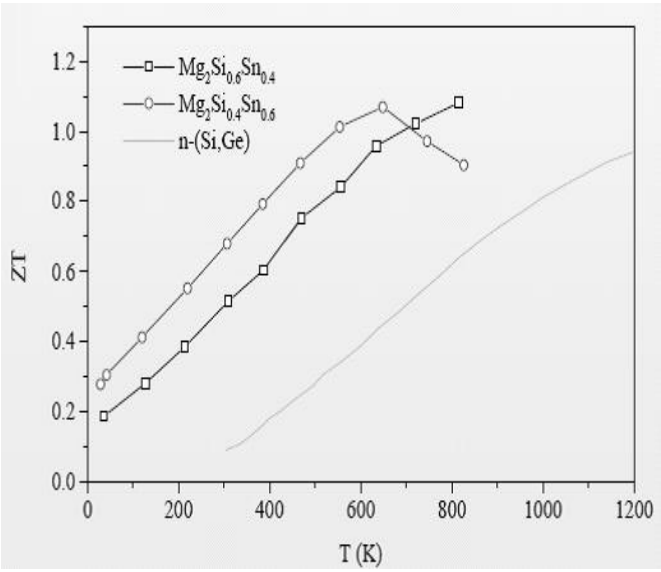


Figure I.12: Effet de la substitution sur le coefficient ZT du système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ [33]

Références bibliographiques

[1] T. J. Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, Abhandlungen der Königlichen Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 265 (1823).

[2] G. A. Slack, Thermoelectric Handbook- Ed. Rowe DM- Chemical Rubber Company; Boca Raton FL (1995) 407.

[3] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, Japanese Journal of Applied Physics 42 (2003) 492.

[4] H. J Goldsmid, Thermoelectric Refrigeration; Plenum Press (1964).

[5] W. M. Yim and A. Amith, Solid-State Electron 15 10 (1972) 1141.

[6] Z. H. Dughaish, Physica B 322 (2002) 205.

[7] J. W. Sharp, Some properties of Ge-Te based thermoelectric materials, Proc 22nd International Conference on Thermoelectrics, La Grande Motte; France (2003) 267.

[8] B. Abeles; D. S. Beers, G. D. Cody, J. P. Dismukes, Physical Review 125 (1962) 44.

[9] O. Yamashita, N. Sadatomi, Journal of Applied Physics 88 1 (2000) 245.

[10] C. B. Vining, D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press; New York, (1995) 277.

[11] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, I. S. Eremin; E. A. Gurieva, Thermoelectrics Handbook, CRC Press, New York (2006) [chapter 29].

[12] A. I. Ioffe, Energeticheskie osnovi termoelektricheskih battery poluprovodnikov, Academy of Science of the USSR Moscow (1949).

[13] A. F. Ioffe, Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling, Infosearch London (1957).

[14] M. W. Heller, G. C. Danielson; Journal of Physical Chemistry Solids 23 (1962) 601.

[15] B. D. Lichter Journal of the Electrochemical Society 109 (1962) 819.

[16] T. Aizawa and R. Song; Intermetallics 14 (2006*)* 382.

[17] R. B. Song; T. Aizawa, J. Q. Suna; Materials Science and Engineering B 136 (2007) 111.

[18] C. R. Clark, C. Wright**,** C. Suryanarayana**,** E. G. Baburaj**,** F. H. Froes**,** Mater. Letter 33 (1997) 71.

[19] J. Schilz, M. Riffel, K. Pixius, H. J. Meyer, Powder Technology 105 (1999) 149.

[20] J. I. Tani, H. Kido, Intermetallics 15 (2007) 1202.

[21] J. I. Tani, H. Kido, Intermetallics, 16 (2008) 418.

[22] E. N. Nikitin, V. G. Bazanov, V. I. Tarasov, Soviet Physics-Solid State 3 (1962) 2648.

[23] Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I. A. Nishida, K. Masumoto, Mater. Trans 33 (1992) 851.

[24] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Yu. Samunin, Physical Review B 74 (2006), 045207.

[25] R. D. Redin, R. G. Morris, G. C. Danielson, Physical Review 109 (1958) 1909.

[26] R. D. Redin, R. G. Morris, G. C. Danielson, Physical Review 109 (1958) 1916**.**

[27] M.W. Heller, G. C. Danielson, Journal of Physical Chemistry Solids 23 (1962) 601.

[28] T. Kajikawa, K. Shida, S. Sugihara, M. Ohmori, T. Hirai, Proceedings of the 16th International Conference on Thermoelectrics (ICT 97) (1997) 275.

[29] T. Kajikawa, K. Shida, S. Sugihara, M. Ohmori, T. Hirai; Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics (ICT 98), (1998), 362.

[30] M. Umemoto, Y. Shirai, K. Tsuchiya, Proceedings of the Fourth Pacific Rim, The Japan Institute of Metals (2001) 2145.

[31] J.Tani, H. Kido, Physica B 364 (2005) 218.

[32] J. Tani, H. Kido, Japan Journal of Applied Physics, 46 (2007) 3309.

[33] Carcans-Maubuisson - C. Godart, École thématique "Thermoélectricité" - Printemps (2008).

Chapitre II

Techniques Expérimentales

II.1. Synthèse des matériaux massifs de type $Mg_2(Si_{1-x}Sn_x)$

Les échantillons massifs ont été élaborés par fusion dans un four HF par induction magnétique à haute fréquence (Figure II.1). Les éléments purs ont été pesés selon les proportions stœchiométriques désirées et introduit dans un creuset en tantale scellé, placé sous vide puis sous argon lors de la soudure. Le couplage HF (chauffage) est réalisé directement sur le creuset en tantale permettant ainsi de combiner les éléments placés dans le creuset, à la température mesurée sur le creuset.

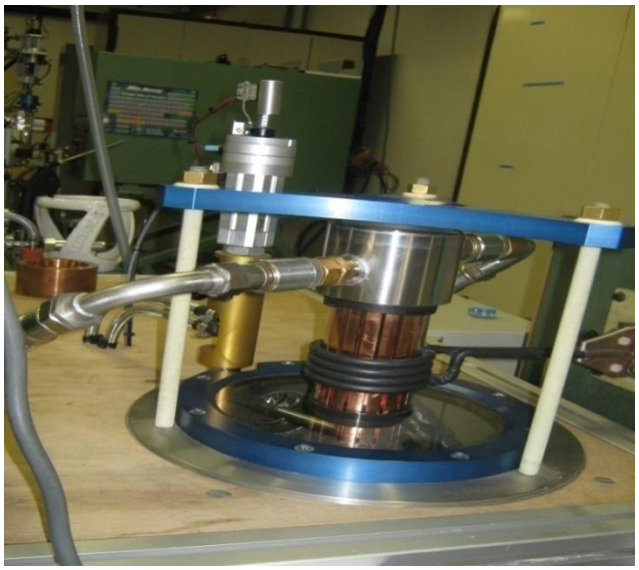


Figure II.1 : Four HF, avec son creuset froid, utilisé pour la réalisation des échantillons massifs.

II. 2. Elaboration de dépôts en couches minces par pulvérisation assistée plasma micro-onde multi-dipolaire

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour l'élaboration des dépôts en couches minces comme le dépôt physique en phase vapeur (PVD), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ou encore PVD et CVD assistés par plasma (PACVD et PACVD). L'élaboration de nos dépôts a été effectuée par voie physique par la pulvérisation assistée par plasma micro-onde à très basse pression (1-1,5 mtorr) [3,4].

Le dispositif est principalement constitué d'une chambre à plasma équipée de 12 sources plasma, d'un porte-cibles et d'un porte-substrat. Les sources plasma élémentaires sont alimentées par le biais de 12 applicateurs micro-ondes, comme présenté sur la Fig. II. 2. Le transfert d'énergie du champ électromagnétique (2,45 GHz) aux électrons du plasma est effectué à la résonance cyclotronique électronique (RCE), transfert efficace et indispensable dans le domaine de très basse

pression. Pour assurer le transfert à la RCE, la terminaison de chaque applicateur est constituée d'un dipôle magnétique, la résonance étant localisée dans les zones de champ magnétique de 875 gauss. Chaque applicateur est alimenté en puissance de manière indépendante et individuelle à l'aide d'un diviseur de puissance, qui a pour objectif la division en parties égales de la puissance des deux générateurs micro-ondes. La puissance totale appliquée au 12 applicateurs est de 2000 W, soit 166,6 W par applicateur, ce qui permet l'obtention de densités de l'ordre de 11^{11} ions $\times cm^{-3}$ pour un plasma d'argon.

Un porte-cibles et un porte-substrat sont immergés dans le plasma et placés à une distance d variable (cf. Fig. II. 3). Le porte-cible comporte une ou plusieurs cibles de nature différente qui peuvent être polarisées de manière individuelle, et indépendante de la production du plasma. De la même manière, le porte-substrat peut aussi être polarisé ou laissé au potentiel flottant.

Le gaz porteur utilisé est l'argon (gaz inerte) permettant d'avoir de bons taux de pulvérisation des matériaux constituant les cibles. Le pompage est réalisé par une pompe primaire à palette (30 $m^3 \times h^{-1}$) et une pompe turbo - moléculaire (300 $l \times s^{-1}$), et le contrôle de la pression est effectué à l'aide d'un débitmètre massique.

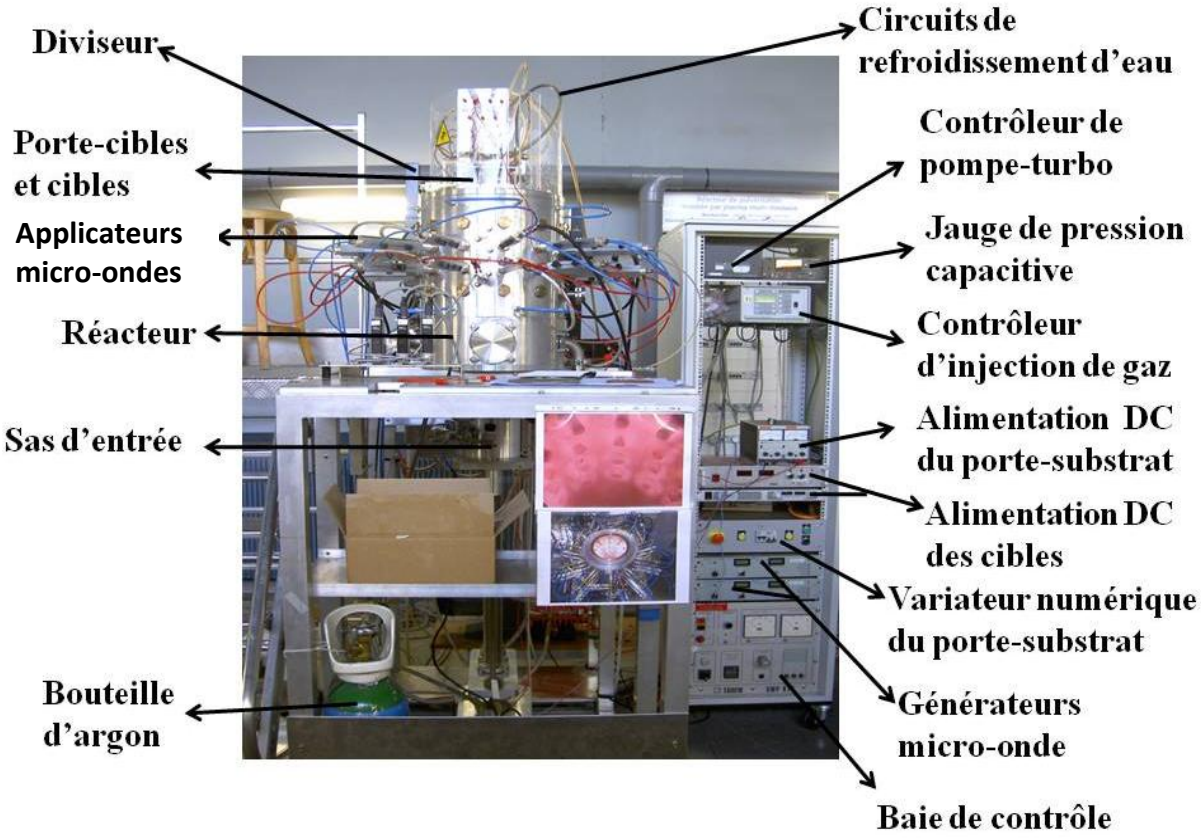


Figure II. 2 : Dispositif de pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire.

Le principe de la technique utilisée repose sur le bombardement de la surface des différentes cibles par des ions positifs du plasma (cf. Fig. II. 3) ayant une énergie de l'ordre de grandeur de la tension appliquée à chaque cible (E = eV). Sous l'effet du bombardement, les atomes métalliques sont pulvérisés et, ensuite, déposés sur le substrat placé en face du porte-cibles à une distance d. L'obtention de couches minces de stœchiométrie définie est conditionnée par la polarisation de chaque cible à différentes tensions. Ce point est développé dans le chapitre IV.

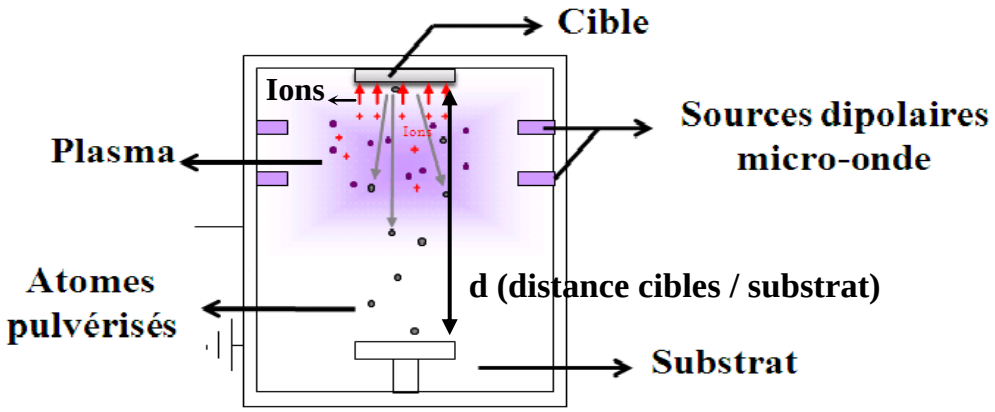


Figure II. 3: Principe de la pulvérisation assistée par plasma micro-onde.

II.3. Diffraction des Rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée de manière systématique au moyen de diffractomètres Siemens D5000, soit fonctionnant au cobalt (raie Kα, longueur d'onde λ = 1,7889 Å) en mode réflexion (Figure II.4), soit avec une configuration θ-2θ équipé d'un détecteur à localisation et d'une anticathode en cuivre (raie Kα, de longueur d'onde λ = 1,5406 Å) en mode transmission (Figure II.5),. Les enregistrements des diffractogrammes sont réalisés à température ambiante par pas de 0,02° en 2θ dans un domaine angulaire variant de 10 à 120° et un temps de mesure de 8 secondes.

Le principe de la diffraction des RX sur poudre consiste à envoyer un rayonnement monochromatique de rayons X sur l'échantillon et de mesurer l'intensité des raies diffractées en fonction de l'angle de Bragg. Les phases obtenues sont analysées au moyen d'un logiciel Eva en comparant les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées à celles disponibles dans la banque de données théorique PDF 2-2003 ICDD.

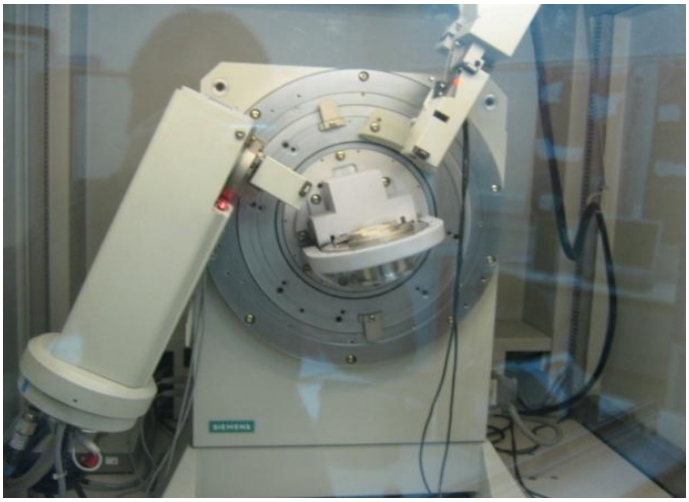


Figure II.4 : Diffractomètre RX Siemens D5000 en réflexion ($\lambda_{K\alpha}$.Co).

Figure II.5 : Diffractomètre RX Siemens D5000 en transmission ($\lambda_{K\alpha}$ Cu).

II.4. Diffraction des rayons X à température variable

Les expériences ont été réalisées au moyen d'un diffractomètre à rayons X équipé d'un détecteur courbe unidimensionnel CPS120 INEL (Fig. II. 6) et d'un four haute température sous atmosphère contrôlée (vide, air et gaz inertes) pouvant varier de la température ambiante jusqu'à 900°C. Deux dispositifs différents ont été utilisés : l'un fonctionnant avec un tube à anticathode en cuivre de longueur d'onde λ = 1,5418 Å, et l'autre avec une anticathode en fer de $\lambda_{K\alpha 1}$ = 1,936 Å sélectionné par un monochromateur focalisant Ge (111). Avant chaque mesure, une vérification préalable de la calibration du détecteur est nécessaire afin d'obtenir des résultats exploitables.

Typiquement, les collectes ont été effectuées en continu avec une rampe de chauffage variant de 2 à 5 °C/min et un temps d'acquisition pour chaque diagramme de 60 s. Les enregistrements

permettent la détermination des paramètres de maille qui sont affinés au moyen des logiciels CELREF [1] et FULLPROF [2].

Figure II.6 : Diffractomètre à rayons X multicanaux INEL
équipé d'un four haute température ($\lambda_{K\alpha}$ Cu).

II.5. Diffraction des rayons X en incidence rasante

Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude des couches minces polycristallines ou amorphes. On effectue une série de mesures pour des angles d'incidence variant typiquement de 0,2° à 2° ainsi la profondeur de pénétration des rayons X varie également. On dispose d'une sonde non destructrice permettant d'explorer des épaisseurs allant de la dizaine d'angströms à quelques dizaines de microns. Des mesures de variation de l'angle d'incidence en fonction de la profondeur de la pénétration ont été effectuées sur les matériaux étudiés, voir figure II.7. Le dispositif est équipé d'un monochromateur en graphite (0002) plan sur une source à tube scellé avec une anticathode au fer de longueur d'onde ($\lambda_{K<\alpha>}$ = 1,937 Å). Le faisceau d'incidence est parallèle dans le plan horizontal et a une taille 5 à 8 mm en hauteur et de 0,2 mm en largeur. Le dispositif comporte un détecteur courbe à localisation CPS 120 INEL à gaz (85% en Ar, 15% C2H6) identique à ceux utilisés pour les expériences en température variable.

Les réglages fins de l'angle d'incidence s'effectuent au moyen d'une caméra CCD sensible aux rayons X qui permet de visualiser le faisceau réfléchi à la surface de l'échantillon. Un passeur d'échantillons permet d'enchaîner les collectes. Une fente en tantale est située devant l'échantillon et permet de limiter la diffusion des rayons X sur le détecteur et de garder une bonne résolution angulaire. De façon similaire à la diffraction à température variable, il est nécessaire de calibrer précisément le système de mesure.

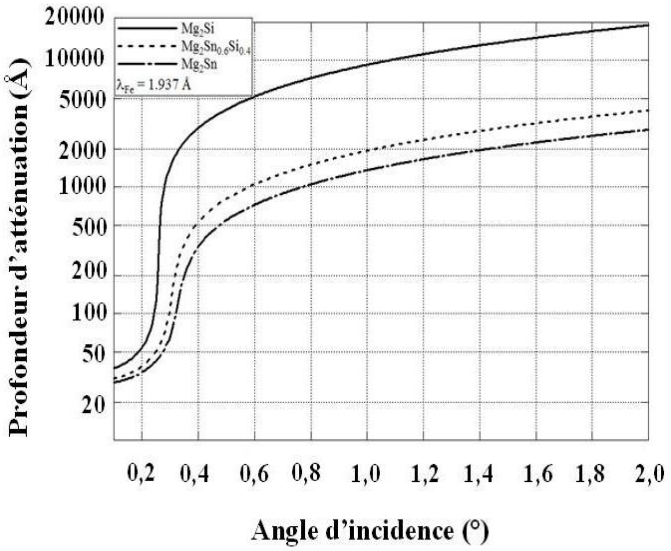


Figure II.7 : Courbe de variation de l'angle d'incidence en fonction de la pénétration.

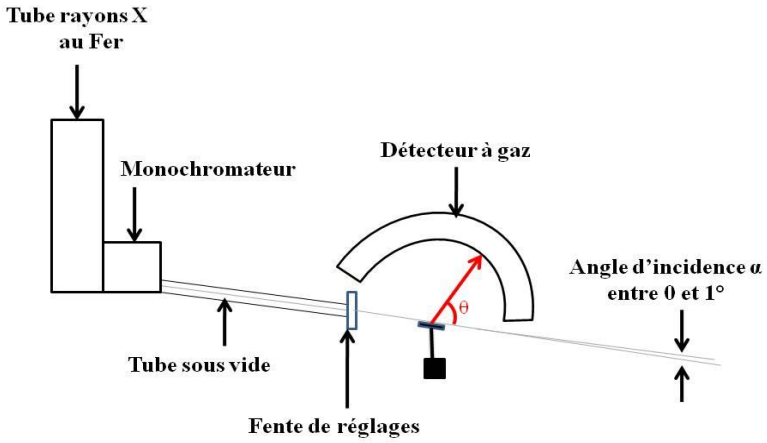


Figure II.8 : Dispositif de diffraction en incidence rasante.

II.6. Analyse Calorimétrique Différentielle DSC

Le principe de la technique repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon analysée par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin au cours d'une variation de température contrôlée. L'analyse des échantillons est suivie au moyen d'un appareil NETZSCH ATD-DSC 404S (Figure II.9). Le dispositif est constitué d'une tête de mesure qui supporte deux creusets avec couvercles (1-échantillon et 2-référence) placé dans un four régulé en température et sous atmosphère inerte. Les analyses ATD ont été effectuées dans une plage de température allant de l'ambiante jusqu'à 900°C avec une vitesse de chauffe de 10°/min suivi d'un refroidissement dans les mêmes conditions. L'alumine (Al_2O_3) a été utilisée comme référence dans notre analyse (inerte dans la gamme de température utilisée).

Figure II.9 : DSC NETZSCH ATD-DSC 404S.

II.7. Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage MEB permet la caractérisation du matériau à analyser et de sa composition (EDX). Le principe de la technique est basé sur l'exploitation des signaux émis par un échantillon soumis à un bombardement électronique. Un faisceau d'électrons produit par une cathode, balaie la surface de l'échantillon engendrant ainsi des phénomènes d'émission de rayonnements (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et RX). Ces derniers sont collectés par des monochromateurs qui les dirigent vers les détecteurs. Ces émissions sont caractéristiques du matériau bombardé et permettent de classer le nombre de photons en fonction de leur énergie et donc la reconstitution du spectre d'émission de l'échantillon ce qui permet de déterminer sa composition. Les électrons pénètrent plus ou moins profondément dans l'échantillon et constituent un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

L'appareil utilisé JEOL 5600-LV est équipé d'un système de micro-analyse X Spirit PGT (Princeton Gamma Tech) qui permet d'analyser de manière semi-quantitative les éléments constituants l'échantillon (Figure II.10). Les analyses ont été effectuées soit sur des matériaux massifs soit sur des dépôts en couche mince. Les conditions expérimentales utilisables sont une tension d'accélération de 6 à 10 kV selon l'énergie d'ionisation des éléments constituants l'échantillon à analyser; un courant d'environ 40 mA et une distance de travail de 15 mm (distance entre l'échantillon et le bas de la lentille objectif). Les images ont été obtenues en électrons rétrodiffusés et font apparaitre des différences de numéro atomique moyen entre les phases.

Figure II.10 : Appareil de microscopie à balayage électronique MEB.

II.8. Profilométrie mécanique

Les mesures d'épaisseurs des couches minces élaborées par voie physique ont été menées au moyen d'un profilomètre mécanique Dektak 32 à Nanofab (Institut Néel). L'appareil est constitué d'une aiguille stylet avec une pointe diamant qui se déplace horizontalement sur la surface de l'échantillon ce qui permet l'enregistrement du profil. Le repérage sur la surface est assuré par une camera fixée sur le dispositif de pointage. Un ordinateur relié à l'appareil est équipé d'un logiciel permettant ainsi la mesure des variations de hauteur et d'afficher ces dernières sous forme d'un profilogramme.

Figure II.11 : Profilomètre mécanique Dektak 32.

