

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



MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Electronique

Option : Micro-électronique

Présenté par :

ZOUAK Belkacem

Thème :

Etude de l'évolution des caractéristiques des matériaux thermoélectriques des anciennes et nouvelles générations et applications photovoltaïque-thermoélectricité .

Devant le jury d'examen :

Mr LAGHROUCHE Mourad	Professeur	UMMTO	Président
Mr BELKAID Mohamed Saïd	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr HADDAB Salah	Maître de conférences A	UMMTO	Examineur
Mme MENOUEUR Kahina	Maître de conférences B	UMMTO	Examinatrice

Soutenance le : 24 / 05 / 2012

Résumé :

Depuis le début des années 1990, un regain d'intérêt pour la thermoélectricité est apparu, dû en particulier à l'émergence de préoccupations environnementales concernant les gaz utilisés en réfrigération et les émissions de gaz à effet de serre ainsi que la volonté de développer des sources d'énergies alternative.

La génération de courant par effet thermoélectrique apparaît comme une source intéressante pour soulager les problèmes énergétiques actuels, en mettant à profit la transformation des énormes quantités de chaleur perdue dégagées par exemple par les voitures, les chaudières,..., en énergie utile.

Le refroidissement thermoélectrique est aujourd'hui principalement utilisé pour le refroidissement de petits volumes (glaciaires alimentaires ou médicales....).

Dans notre travail nous avons étudié la thermoélectricité et les effets thermoélectriques à savoir : l'effet Seebeck, Peltier et Thomson. Nous nous sommes par la suite intéressé aux matériaux thermoélectriques qui sont caractérisés par trois paramètres: le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique. Les qualités d'un matériau thermoélectrique se mesurent par un coefficient sans dimensions appelé facteur de mérite ZT. Un bon matériau thermoélectrique doit posséder un bon coefficient Seebeck, une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique.

Dans le but d'étudier les couplages photovoltaïque-thermoélectricité, nous avons fait une étude sur les cellules solaires photovoltaïques, leur principe de fonctionnement, les paramètres influant sur le rendement et les technologies photovoltaïques.

L'inconvénient majeur des cellules photovoltaïques et leur faible rendement, de plus les radiations non converties échauffent le panneau. Une solution a été proposée, celle-ci consistant à placer un module thermoélectrique sur la face arrière du panneau solaire de manière à ce que le réchauffement du panneau atteigne le module thermoélectrique et produit du courant électrique par effet Seebeck et ainsi augmenter le rendement.

Expérimentalement, nous avons réalisé et mis au point des dépôts en couches minces de siliciure de type Mg_2Si , qui a de bonnes qualités thermoélectriques. Les couches minces de siliciures obtenues ont été caractérisées par les techniques AFM, MEB et DRX.

MOTS CLES : Thermoélectricité, Photovoltaïque, caractéristiques, couplage.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE), département d'Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

J'exprime mes chaleureux remerciements au directeur de thèse, **Mr BELKAID Mohamed Saïd**, Professeur au département d'électronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui a suivi mes travaux. Pour ses fructueuses remarques, ses encouragements et sa passion pour la recherche. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Mes remerciements pour **Mr ZIRMI Rachid** qui nous a accordé de son temps et qui a contribué pour l'orientation de ce travail dans la bonne direction, pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Pour l'honneur qu'il m'a accordé, en acceptant de présider le jury de thèse, je remercie sincèrement **Mr LAGHROUCHE Mourad**, Professeur au département d'électronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

J'exprime ma profonde gratitude à **Mme MENOUER Kahina** et **Mr HADAB Salah** qui ont bien accepté de faire partie du membre de jury ; Je leurs adresse mes vifs remerciements.

Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la mise au point de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance:

- ❖ A mes parents.
- ❖ A mes frères et sœur.
- ❖ A tous mes amis (es).
- ❖ A ceux qui m'ont aidé de loin ou de près.

Sommaire

Sommaire

Introduction	1
--------------------	---

Chapitre I : La thermoélectricité et les matériaux thermoélectriques.

