

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE



Thèse de Doctorat en Science

Spécialité : Electronique

Option : Microélectronique

Présenté par

M. ZOUAK Belkacem

THÈME

Etude et réalisation d'un dispositif hybride Photovoltaïque-Thermoélectrique

Thèse soutenue le : 25/09/2019

devant le jury composé de :

M. Mohammed MEGHERBI	Président	Professeur	UMMTO
M. Mohammed Said BELKAID	Rapporteur	Professeur	UMMTO
M ^{lle} . Djedjiga HATEM	Examinatrice	M.C.A	UMMTO
M. Amar HADJ ARAB	Examineur	Directeur de recherches	CDER
M. Abdelkrim KHIREDDINE	Examineur	Professeur	UAM Béjaia
M. Abdellah MEDJDOUB	Examineur	M.C.A	UAM Béjaia

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué en partie au sein du laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE) de l'université Mouloud MAMMERY de Tizi Ouzou et les caractérisations au laboratoire de l'équipe Opto-électronique et Photovoltaïque (OPTO-PV) de l'Institut Matériaux Microélectronique Nanoscience de Provence (IM2NP), Marseille.

J'adresse mes remerciements au Professeur BELKAID Mohammed Saïd, Doyen de la faculté Génie Electrique et Informatique et mon Directeur de thèse, pour ses précieux conseils et ses orientations tout au long du travail accompli dans cette thèse.

Je tiens aussi à remercier profondément le Dr Rachid ZIRMI, enseignant à l'UMMTO, je lui témoigne ma profonde gratitude pour son soutien scientifique, son aide pour l'élaboration du Mg_2Si , ainsi que pour ses orientations.

Je remercie le Professeur Mohammed MEGHERBI pour avoir accepté de me faire l'honneur de présider le jury de ma soutenance de Doctorat.

Je remercie M^{lle} Djedjiga HATEM, Maitre conférence A, à l'UMMTO, d'avoir accepté de me faire l'honneur de juger ce travail et de m'avoir accordé un peu de son temps précieux.

Je remercie également Monsieur Amar HADJ ARAB, Directeur de recherches au centre de développement des énergies renouvelables (CDER) d'Alger, pour avoir accepté de me faire l'honneur de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Abdelkrim KHIREDDINE, Professeur à l'université de Béjaia, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur Abdellah MEDJDOUB, Maitre conférences A, à l'université de Béjaia, qui me fait l'honneur d'être examinateur de ma thèse.

Mes remerciements vont au Professeur Marcel PASQUINELLI pour son accueil dans l'équipe OPTO-PV à l'IM2NP de Marseille et pour sa disponibilité et je remercie les responsables de l'IM2NP pour m'avoir accueilli.

Mes remerciements au Dr M.TOUAT, Chef de Département d'Automatique, pour son aide et pour ses encouragements.

Un grand merci à Eric ALLENO, chargé de Recherche de l'institut de chimie et des matériaux PARIS-EST, pour l'élaboration du Mg₂Si massif.

Mes remerciements à David DUCHE pour la formation sur la Microscope à Force Atomique (AFM).

J'aimerais aussi exprimer ma gratitude à David Kekeli N'KONOU, doctorant au sein de l'équipe OPTO-PV, pour son aide pour la caractérisation AFM et pour la mesure de l'épaisseur, ainsi que pour ses orientations dans les différentes équipes de l'IM2NP.

Je remercie également Khalid HOUMMADA pour les recuits thermiques sous vide.

J'adresse aussi mes remerciements à Mme Nathalie ESCOBAS pour les caractérisations avec la diffraction des rayons X (DRX).

Mes vifs remerciements à Mr Nouredine DERGUINI, pour ses conseils et pour ses orientations.

Je tiens à remercier en particulier mes amis : R.ZIRMI, A.ARDJAL, M.NACHEF, N.BOUBRIK, M.MESROUK pour leurs soutiens.

Je remercie tout les membres de l'équipe MDEP du laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE).

*A mon père et à ma mère
A mes frères et à ma sœur
A mes nièces Célya et Fathma
A toute ma famille*

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale	14
-----------------------------	----

Chapitre I : La thermoélectricité et les matériaux thermoélectriques

I. Introduction.....	17
II. Quelques dates importantes	17
III. Les effets thermoélectriques	18
III.1.L'effet Seebeck	18
III.2.L'effet Peltier	18
III.3.L'Effet Thomson	20
III.4.La conductivité thermique dans les solides	20
IV. Le facteur de mérite et le rendement conversion	21
IV.1.Le facteur de mérite.....	21
IV.2.Le rendement de conversion	23
IV.3.Les module thermoélectriques	24
V. Le choix des matériaux thermoélectriques.....	25
V.1. Les matériaux thermoélectriques conventionnels.....	25
V.2. Le concept PGEC: « Phonon Glass Electron Crystal »	26
VI. Etat de l'art sur le composé Mg ₂ Si	27
VI.1. Méthode de d'élaboration.....	29
a. Mg ₂ Si massif	29
b. Synthèse des couches minces de Mg ₂ Si	30
VI.2. Propriétés thermoélectriques du Mg ₂ Si	31
VII. Applications des modules thermoélectriques	34
VIII. Conclusion.....	37

Chapitre 2 : Formation du Mg₂Si thermoélectrique

I. Croissance des siliciures	39
I.1.Rappel sur la diffusion	39
I.1.1.Mécanisme lacunaire	39

I.1.2.Mécanisme interstitiel direct.....	39
I.1.3.Mécanisme auto-interstitiel indirect	39
I.1.4.Equations de Fick	39
I.1.5.Equation de Nerst-Einstein	40
I.2. Mécanisme de germination	42
II. Couple de diffusion : cas des films minces	44
II.1. Croissance d'une seule phase.....	45
a. Croissance limitée par la réaction.....	46
b. Croissance linéaire parabolique.....	47
II.2. Croissance simultanée de deux phases A_2B et AB	48
III. Formation du siliciure de magnésium (Mg_2Si)	49

Chapitre 3 : Procédures expérimentales

I. Introduction.....	51
II. Elaboration du Mg_2Si par frittage flash ou SPS (S park P lasma S intering).....	51
III. Nettoyage des substrats silicium pour les couches minces et ultraminces	52
IV. Elaboration des couches minces de Mg_2Si par pulvérisation cathodique.....	52
V. Elaboration des couches ultra minces de Mg_2Si par épitaxie jet moléculaire « M BE » (M olecular B eam E pitaxy)	55
V.1. Principe	55
VI. Techniques de caractérisation	57
VI.1.Cas des couches minces	57
VI.1.1. La diffraction des rayons X (XRD)	57
VI.1.2. Le microscope électronique à balayage (MEB)	58
VI.1.3. La microscopie à force atomique (AFM)	60
VI.2. Cas des couches ultra-minces.....	62
VI.2.1 La Spectroscopie d'électrons d'Auger (AES)	62
a. Principe.....	62
b. Schéma de principe	63
VI.2.2 La microscopie à effet tunnel ou STM (S canning T unneling M icroscopy)	64
VI.2.3 L'effet tunnel	65
VII. Conclusion	66

Chapitre 4 : Résultats et interprétations

I. Introduction.....	67
II. Caractérisation du Mg ₂ Si massif	67
II.1. Caractérisation avec la DRX.....	67
II.2. Caractérisation avec l'AFM.....	68
III. Caractérisation Auger du substrat Silicium avant le dépôt	68
IV. Caractérisation après le dépôt	69
IV.1 Caractérisation DRX des couches minces	69
IV.1.1. Caractérisation avant recuit	69
IV.1.2. Caractérisation après recuit	70
a. Effet du temps de recuit	70
b. Effet de la pression de recuit	71
c. Effet de la température de recuit	73
IV.2. Caractérisation AFM des couches minces.....	74
IV.3. Caractérisation MEB des couches minces.....	75
V. Caractérisation des couches ultra-minces de Mg ₂ Si	76
V. 1. Caractérisation par spectroscopie Auger (AES)	76
V. 2. Caractérisation par microscopie à effet tunnel (STM).....	77
VI. Conclusion	79

Chapitre 5 : Simulation d'un dispositif hybride photovoltaïque-thermoélectrique (PV-GTE)

I. Introduction.....	81
II. Rappels sur les dispositifs photovoltaïques.....	82
II.1.La cellule solaire	82
II.2.La jonction PN	84
II.3.Caractéristique I(V) de la cellule solaire	85
III. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.....	86
IV. Association des cellules solaires photovoltaïques	87
IV.1.Association série.....	87
IV.2.Association parallèle	87
V. Configuration d'un générateur thermoélectrique (GTE).....	88
VI. Schéma d'un dispositif hybride photovoltaïque-thermoélectrique (PV-GTE).....	89

VII. Circuit électrique équivalent du dispositif hybride PV-GTE	90
VIII. Equations régissant le système hybride photovoltaïque-thermoélectrique	90
IX. Simulation du dispositif PV-GTE sous l'environnement Multiphysics	92
X. Résultats de la simulation.....	94
X.1.Distribution de la température le long du dispositif PV-GTE	94
X.2.Tension électrique générée par le GTE	94
XI. Performances électriques du dispositif hybride sous Matlab/Simulink.....	96
XI.1.Effet de la température sur la caractéristique $I(V)$ de la cellule solaire.....	97
XI.2.Effet de la température sur la caractéristique $P(V)$ de la cellule solaire	97
XI.3.Caractéristique $P(V)$ du module thermoélectrique	98
XII. Caractéristiques électriques du dispositif PV-GTE sous Matlab/Simulink.....	99
XIII. Conclusion.....	101
Conclusion générale et perspectives	102
Bibliographie.....	105

Table des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Description de l'effet Seebeck.

Figure I.2 : Description de l'effet Peltier.

Figure I.3: Variation schématique des propriétés de transport des solides en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante.

Figure I.4: représentation schématique d'un module thermoélectrique.

Figure I.5: Evolution du facteur de mérite de différents matériaux conventionnels en fonction de la température.

Figure I.6: matériaux thermoélectriques, (a): skutterudites et (b) : structure complexe.

Figure I.7 : Structure cristalline type anti-fluorine du composé Mg_2Si .

Figure I.8 : Schéma représentant le dispositif expérimental de l'opération de pressage à chaud.

Figure I.9 : variation de la résistivité électrique ρ d'une couche mince de Mg_2Si en fonction de la température.

Figure I.10 : variation du coefficient Seebeck S d'une couche mince de Mg_2Si en fonction de la température.

Figure I.11 : variation du facteur de puissance S^2/ρ d'une couche mince de Mg_2Si en fonction de la température.

Figure I.12 : (a) ; Radio alimentée par module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole, (b) : four à bois avec module thermoélectrique intégré pour la production d'électricité.

Figure I.13 : Montre Thermique Seiko, (a) : le produit, (b) : coupe transversale; (c) : schéma d'un module thermoélectrique.

Figure I.14 : Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule.

Figure I.15 : Sonde spatiale Pioneer 10 alimentée par un générateur thermoélectrique à radio-isotope et le schéma de principe du générateur

Figure I.16 : refroidissement à base de modules thermoélectriques : glaciers.

Chapitre II

Figure II.1: Expérience de Darken : mise en évidence de la redistribution du carbone dans un couple de diffusion FeC/FeCSi après un recuit de 13 jours à 1050°C.

Figure II.2 : Variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène.

Figure II.3: Germination de deux phases successives (droite) et diagramme d'énergie libre correspondant (gauche).

Figure II.4 : Profil de concentration de l'élément A (partie gauche) prédit par le diagramme de phases (partie droite) pour le couple A/B après traitement thermique à une température T_0 .

Figure II.5 : Variation du potentiel chimique de A en fonction de la distance dans le couple de diffusion A/B. J_1^A et J_2^A sont respectivement les flux de A dans A_pB_q et à l'interface A_pB_q/B .

Figure II.6 : Représentation schématique de la croissance simultanée de deux phases A_2B et AB par réaction à l'état solide entre deux éléments A et B.

Figure II.7 : diagramme de phase binaire Mg-Si.

Chapitre III

Figure III.1 : Schéma de principe du frittage flash (SPS).

Figure III.2 : schéma de principe de la pulvérisation cathodique RF.

Figure III.3 : Schéma descriptif du four utilisé pour le traitement thermique sous vide des échantillons.

Figure III.4 : photographie du four sous vide utilisé pour le traitement des échantillons.

Figure III.5 : schéma du bâti d'épitaxie par jet moléculaire.

Figure III.6 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Figure III.7: photographie du diffractomètre utilisé dans le cadre de notre travail.

Figure III.8 : Schéma de principe d'un MEB.

Figure III.9 : Interaction électron-matière.

Figure III.10 : photos de l'AFM utilisé pour la caractérisation de l'état de surface des échantillons.

Figure III.11 : schéma de principe de fonctionnement d'un AFM.

Figure III.12 : Schéma de principe du microscope fonctionnant en mode tapping.

Figure III.13: excitation d'un atome par un électron haute énergie, avec deux cas d'émission. (a) : émission d'un électron Auger, (b) : émission d'un photon X.

Figure III.15 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel.

Figure III.16 : Représentation simplifiée de l'effet tunnel dans le STM.

Chapitre IV

Figure IV.1 : photographie de l'échantillon, (a) : la poudre Mg_2Si avant frittage, (b) l'échantillon obtenu après le frittage SPS.

Figure IV.2 : diagramme DRX de l'échantillon après frittage.

Figure IV.3: image AFM de l'échantillon après polissage.

Figure IV.4 : caractérisation AES de la surface du silicium avant le dépôt du magnésium.

Figure IV.5 : diagramme DRX du magnésium déposé sur le Silicium (Si).

Figure IV.6 : Diagramme DRX illustrant l'effet du temps de recuit sous vide sur la formation du Mg_2Si , (a) : Mg déposé, (b) : après 10 minutes de recuit sous vide de 10^{-6} mbar et à $150^\circ C$, (c) : après 20 minutes de recuit sous vide de 10^{-6} mbar et à $150^\circ C$, (d) : après 45 minutes de recuit sous vide de 10^{-6} mbar et à $150^\circ C$.

Figure IV.7 : Diagramme DRX illustrant l'effet de la pression de recuit sur la formation du Mg_2Si , (a) : Mg Déposé, (b) : échantillon Mg_2 recuit à 10^{-6} mbar et à $150^\circ C$ pendant 20 minutes, (c) : échantillon Mg_4 recuit à 10^{-3} mbar et à $150^\circ C$ pendant 20 minutes.

Figure IV.8 : Diagramme DRX illustrant l'effet du temps de recuit dans un four sous flux d'Argon sur la formation du Mg_2Si , (a) : échantillon Mg_5 recuit à $190^\circ C$ pendant 2h, (b) : échantillon Mg_6 recuit à $310^\circ C$ pendant 1h et (c) : échantillon Mg_7 recuit à $360^\circ C$ pendant 4h.

Figure IV.9 : images AFM, (a) : échantillon Mg_3 recuit sous vide et (b) : échantillon Mg_6 recuit sous argon.

Figure IV.10 : images MEB (a) et (b) de l'échantillon Mg_3 après recuit sous vide.

Figure IV.11 : spectres Auger avant et après recuit des échantillons Mg_8 , Mg_9 , Mg_{10} et Mg_{11} .

Figure IV.12 : Images STM de la surface de l'échantillon Mg_8 , (a) : images en deux dimensions (2d) et (b) : image en 3 dimensions (3d).

Figure IV.13 : Image STM de la surface de l'échantillon Mg_{10} , (a) état de surface et (b) : taille des grains sur cette surface.

Chapitre V

Figure V.7 : principe d'une cellule photovoltaïque.

Figure V.8 : structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque.

Figure V.9 : représentation schématique d'une jonction P-N.

Figure V.4: Caractéristique $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclairage d'une cellule photovoltaïque.

Figure V.5 : puissance maximale reçue par une charge (caractéristique courant-tension).

Figure V.6 : schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Figure V.7 : Caractéristique courant tension de (N_s) cellules en série.

Figure V.8 : caractéristique courant tension de (N_p) cellules en parallèle.

Figure V.8 : Schéma d'un module thermoélectrique, constitué de thermo-éléments connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle.

Figure V.9 : schéma de configuration d'un dispositif hybride PV-GTE.

Figure V.10 : circuit électrique équivalent d'un dispositif hybride PV-GTE.

Figure V.11 : Répartition de la température le long du dispositif hybride PV-GTE.

Figure V.12 : distributions 3D de la température et le potentiel électrique sur le dispositif hybride (à gauche), distribution 3D du potentiel électrique généré par le GTE (à droite).

Figure V.13 : variation du potentiel électrique généré par le GTE en fonction de la différence de température appliquée (ΔT).

Figure V.14 : Schéma synoptique du dispositif hybride sous Matlab/Simulink.

Figure V.15 : Effet de la température sur la caractéristique I-V de la cellule solaire.

Figure V.16 : Effet de la température sur la caractéristique P-V de la cellule solaire.

Figure V.17 : Caractéristiques P-V du module GTE basé sur le matériau Mg_2Si .

Figure V.18 : Caractéristiques P-V de la cellule solaire et du dispositif hybride, (a) : température de fonctionnement de la cellule $T_H=310K$ et un gradient thermique sur le GTE de $\Delta T=10K$, (b) : température de fonctionnement de la cellule $T_H=330K$ et un gradient thermique sur le GTE de $\Delta T=30K$.

Figure V.19 : Caractéristiques P-V de la cellule solaire et du dispositif hybride, (c) : à température de fonctionnement de la cellule $T_H=350K$ et un gradient thermique sur le GTE de $\Delta T=50K$, (b) : à température de fonctionnement de la cellule $T_H=370K$ et un gradient thermique sur le GTE de $\Delta T=70K$.

Introduction générale

INTRODUCTION

De nos jours, les sources d'énergie primaires proviennent des combustibles fossiles, dont les réserves s'épuisent à une grande vitesse. La consommation d'énergie, va augmenter de façon considérable d'ici 2050. Il est évident qu'une telle augmentation ne pourra se faire sur le modèle actuel, basé sur les énergies fossiles, dont l'utilisation engendre par ailleurs des émissions massives de CO₂ responsable d'un changement climatique de grande ampleur. La recherche se tourne alors vers les énergies renouvelables telles que le photovoltaïque, l'éolienne, la thermoélectricité,...

La conversion d'énergie par effet thermoélectrique est relativement récente, elle date des années 1990 malgré sa découverte vers les années 1821. Cette conversion permet la récupération des énergies perdues sous forme de chaleur, notamment celle présente dans l'environnement humain, et la transformer en électricité par le biais de l'effet Seebeck. Les puissances générées dans ce cas sont faibles, elles sont de l'ordre de microwatt au watt.

Les générateurs thermoélectriques (GTE) présentent de nombreux avantages tels que la fiabilité, l'absence de pièce mobile et ne provoquent pas d'émissions de gaz à effet de serre. Néanmoins, ces dispositifs sont constitués de matériaux chers tels que les alliages Si-Ge, ou à base de matériaux toxiques comme le PbTe ou Bi₂Te₃. Récemment, de nouveaux matériaux ayant d'excellentes performances thermoélectriques ont été découverts. Les siliciures qui sont à base d'éléments non toxiques, bon marché et abondants sur la croûte terrestre ont acquis une grande importance en tant que semi-conducteurs respectueux de l'environnement et pourraient jouer un rôle important dans la conversion d'énergie par effet thermoélectrique. Le siliciure de magnésium (Mg₂Si) est l'un de ces matériaux prometteurs pour la thermoélectricité.

La conversion thermoélectrique a déjà fait ses preuves, elle est utilisée pour alimenter les sondes spatiales lointaines. Outre cet aspect d'apport d'électricité, les matériaux thermoélectriques sont utilisés pour la réfrigération (effet Peltier) avec de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique.

D'autre part, la conversion d'énergie par les cellules solaires est une autre source d'énergie propre. Elle permet de transformer directement les rayons du soleil en électricité grâce à l'effet photovoltaïque. Actuellement, la génération d'électricité par effet

photovoltaïque est la plus utilisée par rapport aux autres sources d'énergies renouvelables. Cependant, sous fortes irradiations solaires, notamment dans les régions sahariennes, les cellules solaires perdent de leur efficacité. C'est ainsi que près de 80% des rayons absorbés par la cellule ne sont pas totalement transformés en électricité. Seul un pourcentage compris entre 14% et 25%, dépendant de la technologie des cellules utilisées, est transformé en électricité. Le reste est perdu sous forme de chaleur causant la dégradation du rendement des cellules solaires.

Des systèmes de refroidissement des cellules ont été proposés et utilisés, mais ces systèmes ne sont pas durables et parfois consomment une grande partie de l'énergie produite. Récemment, de nouveaux dispositifs combinant deux sources d'énergie ont fait leur apparition. Ces systèmes sont appelés dispositifs hybrides. C'est ainsi que les effets photovoltaïques et effets thermoélectriques ont été proposés pour améliorer le rendement des cellules solaires à haute température. Ces dispositifs hybrides combinent les cellules solaires photovoltaïques (PV) et les générateurs thermoélectriques (GTE) dans un module appelé générateur hybride photovoltaïque-thermoélectrique (PV-GTE).

Les recherches menées dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans cette perspective. Les travaux réalisés ont ainsi pour ambition d'améliorer le rendement des cellules solaires en intégrant un générateur thermoélectrique (GTE) écologique et bon marché sur leurs faces arrières. Ce système permet de générer une puissance électrique par effet photovoltaïque et une puissance électrique par effet Seebeck. Ces travaux ont d'abord permis de maîtriser l'élaboration du Mg_2Si thermoélectrique sous ses trois formes : massif, couches minces et couches ultra-minces, de comprendre les phénomènes mis en jeu durant son élaboration, avant de l'intégrer comme matériau thermoélectrique écologique constituant les éléments du GTE étudié.

Ce manuscrit se présente de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous avons fait une présentation de la thermoélectricité et les effets thermoélectriques. Nous avons décrit les équations régissant les phénomènes thermoélectriques, le fonctionnement d'un générateur thermoélectrique ainsi qu'une description générale des matériaux thermoélectriques anciens et nouvelles tendances. Ce chapitre est complété par une présentation du siliciure de magnésium (Mg_2Si) qui est un matériau prometteur pour la thermoélectricité. Les techniques utilisées pour son élaboration ainsi que ses caractéristiques thermoélectriques ont également été présentées.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la formation du Mg_2Si thermoélectrique en particulier et des siliciures en général. C'est ainsi qu'un rappel sur la diffusion avec ses mécanismes et la germination ont été détaillés. Le processus de formation du Mg_2Si sous ces trois formes (massifs, couches minces et ultra-mince) a été expliqué.

Dans le troisième chapitre, les procédures expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail pour l'élaboration du Mg_2Si massifs, couches minces et ultra minces ont été présentées. Le frittage flash a été utilisé pour le matériau massif, la pulvérisation cathodique et la technique d'épitaxie par jet moléculaire (MBE) pour les couches minces et ultra minces. Pour les deux dernières techniques, un recuit thermique est nécessaire pour former le Mg_2Si . Ce dernier a été réalisé dans différents environnements et sous différentes conditions afin de déduire les paramètres optimums permettant la formation facile de ce composé.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats des caractérisations réalisées. Les caractérisations DRX effectuées sur les échantillons ont confirmé la formation du siliciure de magnésium sous les trois formes étudiées dans ce travail. Cette même technique de caractérisation a permis de déterminer les paramètres conduisant à la formation du Mg_2Si en couches minces.

Le cinquième chapitre est consacré à l'intégration du Mg_2Si comme matériau constituant les éléments d'un GTE. Ce générateur thermoélectrique est placé sur la face arrière d'une cellule solaire pour récupérer une partie de la température de la cellule et la transformer en une puissance électrique par effet Seebeck, et ainsi compenser les pertes de puissance de la cellule. Ce système constitue un dispositif hybride photovoltaïque-thermoélectrique. L'étude de ce dispositif a d'abord été réalisée sous l'environnement Multiphysics afin de prédire le comportement du GTE lorsqu'il est soumis à une différence de température. Par la suite, un modèle de ce dispositif hybride a été construit sous Matlab/Simulink pour étudier ses performances électriques.

La conclusion générale comportera un résumé des différents résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, d'où quelques perspectives seront dégagées.

*Chapitre I : La
thermoélectricité et les
matériaux thermoélectriques*

I. Introduction

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).

II. Quelques dates importantes

1821 Le premier effet thermoélectrique a été découvert par Thomas Johan Seebeck, il a mis en évidence qu'un circuit fermé formé de deux matériaux de nature différente faisait dévier l'aiguille d'une boussole quand l'une des jonctions est placée à une température différente.

1834 Jean Charles Athanase Peltier a découvert un autre effet thermoélectrique, la Réfrigération.

1851 William Thomson a publié une explication complète des effets Seebeck et Peltier et a décrit leur corrélation.

1910 Edmund Altenkirch a suggéré le concept du facteur de mérite. Il a montré que les bons matériaux thermoélectriques devaient posséder un fort coefficient Seebeck, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique.

1949 Abram Ioffe a proposé que les matériaux semi-conducteurs dopés soient les meilleurs candidats pour être des matériaux thermoélectriques, la conductivité thermique de réseau pouvant être réduite de manière significative sans la détérioration des autres paramètres thermoélectriques.

1954 Julien Goldsmid a été le premier à identifier le Tellure de Bismuth comme matériau pour la réfrigération thermoélectrique et a montré que des refroidisseurs thermoélectriques pouvaient atteindre zéro degré Celsius.

1995 Glenn Slack a introduit de nouveaux critères de sélection d'un bon matériau thermoélectrique et a développé la notion de « Phonon Glass Electron Crystal ». Ce matériau devait posséder les propriétés électriques d'un cristal et les propriétés thermiques d'un verre.

III. Les effets thermoélectriques

III. 1. L'effet Seebeck

L'effet Seebeck se rapporte à la production d'une force électromotrice entre deux matériaux A et B de nature différente, reliés ensemble en un point et qu'une différence de température est maintenue à leurs liaisons. La tension qui en résulte est proportionnel à la différence de température entre les jonctions chaudes et froides. La constante de proportionnalité est appelé coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique du matériau, α_{AB} ou S exprimé en V/K

$$S = \alpha_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (I.1)$$

avec :

S ou α_{AB} : coefficient Seebeck du couple de matériau.

ΔV : différence de potentiel mesurée.

ΔT : différence de température appliquée.

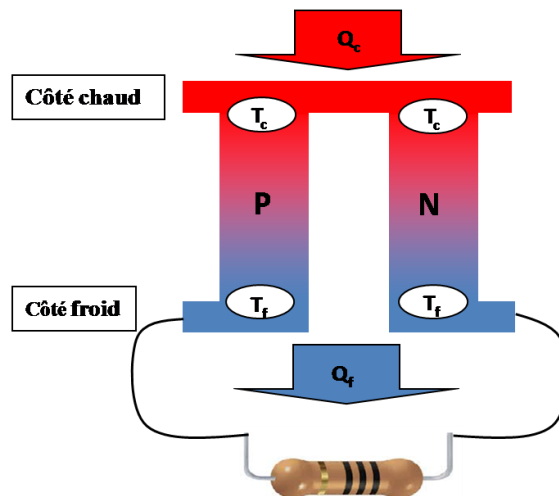


Figure I.10 : Schéma descriptif de l'effet Seebeck.

III. 2. L'effet Peltier

L'effet Peltier est un phénomène physique de déplacement de la chaleur en présence d'un courant électrique, qui fut découvert en 1834 par le physicien français Jean-Charles Athanase Peltier. Le principe consiste à imposer un courant électrique I à des matériaux thermoélectriques A et B liés par deux jonctions, entraînant une libération de chaleur Q à

une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction. Le coefficient Peltier π_{AB} , est défini comme étant le rapport de la chaleur émise sur le courant, selon l'équation (I.2) :

$$\pi_{AB} = \frac{dQ}{dI} \quad (I.2)$$

$$\pi_{AB} = \pi_A - \pi_B \quad (I.3)$$

avec

π_{AB} : coefficient Peltier du couple

Q : chaleur mesurée

I : courant électrique imposé

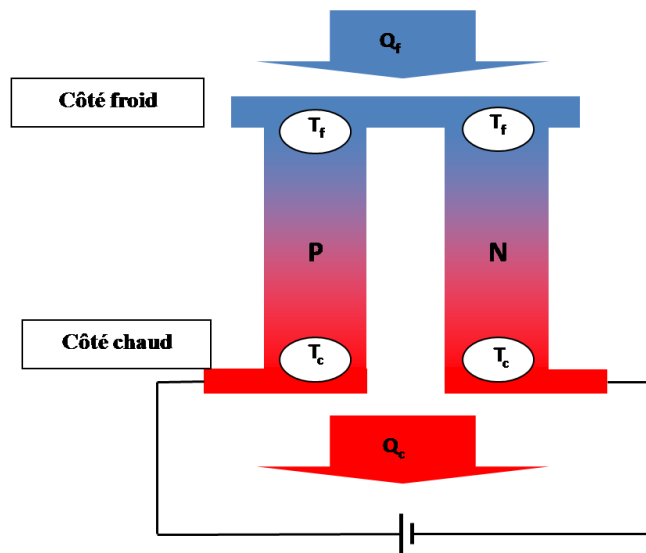


Figure I.11 : Schéma descriptif de l'effet Peltier.

L'effet Peltier est lié au transport d'entropie par les porteurs de charge (électrons ou trous) au sein du matériau. Ainsi, lorsqu'il y a libération de chaleur à une jonction A et absorption à l'autre jonction B, cela est dû au fait que les porteurs de charge gagnent de l'entropie en passant d'un matériau à l'autre par la jonction A (il y a donc absorption de chaleur), alors qu'ils perdent de l'entropie par la jonction B (il y a donc libération de chaleur).

III. 3. L'effet Thomson

L'effet Thomson fut découvert en 1851 par William Thomson, plus connu sous le nom de lord Kelvin. Cet effet décrit la relation existante entre le courant électrique et le flux de chaleur au sein du même matériau thermoélectrique. Thomson montra ainsi que les effets Seebeck et Peltier sont liés, cette correspondance est mise en évidence lorsque une densité de courant J passe par un conducteur homogène soumis à un gradient de température $dT(x)/dx$ (x est une coordonnée spatiale). La chaleur produite ou absorbé par le conducteur est donnée par la relation suivante :

$$Q = \mu \cdot J \cdot \frac{dT(x)}{dx} \quad (I.4)$$

avec : μ le coefficient de Thomson.

Les deux relations de Kelvin (I.5) et (I.6) permettent de lier le coefficient Thomson au coefficient Seebeck et du coefficient Seebeck au coefficient Peltier :

$$\mu = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (I.5)$$

$$\pi = \alpha \cdot T \quad (I.6)$$

Contrairement aux effets Seebeck et Peltier, l'effet Thomson ne nécessite pas la présence d'une jonction de deux matériaux, c'est un effet qui est observable pour un seul matériau. Ces trois effets décrivent le comportement que prennent les différents matériaux possédant cette capacité à transformer une source de chaleur en électricité ou un courant en énergie thermique et peuvent être utilisés dans de nombreuses applications de la vie courante.

III. 4. La conductivité thermique dans les solides

Dans les solides, deux contributions majeures interviennent dans le transport de la chaleur et participe à la conductivité thermique totale λ [1] : une contribution résultant des vibrations du réseau (phonons), λ_L , et une contribution due aux électrons, λ_e . La conductivité thermique totale est

$$\lambda = \lambda_L + \lambda_e \quad (I.7)$$

Dans le cas des métaux, la principale contribution à la conductivité thermique totale est la contribution électronique, la contribution phononique (de réseau) étant faible. Selon la loi de Wiedemann-Franz [2], le rapport de la conductivité thermique électronique sur la conductivité électrique, σ , est identique pour tous les métaux à une température donnée, avec :

$$\lambda_e = L \cdot \sigma \cdot T \quad (I.8)$$

où : L est le nombre de Lorentz ($L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$)

Cependant, dans beaucoup de matériaux semiconducteurs, la contribution des phonons à la conductivité thermique est significativement plus forte que la contribution électronique, même pour des concentrations de porteurs plus élevées.

IV. Le facteur de mérite et rendement de conversion

IV. 1. Le Facteur de mérite

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- Le coefficient Seebeck (V/K)
- La conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
- La conductivité thermique (W/m.K)

D'un point de vue qualitatif, on comprend aisément qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un bon coefficient Peltier ou Seebeck pour générer les effets attendus. Sa résistivité électrique ρ doit être faible pour minimiser les pertes de chaleur par effet joule, et il doit présenter une faible conductivité thermique λ pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes du matériau.

Ces trois paramètres cités au-dessus, sont réunis dans le facteur de mérite Z [3]. Un matériau est d'autant performant que Z est élevé.

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \quad (I.9)$$

où : Z est le facteur de mérite exprimé en K^{-1} .

Z est exprimé en inverse de la température absolue, il est plus commode de déterminer le facteur de mérite sans dimensions ZT (T la température de fonctionnement en K) puisque les trois paramètres varient avec la température, ainsi le facteur ZT est donné par :

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} T \quad (I.10)$$

ou encore :

$$ZT = \frac{F_p}{\lambda} T \quad (I.11)$$

où F_p est un facteur de puissance qui ne dépend que des propriétés électriques du matériau.

Les trois propriétés de transport σ , α et λ ne sont pas indépendantes et sont fonction de la concentration des porteurs de charge comme le montre la Figure I.3. Dans cette figure on peut noter que les métaux ne sont pas de bons matériaux thermoélectriques à cause de leur faible pouvoir thermoélectrique et de leur grande conductivité thermique électronique. Les isolants (ou les semi-conducteurs faiblement dopés) ont certes un pouvoir thermoélectrique important et une faible conductivité thermique électronique mais leur densité de porteurs est trop faible ce qui résulte en une résistivité électrique trop importante et donc un faible facteur de mérite.

En fait, le meilleur compromis se situe pour des concentrations de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} - 10^{19} cm^{-3} .