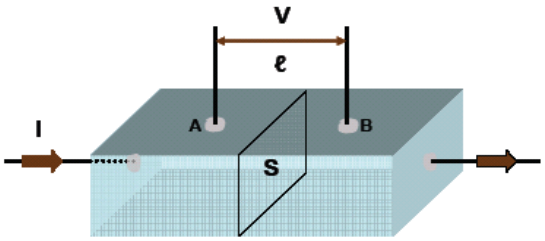
II.9. Mesures physiques

II.9.1. Mesure de transport

II.9.1.1. Conductivité électrique (AC et DC)

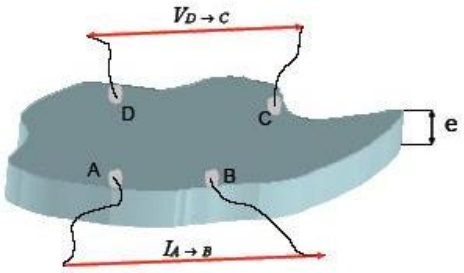
La mesure de la résistivité la plus couramment utilisée est la méthode dite "des quatre points". Théoriquement, on s'affranchit des résistances de contacts si ceux qui injectent le courant ne sont pas trop proches de ceux qui mesurent la tension. On utilise trois types de configuration qui dépendent essentiellement de la forme géométrique de l'échantillon:

- La configuration "normale" où l'échantillon a une forme parallélépipédique, c'est-à-dire une distribution uniforme du courant par des équipotentielles perpendiculaires à un plan (Schéma II.1).



$$\rho = \frac{V_{AB}}{I} * \frac{S}{\lambda}$$

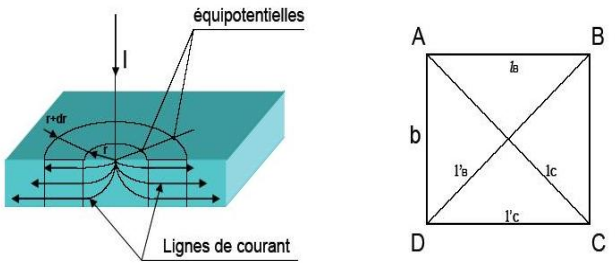
Schéma II.1: Configuration normale



$$\rho = \frac{\pi . e}{\ln 2} * \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} * f\frac{(R_{AB,CD})}{(R_{BC,DA})}$$

Schéma II.2: Configuration Van der Pauw

- La configuration “Van der Pauw” dans le cas où le matériau à étudier se présente sous forme d’une plaquette ou pastille avec 2 faces parallèles et une épaisseur petite par rapport aux autres dimensions (Schéma II.2).



$$\rho = 4\pi e(R_{BC} + R'_{BC}) * Ln \frac{l'_C}{l'_B}\frac{l_B}{l_C}$$

Schéma II.3: Configuration couche mince

- La configuration “couches minces” dans le cas ou les couches minces, comme son nom l’indique, ont de faibles épaisseurs de l’ordre d’une centaine de nanomètre et on admet donc que les lignes de courant sont parallèles à la surface (Schéma II.3)

Dans les trois cas, la qualité de la mesure dépendra de l’état de surface des échantillons (éviter les surfaces rugueuses ou poreuses), de la taille des échantillons (~0.3mm<longueur<~1cm) et de la taille des contacts.

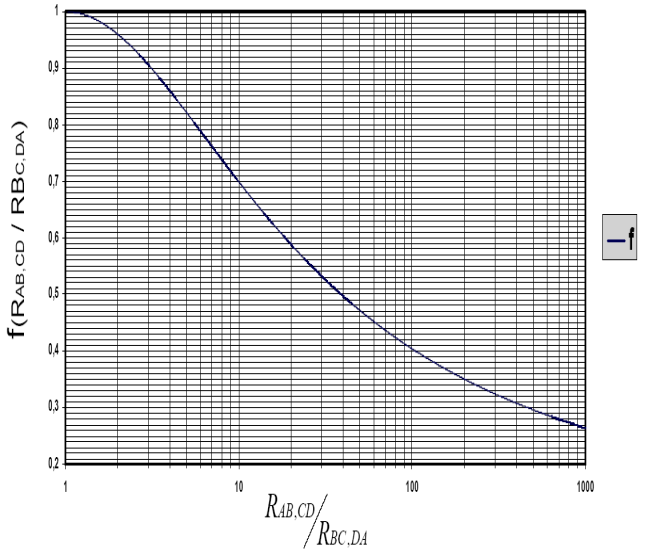


Figure II.12: Facteurs de forme liés à la répartition des contacts

II.9.1.2. Mesures de résistivité

En courant continu, on utilise la technique de l’inversion de courant, la tension thermoélectrique ne changeant pas de signe, on élimine ainsi sa composante. La résistance de

l'échantillon est alors (V1+V2)/2I. En travaillant dans le cas de courant alternatif, on s'affranchit des tensions thermoélectriques. Toutefois, le courant sinusoïdal injecté (I(w) = I0.cos(w t) à la pulsation w = 2πφoùφest la fréquence du signal) induit un spectre en fréquence très variée dans la tension mesurée aux bornes de l'échantillon (bruit et réponses aux harmoniques 2w, 3w…) L'amplificateur à détection synchrone va donc multiplier un signal de référence de fréquence w, $V_R(w) = V_R \cos(w\ t)$, par la réponse $V(w) = V_1 \cos(w\ t + \varphi 1) + V_2 \cos(2wt + \varphi 2) + \ldots$ du système mesuré. En sortie, on aura un signal de type $S = (V_R V_1/2)\cos(\varphi 1)$.Si le système à mesurer est une résistance pure, on doit avoir la fréquence en quadrature (φ1) = 0.

Dans la réalité, il est possible que φ1 ne soit pas nulle, à cause des différentes capacités parasites et de la qualité des contacts électriques qui peuvent se comporter plus comme des capacités que comme des résistances. Mesurer φ1 donne donc une information supplémentaire sur la qualité du montage. On peut aussi régler la phase de telle sorte que la composante capacitive (en quadrature) s'élimine, si celle-ci reste faible. On pourra donc en déduire la tension recherchée V_1.

II.9.1.3. Conditions de Manipulation

La méthode utilisée est celle des quatre pointes avec un courant continu de 100 nA. Les échantillons élaborés en couches minces type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ont préalablement été mis sous la forme de parallélépipèdes. Nous avons suivi la résistivité en fonction de la température, allant de l'ambiante jusqu'à 700°C. La résistivité a été calculée à partir de la résistance via le facteur l/s~10 cm^{-1}. On déposera une couche protectrice en tantale puis une couche en laque d'argent au point de contact afin d'éviter la diffusion de l'argent (Figure II.13).

<u>Gamme de température:</u>
~ 65 (azote gazeux) à 900°C
<u>En courant continu</u>
Source de courant :
100 nA à 20 mA
Nanovoltmètre "Keithley 181"
Electromètre "Keithley 6517 A"
<u>En courant alternatif</u>
Source de courant: 10 µA à1 A
Multimètre "Keithley 2001"
Détection synchrone

Figure II.13 : Dispositif de mesure de résistivité.

Références bibliographiques

[1] J. Laugier, B. Bochu; Celref V3, L M G-ENSPG, France (2003).

[2] J. Rodriguez-Carvajal, FullProf Program, ILL Library.

[3] S. Béchu, O. Maulat, Y. Arnal, D. Vempaire, A. Lacoste, J. Pelletier, Surf. Coat. Technol. **186** (2004) pp 170-176

[4] A. Lacoste, T. Lagarde, S. Béchu, Y. Arnal, J. Pelletier, Plasma Sources Science and Technol., **11** (2002) pp 407-412

Chapitre III

Caractérisations Structurales et Exploitations des Résultats : Matériaux Massifs

III.1. Caractérisation des matériaux massifs

III.1.1. Elaboration

Avant d'entreprendre l'élaboration des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, une recherche bibliographique sur les différents diagrammes de phase existants sur ce type de matériaux est nécessaire pour optimiser les conditions de synthèse (Figures III.1, III.2, III.3). Quatre solutions solides type $Mg_2Sn_xSi_{1-x}$ ont été élaborées (les formules sont données plus loin). Dans un premier temps, les éléments purs Mg (3N8), Sn (3N), Si (5N) sont incorporés dans un tube en tantale ou un vide préalable sous Argon a été effectué, puis scellé. La fusion des éléments a lieu dans un four à induction haute fréquence HF (200 kHz) à une température pouvant atteindre 1200°C et sous une pression relative de 28 mbar. Il est important d'effectuer plusieurs rinçages afin d'éviter l'oxydation atmosphérique. Des mouvements de rotations alternés du tube en tantale permettent une meilleure homogénéisation des matériaux à préparer. Le four inductif est refroidi par circulation d'eau.

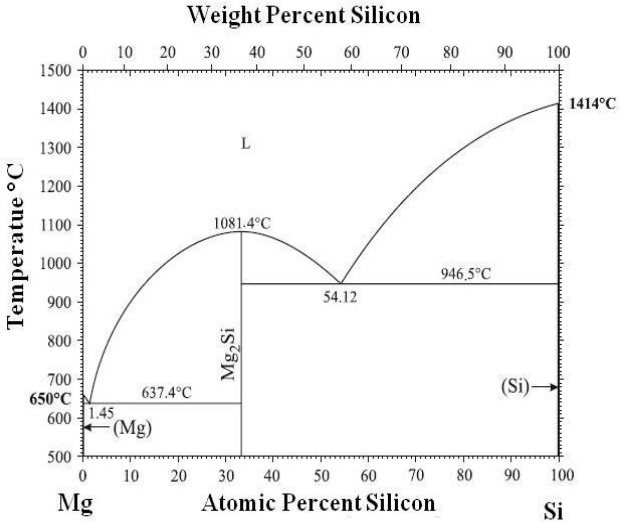


Figure III.1: Système binaire Mg-Si [1]

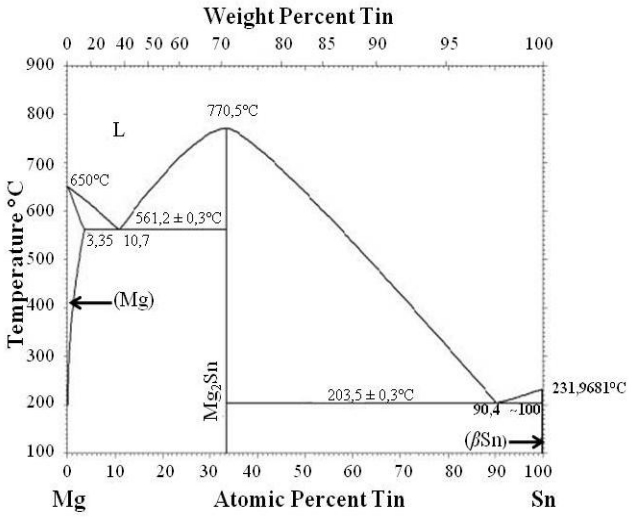


Figure III.2: Système binaire Mg-Sn [2]

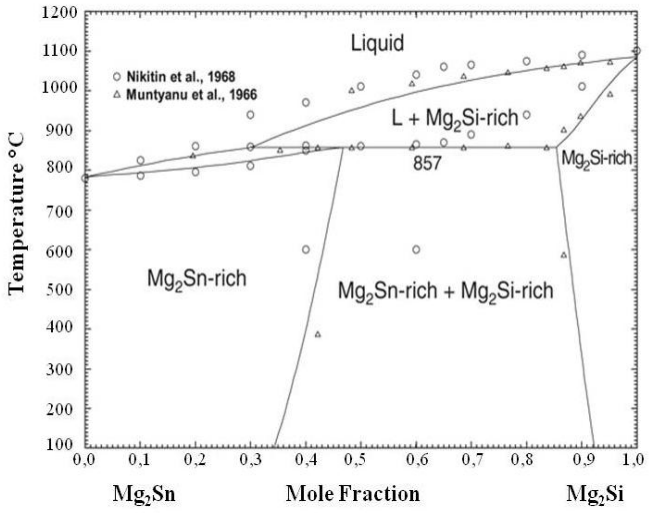


Figure III.3: Système ternaire Mg-Sn-Si [3]

III.1.2. Caractérisation structurale

III.1.2.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons élaborés en massifs a permis d'identifier les différentes phases recherchées et la détermination de leurs paramètres de maille. Les diffractogrammes présentent des raies intenses et fines indiquant ainsi une bonne cristallisation des matériaux élaborés. D'autre part, le dépouillement des diffractogrammes révèlent la présence des phases: Mg_2Si, Mg_2Sn, $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ (Figure III.4). Toutes les phases formées cristallisent dans le système cubique de groupe d'espace Fm -3 m. La caractérisation par diffraction RX du dernier échantillon élaboré, indique la présence de phase principale $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et la formation de phase secondaire pauvre en étain. Un affinement par le programme Full Prof est nécessaire pour la détermination des paramètres structuraux de cette phase (Figure III.5). A Noter, que des traces d'étain ont été observées dans le diffractogramme RX de Mg_2Sn indiquant ainsi qu'une partie d'étain n'a pas réagi au sein du mélange (Figure III.6). La solubilité de l'étain n'est pas totale, ce explique l'apparition des deux pics d'étain.

On note aussi l'apparition des raies et disparition des autres en fonction de la composition. Les diagrammes DRX de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ montrent la présence des réflexions (111), (220), et (200). L'intensité des réflexions diminue avec l'augmentation du taux de l'étain X_{Sn}. Ce qui permet de conclure une relation entre la symétrie et la composition.

Les données cristallographiques des phases recherchées Mg_2Si, Mg_2Sn et $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ se résument dans le tableau III.1.

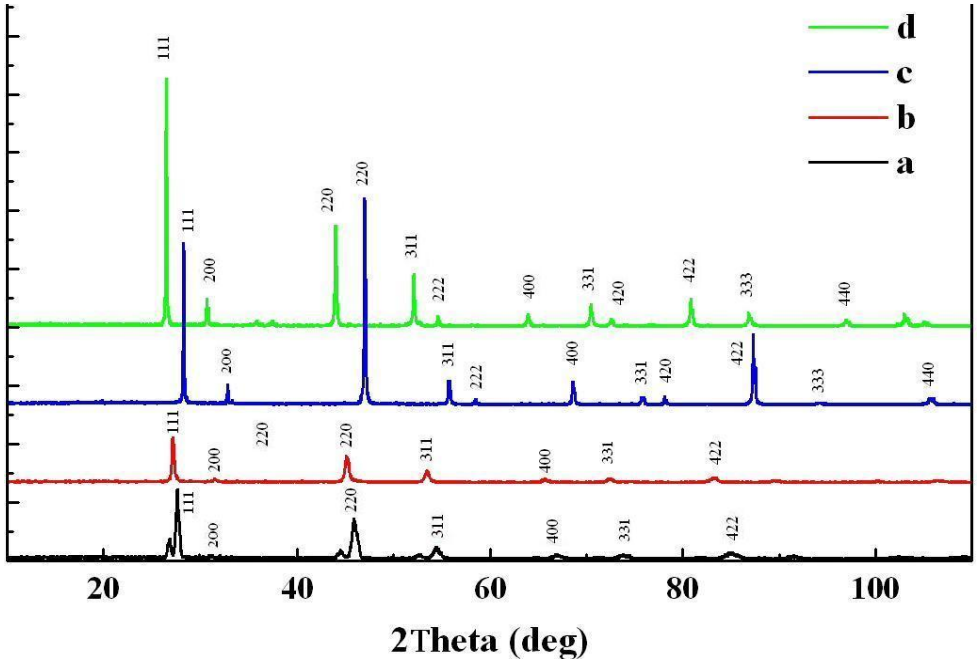


Figure III.4: Diffractogrammes RX de différentes solutions solides du système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$: (a) $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$, (b) $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$, (c) Mg_2Si, (d) Mg_2Sn

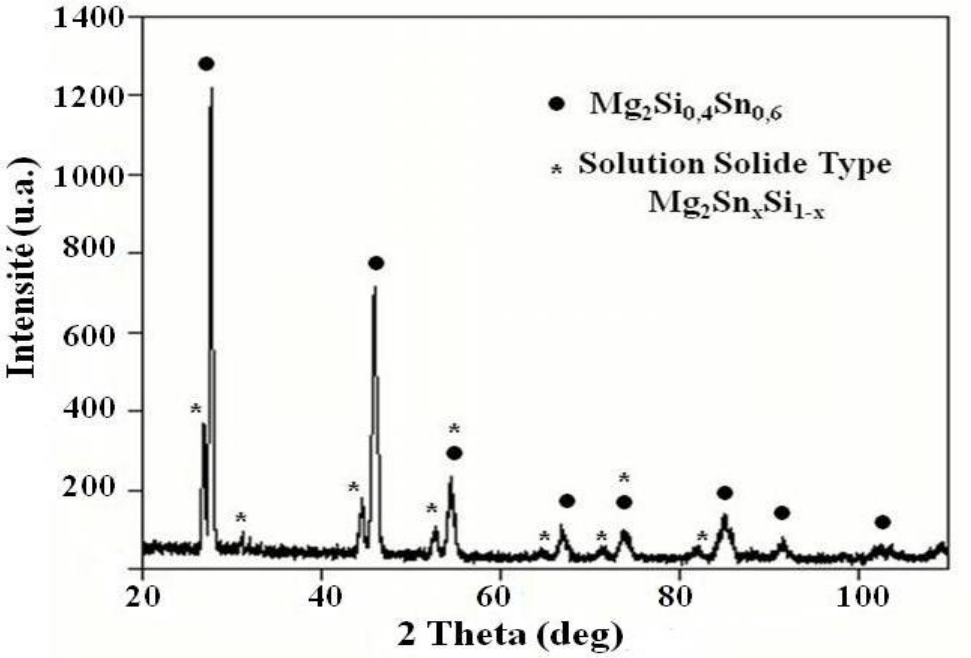


Figure III.5: Diffractogramme de poudre RX indiquant la présence de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et de phase type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ plus pauvre en étain

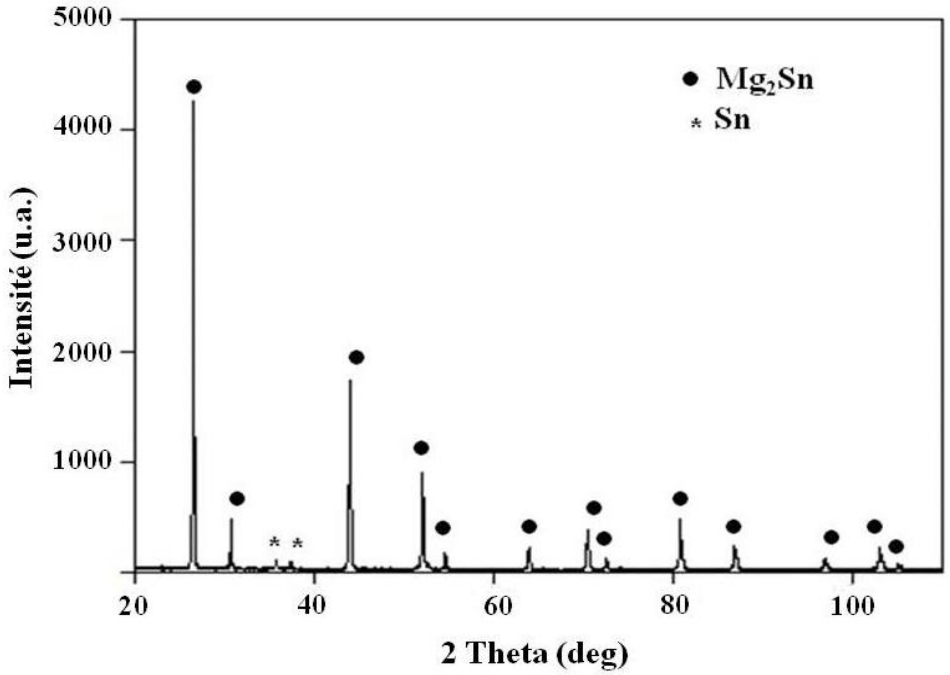


Figure III.6: Diffractogramme de poudre RX de Mg_2Sn à température ambiante

Composition nominale	Phase	Paramètre de maille (Å)	Atome	Site	x	y	z	Groupe d'espace
Mg_2Sn	Mg_2Sn	a = b = c = 6,759	Mg Sn	8c 4a	¼ 0,0	¼ 0,0	¼ 0,0	Fm-3m
	Sn	a = b = 5,81 c = 3,182	Sn	4a	0,0	0,0	0,0	$I4_1/amd$
Mg_2Si	Mg_2Si	a = b = c = 6,351	Mg Sn	8c 4a	¼ 0,0	¼ 0,0	¼ 0,0	Fm-3m
$Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$	$Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$	a = b = c = 6,580	Mg Si, Sn	8c 4a	¼ 0,0	¼ 0,0	¼ 0,0	Fm-3m

Tableau III.1: Données cristallographiques des phases Mg_2Sn, Mg_2Si, $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$

III.1.2.2. Affinement des paramètres de la maille et affinement structural

Après avoir identifié les phases et déterminé les paramètres de la maille de manière approchée, nous avons procédé aux affinements des paramètres de la maille, du facteur d'échelle et paramètres structuraux (positions atomiques, facteurs de Debye-Waller, taux d'occupation) par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel FULLPROF [Rodriguez 2008] [4]. La qualité de l'affinement est

évaluée en comparant le diagramme calculé et observé en faisant leur différence. Plusieurs facteurs de reliabilité sont calculés pour apprécier la qualité de l'affinement :

- Le facteur de confiance portant sur les facteurs de structure (R_F).
- Les facteurs de profil des pics (R_p et R_{wp}).
- Le facteur de Bragg (R_{Bragg} ou R_I).
- Le facteur minimum espéré (R_{exp}).
- Qualité du fit (χ^2).

Les résultats des affinements des paramètres sont consignés dans les tableaux III.1 et III.2.

Les diagrammes de diffraction théoriques, calculés et différences sont donnés sur les figures III.7, III.8, III.9, III.10 et III.11.