I-Historique	4
--------------------	---

II- La Thermoélectricité.....	5
-------------------------------	---

III-Les effets thermoélectriques	5
--	---

III-1-Effet Seebeck	5
---------------------------	---

III-1-1-Définition	5
--------------------------	---

III-1-2-Schéma de principe.....	6
---------------------------------	---

III-1-3-Explication du phénomène	6
--	---

III-2-Effet Peltier	7
---------------------------	---

III-2-1-Définition	7
--------------------------	---

III-2-2-Schéma de principe	7
----------------------------------	---

III-2-3-Explication du phénomène	7
--	---

III-3-Effets Thomson	8
----------------------------	---

III-4-Coefficients thermoélectriques	9
--	---

III-5-Optimisation des matériaux thermoélectriques	10
--	----

IV-Matériaux conventionnels et nouvelles orientations	11
---	----

IV-1-Matériaux conventionnels	11
-------------------------------------	----

IV-2-Nouveaux matériaux	12
-------------------------------	----

IV-2-1-Les oxydes métalliques	12
-------------------------------------	----

IV-2-2-Semi-Heusler	13
---------------------------	----

IV-2-3-Structure à cage	14
-------------------------------	----

1-Les skutterudites	14
---------------------------	----

2- Phases de Chevrel	15
----------------------------	----

3- Les clathrates	15
-------------------------	----

V-3-Les matériaux thermoélectriques en couches minces	16
---	----

V-Les dispositifs thermoélectriques	17
---	----

V-1-Structure principale d'un dispositif de refroidissement	17
---	----

V-2-Applications des modules thermoélectriques	19
--	----

VI-Synthèse des matériaux thermoélectriques	20
VI-1- Matériaux massifs.....	20
VI-1-1- Elaboration dans un four haute fréquence.....	20
VI-1-2-Le frittage	20
VI-1-3-Frittage conventionnel et frittage sous charge.....	22
VI-1-3-a-Pressage à chaud, HP (Hot Pressing)	23
1) Principe	23
2) Appareillage.....	23
VI-1-3-b-Frittage Flash SPS (Spark Plasma Sintering)	24
1) Principe	24
2) Appareillage	24
VI-2- Couches minces	25
VI-2-1-Principe du dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	25
VI-2-2-Principe de la pulvérisation cathodique	26
a) Pulvérisation DC (direct curent)	28
b) Pulvérisation RF (radio fréquence)	28
c) Pulvérisation magnétron	28
VII-Méthodes d'analyses	29
VII-1-Microscopie électronique à balayage « MEB »	29
VII-2-Diffraction des rayons « XRD » (X-ray diffraction)	31
VII-3- Microscope à force atomique (AFM)	32
VIII-Techniques de mesure des coefficients thermoélectriques.....	34
VIII-1-Matériaux massifs	34
VIII-1-1-Conductivité thermique	34
VIII-1-2- Coefficient Seebeck	36
VIII-1-3-Résistivité électrique	37
VIII-2- Couches minces.....	38
VIII-2-1- Résistivité électrique	38
VIII-2-2- Coefficient Seebeck	39
VIII-2-3-Conductivité thermique	40
IX-Conclusion du chapitre I	41
Bibliographie	42

Chapitre II : L'énergie solaire photovoltaïque.

I-Historique	44
II-Définition	44
III-Principe d'une cellule photovoltaïque	44
III-1-Le spectre du rayonnement solaire	45
III-2-Caractéristiques du rayonnement solaire	46
III-3-1-Rayonnement direct, diffus et global	46
III-3-2-Masse d'air	46
III-3-3-Spectre de référence	47
III-3-4-Zone utile du spectre solaire	48
IV-La jonction p-n	49
IV-1-Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque	50
IV-2-Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	52
IV-3-Association des cellules solaires photovoltaïques	52
V-Facteurs influents sur le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	54
V-1-Influence de l'ensoleillement	54
V-2-Influence de la température	54
VI- Les technologies photovoltaïques	55
VI-1- Le silicium cristallin	56
VI-2-Le silicium amorphe	57
VI-3-Cellules au CIS, CdTe et AsGa	57
VI-3-1-Cellule au CdTe (Tellurure de Cadmium)	57
VI-3-2-Cellules au CIS ou CuInSe₂ (Cuivre, Indium, di-Sélénium)	57
VI-3-3-Les cellules à l'AsGa	58
VI-4-Les cellules solaires organiques	58
VII- Conclusion du chapitre II	59
Bibliographie	60