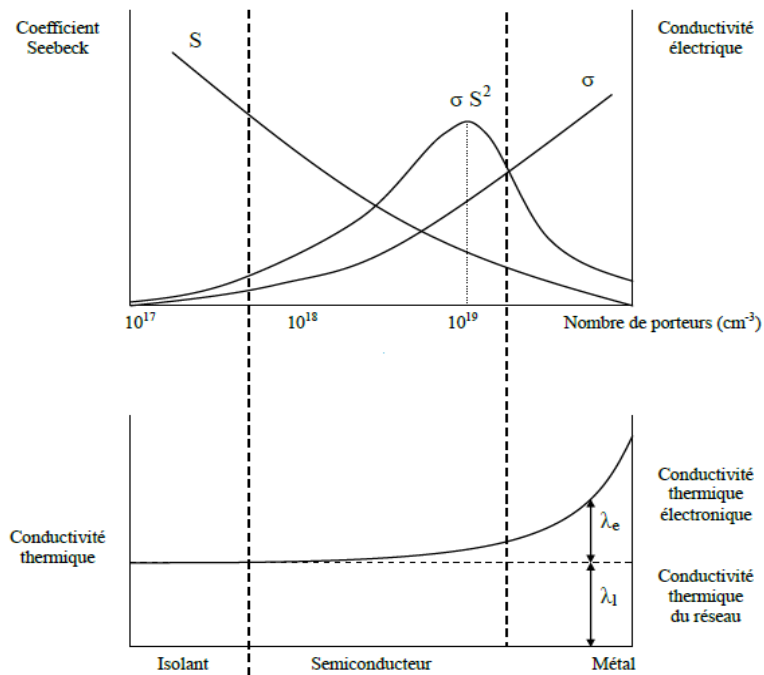


Figure I.3: Variation schématique des propriétés de transport des solides en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante [1].

IV. 2. Le Rendement de conversion

Si un convertisseur thermoélectrique est supposé opérer comme un générateur idéal dans lequel il n'y a aucune perte de chaleur, l'expression de son rendement est alors définie comme étant le rapport de la puissance électrique W délivrée dans la charge à la puissance thermique absorbée du côté chaud Q_H , soit :

$$\Phi = \frac{W}{Q_H} \quad (I.12)$$

La puissance électrique W s'exprime en fonction de l'effet Seebeck et de la différence de température ΔT , selon l'équation suivante :

$$W = (S_p - S_N) \times I \times \Delta T \quad (I.13)$$

Le flux de chaleur diffusif φ se calcule par le produit de la conductivité thermique totale λ et la différence de température ΔT , soit :

$$\varphi = \lambda \times \Delta T \quad (I.14)$$

Dans cette équation, λ représente la conductivité thermique des matériaux n et p placés en parallèle. Quant à la puissance thermique absorbée Q_H , elle est la résultante de la somme du flux de chaleur et de l'effet Seebeck, soit :

$$Q_H = (S_p - S_N) \times I \times T_H + \lambda \times \Delta T \quad (I.15)$$

Ainsi, si nous négligeons les résistances de contact au niveau des jonctions chaudes et froides devant la somme des résistances des bras, et en injectant les équations (I.13) et (I.15) dans l'équation (I.12), nous obtenons finalement l'expression du rendement :

$$\Phi = \frac{(S_p - S_N) \times I \times \Delta T}{(S_p - S_N) \times I \times T_H + \lambda \times \Delta T} \quad (I.16)$$

IV. 3. Les modules thermoélectriques

La structure élémentaire d'un dispositif thermoélectrique est constitué de deux branches de matériaux semi-conducteurs (thermocouples), l'un de type p et l'autre de type n, connectées électriquement en séries et thermiquement en parallèle (figure I.4). Lorsqu'un courant électrique traverse le dispositif, il apparaît, suite à l'effet Peltier, une différence de température sur ses bornes. Selon le sens du courant, de la chaleur peut être absorbée à la jonction froide ou émise à la jonction chaude, c'est le mode réfrigération. Inversement, quand une différence de température est appliquée aux bornes du dispositif, il en résulte une différence de potentiel due à l'effet Seebeck, c'est le mode génération de courant. Donc un module thermoélectrique est constitué d'un certain nombre de ces branches n et p. selon la taille et le nombre de ces branches, différentes puissances de sorties et gradients de températures pourront être atteints.

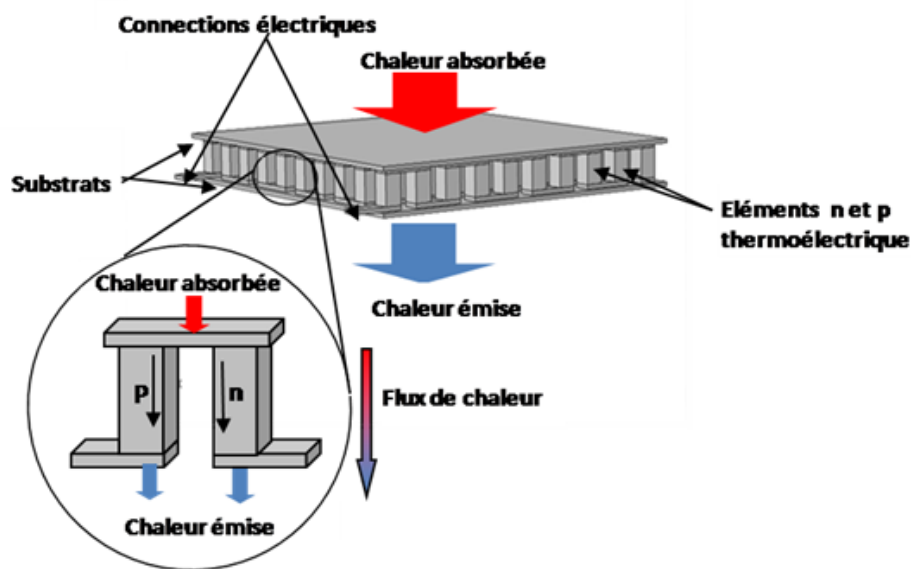


Figure I.4: représentation schématique d'un module thermoélectrique.

V. Choix des matériaux thermoélectriques

V. 1. Les matériaux conventionnels

Les matériaux thermoélectriques conventionnels sont classés en trois grands ensembles qui correspondent aux gammes de température dans lesquels leur facteur de mérite est optimal. Le premier ensemble est celui des matériaux à base de tellure de bismuth, le second est celui des matériaux dérivés du tellure de plomb et le troisième correspond aux matériaux de type silicium-germanium. Ces ensembles ont été définis en fonction de leur gamme de température optimale comme l'illustre la figure I.5.

Pour les basses températures (de l'ambiante jusqu'à $\sim 450\text{K}$), le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique est à base de bismuth et de tellure Bi_2Te_3 , de meilleures performances sont obtenues lorsqu'il est combiné à Sb_2Te_3 ou Bi_2Se_3 . Cette combinaison a été suggérée par Ioffe et ses collaborateurs en 1956 [4], qui ont proposés d'effectuer des solutions solides entre composés pour réduire la conductivité thermique de réseau. Ces deux composés doivent avoir des masses les plus différentes possibles afin de créer des fluctuations de masse locales ayant pour but de diffuser les phonons et ainsi réduire la conductivité thermique de réseau et d'augmenter le facteur de mérite ZT [4, 5]. C'est ainsi que des compositions optimales ont été obtenues, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, correspondent respectivement au matériau de type p et n. Le meilleur facteur de mérite ZT obtenu est de 1,1 à $\pm 50\text{ K}$ autour de la température ambiante, avec un coefficient Seebeck $S \sim 225\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, une conductivité électrique $\sigma \sim 105\ \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ et une conductivité thermique $\lambda \sim 1,5\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ [6]. Au-delà de 450 K, les composés à base de Bi_2Te_3 ne sont plus stables chimiquement.

Pour les températures intermédiaires [500K-800K], les composés les plus utilisés pour la génération de puissance sont le tellure de plomb et ses dérivés (Pb, Te). Le tellure de plomb est un semi-conducteur à faible gap, le type n ou p peut être obtenu, soit par un changement de composition chimique par rapport à la stœchiométrie, soit par un dopage avec des éléments tel que le Na, Ti pour le type p ou Zn, In, Bi pour le type n. Ainsi, comme pour le Bi_2Te_3 , le PbTe peut être combiné avec le PbSe et SnTe et obtenir les composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ et $\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$. De cette façon, la conductivité thermique est diminuée à $1.2\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, au lieu de $2\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le PbTe . Par conséquent le facteur de mérite est amélioré et atteint l'unité aux alentours de 650K~700K [4, 6]. La conductivité thermique est plus faible dans les composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ que dans les composés $\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$, donc le $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ne peut donc

constituer à lui seul les deux branches d'un thermo-élément, la branche p est 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 [5].

Pour les hautes températures, les alliages à base de silicium et germanium possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K et sont conçus pour des applications de génération d'électricité dans le domaine spatial. C'est avec la même suggestion d'Ioffe que des composés à base de silicium-germanium ont été élaborés, cependant ces matériaux coûtent très cher à cause du germanium.

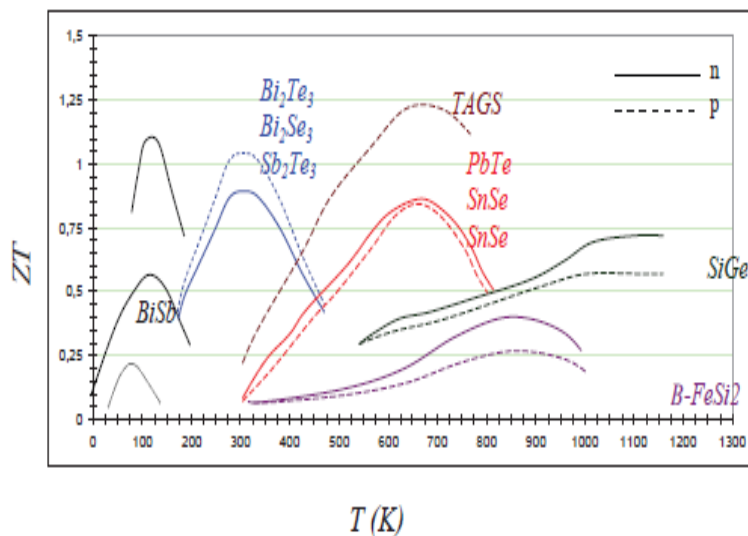


Figure I.5: Evolution du facteur de mérite de différents matériaux conventionnels en fonction de la température [7].

V. 2. Le concept PGEC « Phonon Glass - Electron Crystal »

Le concept PGEC a été introduit par Slack en 1979 [8], mais son origine se trouve dans les suggestions faites par Ioffe dans les années 1950 [9]. Ce concept peut être défini comme un découplage entre les propriétés électriques et thermiques. En effet, les matériaux recherchés doivent être des semi-conducteurs, bons conducteurs électriques et mauvais conducteurs thermiques comme les verres. Ce concept a donné naissance à plusieurs matériaux qu'on peut classer en deux groupes et qui ont des conductivités thermiques de réseau faible.

Le premier groupe élaboré grâce à ce concept, sont des matériaux dont la structure cristalline est complexe comportant un grand nombre d'atomes pour limiter la diffusion des phonons. Parmi ces matériaux, nous pouvons citer les Chalcogénures (exemple du

CsBi_4Te_6), et les Semi-Heusler [10] (de formule MNiSn avec $\text{M}=\text{Zr, Ti}$). Le second groupes, sont des matériaux, ayant une structure cristalline présentant de grandes cages et qui peuvent être comblé par des atomes faiblement liés, pouvant vibrer dans ces espaces vides et disperser les phonons. L'essentiel de ces matériaux sont les Skutterudites [11] (regroupe les composants binaires de composition MX_3 , où M est un métal comme le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir) ; et X est un atome pnictogène comme le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb)) et les Clathrates [12] (du latin clatratus = cage), dont les composés les plus étudiés à l'heure actuelle sont à base de Si (silicium), GaGe (gallium germanium) ou GaSn (gallium étain) formant de grandes cages dans lesquelles peuvent être insérés des atomes lourds.

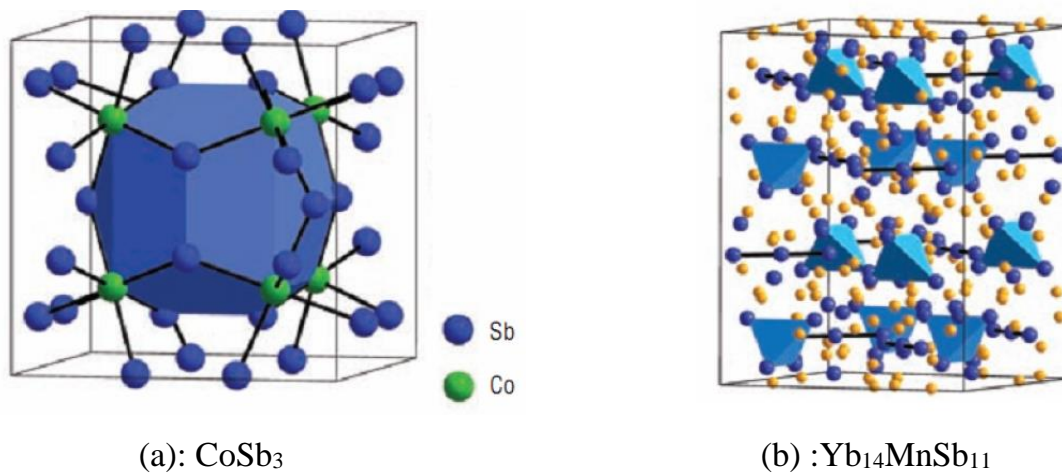


Figure I.6: matériaux thermoélectriques, (a): Skutterudites et (b) : structure complexe.

VI. Etats de l'art sur le composé Mg_2Si

Des progrès spectaculaires ont été observés très récemment par la découverte de matériaux de facteur de mérite de 2–3. Toutefois, leur application à l'échelle industrielle requiert encore des efforts. Ces efforts portent sur l'amélioration de leur stabilité chimique et thermique, sur les méthodes de synthèse et le coût de production. Malgré ces résultats impressionnants, les modules thermoélectriques commerciaux actuels se basent essentiellement sur des composés à base de Bi-Te , Pb-Te ou Si-Ge . En effet, outre la recherche d'optimisation du facteur de mérite, un facteur important à prendre en considération pour l'industrialisation de ces matériaux est celui d'ordre économique et environnemental. Ces matériaux doivent répondre aux exigences en termes de stabilité thermique et chimique dans toute la gamme de température visée, de disponibilité de

ressources naturelles des éléments constitutants (problème de coût), de toxicité et nocivité. De ce point de vue, les compositions de base Bi-Te et Pb-Te sont défavorables car Pb est un élément très toxique et interdit dans plusieurs pays. Il en est de même pour Bi et Te.

Le siliciure de magnésium Mg_2Si (couches minces et massifs) a retenu beaucoup d'attention et a relancé d'importantes recherches pour ces applications dans le domaine de la thermoélectricité. Son intérêt réside non seulement dans le facteur de mérite proche de celui des matériaux conventionnels, mais aussi dans la disponibilité et la non-toxicité des éléments le constituant (magnésium et silicium).

Ce composé cristallise dans la structure cubique faces centrées (type CaF_2) qui est représenté sur la figure I.7, avec un paramètre de maille $a=0.6351\text{nm}$ [13, 14]. Les atomes de Mg y occupent la place du fluor, alors que le silicium prend la place du calcium [15]. Le Mg_2Si est un semi-conducteur à gap indirect, avec E_g compris entre 0.78 et 0.8 eV [15-16].

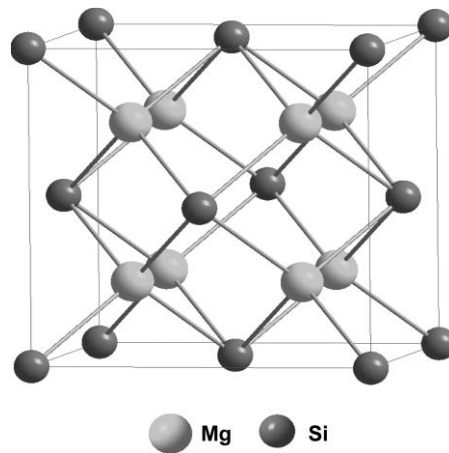


Figure I.7 : Structure cristalline type CaF_2 du composé Mg_2Si .

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du composé Mg_2Si [11].

composé	Température de fusion (K)	Paramètre de maille (\AA)	Densité (g.cm^{-3})
Mg_2Si	1375	6.351	1.88

VI. 1. Méthodes d'élaboration

a. Mg_2Si massifs

L'élaboration de poudres de Mg_2Si est la première forme à entreprendre, par l'intermédiaire d'une technique de mécano-synthèse mettant en jeu une réaction à l'état solide entre les deux poudres de Mg et Si mélangées entre elles puis chauffées à haute température [17-18]. Par la suite la solidification de la poudre obtenue se fait par des procédés tels que le pressage à chaud HP (Hot Pressing). Dans cette technique, l'énergie nécessaire à la densification est apportée thermiquement par chauffage d'une matrice (convection puis rayonnement) et par l'application d'une pression uni-axiale. La figure I.8 illustre un schéma représentatif du dispositif de pressage à chaud.

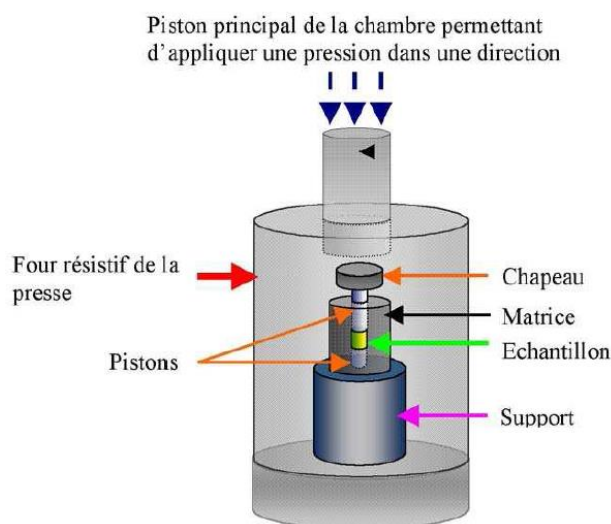


Figure I.8 : Schéma représentant le dispositif expérimental de l'opération de pressage à chaud.

Un autre procédé qui permet de réaliser des matériaux massifs du Mg_2Si , est le frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering). Le SPS constitue une autre méthode de production qui implique un chauffage rapide par un fort courant à travers un petit échantillon. A la différence du pressage à chaud où l'énergie nécessaire à la densification est apportée thermiquement par chauffage d'une matrice, le procédé SPS permet de chauffer directement la poudre par effet Joule pour obtenir un matériau dense. L'intérêt majeur de cette technique est son extrême rapidité. En effet, grâce à l'action conjointe d'une pression uni-axiale et d'un courant électrique, le processus se déroule en quelques minutes alors que plusieurs heures sont nécessaires avec un pressage à chaud pour obtenir un matériau de même densité.

La densification par SPS semble être le mieux indiqué dans le cadre de l'élaboration du Mg_2Si , car ce procédé empêche le magnésium de s'oxyder et de s'évaporer vu la courte durée de l'expérience [19,20]. Un aperçu du principe de l'élaboration par SPS est donné dans la partie expérimentale.

b. Synthèse des couches minces de Mg_2Si

Il existe plusieurs travaux de recherche concernant les matériaux thermoélectriques en couches minces. Cet engouement pour les couches minces est dû d'une part à la demande croissante pour des applications de génération de puissance et de refroidissement nécessitant des dispositifs miniaturisés. D'autre part, pour améliorer le facteur de mérite des matériaux thermoélectriques en couches minces. Ces travaux de recherche ont montré que dans le cas des couches minces, la diffusion des phonons est très efficace, ce qui induit à une diminution de la conductivité thermique et par conséquent améliore le facteur de mérite. La diminution de la conductivité thermique est dans ce cas attribuée à l'augmentation des défauts et à la présence de joints de grains [21]. Autre avantage des couches minces est la possibilité d'introduire des particules de tailles nanométriques pour diminuer la conductivité thermique de réseau (diminution du parcours moyen des phonons).

Concernant les techniques d'élaborations, il existe plusieurs procédés permettant l'élaboration de matériaux thermoélectriques en couches minces, notamment le Mg_2Si . Parmi ces méthodes, on peut citer, l'épitaxie en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition) et l'épitaxie par jet moléculaire (MBE – Molecular Beam Epitaxy), ces deux étant utilisées pour le dépôt des couches minces et ultraminces [22]. Une autre technique qui est la pulvérisation cathodique permet également la synthèse de matériaux en couches minces. Cette technique est bien plus rapide et moins coûteuse. L'épaisseur des couches peut atteindre des dizaines de micromètres.

Cependant et quelques soit la techniques utiliser, la formation des couches de Mg_2Si suit deux principales voies: l'une par co-déposition (co-évaporation) de Mg et de Si sur un substrat [23]. L'autre voie consiste à déposer une couche de Mg sur un substrat de Si suivi d'une étape de recuit, durant lequel le Mg réagit avec le substrat et forme le Mg_2Si [24]. Des couches plus épaisses de Mg_2Si peuvent être obtenues sur des substrats de Si par diffusion thermique d'atomes de Mg [25], ou encore par la méthode dite de cémentation HAPC (Halide-Activated Pack Cementation) qui est une technique CVD [26,27].

VI. 2. Propriétés thermoélectriques du Mg₂Si

Les composés de type Mg₂X (X = Si, Ge et Sn) en couches minces sont des candidats de haute qualité thermoélectrique [28,29]. Cependant, leurs élaborations n'est pas chose facile car le magnésium est trop volatile d'une part et d'autre part, il s'oxyde facilement [30,31]. Ces difficultés d'élaboration ont quelque peu freiné leurs applications dans le domaine de la thermoélectricité malgré leur grand potentiel.

Pour cette raison et dans le cadre de notre travail, nous avons étudié les techniques permettant d'élaborer ce composé et nous avons étudié les paramètres pouvant influencer la formation de ce composé pour qu'à la fin nous puissions déterminer les paramètres optimaux conduisant à l'obtention de ce composé facilement.

En ce qui concerne les propriétés thermoélectriques, le Mg₂Si est un semi-conducteur à faible gap indirect. La mobilité des deux types de porteur de charge (électrons et trous) est assez élevée [32], ce qui constitue un avantage du point de vue des propriétés thermoélectriques. De même, le Mg₂Si possède une faible conductivité thermique [33]. Il est important de noter que le Mg₂Si est un semi-conducteur de type n [34,35], il est donc essentielle de maîtriser les techniques de dopage pour : d'une part améliorer les propriétés thermoélectriques de ce composé, d'autre part pour envisager son intégration dans un module thermoélectrique.

Le dopage par les atomes tels que l'As, P, Sb et Bi permet l'obtention d'un semi-conducteur de type n Mg₂Si [36]. Par contre le dopage avec les atomes Ag et Sn conduit à la formation d'un semi-conducteur type p [37].

Dans le cas du pure Mg₂Si élaboré par SPS (Mg₂Si massif), une valeur de coefficient Seebeck $S = -0.5 \text{ mV/K}$ et une figure de mérite $ZT = 0.1$ ont été mesurés [38,39]. Ces valeurs ont nettement été améliorées avec un dopage approprié. C'est ainsi que les meilleures valeurs du coefficient Seebeck et de la figure de mérite pour le type N du Mg₂Si ont été atteintes lors du dopage avec du bismuth (Bi). Un coefficient Seebeck de $S = -0.2 \text{ mV/K}$ et un $ZT = 1.4$ ont été mesurés [39,40].

Concernant le type P, les meilleures valeurs de S et ZT ont été obtenues lors du dopage avec de l'Argent (Ag). Des valeurs de $S = 0.4 \text{ mV/K}$ et $ZT = 0.7$ ont été mesurés [39,41].

Les caractéristiques thermoélectriques des couches minces du Mg₂Si pures ou dopés ont été longuement étudiées. La majorité de ces études ont rapportées la variation de ces propriétés en fonction de la température [13,14].

Des travaux effectués sur les composés ternaires de type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) ont montré que pour toutes les compositions (Mg_2Si inclus), la conductivité électrique augmente de façon linéaire avec la température dans une gamme comprise entre 300K et 700 K [14]. De même la conductivité thermique diminue lorsque la température augmente pour toutes les compositions citée en dessus. A noter une valeur du coefficient Seebeck de $-250\mu V/K$ obtenue à $650^\circ C$.

Pour le facteur de mérite, une valeur maximale de 1.1 a été obtenue pour la composition $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.3}$ [42].

Jun-ichi Tani et Hiroyasu Kido ont mesuré les propriétés thermoélectriques des couches minces de Mg_2Si [36]. Ils ont démontrés que la résistivité ρ , le coefficient Seebeck S et le facteur de puissance S^2/ρ varient en fonction de la température.

La figure I.9 illustre les variations de ρ en fonction de la température sur une plage de température de 300K à 700K. La résistivité électrique du Mg_2Si en couche mince diminue lorsque la température augmente. Du point de vu thermoélectrique, la diminution de la résistivité électrique est un avantage, car la conductivité électrique augmente.

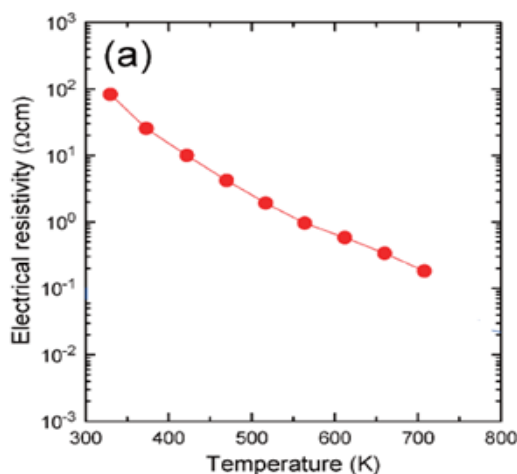


Figure I.9 : variation de la résistivité électrique ρ d'une couche mince de Mg_2Si en fonction de la température [36].

Les variations du coefficient Seebeck en fonction de la température sont représentées sur la figure I.10. Le coefficient Seebeck augmente lorsque la température augmente. C'est ainsi qu'à la température $T=336$ K, la valeur du coefficient Seebeck est de $S=-748\mu v/K$. Cette valeur augmente pour atteindre la valeur de $S=-246\mu v/K$ à la température $T=710$ K. Autre remarque importante, est que sur toute la gamme de température étudiée, les valeurs de S sont négatives, ce qui signifie que le Mg_2Si est un matériau de type n.

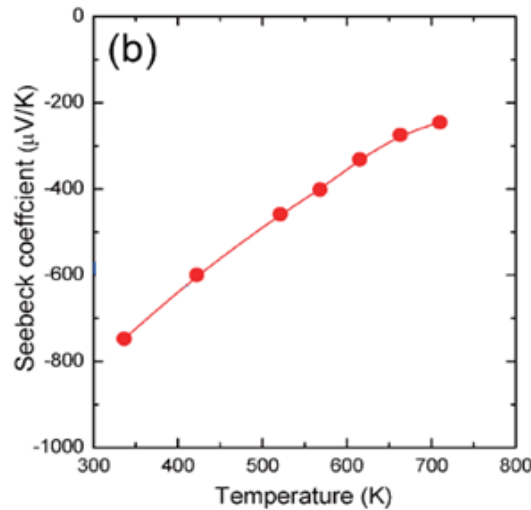


Figure I.10 : variation du coefficient Seebeck S d'une couche mince de Mg_2Si en fonction de la température [36].

Pour ce qui est du facteur de puissance S^2/ρ , ce dernier augmente lorsque la température augmente sur toute la gamme de température visée. Il faut noter que ce facteur est le paramètre qui influe sur la valeur de la figure de mérite ZT .

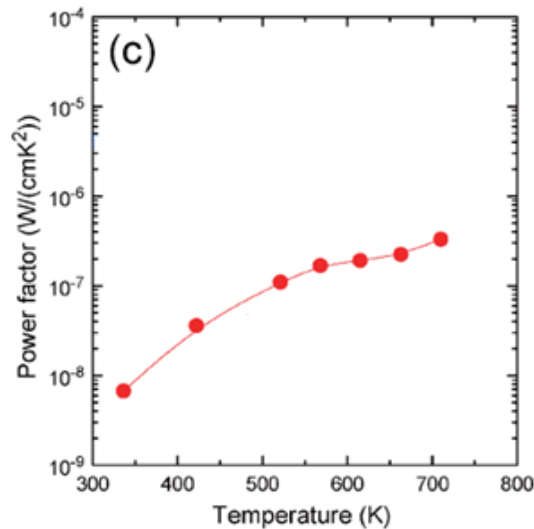


Figure I.11 : variation du facteur de puissance S^2/ρ d'une couche mince de Mg_2Si en fonction de la température [36].

Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi d'utiliser le Mg_2Si massif. Ce choix a été motivé tout d'abord par son élaboration facile en massif qu'en couche mince, mais aussi la stabilité des propriétés thermoélectriques de ce composé lorsqu'il est élaboré en massif [43]. Le point essentiel qui a motivé notre choix est les propriétés thermoélectriques de ce composé. En effet ces propriétés sont nettement meilleures lorsqu'il est sous forme massif que sous forme de couches minces.

C'est ainsi que les propriétés thermoélectriques cités dans le paragraphe précédent concernant les matériaux massifs du Mg_2Si , ont été utilisées lors de la modélisation sous l'environnement Multiphysics du module thermoélectrique. Ce module est placé sur la face arrière d'une cellule solaire pour récupérer la chaleur perdue et la transformer en une tension électrique avec l'effet Seebeck.

VII. Applications des modules thermoélectriques

Il existe deux principaux domaines d'applications des effets thermoélectriques : la fabrication d'une source de courant, régi par l'effet Seebeck, et l'obtention d'un gradient thermique, contrôlé par l'effet Peltier.

Les générateurs thermoélectriques fonctionnant avec l'effet Seebeck ont longuement été utilisés pour la génération d'électricité à partir des sources de chaleurs omniprésentes dans de nombreux secteurs d'activités industrielles ou même domestiques. C'est ainsi qu'on trouve des GTE intégré dans des fours à bois pour produire de l'électricité (figure I.12(a)), ou encore des radios alimentées par des modules thermoélectriques chauffées par une lampe à pétrole illustré sur la figure I.12(b) [44]. Ces deux premières applications sont spécifiques aux régions où le réseau électrique n'existe pas.

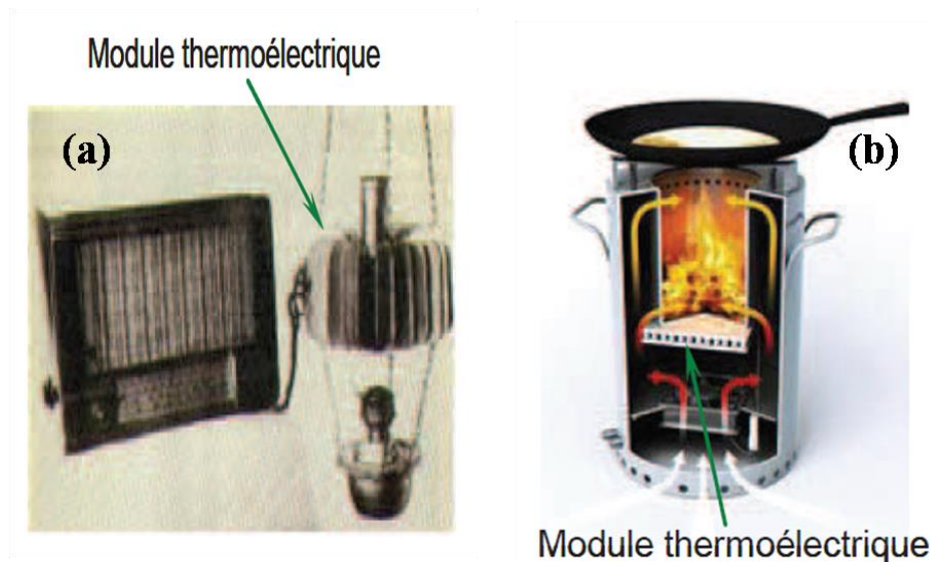


Figure I.12 : (a) ; Radio alimentée par module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole, (b) : four à bois avec module thermoélectrique intégré pour la production d'électricité [44].

D'autre part, la montre Thermic est considérée comme l'une des premières applications utilisant des générateurs thermoélectriques [45]. Cette montre est constituée de 10 modules thermoélectriques, en tellurure de bismuth (Bi_2Te_3). Ce système utilise le gradient thermique s'établissant entre l'air ambiant et la chaleur du corps humain pour générer une puissance de $22\mu\text{W}$ et par conséquent entretenir le mouvement mécanique de la montre avec un gradient de température de 1.5 K dans les modules [46,47].

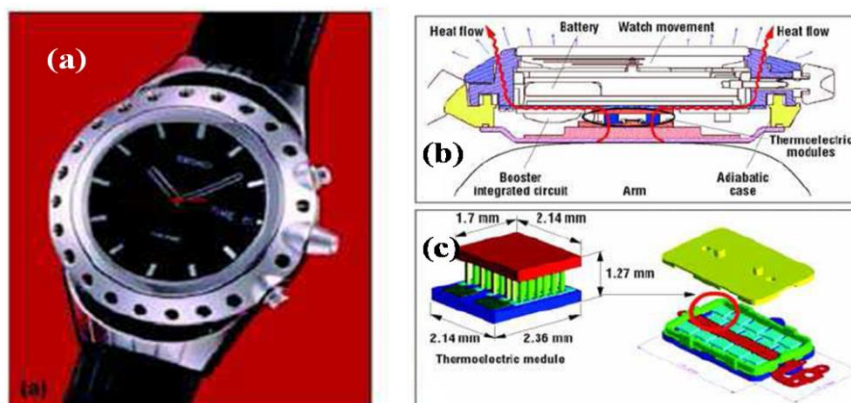


Figure I.112 : Montre Thermic, (a) : le produit, (b) : coupe transversale; (c) : schéma d'un module thermoélectrique [45].

Dans le domaine de l'automobile, deux tiers de l'énergie produite lors de la combustion du carburant sont rejetés sous forme de chaleur au niveau des pots d'échappements et du moteur, seulement un tiers est utilisé pour le fonctionnement des voitures. Les générateurs thermoélectriques peuvent être utilisés pour récupérer ces chaleurs rejetées et les transformer en une puissance électrique pour alimenter des dispositifs électriques du véhicule. Cette puissance récupérée pourrait également recharger les batteries à la place de l'alternateur.



Figure I.113 : Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule.

Les générateurs thermoélectriques à radio-isotope RTG (Radio-isotope Thermoelectric Generator) utilisés par de nombreuses sondes spatiales de NASA sont un exemple très connu dans le domaine de la génération thermoélectrique [47]. Ces générateurs peuvent convertir la chaleur produite par des sources radioactives en une puissance électrique. Dans le domaine spatial, la génération de puissance par effet Seebeck est la plus utilisée en raison d'une lumière solaire faible dans l'espace pour le fonctionnement des panneaux photovoltaïques des sondes.