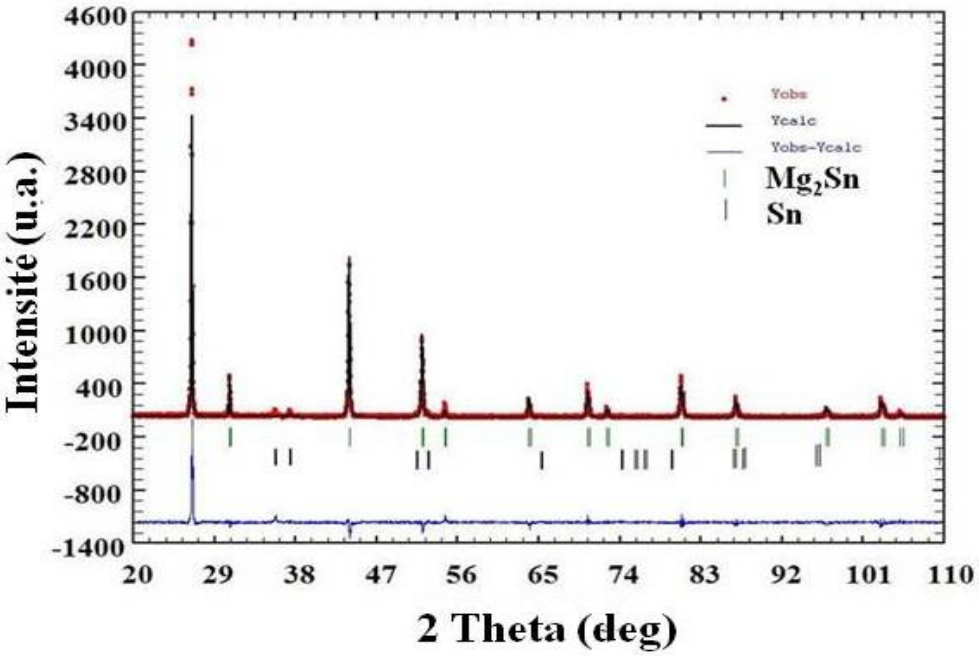


Figure III.7: Diagrammes calculé et observé des phases Mg_2Sn et Sn obtenus par affinement à l'aide de la méthode de Rietveld

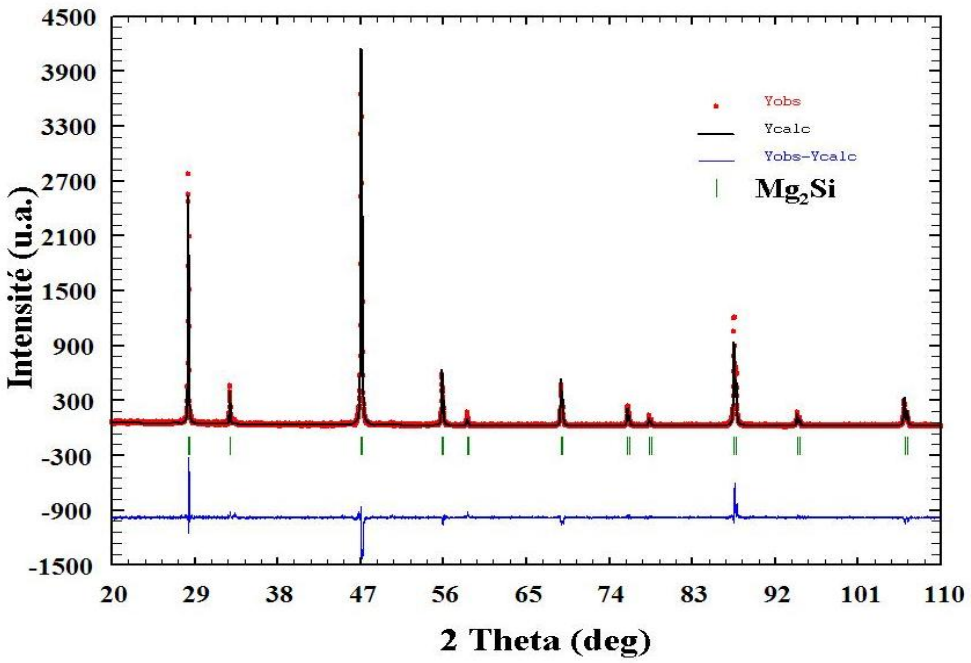


Figure III.8: Diagrammes de Mg_2Si observé et calculé affiné par méthode de Rietveld

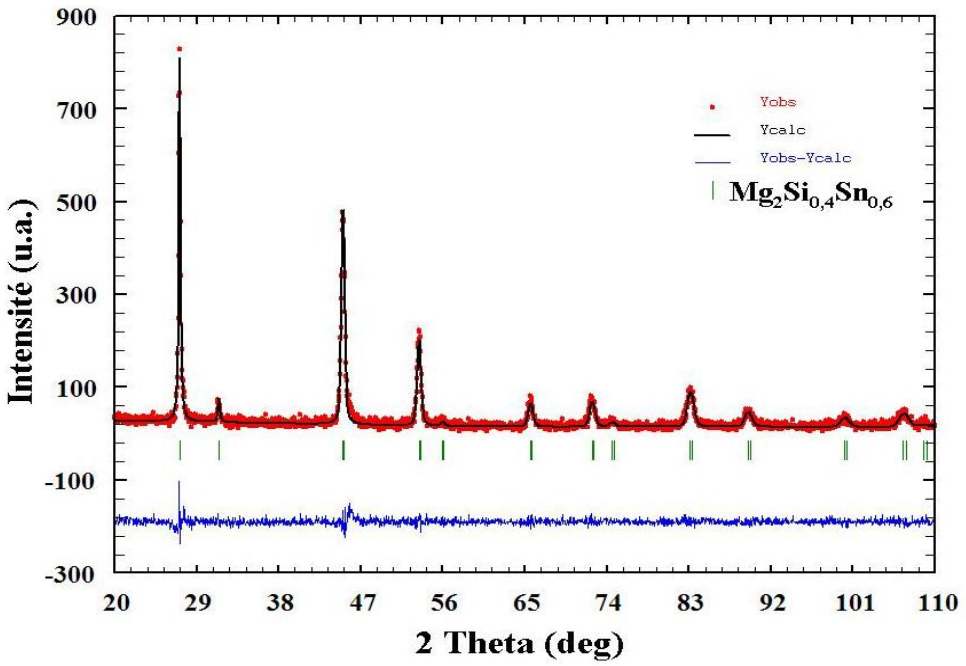


Figure III.9: Diagrammes de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ observé et calculé affiné par méthode de Rietveld

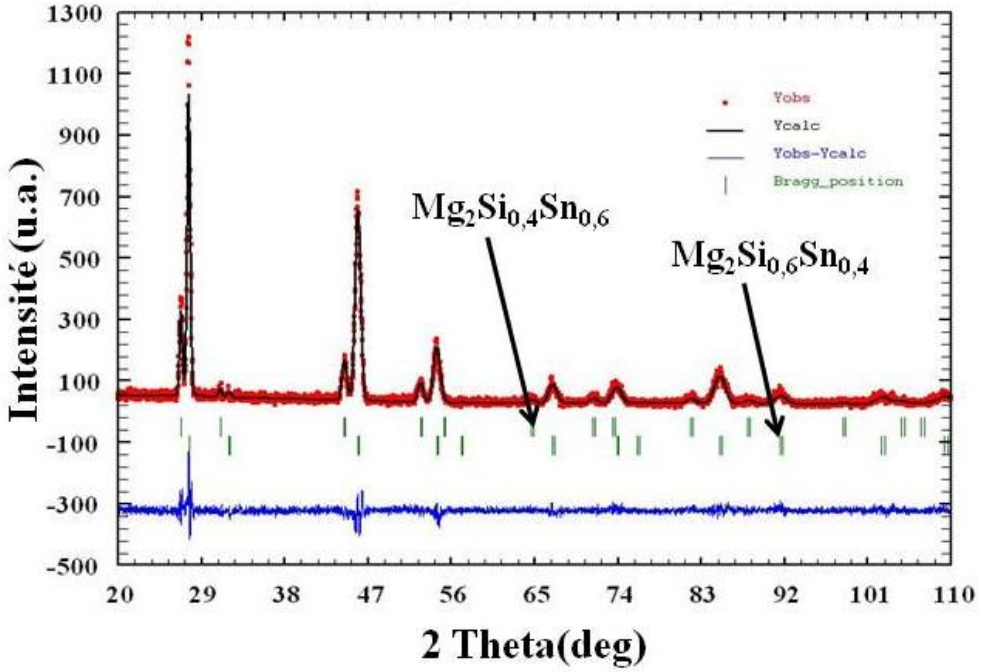


Figure III.10: Diagrammes observés et calculés de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ (pauvre en Sn)

Composition nominale	Phase	Paramètre de maille (Å)	Facteurs de reliabilité	Volume par maille (Å^3)
Mg_2Sn	Mg_2Sn	a = b = c = 6,761	R_B = 14 R_F = 5,8 $\chi2$ = 2,05	309
	Sn	a = b = 5,832 c = 3,182	R_B = 28 R_F = 17,5 $\chi2$ = 2,05	108
Mg_2Si	Mg_2Si	a = b = c = 6,3515	R_B = 18 R_F = 11 $\chi2$ = 1,9	256
$Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$	$Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$	a = b = c = 6,604	R_B = 7,7 R_F = 5,9 $\chi2$ = 1,3	288
$Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$	$Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$	a = b = c = 6,689	R_B = 12 R_F = 9,5 $\chi2$ = 1,3	299
	$Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$	a = b = c = 6,489	R_B = 6,8 R_F = 5,7 $\chi2$ = 1,3	273

Tableau III.2: Résultat de l'affinement structural pour les différentes phases type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$

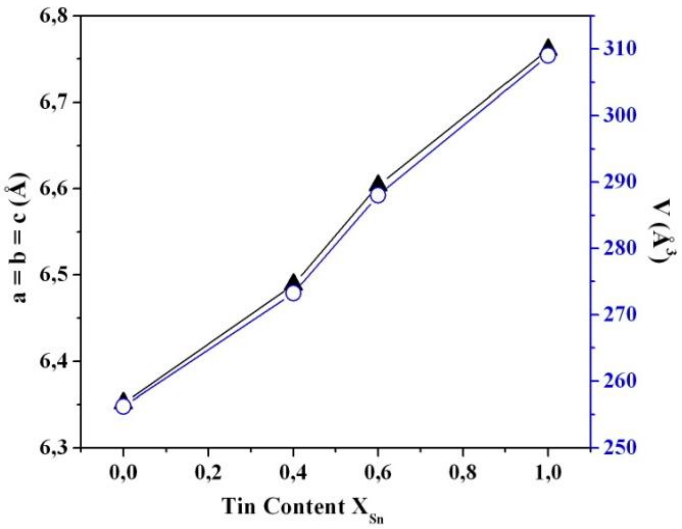


Figure III.11: Variation des paramètres de la maille $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 0,6$) et du volume en fonction du taux d'étain

III.1.2.3. Discussion

L'affinement réalisé à l'aide du programme FullProf révèle une augmentation continue du paramètre de la maille en fonction du taux d'insertion de l'étain, certainement due à la différence de taille (rayons atomiques) entre le silicium et l'étain ($R_{Sn} > R_{Si}$ et $R_{Sn} = 1,56\ R_{Si} = 1,32$Å). Lorsqu'on substitue les ions de silicium par les ions d'étain, le rayon atomique <rA> du site augmente; d'où l'expansion du volume de la maille cubique.

L'évolution des paramètres de la maille cubique des différents composés en fonction du taux d'insertion de l'étain suit la loi de Végard (Figure III.11), résultat observé dans des travaux antérieurs [5].

III.1.3. Analyse calorimétrique différentielle DSC

Le comportement thermique des composés Mg_2Sn, Mg_2Si, $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ est suivi par DSC sur un appareil NETZSCH DSC STA sous argon avec une montée et une descente en température de 10°/mn. Plusieurs cycles ont été réalisés afin de vérifier la réversibilité de la transformation et la stabilité de la phase étudiée. L'analyse de la courbe DSC de Mg_2Sn montre un pic endothermique à 208,2°C correspondant à la phase eutectique de l'étain. Un pic de transition de phase (passage de la phase cubique C15 à la phase hexagonale C36) pour Mg_2Sn a été observée à partir de 520°C. Un pic endothermique est observé autour de 777,2°C correspondant à la fusion du matériau. Un deuxième pic à 726,5°C pourrait correspondre au basculement de la phase hexagonale

C36 en phase C14. Durant le refroidissement, un pic endothermique autour de 748,2°C et 189,9°C correspondant de nouveau à la formation de la phase cubique Mg_2Sn et Sn respectivement.

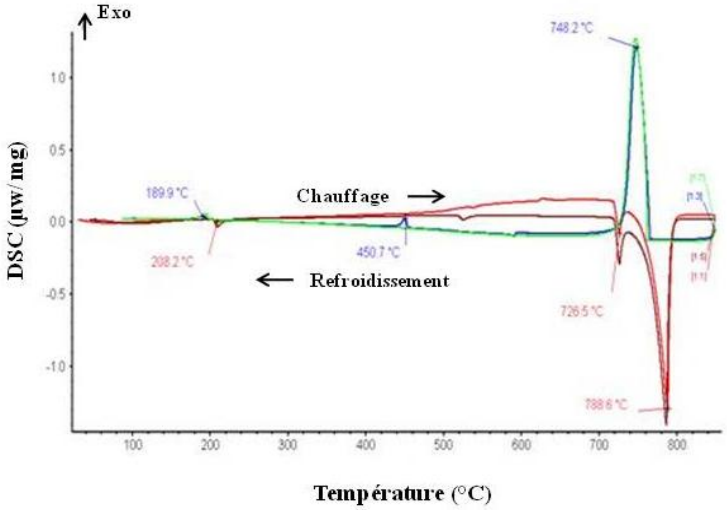


Figure III.12: Thermogrammes d'analyse DSC du composé Mg_2Sn

L'analyse DSC de Mg_2Si montre une concordance (similarité) des courbes de chauffage et de refroidissement du premier et deuxième cycle. A priori, il n'y a pas de pics correspondant à une transformation ou décomposition de phase. On observe un pic endothermique autour de 1103,2°C correspondant à la fusion du composé. Durant le refroidissement, un pic exothermique à 1057,4°C correspondant à la solidification du composé.

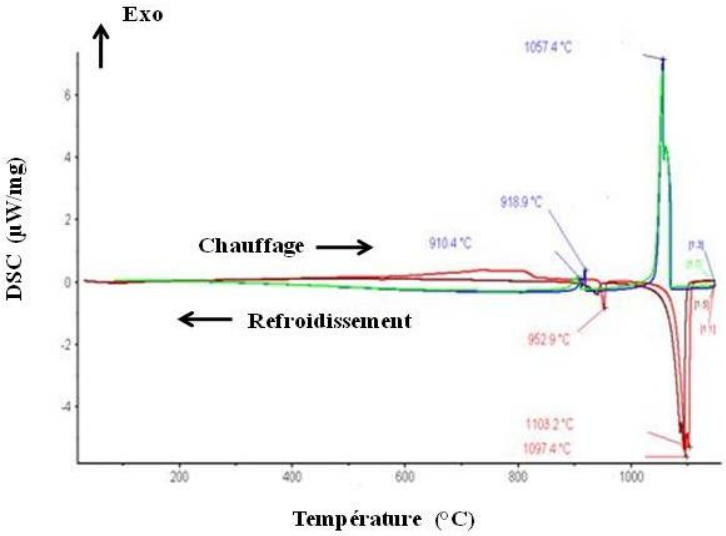


Figure III.13: Thermogrammes d'analyse DSC du composé Mg_2Si

Pour le $Mg_2Sn_{0,6}Si_{0,4}$ un pic est observé autour de 206,5°C correspondant à la phase eutectique de l'étain. Pour le premier cycle, une bosse endothermique à partir de 531,8°C correspondant à une

transition lente C15-C36 et tend à se stabiliser au deuxième cycle en raison de l'homogénéisation de la phase. Un pic exothermique est observé à 959,0°C correspondant à la fusion du composé. Au refroidissement, on retrouve les pics endothermiques correspondant à la recristallisation de la phase et par conséquent la transition est réversible.

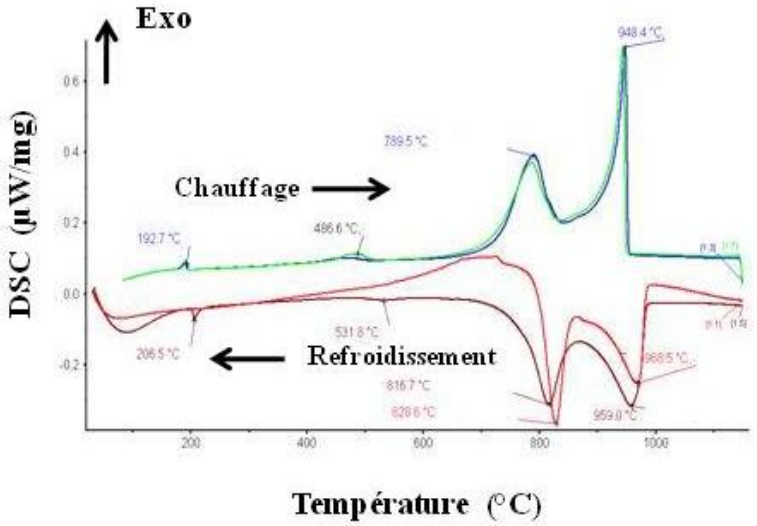


Figure III.14: Courbes d'analyse DSC de $Mg_2Sn_{0,6}Si_{0,4}$

Pour le dernier composé, la transition des phases est réversible. On observe deux pics exothermiques à 634,1°C et 692,5°C correspondant à la transition C15-C36 des deux phases $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ respectivement.

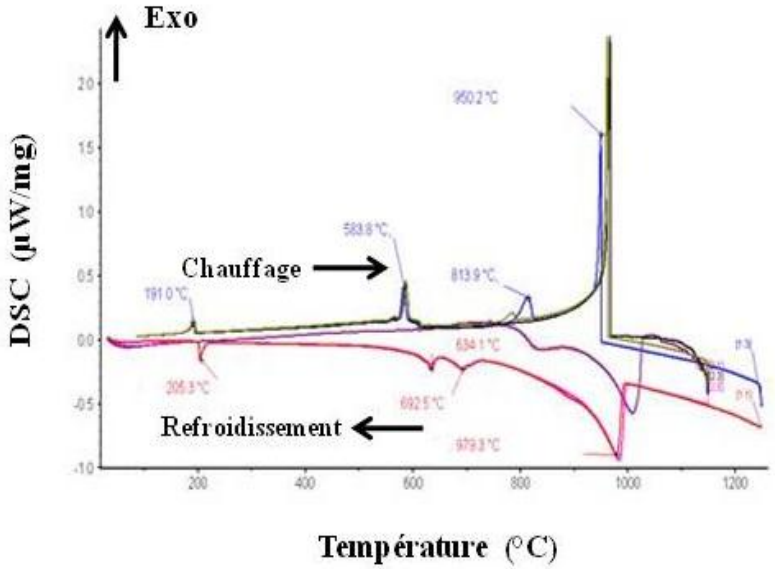


Figure III.15: Courbes d'analyse DSC correspondant aux phases $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$

III.1.4. Diffraction des rayons X à haute température: détermination des transitions de phases

Nous présenterons dans ce qui suit une description de la famille de composés intermétalliques et dont les matériaux dérivés on fait l'objet de notre étude.

III.1.4.1. Rappel sur les phases de Laves

Les phases de Laves sont des composés intermétalliques de formule $AB_{2;}$ qui cristallisent dans une structure cubique ou hexagonale selon le rapport des rayons atomiques et des concentrations en électrons d 5 [6]. Ils existent trois structures type: $MgCu_2$ (C15), $MgZn_2$ (C14) ou $MgNi_2$ (C36) [7-10]. Ces structures sont caractérisées par des polyèdres de coordination identiques pour l'atome A appelés polyèdres de FRIAUF. Le site A est occupé en général par un élément du groupe IVA et le site B est occupé par un élément de transition de la première rangée.

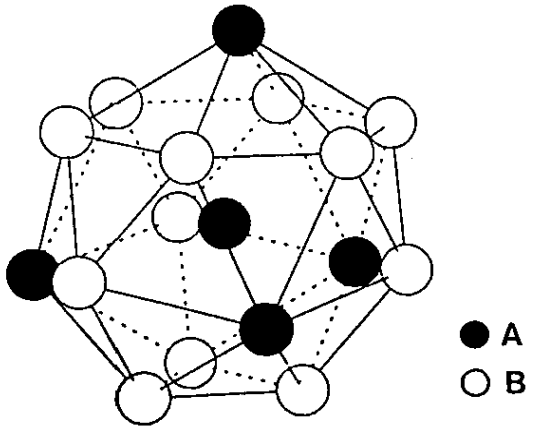


Figure III.16: Environnement de l'atome A dans les phases de Laves [11]

Les trois structures peuvent être décrites comme un empilement de ces polyèdres ou empilement de couches identiques et décalées selon abcabc pour la structure $MgCu_2$ (C15) abab pour la structure $MgZn_2$ (C14) et abacabac pour la structure $MgNi_2$ (C36) [12]. Ces plans sont parallèles aux plans (111) de la structure cubique (C15) et parallèles aux plans (001) des structures hexagonales (C36, C14). De nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont possibles formant ainsi une très grande famille structurale des phases de Laves. Dans ce qui suit on décrit les trois structures type de phases de Laves.

a. Structure type $MgCu_2$ (C15)

La structure type C15 est cubique à face centrées C.F.C. Il y a 8 motifs AB_2 par maille. Les atomes A occupent les sommets et les centres des faces de la maille formant ainsi un réseau de type diamant. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, joints entre eux par les sommets (Figure III.17).

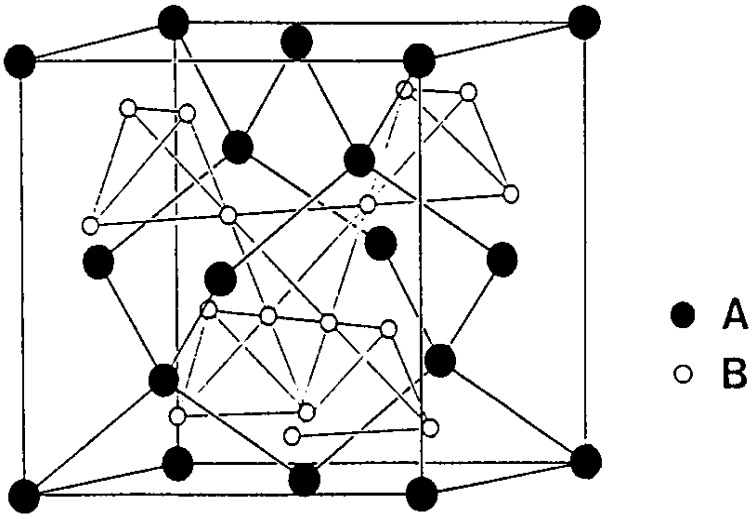


Figure III.17: Structure type $MgCu_2$ [13]

Les positions atomiques sont données dans le tableau III.3 en description centrosymétrique (l'origine est placée au centre de symétrie c'est-à-dire décalée de1/8 1/8 1/8 par rapport à la figure III.16). Pour chaque atome sont données la position du site dans la notation de wickoff, les coordonnées atomiques et le taux d'occupation ramené à une unité pour une occupation complète du site.

Structure type : $MgCu_2$ (C15)				
Paramètres de la maille : a = b = c = 6,990 Å				
Groupe d'espace: F d -3 m				
Atome	Site	x	y	Z
A	8a	1/8	1/8	1/8
B	16d	½	½	½

Tableau III.3: Données cristallographiques de la structure type $MgCu_2$

b. Structure type $MgZn_2$ (C14)

La structure type C14 forme un réseau hexagonal possédant 4 motifs par maille. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres. Ces derniers sont alternativement joints par les bases et par les sommets (Figure III.18). Les positions atomiques idéales correspondant à cette structure sont consignées dans le tableau III.4.

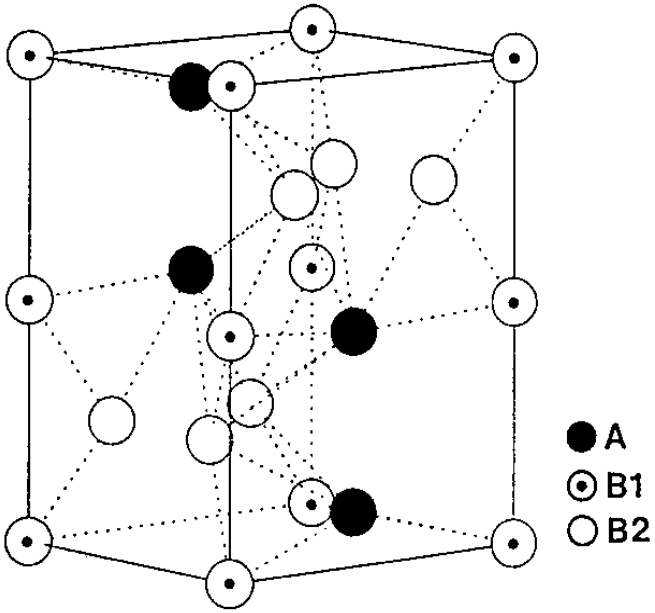


Figure III.18: Structure type $MgZn_2$ [14]

Structure type : $MgZn_2$ (C14)				
Paramètres de la maille : a = b = 5,2 Å, c = 8,6 Å				
Groupe d'espace:$P6_3/mmc$				
Atome	Site	x	y	Z
A	4f	1/3	2/3	1/16
B1	2a	0,0	0,0	0,0
B2	6h	-1/6	2/3	¼

Tableau III.4**:** Données cristallographiques de la structure type $MgZn_2$

c. Structure type $MgNi_2$ (C36)

Cette structure est une combinaison des deux précédentes. Le réseau est hexagonal avec une maille doublée selon l'axe c par rapport à la structure C14. On retrouve les chaines des tétraèdres qui existent dans la structure C14 mais ces chaines ne sont pas infinies et sont décalées les unes par rapport aux autres, voir Figure III.19.

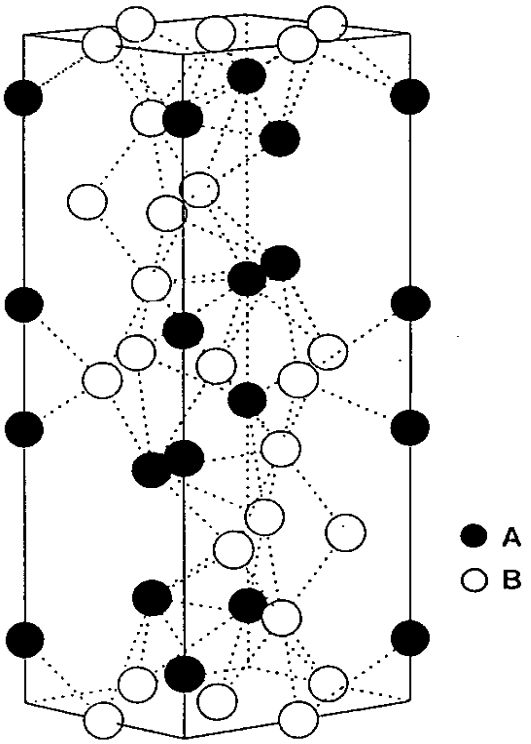


Figure III.19**:** Structure type $MgNi_2$ (C36) [14]

Structure type : $MgNi_2$ (C36)				
Paramètres de la maille : a = b = 4,8 Å, c = 15,8 Å				
Groupe d'espace:$P6_3/mmc$				
Atome	Site	x	y	Z
A1	4e	0	0	1/6
A2	4f	1/3	2/3	-1/6
B1	4f	1/3	2/3	1/8
B2	6g	1/2	0,0	0,0
B3	6h	1/6	1/3	¼

Tableau III.5**:** Données cristallographiques de la structure type $MgNi_2$ (C36)

d. Stabilité des phases de Laves

Les propriétés électroniques jouent un rôle important sur le choix de la structure parmi les trois possibles [15]. En effet, l'étude de composés pseudo-ternaires a fait apparaître des basculements d'une structure à l'autre en fonction de la concentration électronique. Les phases substituées par l'aluminium, le cuivre, l'argent, le silicium et le cobalt présentent en fonction du taux de substitution et donc du nombre d'électrons de valence une alternance entre la C15, C14 et C36 (Figure III.20).

