



# **GDR Thermoélectricité**

**CEA Grenoble**

**Département des Technologies des Nanomatériaux  
Laboratoire des Composants Hybrides**

---

## **Développement de Dispositifs Thermoélectriques**

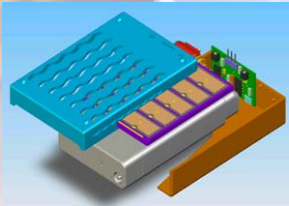
---

**Guillaume SAVELLI**

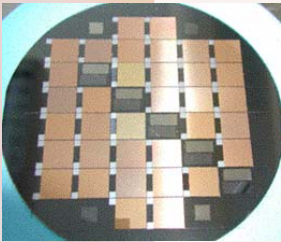
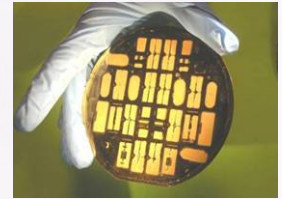
# Sommaire

- 1. Présentation et objectifs**
- 2. Dispositifs à base de poudre TE**
- 3. Dispositifs Bi – Sb**
- 4. Développement de SR et Perspectives**

## Les différentes filières:

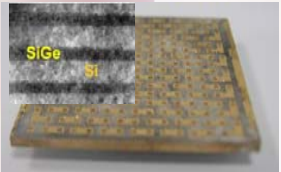


- **Microsources d'énergie autonomes**  
 $\mu$ pile (coeur de pile et cartouche)

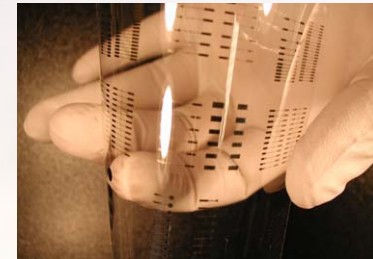


- **Microsources d'énergie embarquées**

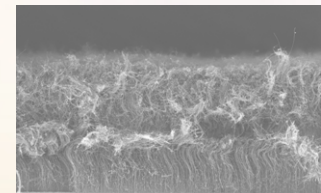
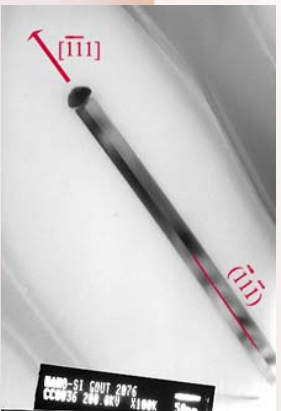
- stockage d'énergie :  $\mu$ batteries
- récupération d'énergie:
  - générateurs thermoélectriques
  - cellules solaires



- **Electronique organique**  
Technologie OTFT



- **Nanocomposants**  
Technologies CNT, NW

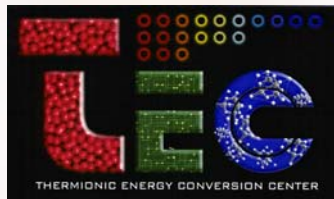


# 1 Organisation du LCH-Thermoélectricité et partenaires



## Organisation LCH Filière Thermoélectricité:

- Marc Plissonnier : chef de projet
- Natalio Mingo : théorie sur le transport, simulations
- Guillaume Savelli : développement matériaux
- *et al.* : conception de dispositifs, caractérisations, analyses optiques...



**CPMOH : Centre de Physique Moléculaire  
Optique et Hertzienne**  
- Bordeaux (France) -

Contact: Stephan Dilhaire  
Objet: - Caractérisation thermique  
- Analyses transport des phonons

**TEC : Thermionic Energy Conversion Center**  
- Santa Cruz (CA) -

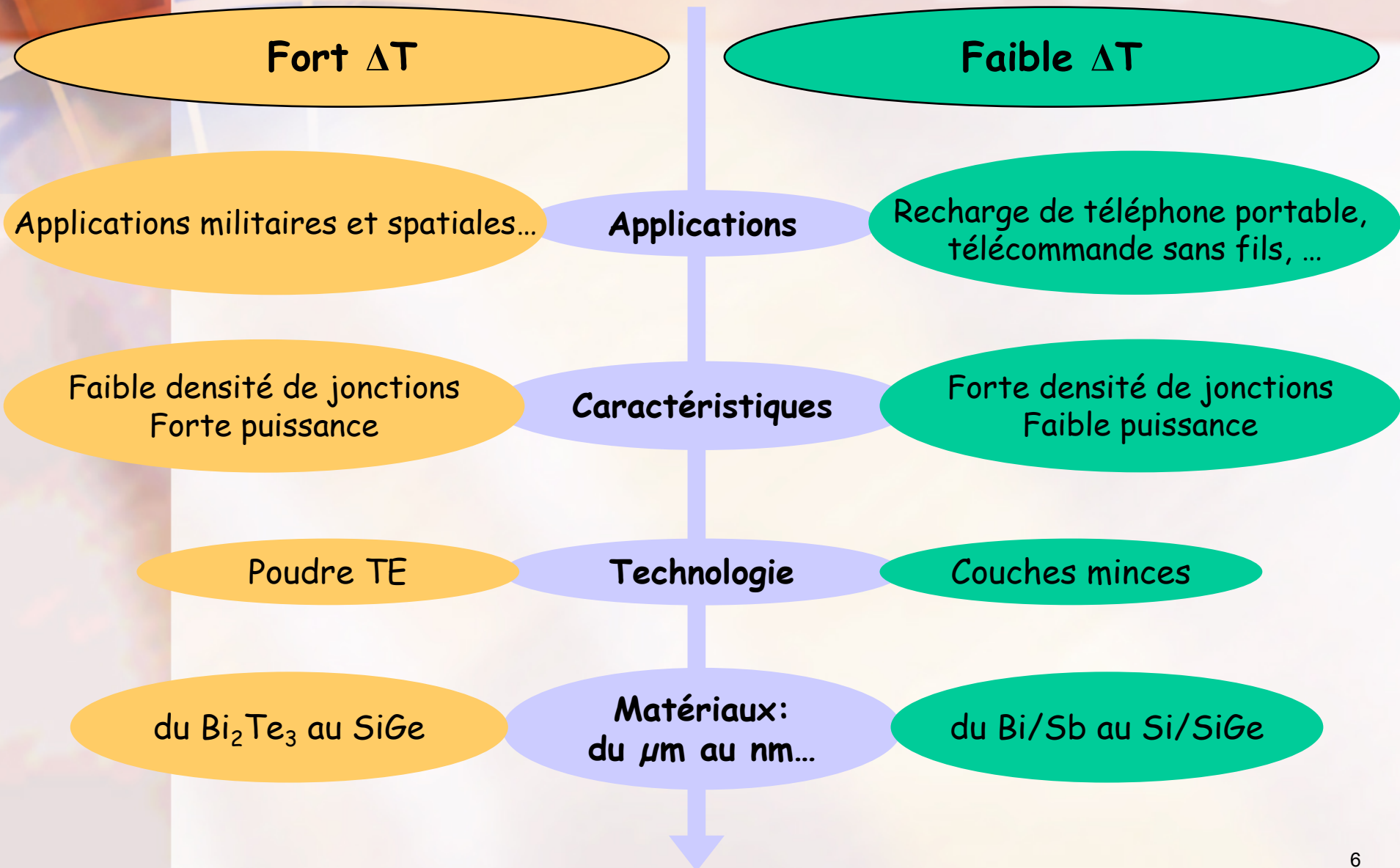
Contact : Ali Shakouri (TEC Director)  
Objet : mesures du ZT par méthode Harman

## .Objectifs ciblés:

- Développement d'architectures adaptées pour des applications spécifiques telles l'alimentation de capteurs
- Gamme de puissance : de  $5\mu\text{W}$  à  $20\text{mW}$  (selon  $\Delta T$ )
- Utilisation des technologies de la microélectronique : PVD, CVD photolithographie...