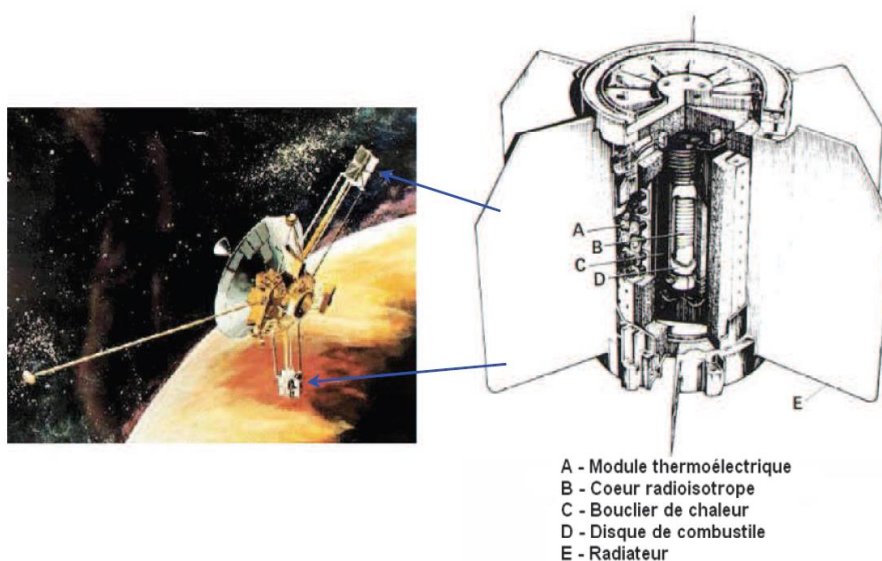


Figure I.114 : Sonde spatiale Pioneer 10 alimentée par un générateur thermoélectrique à radio-isotope et le schéma de principe du générateur [44,47].

Il existe un autre mode de fonctionnement des modules thermoélectriques. C'est la réfrigération avec l'effet Peltier. Les refroidisseurs exploitant l'effet Peltier peuvent trouver leurs applications dans le domaine de l'électronique pour refroidir par exemple les composants de puissance ou les détecteurs optoélectroniques. Ils sont également utilisés dans les dispositifs portatifs, par exemple dans le secteur médical pour entretenir le refroidissement des enceintes servant au transport des organes, des glaciers commerciales, etc...



Figure I.115 : refroidissement à base de modules thermoélectriques : glacières.

Les avantages de l'utilisation des générateurs thermoélectriques dans toutes les applications citées dessus sont :

- Absence d'émission de gaz à effet de serre
- Systèmes silencieux (absence de nuisances sonores et de vibrations)
- Grande fiabilité
- L'autonomie
- La longévité des matériaux
- Faible maintenance

Récemment, une nouvelle application des modules thermoélectriques (mode génération) a vu le jour, il s'agit des dispositifs hybrides photovoltaïque-thermoélectrique. Ce système combine deux effets : à savoir l'effet photovoltaïque et l'effet thermoélectrique. Dans la suite du travail, nous présenterons une étude bibliographique de ce système ainsi que le dispositif que nous allons étudier.

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les différentes notions sur la thermoélectricité et les effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier, Thomson). Nous avons cité les différentes grandeurs physiques pouvant intervenir dans la caractérisation des matériaux thermoélectriques (conductivité électrique et thermique, facteur de mérite, facteur de puissance et rendement de conversion).

Une classification des matériaux thermoélectrique selon la température dans laquelle ils ont les meilleures performances a été présentée. Les nouvelles tendances et les nouvelles voies de recherches permettant d'obtenir de meilleures performances ont été abordées.

Ce chapitre a également permis de faire une étude bibliographique approfondie sur le Mg_2Si (siliciure de magnésium) qui est un matériau prometteur dans le domaine de la thermoélectricité. C'est ainsi que les performances thermoélectriques de ce composé ont été présenté. Les technique permettant son élaboration (massifs ou en couche mince) ont été décrites. Par conséquent, ce chapitre a clairement justifié le choix du Mg_2Si pour l'intégré dans un module thermoélectriques (GTE) placé sous la face arrière d'une cellule solaire pour constituer un dispositif hybride photovoltaïque-thermoélectrique. Au final quelques applications des dispositifs thermoélectriques permettant de récupérer la chaleur perdue et les dispositifs permettant la réfrigération ont été présentées.

Le prochain chapitre présentera la formation des siliciures notamment le Mg_2Si .

***Chapitre II : Formation du
Mg₂Si thermoélectrique***

I. Croissance des siliciures

I.1. Rappel sur la diffusion

Le phénomène de diffusion est un processus thermiquement activé qui correspond à la migration des particules (atomes, ions, électrons libres) à l'intérieur d'un système [48,49]. Le déplacement effectif de ces particules est dû à l'existence d'un gradient de potentiel qui peut être d'origine chimique (gradient de potentiel chimique), électrique (champ électrique), mécanique (gradient de contraintes), ou thermique (gradient de température). Ce gradient représente la force motrice de la diffusion.

Dans un réseau cristallin, la migration des atomes est rendue possible par l'existence de défauts ponctuels (lacunes, sites interstitiels) ou étendus (dislocations, joints de grains).

Les principaux mécanismes de la migration des atomes dans les matériaux sont :

I.1.1. Mécanisme lacunaire : dans un matériau, il existe un certain nombre de sites non occupés par les atomes (appelés lacunes). Ces sites vacants vont permettre un déplacement plus au moins rapide selon la nature de l'atome qui migre et la concentration des lacunes. C'est le mécanisme le plus fréquent qui contrôle l'autodiffusion dans les métaux purs.

I.1.2. Mécanisme interstitiel direct : l'atome migre dans le réseau en sautant d'un site interstitiel à un autre. Ce mécanisme concerne principalement les éléments de petite taille, il permet un déplacement très rapide des atomes puisqu'il n'est pas limité par un nombre de défauts utilisables.

I.1.3. Mécanisme auto-interstitiel indirect: ce mécanisme utilise alternativement une position interstitielle et une position substitutionnelle du réseau.

I.1.4. Equations de Fick

En présence d'un gradient de concentration $\partial C/\partial x$, il s'établit un flux d'atomes proportionnel à ce gradient :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{II.1})$$

où : x est la position (cm), J le flux d'atomes par unité de surface et de temps ($\text{at}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$), D le coefficient de diffusion (cm^2/s) et $\partial C/\partial x$ le gradient de concentration.

En régime non permanent, il faut compléter l'équation de Fick par une équation bilan, en écrivant qu'il y a conservation de la matière diffusante :

$$\frac{\partial J}{\partial X} = - \frac{\partial C}{\partial t} \quad (II.2)$$

Si nous combinons les équations (II.1) et (II.2) et en supposant que D est indépendant de la concentration, nous obtenons l'équation de diffusion appelée généralement deuxième équation de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (II.3)$$

La deuxième équation de Fick est une équation différentielle linéaire du second ordre. Pour la résoudre, il est nécessaire de définir les conditions initiales et les conditions aux limites.

Lorsque la diffusion s'effectue par un mécanisme unique sur un même domaine de température, le coefficient de diffusion D suit une loi d'Arrhenius [49] :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (II.4)$$

T est la température en Kelvin, et R la constante des gaz parfaits. Les termes D_0 (terme pré-exponentiel) et Q (énergie d'activation) sont des caractéristiques du mécanisme de diffusion. Le premier terme correspond à la somme de la variation d'entropie liée à la fois à la formation des défauts et la migration des atomes, alors que l'autre terme correspond à la somme de la barrière énergétique de migration de l'atome et de l'énergie de formation des défauts.

I.1.5. Equation de Nerst-Einstein

La loi de Fick est basée uniquement sur la proportionnalité du flux d'atomes au gradient de concentration, et ne tient pas compte d'autres phénomènes qui peuvent intervenir sur la diffusion. Cette limitation est parfaitement illustrée par l'expérience de Darken [50,51] qui concerne un couple de diffusion ternaire FeC/FeCSi de même teneur en carbone. La loi de Fick ne prévoit aucun mouvement d'atomes de carbone puisque $C_C^{FeC} = C_C^{FeCSi}$. Or, l'auteur a observé un appauvrissement de concentration en carbone du côté de FeCSi au profit de FeC, comme le montre la figure II.1. Ce phénomène a été expliqué par le fait que

le silicium accroît l'activité thermodynamique du carbone qui va donc migrer vers la région pauvre en silicium.

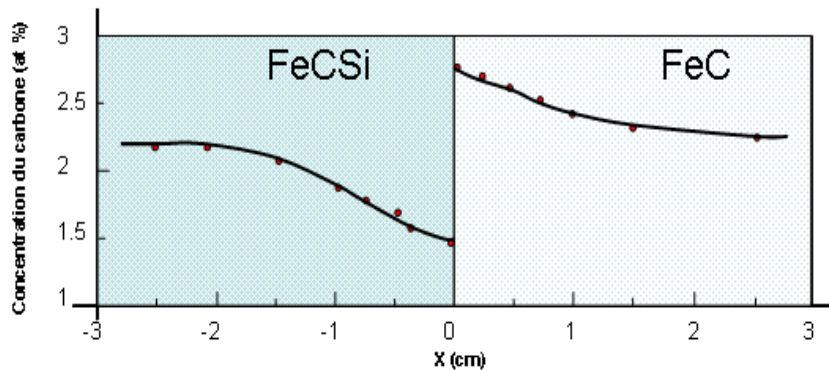


Figure II.1: Expérience de Darken : mise en évidence de la redistribution du carbone dans un couple de diffusion FeC/FeCSi après un recuit de 13 jours à $1050^{\circ}C$ [52].

Pour décrire le mouvement des atomes dans un couple de diffusion, on doit alors utiliser un formalisme qui prend en compte les potentiels chimiques de ses constituants comme l'équation de Nernst-Einstein :

$$J_i = -X_i N \frac{D_i}{K_B T} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (II.5)$$

avec :

X_i : Fraction atomique du constituant i dans la phase (at/at),

K_B : la constante de Boltzmann ($eV.K^{-1}.at^{-1}$)

N : Nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase ($at.cm^{-3}$)

D_i : Coefficient de diffusion du constituant i dans la phase ($cm^2.s$)

$\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$: Gradient de potentiel chimique dans la phase ($eV.at^{-1}.cm^{-1}$)

J_i : le flux d'atomes i traversant la phase ($at.cm^{-2}.s^{-1}$)

Le potentiel chimique μ peut s'écrire sous la forme :

$$\mu = KT \log(a) = KT \log(\gamma X) \quad (II.6)$$

où a représente l'activité thermodynamique de l'élément diffusant, X sa fraction atomique dans la phase et γ son coefficient d'activité thermodynamique.

L'équation de Nernst-Einstein devient : $J = -XND \left(\frac{d\gamma}{dx} \frac{1}{\gamma} + \frac{dX}{dx} \frac{1}{X} \right)$ (II.7)

Soit $J = -D \frac{dC}{dx} \left(1 + \frac{d\gamma}{dC} \frac{C}{\gamma} \right)$ (II.8)

avec $C = NX$ (C concentration en at/cm³)

Si la diffusion est isotopique, cela correspond à une solution infiniment diluée pour laquelle $\gamma=1$ et donc on retrouve l'équation de Fick. De même, on peut retrouver l'équation de Nernst-Einstein à partir de la loi Fick dite « loi de Fick généralisée »

$$J = -D \frac{dC}{dx} + \frac{D}{KT} FC \quad (II.9)$$

où F représente la somme des forces agissant sur le système.

I.2. Mécanisme de germination

Avant qu'il n'y ait croissance d'une phase, l'apparition de germes est nécessaire. En effet, pour la germination, le gain d'énergie de la phase à former doit être supérieur ou au moins égal à l'énergie que coûte la création d'une interface supplémentaire. Si tel n'est pas le cas, il faudra augmenter la température afin de combler ce déficit en énergie. La germination joue un rôle important sur la formation des phases en film mince [53].

Dans le cas d'une germination homogène, la germination d'une phase β à une température donnée dépend de trois paramètres:

- a- L'énergie de volume : la phase β est stable, la création d'un volume V de la phase entraîne une baisse de l'énergie libre volumique de $-VGv$.
- b- L'énergie de surface : on suppose que les énergies d'interface soient isotropes, et identiques, la création d'une interface d'aire S, augmente l'énergie libre de $S\gamma$, avec γ l'énergie d'interface.
- c- Les contraintes : en général, lors de formation de la phase β , il y a une variation de volume qui conduit à une énergie de contrainte ΔG_s par unité de volume, ce qui augmente l'énergie libre de $V\Delta G_s$.
- d- La cinétique d'attachement aux germes régit la vitesse à laquelle se forment ces germes.

La variation d'énergie libre totale change donc de la façon suivante :

$$\Delta G = -V\Delta G_v + V\Delta G_s + S\gamma \quad (\text{II.10})$$

Si on néglige la variation de γ avec les orientations des interfaces et que l'on suppose que les germes ont une forme sphérique avec un rayon de courbure r , la variation de l'énergie libre totale devient :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2\gamma \quad (\text{II.11})$$

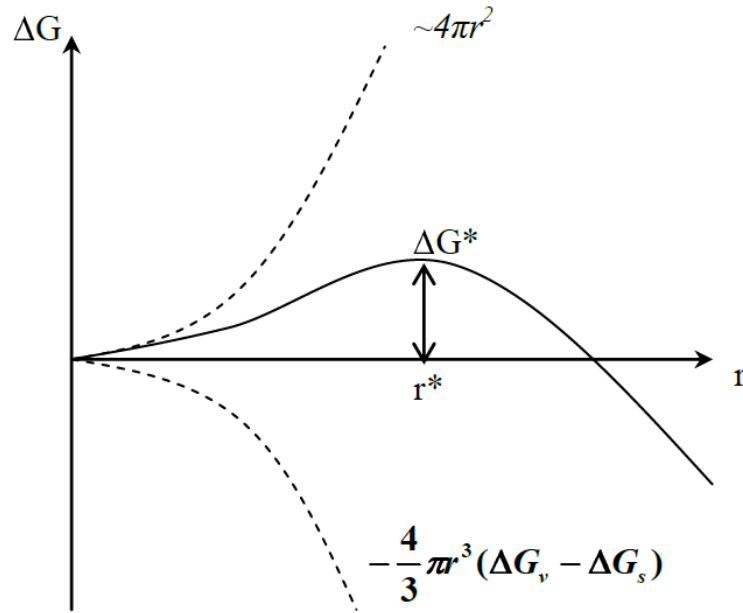


Figure II.2 : Variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène.

ΔG^* est la barrière de germination qui correspond à un rayon critique r^* . La dérivation de l'équation (II.11) nous permet d'en déduire le rayon critique du germe et aussi l'énergie d'activation ΔG^* donc :

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad (\text{II.12})$$

$$\Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad (\text{II.13})$$

Lorsque le germe dépasse son rayon critique, la croissance de ce germe l'emporte par la suite. Ce mécanisme permet d'expliquer l'absence de phases prévues par le diagramme de phase dans la séquence de formation. En général, les premières phases ne rencontrent pas

de difficulté de germination car le gain d'énergie libre est très élevé. Mais au fur et à mesure des formations successives, le système se rapproche de l'équilibre, le gain d'énergie libre est de plus en plus faible et le terme d'énergie de surface devient prépondérant. La barrière énergétique devient alors trop grande à franchir.

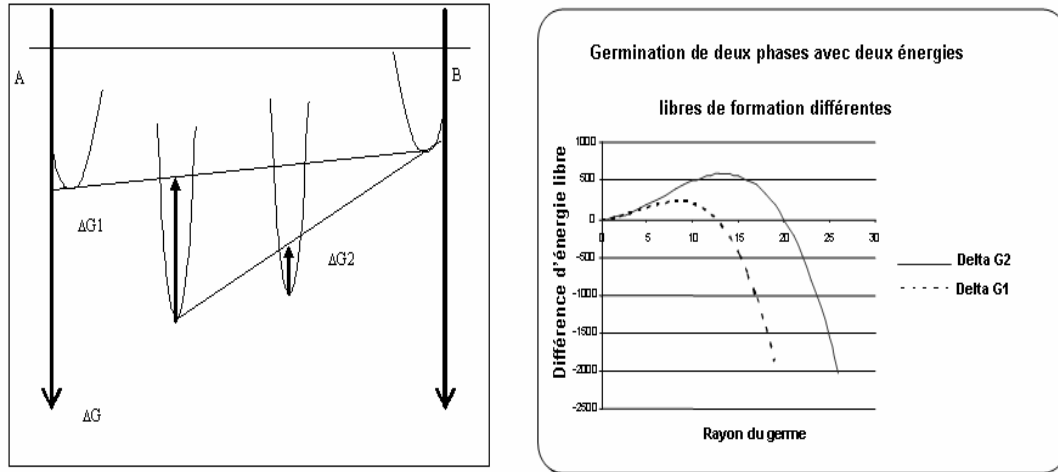


Figure II.3: Germination de deux phases successives (droite) et diagramme d'énergie libre correspondant (gauche).

La figure II.3 montre la courbe d'énergie libre de deux phases successives. Sur cette figure, le diagramme d'énergie libre en fonction de la concentration, montre la diminution du gain d'énergie libre au fur et à mesure de la formation séquentielle des composés. Le gain d'énergie libre lors de la formation de la phase 2 devient faible. Nous voyons que la germination est plus difficile pour la phase 2 que pour la phase 1.

II. Couple de diffusion : cas des films minces

La mise en contact de deux matériaux purs A et B constitue un système thermodynamique hors équilibre appelé « couple de diffusion ». Une force motrice apparaît permettant le transport de l'élément A (et/ou B) suivant le gradient de potentiel chimique afin de stabiliser le système. Dans le couple de diffusion massif, on observe en général la croissance simultanée de toutes les phases d'équilibre.

Une propriété remarquable des réactions des films minces métalliques avec un substrat de silicium est que les phases apparaissent le plus souvent séquentiellement. Cela signifie que la réaction d'un film métallique avec un substrat de silicium soumis à un traitement

thermique, conduira à la formation successive de plusieurs siliciures, allant du composé le plus riche en métal à celui le plus riche en silicium.

Les réactions qui se produisent dans les films minces présentent des différences avec les réactions dans les matériaux massifs ; différences qui sont essentiellement liées à l'épaisseur des films et à la présence de grandes surfaces.

Dans la suite de cette partie nous détaillons les phénomènes mis en jeu pour former une phase en général. Ces phénomènes sont notamment la germination, la croissance latérales des germes, le transport de matière et la réaction aux interfaces dans la formation des phases et nous décrivons les équations qui correspondent à la cinétique de chaque phénomène.

II.1. Croissance d'une seule phase

Considérons un couple de diffusion constitué de deux corps purs hors équilibre en contact $A(\alpha)$ et $B(\beta)$. Supposons qu'il n'existe qu'une seule phase intermédiaire stable γ à une température donnée T_0 .

La Figure II.4 illustre la réaction à l'état solide de ce couple de diffusion. La partie de droite représente le diagramme de phase du système binaire AB et la partie gauche montre la variation de la concentration de l'élément A dans les différentes phases α et β correspondent aux solutions solides A et B contenant respectivement l'élément A et B .

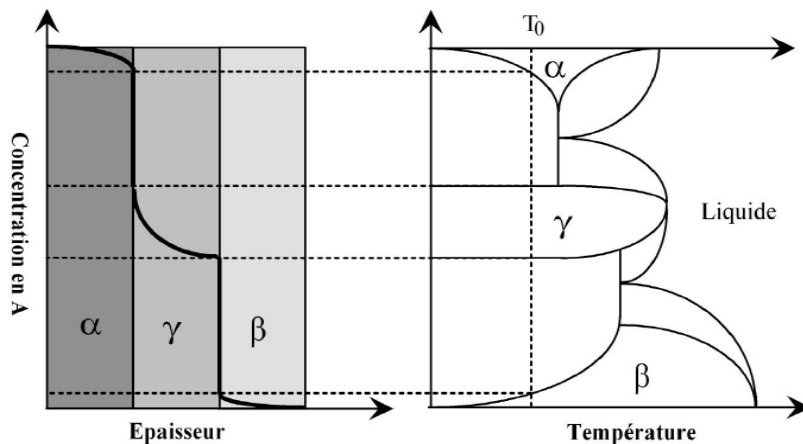


Figure II.4 : Profil de concentration de l'élément A (partie gauche) prédit par le diagramme de phases (partie droite) pour le couple A/B après traitement thermique à une température T_0 .

Les réactions se produisant dans les films minces présentent des différences avec celles se produisant dans le cas des matériaux massifs. Ces différences sont liées à l'épaisseur des films et à la présence de plusieurs interfaces [54,55]. Plusieurs travaux ont été effectués pour comprendre les réactions à l'état solide entre un métal et le silicium [56,57].

D'une manière simplifiée, la formation de ce composé A_pB_q nécessite, en générale, en premier lieu sa germination puis sa croissance. Cette dernière se fait en deux étapes : la croissance latérale le long des interfaces jusqu'à l'obtention d'une couche homogène puis la croissance perpendiculaire à la surface.

a. Croissance limitée par la réaction

Prenons l'exemple d'une phase intermétallique A_pB_q qui se forme à partir d'un métal pur A déposée sur un substrat B. La croissance A_pB_q nécessite trois étapes :

- La création d'une interface supplémentaire
- La diffusion de A (ou B) à travers A_pB_q .
- La réaction chimique entre A et B aux interfaces A/ A_pB_q et ou A_pB_q /B qui conduit à la formation du composé intermédiaire : $(pA + qB \longrightarrow A_pB_q)$.

Au début de la réaction, l'épaisseur de la phase A_pB_q est petite, l'élément A (ou B) est toujours disponibles aux deux interfaces. La croissance A_pB_q est donc uniquement limitée par la capacité des interfaces à former le nouveau composé. L'épaisseur e (t) de la phase A_pB_q augmente linéairement avec le temps selon la formule suivante :

$$e(t) = K_r \cdot t \quad (\text{II.14})$$

où K_r est le taux de réaction en $(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$, e l'épaisseur de la phase (cm) et t le temps en (s).

Le taux de réaction à l'interface est indépendant de la variation d'épaisseur, ce qui implique que l'accroissement de l'épaisseur est constant au cours du temps.

Sachant que ce processus est activé thermiquement, le taux de réaction s'écrit alors sous la forme d'Arrhenius :

$$K_r = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{K_B T}\right) \quad (\text{II.15})$$

Avec K_0 facteur pré-exponentiel, E_r énergie d'activation de la réaction, T la température (K) et K_B la constante de Boltzmann.

Dans ce cas la formation de la phase A_pB_q est contrôlée par la réaction, et la cinétique est dite linéaire.

b. Croissance linéaire parabolique

Au début d'une réaction, la croissance est bien limitée par la réaction à l'interface donc l'épaisseur de la phase en croissance est linéaire avec le temps ($e(t) \approx K_r t$). Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, la distance que les atomes A et B ont à parcourir avant d'atteindre l'interface où a lieu la réaction est de moins en moins négligeable. La croissance de la phase n'est pas limitée par la réactivité inter-faciale mais par le nombre d'atomes (flux) qui atteignent cette interface. L'épaisseur de la phase suit alors une loi en racine du temps caractéristique d'un phénomène limité par la diffusion ($e^2(t) \approx K_d \cdot t$). C'est la croissance « linéaire-parabolique » [58,59].

Supposons à nouveau que, A est la seule espèce mobile (qui diffuse) dans le couple de diffusion A/B où la phase A_pB_q croît entre A et B, La variation du potentiel chimique de A dans les différentes phases est représentée sur la figure II.5.

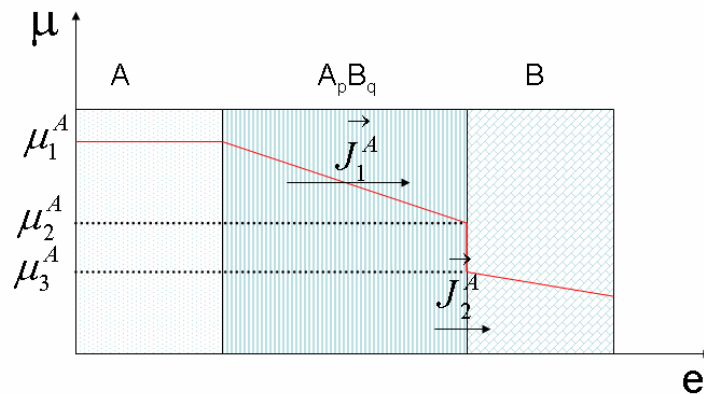


Figure II.5 : Variation du potentiel chimique de A en fonction de la distance dans le couple de diffusion A/B. J_1^A et J_2^A sont respectivement les flux de A dans A_pB_q et à l'interface A_pB_q/B .

Nous supposons que la croissance de cette phase ne se fait que dans la direction normale à la surface. Le flux de A dans cette phase A_pB_q s'écrit :

$$J_1^A = -x_A N \frac{D_A}{K_B T} \frac{(\mu_2^A - \mu_1^A)}{e} \quad (\text{II.16})$$

Le flux de A à travers l'interface ApBq/B s'écrit:

$$J_2^A = -x_A N v_A \frac{(\mu_3^A - \mu_2^A)}{K_B T} \quad (II.17)$$

où v_A est la vitesse de réaction interfaciale.

En régime permanent, les flux J_1^A et J_2^A sont égaux, nous pouvons donc égaliser les équations de flux et exprimer μ_2^A en fonction de μ_1^A et μ_3^A

$$\mu_2^A = \frac{(v_A e \mu_3^A + D_A \mu_1^A)}{D_A + v_A e} \quad (II.18)$$

Nous pouvons donc substituer dans l'expression l'un des deux flux et si nous injectons l'expression de μ_2^A dans la formule du flux, nous déduisons l'expression du flux en fonction de μ_1^A et μ_3^A suivant la relation suivante :

$$J_1^A = \frac{x_A N}{K_B T} \frac{v_A D_A}{D_A + v_A e} (\mu_3^A - \mu_1^A) \quad (II.19)$$

II.2 Croissance simultanée de deux phases A_2B et AB

Considérons maintenant le cas d'une croissance simultanée de plusieurs phases en équilibre dans un couple de diffusion AB. Dès que nous avons deux phases qui croissent simultanément, la situation se complique car la cinétique de croissance de chaque phase dépend non seulement de ses propres caractéristiques (cinétique de réaction, coefficient de diffusion) mais aussi des caractéristiques de toutes les autres phases présentes dans le couple de diffusion A/B [51,60]. Pour simplifier le système, considérons deux phases (A_2B et AB) qui se forment simultanément. En supposant que seule l'espèce A est mobile dans un couple de diffusion A/B, les flux de l'espèce diffusante à travers les phases A_2B et AB sont respectivement J_1^A et J_2^A ; $e_1(t)$ et $e_2(t)$ sont respectivement les épaisseurs des phases A_2B et AB (Figure II.6).

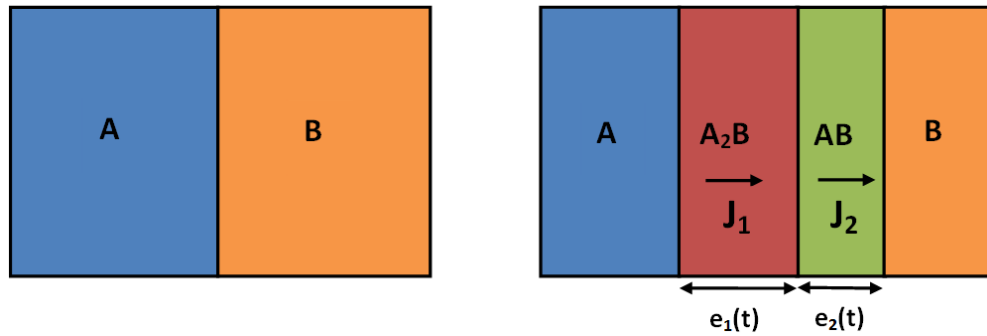
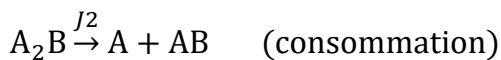
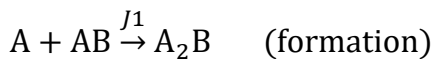


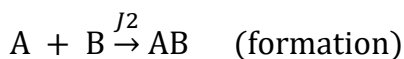
Figure II.6 : Représentation schématique de la croissance simultanée de deux phases A_2B et AB par réaction à l'état solide entre deux éléments A et B .

La croissance de A_2B se produit à l'interface A_2B/AB par la réaction $A+AB \rightarrow A_2B$, tandis que la croissance de AB se produit aux deux interfaces A_2B/AB et AB/B . A la première interface, la réaction $A_2B \rightarrow AB + A$ donne des atomes libres qui vont traverser AB pour donner la réaction à l'interface AB/B $A+B \rightarrow AB$.

Soient J_1 et J_2 les flux respectifs de A dans A_2B et de A dans AB , la formation de la phase A_2B est régie par la réaction :



La formation de AB est régie par les réactions :



III. Formation du siliciure de magnésium (Mg_2Si)

Sur la figure II.7 est représenté le diagramme de phase binaire du système $Mg-Si$. Ce diagramme révèle l'existence d'une seule phase qui est le Mg_2Si . Pour comprendre la formation du Mg_2Si , Chu et ses collaborateurs ont fait des expériences de marqueurs de diffusion en implantant un gaz noble qui est l'Argon [61]. Ils ont trouvés que les atomes de magnésium sont l'espèce la plus mobile. C'est ainsi qu'ils ont donné une explication à la formation du Mg_2Si . Au début, la réaction se fait à l'interface Mg/Si par la formation de germes de Mg_2Si . Par la suite c'est la formation latérale jusqu'à couvrir tout le substrat. Les atomes de Mg continuent de diffuser à travers le siliciure ainsi formé pour atteindre l'interface Mg_2Si/Si et réagir avec le substrat [61]. C'est la formation perpendiculaire au

substrat Si (augmentation de l'épaisseur). La formation du Mg_2Si suit le modèle de diffusion puis réaction [62-64].

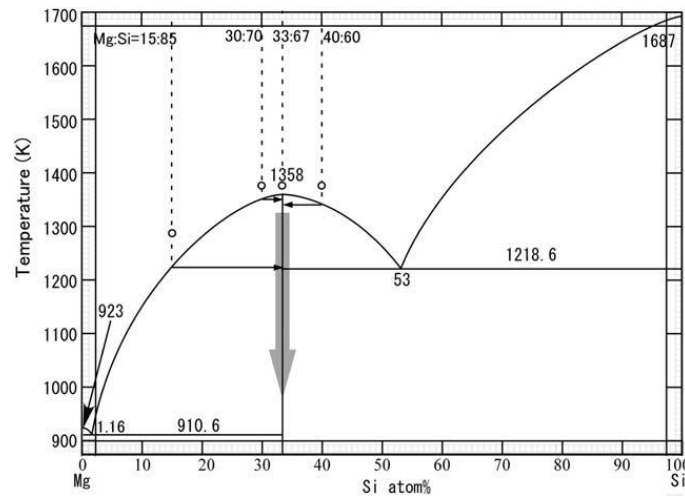


Figure II.7 : diagramme de phase binaire du système Mg-Si [65].

D'autre part, des études faites sur le système Mg-Si ont montré l'existence d'une phase métastable Mg_5Si_6 [66,67]. L'apparition de cette phase a été expliqués par le fait que lors de la formation du Mg_2Si , les atomes de Mg sont les plus mobiles dans le réseau de silicium que les atomes de silicium dans le magnésium, et vont diffuser pour réagir avec le Si pour former le siliciure de magnésium. Après la formation du Mg_2Si , les atomes de Mg continuent de diffuser à travers le siliciure ainsi formé pour atteindre le Si avec lequel ils réagissent. La distance que les atomes parcourent est de plus en plus importante et par conséquent le nombre d'atomes de Mg qui atteignent le Si diminue, ce qui permet de former une phase riche en silicium qui est le Mg_5Si_6 . [68].

Chapitre III : Procédures expérimentales

I. Introduction

Dans cette partie, nous présenterons les paramètres opératoires et le protocole expérimental permettant l'obtention du Mg_2Si massif, couches minces et ultraminces. Ces échantillons ont été élaborés respectivement par la technique du frittage flash « Spark Plasma Sintering » (SPS), la pulvérisation cathodique et l'épitaxie par jet moléculaire EJM (Molecular Beam Epitaxy). Le principe de ces trois techniques a été décrit en détail, nous avons également mentionné les différents paramètres que nous avons utilisés pour obtenir ce composé sous ces trois formes. Cette partie est également consacrée à l'étude des techniques de caractérisation utilisée dans le cadre de ce travail. Dans toute la partie expérimentale, les matériaux de base sont le magnésium (Mg) et le silicium (Si).

II. Elaboration du composé Mg_2Si massif par frittage flash ou Spark plasma Sintering

La première technique que nous avons utilisée dans ce travail pour l'élaboration du composé Mg_2Si est le frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS). Cette procédure permet la formation de matériaux massifs. Le frittage peut être décrit comme une consolidation d'un matériau, engendrant dans la plus part des cas une diminution de sa porosité interne. Ce processus utilise un traitement thermique avec application d'une contrainte uni-axiale [69]. L'échantillon (en général cylindrique et sous forme de poudre) est confiné au sein d'une matrice à l'aide de deux pistons permettant d'appliquer une contrainte. La figure III.1 représente le schéma de principe d'un SPS.

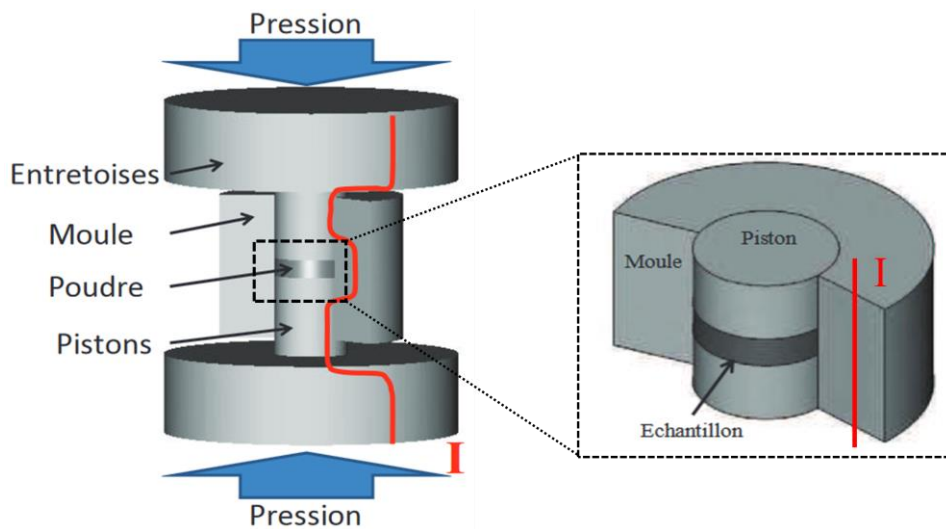


Figure III.1 : Schéma de principe du frittage flash (SPS) [70].