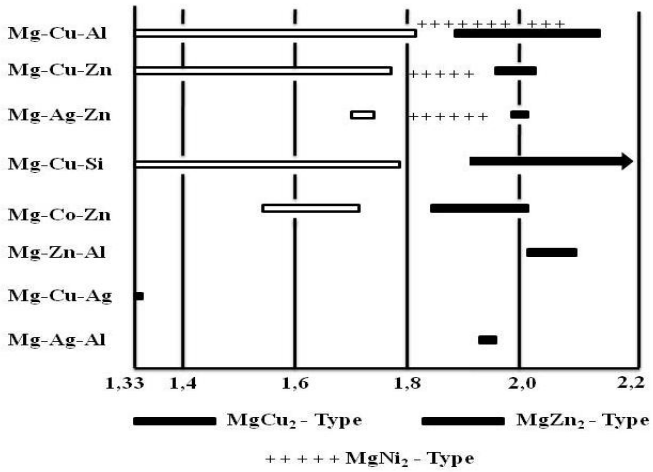


Figure III.20: Domaine d'existence des phases de Laves C15 ($MgCu_2$), C14 ($MgZn_2$) et C36 ($MgNi_2$) en fonction du nombre d'électrons de valence par atome [15]

III.1.4.1.1. Affinement des paramètres de la maille en fonction de la température

En s'appuyant sur les résultats d'analyses DSC, une étude de l'évolution structurale des matériaux élaborés en fonction de la température a été réalisée à l'aide de la diffraction RX haute température. Les enregistrements ont été effectués dans un domaine de température variant de 60 jusqu'à 800°C selon le matériau. L'exploitation des différents diffractogrammes a permis de déterminer les températures de transitions des phases cristallines des solutions solides Mg_2Si, Mg_2Sn, $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Les affinements des paramètres de la maille en fonction de la température ont été élaborés par le logiciel CELREF [16]. Les phases cristallisent dans le système cubique de type C15 à température ambiante et deviennent hexagonales type C36 à des températures proches de 590°C. Cette transition correspond à un changement dans la structure électronique de ces composés (voir taux de substitution ou taux d'électrons de valence des couches 3d et 4s).

Dans ce qui suit sont présentés les diagrammes RX et les courbes d'évolution des paramètres de la maille et du volume en fonction de la température pour les différents composés.

On observe sur les diffractogrammes RX de Mg_2Sn une évolution en fonction de la température avec une décomposition et formation d'une nouvelle phase. La transition de phase a lieu vers 590°C ou l'on observe l'apparition de nouvelles raies correspondant au passage de la phase cubique C15 en phase hexagonale C36 (Figure III.16). On note également une augmentation du volume de la maille de Mg_2Sn en fonction de la température qui diminue après la transition; voir figures (III.21, III.22, III.23, III.24).

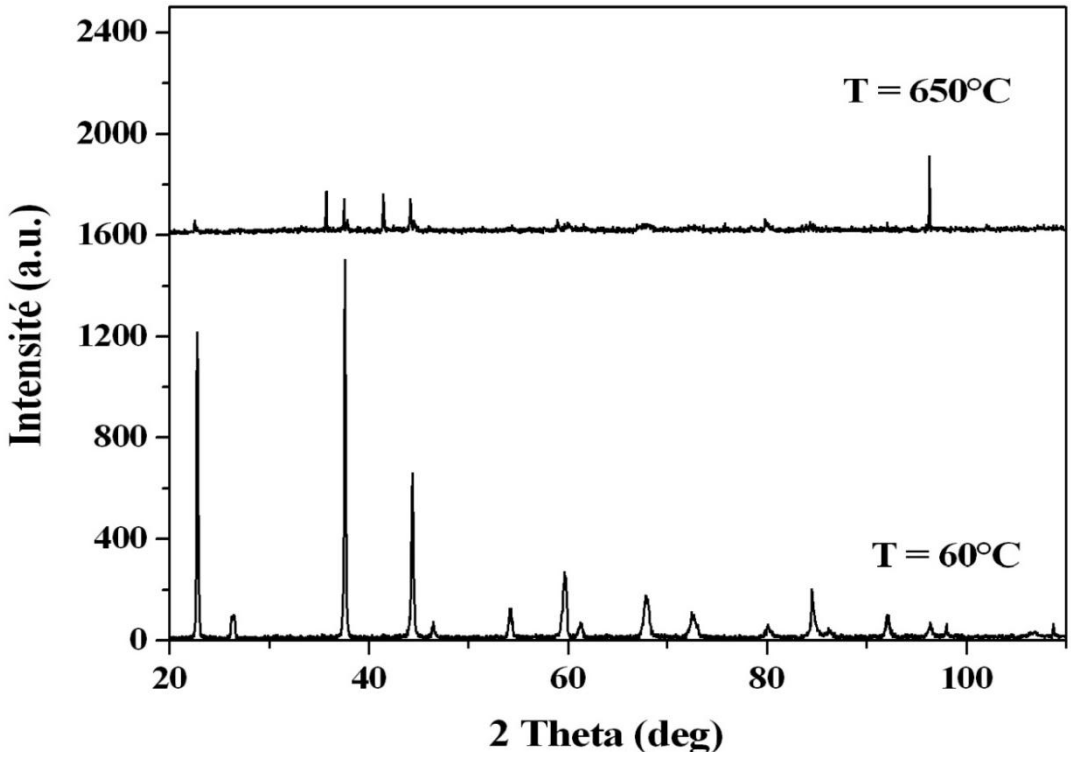


Figure III.21: Diffractogrammes RX de Mg_2Sn à température ambiante et après transition

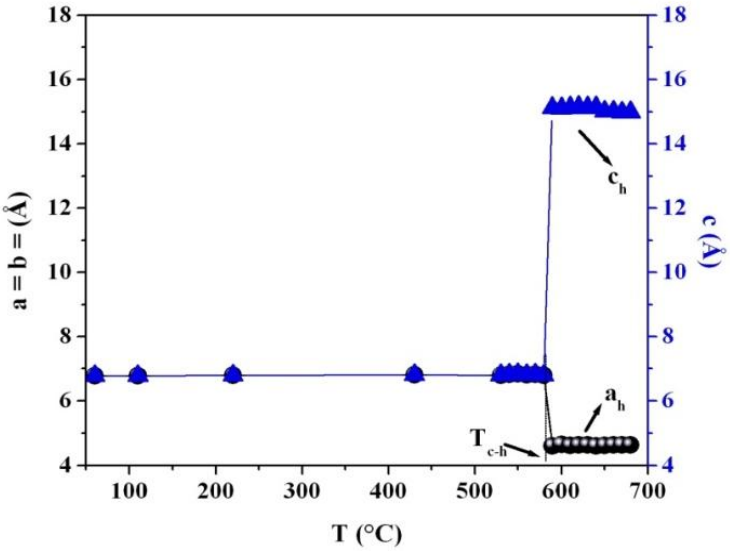


Figure III.22: Evolution des paramètres de la maille de Mg_2Sn en fonction de la température

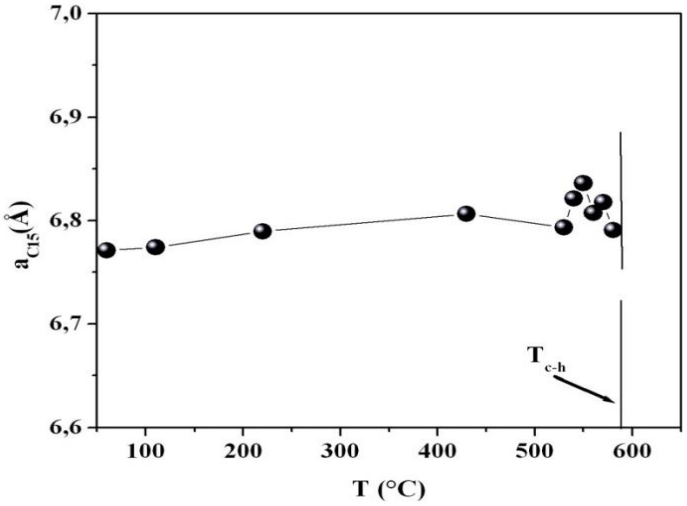


Figure III.23: Variation des paramètres de la maille cubique de Mg_2Sn C15 (T < 590°C)

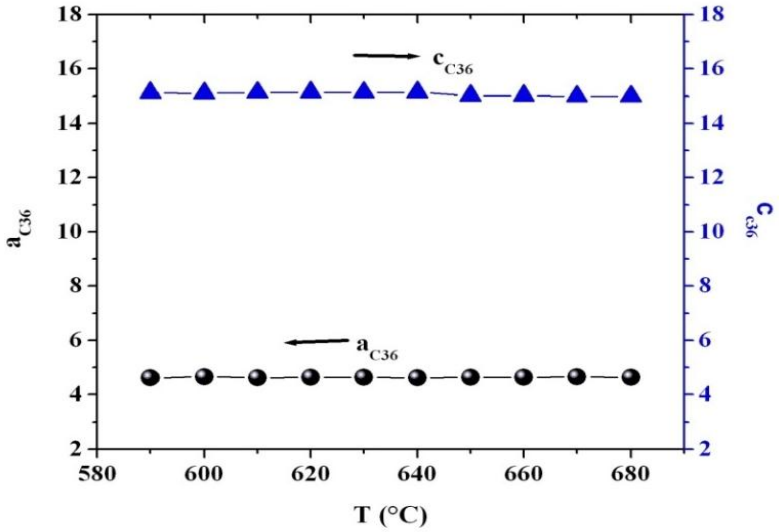


Figure III.24: Variation des paramètres de la maille hexagonale de Mg_2Sn C36 (T > 590°C)

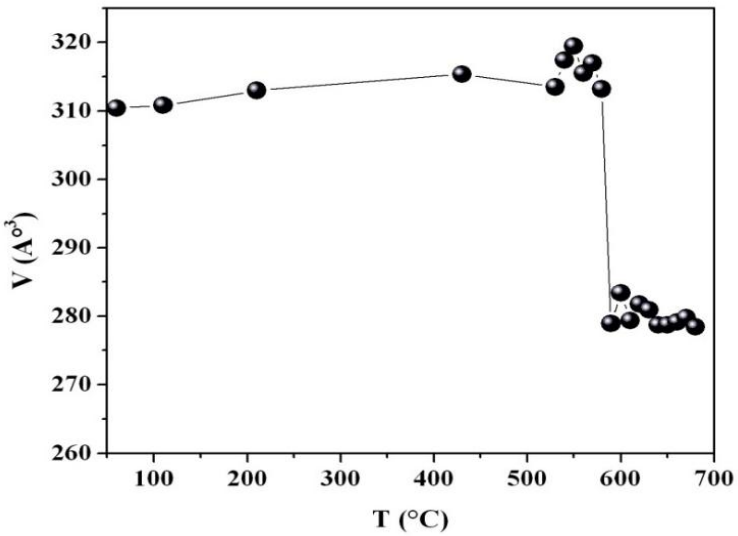


Figure III.25: Variation du volume de la maille de Mg_2Sn en fonction de la température

Pour le composé Mg_2Si, la transformation structurale n'est pas très marquée, en effet on peut voir sur les diffractogrammes que les raies évoluent peu en fonction de la température, voir Figure (III. 26).

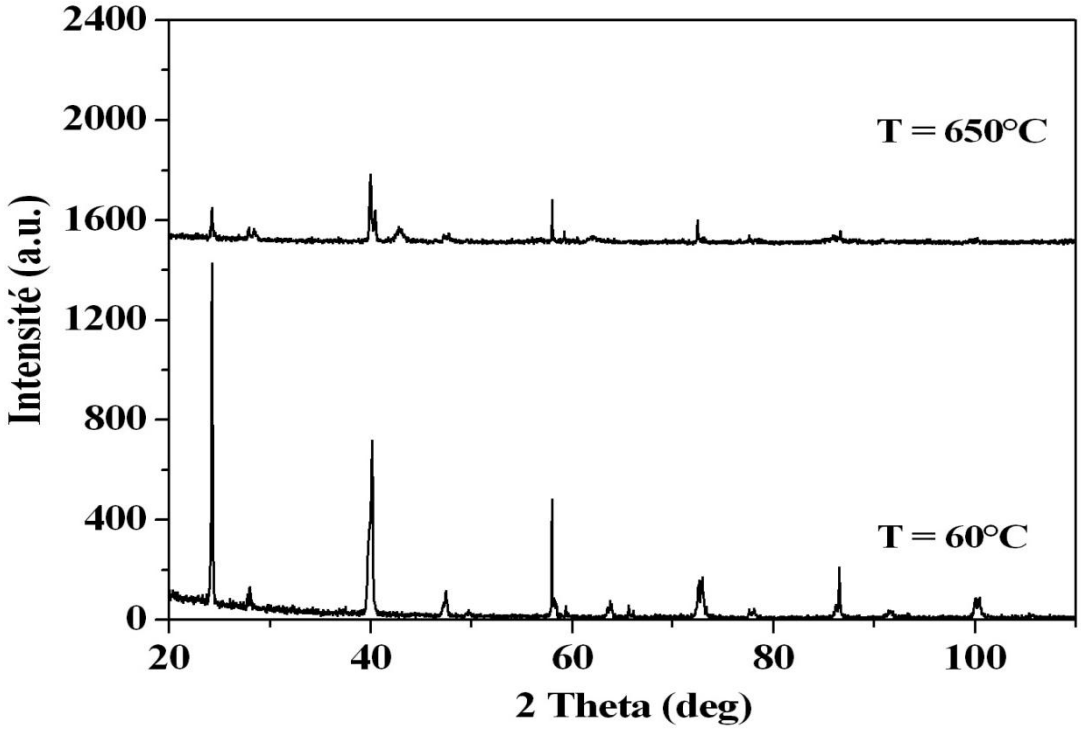


Figure III.26: Diffractogramme RX de Mg_2Si à température ambiante et après transition

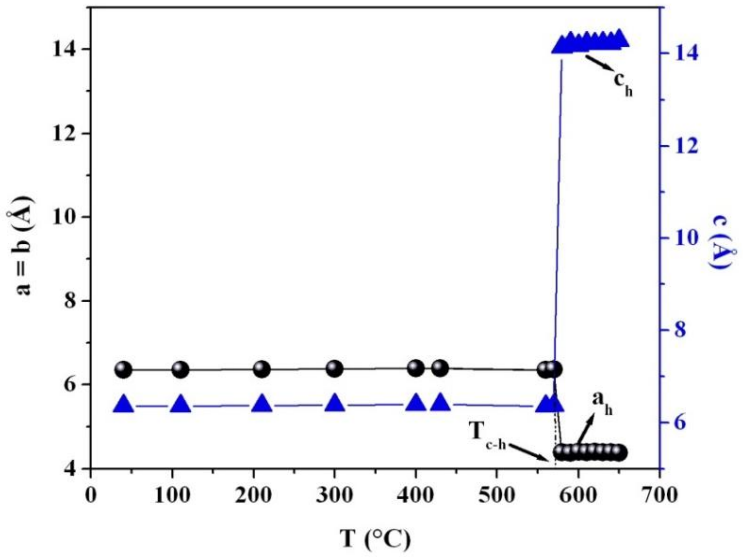


Figure III.27: Evolution des paramètres de la maille de Mg_2Si en fonction de la température

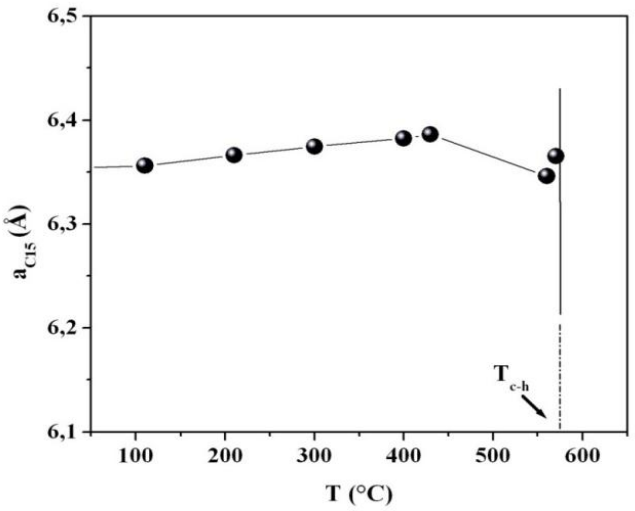


Figure III.28: Variation des paramètres de la maille cubique de Mg_2Si C15 (T < 580°C)

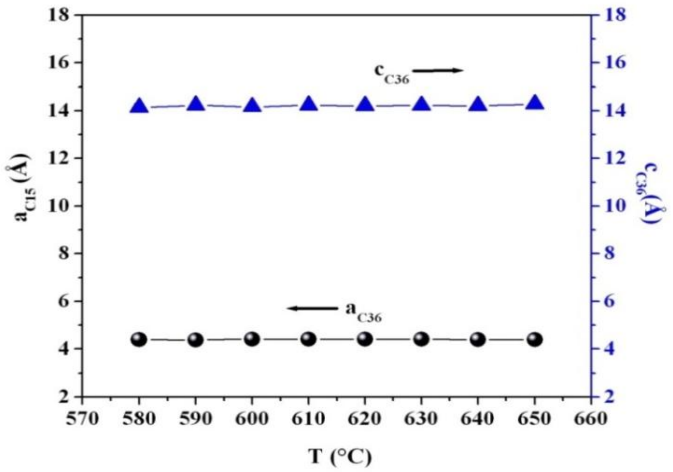


Figure III.29:Variation des paramètres de la maille hexagonale de Mg_2Si C36 (T > 580°C)

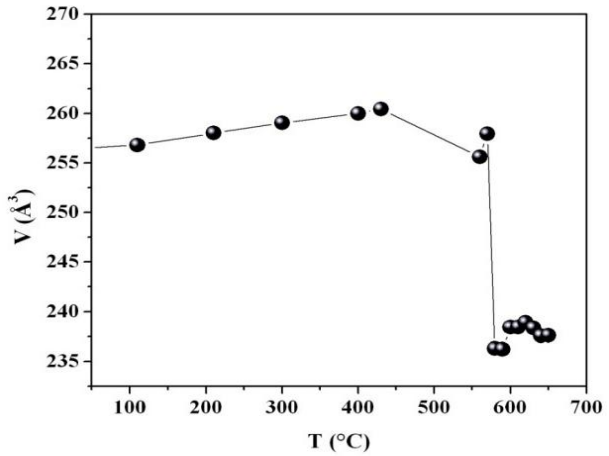


Figure III.30: Variation du volume de Mg_2Si en fonction de la température

Pour le composé pseudo ternaire $Mg_2Sn_{0,6}Si_{0,4}$ la transition $C15 \rightarrow C36$ a lieu vers 580°C. De nouveaux pics de diffraction apparaissent sur le diffractogramme à cette température (figure III.31). Il est important de signaler que pour les trois composés une diminution du volume a été observée après la transition.

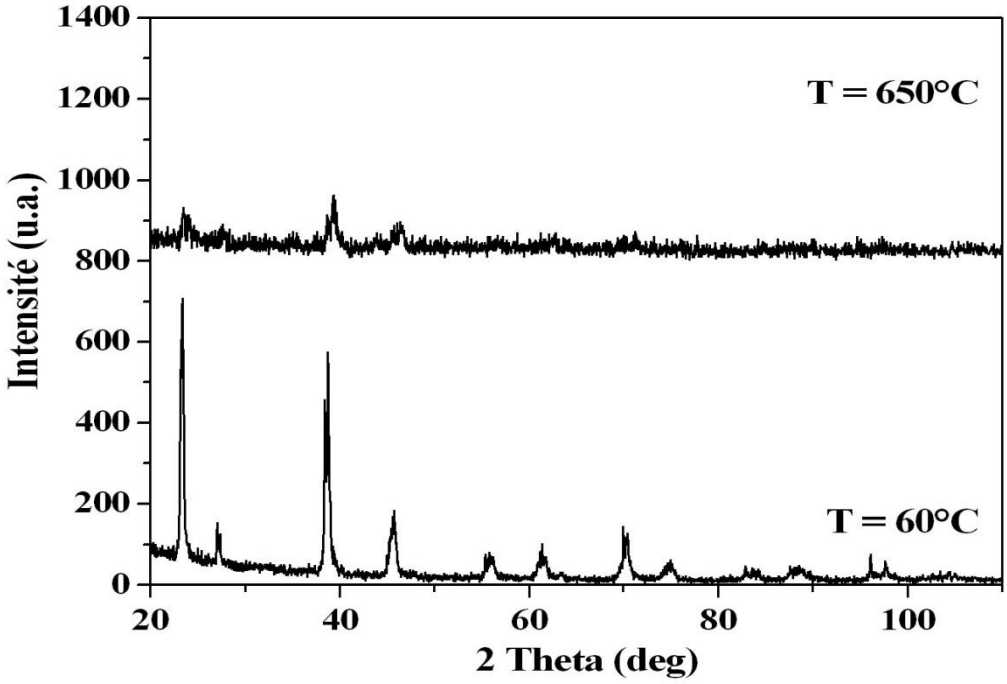


Figure III.31: Diffractogrammes RX de $Mg_2Sn_{0,6}Si_{0,4}$ à l'ambiante et après transition

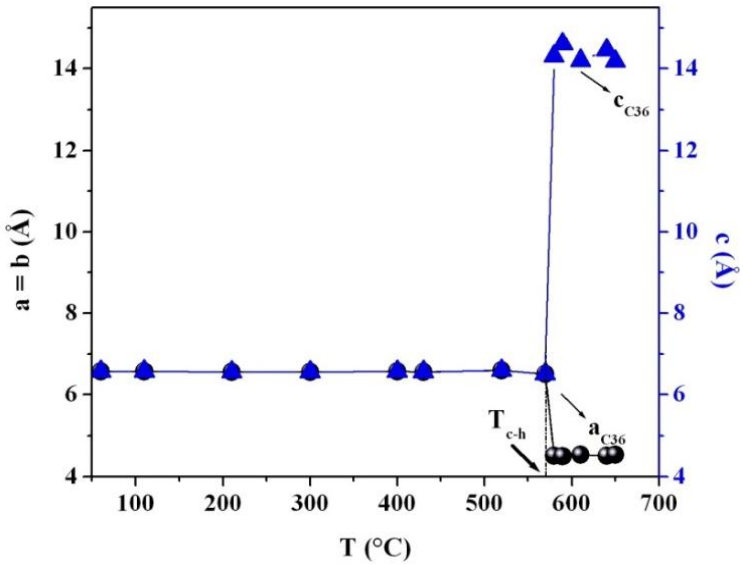


Figure III.32: Evolution des paramètres de maille de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ en fonction de la température

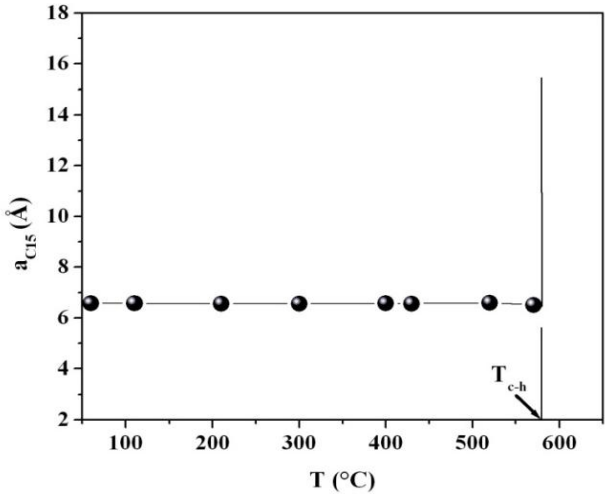


Figure III.33: Variation du volume de maille cubique de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ (C15) en fonction de la température (T < 580°C).