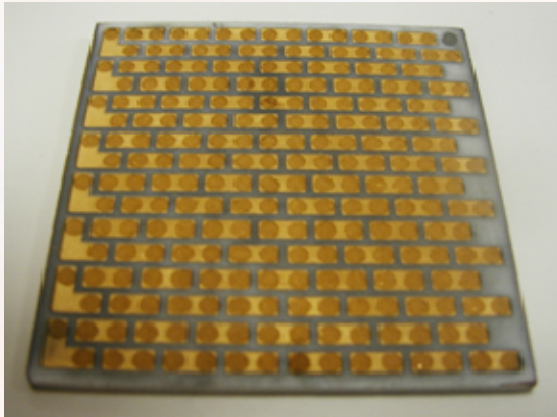
## .Applications:

- .  $\Delta T < 10^\circ\text{C}$  : recharge de téléphone portable, télécommande sans fils, pacemaker implanté, détection de niveaux critiques...
- .  $100^\circ\text{C} < \Delta T$  : récupération d'énergie thermique (moteurs, station thermonucléaire, four...), applications militaires et spatiales...



*. Objectifs :* réalisation de dispositifs à partir de micro et nano-poudre de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et SiGe dopées.

### Caractéristiques:



$$\Phi_{\text{holes}} = 1.8 \text{ mm}$$

- Substrat en céramique: Macor
- Dimensions:  $50 \times 50 \times 2 \text{ mm}^3$
- Éléments TE: poudres  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dopées (n-leg = Se ; p-leg = Sb)
- Connections métalliques: Ti + Au réalisées par dépôt PVD pulvérisation à l'aide de masques mécaniques
- 120 jonctions de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  connectées électriquement

## Performances:

### Puissance utile :

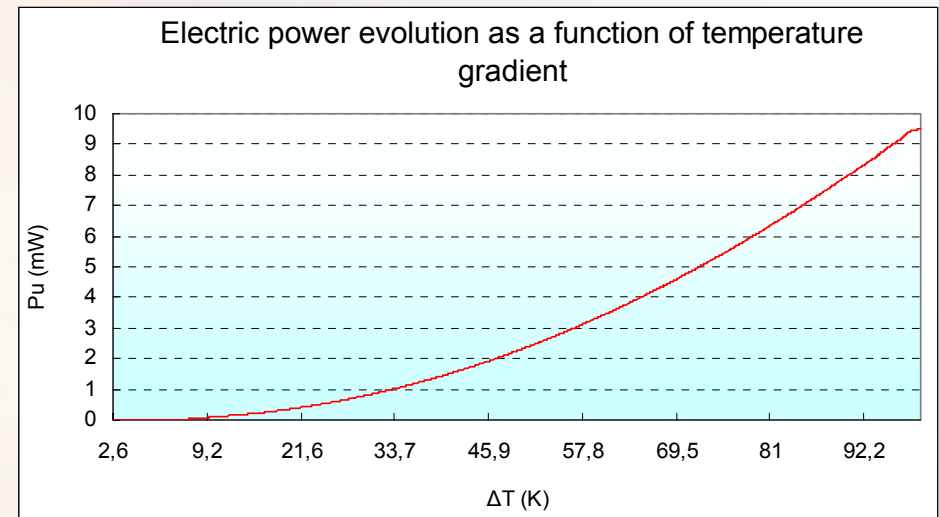
$$P = 140 \mu\text{W} (\Delta T = 10^\circ\text{C})$$

$$P = 9.5 \text{mW} (\Delta T = 95^\circ\text{C})$$

### Effet Seebeck :

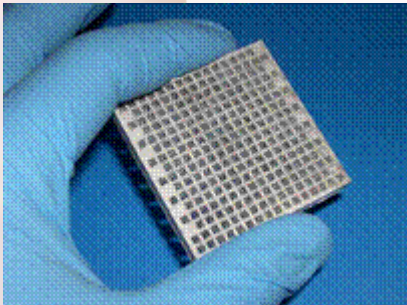
$$U = 1.5 \text{V} (\Delta T = 95^\circ\text{C})$$

$$(I_{cc} = 25 \text{mA})$$



## Evolution:

→ Utilisation de poudre SiGe et substrat nanoporeux



. mesure du pouvoir TE d'1 jonction SiGe n-p :  $300 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$

. première intégration de nanopoudre SiGe dans un substrat nanoporeux



### 3 Dispositifs Bi – Sb

. *Objectifs* : conception and réalisation de dispositifs 2D et 3D avec les éléments Bi-Sb

. *Méthode* : par pulvérisation - PVD (Dépôt Physique en phase Vapeur)

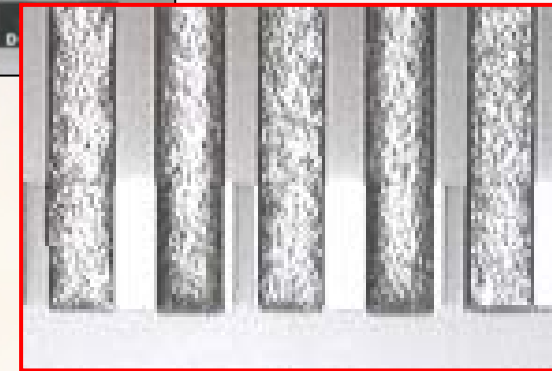
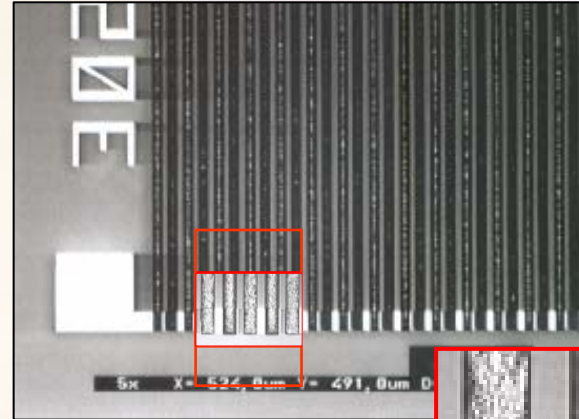
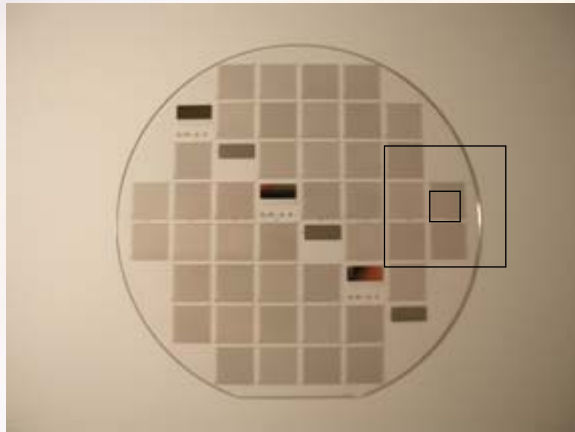
. *Stratégie* :