Dans cette technique, les poudres des matériaux de bases qui sont le Magnésium (99,98%) et le Silicium (99,99%) ont été pesées selon les proportions stœchiométriques désirées puis mélangées afin d'obtenir le Mg_2Si sous forme de poudre. La consolidation a été réalisée sous atmosphère d'argon à une température de $620^{\circ}C$, sous une pression appliquée de 75 MPa et pendant une durée de 5 minutes. Dans la littérature la même technique a été utilisée pour la formation du Mg_2Si sous les conditions suivantes : pression de 20MPa, température de $600^{\circ}C$ et une durée de 10 minutes [71]. En utilisant le pressage HP (Hot Pressing), Lee et ses collaborateurs ont obtenus le Mg_2Si avec une pression exercée de 600 MPa à des températures entre $300^{\circ}C$ et $500^{\circ}C$ et pour des durées de 5-12h [72]. L'un des grands avantages du SPS et la courte durée du procédé comparé au HP.

III. Nettoyage des substrats silicium pour les couches minces et ultraminces

Avant chaque étape de dépôt de matériaux en couches minces sur un substrat, une étape de nettoyage des substrats est nécessaire. Le substrat que nous avons utilisé dans notre travail est le silicium Si (100) non dopé. La procédure de nettoyage se fait en 4 principales étapes:

- Le substrat de silicium est mis dans de l'acétone, puis rincer avec de l'eau désionisée puis traiter avec du méthanol pendant 2 à 3 minutes.
- Le substrat est traité dans de l'acide fluorhydrique (HF) dilué pendant 3 minutes pour enlever la couche d'oxyde native, puis rincé dans de l'eau désionisée.
- Un bain de HCl chauffé est utilisé pour enlever les impuretés métalliques pendant 5 minutes suivi d'un rinçage à l'eau désionisée (pendant 2 minutes).
- Enfin les wafers sont séchés à l'aide d'un flux d'argon.

IV. Elaboration des couches minces de Mg_2Si par pulvérisation cathodique

Dans cette technique, la cible qui est le Magnésium (Mg) avec une pureté 99,9% et le substrat silicium (100) sont placés dans une chambre sous un vide primaire de 10^{-3} mbar. Afin de créer le plasma, du gaz Argon avec une pureté de 99,99%, est introduit dans la chambre. Le dispositif est schématisé sur la figure III.2.

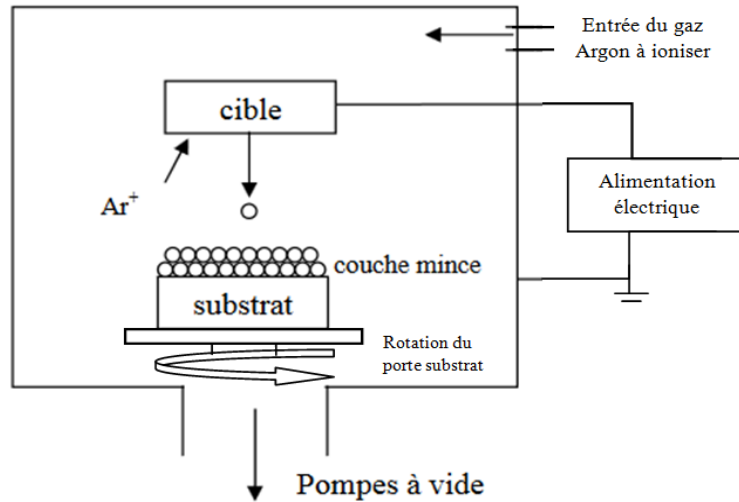


Figure III.2 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

Pour assurer l'uniformité de la couche de Mg durant sa croissance, le substrat tourne à une vitesse de 5 tr/min. La puissance du dispositif de pulvérisation est fixée à 35 W. Les épaisseurs des films sont contrôlées par la durée des dépôts. C'est ainsi que nous avons obtenus des épaisseurs de 80 nm et 100 nm de Mg à température ambiante.

Une fois l'étape de dépôt est terminée, il faut passer à l'étape des traitements thermiques afin d'obtenir le composé Mg_2Si . Le dispositif utilisé pour faire le recuit des échantillons est représenté schématiquement sur la figure III.3. Il faut noter que les traitements thermiques ont été réalisés dans un four sous vide pour éviter l'oxydation des échantillons. La mesure de la température se fait par un thermocouple placé à côté de l'échantillon.

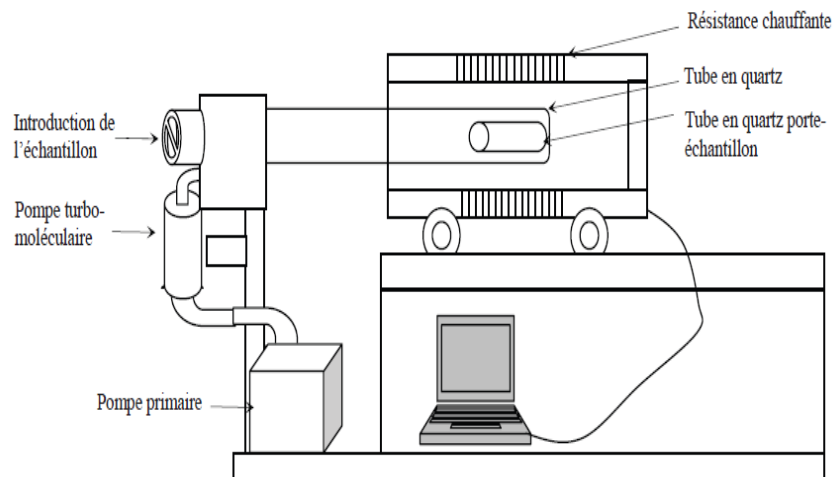


Figure III.3 : Schéma descriptif du four utilisé pour le traitement thermique sous vide des échantillons.

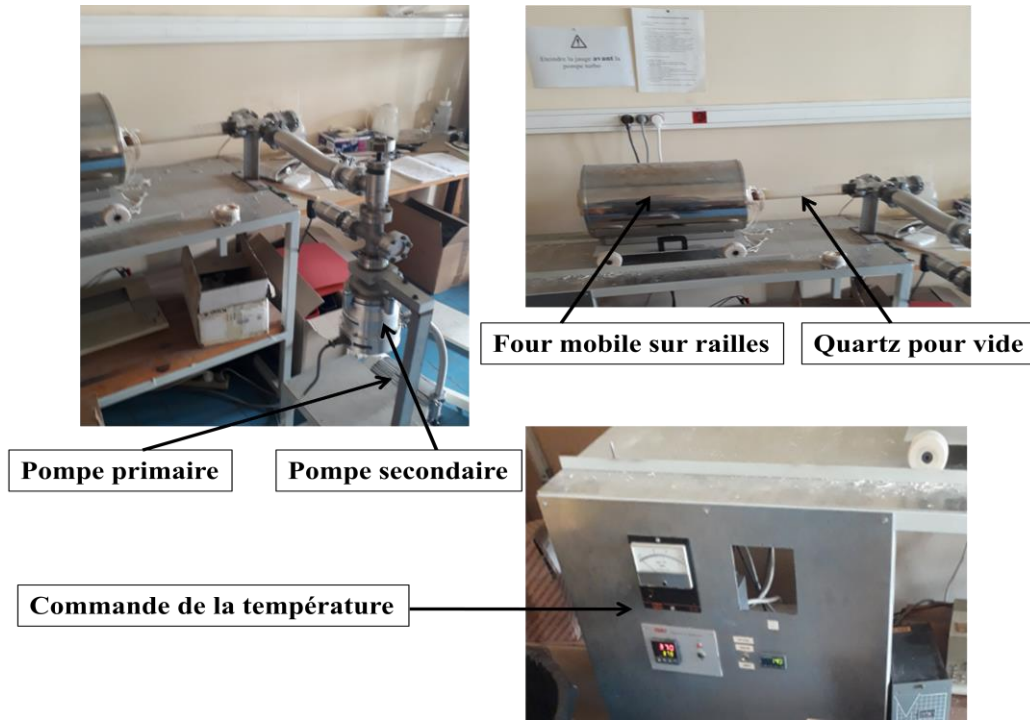


Figure III.4 : photographie du four sous vide utilisé pour le traitement thermique des échantillons.

Dans le cadre de notre étude et afin d'élucider l'influence des paramètres du recuit (température, temps et pression) sur la formation du Mg_2Si , deux séries d'échantillons de Mg/Si ont été recuit dans deux environnements différents et sous différentes conditions.

La première série est composée de 4 échantillons de Mg/Si noté Mg1, Mg2, Mg3 et Mg4, avec une épaisseur de Magnésium de 80 nm. Ces 4 échantillons ont été recuits dans un four sous vide et dans les conditions mentionnées dans le Tableau 1.

Tableau 2 : Paramètres utilisé lors du recuit sous vide des échantillons.

N° échantillon	Epaisseur du Mg déposé [nm]	Duée du recuit [min]	Pression de recuit [mbar]	Température de recuit [°C]
Mg1	80	10	10^{-6}	150
Mg2	80	20	10^{-6}	150
Mg3	80	45	10^{-6}	150
Mg4	80	20	10^{-3}	150

La deuxième série est composée de 3 échantillons de Mg/Si noté respectivement, Mg5, Mg6 et Mg7, avec une épaisseur de Mg de 100 nm. Ces 3 échantillons ont été recuits dans un four comme celui présenté sur la figure III.3, mais cette fois au lieu du vide, nous avons introduit un gaz inerte qui est l'Argon (Ar). Le Tableau 2 résume les paramètres utilisés lors de ce recuit sous argon.

Tableau 3 : paramètres utilisé lors du recuit des échantillons dans un four sous flux d'argon.

N° échantillon	Epaisseur du Mg déposé [nm]	Duée de recuit [h]	Flux Argon [mbar]	Température de recuit [°C]
Mg5	100	2	0.5	190
Mg6	100	1	0.5	310
Mg7	100	4	0.5	360

V. Elaboration des couches ultra minces de Mg₂Si avec l'épitaxy par jets moléculaire

V. 1. Principe de l'EJM

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) permet de réaliser dans un environnement ultravide la croissance de couches fines de semiconducteurs, métaux ou isolants, par réaction entre la surface d'un substrat et un faisceau d'atomes ou de molécules. Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule (fil résistif), par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). La figure III.5 représente un schéma du bâti d'épitaxie par jet moléculaire.

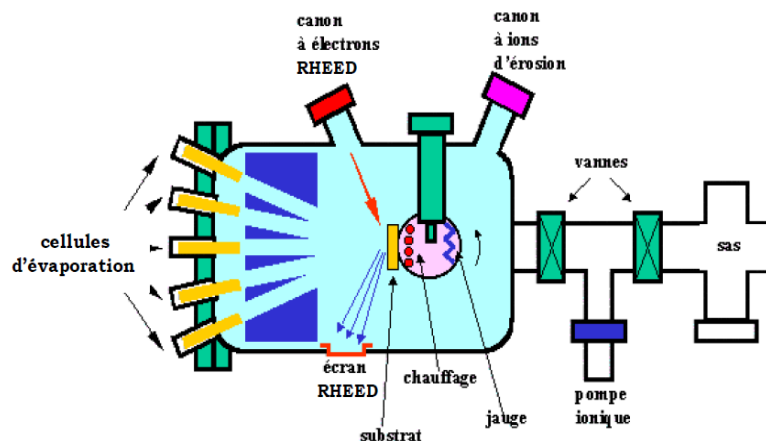


Figure III.5 : Schéma du bâti d'épitaxie par jet moléculaire.

Pour obtenir des films purs, il est nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV pour Ultra- High-Vacuum, à savoir 10^{-10} mbar. De plus, l'EJM dispose d'un grand nombre de techniques de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Auger) et morphologique (STM) des dépôts réalisés.

Ainsi, la troisième technique utilisée dans ce travail pour la réalisation des couches ultraminces de Mg_2Si , est le dépôt par jet moléculaire, permettant de déposer des couches de Mg, suivie de traitement thermique in situ pour obtenir le Mg_2Si . Dans cette technique, toutes les expériences sont effectuées in situ et dans une chambre sous vide poussé de 10^{-10} mbar, abritant un dispositif de dépôt qui est l'épitaxie par jet moléculaire; les techniques d'analyse de surface qui sont la spectroscopie d'électrons Auger (AES) et la microscopie à effet tunnel (STM).

Avec cette technique nous avons d'abord déposé des couches de Mg sur 4 substrats de Si (100) désignés, Mg8, Mg9, Mg10 et Mg11 avec des épaisseur de Mg déposée de 1nm, 2 nm, 5nm et 50nm, respectivement. Par la suite ces 4 échantillons de Mg/Si ont subi des recuits in situ sous un ultra vide de 10^{-10} mbar. Le Tableau 3, présente les différentes conditions utilisées lors des traitements thermiques.

Tableau 4 : Paramètres de recuit des échantillons in situ dans un ultra vide (UHV).

N° échantillon	Epaisseur du Mg déposé [nm]	Duée de recuit[min]	Pression de recuit [mbar]	Température de recuit [°C]
Mg8	1	15	10^{-10}	200
Mg9	2	15	10^{-10}	200
Mg10	5	30	10^{-10}	200
Mg11	50	30	10^{-10}	200

VI. Techniques de caractérisation

VI.1. Cas des couches minces

VI.1.1. La diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est utilisée pour déterminer les phases cristallines présentes dans un matériau, les orientations privilégiées du cristal et d'autres paramètres structurels comme la taille moyenne des grains. Son principe est basé sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Lorsqu'un rayonnement de rayons X est appliqué à un échantillon, ce dernier pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg qui s'écrit :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire de la famille des plans (h k l), θ l'angle entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon, λ la longueur d'onde des rayons X et n l'ordre de diffraction.

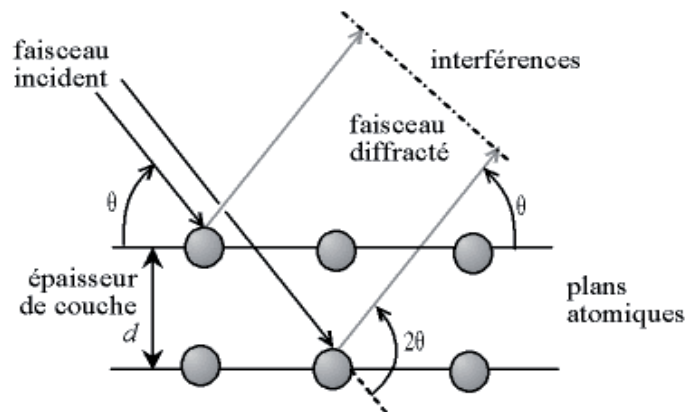


Figure III.6 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de notre étude est un X'Pert en incidence rasante θ - 2θ . La source utilisée est une anticathode de cuivre, utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde 0,15406 nm. Dans cet appareil le porte-échantillon possède un mouvement à deux degrés de liberté, φ et ψ correspondant respectivement à la rotation de

l'échantillon sur lui-même et à l'angle que fait la surface de l'échantillon par rapport au plan portant les deux bras à 2θ . Le pas de la mesure est de $0,02^\circ$. Les phases sont identifiées à l'aide des bases de données (fiches JCPDS par exemple).

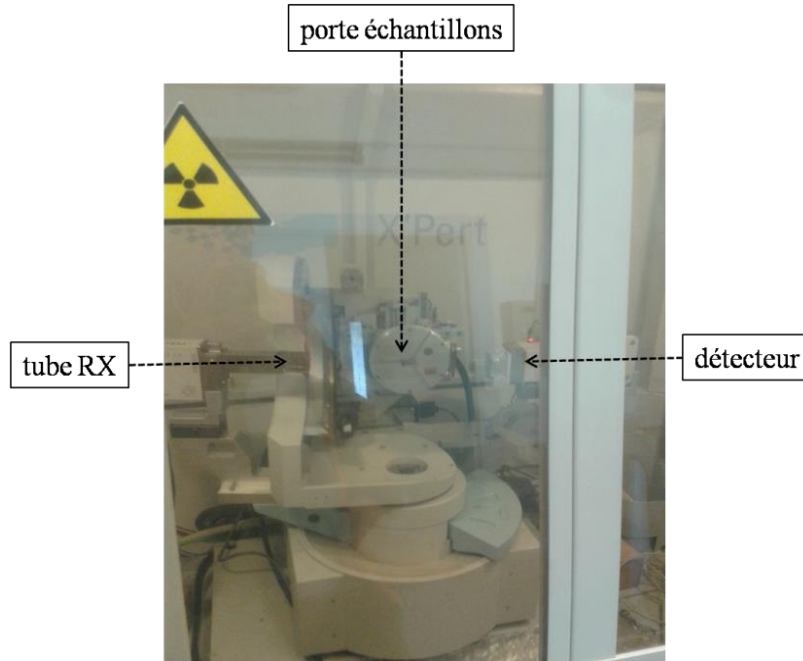


Figure III.7: photographie du diffractomètre utilisé dans le cadre de ce travail.

VI.1.2. Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est représenté sur la figure III.8. Ce microscope permet de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon ou de la section perpendiculaire.

Son principe est le suivant : un faisceau d'électron d'énergie de 1 à 40 keV est balayé à la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon. Les images construites à partir des électrons secondaires donnent la topographie de la surface et de la section transversale de l'échantillon avec une résolution de l'ordre de quelques nanomètres. De plus, l'image de la section transversale permet de déterminer l'épaisseur de la couche.

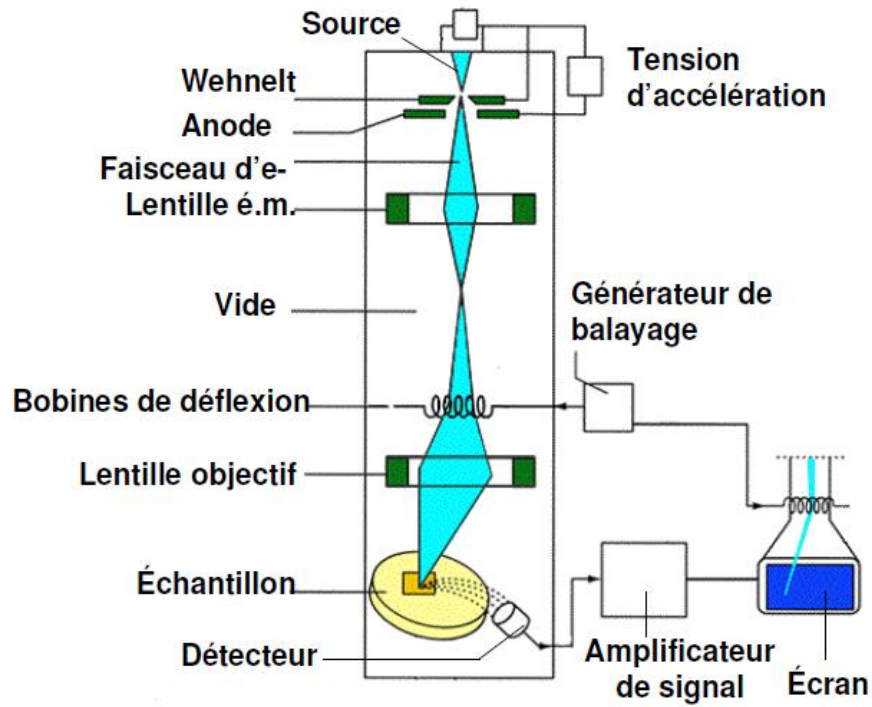


Figure III.8 : Schéma de principe d'un MEB.

Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon a la forme d'une poire dont les dimensions dépendent de l'énergie des électrons incidents et du matériau analysé.

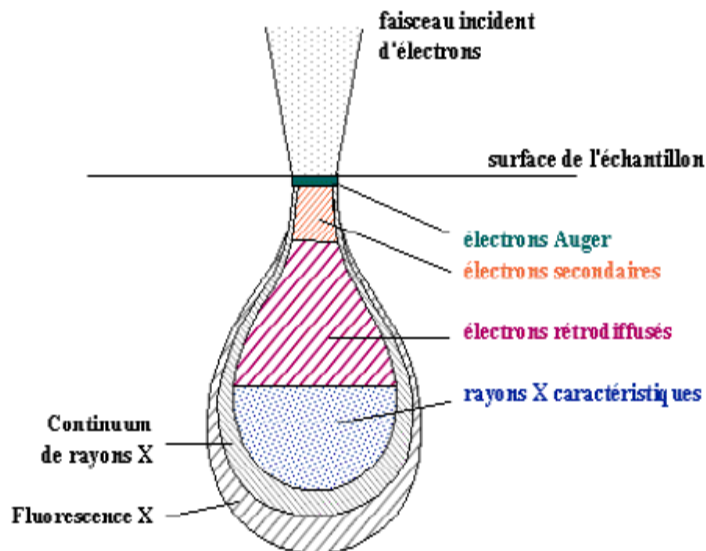


Figure III.9 : Interaction électron-matière.

V.1.3. La microscopie à force atomique (AFM)

Le principe de l'AFM (Atomic Force Microscopy) est basé sur la force d'interaction à courte distance entre deux matériaux, ici, une pointe et un échantillon. Son principe de fonctionnement est le suivant : la tête de mesure contient un micro levier extrêmement souple portant une pointe ultra fine et un système de détection optique permettant d'en mesurer les déflexions verticales (figure III.10). La pointe portée par le micro levier est placée en quasi contact avec la surface de l'échantillon. Pour mesurer la déflexion du levier, le faisceau d'une diode laser est focalisé sur l'extrémité de celui-ci puis réfléchi vers une diode photo-déetectrice sensible à la position, constituée de deux quadrants. La déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi sur la diode et donc une variation de la différence de tension mesurée entre les deux quadrants.

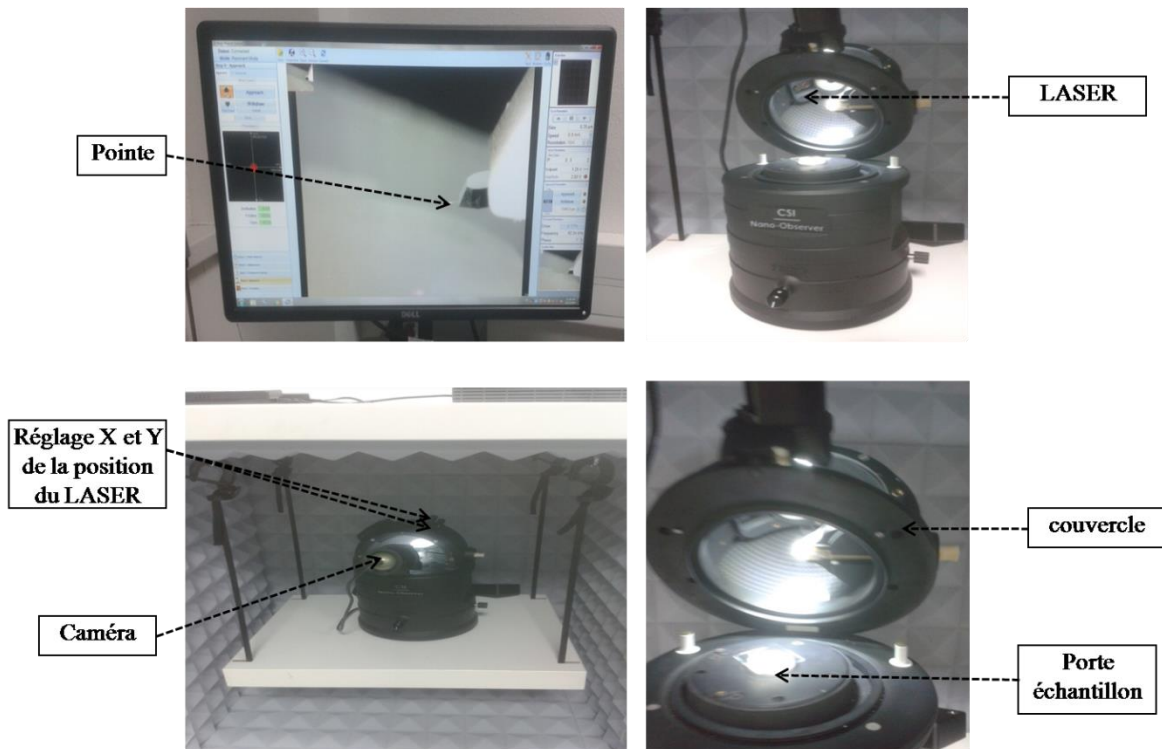


Figure III.10 : Photographie de l'AFM utilisé pour la caractérisation de l'état de surface des échantillons.

Au cours du balayage horizontale de l'échantillon, le signal sur la photo diode mesuré est comparé à un signal de référence (dans l'unité de contrôle). Une boucle de rétroaction ajuste la position verticale de l'échantillon afin d'annuler cette différence, c'est à dire afin de maintenir la déflexion du levier et donc la force d'interaction pointe-surface constante. Les déplacements latéraux et verticaux de l'échantillon sont enregistrés et traités par l'ordinateur afin de générer une image tridimensionnelle de la topographie de surface. Le

principe de l'AFM est présenté sur la figure III.11. Ce mode de fonctionnement le plus couramment utilisé est appelé le mode « force constante » ou contact.

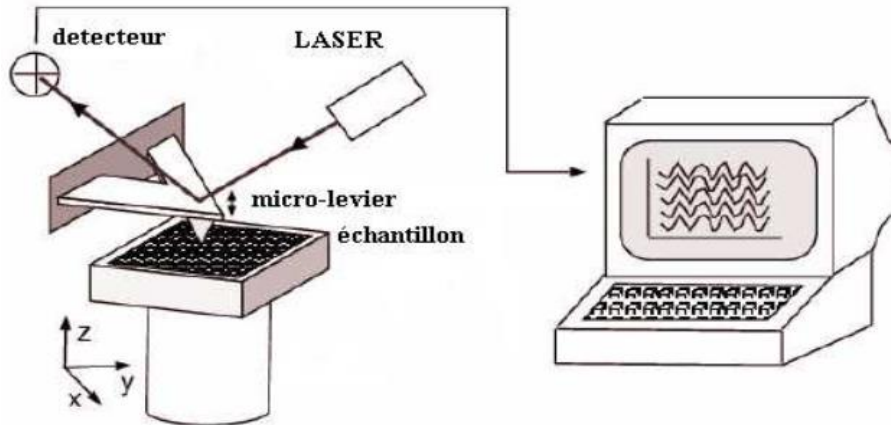


Figure III.11 : Schéma de principe de fonctionnement d'un AFM.

Il existe un autre mode de fonctionnement, celui dit mode vibrant ou encore mode tapping (figure III.12). Ce mode de fonctionnement est utilisé pour les matériaux organiques, afin de ne pas déformer la structure des films en déplaçant les molécules avec la pointe. Dans ce mode la surface est imaginée en faisant osciller le micro-levier.

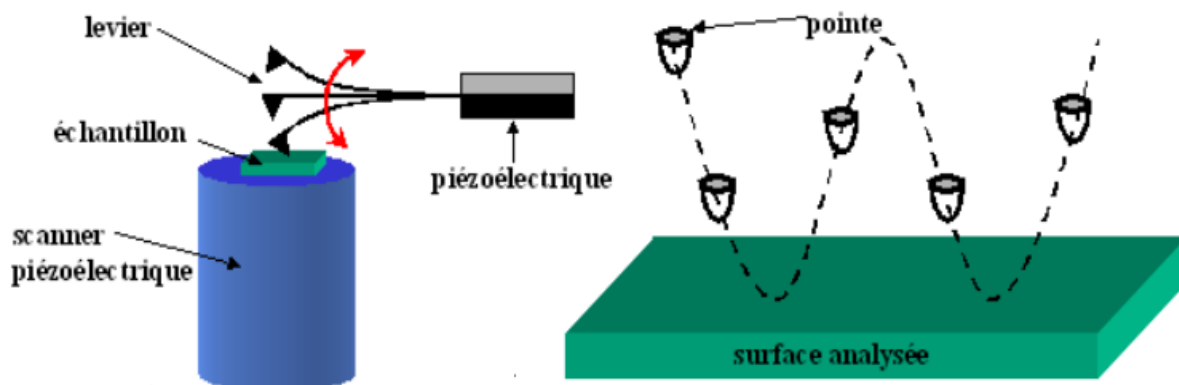


Figure III.12 : Schéma de principe du microscope fonctionnant en mode tapping.

Le gradient des forces, dues à l'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon, modifie alors la réponse en fréquence et l'amplitude de l'oscillation. Suivant le mode de détection, on mesure soit la modification d'amplitude d'oscillation à une fréquence donnée, soit la modification de fréquence. C'est la technique de modification d'amplitude qui est communément utilisée. Cette variation d'amplitude pourra être utilisée dans la boucle d'asservissement pour suivre le relief (topographie) de la surface de l'échantillon.

VI.2. Cas des couches ultra-minces

V.2.1. La Spectroscopie d'électrons d'Auger (AES)

Cette technique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons Auger émis au cours du processus de désexcitation des niveaux de cœur de l'atome. Les électrons Auger émis sont collectés par des lentilles, triés selon leur énergie cinétique par un analyseur et comptés en fonction de leurs énergies. On observe sur le spectre obtenu les raies des différentes transitions Auger possibles. Les énergies cinétiques des électrons Auger sont généralement de quelques centaines d'eV.

La spectroscopie d'électrons Auger (AES) permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur de 1 à 2 nm. Même si les électrons sont détectables à cette profondeur, la quasi totalité du signal provient des quelques premières couches atomiques en surface (deux à trois couches atomiques). Cette technique permet de déterminer les pourcentages atomiques et d'obtenir une information partielle sur les états chimiques des espèces présentes en surfaces. Cette technique d'analyse est non destructive. Le principe de détection des électrons Auger est représenté à la figure III.13.

a- Principe

Un atome bombardé par un faisceau d'électrons suffisamment énergétique est susceptible d'éjecter un électron d'une couche profonde (la couche K par exemple), se retrouvant alors dans un état ionisé. Afin de retourner à l'état d'équilibre fondamental, la lacune créée va alors être comblée par transition d'un électron issu d'un niveau supérieur (issu de la couche L par exemple).

L'excès d'énergie ($E_K - E_L$) résultant de cette transition peut être dissipée par émission d'un photon : cas de la fluorescence X [73], ou servir à éjecter un électron localisé sur une couche supérieure (la couche M par exemple) : cas de l'émission Auger [74].

Chaque élément chimique va présenter un certain nombre de transitions Auger caractéristiques. Par identification des différents pics obtenus sur un spectre, il est alors possible d'identifier la nature chimique des espèces présentes sur quelques plans atomiques au voisinage de la surface.

b- Schéma de principe

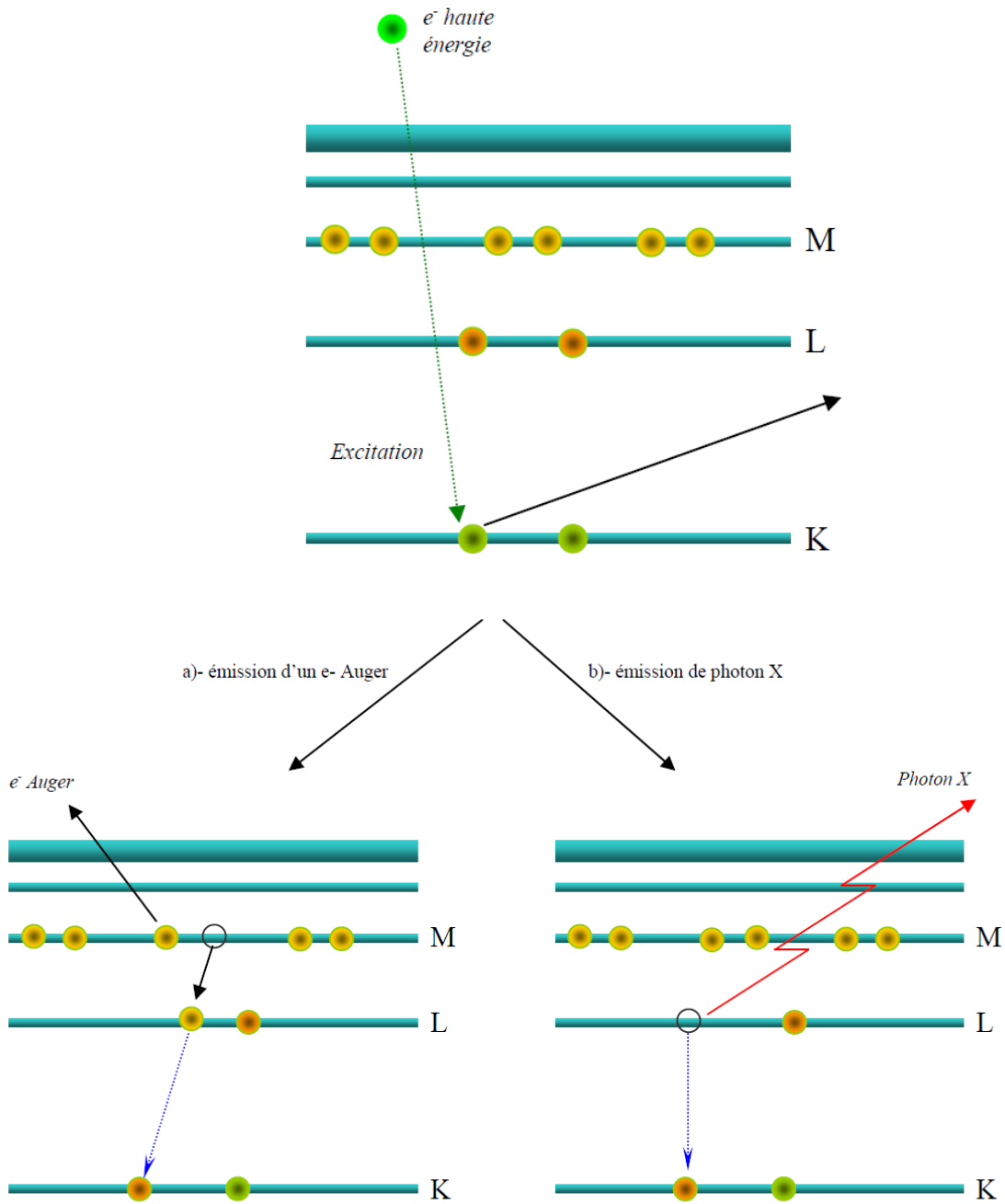


Figure III.13: Excitation d'un atome par un électron haute énergie, avec deux cas d'émission.
 (a) : émission d'un électron Auger, (b) : émission d'un photon X.