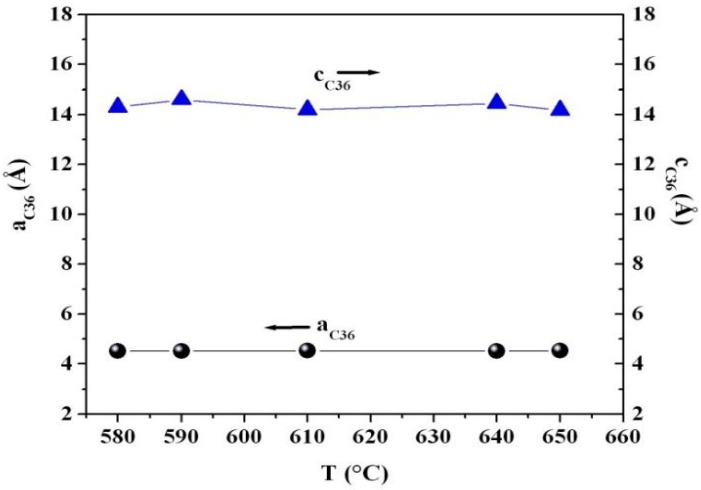


Figure III.34: Variation du volume de maille hexagonale de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ (C36) en fonction de la température (T > 580°C)

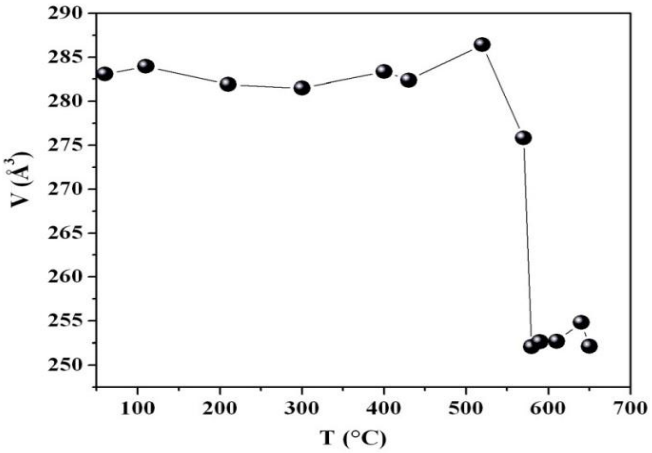


Figure III.35: Variation du volume de la maille de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ en fonction de la température

III.1.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous traitons les changements de phases à haute température du système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 1$). L'analyse des résultats des mesures expérimentales obtenues par DRX HT et DSC montre une transition de phase de premier ordre avec un passage de la symétrie cubique à une symétrie hexagonale.

A basse température, les composés cristallisent dans le système cubique à faces centrées de groupe d'espace F m -3 m. La variation des paramètres de la maille cubique des composés élaborés en fonction du taux d'insertion de l'étain suit la loi de Végard.

Les résultats obtenus par affinements des paramètres de la maille des diffractogrammes obtenus en diffraction des RX haute température, ont permis la caractérisation structurale des différentes phases et de mettre en évidence la température de transition. Aux températures inférieures à 600°C, tous les composés possèdent une symétrie cubique à faces centrées type phase de lave C15; de groupe d'espace Fm -3 m. La transition de phase $C15 \rightarrow C36$ a lieu vers 600°C. Au delà de cette température, les composés cristallisent dans le système hexagonal de groupe d'espace $P6_3/$ m m c. Une diminution importante du volume de la maille à la transition a été observée. Il est intéressant d'étudier les propriétés thermoélectriques de ces matériaux à la température de transition.

L'étude des matériaux Mg_2Sn, Mg_2Si et $Mg_2Sn_{0,6}Si_{0,4}$ en fonction de la température a fait apparaître des basculement d'une structure à l'autre (C15-C36) en fonction de la concentration électronique.

Les propriétés électroniques jouent un rôle important sur le choix de la structure parmi les trois possibles.. Donc, les phases type Laves AB_2 présentent en fonction du taux de substitution et donc du nombre d'électron de valence, une alternance entre la structure C15 et C 36.

Références bibliographiques

[1] H. Okamato, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 28 2 (2007).

[2] T.B. Massalski, American Society for Metal (1987) 1547.

[3] I.H. Jung, D. H. Kang, W. J. Park, N. J. KIM; S.H. Ahn, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, t2, 31 (2007) 192.

[4] J. Rodriguez-Carvajal, FullProf Program, Laboratoire Léon Brillouin, version 3.5d (1998).

[5] E.N. Nikitin, V.G. Bazanov, V.I. Tarasov, Sov. Phys.-Solid State 3 (1962) 2648.

[6] R.P. Elliot, W. Rostocker, Transactions of American Society for Metal 50 (1958) 617.

[7] F. Laves, K. Lohberg, Nachr.Gottinger Akad. Wiss.,Math. Phys. Kl. IV Neue Folge 1 6 (1932) 59.

[8] F. Laves, H. Witte, Metallwirt 14 (1935) 645.

[9] J.B. Friauf, Journal of the American Chemical Society 49 (1927) 3107.

[10] J.B. Friauf, Physical. Review 29 (1927) 34.

[11] J.M. Joubert, Thèse de doctorat, Université de Paris Sud (1995).

[12] D.G. Westlake, J. Less-Common Met 90 (1983) 251.

[13] A.E. Dwight,Trans. ASM 53 (1961) 479.

[14] J.L.C. Daams, P. Villars, J. H. N. Van Vucht, Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases, ASM International (1991).

[15] F. Laves, H. Witte, Metallwrit 15 (1936) 840.

[16] J. Laugier, B. Bochu, Celref V3, L M G-ENSPG, France (2003).

Chapitre IV
Synthèse, Caractérisation Structurale et Propriétés Physiques de Dépôts de Couches Minces Type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$

IV.1. Introduction

Le plasma est défini comme étant un gaz ionisé et électriquement neutre. Il est constitué de particules neutres et de particules chargées (ions et électrons) caractérisées par un comportement collectif. Le plasma constitue la plus grande partie de l'univers observable sous forme d'un gaz ionisé de très faible densité. Il représente le quatrième état de la matière après les états solide, liquide et gazeux (par ordre croissant sur l'échelle des températures). Les plasmas sont caractérisés par leur aptitude à émettre de la lumière (tubes néons fluorescents ou écrans plasma par exemple), voire à produire de l'énergie (fusion thermonucléaire contrôlée). Ils sont largement utilisés dans l'industrie pour le traitement de surface des matériaux, soit pour modifier leurs propriétés, soit pour y déposer des revêtements en couches minces, soit encore pour graver sélectivement certains matériaux. En outre, les technologies plasma ont jusqu'à présent permis généralement de répondre aux exigences nouvelles en termes de procédés, de matériaux, de sécurité et d'environnement. Dans cette thématique, nous nous sommes intéressés à l'étude des matériaux thermoélectriques largement impliqués dans de nombreux domaines tels que la microélectronique, l'automobile, l'aéronautique et bien d'autres.

De récentes études montrent que les films minces présentent des performances thermoélectriques nettement plus importantes (jusqu'à un facteur 3) que celles obtenues dans les matériaux massifs tels que le Bi_2Te_3, Sb_2Te_3. Bien que ce matériau soit connu depuis le milieu du siècle dernier, il a cependant été peu étudié en couches minces [1-4]. Les performances obtenues en multicouches ces dernières années ont montré l'intérêt des films minces. Nous avons choisi de développer des couches minces thermoélectriques de type $Mg_2Si_{1-s}n$ connus par leurs bonnes performances à l'état massif à des hautes températures [5-6], cependant peu étudiés en couches minces. Des mesures du coefficient de Seebeck du matériau massif Mg_2Sn au CNRS de Nancy, ont montré un changement de phase à une température d'environ 500 K (passage du motif cubique à faces centrées à un motif hexagonal). Cette transition aurait des propriétés thermoélectriques assez intéressantes car on note une augmentation du coefficient Seebeck à la transition..

L'objectif de réalisation des matériaux en couches minces est d'améliorer le facteur de mérite ZT en jouant sur la dimensionnalité des matériaux. En effet, la baisse de la dimensionnalité permet une diminution de la conductivité thermique de réseau grâce à la diffusion des phonons aux interfaces laissant présager d'une augmentation des performances thermoélectriques aux systèmes de basses dimensions. L'élaboration des matériaux en couches minces offre de nouvelles possibilités pour modifier les propriétés des électrons et des phonons des matériaux.

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour la réalisation des dépôts en couches minces comme le dépôt en phase vapeur, le dépôt en phase chimique et le dépôt par pulvérisation cathodique du type magnétron. Le présent travail s'inscrit dans cette thématique de réalisation de matériaux à échelle micrométrique en utilisant la technique de pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire. Comme les phénomènes physiques mis en jeu lors de l'élaboration de films minces sont différents de ceux pour la synthèse de matériaux massifs, une étude spécifique aux couches minces a été effectuée.

IV.2. Synthèse de monocouches du type $Mg_2Si_xSn_{1-x}$

IV.2.1. Synthèse par pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire

Comme déjà précisé dans le chapitre II, la technique utilisée pour la réalisation des alliages en couches minces comporte un plasma excité par micro-ondes à la périphérie de la chambre du réacteur, un porte-cibles, et un porte-substrat placés à une distance d l'un par rapport à l'autre (cf. Figs. II. 2, II. 3).

Comme la production du plasma est découplée de la polarisation des cibles et du substrat, il est possible de contrôler de manière indépendante le flux et l'énergie des ions qui bombardent ces surfaces immergées dans le plasma. En effet, pour un plasma d'argon maintenu à une pression constante p = 1,5 mtorr, et pour une puissance micro-onde fixée à 2000 W, le flux d'ions qui bombardent les cibles reste constant pour l'ensemble de dépôts réalisés. Par contre, l'énergie de bombardement des cibles par les ions d'argon a été modifiée par la tension de polarisation individuelle des cibles (Fig. IV.1 – b), allant de - 50 V jusqu'à - 600 V. Ceci permet d'ajuster le taux de pulvérisation des cibles et, ainsi, de contrôler la composition de l'alliage déposé. La vitesse de dépôt est une fonction de la tension de polarisation, mais aussi de la distance cibles/substrat qui a été variée entre 80 mm et 160 mm.

IV. 2.2. Elaboration des cibles de pulvérisation des éléments Mg, Si et Sn

La réalisation de dépôts par pulvérisation assistée par plasma requiert au préalable la fabrication des cibles. Pour chaque élément (Mg, Si et Sn), deux cibles de diamètre de 7 cm et d'épaisseur de 5 mm ont été élaborées et disposées en périphérie sur le porte-cibles du réacteur (cf. Fig. IV.1). L'ajustement des tensions de polarisation de chaque type de cible permet de déposer des couches minces du type $Mg_2Si_xSn_{1-x}$ proche de la composition stœchiométrique souhaitée. En effet,

la vitesse de dépôt et donc l'épaisseur des couches minces sont contrôlables par le choix des tensions de polarisation des cibles Mg, Si et Sn, de la distance cible-substrat, et de temps de pulvérisation.

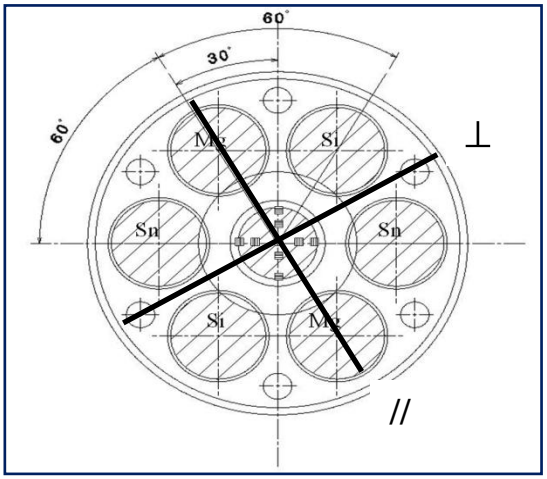


Figure IV.1 : Positionnement des cibles sur le porte-cibles pour la réalisation des dépôts du type $Mg_2Si_xSn_{1-x}$. La position des échantillons placés sur le porte-substrat par rapport à l'axe des cibles est aussi indiquée : ⊥ perpendiculaire et // parallèle.

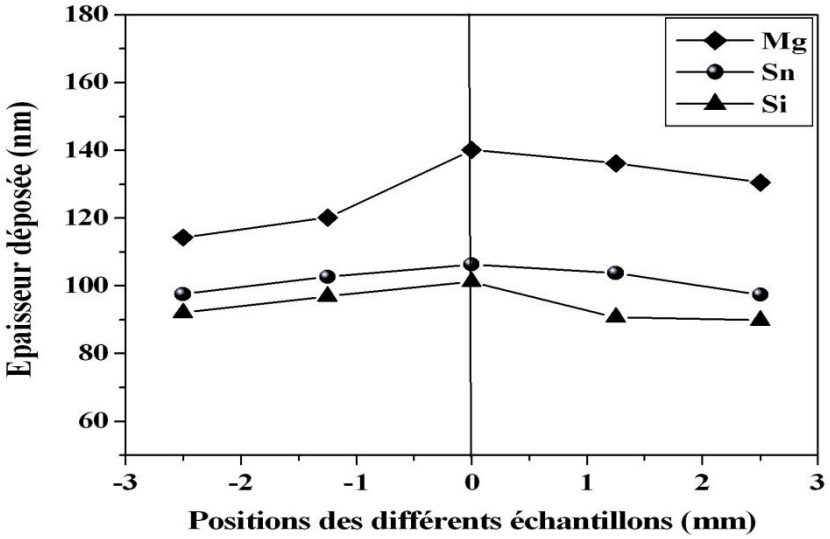
IV.2.3. Uniformité et vitesse de dépôt des éléments Mg, Sn et Si

Dans un premier temps, nous avons évalué indépendamment l'uniformité des dépôts de chaque type de matériau Si, Mg et Sn. Le contrôle de l'uniformité des épaisseurs est essentiel pour de grandes surfaces de dépôt.

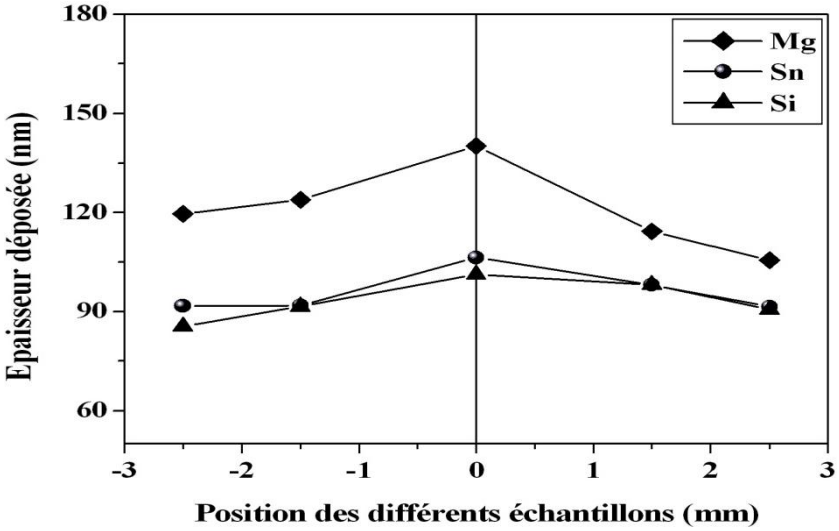
Le protocole expérimental consiste à réaliser le dépôt sur 6 petits échantillons (substrat de Si sur lequel a été déposée une résine négative S 18-18 UV lithographiée avec un pas de 100 µm et une épaisseur de 2 µm) préalablement collés sur une plaquette de silicium avec quelques gouttes de laque d'argent. Cette dernière assurant également une bonne conductivité thermique (et électrique le cas échéant). Les six échantillons recouvrent régulièrement l'espace de la plaquette de Si, parallèlement et perpendiculairement à l'axe de chaque cible (cf. Fig. IV. 1).

Nous avons effectué des mesures d'épaisseur de dépôts par profilométrie, pour trois distances cibles/substrat différentes : d = 80, 120 et 160 mm. L'épaisseur du dépôt représente la moyenne prise sur trois points de mesure par échantillon. Les résultats obtenus pour chaque type de matériau sont représentés sur la Fig. IV. 2, pour le positionnement des échantillons parallèlement (Fig. IV. 2 - a) et perpendiculairement (Fig. IV. 2 - b) à l'axe des cibles.

Comme attendu, la meilleure homogénéité est obtenue pour une distance d = 160 mm, mais l'augmentation de la distance cibles/substrat entraine une diminution de la vitesse de dépôt. Pour cette raison et compte tenu l'homogénéité satisfaisante (meilleure que 15 %) obtenue pour d = 120 mm, cette distance a été retenue pour l'élaboration de tous les dépôts d'alliages binaires et ternaires.



(a)



(b)

Figures IV.2 : Epaisseurs de dépôt obtenues par profilométrie pour d = 120 mm :
a) Disposition des échantillons parallèle à l'axe des cibles,
b) Disposition des échantillons perpendiculaire à l'axe des cibles.

Dans les conditions opératoires définies précédemment (argon, pression p = 1,5 mtorr, puissance micro-onde P = 2000 W, distance cibles/substrat d = 120 mm, substrat au potentiel flottant $V_f \approx 14$ V), l'épaisseur des dépôts a été mesurée pour plusieurs polarisations des cibles de Mg, Sn et

Si. A partir de l'épaisseur et du temps de dépôt, nous avons déterminé la vitesse de dépôt pour chaque élément en fonction de la tension de polarisation des cibles correspondantes (cf. Fig. IV. 3).

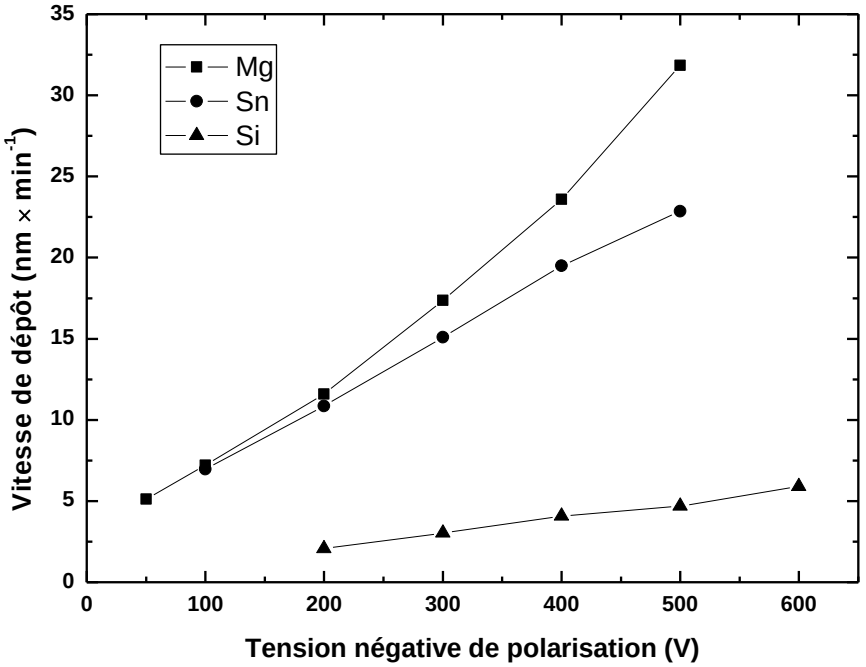


Figure IV.3 : Vitesse de dépôt en fonction de la tension de polarisation des trois cibles Mg, Sn, Si.

Toutefois, les courbes présentées sur la Fig. IV. 3 ne permettent pas de déduire les conditions de polarisation des cibles pour l'équi-stœchiométrie en % atomique. Elle permet simplement de trouver les conditions pour avoir des épaisseurs égales d'étain, de magnésium et de silicium. Il faut alors faire intervenir les vitesses atomiques de dépôt, ce sont elles que l'on souhaite égales et non simplement les vitesses de dépôts.

Un calcul simple permet de relier la vitesse v de dépôt, exprimée en nm × min^{-1}, à la vitesse v_a de dépôt en % atomique, exprimée en nmol × cm^{-2} × min^{-1}. En effet, le nombre de mol n est donné par le rapport entre la masse m (grammes) du matériau déposé et sa masse M molaire (g × mol^{-1}) :

$$n = \frac{m}{M}, \qquad (1)$$

ou encore

$$n = \frac{\rho V}{M} = \frac{\rho S e}{M}, \qquad (2)$$

où ρ représente la masse volumique (en g × cm^{-3}), e représente l'épaisseur du dépôt (en cm) et S la surface du dépôt (en cm^2). En faisant intervenir le temps et la vitesse v de dépôt, la quantité n peut être transformée en vitesse v_a de dépôt en % atomique :

$$v_a\left(\frac{nmol}{cm^2\ min}\right) = 100 \times \frac{\rho}{M} \times v\left(\frac{nm}{min}\right). \qquad (3)$$

Sachant, d'une part, que la masse volumique du magnésium est de 1,738 g × cm^{-3}, celle du silicium de 2,33 g × cm^{-3} et celle de l'étain de 7,31 g × cm^{-3}, et que, d'autre part, leur masse molaire est de 24,05 g × mol^{-1} (Mg), 28,08 g × mol^{-1} (Si) et 118,71 g × mol^{-1} (Sn), on peut en déduire, en appliquant la relation (3), la vitesse v_a de dépôt en % atomique pour chaque élément (Figure IV. 4).

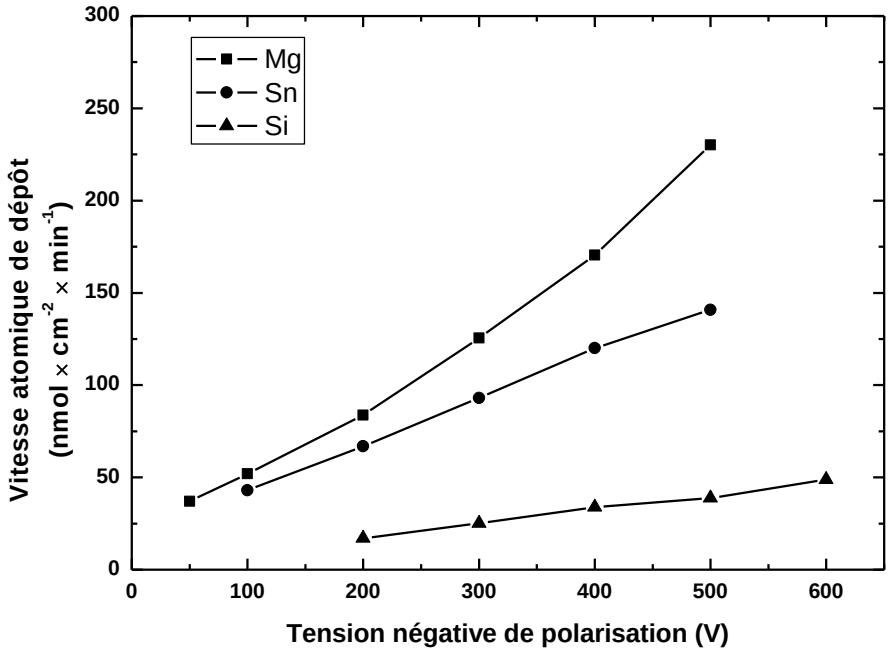


Figure IV. 4 : Vitesse atomique de dépôt Mg, Sn et Si
en fonction de la tension de polarisation des trois cibles Mg, Sn, Si.

Les résultats obtenus pour les vitesses de dépôt de Mg, Si et Sn s'expliquent par la différence entre les taux de pulvérisation de ces éléments. En effet, le taux de pulvérisation du silicium est le plus faible, d'où la nécessité de polariser ces cibles à des tensions plus élevées que celles appliquées autres éléments pour la réalisation des différents dépôts.

IV.2.4. Optimisation des tensions de polarisation

Les courbes représentant les vitesses atomiques de dépôt de chaque matériau constituant les cibles (Mg, Si et Sn) nous permettent de prévoir les potentiels de polarisation des cibles pour obtenir un alliage de composition définie. Ainsi, nous nous sommes intéressés à la stœchiométrie des dépôts binaires Mg_2Si, Mg_2Sn et ternaires $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$, $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$. Le principal objectif a été d'obtenir

un dépôt équi-stœchiométrique, c'est-à-dire, dans le cas de dépôt d'alliage binaire, un dépôt contenant deux atomes de magnésium pour un atome de silicium ou d'étain. Les Figs. IV.5 et IV.6 représentent les pourcentages atomiques de magnésium, d'étain et de silicium pour différentes polarisations des cibles de magnésium, et à polarisation de l'étain et du silicium maintenue à - 400 V et à - 450 V, respectivement.