- Développement de dispositifs avec des matériaux TE bien connus
- Acquisition d'un savoir-faire en vue de l'intégration de matériaux plus compétitifs

# 3 Dispositifs Bi – Sb

25<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Vienna (A), 2006

## . Dispositifs 2D



### Caractéristiques:

- Substrat : verre
- Dimensions : 1 cm<sup>2</sup> - 42 puces
- Éléments TE: Bi et Sb
- Dimensions des lignes: 20, 30 et 40 μm espacées de 20 μm
- Connections métalliques : Ti + Au
- Nombre total de jonctions : de 83 à 125 jonctions

# 3 Dispositifs Bi – Sb

25<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Vienna (A), 2006



## .Etape cruciale : recuit

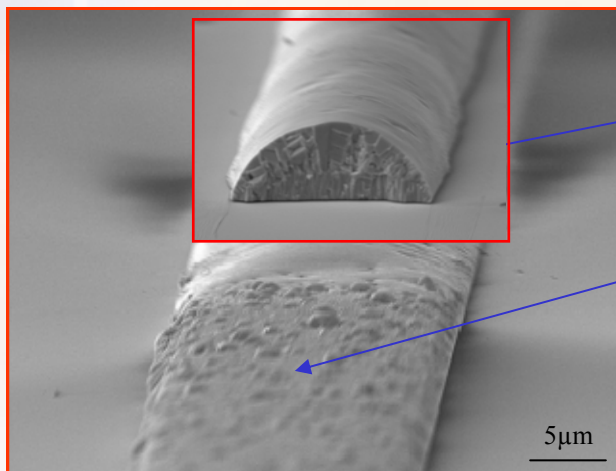
- Bismuth bien connu pour se déposer sous la forme de grains (D. E. Beutler, N. Giordano<sup>2</sup>).
- En PVD, la pulvérisation permet d'obtenir des tailles de grains plus petites que par évaporation<sup>2</sup>.
- De plus, différentes conditions de recuit ont été étudiées pour réduire la taille des grains : la résistivité décroît avec la taille des grains
- Recuit réalisé par laser, plus efficace que par four.

<sup>2</sup>"Localization and electron-electron interactions effects in thin Bi wires and films", *Physical Review B*, Vol. 38, No. 1, (1988), pp. 8-19.

# 3 Dispositifs Bi – Sb

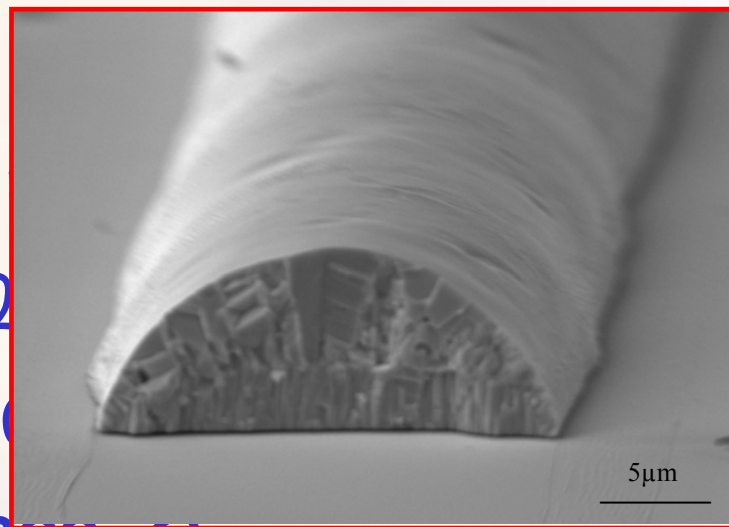
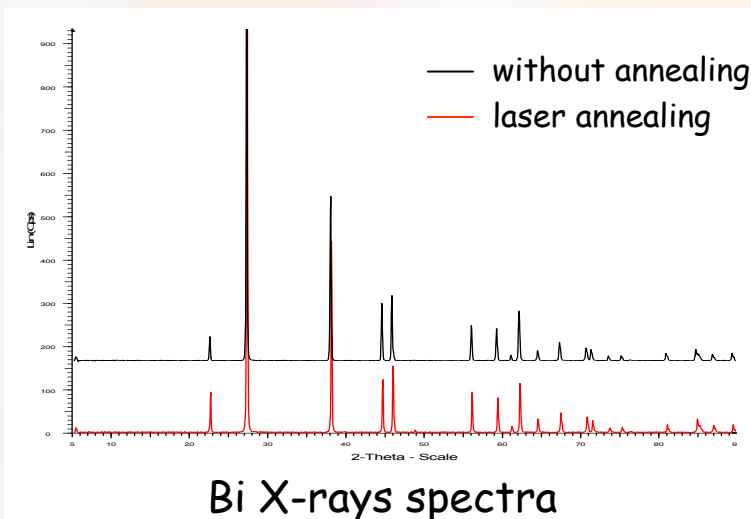
25<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Vienna (A), 2006