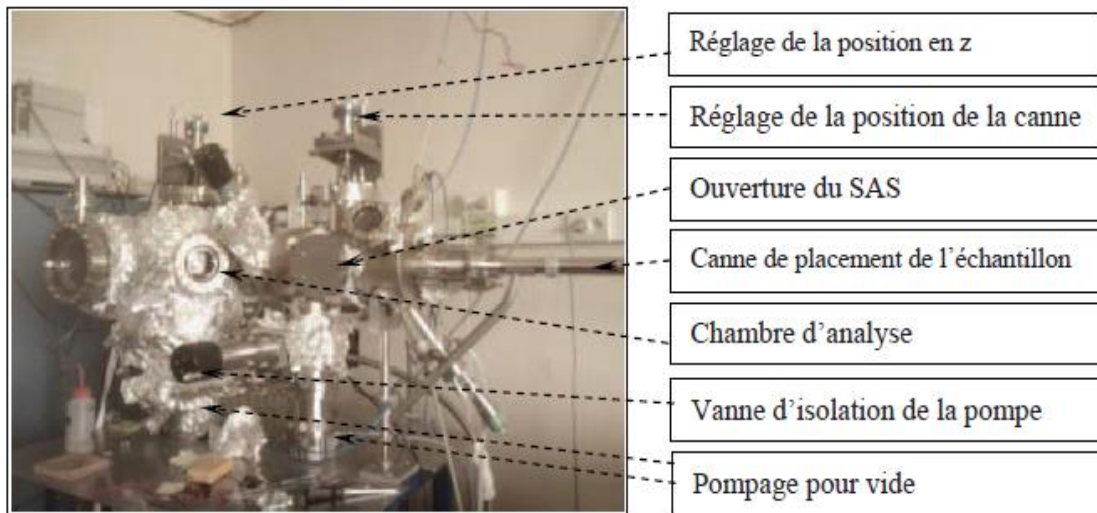


Figure III.14 : Bâti de la caractérisation Auger [7].

VI.2.2 La microscopie à effet tunnel (STM)

La microscopie à effet tunnel est une technique d'imagerie qui permet d'atteindre la résolution du nanomètre. Le microscope à effet tunnel est couramment prénommé *STM* pour *Scanning Tunneling Microscope* en anglais.

Dans le STM une pointe métallique terminée par un atome unique est approchée au voisinage d'une surface métallique ou semiconductrice. La distance entre la pointe et la surface est d'environ 1 nanomètre, ce qui correspond à quelques plans atomiques. Pour les électrons de la surface ou de l'échantillon, il est classiquement impossible de traverser l'intervalle de vide qui sépare la pointe de la surface. Toutefois cet intervalle est tellement fin que les électrons peuvent passer de la surface à la pointe (et réciproquement) par effet tunnel. Lorsque qu'une faible tension U_T est appliquée entre la pointe et la surface, un courant tunnel I_T peut être détecté (voir figure III.15). Ce courant dépend très fortement de la distance entre la pointe et la surface. Il est possible de balayer la surface de l'échantillon en gardant soit la distance pointe-surface constante, soit le courant tunnel constant. Cela est possible en utilisant une boucle d'asservissement qui réagit à chaque modification du courant tunnel. On enregistre alors soit les variations du courant tunnel, soit les variations du déplacement vertical de la pointe. Lorsque la surface est scannée par des lignes parallèles, il est possible d'obtenir une représentation tridimensionnelle de la surface.

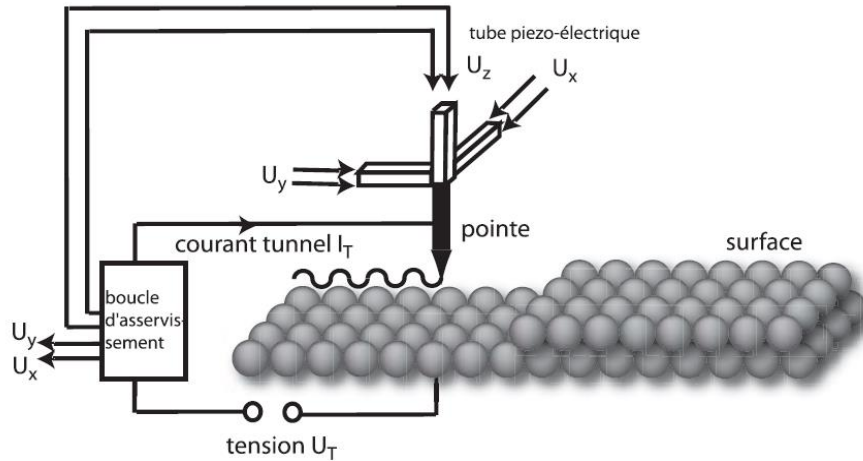


Figure III.15 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel.

VI.2.3. L'effet tunnel

La figure III.16 est une représentation schématique de la surface, de la pointe et de l'intervalle qui les sépare. Dans le STM, la pointe et la surface doivent être conductrices pour permettre le passage des électrons de l'un à l'autre, ce qui interdit son utilisation sur des matériaux isolants [75]. Dans ce microscope, le courant tunnel qui passe au travers de la pointe est constamment mesuré et comparé à une valeur de référence, fixée dans la boucle d'asservissement. C'est l'atome qui se trouve à l'extrémité de la pointe qui permet l'imagerie de la surface avec une résolution atomique. Ainsi, pour accéder à des structures très petites, la pointe doit être la plus fine possible et avoir un seul atome à son extrémité.

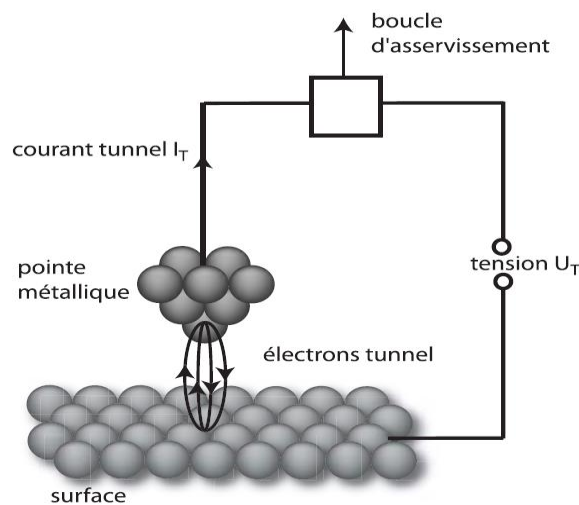


Figure III.16 : Représentation simplifiée de l'effet tunnel dans le STM.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord présenté les procédures expérimentales que nous avons utilisées pour l'élaboration du Mg_2Si massif, couches minces et ultra-minces. Nous avons mentionnés les différents paramètres utilisés lors des consolidations avec le SPS, ainsi que les différents paramètres utiliser pour le dépôt du magnésium sur le silicium. Pour déduire les paramètres optimums conduisant à obtenir ce composé en couches minces et ultra-minces, nous avons fait des recuits sous différents environnement avec différentes conditions comme indiquer au début du chapitre. Une description générale des techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons obtenus a été donnée.

Dans le chapitre suivant, nous allons discuter des résultats expérimentaux obtenus concernant l'élaboration du Mg_2Si .

Chapitre IV : Résultats et interprétations

I. Introduction

Dans ce chapitre, les différents résultats des caractérisations effectuées lors de notre travail seront présentés. Ces caractérisations sont scindées en trois parties. Tout d'abord les caractérisations XRD et AFM du matériau massif élaboré avec le frittage flash SPS. Par la suite une présentation des résultats XRD, AFM et SEM des couches minces élaborées par la pulvérisation cathodique suivi de recuits sous différentes conditions. Dans cette partie, nous avons clarifié l'effet des paramètres de recuit (température, durée et pression) sur la formation des couches minces de Mg_2Si pour en déduire l'environnement idéal et les paramètres optimums conduisant à la formation de ce composé. Les couches ultra-minces sont caractérisées par AES avant et après recuit et par STM après recuit pour visualiser l'état de la surface.

II. Caractérisation du Mg_2Si Massifs

Le Mg_2Si massif a été obtenu par consolidation des poudres de Mg et Si sous atmosphère d'argon à une température de $620^{\circ}C$, sous une pression appliquée de 75 MPa et pendant une durée de 5 minutes. La figure IV.1 illustre le Mg_2Si avant et après densification avec le SPS.



Figure IV.1 : Photographie de l'échantillon, (a) : la poudre Mg_2Si avant frittage, (b) : l'échantillon obtenu après le frittage SPS.

II.1. Caractérisation avec la DRX

La caractérisation par diffraction X (XRD) de l'échantillon obtenu est représentée sur la figure IV.2. Dans cette figure différents pics de Mg_2Si avec les orientations cristallographiques de (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) et (422) ont été identifiés. Il est à noter que le pic (220) est le pic le plus dominant.

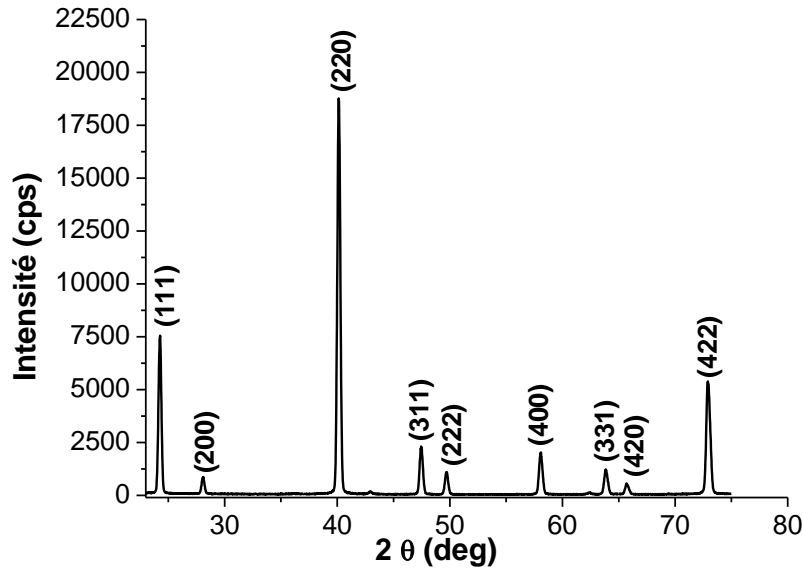


Figure IV.2 : Diagramme DRX de l'échantillon après frittage.

II. 2. Caractérisation avec l'AFM

La caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) après polissage de la surface est représentée sur la figure IV.3 Cette image montre l'aspect granulaire de la surface de l'échantillon.

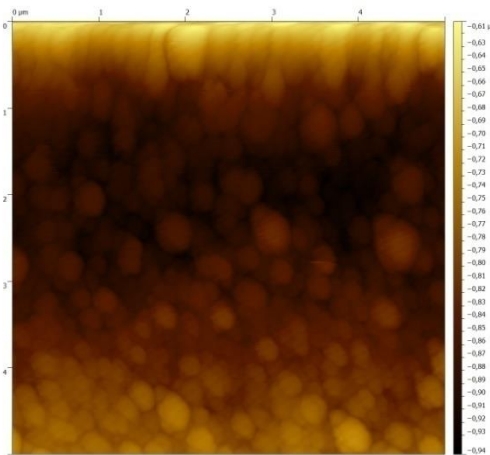


Figure IV.3: Image AFM de l'échantillon après polissage.

III. Caractérisation Auger du substrat silicium avant le dépôt

Après l'étape du nettoyage et avant de passer à faire les dépôts de magnésium (Mg) en couches minces, il est nécessaire de faire une caractérisation des substrats utilisés dans ce travail afin de s'assurer de leur propreté. La figure IV.4 représente le résultat d'une caractérisation avec la technique Auger (AES) de l'état de surface du silicium après toutes les étapes de nettoyage. Sur ce graphe un seul pic représentant le pic de silicium a été

déecté. Ce résultat signifie que la surface du substrat Si est propre et aucun autre élément n'est présent sur la surface, par conséquent le dépôt peut être réalisé.

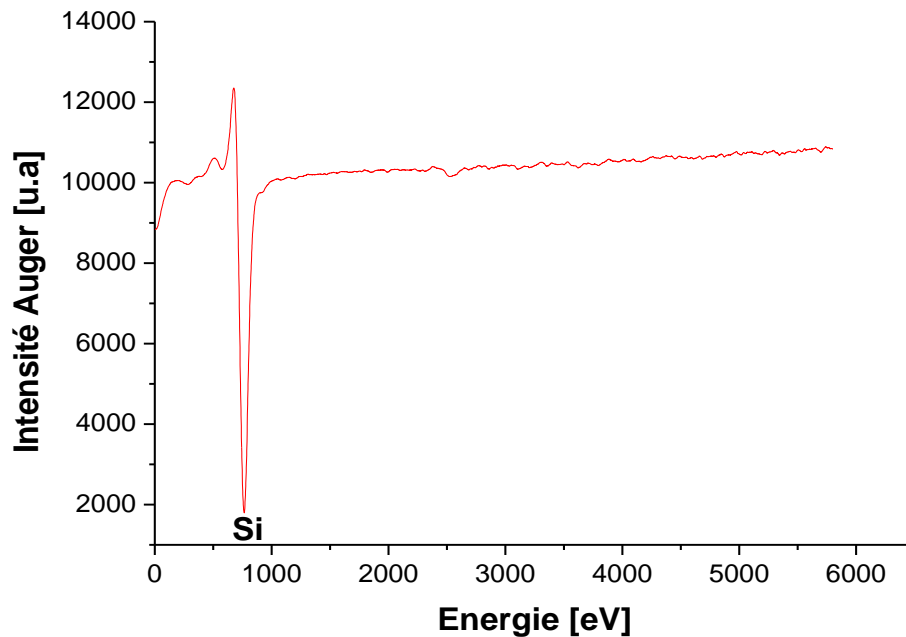


Figure IV.4 : Caractérisation AES de la surface du silicium avant le dépôt du magnésium.

IV. Caractérisation après le dépôt

IV.1. Caractérisation DRX des couches minces

IV.1.1. Caractérisation avant recuit

La figure IV.5 représente un diagramme DRX du magnésium (Mg) déposé sur le silicium (100). Sur cette figure un seul pic représentant le Mg (002) a été détecté. La présence de ce pic indique que le Mg est bien déposé sur le substrat Si. Autre résultat important est l'absence des pics de Mg_2Si , ce qui signifie que sans traitements thermiques le Mg_2Si n'a pas été formé.

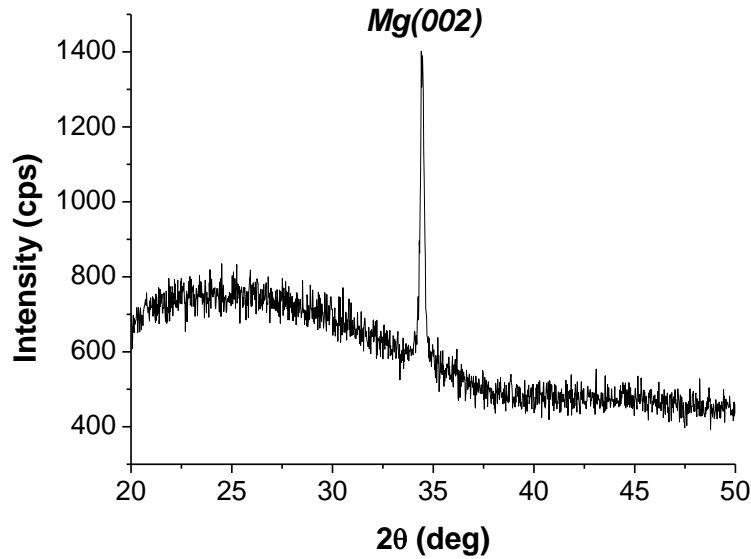


Figure IV.5 : Diagramme DRX du magnésium (Mg) déposé sur le Silicium (Si).

IV.1.2. Caractérisation après recuit

a. Effet du temps de recuit

La figure IV.6 représente les résultats de la caractérisation DRX du magnésium déposé, ainsi que les graphes DRX des échantillons Mg1, Mg2 et Mg3 après recuit. Ces trois échantillons ont été traités thermiquement dans un four sous vide pour les différentes durées de 10 minutes, 20 minutes et 45 minutes, à une température de 150°C et sous un vide de secondaire de 10^{-6} mbar. Cette figure permet de suivre l'évolution du pic de magnésium et par conséquent illustre l'effet du temps de recuit sur la formation des couches minces de Mg_2Si sur un substrat de silicium.

Plusieurs pics de Mg_2Si avec une différence dans l'intensité ont été observés. C'est ainsi que nous constatons la formation du Mg_2Si polycristallin dans les trois échantillons (Mg1, Mg2 et Mg3) avec les orientations cristallographiques de (111), (200), (220), (311) et (400). Il faut noter que l'orientation (220) est la plus dominante.

Cependant, après 10 minutes de recuit sous un vide secondaire de 10^{-6} mbar et à la température de 150°C, nous constatons que le pic de Mg (002) observé à 34.4° est toujours apparent avec l'échantillon Mg1 (graphe b), ce qui signifie que la réaction entre le Mg et le substrat Si conduisant à la formation du Mg_2Si n'est pas terminée. D'autre part, après 20 minutes de recuit dans les mêmes conditions (échantillon Mg2), le pic de Mg (002) observé à 34.4° a disparu (graphe c), signifiant que la réaction entre la couche de Mg déposée et le substrat Si est terminée et que la couche de Mg est totalement

consommée. Pour l'échantillon Mg3 soumis à un recuit pendant une longue durée de 45 minutes (graphe d), aucun changement n'a été observé par rapport à l'échantillon Mg2. Cette expérience montre que la formation du composé Mg_2Si en couche mince, dépend du temps de recuit et que 20 minutes de recuit sont suffisantes pour former ce composé dans les conditions citées (température de $150^\circ C$ vide de 10^{-6} mbar).

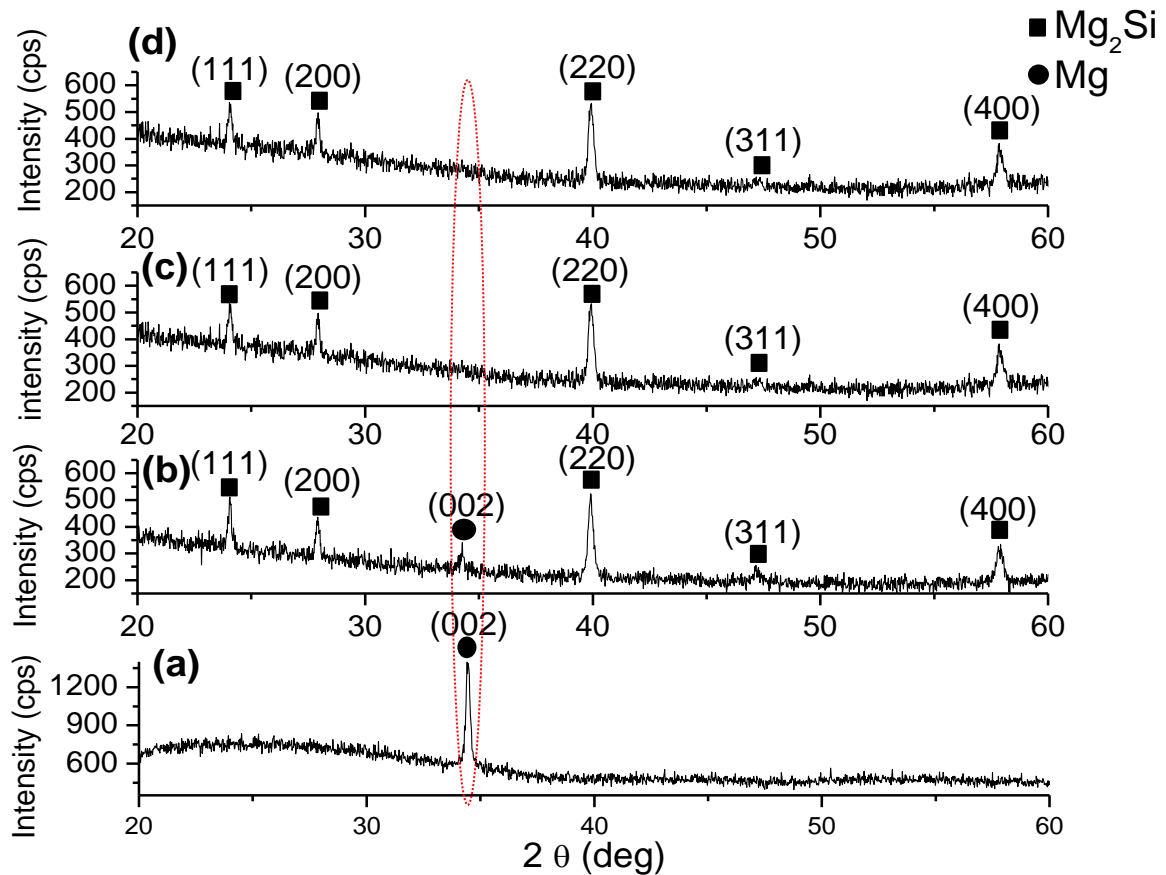


Figure IV.6 : Diagramme DRX illustrant l'effet du temps de recuit sous vide sur la formation du Mg_2Si , (a) : Mg déposé, (b) : après 10 minutes de recuit sous vide de 10^{-6} mbar et à $150^\circ C$, (c) : après 20 minutes de recuit sous vide de 10^{-6} mbar et à $150^\circ C$, (d) : après 45 minutes de recuit sous vide de 10^{-6} mbar et à $150^\circ C$.

a. Effet de la pression de recuit

Sur la figure IV.7 est représenté les diagrammes DRX des échantillons Mg2 et Mg4 recuit sous les pressions de 10^{-6} mbar et 10^{-3} mbar, respectivement. Ces deux échantillons ont été traité à la même température de $150^\circ C$ et pour une même durée de 20 minutes. Cette figure clarifie l'effet de la pression de recuit sur la formation des couches minces de Mg_2Si .

Les deux graphes de la figure confirment la formation du composé Mg_2Si polycristallin. Néanmoins le pic de Mg (002) est toujours apparent à 34.4° pour le recuit sous vide de 10^{-3} mbar (échantillon Mg4), alors que ce même pic a disparu pour le recuit sous vide de 10^{-6} mbar (échantillon Mg2). Ce résultat révèle que pour le recuit sous un vide de 10^{-6} mbar, une partie de la couche de Mg déposé a réagi avec le silicium pour former le Mg_2Si et qu'une autre partie s'est volatilisée de la surface du substrat. Contrairement au recuit sous vide de 10^{-3} mbar, le pic de Mg n'a pas disparu et donc le Mg est toujours présent sur la surface du substrat. Ainsi ce résultat prouve que durant le recuit deux processus se déroulent simultanément, le premier est la réaction entre le Mg et le Si pour former le Mg_2Si et le deuxième est l'évaporation du Mg de la surface du Silicium.

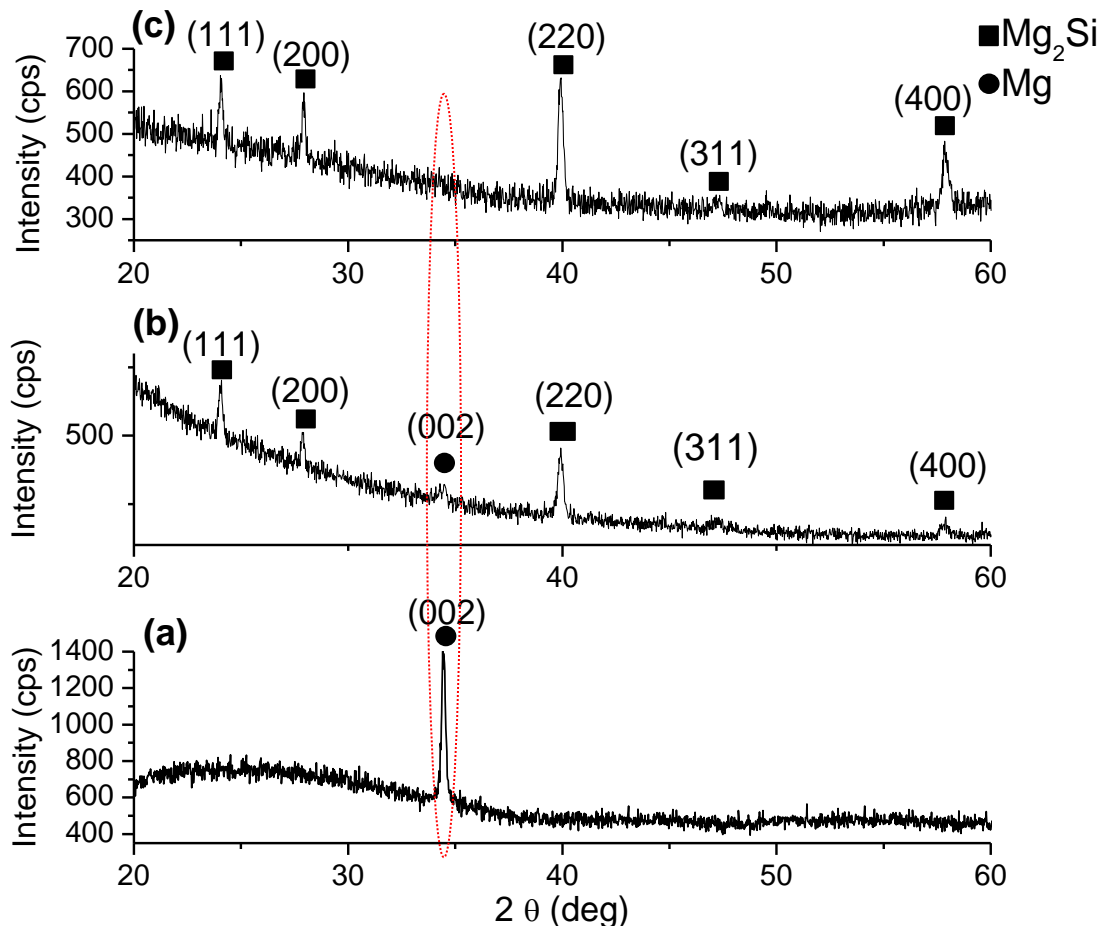


Figure IV.7 : Diagramme DRX illustrant l'effet de la pression de recuit sur la formation du Mg_2Si , (a) : Mg Déposé, (b) : échantillon Mg2 recuit à 10^{-6} mbar et à $150^\circ C$ pendant 20 minutes, (c) : échantillon Mg4 recuit à 10^{-3} mbar et à $150^\circ C$ pendant 20 minutes.

a. Effet de la température de recuit

Pour mettre en évidence l'effet de la température sur la formation du Mg_2Si , nous avons fait des recuits dans un four sous un flux d'Argon pour les trois échantillons notés Mg5, Mg6 et Mg7. Ces échantillons ont été recuits dans les conditions mentionnées dans le tableau 2 du chapitre III.

La figure IV.8 illustre les graphes DRX de ces trois échantillons. Le graphe (a) correspond à l'échantillon Mg5. Dans ce graphe un seul pic de Mg (002) a été détecté à 34.4° . La présence de ce pic indique que le magnésium n'a pas réagi avec le substrat silicium à la température de $190^\circ C$ et pendant 2 heures de temps de recuit. Le graphe (b) représente les résultats DRX de l'échantillon Mg6. Dans ce graphe différents pic de Mg_2Si ont été identifiés, indiquant que ce composé a été formé à la température de $310^\circ C$ et pendant une heure de temps de recuit. Lorsque la température atteint $360^\circ C$ avec l'échantillon Mg7 (graphe c), aucun changement n'a été observé par rapport au graphe de l'échantillon Mg6. Le Mg_2Si n'a pas été formé à $190^\circ C$ pendant 2 heures de recuit, mais obtenu à $310^\circ C$ et pour une heure de recuit. Ce résultat est conforme au résultat trouvé par Ikehata et ses collaborateurs [76], qui ont situé la température de formation du Mg_2Si dans un four sous flux d'argon entre $300^\circ C$ et $350^\circ C$. Il semble que l'augmentation de la température donne l'énergie nécessaire aux atomes de Mg pour diffuser et réagir avec le substrat Si. Ce résultat démontre la dépendance de la formation des couches minces de Mg_2Si de la température de recuit.

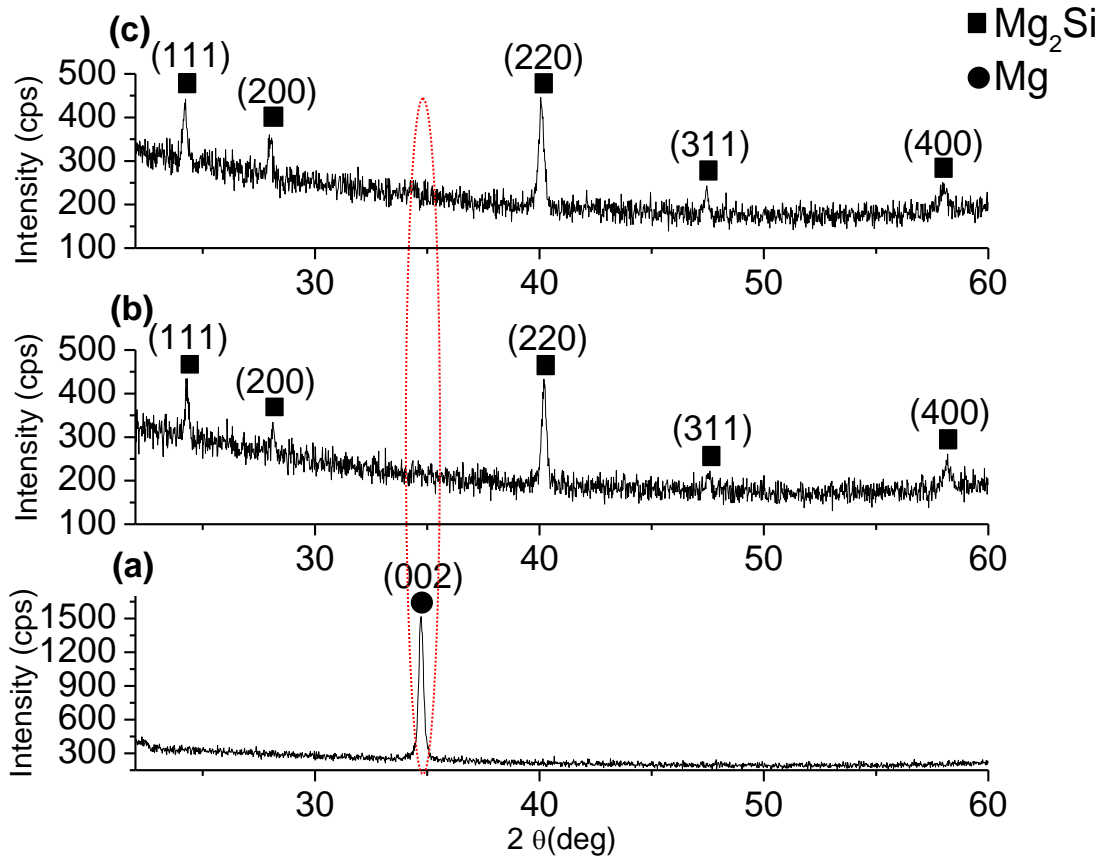


Figure IV.8 : Diagramme DRX illustrant l'effet du temps de recuit dans un four sous flux d'Argon sur la formation du Mg_2Si , (a) : échantillon Mg5 recuit à $190^\circ C$ pendant 2h, (b) : échantillon Mg6 recuit à $310^\circ C$ pendant 1h et (c) : échantillon Mg7 recuit à $360^\circ C$ pendant 4h.

IV. 2. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

La figure IV.9 illustre la caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) des échantillons Mg3 et Mg6 recuit respectivement dans un environnement sous vide et dans un four sous assistance du gaz argon. On peut clairement voir que la topographie des deux échantillons est constituée de grains. La taille des grains est comprise entre 100 nm et 200 nm pour l'échantillon recuit dans le four sous vide. D'autre part, la taille des grains de l'échantillon recuit dans le four sous argon est comprise entre 200nm à 400nm. Sur les deux images, nous constatons que l'échantillon recuit sous vide apparaît plus rugueux que celui recuit sous le gaz argon.

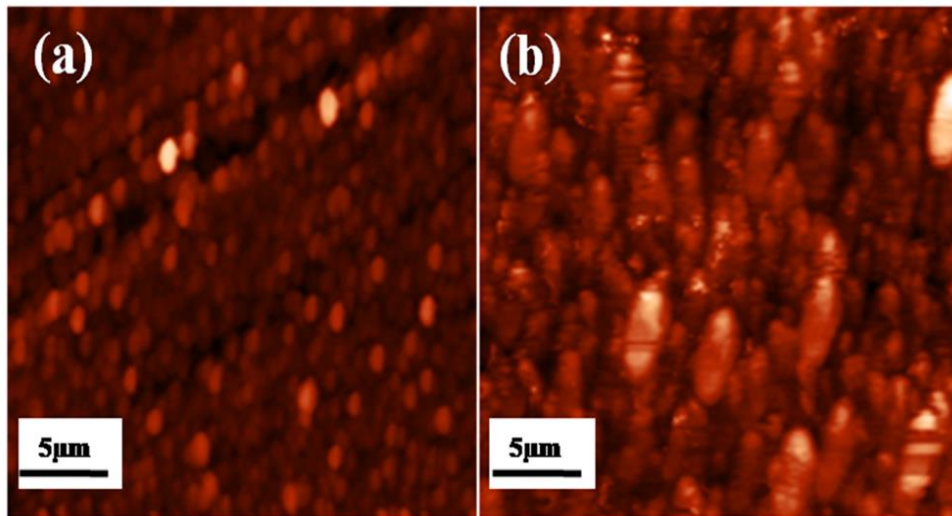


Figure IV.9 : Images AFM, (a) : échantillon Mg3 recuit sous vide et (b) : échantillon Mg6 recuit sous argon.

IV. 3. Caractérisation par microscopie à balayage (SEM)

La figure IV.10 représente la morphologie de surface obtenue par microscopie électronique à balayage (SEM) de la l'échantillon Mg3, recuit à une température de 150°C, sous un vide de 10^{-6} mbar et pour une durée de 45 minutes. La surface apparaît rugueuse, et nous constatons la présence des taches balances qui correspondent à la formation du Mg_2Si .