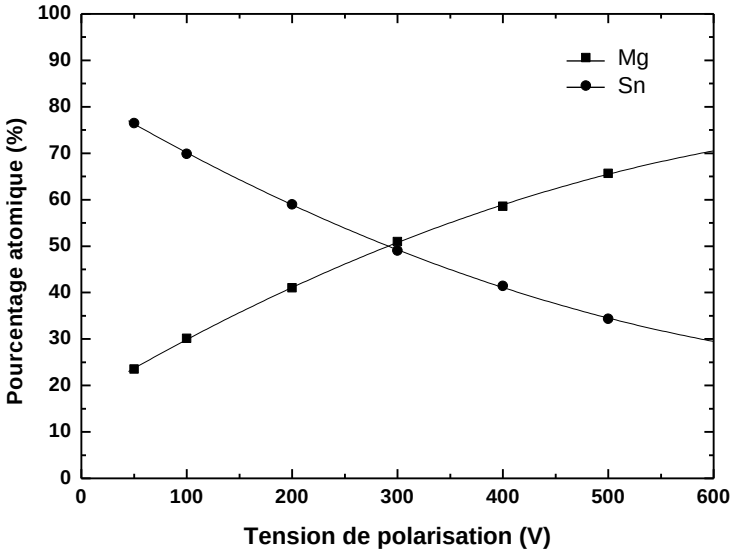


Figure IV. 5 : Pourcentage atomique de magnésium et d'étain en fonction de la tension négative de polarisation du magnésium, et pour une polarisation de l'étain fixée à - 400 V.

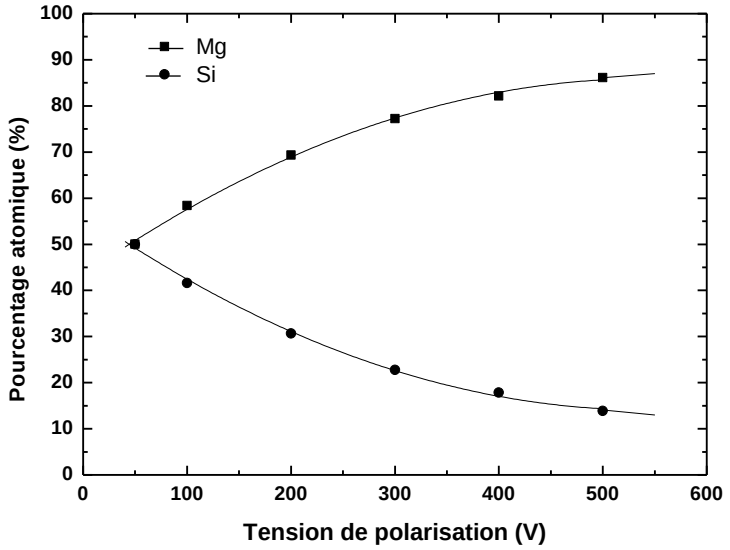


Figure IV.6 : Pourcentage atomique de magnésium et de silicium en fonction de la tension négative de polarisation du magnésium, et pour une polarisation du silicium fixée à - 450 V.

A travers ces courbes, nous pouvons déduire les valeurs théoriques des tensions de polarisation des cibles Mg, Sn et Si pour la réalisation des dépôts binaires Mg_2Si et Mg_2Sn. Dans la pratique,

plusieurs tensions de polarisation ont été testées pour l'obtention des dépôts avec la stœchiométrie souhaitée, celle-ci étant vérifiée par analyse microscopique MEB. Les valeurs théoriques des tensions de polarisation ont été ainsi ajustées (cf. § IV. 3) afin d'obtenir les compositions souhaitées, par exemple Mg_2Sn avec les proportions de 66,66% et de 33,33% pour le magnésium et l'étain, respectivement.

Les dépôts Mg_2Sn ont été effectués avec la polarisation négative des deux cibles symétriques de magnésium et des deux cibles symétriques d'étain. Ayant ainsi obtenu la stœchiométrie recherchée, il est apparu intéressant de connaître la tolérance de ce point de mesure. Autrement dit, en s'écartant légèrement de ce point, comment le rapport de composition du matériau se modifie.

De manière générale, pour toutes les compositions recherchées, Mg_2Si, Mg_2Sn, $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$, et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$, plusieurs tensions de polarisation ont été testées jusqu'à l'obtention des proportions stœchiométriques.

Des mesures par microscopie à balayage électronique nous ont permis d'estimer les proportions atomiques des éléments correspondant aux différentes tensions de polarisations; et la détermination de leur structure cristalline a été effectuée par analyse des rayons X en incidence rasante.

IV.3. Analyse microstructurale des dépôts type $Mg_2Si_xSn_{1-x}$

Les résultats de l'analyse microstructurale montrent qu'il est possible, en ajustant les polarisations des cibles de pulvérisation, de modifier et de contrôler les compositions des couches minces déposées. Ces résultats sont consignés dans les tableaux IV. 1 et IV. 2.

Dépôt	Polarisation de la cible Mg (V)	Polarisation de la cible Si (V)	Proportion atomique de Mg	Proportion atomique de Si
1	- 461	- 450 (6 kV)	68,52 %	31,48 %
2	- 223	- 600 (6 kV)	49,62 %	50,38 %
3	- 175	- 600 (6 kV)	33,90 %	66,10 %

Tableau IV.1 : Composition des couches de Mg_2Si déposées sur un substrat de silicium (100) pour différentes polarisations des cibles.

Dépôt	Polarisation de la cible Mg (V)	Polarisation de la cible Sn (V)	Proportion atomique de Mg	Proportion atomique de Sn
1	- 425	- 400 (10 kV)	72,28 %	27,72 %
2	- 425	- 200 (10 kV)	74,29 %	25,21 %
3	- 269	- 300 (20 kV)	53,16 %	46,84 %

Tableau IV.2 : Composition des couches de Mg_2Sn déposées sur un substrat de silicium (100) pour différentes polarisations des cibles.

L'analyse semi-quantitative des échantillons de Mg_2Si (Tableau IV.1) indique une composition proche de celle attendue, à quelques pourcentages atomiques près (68,52% de Mg, 31,48% de Si) pour des tensions de polarisation de - 461V du magnésium et - 450V du silicium.

Pour les dépôts de Mg_2Sn (Tableau IV.2), l'analyse donne avec précision des proportions atomiques proches de celles visées, à savoir 72,28 % pour Mg et 27,72 % pour Sn, pour des tensions de polarisations de - 425 V du magnésium et - 400 V de l'étain.

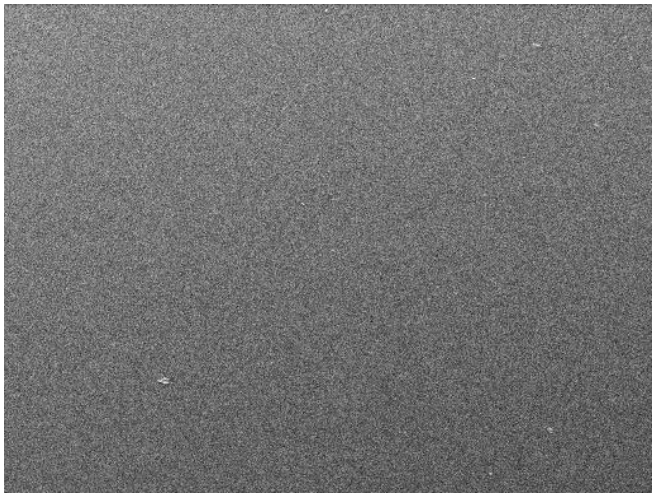


Figure IV. 7 : Photo MEB de la surface de Mg_2Si (- 461V, - 450V).

Les images des surfaces obtenues pour les dépôts Mg_2Si et Mg_2Sn présentent une matrice homogène, avec un état de surface plus granulé pour Mg_2Sn (Fig. IV 8) comparé à celui du Mg_2Si (Fig. IV. 7). Ceci peut s'expliquer par la présence de l'étain dans le matériau.

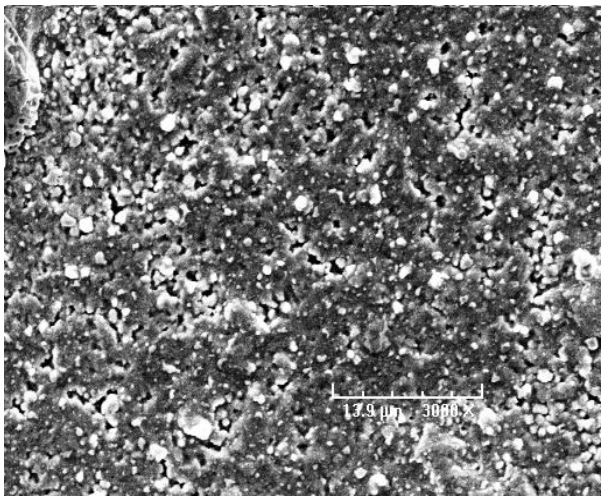


Figure IV.8: Photo MEB de la surface de Mg_2Sn (- 425 V, - 400 V).

Pour les composés ternaires, nous présentons dans les Tableaux IV. 3 et IV. 4 les valeurs de tensions de polarisations pour l'élaboration de ces matériaux.

Dépôt	Polarisation de la cible Mg (V)	Polarisation de la cible Si (V)	Polarisation de la cible Sn (V)	Proportion de Mg	Proportion de Si	Proportion de Sn
1	- 350	- 260	- 220 (10 kV)	67,26 %	12,09 %	20,66 %
2	- 420	- 350	- 270 (10 kV)	63,68 %	13,86 %	22,46 %

Tableau IV. 3 : Proportions atomiques des dépôts de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ sur silicium pour différentes polarisations des cibles.

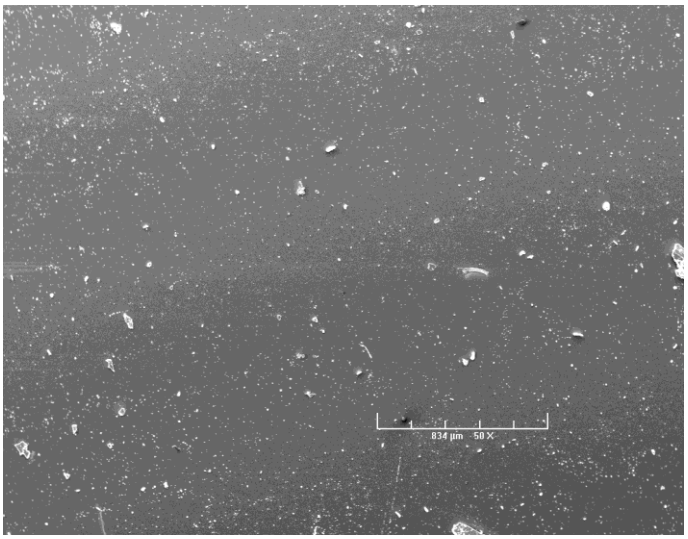


Figure IV. 9 : Photo MEB de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ (- 350 V, - 260 V, - 220 V).

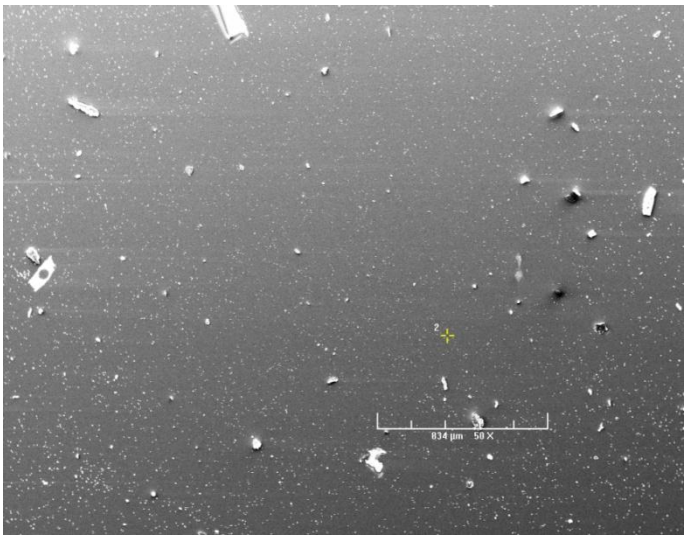


Figure IV. 10 : Photo MEB de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ (- 420 V, - 260 V, - 220 V).

Dépôt	Polarisation de la cible Mg (V)	Polarisation de la cible Si (V)	Polarisation de la cible Sn (V)	Proportion de Mg	Proportion de Si	Proportion de Sn
1	- 370	- 390	- 150 (9 kV)	66,78 %	19,10 %	14,12 %
2	- 370	- 350	- 150 (10 kV)	67,12 %	17,58 %	15,30 %

Tableau IV. 4 : Compostions des dépôts de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ sur silicium en fonction des polarisations des cibles de pulvérisation.

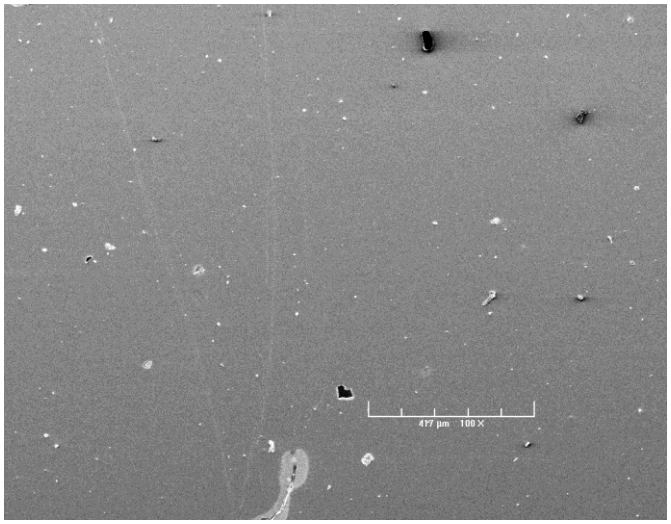


Figure IV. 11 : Photo MEB de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ (- 370 V, - 390 V, -150 V).

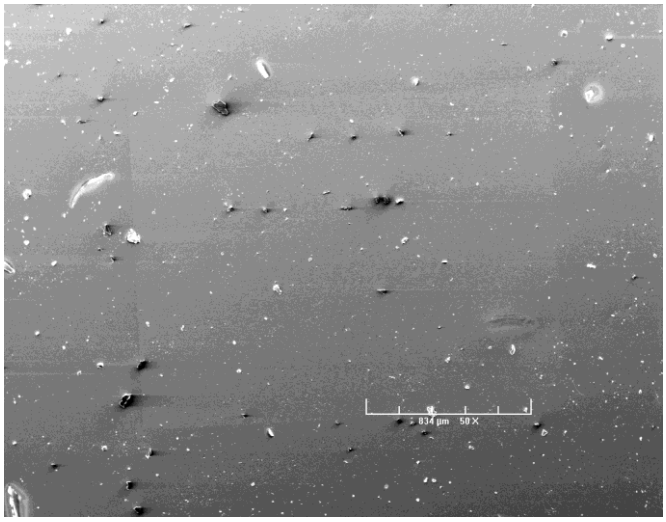


Figure IV. 12 : Photo MEB de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ (-v370 V, - 350 V, - 150 V).

Pour les matériaux ternaires, l'analyse MEB montre une surface dense avec présence de quelques grains. L'analyse des grains a montré une stœchiométrie identique à celle de la matrice.

IV.4. Caractérisation structurale par diffraction X en incidence rasante

Les diffractogrammes X en incidence rasante (Figs. IV.13 - IV.18) sont obtenus avec un angle d'incidence de 1°, par pas de 0,05°, et un temps de mesure de 10 s. Les mesures ont été effectuées avec la radiation Fe K_α à 1,936 Å.

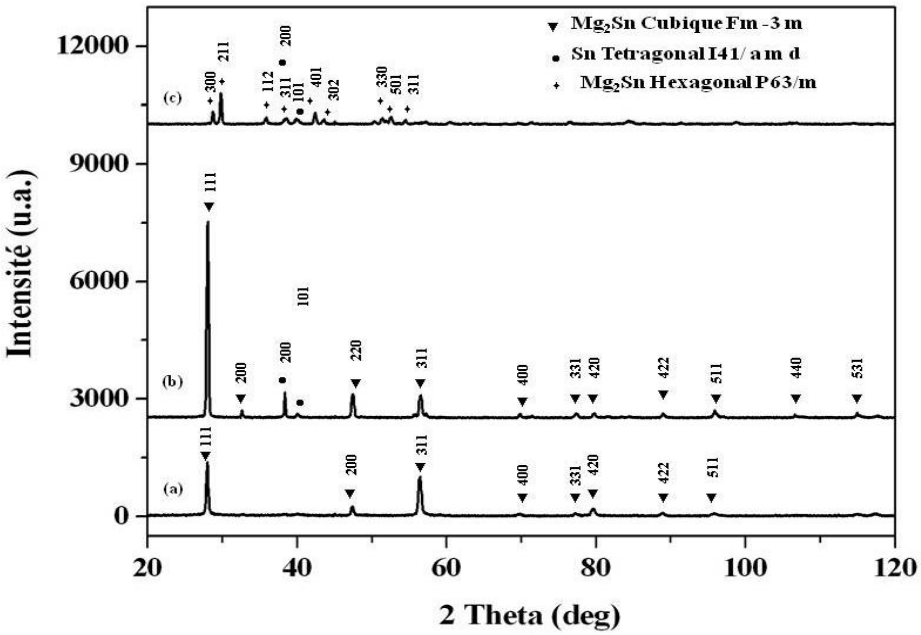


Figure IV. 13: Diffractogrammes X en incidence rasante du dépôt Mg_2Sn sur Si (100) : a) Mg_2Sn (- 425 V, - 200 V) ; b) Mg_2Sn (- 425 V, - 400 V) ; c) Mg_2Sn (- 269 V, - 600 V).

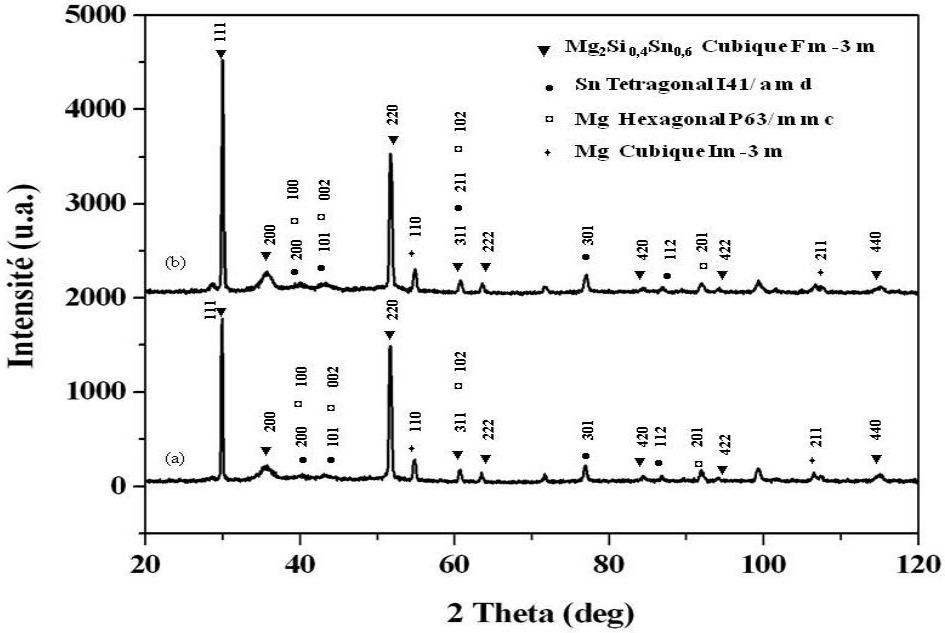


Figure IV. 14 : Diffractogrammes X en incidence rasante du dépôt $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ réalisés sur Si (100) : a) $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ (- 420 V, - 350 V, - 270 V) ; b) $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ (- 350 V, -260 V, -220 V).

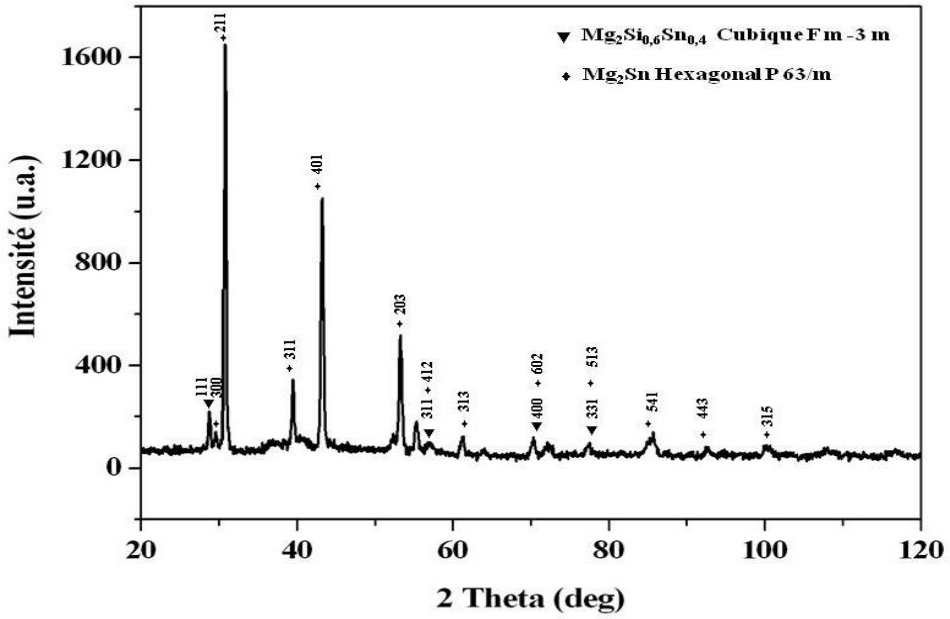


Figure IV.15 : Diffractogramme X en incidence rasante du dépôt $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ réalisé sur Si (100) : $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ (- 370 V, -390 V, - 150 V).

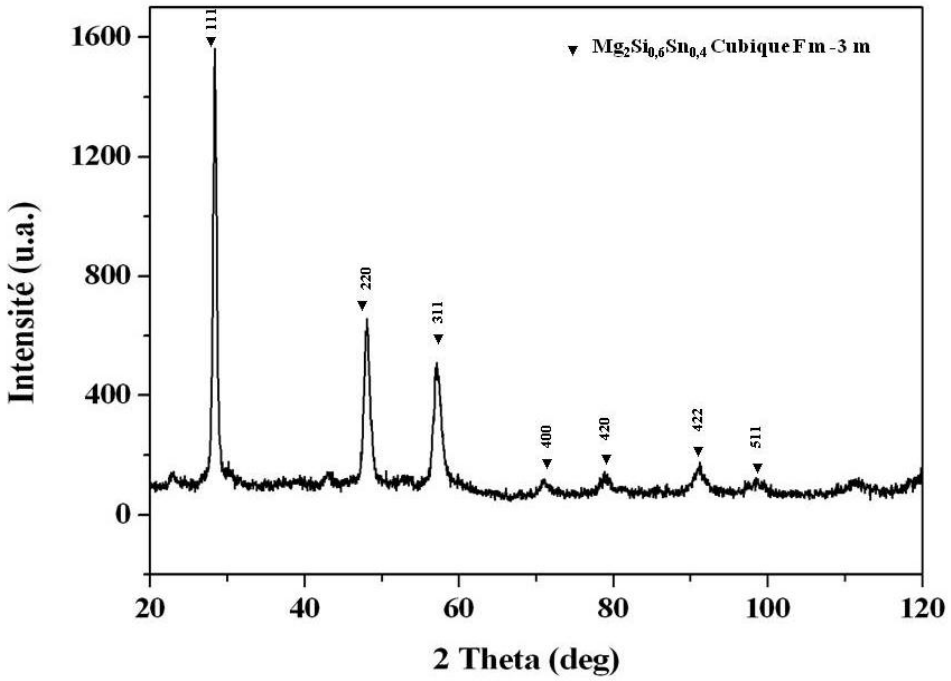


Figure IV. 16: Diffractogramme X en incidence rasante du dépôt $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ réalisé sur Si (100) : $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ (- 370 V, - 350 V, - 150 V).

Les diffractogrammes de Mg_2Sn (Fig. IV. 13), $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ (Fig. IV. 14) et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ (Figs. IV. 15 et 16) présentent des raies fines indiquant ainsi une bonne cristallisation du matériau avant recuit. Contrairement, les diffractogrammes RX de Mg_2Si (Fig. IV. 17) montrent que les pics

de diffraction de la phase déposée sont plus larges, probablement dus à un effet de cristallisation imparfaite ou d'amorphisation partielle (effet d'élargissement des raies lié à la taille des cristallites). Un recuit est donc nécessaire pour améliorer l'état de cristallisation des dépôts (Fig. IV.17).