## .Recuit du bismuth par laser:



Partie recuite

Partie non recuite



ité  
µΩ  
: 90  
: 800µΩ.cm

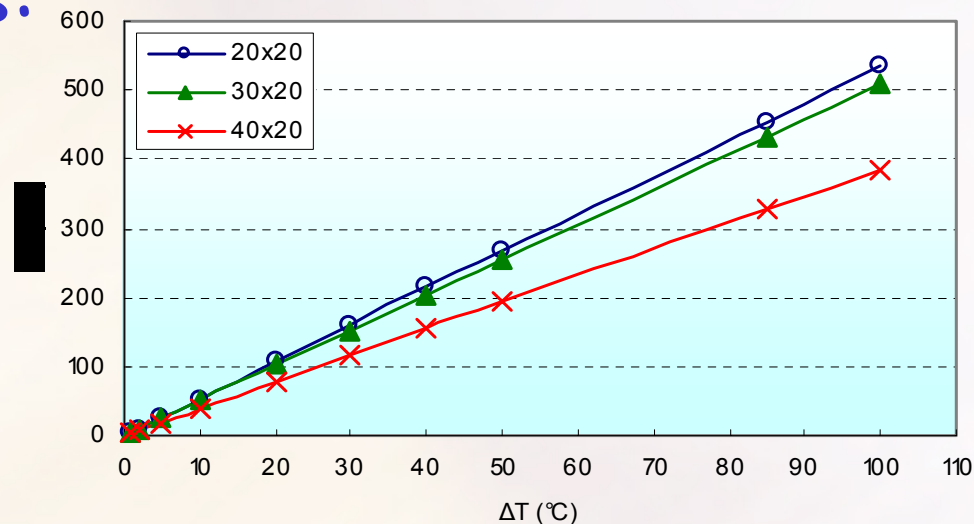
# 3 Dispositifs Bi – Sb

25<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Vienna (A), 2006

## Résultats électriques:

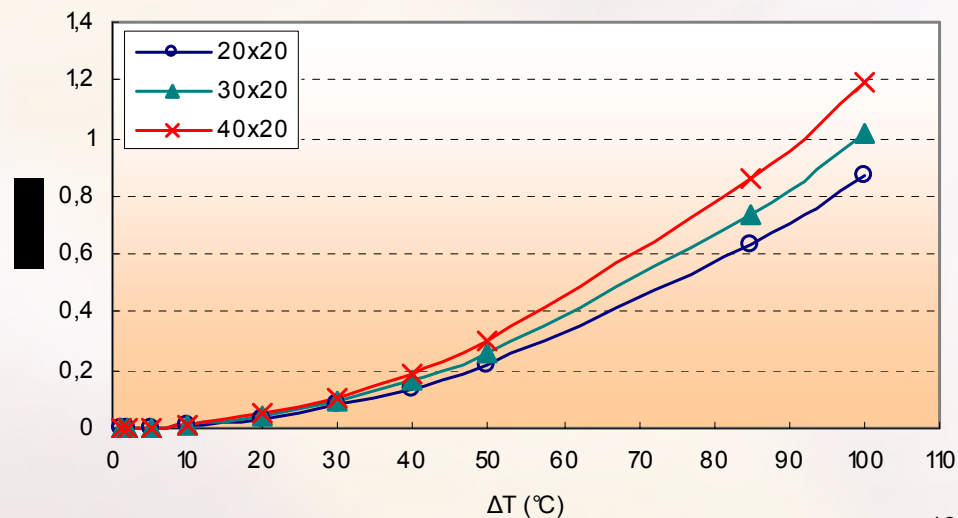
Effet Seebeck :

$$U = 0.54V (\Delta T = 100^{\circ}C)$$



Puissance utile :

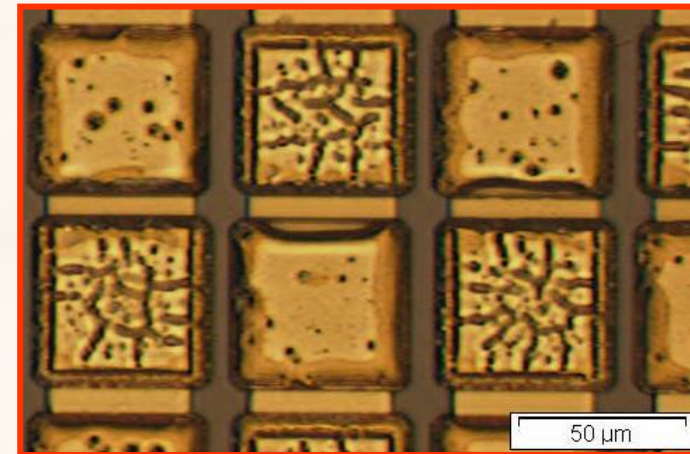
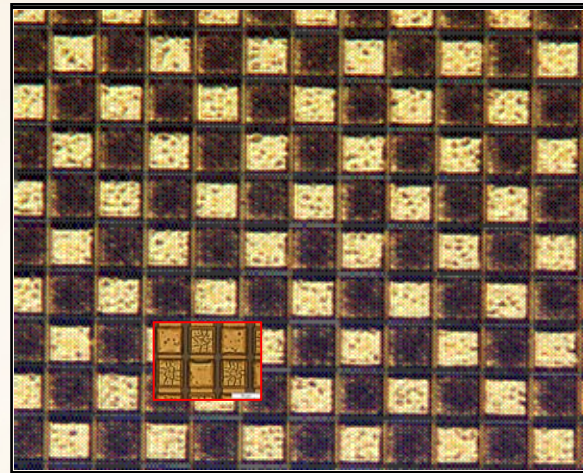
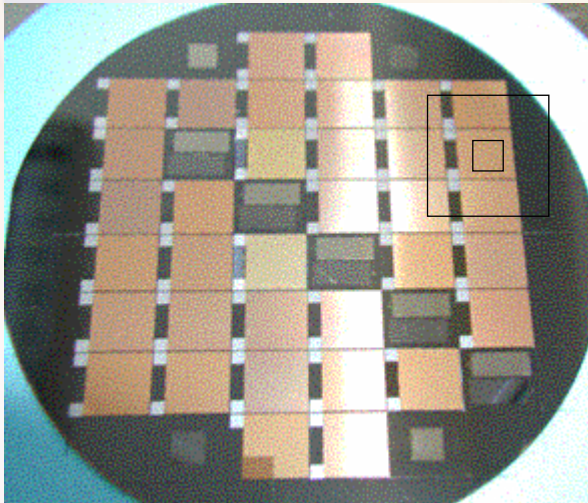
$$P = 1.2\mu W (\Delta T = 100^{\circ}C)$$



# 3 Dispositifs Bi – Sb

26<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Jeju Island (SK), 2007

## Evolution 3D



### Caractéristiques:

- Substrat: wafer silicium 4'
- Dimensions: 1 cm<sup>2</sup> - 35 puces
- Connections métalliques: Ti + Pt
- Dimensions des plots : 25,50,100μm<sup>2</sup> espacées de 3,5 ou 10μm
- Nombre total de jonctions : de 9000 à 60000 jonctions

# 3 Dispositifs Bi – Sb

26<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Jeju Island (SK), 2007

Estimation des résultats (pour  $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ ):

pattern number	devices ( $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ )	legs spacing ( $\mu\text{m}$ )	junctions number	$R_g$ ( $\Omega$ )	$V_s$ (mV)	$P_u$ (mW)
1	25x25	3	63700	3281	701	1.5
2		5	55400	7202	609	1.3
3		10	40600	5278	447	0.9
4	50x50	3	17700	575	195	1.6
5		5	16400	533	180	1.5
6		10	13800	449	152	1.3
7	100x100	5	9600	78	106	3.6

→ Récupération d'énergie de 0.9 à 3.6 mW

## 4 Perspectives: intégration de SL

. *Objectifs* : intégration de superréseaux Si-SiGe dans les dispositifs

. *Avantages* :

- matériaux compatibles avec l'industrie du semiconducteur et biocompatibles
- faible conductivité thermique, fort ZT...



## . Objectifs : structures en superréseaux:

- Matériaux TE : Si, SiGe (ajout de carbone possible pour réaliser des couches de SiGeC)
- Dopage : type n = phosphore ; type p = bore
- Contrôle de :
  - épaisseur des couches (de 4nm à qq microns)
  - concentration du dopage (jusqu'à qq  $10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>)
  - stoechiométrie du Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>
  - différentes structures cristallographiques (polycristalline, monocristalline)
- Outils de caractérisation : méthode 4 pointes, SEM-TEM, SIMS, ellipsométrie, diffraction par rayon X
- Méthode d'élaboration : par CVD (Dépôt Chimique en phase Vapeur)