I-Introduction	61
II-Les micro-générateurs thermoélectriques	61
II-1-Géométrie perpendiculaire	61
II-2-Géométrie planaire	62
II-3-Dispositifs à base de couches minces de Bismuth et d'Antimoine	63
II-4-Dispositifs à base de couches minces de Si et SiGe	64
II-5-Couches minces à base de CdTe	64
III-Les micros refroidisseurs thermoélectriques	65
IV-Les étapes de formations des modules thermoélectriques	66
IV-1-Modules en matériaux massifs	66
a- La coupe	66
b- Le polissage	66
c-L'attaque chimique	66
IV-2-Modules en couches minces	67
V-Les capteurs thermoélectriques	68
VI-Alimentation photovoltaïque des modules thermoélectriques	69
VI-1-Les modules à effet Peltier	69
VI-2-Réfrigération thermoélectrique alimenté par énergies solaires	70
VI-3-Exemple d'un réfrigérateur solaire	72
VII-Module hybride thermoélectrique-photovoltaïque	72
VIII-Modules thermoélectriques sous concentration solaire	74
IX-Conclusion du chapitre III	74
Bibliographie	75

Chapitre IV : Elaboration et caractérisation.

I-Introduction	76
II-Les composés Mg_2X (X=Si, Ge, Sn) en couches minces	76
II-1-Le composé Mg_2Si en couche mince	76
II-1-1-Présentation des deux matériaux	76
II-1-2-Propriétés thermoélectriques du composé Mg_2Si	77
II-2-Elaboration de matériaux à base de Magnésium (Mg) et Silicium (Si)	80
II-2-1-Les siliciures	80
II-2-2-Elaboration du siliciure de magnésium	81
II-3-Nettoyage du substrat de silicium	82
III-Charactérisation par SEM	84
IV-Charactérisation par AFM	85
V-Charactérisation par diffraction X	86
VI-Conclusion du chapitre IV	87
Bibliographie	88
Conclusion générale	89
Listes des figures.	
Annexe.	

Table des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

Figure I-2: principe de l'effet Seebeck.

Figure I-3 : Effet Peltier : si on fait passer un courant I à travers un conducteur a , à l'aide de fils b , une quantité de chaleur est émise ou absorbée aux jonctions a - b .

Figure I-4 : Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration en porteurs de charge à la température ambiante.

Figure I-5 : Evolution de ZT en fonction de la température pour les matériaux conventionnels de type n et type p .

Figure I-6 : Evolution des valeurs de ZT pour différents oxydes de puis 1990.

Figure I-7 : structure cristalline du composé semi-heusler $MNiSn$.

Figure I-8 : Représentation schématique de la structure cristalline de la phase de Chevrel $PbMo_6S_8$. Les atome de molybdène sont représenté en noir et, les atomes de soufre en jaune et les atomes de plomb en rouge : ils sont insérés dans la structure.

Figure I-9 : Réduction de la taille d'un générateur de refroidissement.

Figure I-10-a : Le schéma d'un dispositif de refroidissement.

Figure I-10-b : photo MEB d'un module en couches minces.

Figure I-11 : Un couple dans un dispositif de refroidissement.

Figure I-12 : Générateur (a) et refroidisseur (b) thermoélectriques.

Figure I-13: Four haute température, avec son creuset froid, utilisé pour la réalisation des échantillons massifs.

Figure I-14: résultat du frittage d'une poudre.

Figure I-15: poudre métallique partiellement frittée ; la flèche indique la jonction établie entre deux grains. Cette jonction est appelée le col de diffusion.

Figure I-16: Pressage à chaud des céramiques : (1) densification et transformation en lamelles 'plaquettes', (2) alignement des plaquettes suivant l'axe du pressage.

Figure I-17: principe du pressage à chaud.

Figure I-18: principe du frittage SPS.

Figure I-19 : Représentation des différents processus mis en œuvre lors de l'épitaxie d'un film.

Figure I-20 : Représentation schématique d'une enceinte de pulvérisation cathodique.