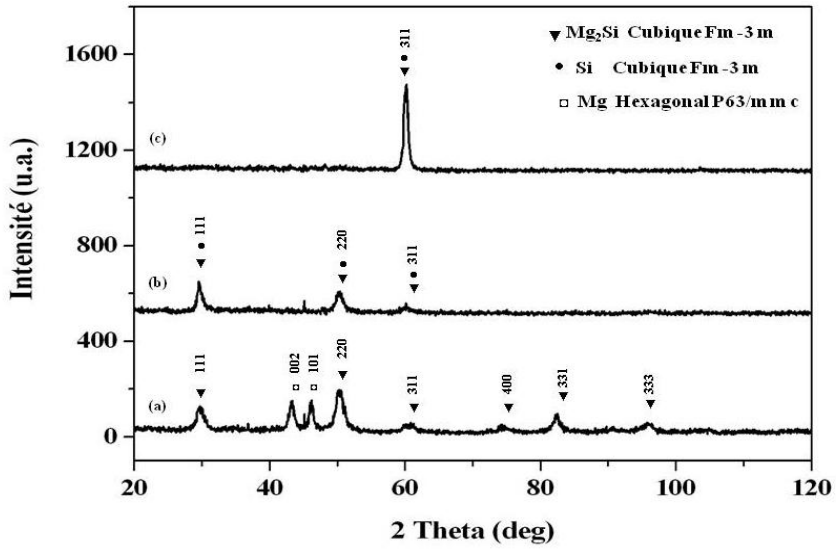


Figure IV.17 : Diffractogrammes X en incidence rasante du dépôt Mg_2Si sur Si (100) : a) Mg_2Si (- 461 V, - 450 V) ; b) Mg_2Si (- 175 V, - 600 V) ; c) Mg_2Si (- 223 V, - 600 V).

Aussi, nous avons réalisé d'autres diffractogrammes RX en incidence rasantes des composés ternaires obtenus pour différentes polarisations présentés sur la Fig. IV.16. Il est intéressant de mentionner que les dépôts obtenus sont bien cristallisés.

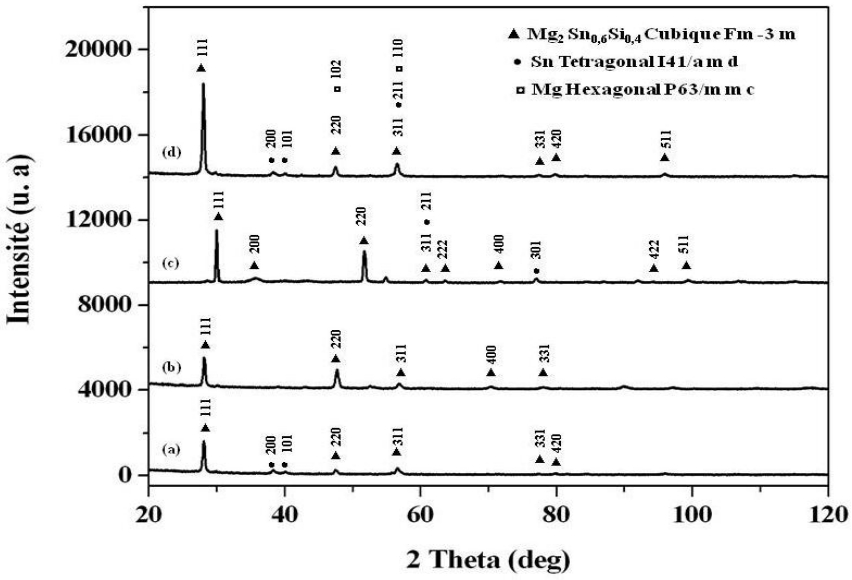


Figure IV.15: Diffractogrammes X en incidence rasante pour d'autres compositions $Mg_2Sn_{(1-x)}Si_x$ réalisés sur Si (100) : a) (- 400 V, - 240 V, - 200 V) ; b) (-400 V, -200 V, - 240 V) ; c) (- 350 V, -220 V, - 260 V) ; d) (- 450 V, - 276 V, -180 V).

IV.5. Mesures et caractérisations physiques

Les composés extrêmes Mg_2Si et Mg_2Sn ont été caractérisés pour leurs propriétés électriques et Seebeck à l'état massif au laboratoire physique du solide de l'école des Mines de Nancy par Krystof MARS. En particulier, pour le coefficient de Seebeck, étudié en fonction de la température pour le composé Mg_2Sn, il a bien été mis en évidence un effet hystérétique entre 500 °C et 700 °C. Ce phénomène peut être relié à la transformation structurale C15 - C36 mise en évidence par diffraction de rayons X.

Pour les composés déposés sous forme de couches minces, la mesure de conductivité thermique reste très aléatoire d'autant plus que la couche est fine et le substrat est épais (facteur de ~ 100 entre ces deux épaisseurs). Nous n'avons pas donc accès à la mesure de l'effet Seebeck et du pouvoir thermoélectriques des matériaux en couches minces. Il a été prévu de procéder à la mise en place au laboratoire d'un tel équipement, mais le montage n'a pu être réalisé pendant cette thèse. C'est en effet un problème très délicat, puisqu'il faut mesurer la conductivité thermique d'un échantillon placé sur un substrat à des températures de 300 à 600 K où le rayonnement thermique intervient de façon marquée. Par ailleurs, pour des questions de disponibilité immédiate, nous avons utilisé des substrats en silicium pur. De plus, il était connu que nos composés intermétalliques AB_2 avaient de meilleures chances de se déposer en épitaxie ou sans épitaxie sur le silicium (110) ou (111), par exemple. Malheureusement, les mesures de conductivité que nous avons réalisées, en utilisant le dispositif présenté dans le chapitre II (Fig. II. 13), sur les quatre types de couches déposées n'ont pas pu nous conduire à des résultats probants. Le silicium semi-conducteur perturbe très sensiblement la mesure d'impédance réalisée sur la couche. D'autre part, les contacts électriques mis en œuvre sur le dispositif de mesure sont réalisés avec de la laque d'argent. Il est apparu que, lors du chauffage de la couche de chacun des composés AB_2, l'argent a diffusé très rapidement dans la couche faisant définitivement échouer toute possibilité de mesure de résistivité $\rho(T)$ en fonction de la température.

IV.6. Conclusion

La réalisation des couches minces du type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ par pulvérisation assistée par plasma micro-onde a nécessité dans un premier temps la préparation des cibles de pulvérisation de Mg, Sn et Sb. Pour l'élaboration des composés binaires, Mg_2Si, Mg_2Sn, et ternaires, $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$, une étude préliminaire d'uniformité de l'épaisseur des couches minces des trois éléments Si, Mg et Sn déposés séparément a été réalisée. En effet, nous avons obtenu une bonne

vitesse de dépôt (~ 1 µm/h) pour chacun des éléments. Différentes méthodes de caractérisation des dépôts élaborés ont été utilisées, à savoir la profilomètre mécanique, la microscopie électronique à balayage, ainsi que la technique d'analyse des matériaux par diffraction des rayons X en incidence rasante. Les résultats ont montré qu'il est possible de modifier et de contrôler les compositions stœchiométriques des dépôts par ajustement des tensions de polarisation des cibles de pulvérisation.

Les résultats de mesures physiques des dépôts élaborés n'ont pas été concluants, l'appareillage alors disponible n'étant pas adapté à la nature des couches et des substrats. Ce travail n'a donc pas abouti en ce qui concerne la mesure des propriétés thermiques et électriques des couches minces élaborées. D'or et déjà, la continuation de ce travail se fait en utilisant des substrats de silice amorphe (isolant électrique). Il reste à pouvoir disposer d'un ensemble de mesures thermoélectriques au sens général.

Références Bibliographiques

[1] L. Scidone, C. Boulanger, J.M. Lecuire and S. Diliberto, J. Phys IV France 122 *(*2004*)* 81.

[2] A. Zimmer, N. Stein, C. Boulanger, and L. Johann, J. Phys IV, 122 (2004) 87.

[3] A. Boulouz, F. Pascal-Delannoy, A. Foucaran, E. Charles and A. Boyer, Materials science and Engineering B 157 (2009) 96.

[4] A. Giani, A. Boulouz, F. Pascal-Delannoy, A. Foucaran, E. Charles and A. Boyer Materials Science and Engineering B 64 (1999) 19.

[5] W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang, Materials Science and Engineering B 157 (2009) 96.

[6] R. B. Song, T. Aizawa, J. Q. Sun, Materials Science and Engineering B 136 (2007) 111.

[7] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, L. S. Eremin, P.P. Kondtantinov, A. Yu. Samunin, M. V. Vedernikov, Phys. Rev. B 74 (2006) 045207.

[8] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, A. T. Burkov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P.P. Konstantinov, A. Yu. Samunin, S. Sano, S. V. Ordin, M. V. Vedernikov, Proceedings of the 21st International Conference on Thermoelectric 2001 151.

[9] M. I. Fedorov, D. A. Pshenay-Severin, V. K. Zaitsev, S. Sano, M. V. Vedernikov, Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics 2003 142.

Chapitre V

Elaboration et Caractérisation de Monocouches de Mg_2Sn Dopées

V.1. Introduction

Les matériaux thermoélectriques doivent présenter la particularité d'être des semi-conducteurs à faible gap dont on peut maîtriser le type de conductivité, d'offrir un pouvoir thermoélectrique élevé, de présenter une forte conductivité électrique et de manifester une faible conductivité thermique. En se prêtant à de nombreuses insertions et substitutions, ils offrent la possibilité de procéder à un ajustement fin des propriétés électroniques (largeur des gaps, maîtrise des porteurs). Munis de larges cavités, ils permettent l'insertion de centres diffuseurs de phonons conduisant à une réduction de la conductivité thermique, sans que la conductivité électrique en soit affectée.

Le dopage des composés intermétalliques Mg_2X (X = Si, Sn, Si-Sn) par des éléments d'addition tels que le Ge, Bi, Sb, etc., permet de renforcer le caractère n ou p (donneur ou accepteur) des différents types de couches à partir de cibles modifiées. En effet, la substitution de Mg_2X (X = Sn, Ge, Si) par des éléments tels que l'Al, Cu, Ag, Si et Co permet, en fonction du taux de d'insertion et donc du nombre d'électrons de valence, d'améliorer les propriétés thermoélectriques [1-9]. Des travaux antérieurs ont montré que les solutions solides, telles que les composés $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$, $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ et $Mg_2Ge_{1-x}Sn_x$, possèdent une faible conductivité thermique, la plus faible étant obtenue pour le système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ en raison de la différence atomique importante entre les composants [10]. Récemment, Zaitsev et al. [5] ont révélé que les propriétés thermoélectriques de ces matériaux dopés par des éléments tels que l'antimoine possèdent un facteur de mérite supérieur à l'unité (ZT ~1,1). Par ailleurs, une étude des propriétés thermoélectriques du composé $Mg_{2-x}Ca_xSi$ a montré un maximum du facteur de mérite, ZT = 0,34 à 660 K, pour la composition $Mg_{1,99}Ca_{0,01}Si$ qui est inférieur à celui de Mg_2Si. La faible valeur du ZT est due à une faible valeur du coefficient Seebeck [11]. L'insertion du calcium dans le Mg_2Si permet d'augmenter le transport de charges et de diminuer la conductivité thermique du fait de la plus forte masse du calcium comparée à celle du magnésium, et de la substitution aléatoire. Ainsi, le dopage de Mg_2Si permettra de réaliser des matériaux thermoélectriques plus performants à haute température.

Dans ce chapitre, nous montrons qu'il est possible, à partir des calculs de structure électronique portant sur le dopage de Mg_2Si et des données bibliographiques, d'envisager l'élaboration de couches minces de Mg_2Sn dopées p et n. Nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des dépôts élaborés par la technique de pulvérisation assistée par plasma micro-onde, le but recherché portant sur le choix d'éléments dopants p et n, les plus susceptibles pour la réalisation de couches minces de propriétés thermoélectriques plus performantes.

V.2. Etude des monocouches

V.2.1. Dopage des couches de Mg_2Sn

Dans le but de réaliser de monocouches de Mg_2Sn dopées n et p alternativement, une recherche bibliographique sur les éléments spécifiques à additionner au Mg_2Sn a été effectuée [12]. Le contrôle du taux de dopage des couches de Mg_2Sn est primordial pour des applications thermoélectriques, que ce soit, d'une part, pour assurer une bonne conductivité électrique, ou, d'autre part, pour augmenter la diffusion des phonons avec ces impuretés.

Ainsi, dans une couche, la diffusion des électrons et des phonons aux joints de grains ou aux interfaces peut changer leurs propriétés de transport offrant la possibilité d'améliorer leurs performances thermoélectriques. De plus, les récents progrès réalisés dans les techniques de dépôt, comme par exemple l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) ou par décomposition de gaz organométalliques (MOCVD), permettent de fabriquer à présent des hétéro-structures où les effets quantiques jouent un rôle majeur et peuvent conduire à l'obtention de propriétés thermoélectriques exceptionnelles.

Par ailleurs, nous avons montré au premier chapitre que les meilleures performances thermoélectriques étaient obtenues pour des semi-conducteurs fortement dégénères (de 10^{19} à quelques 10^{20} atomes $\times$ cm^{-3}). Il est donc important de maitriser le dopage des couches à ces fortes concentrations. Dans notre étude, les éléments dopants ont été choisis sur la base de calculs théoriques de densité d'état à partir du programme KKR-CPA effectués en collaboration avec le laboratoire de Pologne [12] et à partir des données prises de la littérature [2–10].

V.2.2. Densité d'états DOS

Pour mieux comprendre les structures des bandes des matériaux étudiés, il est important de calculer la densité d'état pour chacun de ces composés. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d). Cela permet de déterminer la contribution de chaque niveau, ainsi que les états responsables de la liaison. Dans ce qui suit, nous étudions la contribution de la densité d'état des dopants par rapport à celle de Mg_2Si. On trouve des différences prononcées entre les types de dopage de Mg_2Si en termes de densités d'états partielles (DOS), du niveau de Fermi, et des DOS au niveau de Fermi, dans le cas où Si est dopé.

V.2.3. Calculs théoriques avec le code KKR-CPA

Le dopage des matériaux modifie les propriétés de conductivité en réduisant l'énergie de la bande interdite. Pour les couches minces, l'addition d'un élément dopant fait croître la densité des états inoccupés pour les porteurs de charge qui fait augmenter la conduction**.** Le facteur de mérite qui est fonction de la conductivité électrique et thermique et du pouvoir thermoélectrique du matériau est évalué en fonction du niveau de dopage, c'est-à-dire en fonction du niveau de Fermi et des propriétés fondamentales de la matière telles que la conductivité thermique de réseau, la mobilité et les masses effectives des porteurs de charge.

Nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'étude des structures électroniques de Mg_2Si dopés par différents éléments. L'analyse des résultats obtenus quant aux densités d'états (DOS) permet d'expliquer le rôle important du dopant au niveau de l'augmentation de porteurs de charge et donc de la conduction. On examine les effets de substitution du silicium par les dopants comme l'indium, le thallium, le cadmium, l'argent pour des concentrations x = 0,001 et 0,01, et le lithium pour x = 0,02. Les densités d'états de Mg_2Si sont respectivement illustrées sur les Figs. V.1 - V.8.

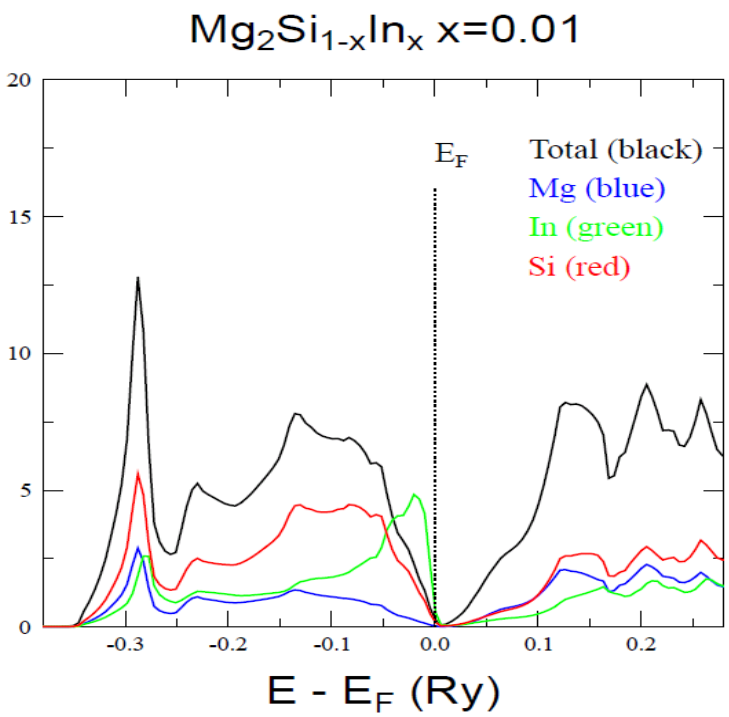


Figure V. 1 : Densité d'état de Mg_2Si dopé à 0,01 en In.

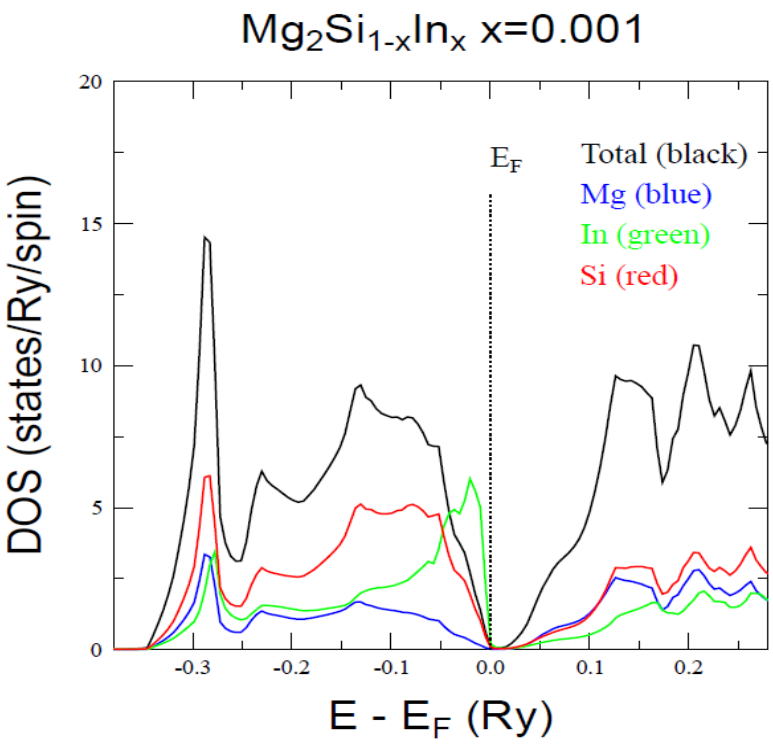


Figure V. 2 : Densité d'état de Mg_2Si dopé à 0,001 en In.

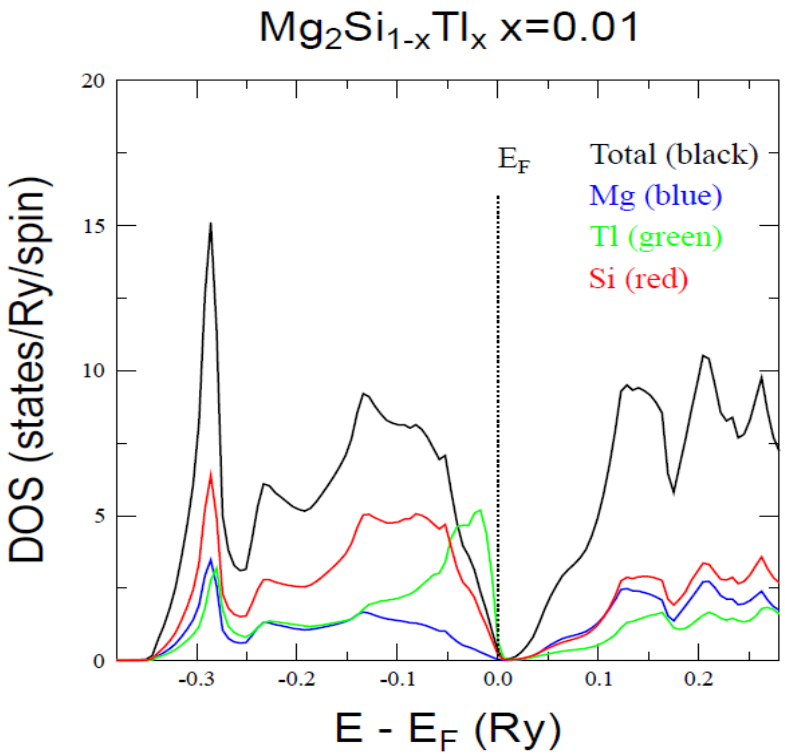


Figure V. 3 : Densité d'état de Mg_2Si dopé à 0,01 en Tl.

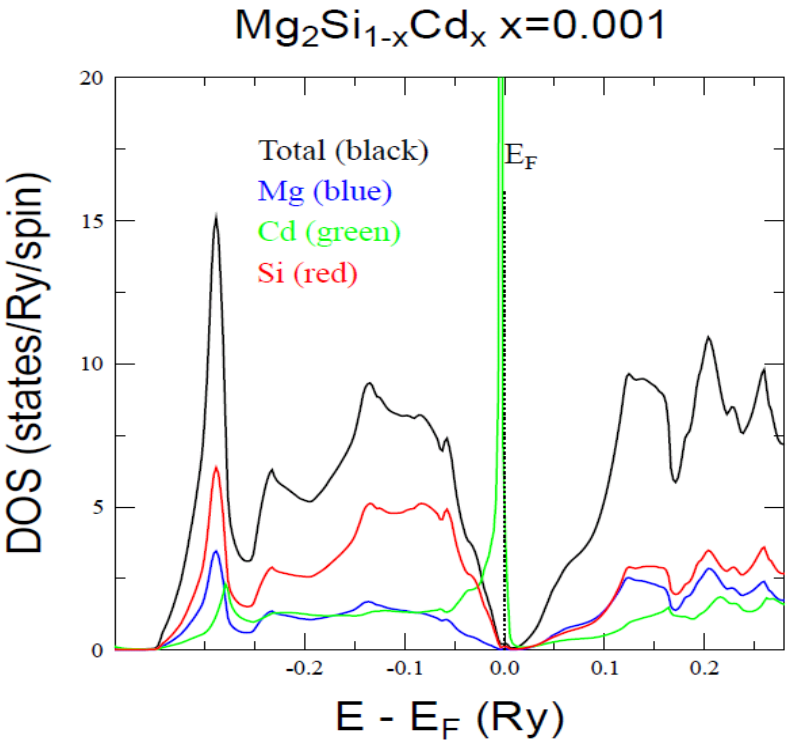


Figure V. 4 : Densité d'état de Mg_2Si dopé à 0,001 en Cd.

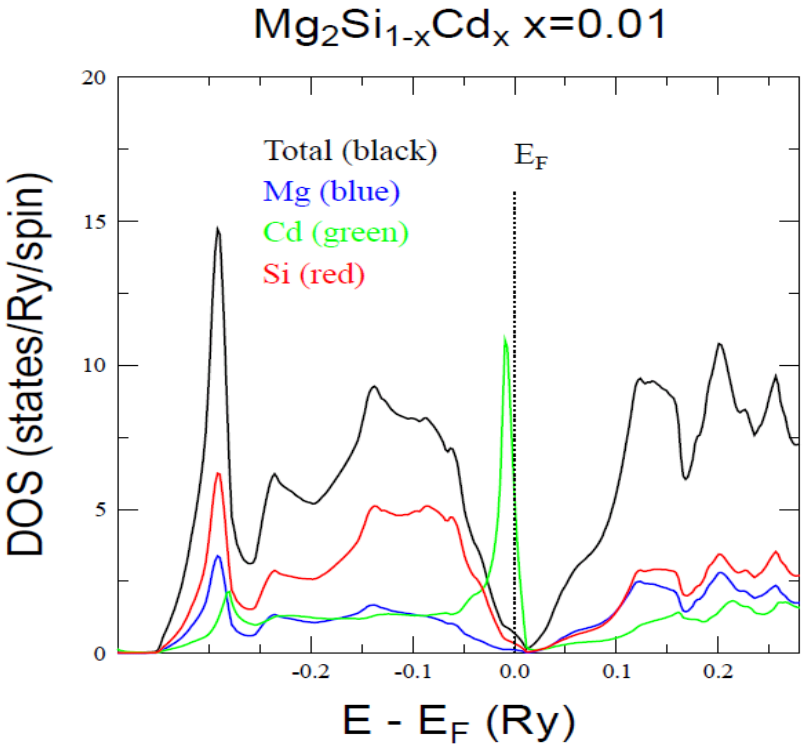


Figure V. 5 : Densité d'état de Mg_2Si dopé à 0,01 en Cd.