## . Pourquoi la CVD ?

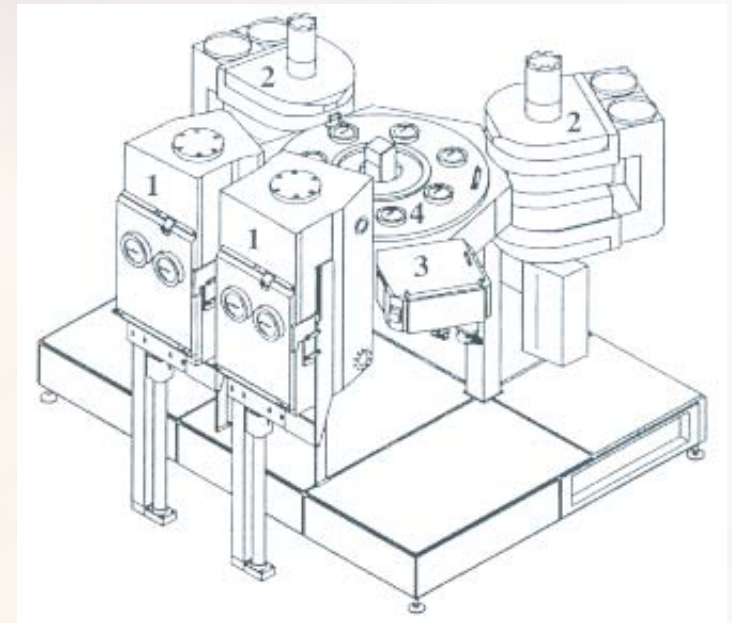
<i>Critères</i>	<i>MBE</i>	<i>PVD</i>	<i>CVD</i>
Vitesse de croissance		X	X
Pureté de la couche	X		X
Réalisation de couches poly - monocristallines	mono	poly	poly et mono
Adaptabilité de la stoechiométrie	X		X
Dopage des matériaux in-situ		X	X
Homogénéité du dopage sur l'épaisseur de couche		X	X
Facilité de réalisation de superréseaux	X		X

→ la CVD est la technique qui répond à tous les principaux critères pour la réalisation de superréseaux

→ de plus, dans un cadre de développement, la CVD est la plus adaptée 18

## 4 Perspectives: intégration de SL

### . L'équipement CVD :



- 1 – sas de (dé)chargement
- 2 – chambres de dépôt
- 3 – chambre de refroidissement et d'alignement
- 4 – chambre de transfert

# 4 Perspectives: intégration de SL

## . Cinétique de croissance :

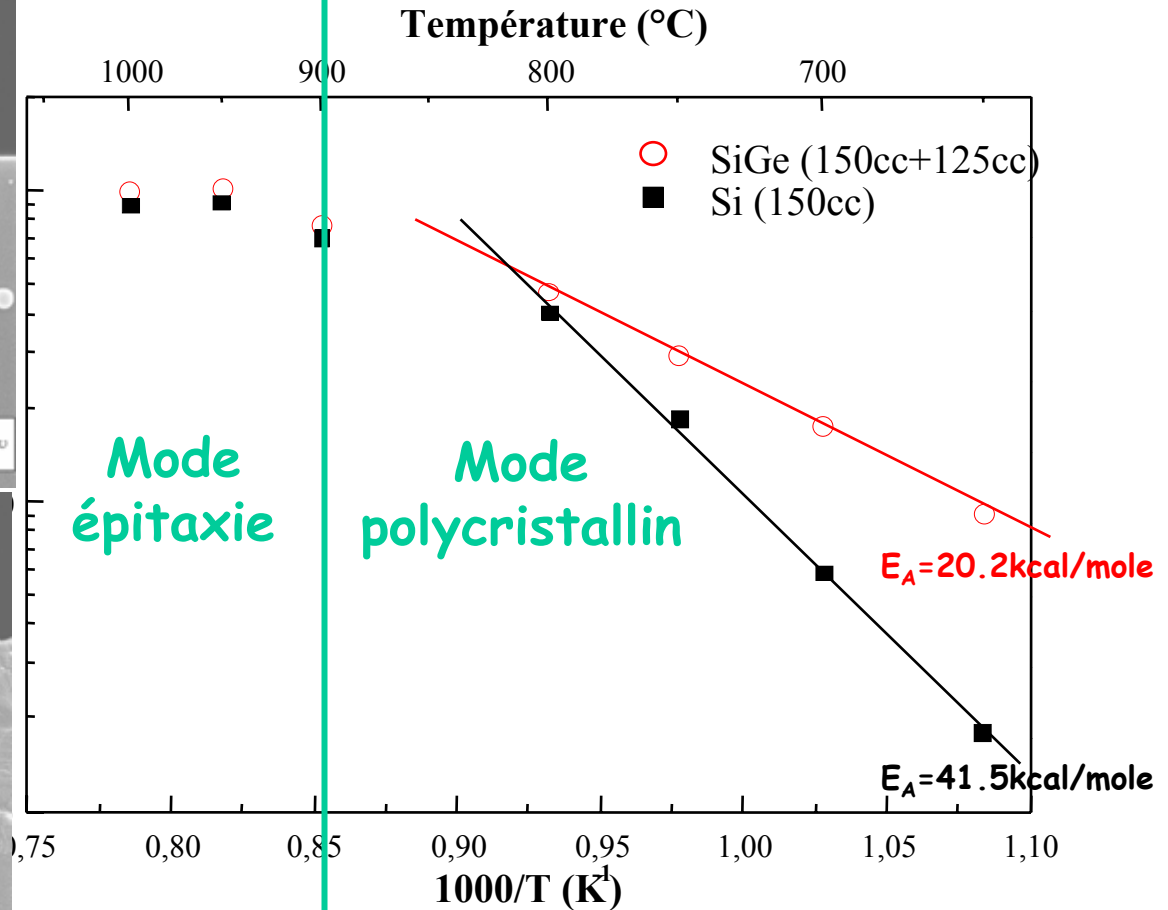
Couche épitaxie à 1000°C

440nm

200nm Mag = 100.00 K X EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 22 Dec 2005  
LITEN DTEN WD = 2 mm User Name = FAUCHERAND  
File Name = CENT 21D 018f

Couche poly à 800°C

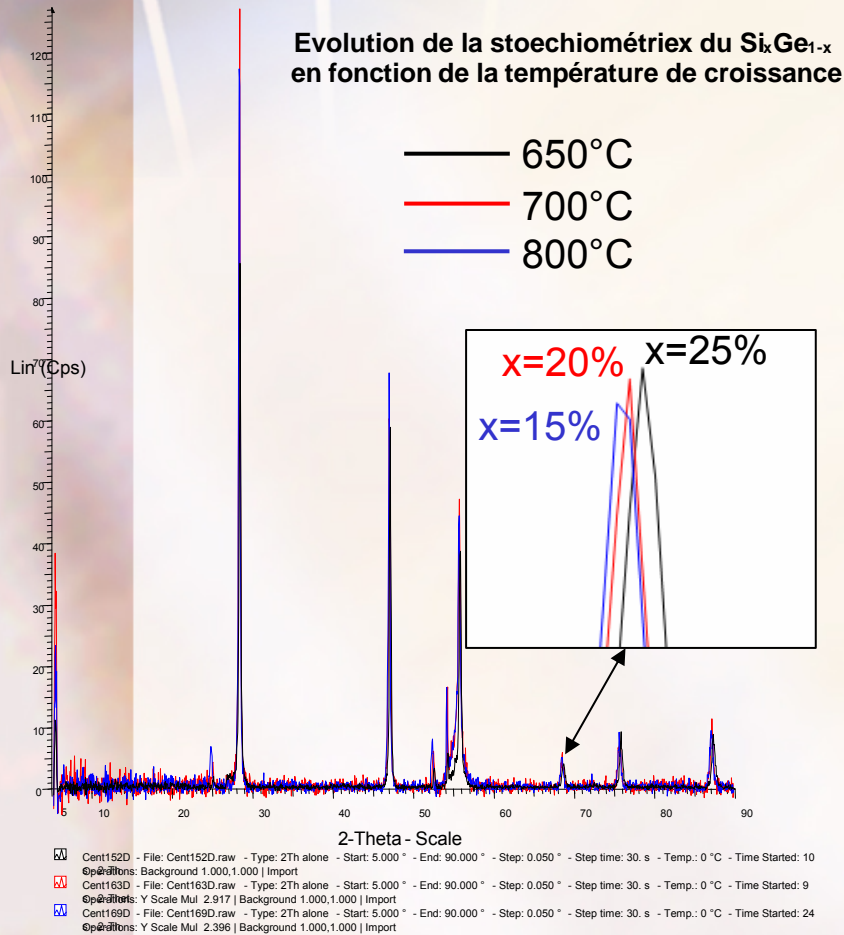
200nm Mag = 900.00 K X EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 22 Dec 2005  
LITEN DTEN WD = 2 mm User Name = FAUCHERAND  
File Name = CENT 17D 018f