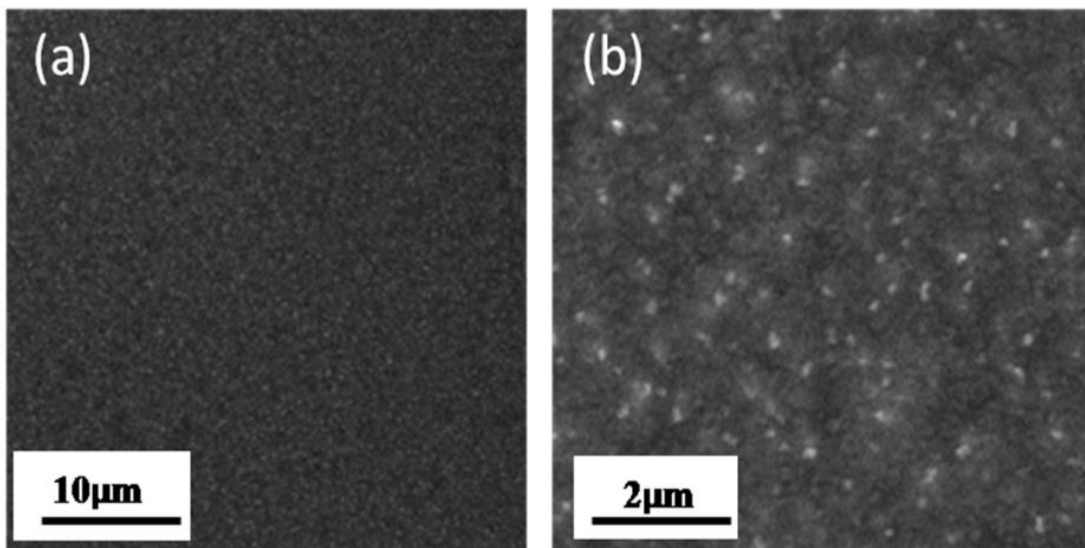


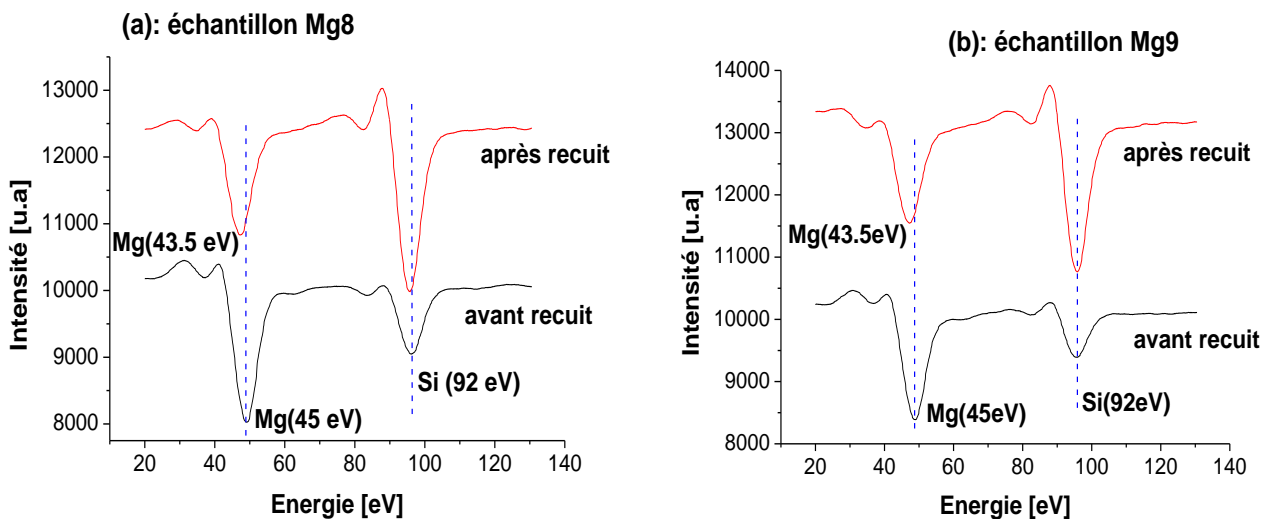
Figure IV.10 : Images MEB (a) et (b) de l'échantillon Mg3 après recuit sous vide.

V. Caractérisation des couches ultra-minces de Mg₂Si

V.1. Caractérisation par spectroscopie Auger (AES)

La figure IV.11 représente les résultats de la caractérisation par la spectroscopie Auger des échantillons Mg8, Mg9, Mg10 et Mg11. Ces quatre échantillons ont été recuits dans un environnement ultravide (UHV) et dans les conditions mentionnés dans le Tableau 3 du chapitre III. Sur cette figure, il est clair qu'avant le recuit (les courbes en noir), les pics de Mg (45eV) ont été détectés dans les quatre graphiques (a), (b), (c) et (d), indiquant le dépôt de magnésium sur les substrats de Si (100). Les pics du substrat silicium (92 eV) ne sont détectés que pour les échantillons Mg8 et Mg9. Ce résultat est logique puisque les épaisseurs du Mg déposé sont respectivement de 1 nm et 2 nm. Nous observons également dans les figures IV.11(a) et IV.11(b) que l'intensité des pics de silicium est atténué par rapport aux pics de silicium détectés avant le dépôt du magnésium.

Après recuit de ces quatre échantillons (courbes en rouge), on observe la présence des pics de Mg dans les quatre spectres (a, b, c et d) et l'apparition des pics de Si (92eV) pour les spectres (c) et (d) correspondant respectivement aux échantillons Mg10 et Mg11. L'apparition du pic de Si dans les spectres (c) et (d) contribue à l'atténuation du pic de Mg d'environ 50% de sa valeur initiale avant recuit. Il est à noter également que l'intensité des pics du Si pour les échantillons Mg8 et Mg9 (spectres (a) et (b)) a diminué.



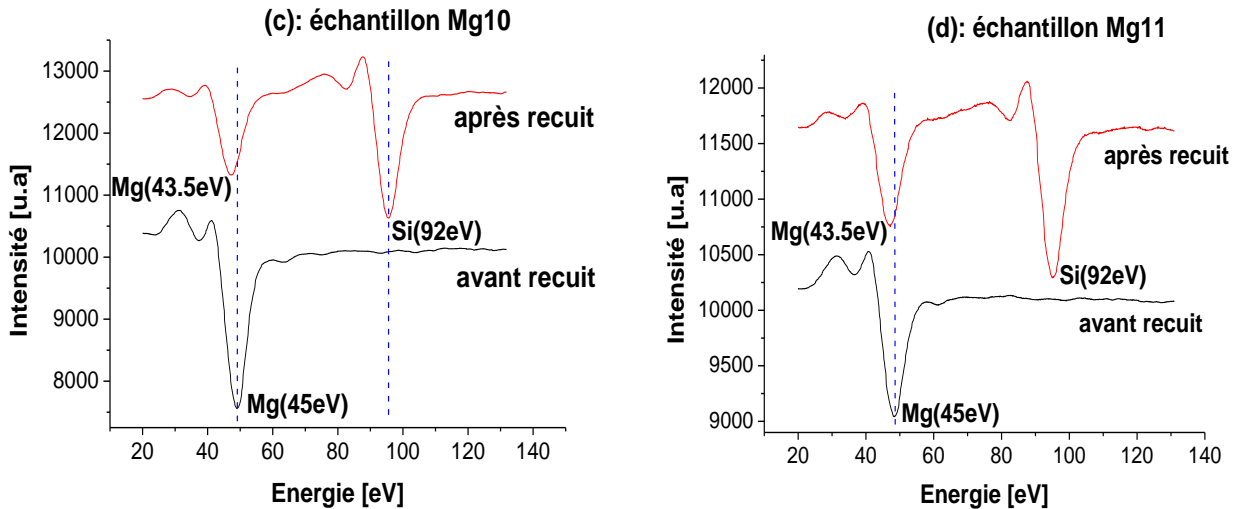


Figure IV.11 : Spectres Auger avant et après recuit des échantillons Mg8, Mg9 Mg10 et Mg11.

D'autre part, les positions énergétiques des pics de Mg après recuit (43,5 eV), sont légèrement décalées à gauche par rapport aux pics détectés avant recuit (45 eV). Cependant, aucun changement significatif de la position énergétique n'est observé pour les pics de Si (92eV) avant et après recuit.

Tous les changements observés concernant l'intensité des pics et leurs positions énergétiques avant et après recuit suggèrent une réaction entre les couches de Mg déposés et les substrats de Si. Cette réaction conduit à la formation du composé Mg_2Si . Il est important de noter que tous les spectres présentent des pics presque de même amplitude et sont similaires aux pics de Mg et de Si correspondant à la composition du siliciure de magnésium (Mg_2Si).

V. 2. Caractérisation par microscopie à effet tunnel (STM)

La figure IV.12 représente des images de la microscopie à effet tunnel (STM) de l'échantillon Mg8. Cet échantillon correspond à 1nm de Mg déposé sur un substrat Si et recuit à une température de 200°C sous un ultravide de 10^{-10} mbar. La même image illustre la taille des grains qui apparaissent sur la surface de l'échantillon, la dimension Z est représentée par les niveaux de couleur.

L'apparition de ces grains s'explique par la diffusion du magnésium dans le substrat de silicium et réagit avec le silicium pour former le siliciure Mg_2Si . Pour déterminer les atomes qui diffusent dans la formation du siliciure de Mg_2Si , Chu et son équipe ont

effectué des expériences de marqueurs de diffusion [24]. Dans cette expérience, les auteurs ont découvert que les atomes de Mg diffusent à travers la couche de siliciure et réagissent avec le substrat Si. Plusieurs études et recherches existantes consacrées à la formation des couches minces de Mg_2Si , ont rapportées que les atomes de Mg sont les espèces mobiles prédominantes [77, 78]. Sur les figures IV.12(a) et (b), nous pouvons observer une formation granulaire du Mg_2Si avec une taille latérale moyenne des grains comprise entre 20 nm et 40 nm et une hauteur d'environ 3 nm.

Les figures IV.13(c) et IV.13(d) représentent respectivement l'état de surface et la taille des grains de l'échantillon Mg10. La surface apparaît homogène avec différentes tailles des grains.

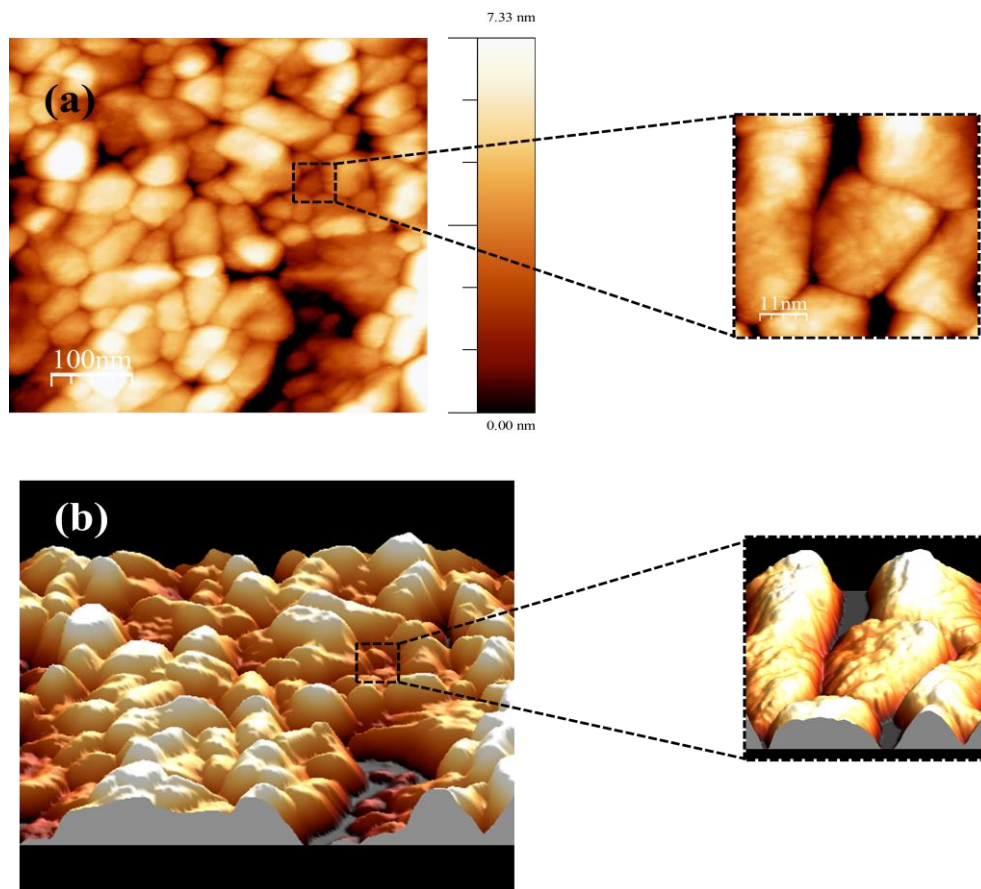


Figure IV.12 : Images STM de la surface de l'échantillon Mg8, (a) : images en deux dimensions (2d) et (b) : image en 3 dimensions (3d).

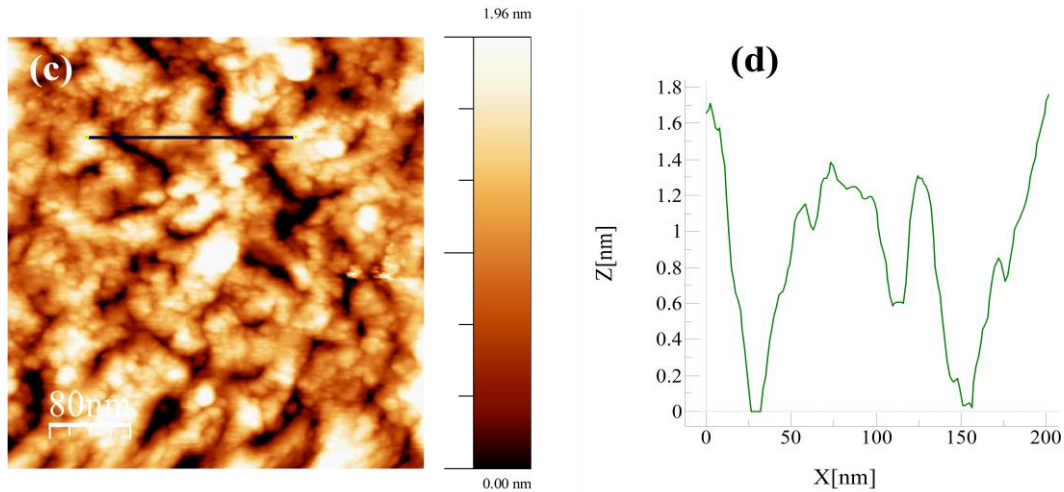


Figure IV.13 : Image STM de la surface de l'échantillon Mg₁₀, (a) état de surface et (b) : taille des grains sur cette surface.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux de l'élaboration du Mg₂Si Massif, couches minces et ultra-minces. La caractérisation DRX du Mg₂Si obtenu avec le frittage flash confirme la formation du Mg₂Si polycristallin à une température de 620°C et une pression exercée de 75MPa pour une durée de 5 minutes. La caractérisation AFM montre la formation granulaire de ce composé. L'effet des paramètres de recuit sur la formation des couches minces de Mg₂Si a été clarifié en utilisant la caractérisation DRX. C'est ainsi que nous avons montré que la formation du Mg₂Si en couches minces dépend du temps et de la pression du recuit lors des recuits sous un vide secondaire de 10⁻⁶ mbar. La même technique de caractérisation montre que la formation de ce composé dépend de la température lors du recuit dans un four sous assistance du gaz argon. Par conséquent, le recuit sous un vide secondaire est mieux indiqué pour la formation du Mg₂Si à cause de la basse température du processus. Les paramètres optimums de recuit pour obtenir le Mg₂Si en couches minces sont alors : une durée de 20 minutes, une température de 150°C et un vide de 10⁻⁶ mbar.

Les couches ultra-minces de Mg₂Si ont été obtenues sous un environnement ultravide de 10⁻¹⁰ mbar à une température de 200°C pour une durée de 15 minutes pour les épaisseurs de Mg déposé de 1nm et 2nm, une durée de 30 minutes pour les couches de Mg de 5 nm et 50 nm. La caractérisation STM des films ultra-minces révèle la formation de ce composé sous forme de grain avec des tailles de 20nm-40nm et une hauteur moyenne de 3 nm.

A travers ce chapitre, nous avons pu, maîtriser la formation du Mg_2Si sous ces trois formes. Rappelons que ce composé est un très bon matériau thermoélectrique, pour cela dans le chapitre V, nous allons simuler un module thermoélectrique à base de ce matériau. Ce module sera placé sur la face arrière d'une cellule solaire pour constituer un dispositif hybride photovoltaïque-thermoélectrique permettant d'améliorer la puissance de sortie de la cellule et de son rendement.

Chapitre V : Simulation d'un dispositif hybride PV-GTE

I. Introduction

Les cellules solaires photovoltaïques (PV) absorbent environ 80% de l'irradiation spectrale solaire. Cependant, seule une partie de ce pourcentage comprise entre 14% à 25% dépendant de la technologie des cellules solaires est convertie en électricité par effet photovoltaïque. L'éclairement énergétique résiduel est dissipé sous forme de chaleur entraînant une perte du rendement des cellules PV.

Au lieu d'équiper ces cellules PV avec des systèmes de refroidissement permettant de les refroidir et ainsi améliorer leurs rendements, dans le cadre de ce travail nous proposons de récupérer l'éclairement perdu sous forme de chaleur.

Pour ce faire, les cellules solaires sont équipées sur leurs faces arrières d'un générateur thermoélectrique (GTE) fonctionnant en mode Seebeck. Ce système est appelé module hybride photovoltaïque-thermoélectrique (PV-GTE).

Dans la littérature, il n'existe pas beaucoup de recherches sur ce type de dispositif. C'est ainsi que certaines études sont juste consacré à la recherche de la géométrie optimal permettant d'obtenir la puissance de sortie maximale du dispositif hybride [80]. D'autres ont été réalisées sur ce type de système en utilisant des modèles mathématiques [81].

Quelques modélisations des dispositifs hybrides PV-GTE ont été réalisées [82-85]. Précisément, Vorobiev et ses collaborateurs [86] ont modélisés un système PV-GTE, ils ont montré que le rendement du système hybride peut être augmenté de 5-10% par rapport au rendement de la cellule seule. D'autres simulations ont montrés que le rendement des cellules solaires peut être amélioré de 30% lorsqu'elles sont combinées avec des GTE sur leurs faces arrière [87]. Dallon a rapporté dans ses travaux, que lorsqu'on combine un module photovoltaïque au silicium monocristallin et un module thermoélectrique à base de Bi_2Te_3 , le rendement du module PV peut être amélioré [88]. Rezanian et Rosendahl ont étudié la faisabilité d'un système hybride photovoltaïque-thermoélectrique à concentration (CPV-GTE). Les résultats de leurs études montrent que pour les matériaux thermoélectriques ayant une figure de mérite proche de l'unité ($ZT \approx 1$), le rendement du dispositif hybride est nettement supérieur au rendement de la cellule seule [89]. Fisac et son équipe ont développé un modèle électrique combinant la technologie PV avec la technologie thermoélectrique dans le but d'améliorer le rendement d'une cellule solaire. Ils ont testé la combinaison des deux systèmes et ont obtenu des résultats acceptables [90].

La majorité des travaux qui existent sur ce type de dispositif ont utilisés des modules thermoélectriques à base de Bi_2Te_3 ou le PbTe . Malheureusement, ces matériaux ne sont pas biocompatibles malgré leurs bonnes performances thermoélectriques.

Récemment, beaucoup de matériaux ont fait leur apparition dans le domaine de la thermoélectricité. Parmi ces matériaux le siliciure de magnésium (Mg_2Si). C'est un matériau qui est constitué d'élément disponible sur la croute terrestre, pas chère et écologique. Mais le point le plus important dans le choix du Mg_2Si est ses excellentes caractéristiques thermoélectriques. En effet il a été reporté que le Mg_2Si massif ou en couches minces est un matériau d'avenir pour la thermoélectricité. De plus, le chapitre précédent nous a permis de maîtriser la formation de ce composé sous ces trois formes. Par conséquent, ce matériau a été choisi et introduit comme matériau constituant les éléments d'un module thermoélectrique placé sous la face arrière d'une cellule solaire.

Pour étudier ce système, l'idée principale est de diviser le travail en deux parties. La première étape est d'évaluer la faisabilité du dispositif PV-GTE sous l'environnement Multiphysics. Cette étape permis de prédire les performances électriques du module thermoélectrique à base de Mg_2Si . Sous cet environnement, le module GTE génère différente tension de sortie lorsqu'il est soumis aux différents gradients thermiques (ΔT). La deuxième étape est consacrée à l'étude des performances électriques du système hybride sous Matlab/Simulink (modèle mathématique).

II. Rappels sur les dispositifs photovoltaïques

II.1. La cellule solaire

Une cellule solaire est un composant électronique qui permet la transformation direct du rayonnement solaire en électricité grâce à l'effet photovoltaïque. Le courant obtenu est proportionnel à la puissance lumineuse incidente. La cellule photovoltaïque délivre une tension continue.

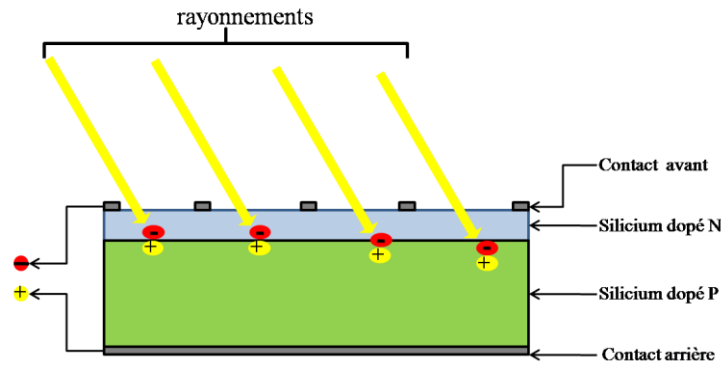


Figure V.16 : Principe d'une cellule photovoltaïque.

Trois phénomènes physiques sont mis en jeu par l'effet photovoltaïque et qui sont successivement :

1. Absorption des photons par le matériau constituant le dispositif (semiconducteur).
2. Création de paires électron-trou dans le matériau semiconducteur.
3. Séparation des photo-porteurs créés par le champ interne d'une jonction réalisée volontairement dans un semi conducteur et leurs collectes.

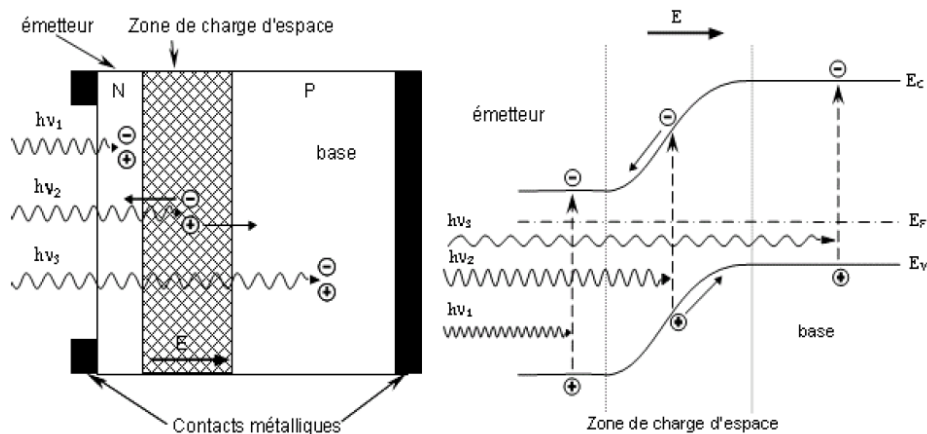


Figure V.17 : Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque.

La relation permettant de passer de la longueur d'onde λ à l'énergie du photon associé (en eV) est donnée par :

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad (V.1)$$

avec

h : constante de Planck ($h=6,62.10^{-34}$ J.s).

c : vitesse de la lumière ($c= 3.10^8$ m.s⁻¹).

Donc pour qu'il y création de paires électrons-trous, il faut que l'énergie transportée par les photons qui arrivent sur le dispositif soit supérieure ou égale au gap du matériau semiconducteur, c'est à dire $E \geq E_g$.

II.2.La jonction PN

La jonction PN est un dispositif réalisé par la mise en contact de deux matériaux semiconducteurs l'un de type N et l'autre de type P. Lorsque le semiconducteur de type P est constitué du même matériau que le semiconducteur de type N, le système est appelé homojonction, dans le cas contraire, on parle d'hétérojonction.

Lors de la mise en contact des deux semiconducteurs, on remarque que dans la région N les électrons qui sont près du plan de jonction diffuse vers le côté P ; chaque électron qui passe de N vers P donne naissance à une charge positive fixe (ion positif). Le même phénomène se reproduit dans la région P ou chaque trou qui passe de P vers N laisse une charge négative fixe (ion négatif) [91].

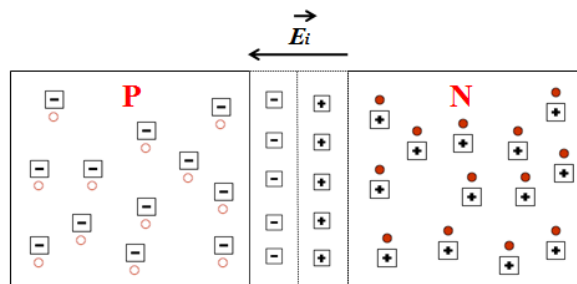


Figure V.18 : Représentation schématique d'une jonction P-N.

Près de la jonction il y a apparition d'une zone désertée en porteurs libres, chargée négativement du côté P et positivement du côté N, c'est la zone de charge d'espace (ZCE) ; il se crée alors un champ électrique interne \vec{E}_i dirigé de N vers P qui s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires.

Il existe plusieurs générations de cellules solaires : les cellules conventionnelles au silicium (monocristallin, multicristallin et amorphe), les cellules de 2^{ème} génération (CdTe,CIS,CIGS), les cellules solaires organiques et les cellules hybrides organiques/inorganiques, ...

Le courant délivré sur une charge par une cellule solaire photovoltaïque éclairée est donné par :

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) \quad (V.2)$$

avec :

I_{ph} : densité de courant photogénéré

I_{obs} : densité de courant d'obscurité.

Dans une cellule solaire idéale, cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) \quad (V.3)$$

avec :

I_s : courant de saturation de la diode

q : charge élémentaire

k : constante de Boltzmann

T : température

II.3.Caractéristique I(V) de la cellule solaire

La caractéristique d'une cellule solaire à l'obscurité est la même que celle d'une diode.

Sous éclairement la caractéristique est représentée sur la figure V.4.

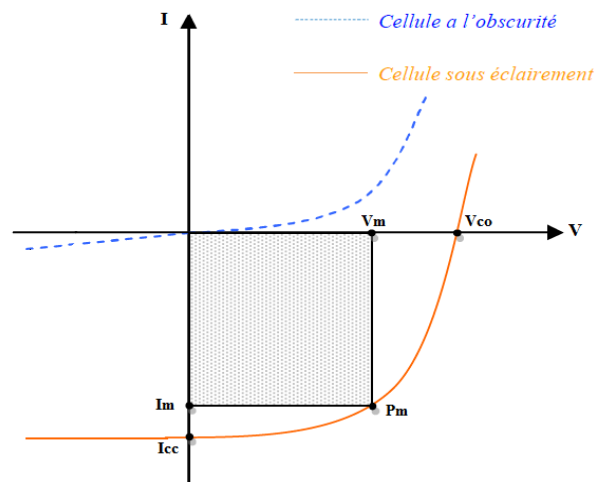


Figure V.4: Caractéristique $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque [92].

Les grandeurs caractéristiques suivantes peuvent être extraites de ce graphe :

- Le courant de court circuit I_{cc} .
- La tension de circuit ouvert V_{co} .
- Le courant I_m et la tension V_m tel que le produit des deux soit maximal comme représenter sur la figure V.5.

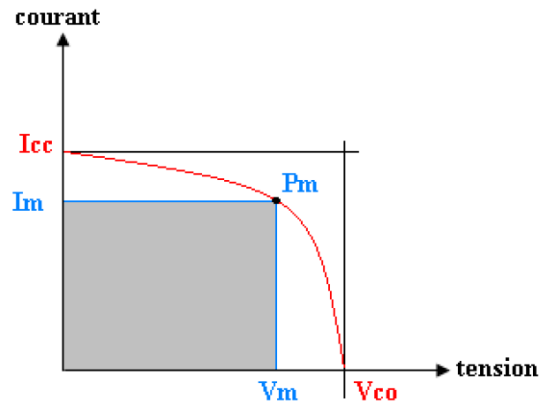


Figure V.5 : Puissance maximale reçue par une charge (caractéristique courant-tension).

Il est à constater que plus la courbe est carrée, plus la puissance maximale est élevée. Cette propriété est mesurée par le facteur de forme FF (ou fill factor) défini comme suit :

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{cc} \cdot V_{co}} \quad (V.4)$$

Le rendement énergétique est défini quant à lui comme le rapport entre cette puissance maximale produite et la puissance du rayonnement solaire qui arrive sur le module photovoltaïque. Si S est la surface de ce module, E l'éclairement en W/m^2 , le rendement énergétique s'écrit :

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} = \frac{V_{co} \cdot I_{cc} \cdot FF}{E \cdot S} \quad (V.5)$$

Ce rendement est souvent mesuré dans les conditions de référence, c'est à dire sous l'ensoleillement de $1000 W/m^2$, à la température de $25^\circ C$. Ces conditions normalisées sont dites STC pour *Stand Test Conditions*.

III. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

Le schéma électrique équivalent du fonctionnement de la cellule photovoltaïque sous éclairement est celui d'un générateur de courant produisant un courant I_{ph} auquel se soustrait le courant de la polarisation de la diode en polarisation directe.

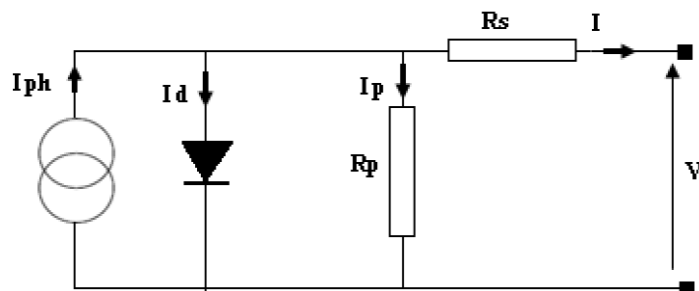


Figure V.6 : Schéma équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque.

Les différents paramètres de ce modèle sont :

- a. **Le générateur de courant** : il délivre le courant I_{ph} correspondant au courant photo-généré.
- b. **La résistance série R_s** : elle prend en compte la résistivité propre aux contacts entre les différentes régions constitutives de la cellule. Ce terme doit idéalement être le plus faible possible pour limiter son influence sur le courant de la cellule.
- c. **La résistance R_p** : également connue sous le nom de court-circuit, elle peut être due à un court-circuit sur les bords de la cellule. On l'appelle aussi résistance de fuite.
- d. **La diode** : modélise la diffusion des porteurs dans la base de l'émetteur.

IV. Association des cellules solaires photovoltaïques

IV.1. Association série

La cellule photovoltaïque ne produit qu'une très faible puissance électrique de l'ordre de 1 à 3 watt avec une tension de moins d'un volt [93]. Pour produire plus de puissance, les cellules sont assemblées pour former un module photovoltaïque.

Une association de N_s cellules en série permet d'augmenter la tension du générateur photovoltaïque, les cellules sont alors traversées par le même courant et la caractéristique résultant du groupement série est obtenue par addition des tensions élémentaires de chaque cellule.

$$V_{CO_{N_s}} = N_s \times V_{CO} \quad \text{avec :} \quad I_{CC} = I_{CC_{N_s}}$$

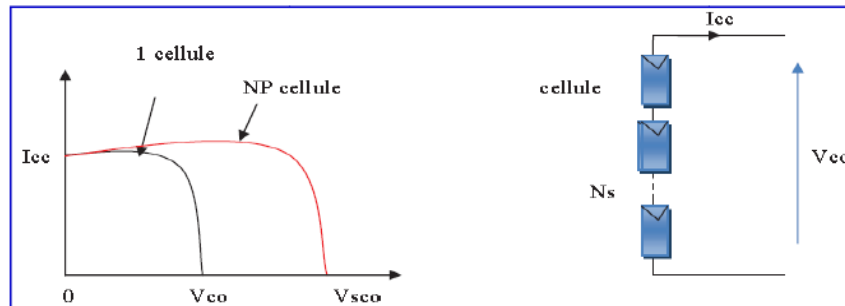


Figure V.7 : Caractéristique courant tension de N_s cellules en série.

IV. 2. Association parallèle

D'autre part une association parallèle de N_p cellules est possible et permet d'accroître le courant de sortie du générateur. Dans le groupement parallèle les cellules sont soumises à la même tension et la caractéristique résultante du groupement est obtenue par addition des courants.

$$I_{CC_{N_p}} = n_{N_p} \times I_{CC} \quad \text{avec :} \quad V_{CO} = V_{CO_{N_p}}$$

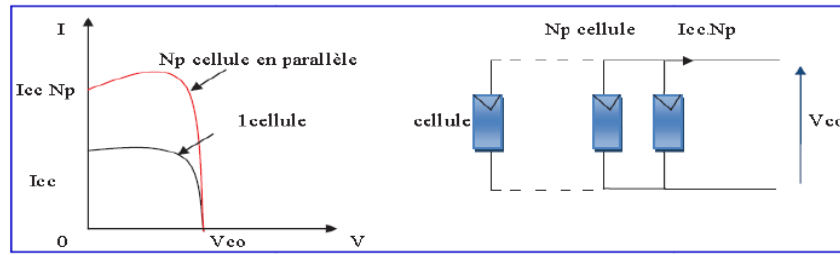


Figure V.8 : Caractéristique courant tension de N_p cellules en parallèle.

En pratique, la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. En effet, la majorité des rayonnements absorbés ne sont pas totalement convertis en électricité, seul un pourcentage de ce rayonnement est converti, le reste est dissipé sous forme de chaleur provoquant des pertes du rendement de conversion, en particulier les cellules fonctionnant dans les régions sahariennes. Egalement, l'encapsulation des cellules provoque l'effet de serre qui par conséquent augmente la température de fonctionnement de la cellule et va engendrer des pertes d'efficacité.

C'est dans ce sens que nous avons introduit un dispositif thermoélectrique sur la face arrière de ces cellules afin de constituer un dispositif hybride photovoltaïque-thermoélectrique (PV-GTE). Ce dispositif permettra de compenser les pertes de rendement des cellules PV, en générant une puissance électrique additionnelle par effet Seebeck.

V. Configuration d'un générateur thermoélectrique (GTE)

Un générateur thermoélectrique (GTE) est constitué d'une multitude de thermocouples. Ces thermocouples sont connectés électriquement en série par un matériau conducteur et thermiquement en parallèle, comme le montre la figure V.9. Chaque thermocouple se compose d'une branche semiconductrice de type n, reliée en série à une branche semiconductrice de type p. L'échange de chaleur entre le module et l'extérieur se fait via une céramique conductrice thermiquement et isolante électriquement.