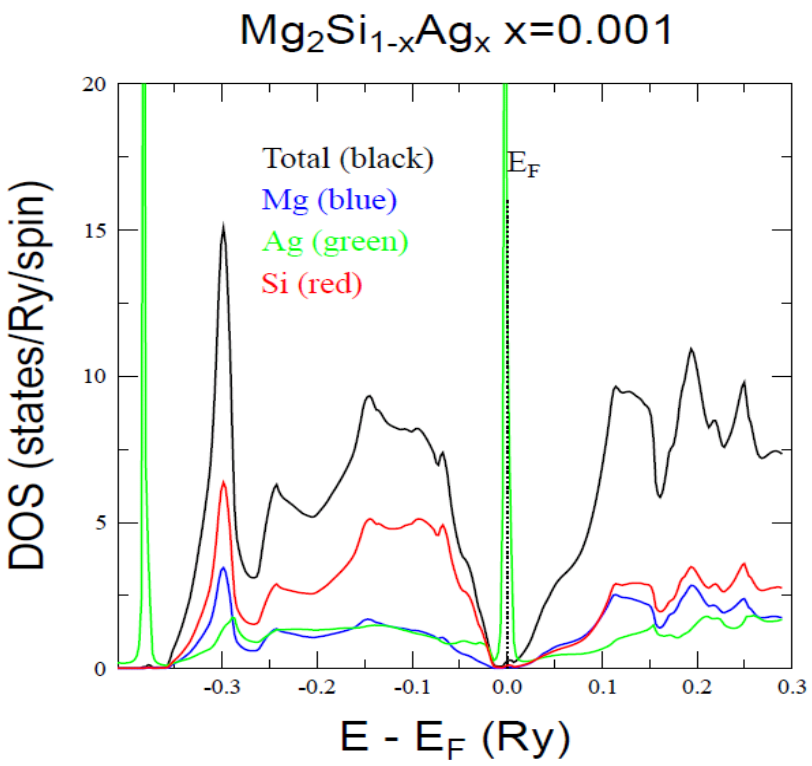


Figure V. 6 : Densité d'état de Mg_2Si dopé à 0,001 en Ag.

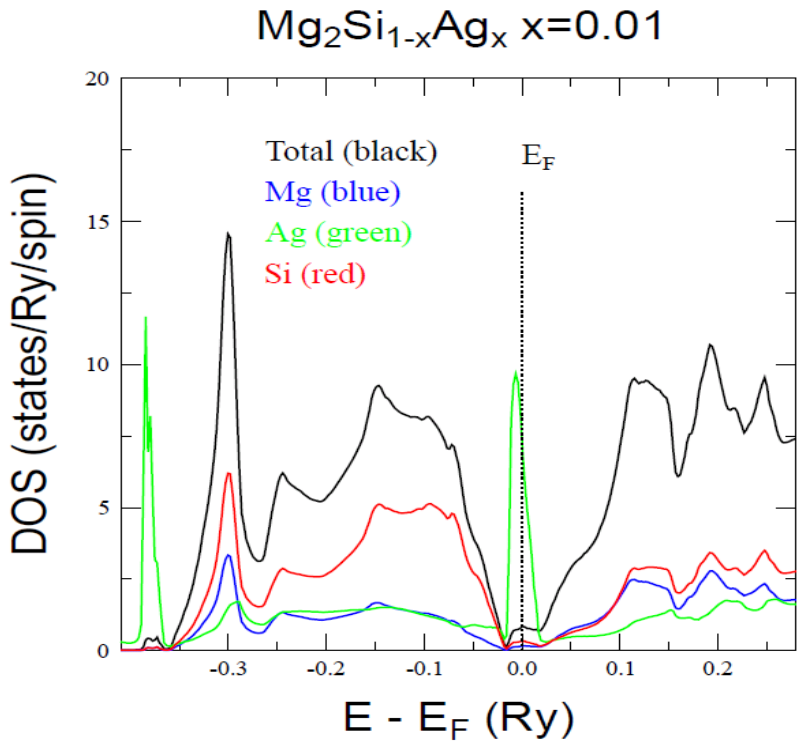


Figure V. 7 : Densité d'état de Mg_2Si dopé à x = 0,01 en Ag.

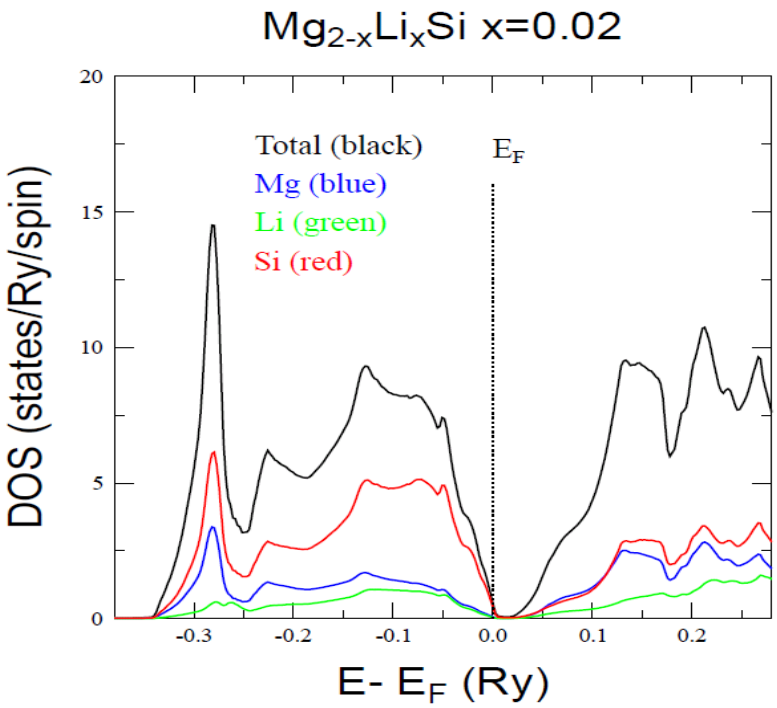


Figure V. 8 : Densité d'état de Mg_2Si dopé à 0,02 en Li.

Les parties les plus profondes de la bande de valence dans les trois composés $Mg_2Si_{1-x}In_x$ (x = 0,01), $Mg_2Si_{1-x}Tl_x$ (x = 0,01), situées dans la gamme d'énergies de - 0,35 à - 0,02 Ry, sont dominées par les états de Si. Par contre pour le composé $Mg_{2-x}Li_xSi_x$ (x = 0,02), la première région de valence est située dans l'intervalle de - 0,35 à - 0,055 Ry qui est dominée par les états de Si. Un pic relatif au composé $Mg_2Si_{1-x}Ag_x$ (x = 0,001) correspondant à une première région de valence est situé autour de - 0,37 Ry.

La deuxième région des bandes de valences située dans l'intervalle de - 0,02 à 0 Ry pour $Mg_2Si_{1-x}In_x$ (x = 0,01) et $Mg_2Si_{1-x}Tl_x$ (x = 0.01) est à l'origine des états de l'indium et thallium, respectivement. Par contre, le composé $Mg_{2-x}Li_xSi_x$ (x = 0,02) ne montre pas cette région.

Pour le composé $Mg_2Si_{1-x}Ag_x$ (x = 0,001), la deuxième région de bande de valence située entre - 0,36 et -0,015 Ry est dominée par les états de Si. On note également la présence d'un pic important traversé par le niveau de Fermi correspondant aux états de l'argent. La bande de conduction est constituée essentiellement des états de l'atome Si et cela pour tous les composés.

La partie la plus profonde située autours de - 0,37 Ry dans $Mg_2Si_{1-x}Ag_x$ (x = 0,001) est à l'origine des états d'argent, par contre ce pic n'apparaisse pas sur les courbes de $Mg_2Si_{1-x}Cd_x$ (x = 0,001et 0,01). La gamme d'énergie allant de - 0,35 à 0 Ry est dominée par les états de Si dans les deux composés. On constate la présence d'un pic d'impureté au voisinage du niveau de Fermi qui est

à l'origine des états de l'argent dans $Mg_2Si_{1-x}Ag_x$ et des états des atomes du cadmium pour les composés $Mg_2Si_{1-x}Cd_x$ (x = 0,001 et 0,01).

La troisième région située entre 0 et 0,1 Ry est dominée par les états des atomes de Mg pour les compositions x = 0,001 et 0,01 de $Mg_2Si_{1-x}Ag_x$ et $Mg_2Si_{1-x}Cd_x$. La dernière région, de 0,1 à 0,3 Ry, est constituée essentiellement des états de l'atome Si et cela pour tous les composés. On note une densité d'état importante autour du niveau de Fermi correspondant aux états de l'argent contribuant ainsi à la conduction.

Pour différents états de Mg_2Si dopé par les éléments In, Li, Ti, Cd et Ag, il a été montré la présence des pics d'impuretés du cadmium et de l'argent dans le gap. A travers les résultats obtenus pour calculs de la densité d'état électronique (DOS), on propose l'argent comme l'élément le mieux adapté pour un dopage de type p.

Pour le dopage de type n, des travaux réalisés par Q. Zhang et ses collaborateurs [13] ont révélé que les solutions solides $Mg_2Si_{0,4-x}Sn_{0,6}Sb_x$ ($0 \leq x \leq 0,015$) présentent une meilleure performance thermoélectrique avec ZT situé autour de 1,0 à 773 K. Il a été montré que le dopage de la solution solide $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ avec une faible proportion d'antimoine augmente de façon significative la conductivité électrique et le coefficient Seebeck. Pour toutes les compositions $0,002 \leq x \leq 0,0075$, tous les échantillons présentent des propriétés semi-conductrices intéressantes où on note une variation de concentration de porteurs de charge n de l'ordre de $7,1 \times 10^{17}$ cm^{-3} pour x = 0 à $1,34 \times 10^{19}$ cm^{-3} pour x = 0,002, $1,03 \times 10^{20}$ cm^{-3} pour x = 0,0075, et $1,88 \times 10^{19}$ cm^{-3} pour x = 0,015. Cette variation est en relation avec la variation de la conductivité électrique. Une réduction prononcée de la conductivité thermique de 7,9 $W \times m^{-1} \times K^{-1}$ pour Mg_2Si à 5,9 $W \times m^{-1} \times K^{-1}$ pour Mg_2Sn [14] a été obtenue par faible dopage à l'antimoine, et on obtient même des valeurs comprises entre 1,5 et 2,1 pour le composé $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}Sb_x$ à 300 K [13].

D'autres travaux portant sur l'addition d'éléments dopants au Mg_2Si ont révélé que les substitutions de Si par les éléments Ag et Cu donne une conduction de type p, et que les substitutions de Si par les éléments Sb, Al et Bi donne une conduction de type n [2-10]. Une étude concernant le dopage de Mg_2Si par l'antimoine ($0,001 \leq x \leq 0,02$) a montré un maximum de ZT de 0,56 à 862 K obtenu pour des proportions de x = 0,02 [15].

Contenu de ce qui précède, nous avons choisi pour l'élaboration des dépôts de Mg_2Sn dopé p et n l'argent et l'antimoine, respectivement. Pour cela, deux cibles à base d'étain dopé à 2 % par l'argent (type p) et deux autres cibles à base d'étain dopé à 2 % par l'antimoine (type n) ont été réalisées.

V.3. Elaboration des couches de Mg_2Sn dopées

V.3.1. Vitesses de dépôt de Mg_2Sn dopé Ag et dopé Sb

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la polarisation sur la vitesse de dépôt à partir des cibles Sn dopées p et n. Les conditions opératoires sont celles utilisées pour l'élaboration des couches minces non-dopées, à savoir : plasma d'argon à pression p = 1,5 mtorr, puissance micro-ondes P = 2000 W, distance cibles/substrat d = 120 mm. Une configuration de deux cibles en Mg et deux autres en Sn dopées p ou n a été utilisée. Afin d'éliminer la contamination des cibles par leur voisines, chaque procédé de dépôt a été précédé par un nettoyage plasma des cibles (polarisation simultanée des cibles à - 200 V pendant 10 min) suivi d'un nettoyage de l'échantillon (polarisation du substrat à - 20 V pendant 10 min). Pour le procédé de dépôt, la polarisation des cibles a été variée de - 100 V à - 600 V. La durée totale d'une manipulation est de 2 h.

Les mesures de l'épaisseur des dépôts élaborés ont été effectuées par profilométrie. Plusieurs tests ont été effectués pour la réalisation des dépôts et ont montré que, lorsque le substrat est connecté à la masse (V_{sub} = 0) ou au potentiel flottant ($V_{sub} = V_f \approx 13{,}6$ V), la vitesse de dépôt est linéaire (cf. Figure V. 9). La linéarité des vitesses de dépôt constitue un paramètre important pour la calibration des potentiels conduisant à la composition du dépôt souhaitée. Tous les dépôts ont été effectués sur un substrat de silicium (100) avec le potentiel du substrat fixé à la masse (V_{sub} = 0).

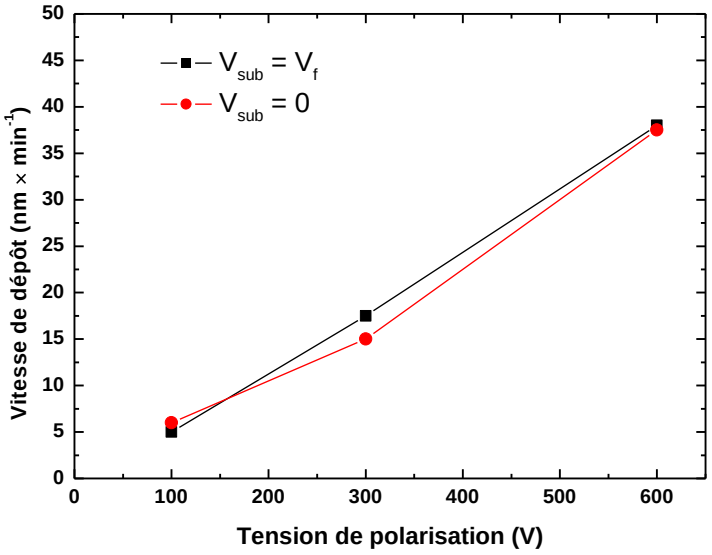


Figure V. 9 : Vitesse de dépôt de Sn dopé Ag en fonction de la tension de polarisation, pour deux valeurs du potentiel du substrat : $V_{sub} = V_f = 13{,}6$ V et $V_{sub} = 0$.

La figure V.10 présente la variation des vitesses de dépôts en fonction des tensions de polarisation des cibles Sn dopé Ag et Sn dopé Sb. Ces vitesses sont comparées à celles obtenues pour les dépôts à partir des cibles d'étain intrinsèque.

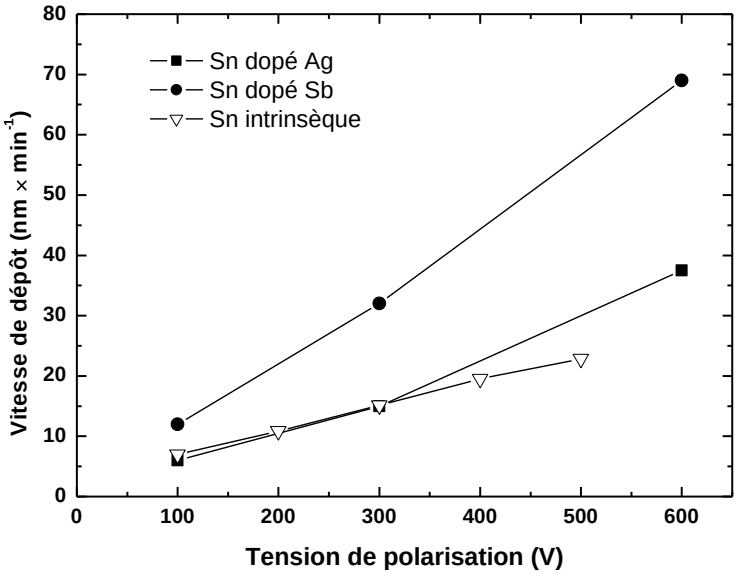


Figure V. 10 : Vitesse de dépôt de Sn dopé Ag, dopé Sb, et Sn intrinsèque en fonction de la tension de polarisation (V_{sub} = 0).

Selon la Fig. V.10, la vitesse de dépôt de Sn dopé Sb est plus élevée, presque d'un facteur deux, par rapport à celle de Sn dopé Ag. Il est aussi important de noter l'influence du dopage des cibles sur les vitesses des dépôts qui sont plus élevées que celles de Sn intrinsèque.

V.3.2. Etude des couches minces de Mg_2Sn dopées p et n

V.3.2.1. Analyse microstructurale MEB des couches minces

Les analyses réalisées par microscopie électronique montrent qu'il est possible, en ajustant les polarisations des cibles de pulvérisation, de modifier et de contrôler les compositions des couches de $Mg_2Sn_{1-x}(Ag)_x$, comme indiqué dans le Tableau V. 1.

Dépôt	Polarisation des cibles de Mg (V)	Polarisation des cibles Sn dopé Ag (V)	Proportion de Mg (% at.)	Proportion de Sn (% at.)	Proportion de Ag (% at.)
1	- 450	- 250 (11 kV)	70,55	28,29	1,16
2	- 450	- 300 (11 kV)	70,77	28,01	1,22
3	- 450	- 350 (11 kV)	67,82	30,83	1,35

Tableau V. 1 : Compositions des dépôts de $Mg_2Sn_{1-x}(Ag)_x$ sur silicium (100) pour différentes tensions de polarisation des cibles.

La composition des couches minces de $Mg_2Sn_{1-x}(Ag)_x$ a été obtenue pour des tensions de polarisation de - 450 V pour Mg et - 350 V pour Sn dopé Ag, avec des proportions atomiques de 67,82 % pour Mg, de 30,83 % pour Sn, et de 1,35 pour Ag, proportions proches de celles souhaitées. La composition stœchiométrique de Mg_2Sn dopé Sb n'a pas pu être atteinte, à défaut de manipulation lors de la pulvérisation des cibles de Sn dopé Sb.

V.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons essayé de montrer l'utilité du calcul de densité d'états (DOS) dans le choix des éléments dopants des matériaux pour des applications thermoélectriques. Au final, dans le cadre de notre étude, nous avons prédit pour Mg_2Sn, l'argent et l'antimoine comme dopants p et n, respectivement.

Les résultats de l'analyse microstructurale MEB de ces couches minces ont montré qu'il est possible, en ajustant les polarisations des cibles de pulvérisation, de modifier et de contrôler les compositions des matériaux déposés. La composition $Mg_2\ Sn_{0,98}(Ag_{0,02})$ a notamment été obtenue, mais la composition stœchiométrique $Mg_2\ Sn_{0,98}(Sb_{0,02})$ visée n'a pas pu être atteinte.

L'étude des composés $Mg_2Sn_{1-x}(Ag)_x$ et $Mg_2Sn_{1-x}(Sb)_x$ pourra être poursuivie et approfondie afin de maitriser la qualité cristalline de ces dépôts. En particulier, le travail sur l'affinement et la caractérisation structurale permettra une analyse fine de ces composés en vue de leur optimisation du point de vue des propriétés thermoélectriques.

Références Bibliographiques

[1] E. N. Nikitin, V. G. Bazanov, V. I. Tarasov, Sov Phys Solid State (1962) 3 2648.

[2] Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I. A. Nishida, K. Masumoto, Mater Trans JIM (1992) 33 845.

[3] Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I. A. Nishida, K. Masumoto, Mater Trans JIM (1992) 33 851.

[4] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P.P. Kondtantinov, A. Yu. Samunin, et al. Phys. Rev B 74 (2006) 045207.

[5] R. G. Morris, R. D. Redin, G. C. Danielson, Phys Rev (1958) 109 1909.

[6] R. G. Morris, R. D. Redin, G. C. Danielson, Phys Rev (1958) 109 1916.

[7] M. W. Heller, G. C. Danielson, J. Phys. Chem Solids (1962) 23 601.

[8] M. Umemoto, Y. Shirai, K. In. Tsuchiya, Proceedings of the Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4), The Japan Institue of Metals (2001) 2145.

[9] J. Tani, H. Kido, Phys B (2005) 364 218.

[10] V. K . Zaitsev, M. I. Fedorov, I. S. Eremin, E. A. Gurieva, in: D. M. Rowe (Ed.), Thermoelectrics Handbook Macro to Nano, CRC Press, Boca Raton (2006) Chapter 29.

[11] Q. Zhang, X. B. Zhao, Journal of Alloys and Compounds 464 (2008) 9.

[12] A. Bansil, S. Kaprzyk, and J. Tobola, in Applications of Multiple Scattering Theory in Material Science, edited by W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, and R. Weaver, MRS Symposia Proceedings, 253 (MRS, Pittsburgh, 1992) 505.

[13] *Q.* Zhang, J. He, T. J. Zhu, S. N. Zhang, X. B. Zhao, and T. M. Tritt, Applied. Physics Letters 93, 102109 *(*2008*).*

[14] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, I. S. Eremin, and E. A. Gurieva, in Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, Chap. 29 (2005).

[15] J. I. Tani, H. Kido, Intermetallics 15 (2007) 1202.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux thermoélectriques du système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ (x = 0, 0,4, 0,6, 1) en massifs et en couches minces. Du point de vue structural, les composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ massifs nous ont permis de mettre en évidence que les paramètres de maille varient linéairement en fonction du taux d'insertion de l'étain dans les solutions solides et, par conséquent, l'évolution des paramètres de maille suit la loi de Vegard. A température ambiante, tous les composés cristallisent dans le système cubique à faces centrées du groupe d'espace Fm-3m.

Les résultats des affinements des paramètres de maille au moyen du programme FullProf et des diffractogrammes RX haute température de Mg_2Si, Mg_2Sn et $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ ont permis de déterminer la température de transition de phase du type "phases de Laves" C15 ↔ C36. La transformation structurale cubique C15 en hexagonal C36 a lieu au voisinage de 600°C pour toutes les compositions. Une diminution importante du volume de la maille est observée à la transition C15 ↔ C36. Il sera intéressant d'étudier les propriétés thermoélectriques de ces matériaux à la température de transition.

L'ensemble des travaux réalisés sur les différents couches minces déposées sur un substrat en silicium par la technique de pulvérisation assistée par plasma micro-onde ont permis de caractériser les différents matériaux Mg_2Si, Mg_2Sn, $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ avec les stœchiométries souhaitées. Il est important de noter que la vitesse des dépôts et l'épaisseur des couches minces sont contrôlables par le choix des tensions de polarisation des cibles Mg, Si et Sn, de la distance cibles/substrat, et du temps de pulvérisation. Il est intéressant de préciser que nous avons utilisé une configuration différente (deux cibles pour chaque élément), contrairement à des dépôts réalisés antérieurement sur le système NiMnGa (alliage). Ceci a permis d'obtenir des compositions de dépôts de stœchiométrie définie.

Au cours de notre étude, la caractérisation en incidence rasante des matériaux Mg_2Sn, $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ a montré des raies de diffraction des phases fines indiquant ainsi une bonne cristallisation de nos dépôts avant recuit. Contrairement, le composé Mg_2Si, présente un effet de cristallisation imparfaite traduite par un élargissement des raies, effet probablement lié à la taille des cristallites. Un recuit est nécessaire pour améliorer l'état de cristallisation de ces dépôts.

Des mesures physiques ont été effectuées afin d'évaluer la conductivité électrique des dépôts élaborés. Les résultats préliminaires des mesures de résistivité n'ont pas été concluants en raison des

dépôts instables qui réagissent avec la laque de contact qui a été utilisée (laque d'argent) et du choix du substrat (Si).

Nous avons montré, à travers l'approche théorique réalisée parallèlement et basée sur des calculs utilisant des logiciels KKR-CPA et FLAPW, qu'il est intéressant de doper Mg_2Sn par des éléments n et p afin d'optimiser les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. Les résultats des calculs théoriques ont montré qu'il est possible d'obtenir de nouvelles formules de monocouches de Mg_2Sn en dopant l'étain par 2 % d'argent (type p) et par 2 % d'antimoine (type n). A travers ces résultats, des couches minces de Mg_2Sn dopées Ag et Sb ont été élaborées à partir de cibles modifiées.

Les résultats de caractérisation structurale des différentes compositions de Mg_2Sn dopées n et p, élaborées à partir des cibles de magnésium et des cibles d'étain dopées par l'argent et l'antimoine, nous ont permis de mettre en évidence un composé de structure $Mg_2Sn_{0,98}(Ag_{0,02})$.

Toutefois la stœchiométrie de $Mg_2Sn_{0,98}(Sb_{0,02})$ n'a pas été atteinte. Au vu des ces résultats, des études complémentaires et des améliorations doivent encore être apportées pour la réalisation des couches Mg_2Sn dopées Ag et Mg_2Sn dopées Sb.

Cette étude sera poursuivie au delà de ce travail de thèse. Parmi les perspectives envisageables il faut retenir :

- L'optimisation de la composition chimique de Mg_2Sn dopé en porteurs du type p et du type n.
- La réalisation des mesures de coefficient Seebeck, de conductivité thermique et électrique, indispensables pour la validation de l'applicabilité de ces matériaux dans le domaine de la thermoélectricité.
- L'étude de la stabilité des matériaux et de leur durée de vie lorsque mis en œuvre dans des applications de génération d'électricité.
- La réalisation des dispositifs complets (empilement de couches, couches minces de protection) afin de protéger ces composés instables et d'éviter leur oxydation.