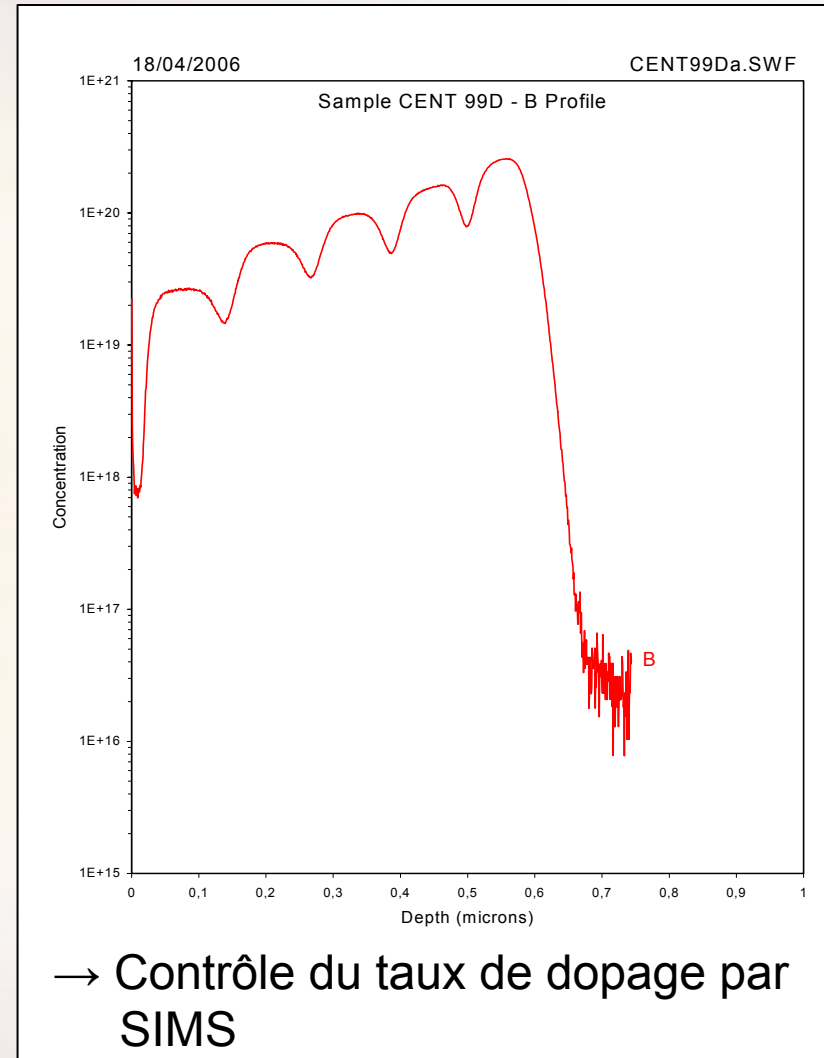
# 4 Perspectives: intégration de SL

. Stoechiométrie du  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  :

. Taux de dopage :



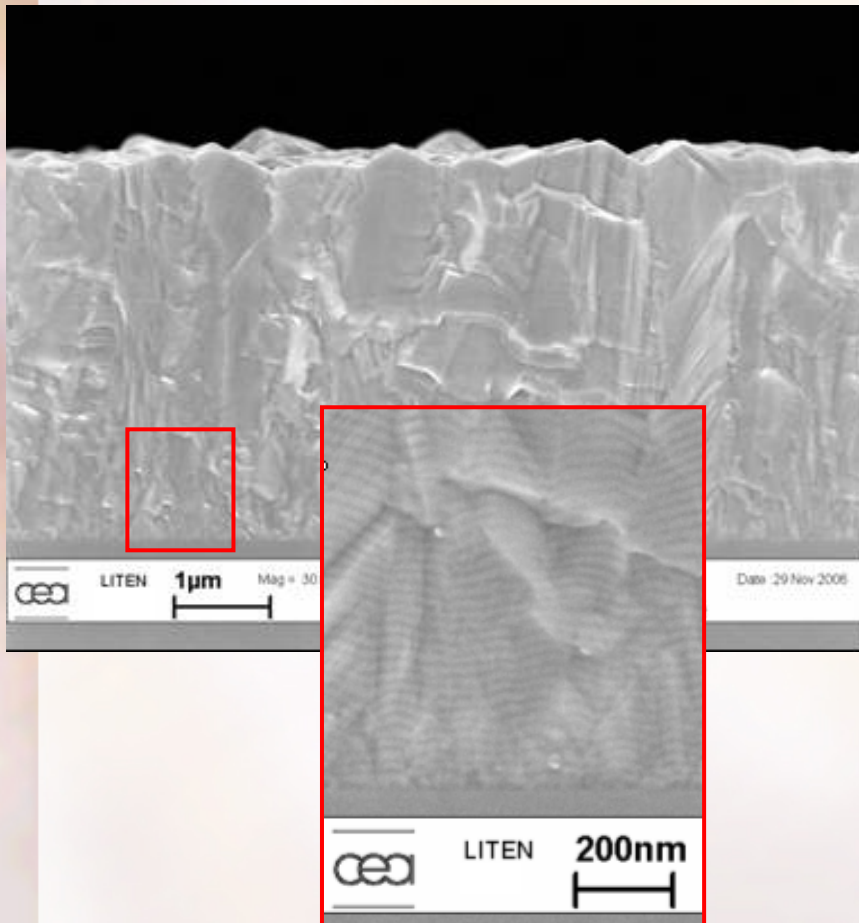
→ DRX : déplacement du pic permet de remonter à la stoechiométrie du  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$



# 4 Perspectives: intégration de SL

## . Structures en superréseaux Si-SiGe:

1 – structure polycristalline :