Les thermo-éléments sont connectés en série afin d'additionnées les tensions générées par chaque thermo-élément lorsqu'ils sont soumis à un gradient de température et par conséquent obtenir une tension appréciable aux bornes du module GTE. En effet, la tension que génère un thermo-élément est de l'ordre du millivolt. Lorsqu'une charge électrique « R » est connectée au module pour former un circuit fermé, un courant électrique va alors être créé. Finalement, il en résulte la génération d'une puissance électrique.

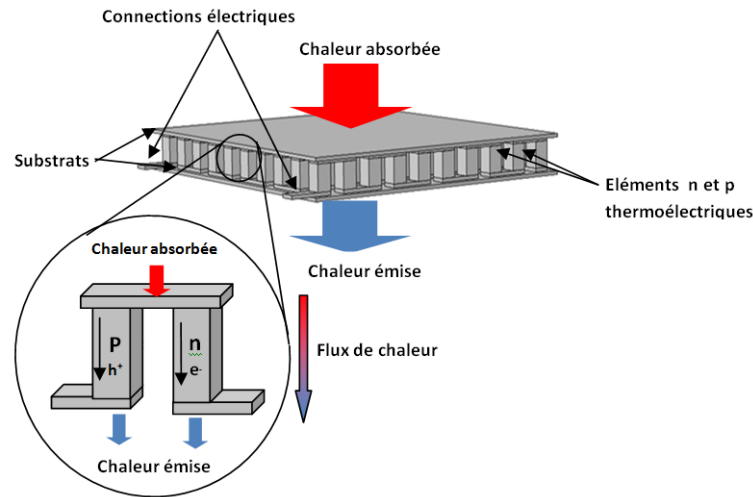


Figure V.9 : Schéma d'un module thermoélectrique, constitué de thermoéléments connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle.

VI. Schéma d'un dispositif hybride photovoltaïque- thermoélectrique (PV-GTE)

La configuration typique d'un dispositif hybride PV-GTE est donnée sur la figure V.10. Le dispositif PV est constitué du verre et de la cellule solaire (au Si), placé au dessus d'un générateur thermoélectrique GTE. Le GTE est placé entre le dispositif PV et le radiateur (dissipateur de chaleur). L'avantage de cette configuration est que la température de fonctionnement de la cellule photovoltaïque sera réduite en raison du transfert de chaleur vers le GTE. Dans ce contexte, le GTE peut agir en tant que pompe absorbant la chaleur de la cellule solaire. De plus, le GTE convertit par effet Seebeck la chaleur qu'il a absorbé de la cellule PV en une force électromotrice ce qui va permettre d'améliorer les performances électriques globales du système.

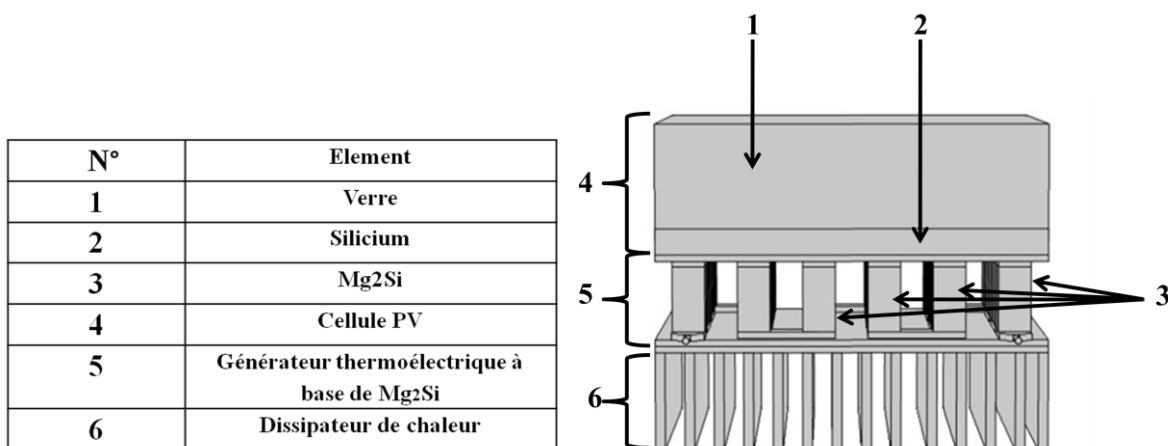


Figure V.10 : Schéma de configuration d'un dispositif hybride PV-GTE.

VII. Circuit électrique équivalent du dispositif hybride PV-GTE

Le schéma électrique équivalent du dispositif hybride PV-GTE est illustré à la figure V.11. Dans cette figure, I_{ph} , I_d et I_{sh} représentent respectivement le photocourant, le courant de saturation inverse de la diode et le courant traversant la résistance shunt. R_{sh} est la résistance shunt de la cellule PV, R_s est la résistance interne de la cellule (résistance série), R_{GTE} est la résistance interne du GTE et I représente le courant traversant la charge. $V_{PV}+V_{GTE}$ est la tension totale du système hybride (tension de sortie).

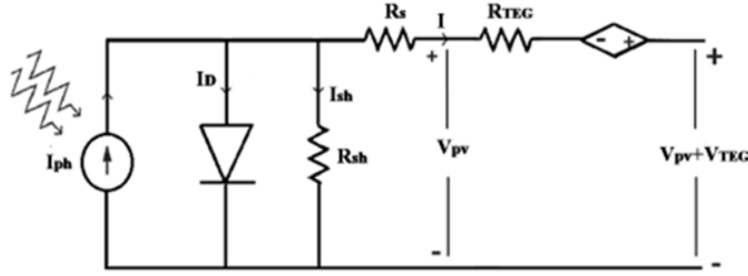


Figure V.11 : Circuit électrique équivalent d'un dispositif hybride PV-GTE.

VIII. Equations régissant le système hybride photovoltaïque-thermoélectrique

Dans le dispositif hybride PV-GTE, une partie de l'énergie solaire est convertie en électricité par effet photovoltaïque. Une autre partie est perdue dans l'environnement par convection et rayonnement. Cependant, la partie restante est transmise au côté chaud du GTE par conduction thermique et ensuite transformée en électricité par effet Seebeck. En utilisant la loi de la conservation de l'énergie, le bilan énergétique du système hybride est donné dans l'équation suivante [94]:

$$\tau_g[\alpha_c\beta_c + \alpha_T(1 - \beta_c)G] A_{PV} = Q_C + Q_r + Q_K + P_{PV} \quad (V.6)$$

où τ_g est la transmissivité du verre, α_c est l'absorptivité de la cellule PV, β_c est le facteur d'emballage, G est l'intensité du rayonnement solaire, α_T est l'absorptivité du contact arrière et A_{PV} la surface de la cellule PV.

Q_C : représente la perte de chaleur de la face supérieure de la cellule PV vers l'atmosphère par convection et conduction et elle est donnée comme suit [95,96] :

$$Q_C = U_t A_{PV}(T_{cell} - T_{amb}) \quad (V.7)$$

où U_t est le coefficient de transfert thermique de la cellule solaire à l'air ambiant, il est donné ci-dessous:

$$U_t = \left(\frac{L_g}{K_g} + \frac{1}{h_{conv}} \right)^{-1} \quad (V.8)$$

Dans cette équation, L_g et K_g sont respectivement l'épaisseur et la conductivité thermique du verre et h_{conv} le coefficient de transfert de chaleur par convection.

Q_r : représente la perte de chaleur par rayonnement de la cellule PV, il s'écrit [97] :

$$Q_r = \sigma A_{PV} (T_{cell}^4 - T_{amb}^4) \quad (V.9)$$

où σ est la constante de Stefan-Boltzmann.

Q_K : est la chaleur transférée de la cellule PV vers le GTE ; elle est donnée dans l'équation ci-dessous :

$$Q_K = \frac{K.D_{TE}.N.\Delta T}{L_{TE}} \quad (V.10)$$

Dans cette équation, K représente la conductivité thermique du matériau thermoélectrique, D_{TE} et N sont respectivement la section transversale de l'élément thermoélectriques et le nombre d'éléments thermoélectriques. ΔT est la différence de température à travers le générateur thermoélectrique ; L_{TE} est la longueur des éléments thermoélectriques.

La puissance générée par le module thermoélectrique par effet Seebeck dépend du nombre de thermocouples, des propriétés thermoélectriques des thermoéléments et du matériau reliant les thermoéléments (cuivre en général). Lorsque le module fonctionne avec une charge adaptée, la tension et le courant de sortie sont donnés par [98] :

$$V = \frac{N.\alpha.(T_{cell}-T_c)}{1 + \frac{2.r.L_c}{L_{TE}}} \quad (V.11)$$

$$I = \frac{D_{TE}.\alpha.(T_{cell}-T_c)}{2.\rho.(n+L_{TE}).\left(1 + \frac{2.r.L_c}{L_{TE}}\right)} \quad (V.12)$$

La puissance de sortie P_{TEG} d'un module thermoélectrique est donnée par :

$$P_{TEG} = \frac{\alpha^2.D_{TE}.N.(T_{cell}-T_c)^2}{2.\rho.(n+L_{TE}).\left(1 + \frac{2.r.L_c}{L_{TE}}\right)^2} \quad (V.13)$$

où L_c est l'épaisseur des plaques en céramiques du GTE (contacts thermiques), $n = \frac{2\rho_c}{\rho}$ et $r = \frac{\lambda}{\lambda_c}$ correspondent respectivement aux rapports de la résistivité électrique et la

conductivité thermique du matériau de contact et des thermoéléments. (ρ_c : résistivité électrique du matériau de contact, ρ : résistivité électrique du thermoélément, λ_c : conductivité thermique du matériau de contact, λ : conductivité thermique de thermoélément).

La puissance de sortie des cellules solaires est donnée ci-après :

$$P_{PV} = \eta_{PV} \cdot \tau_g \cdot A_{PV} \cdot G \quad (V.14)$$

η_{PV} est le rendement de la cellule PV et donné par la relation (V.15) [99,100] :

$$\eta_{PV} = \eta_{ref} \cdot [1 - \beta \cdot (T_{cell} - T_{ref})] \quad (V.15)$$

η_{ref} , β et T_{ref} sont généralement fournis par les fabricants du module photovoltaïque.

La puissance totale du dispositif hybride est la somme des puissances de la cellule photovoltaïque et du générateur thermoélectrique :

$$P_{PV-GTE} = P_{PV} + P_{GTE} \quad (V.16)$$

Le rendement totale du système hybride est donné par :

$$\eta_{tot} = \eta_{PV} + \eta_{GTE} \frac{1}{1 + \left(\frac{Q_C + Q_R + P_{PV}}{Q_K} \right)} \quad (V.17)$$

avec :

$$\eta_{GTE} = \frac{P_{GTE}}{Q_K} \quad (V.18)$$

IX. Simulation du dispositif PV-TEG sous l'environnement Multiphysics

Un modèle schématique tridimensionnel (3D) du dispositif hybride PV-GTE est d'abord construit, puis simulé. Le module transfert thermique (HT) est utilisé pour étudier les transferts thermiques et la distribution de la température le long du dispositif hybride. Le module courant électrique (EC) est également utilisé pour estimer la différence de potentiel (ΔV) généré par le GTE lorsqu'il est soumis à un gradient de température (ΔT).

La première étape consiste à définir la géométrie et les dimensions de chaque composant constituant le dispositif hybride. Le Tableau 4 présente les dimensions utilisées dans cette étude.

Tableau 4 : dimensions des éléments constituant le dispositif hybride.

Element	Valeur (mm)
Largeur du verre	6
Epaisseur du verre	3
Epaisseur de la cellule PV	0.3
Largeur de la cellule PV	6
Largeur du thermoélément	0.5
Hauteur des thermo-éléments	1
Hauteur de la ceramic	0.1
Epaisseur de l'électrode de contact	0.2
Hauteur des éléments du radiateur	1.5
Largeur des éléments du radiateur	0.2

L'étape suivante consiste à décrire les matériaux constituant le dispositif et leurs propriétés telles que le coefficient Seebeck, la conductivité thermique et électrique comme indiqué dans le Tableau 5.

Tableau 5 : propriétés thermoélectriques des matériaux constituant le dispositif hybride PV-GTE.

Paramètres Matériaux	Coefficient Seebeck [mV/K]	Conductivité thermique [W/mK]	Conductivité électrique [S/m]	Références
Verre	-	1.1	-	[101]
Cellule PV	-	139	-	[101]
Cuivre	$3.8 \cdot 10^{-6}$	400	$6 \cdot 10^7$	[102,103]
Céramique	-	31	-	[89]
n-Mg ₂ Si	-0.2	10	0.5	[103]
p-Mg ₂ Si	0.4	10	0.5	[103]

Deux paramètres importants représentant les conditions initiales doivent être indiqués. Il s'agit de la température chaude (T_H) causée par les radiations solaires et de la température ambiante appelée température froide (T_C). Ces conditions s'appliquent respectivement sur la face supérieure (cellule solaire) et à la face inférieure (dissipateur thermique) du dispositif hybride.

Deux hypothèses importantes sont formulées dans ce travail :

1- Le côté froid du générateur thermoélectrique est maintenu à la température ambiante ($T_C=300K$).

2- Les paramètres thermoélectriques tels que le coefficient Seebeck, la conductivité thermique et la conductivité électrique du matériau Mg_2Si sont indépendants de toute variation de température ; ces paramètres sont considérés comme constants sur l'intervalle de température étudié.

X. Résultats de la simulation

X. 1. Distribution de la température le long du dispositif PV-GTE

La figure V.12 montre la répartition de la température le long du dispositif hybride PV-GTE. La couleur rouge représente la température chaude T_H appliquée sur la cellule solaire et provoquée par le chauffage de la cellule par des radiations solaires élevées. La couleur bleue représente la température ambiante T_C appliquée sur la face inférieure du GTE (dissipateur thermique). Sur cette figure, il est clair que le GTE est maintenu entre deux températures différentes, autrement dit un gradient thermique est appliqué sur le GTE. Cette configuration permet de générer une tension électrique par effet Seebeck.

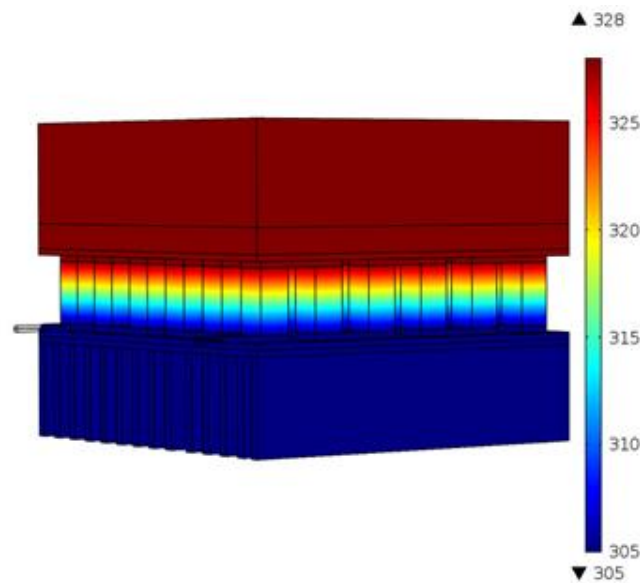


Figure V.12 : Répartition de la température le long du dispositif hybride PV-GTE.

X. 2. Tension électrique générée par le GTE

La répartition tridimensionnelle (3D) de la tension (ΔV) générée par le GTE est illustrée à la figure V.13. Cette dernière est générée par le GTE lorsqu'il est soumis à un gradient de température (ΔT).

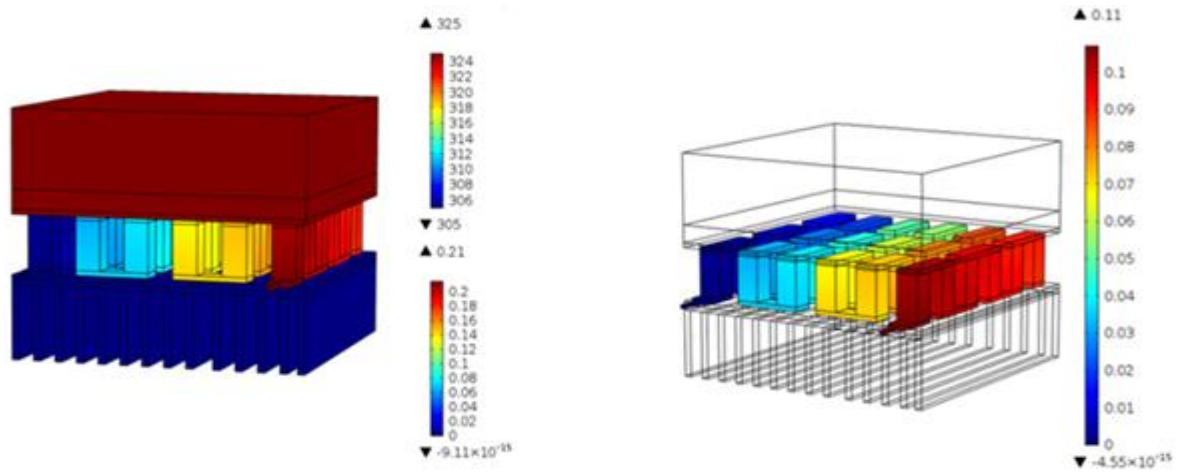


Figure V.13 : Distributions 3D de la température et le potentiel électrique sur le dispositif hybride (à gauche), distribution 3D du potentiel électrique généré par le GTE (à droite).

Le GTE génère différentes tension de sortie en fonction de la variation de la température chaude (T_c). Ainsi, cette variation est représentée sur la courbe donnée à la figure V.14. Cette même figure représente la tension électrique (ΔV) générée par le GTE en fonction du gradient de la température (ΔT). On voit clairement que la tension générée par le GTE est fonction linéaire du gradient de température (ΔT).

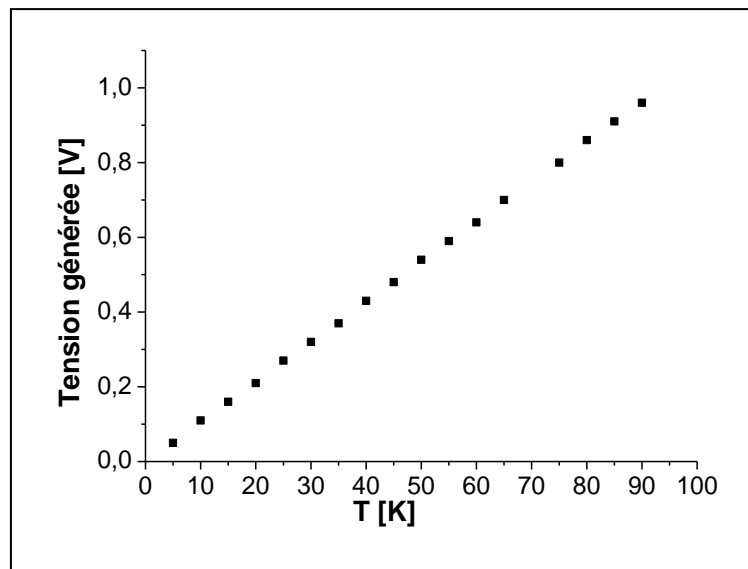


Figure V.14 : Variation du potentiel électrique généré par le GTE en fonction de la différence de température appliquée (ΔT).

Il est à noter que les performances électriques de la cellule solaire ne sont pas simulées sous l'environnement Multiphysics, et que seuls les transferts thermiques se produisant sur la cellule sont simulés.

Les performances électriques du module GTE et de la cellule PV sont simulées à l'aide de Matlab/Simulink, les résultats sont présentés ci-après.

XI. Performances électriques du dispositif hybride sous Matlab/Simulink

En utilisant les résultats obtenus de la simulation du paragraphe précédent (puissance électrique générée par le GTE), les performances électriques du dispositif hybride sont implémentées sous Matlab/Simulink. La figure V.15 représente un schéma synoptique du système hybride construit sous Matlab/Simulink.

Tout d'abord, des modèles mathématiques du GTE et de la cellule PV ont été construits sous la plate forme Simulink, en utilisant les outils de Sim Power System. Le système hybride est considéré comme deux sources de tension indépendantes, mais toutes les deux dépendantes de la température T_H . En effet, la cellule solaire génère une puissance électrique P_{PV} sous un rayonnement solaire G et à une température T_H . De même le GTE génère une autre puissance électrique P_{GTE} lorsqu'il est soumis à la différence de température $\Delta T = T_H - T_F$.

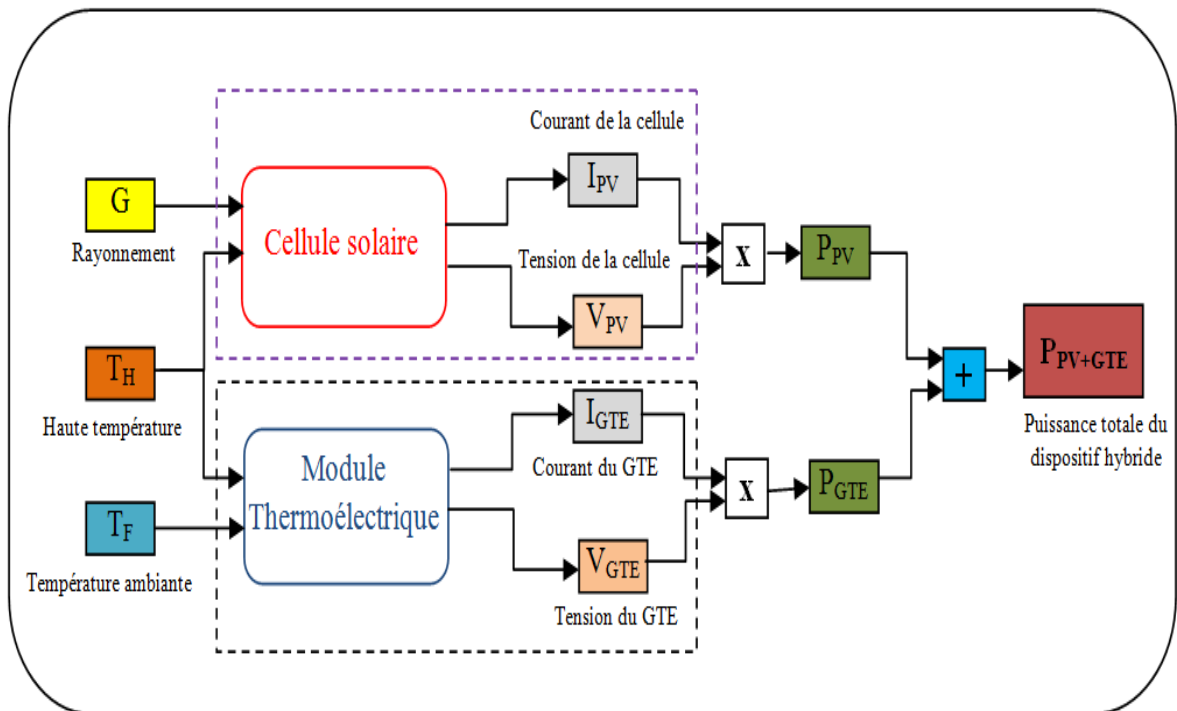


Figure V.15 : Schéma synoptique du dispositif hybride PV-GTE sous Matlab/Simulink.

Les performances électriques pour différentes température de fonctionnement T_H ont été mesurés d'abord pour chaque bloc individuellement (bloc de la cellule PV et le bloc du GTE), puis les performances électriques du dispositif hybride sont mesurés. C'est ainsi

que l'effet de la température sur la puissance de sortie de chaque bloc puis sur la puissance totale du système hybride ont été observés.

XI. 1. Effet de la température sur la caractéristique $I(V)$ de la cellule solaire

Les caractéristiques courant-tension $I(V)$ de la cellule solaire pour différentes températures de fonctionnement de $T_H=310K$ jusqu'à $T_H=360K$ avec un pas de $10^\circ C$ sont illustrées sur la figure V.16. Dans cette figure, il est clair que l'augmentation de la température de fonctionnement T_H de la cellule engendre la diminution de la tension de sortie (ΔV).

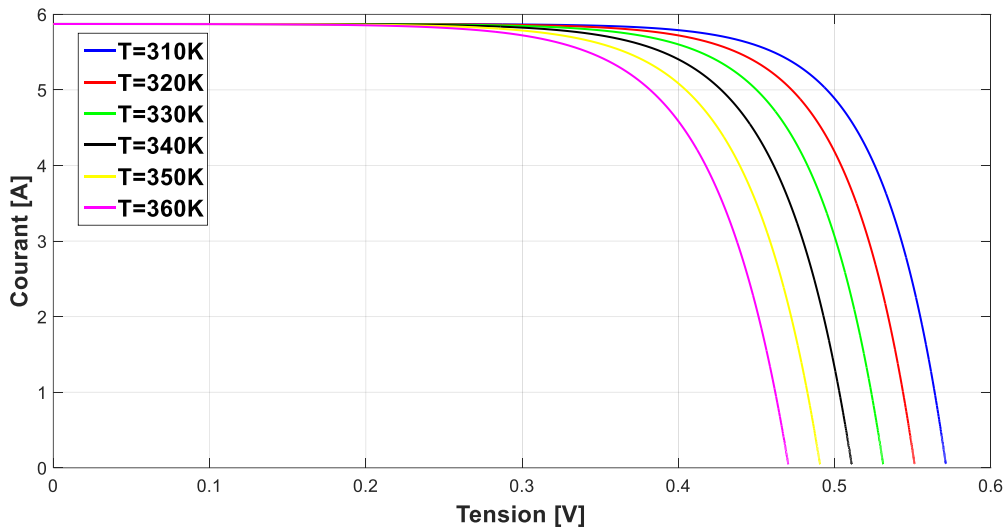


Figure V.16 : Effet de la température sur la caractéristique $I(V)$ de la cellule solaire.

XI. 2. Effet de la température sur la caractéristique $P(V)$ de la cellule solaire

La figure V.17 montre des courbes puissance/tension $P(V)$ de la cellule solaire, obtenues en faisant varier la température de fonctionnement T_H . L'augmentation de la température affecte directement la cellule en diminuant sa puissance de sortie P_{PV} . Dans ce cas, nous avons observé que la puissance de sortie maximale diminue significativement de $2,60 W$ à la température $T_H=310K$ ($37^\circ C$) jusqu'à $1,80 W$ à $T_H=360K$ ($87^\circ C$), soit une perte de $0.80 W$ pour une seule cellule. Dans le cas d'un panneau solaire, cette perte peut être multipliée par le nombre de cellule constituant le module.

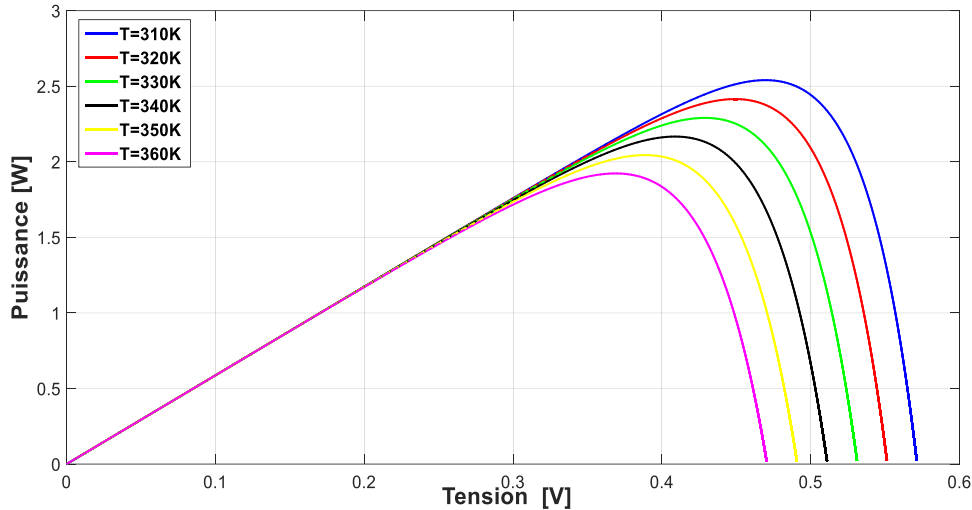


Figure V.17 : Effet de la température sur la caractéristique $P(V)$ de la cellule solaire.

XI. 3. Effet de la température sur la caractéristique $P(V)$ du GTE

La caractéristique puissance-tension $P(V)$ du générateur thermoélectrique à base du matériau Mg_2Si est présentée sur la figure V.18. Cette caractéristique est obtenue à partir des résultats de la simulation sous l'environnement Multiphysics et implémentée sous Matlab/Simulink. L'augmentation du gradient de température $\Delta T = T_H - T_F$ appliqué sur le GTE engendre une augmentation de la puissance maximale de sortie. Ce résultat est logique car la tension générée est proportionnel au gradient thermique ΔT et la constante de proportionnalité constitue le coefficient Seebeck.

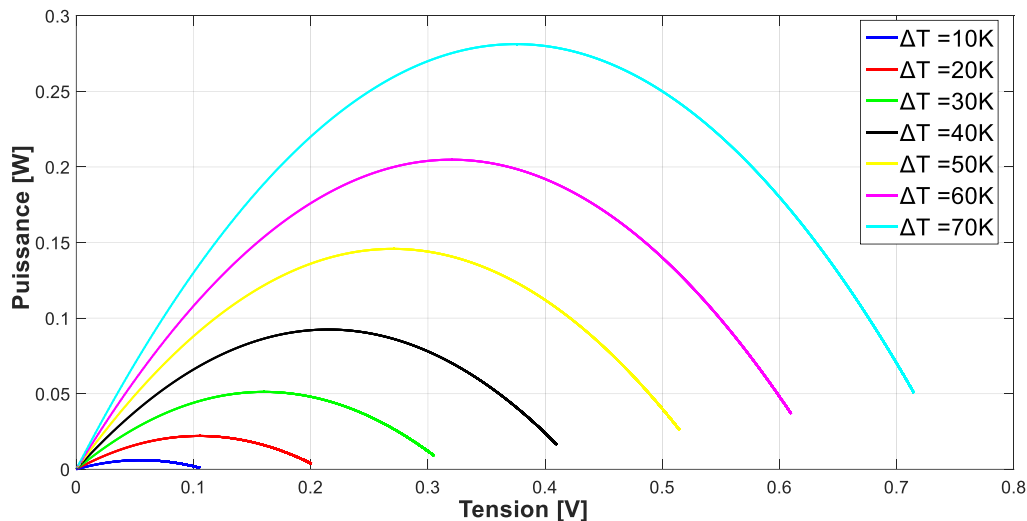


Figure V.18 : Caractéristiques $P(V)$ du module GTE à base du matériau Mg_2Si .

XII. Caractéristiques électriques du dispositif PV-GTE sous Matlab/Simulink

Les figures V.19 (a) et (b) montrent la puissance de sortie de la cellule solaire sous différentes températures de fonctionnement ; sur les mêmes figures la puissance de sortie totale du dispositif hybride est illustrée pour différents gradients de température ΔT .

Il est clair que la puissance de sortie de la cellule solaire diminue lorsque la température de fonctionnement augmente. Cependant, lorsque la cellule est intégrée au module GTE, sa puissance de sortie augmente. Ce fait est la conséquence de la contribution du module GTE. Donc la température chaude provoque la réduction de puissance ; le générateur GTE compense cet effet.

Pour les basses températures (ambiantes), la contribution du module thermoélectrique dans la puissance totale de sortie est faible. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un faible gradient de température ΔT est appliqué sur le GTE, ce qui génère une faible tension par effet Seebeck. Ce cas est illustré aux figures V.19(a) et V.19(b). La puissance maximale de sortie de la cellule à $T_H=310K$ est $P_{max}=2,54W$, tandis que la puissance maximale du dispositif hybride à cette même température est $P_{max}=2,59W$. Ceci indique que le module GTE améliore la puissance de sortie maximale du système d'environ $0,05W$ soit un gain de 1.93%.

Lorsque la température de fonctionnement de la cellule solaire atteint $T_H=330K$, sa puissance de sortie maximale est $P_{max}=2,29 W$, tandis que la puissance maximale du dispositif hybride est $P_{max}=2,39W$. Une contribution de $0,10 W$ est obtenue du générateur thermoélectrique, donc une amélioration de 4.18%.

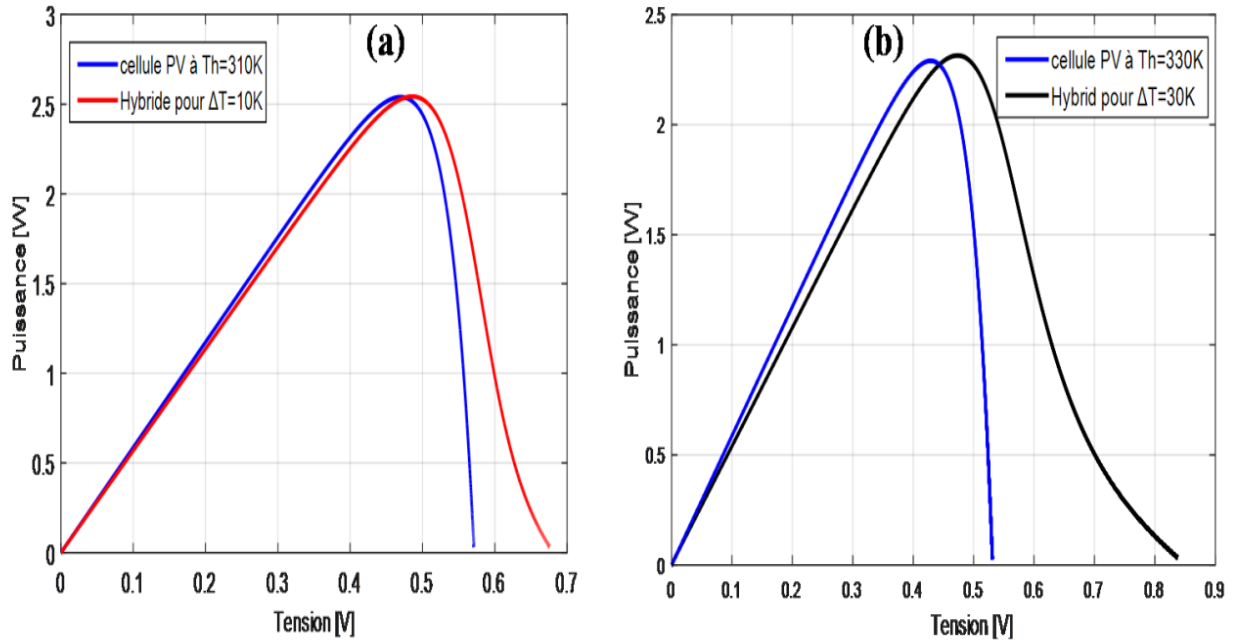


Figure V.19 : Caractéristiques $P(V)$ de la cellule solaire et du dispositif hybride, (a) : température de fonctionnement de la cellule $T_H=310K$ et un gradient thermique sur le GTE de $\Delta T=10K$, (b) : température de fonctionnement de la cellule $T_H=330K$ et un gradient thermique sur le GTE de $\Delta T=30K$.