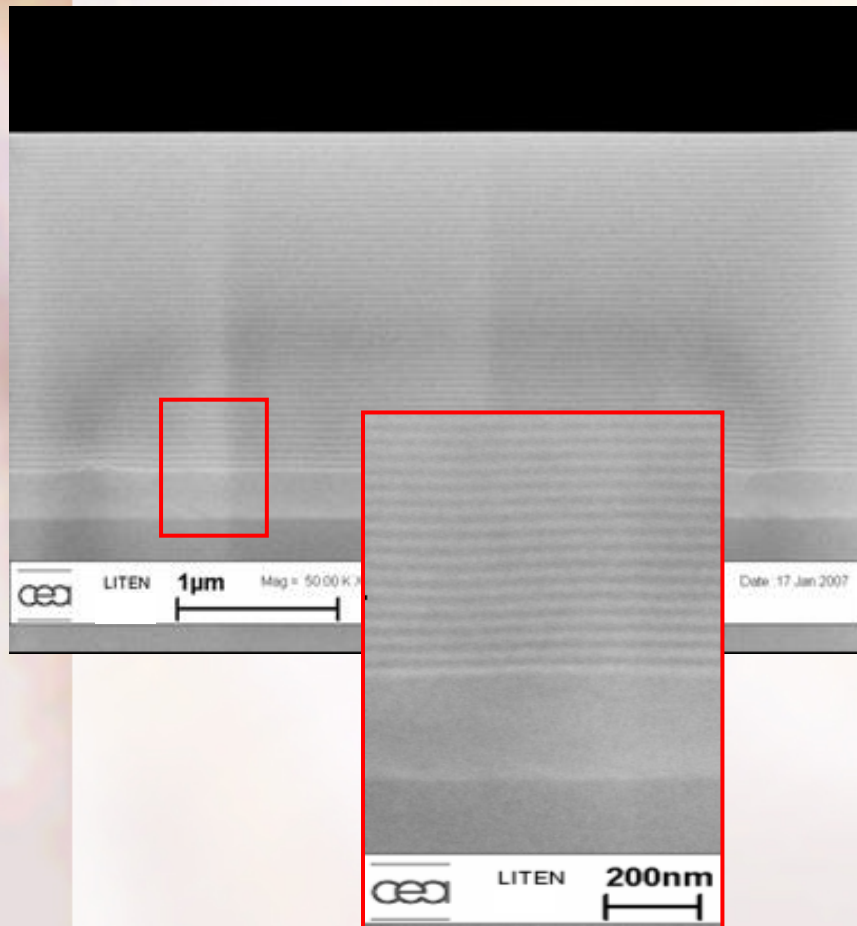
### Caractéristiques:

- . Structure Si-Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub> dopée
- . Épaisseur totale : 5 μm
- . Épaisseur d'une monocouche :  
Si(10nm) – SiGe(10nm)
- . Nombre de période : 250  
(soit 500 couches)

# 4 Perspectives: intégration de SL

## . Structures en superréseaux Si-SiGe:

2 – structure monocristalline:



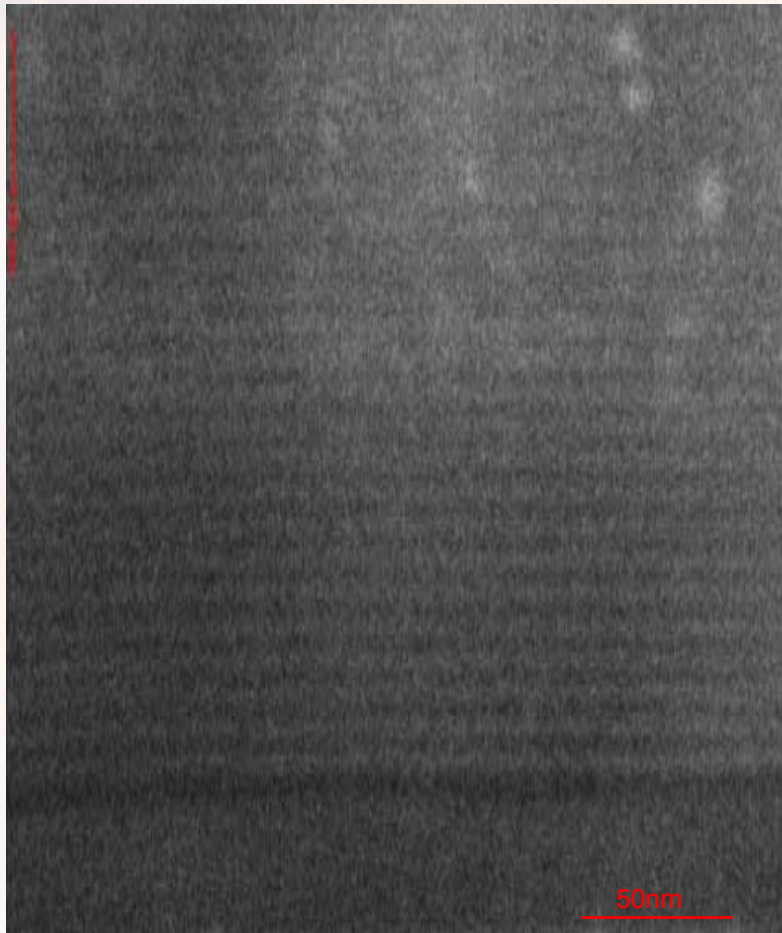
### Caractéristiques :

- . Structure Si-Si<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub> dopée
- . Épaisseur totale : 3 μm
- . Épaisseur d'une monocouche :  
Si(20nm) – SiGe(20nm)
- . Nombre de période : 75  
(soit 150 couches)

# 4 Perspectives: intégration de SL

## . Structures en superréseaux Si-SiGe:

3 - structure monocristalline à très faible épaisseur n°1 :



### Caractéristiques :

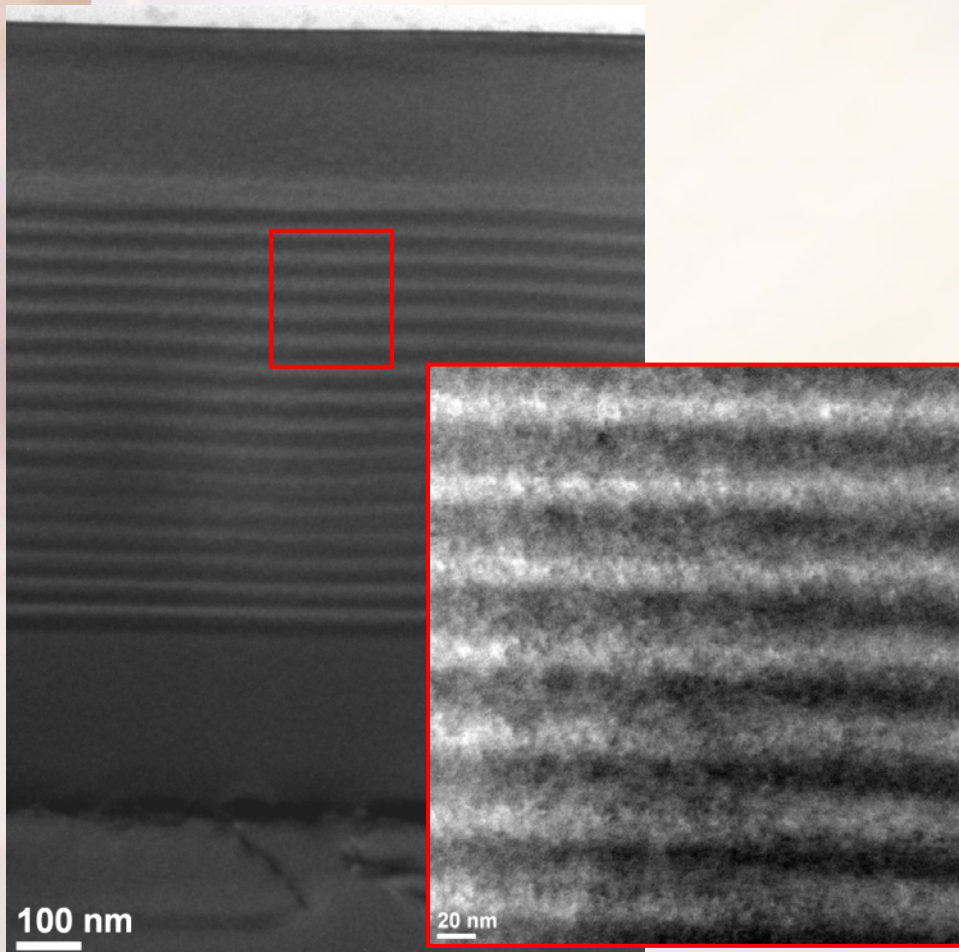
- . Structure Si-Si<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>
- . Épaisseur totale : 1.4µm
- . Épaisseur d'une monocouche :  
Si(4nm) – SiGe(8nm)
- . Nombre de période : 120  
(soit 240 couches)