Lorsque la température de fonctionnement de la cellule atteint $T_H=350K$, la puissance de sortie de cette cellule diminue, comme le montre la figure V.20(c). De plus, le gradient de température appliqué au module GTE est $\Delta T=50^\circ C$, ce qui implique une augmentation de la tension générée par le GTE avec l'effet Seebeck ($\Delta V=S.\Delta T$). Dans ce cas, une contribution de puissance considérable sur la puissance totale de sortie du dispositif hybride est obtenue du GTE.

La puissance de sortie de la cellule continue de diminuer lorsque la température augmente, comme le montre la figure V.20(d). Cette figure représente la variation de la puissance en fonction de la tension à la température de fonctionnement de $T_H=370K$.

La puissance maximale de sortie de la cellule solaire aux températures de $T_H=350K$ et $T_H=370K$ est $P_{max}=2W$ et $P_{max}=1,80W$, respectivement. Mais lorsque le module GTE est intégré à la cellule, la puissance atteint aux mêmes températures de fonctionnement, $P_{max}=2,11W$ et $P_{max}=1,92W$. Cela montre clairement que le GTE contribue parfaitement à améliorer la puissance de sortie. Dans ces cas, des contributions de $0,11W$ et $0,12W$ sont obtenues à partir du générateur thermoélectrique, soit un gain de 5.21% et 6.25% , respectivement.

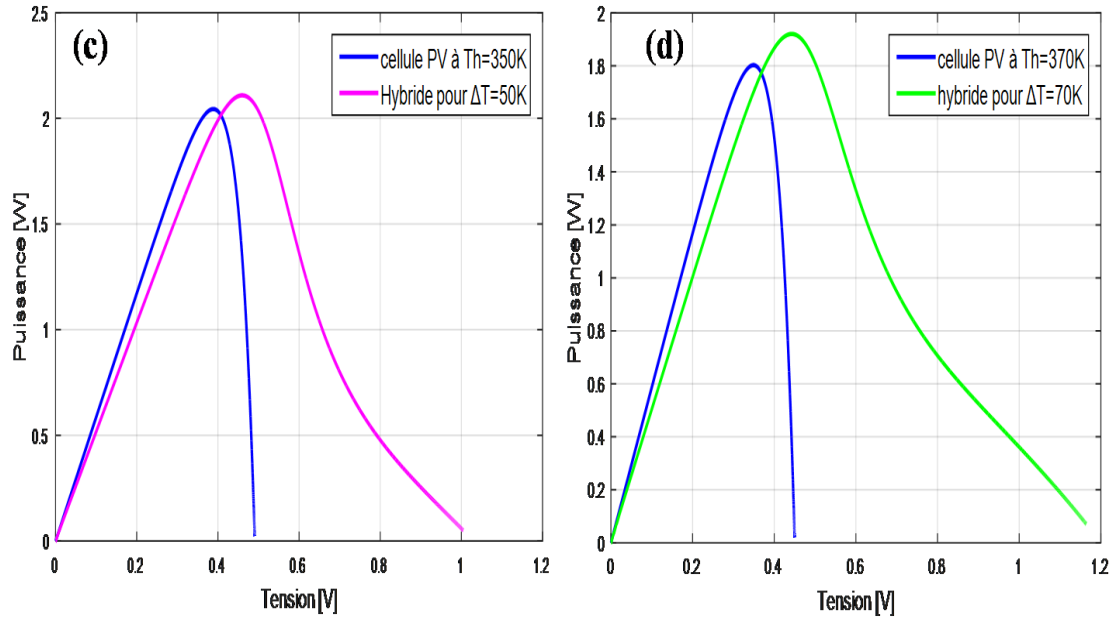


Figure V.20 : Caractéristiques $P(V)$ de la cellule solaire et du dispositif hybride, (c) : à température de fonctionnement de la cellule $T_H=350K$ et un gradient thermique sur le GTE de $\Delta T=50K$, (b) : à température de fonctionnement de la cellule $T_H=370K$ et un gradient thermique sur le GTE de $\Delta T=70K$.

XIII. Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle tridimensionnel (3D) d'un dispositif hybride photovoltaïque-thermoélectrique (PV-GTE), est schématiquement proposé puis simulé sous l'environnement Multiphysics. Les performances électriques du GTE à base du siliciure de magnésium (Mg_2Si) ont été testées lorsqu'il est mis en sandwich entre une cellule photovoltaïque et un dissipateur de chaleur. Le gradient de température établi entre la cellule PV et le dissipateur thermique permis au GTE de fonctionner en mode générateur avec l'effet Seebeck. En utilisant la tension générée par ce GTE et la tension générée par la cellule PV, une implémentation du dispositif hybride PV-GTE a été créée sous Matlab/Simulink. Les résultats de la simulation montrent la capacité du système proposé à améliorer la puissance maximale de sortie des cellules par ajout simplement d'un convertisseur thermoélectrique fonctionnant en mode Seebeck. En outre, l'intégration du siliciure de magnésium (Mg_2Si) comme matériau thermoélectrique écologique constituant les éléments du GTE a donné des résultats acceptables.

Les résultats présentés dans cette étude peuvent donner quelques notions théoriques de base pour la conception optimale d'un dispositif hybride réel photovoltaïque-thermoélectrique (PV-GTE).

Conclusion générale

CONCLUSION

L'objectif atteint du travail présenté dans cette thèse est double. D'une part il s'agit d'améliorer le rendement des cellules solaires photovoltaïques en intégrant sur leurs faces arrières un générateur thermoélectrique (GTE). Les deux systèmes sont combinés dans un dispositif hybride photovoltaïque-thermoélectrique (PV-GTE). La puissance électrique des cellules solaires diminue lorsque la température de fonctionnement augmente. Le GTE placé sur la face arrière va recevoir cette température et la transformer en une puissance électrique par effet Seebeck. Par conséquent, la puissance totale du système hybride est la somme des puissances PV et GTE.

D'autre part, il s'agit d'intégrer le siliciure de magnésium (Mg_2Si) comme matériau thermoélectrique constituant les éléments du générateur thermoélectrique, au lieu des matériaux conventionnels tels que l'alliage Si-Ge qui est cher ou le PbTe et le Bi_2Te_3 qui sont toxiques. En effet le siliciure de magnésium est un matériau constitué d'éléments abondant sur la croûte terrestre (magnésium et silicium), il est biocompatible et ses performances thermoélectriques sont excellentes.

Tout d'abord nous avons fait des rappels sur la thermoélectricité et les effets thermoélectriques. Les matériaux thermoélectriques anciens et les nouvelles générations ont été présentés. Les équations régissant les modules thermoélectriques pour la génération et le refroidissement ont été détaillées. Un état de l'art sur le Mg_2Si a été fait, les procédés permettant l'obtention de ce matériau en massif et en couches minces ont été abordés. Les propriétés thermoélectriques de ce composé ont été étudiées ce qui a permis de justifier le choix de ce matériau comme matériau thermoélectrique constituant les éléments du GTE étudié. Quelques applications de la thermoélectricité notamment pour la génération de puissance et la réfrigération ont été illustrées.

Par la suite, nous avons expliqué les phénomènes mis en jeu pour la formation des siliciures. Ainsi la diffusion avec ses mécanismes et la germination ont été présentées. Nous avons abordé la formation du Mg_2Si , les difficultés liées à sa formation comme l'oxydation du Mg et les difficultés à le déposer en couches minces ont été clarifiées.

Dans ce travail, le Mg_2Si a été élaboré avec succès sous ces trois formes : Massif, couches minces et ultraminces. Le Massif a été élaboré avec le frittage flash (SPS) sous une pression appliquée de 75Mpa, à la température de 620°C pour une durée de 5 minutes. La caractérisation DRX de cet échantillon a montré la formation polycristalline du Mg_2Si .

Les couches minces du même composé ont été obtenues avec des recuits dans deux environnements différents à savoir : dans un four sous vide et un four sous assistance du gaz argon. Dans cette expérience, nous avons mis en évidence l'influence des paramètres de recuits (température, pression et temps), ce qui a permis de déduire les conditions optimales permettant son élaboration. C'est ainsi que le recuit sous un vide secondaire de 10^{-6} mbar, une température de 150°C et une durée de 20 minutes ont été retenus comme paramètres optimaux pour l'obtention de ce composé en couches minces. Les couches ultraminces ont été obtenues dans un ultravide de 10^{-10} mbar sous une température de 200°C pour des durées de 15 à 30 minutes en fonction de l'épaisseur de la couche de Mg déposée.

Une fois, la formation du Mg_2Si maîtrisée, nous avons construit et simulé un générateur thermoélectrique à base de ce matériau sous l'environnement Multiphysics. Ce générateur est placé sur la face arrière d'une cellule solaire afin de constituer un module hybride PV-GTE. Le système ainsi formé a permis de générer deux puissances électriques, une par effet photovoltaïque de la cellule solaire, l'autre par effet Seebeck du module GTE lorsqu'il est soumis à un gradient thermique. Avec cette simulation, nous avons étudié le transfert thermique se déroulant sur la cellule et la génération électrique de la part du GTE. Par la suite, nous avons construit un modèle de ce dispositif hybride sous Matlab/Simulink afin d'étudier la génération électrique du système hybride. Ce modèle a permis de clarifier l'effet de la température sur la cellule solaire. Ainsi, nous avons constaté que la puissance maximale de la cellule diminue lorsque la température augmente. Le GTE placé sur sa face arrière permet de compenser cette perte de puissance. C'est ainsi qu'aux basses températures de fonctionnement de la cellule, à $T_H=310\text{K}$ et $T_H=330\text{K}$, la puissance maximale de la cellule est $P_{\max}=2.54\text{ W}$ et 2.29 W respectivement. Tandis que lorsqu'elle est intégrée avec le GTE cette puissance augmente pour atteindre $P_{\max}=2.59\text{ W}$ et $P_{\max}=2.39\text{ W}$ pour les deux températures citées. Le GTE a amélioré la puissance de sortie de la cellule de 0.05 W et 0.10 W . Aux hautes températures, le GTE contribue mieux dans la génération de puissance, un apport de 0.11 W et 0.12 W a été constaté lorsque la cellule fonctionne à $T_H=350\text{K}$ et $T_H=370\text{K}$. La puissance maximale de la cellule pour ces deux températures étant de 2 W et 1.8 W , mais avec l'apport du GTE cette puissance passe à 2.11 W et 1.92 W .

Cette étude sera poursuivie au-delà de ce travail de thèse. Parmi les perspectives envisageables, nous pouvons retenir :

- La réalisation d'un banc de mesure systématique du coefficient Seebeck, de la conductivité thermique et de la conductivité électrique pour les échantillons en couches minces et ultra minces.
- La réalisation d'un module thermoélectrique à base de Mg_2Si .
- La réalisation d'un module hybride photovoltaïque-thermoélectrique (PV-GTE) pour valider les résultats de la simulation.
- L'étude de l'effet des dimensions du Mg_2Si sur les propriétés électriques du système.
- La réalisation d'un dispositif hybride permettant le refroidissement des cellules solaires en utilisant l'effet Peltier.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] G.Savelli « Étude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier DE Grenoble, 2007.
- [2] H.J.Goldsmid, H.B. Lyon, J.W. Sharp, “A simplified theory of phonon boundary scattering in solid solutions”, Proceedings of the 14th International Conference on Thermoelectrics, (St Petersburg, Russia, June 27-30), pp. 16-9, 1995.
- [3] V.Richoux « Elaboration électrochimique en mode pulse de Tellure de Bismuth Bi_2Te_3 et de l’alliage ternaire $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 2008.
- [4] P.Bellanger « Etude de l’influence des paramètres nano et microstructuraux sur les propriétés thermoélectriques des siliciures de magnésium $(\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn}))$ de type -n », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2014.
- [5] D.Boudemagh « Synthèse et Etude de Matériaux Thermoélectriques du Système $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2010.
- [6] H.Le-Quoc, « Matériaux thermoélectriques du type $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$ élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2006.
- [7] R.Zirmi « Etude et élaboration du siliciure de manganèse semi-conducteur pour applications thermoélectrique » Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2013.
- [8] G.A.Slack, Thermoelectric Handbook-Ed.Rowe.DM- (Chemical Rubber Company; Boca Raton FL) 407, 1995.
- [9] A.I.Ioffe, Energeticheskie osnovi termoelektricheskikh battery poluprovodnikov, Academy of Science of the USSR Moscow, 1949.
- [10] T.Sekimoto, K.Kurosaki, H.Muta and S.Yamanaka, “High-Thermoelectric Figure of Merit Realized in p-Type Half-Heusler Compounds: $\text{ZrCoSn}_x\text{Sb}_{1-x}$ ” Japanese Journal of Applied Physics, 46, Part 2, 25–28, 2007.
- [11] J.P.Fleurial, A.Borshchevsky, T.Caillat, D.Morelli & G.P.Meisner, Proc. 15th International Conference on Thermoelectrics, Piscataway, New Jersey: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1996.
- [12] V.K.Zaitsev, M.I.Fedorov, I.S.Eremin, E.A.Gurieva & D.M.Rowe, Thermoelectrics handbook: macro to nano. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- [13] T.Aizawa and R.Song; “Mechanically induced reaction for solid state synthesis of Mg_2Si and Mg_2Sn ” Intermetallics 14 (4), 382-391, 2006.
- [14] R.B.Song; T.Aizawa, J.Q.Suna, “Synthesis of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions as thermoelectric materials by bulk mechanical alloying and hot pressing” Materials Science and Engineering B 136, 111,2007.
- [15] V.K.Zaitsev, M.I.Fedorov, I.S.Eremin, et E.A.Gurieva, « Thermoelectrics on the base of solid solutions of $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ compounds (BIV=Si, Ge, Sn) », in Thermoelectrics handbook: macro to nano, 1–29, 2006.
- [16] L.Chuang, N.Savvides, T.T.Tan, and S.Li, “Thermoelectric properties of Ag-doped Mg_2Ge thin films prepared by magnetron sputtering” journal of electronic materials 39 (9), 1971-1974, 2010.

- [17] C.Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling” *Progress in Materials Science* 46(1-2), 1–184, 2001.
- [18] M.J.Smith, R.J.Knight & C.W.Spencer, “Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ Alloys”. *Journal of Applied Physics*, 33(7), 2186-2190, 1962.
- [19] S.Etienne, G.Franck, M.Sylvain, H.Romain, « Spark plasma sintering of fine Mg_2Si particles », *Powder Technology* 228, 295–300, 2012.
- [20] L.Weijun, Y.Meijun, C.Fei, S.Qiang, J.Hongyi, Z.Lianmeng, «Fabrication and thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$) solid solutions by solid state reaction and spark plasma sintering», *Materials Science and Engineering B*, 157, 96–100, 2009.
- [21] M.Takashiri, K.Miyazaki, S.Tanaka, J.Kurosaki, D.Nagai, H.Tsukamoto, «Effect of grain size on thermoelectric properties of n-type nanocrystalline bismuth-telluride based thin films», *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 8, p. 084302, 2008.
- [22] R.Venkatasubramanian, E.Siivola, B. O’Quinn, «Superlattice Thin-Film Thermo-electric Material and Device Technologies », in *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis, 2006, p.49.1-49.15.
- [23] A.Vantomme, G.Langouche, J.E.Mahan and J.P.Becker, “Growth mechanism and optical properties of semiconducting Mg_2Si thin films”, *Microelectronic engineering* 50 (1-4), 237-242, 2000.
- [24] W.K.Chu, S.S.Lau, J.W.Mayer, H.Muller and K.N.Tu, “Implanted noble gas atoms as diffusion markers in silicide formation”, *Thin Solid Films* 25, 393,1975.
- [25] J.Hu, Y.Sato, T.Hosono, & H.Tatsuoka, “Growth condition dependence of structural and electrical properties of Mg_2Si layers grown on silicon substrates”, *Vacuum* 83 (12), 1494-1497, 2009.
- [26] D.Stathokostopoulos, D.Chaliampalias, E.C.Stefanaki, G.Polymeris, E.Pavlidou, K.Chrissafis, E.Hatzikraniotis, K.M.Paraskevopoulos, G.Vourlias, “Structure, morphology and electrical properties of Mg_2Si layers deposited by pack cementation”, *Applied Surface Science*, 285, 417-424, 2013.
- [27] D.Stathokostopoulos, E.C.Stefanaki, M.Ioannou, G.S.Polymeris, D.Chaliampalias, E.Pavlidou, T.Kyratsi, K.M.Paraskevopoulos, G.Vourlias, E.Hatzikraniotis, “Thermoelectric properties of Mg_2Si coatings deposited by pack cementation assisted process on heavily doped Si substrates”, *physica status solidi (a)*, 211(6), 1308-1314, 2014.
- [28] C.B.Vining, D.M.Rowe (ed), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press; New York, p.277, 1995.
- [29] V.K.Zaitsev, M.I.Fedorov, I.S.Eremin; E.A.Gurieva, P.P.Konstantinov, A.Y.Samunin & M.V.Vedernikov, “Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectric”, *Physical Review B*, 74(4), 045207, 2006.
- [30] T.Serikawa, K.Kawabata, K.Kondoh, “Comparative study of Mg-Si films deposited by DC-and RF-glow discharge sputtering”, *Transactions of JWRI*, 36(2), 39-43, 2007.
- [31] N.Takagi, Y.Sato, T.Matsuyama, H.Tatsuoka, M.Tanaka, C.Fengmin, H. Kuwabara, “Growth and structural properties of Mg_2Si and Ca_2Si bulk crystals”, *Applied Surface Science*, 244(1-4), 330-333, 2005.
- [32] Y.Imai, A.Watanabe, M.Mukaida, K.Kobayashi & T.Tsunoda, “Electronic structures of semiconducting alkaline-earth metal silicides”, *International Conference of Thermoelectric. ICT, Proc. 2002-Janua*, 98–101, 2002.

- [33] S.Wang, N.Mingo “Improved thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-x-y}$ nanoparticle-in-alloy materials” *Applied Physics Letters*, 94, 2009.
- [34] M.W.Heller, G.C.Danielson “Seebeck effect in Mg_2Si single crystals”, *Journal of Physical Chemistry Solids* 23, 60, 1, 1962.
- [35] B.D.Lichter, “Electrical properties of Mg_2Sn crystals grown from nonstoichiometric melt”, *Journal of the Electrochemical Society* 109, 819, 1962.
- [36] J.Tani, H.Kido, “Thermoelectric properties of p-doped Mg_2Si semiconductors”, *Japanese journal of applied physics*, vol. 46, no 6R, p. 3309, 2007.
- [37] C.Angelov, V.Mikli, B.Amov, and E.Goranova, “AFM and SEM investigations of ion beam synthesized Mg_2Si precipitates in Si substrates”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7(1), 369-372, 2005.
- [38] R.G.Morris, R.D.Redin, G.C.Daneilson, “Semiconducting Properties of Mg_2Si Single Crystals”, *Physical. Review* 109(6), p.1909, 1958.
- [39] W.Liu, Q.Zhang, K.Yin, H.Chi, X.Zhou, X.Tang, C.Uher, “High figure of merit and thermoelectric properties of Bi-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ solid solutions”, *Journal of Solid State Chemistry* 203, 333–339, 2013.
- [40] W.Liu, X.Tang, H.Li, K.Yin, J.Sharp, X.Zhou, C.Uher, “Enhanced thermoelectric properties of n-type $\text{Mg}_{2.16}(\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{1-y}\text{Sb}_y$ due to nano-sized Sn-rich precipitates and an optimized electron concentration” *Journal of Materials Chemistry* 22, 13653, 2012.
- [41] T.Sakamoto, T.Iida, A.Matsumoto, Y.Honda, T.Nemoto, J.Sato, T.Nakajima, H.Taguchi, Y.Takanashi, “Thermoelectric Characteristics of a Commercialized Mg_2Si Source Doped with Al, Bi, Ag, and Cu”. *Journal of Electronic Materials* 39, 1708–1713, 2010.
- [42] C.Godart, « Rôle des structures sur la conductivité thermique des matériaux thermoélectriques », École thématique "Thermoélectricité" – Printemps, Carcans-Maubuisson, 2008.
- [43] W.Wilfried, S.Yoshihito, G.Naoto, O.Takahiro, M.Al-Abandi, M.Sato,A.U.Khan and T.Mori “Thermoelectric Properties of Mg_2Si Produced by New Chemical Route and SPS” *Inorganics*, 2(2), 351362,2014.
- [44] J.A.Paradiso & T.Starner, “Energy scavenging for mobile and wireless electronics”. *IEEE Pervasive computing* 1, 18-27, 2005.
- [45] M.Kishi, H.Nemoto, T.Hamao, M.Yamamoto, S.Sudou, M.Mandai, & S.Yamamoto, “Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source”, In: Eighteenth International Conference on Thermoelectrics, Proceedings, ICT'99, IEEE, p. 301-307, 1999.
- [46] S.Priya, & D.J.Inman, (Eds.), “Energy harvesting technologies”, Vol. 21, P.2, New York: Springer, 2009.
- [47] G.Bennett, “Space nuclear power: opening the final frontier. In the 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit” (IECEC), p. 4191, 2006.
- [48] Y.Adda, J.Philibert, « la diffusion dans les solides », Presses Universitaires de France, Paris, 1966.
- [49] J.Philibert, « Diffusion et transport dans les solides », Editions de physique, 127, 1985.
- [50] F.Haidara « Étude des mécanismes de formation de phases dans des films minces du système ternaire Al-Cu-Fe », Thèse de Doctorat, Université PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE, 2001.

- [51] L.S.Darken, R. W. Gurry, Physical Chemistry of metals, McGraw Hill, New York, 1953.
- [52] K.Hoummada « Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures », Thèse de Doctorat Université Paul CEZANNE, AIX-Marseille, 20007.
- [53] F.M.d'Heurle, «Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases: Some silicides». Journal of materials research, 3 (1), 167-195,1988.
- [54] C.Canali, G.Majni, G.Ottaviani & G.Celotti, "Phase diagrams and metal-rich silicide formation", Journal of Applied Physics, 50 (1), 255-258, 1979.
- [55] J.Philibert, "Reactive diffusion in thin films", Applied surface science, 53, 74-81. 1991.
- [56] P.Gas & F.M.d'Heurle, "Formation of silicide thin films by solid state reaction", Applied Surface Science, 73, 153-161, 1993.
- [57] M.A.Nicolet & S.S.Lau, "Formation and characterization of transition-metal silicides". In VLSI Electronics Microstructure Science 6, 329-464, Elsevier, 1983.
- [58] U.R.Evans, "The relation between tarnishing and corrosion", Trans. Am. Electrochem. Soc, 46, 247, 1924.
- [59] B.E.Deal & A.S.Grove "General relationship for the thermal oxidation of silicon", Journal of Applied Physics, 36(12), 3770-3778, 1965.
- [60] F.M.d'Heurle, P.Gas & J.Philibert, "Diffusion-reaction: the ordered Cu_3Au rule and its corollaries", In Solid State Phenomena, 41, 93-102, Trans. Tech. Publications, 1995.
- [61] W.K. Chu, S.S. Lau, J.W. Mayer, H. Muller, K.N. Tu, "Implanted noble gas atoms as diffusion markers in silicide formation", Thin Solid Films 25, 393-402, 1975.
- [62] B.E. Deal, A.S. Grove, General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon, Journal of Applied Physics. 36(12), 3770-3778, 1965.
- [63] R.C. Jaeger, Thermal Oxidation of Silicon, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 2001.
- [64] D.Stathokostopoulos, S.A.Tsipas, D.Chaliampalias, E.Pavlidou, E.Hatzikraniotis, K.M. Paraskevopoulos, G.Vourlias, "Experimental and thermodynamic considerations of Mg_2Si coatings deposited by pack cementation process", Superlattices and Microstructures, 101,76, 2017.
- [65] M. Yoshinaga, T. Iida, M. Noda, T. Endo, Y. Takanashi "Bulk crystal growth of Mg_2Si by the vertical Bridgman method", Thin Solid Films, 461, 86- 89, 2004.
- [66] R.Zirmi, A.Portavoce, R.Delatre, O.Thomas, M.S.Belkaid and M.C.Record, "Highly Textured $Mn_{15}Si_{26}$ Film Obtained by High-Temperature treatment" Journal of ELECTRONIC MATERIALS, vol 41, N°12, 2012.
- [67] S.J.Andersen, H.W.Zandbergen, J.Jansen, C.Treholt, U.Tundal, O.Reiso. "The crystal structure of the b00 phase in Al-Mg-Si alloys". Acta Materialia 46 (9), 3283-3298, 1998.
- [68] D.Lee, G.Lee, S.Kim, C.Hwang, J.Y.Koo & H.Lee "Room-temperature growth of Mg on Si (111): stepwise versus continuous deposition". Journal of Physics: Condensed Matter, 19(26), 266004, 2007.
- [69] R.Orrù, R.Licheri, A.M.Locci, A.Cinotti et G.Gao « Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering" Materials science and Engineering: R:Reports 63,127-287.
- [70] C.Manière, « Spark plasma sintering : couplage entre les approches, modélisation, instrumentation et matériaux », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2015.

- [71] J.L.Hung, R.C.Young and K.I.L-Ho “Synthesis of thermoelectric Mg₂Si by a solid state reaction”, *Journal of ceramic processing research* 12 (1), 16-20, 2011.
- [72] M.J.Yang, L.M.Zhang, L.Q.Han, Q.Shem et C.B.Wang, “Simple fabrication of Mg₂Si thermoelectric generator by spark plasma sintering”, *Indian Journal of Engineering et Materials Science* 16, 277-280, 2009.
- [73] A.H.Compton et S.K.Alisson “X-Ray in theory and Experiments” P.1.1954.
- [74] C.Burggraf, B.Carrière et S.Goldsztaub « Spectrométrie des électrons Auger », *revue de physique appliquée*, Janvier 1976.
- [75] C.Cohen-Tanoudji, B.Dui, F.Laloe et I.Hermann, « Mécanique Quantique » p.39.1979.
- [76] T.Ikehata, T.Ando, T.Yamamoto, Y.Takagi, N.Sato and H.Udono, “Solid-phase growth of Mg₂Si by annealing in inert gas atmosphere”, *physica status solidi (c)* 10 (12), 1708-1711, 2013.
- [77] X.Qingquan, X.Quan, C.Qian, Z.Kejie, Y.Zhiqiang, and S.Xiangqian, “Annealing effects on the formation of semiconducting Mg₂Si film using magnetron sputtering deposition”, *Journal of Semiconductors* 32 (8), p.082002, 2011.
- [78] H.Tatsuokaa, N.Takagia, S.Okayaa, Y.Satoa, T.Inabaa, T.Ohishia, A.Yamamotoa, T.Matsuyamab, and H.Kuwabaraa, “Microstructures of semiconducting silicide layers grown by novel growth techniques”, *Thin Solid Films* 461 (1), 57-62, 2004.
- [79] B.Zouak, R.Zirmi, M.S.Belkaid, M.Pasquinelli, “Study of Mg₂Si thin and ultra-thin formation for thermoelectric applications”, *Journal of electronic materials* 48(4), 2095-2102, 2019.
- [80] H.Hashim, J.J.Bomphrey, G.Min, “Model for geometry optimization of thermoelectric devices in a hybrid PV/TE system”, *Renewable Energy* 87 458e463, 2016.
- [81] R.Bjork and K.K.Nielsen “The performance of a combined solar photovoltaic (PV) and thermoelectric generator (TEG) system” *Solar Energy* 120, 187–194, 2015.
- [82] V.W.Sark, “Feasibility of photovoltaic–thermoelectric hybrid modules”, *Applied Energy* 88, 2785–2790, 2011.
- [83] R.Kiflemariam, M.Almas, C.Lin, “Modeling integrated thermoelectric generator-photovoltaic thermal (TEG-PVT) system”. In: *Proc. COMSOL Conf*, 2014.
- [84] T.Liao, B.Lin, Z.Yang, “Performance characteristics of a low concentrated photovoltaic–thermoelectric hybrid power generation device”, *International Journal of Thermal Sciences* 77, 158–164, 2014.
- [85] J.Zhang, Y.Xuan, L.Yang, “Performance estimation of photovoltaic–thermoelectric hybrid systems”, *Energy* 78, 895–903, 2014.
- [86] Y.Vorobiev, J.Gonzalez-Hernandez, P.Vorobiev, L.Bulat. “Thermal–photovoltaic solar hybrid system for efficient solar energy conversion”, *Solar energy* 80(2), 170–176, 2006.
- [87] K.T.Park, S.M.Shin, A.S.Tazebay, “Lossless hybridization between photovoltaic and thermoelectric devices”, *Scientific Reports* 3, p.2123, 2013.
- [88] B.S.Dallan, J.Schumann, F.J.Lesage, “Performance evaluation of a photoelectric–thermoelectric cogeneration hybrid system”, *Solar Energy* 118, 276-287, 2015.
- [89] A.Rezania, L.A.Rosendahl, “Feasibility and parametric evaluation of hybrid concentrated photovoltaic-thermoelectric system”, *Applied Energy* 187, 380-389, 2017.
- [90] M.Fisac, F.X.Villasevil, A.M.López, “High-efficiency photovoltaic technology including thermoelectric generation”, *Journal of Power Sources* 252, 264-269, 2014.

- [91] B.Zouak, « Etude de l'évolution des caractéristiques des matériaux thermoélectriques des anciennes et nouvelles générations et applications photovoltaïque-thermoélectricité », Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri, TiziOuzou, Algérie, 2012.
- [92] L.Chibane « Etude et élaboration du bisulfure de molybdène et du trioxyde de molybdène en couches minces en vue d'application photovoltaïque », Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Algérie, 2017.
- [93] H.Kanaan « Spectroscopie d'électroabsorption appliqué aux diodes électroluminescentes (OLEDs) et aux cellules photovoltaïques (OPVS) », Thèse de Doctorat, université de Toulouse, France, 2009.
- [94] F.Sarhaddi, S.Farahat, H.Ajam, A.Behzadmehr, " Exergetic performance assessment of a solar photovoltaic thermal (PV/T) air collector", *Energy and Buildings* 42 (11), 2184-2199, 2010.
- [95] G.Min, "Thermoelectric module design theories", *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* 11, 2006.
- [96] T.M.Tritt and D.M.Rowe, "Thermoelectrics handbook: macro to nano" 23-1 2005.
- [97] V.Zlatic, A.Hewson, (Eds.): "Properties and applications of thermoelectric materials: the search for new materials for thermoelectric devices", Springer Science & Business Media. 2009.
- [98] G.S.Nolas, J.Sharp, J.Goldsmid, "Thermoelectrics: basic principles and new materials developments" Springer Science & Business Media 45, 2013.
- [99] B.Agrawal, G.N.Tiwari, "Optimizing the energy and exergy of building integrated photovoltaic thermal (BIPVT) systems under cold climatic conditions", *Applied Energy* 87(2), 417-426, 2010.
- [100] D.L.Evans, "Simplified method for predicting photovoltaic array output", *Solar Energy* 27 (6), 555-560, 1981.
- [101] W.Wunderlich, Y.Suzuki, N.Gibo, T.Ohkuma, M.Al-Abandi, M.Sato, T.Mori, "Thermoelectric Properties of Mg₂Si Produced by New Chemical Route and SPS", *Inorganics* 2 (2), 351-362, 2014.
- [102] R.Kiflemariam, H.Fekrmandi, C.X.Lin, "Embedded Microfluidic/Thermoelectric Generation System for Self-Cooling of Electronic Devices", Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference in Boston, USA, 2014.
- [103] S.P.Yushanov, L.T.Gritter, J.S.Crompton, K.C.Koppenhoefer, "Multiphysics analysis of thermoelectric phenomena", In Seventh Annual Conference on Multiphysics Modeling and Simulation, Proceedings of the COMSOL Conference in Boston, USA, 2011.

Résumé

Les cellules solaires photovoltaïques perdent leurs efficacités lorsqu'elles fonctionnent à haute température, notamment dans les régions sahariennes. Des systèmes de refroidissement ont été conçus afin de remédier à ce problème, mais ces systèmes ne sont pas durables et parfois consomment une grande partie de l'énergie produite. Dans ce travail, nous avons intégré un module thermoélectrique sur la face arrière d'une cellule solaire afin de récupérer une partie de la chaleur perdue et la transformer en une puissance électrique par effet Seebeck. Le dispositif ainsi réalisé est appelé module hybride photovoltaïque-thermoélectrique (PV-GTE). Le générateur thermoélectrique utilisé dans ce travail est constitué du siliciure de magnésium (Mg_2Si). Contrairement aux matériaux conventionnels tels que les alliages Si-Ge qui sont chers où PbTe et le Bi_2Te_3 qui sont toxiques, le Mg_2Si est un matériau constitué d'éléments abondant sur la croûte terrestre, bon marché et écologique. Dans cette optique, une partie de ce travail est consacrée à élaborer le Mg_2Si , de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de son élaboration, de déterminer les conditions et paramètres permettant son élaboration facile pour ensuite l'intégrer dans le dispositif hybride PV-GTE. Le dispositif étudié dans cette thèse a permis d'améliorer la puissance de sortie des cellules solaires. C'est ainsi que des améliorations de 1.93%, 4.18%, 5,21% et 6.25%, dépendant de la température de fonctionnement de la cellule et du gradient de température appliqué sur le GTE ont été obtenue.

Abstract

Photovoltaic solar cells lose their efficiencies when they operate at high temperatures, especially the Saharan regions. Cooling systems have been designed to address this problem, but these systems are not sustainable and sometimes consume some of the energy produced. In this work, we integrated a thermoelectric (TEG) module on the back side of a solar cell in order to recover some of the heat and transform it into an electric power by the Seebeck effect. The device thus produced is called photovoltaic-thermoelectric hybrid module (PV-TEG). The thermoelectric generator used in this work consists of magnesium silicide (Mg_2Si). Unlike the conventional materials such as Si-Ge alloys which are expensive or PbTe and Bi_2Te_3 which are toxic, Mg_2Si is a material composed from abundant elements on the earth's crust, cheap and environmentally friendly. In this perspective, part of this work is devoted to: develop the Mg_2Si compound, to understand the phenomena involved in its elaboration, to determine the conditions and parameters for its easy development and then to integrate it into the hybrid PV-TEG device. The device studied in this thesis clarifies the possibility to improve the output power of the solar cells. Thus improvements of 1.93%, 4.18%, 5.21% and 6.25% are obtained from the TEG, depending on the operating temperature of the cell and the temperature gradient applied to the TEG.