# 4 Perspectives: intégration de SL

## . Structures en superréseaux Si-SiGe:

3 - structure monocristalline à très faible épaisseur n°2 :



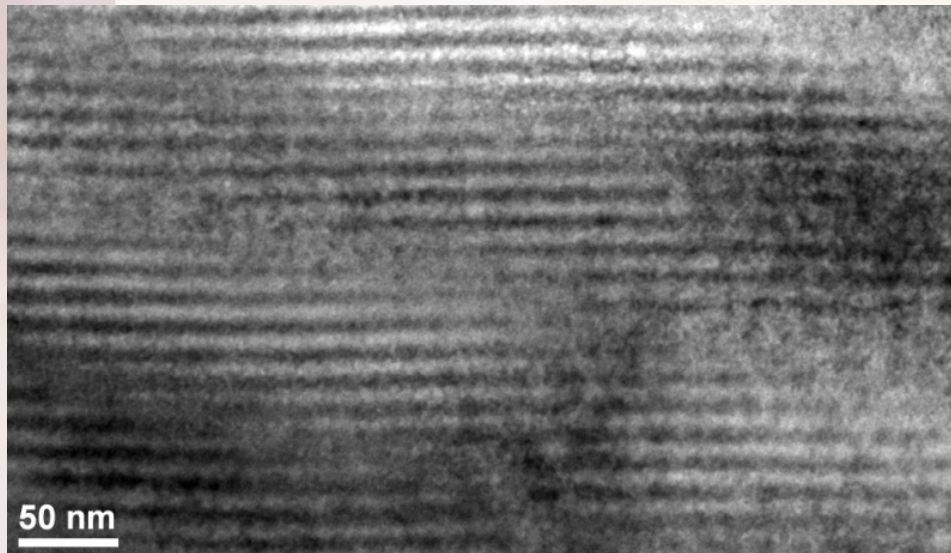
### Caractéristiques :

- . Structure Si-Si<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>
- . Épaisseur totale : 1.2μm
- . Épaisseur d'une monocouche :  
Si(20nm) – SiGe(40nm)
- . Nombre de période : 16  
(soit 32 couches)

## 4 Perspectives: intégration de SL

### . Structures en superréseaux Si-SiGe:

3 - structure monocristalline à très faible épaisseur n°3 :



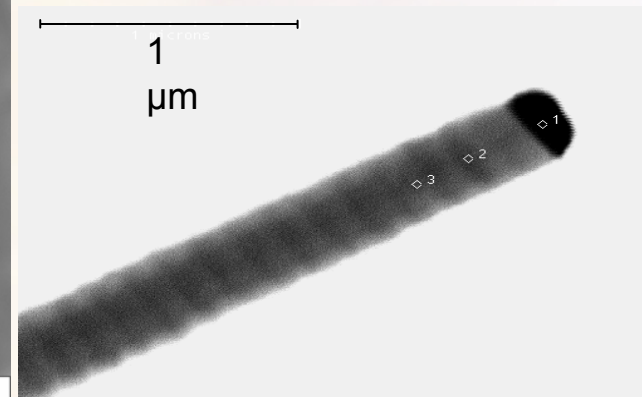
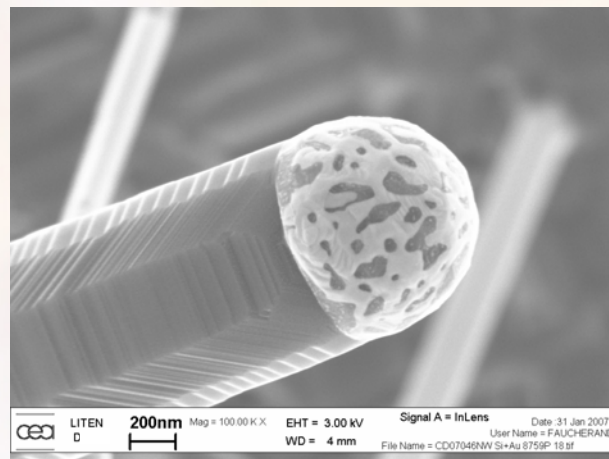
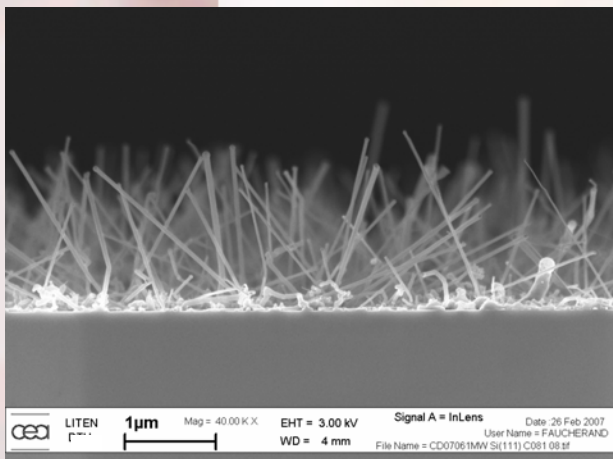
#### Caractéristiques:

- . Structure Si-Si<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>
- . Épaisseur totale : 0.96μm
- . Épaisseur d'une monocouche :  
Si(8nm) – SiGe(8nm)
- . Nombre de période : 60  
(soit 120 couches)

# 4 Mais aussi...

## . Nanofils Si – SiGe – Si/SiGe :

- Croissance de :
- nanofils Si
  - nanofils SiGe
  - nanofils dopés
  - nanofils en superréseaux



- Regain de l'opinion mondiale sur l'intérêt des dispositifs thermoélectriques grâce au développement avancé des matériaux nanostructurés
- Efforts soutenus du CEA / Liten R&D pour le développement de ces matériaux nanostructurés sous forme bulk ou couches minces
- Optimisation des modules selon les besoins pour les applications du CEA / Liten comme les réseaux de capteurs sans fil, l'industrie textile...