Figure I-21 : Système de pulvérisation DC.

Figure I-22 : Description général des techniques de caractérisation.

Figure I-23 : Schéma de principe d'un MEB.

Figure I-24 : Poire d'interaction électron primaire / échantillon.

Figure I-25: diffraction d'un faisceau de rayons X par un monocristal.

Figure I-26: Schéma de principe d'un AFM.

Figure I-27 : Schéma de principe du microscope fonctionnant en mode tapping.

Figure I-28 : Méthode direct de mesure la conductivité thermique.

Figure I-29: Méthode série pour la mesure de la conductivité thermique.

Figure I-30: Méthode parallèle pour la mesure de la conductivité thermique.

Figure I-31: Configurations de mesure du coefficient Seebeck :a) thermocouple sur l'échantillon. b) thermocouple sur le puits de chaleur et l'élément chauffant.

Figure I-32: principe de mesure de la résistivité.

Figure I-33: Schéma de principe de la technique quatre pointes pour la mesure de la résistivité pour les couches minces.

Figure I-34 : Dispositif expérimental de mesure du coefficient Seebeck pour couches minces.

Figure I-35 : Illustration du positionnement des couches minces lors de la mesure.

Figure I-36 : Schéma d'un échantillon mis en forme pour mesurer la conductivité thermique par la méthode 3ω .

Figure I-37 : Principe de la méthode 3ω .

Chapitre II

Figure II-1 : Principe d'une cellule photovoltaïque.

Figure II-2 : Spectre du rayonnement solaire.

Figure II-3 : Définition de l'air masse.

Figure II-4 : spectre de référence.

Figure II-5 : zone utile du spectre solaire.

Figure II-6 : représentation schématique d'une jonction p-n.

Figure II-7 : Structure d'une jonction p-n (à gauche) et son diagramme de bandes (à droite.).

Figure II-8 : Caractéristique $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclairage d'une cellule photovoltaïque.

Figure II-9 : puissance maximale sur une caractéristique courant-tension.

Figure II-10 : schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Figure II-11 : Caractéristique résultantes d'un groupement de n_s cellules en série.

Figure II-12: Caractéristique résultante d'un groupement de n_p cellules en parallèle.

Figure II-13 : influence de l'ensoleillement sur les cellules photovoltaïques.

Figure II-14 : influence de la température sur les cellules photovoltaïques.

Figure II-15 : les quatre étapes de la conversion photovoltaïque organique.

Chapitre III

Figure III-1: générateur thermoélectrique Micropelt.

Figure III-2 : générateur thermoélectrique planaire.

Figure III-3 : Image MET représentant les lignes de Bi et Sb du module thermoélectrique.

Figure III-4: mesure du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour différentes épaisseurs de CdTe.

Figure III-5: Modules à effet Peltier commercial.

Figure III-6: Échantillons carrés obtenus après coupure.

Figure III-7: exemple de procédé de fabrication de modules thermoélectriques massif.

Figure III-8: principales étapes de photolithographie pour la réalisation des dispositifs en couches minces.

Figure III-9 : exemple de capteur thermoélectrique.

Figure III-10 : prototype d'une casquette avec éléments thermoélectriques alimenté par énergie solaire.

Figure III-11: dispositif thermoélectrique de refroidissement alimenté par un système photovoltaïque.

Figure III-12 : réfrigérateur thermoélectrique-photovoltaïque.

Figure III-13 : schéma d'un module hybride photovoltaïque-thermoélectrique.

Figure III-14 : module thermoélectrique sous concentration solaire.

Chapitre IV

Figure IV-1: structure cristalline du composé Mg_2Si .

Figure IV-2 : variation de la conductivité thermique en fonction de la température du composé Mg_2Si .

Figure IV-3 : variation du coefficient Seebeck en fonction de la température du composé Mg_2Si .

Figure IV-4: Variation de la conductivité électrique de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ en fonction de la température pour différentes compositions.

Figure IV-5: Variation de la conductivité thermique de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ en fonction de la température.

Figure IV-6 : variation du coefficient ZT du composé Mg_2Si en fonction de la température.

Figure IV-7 : formation des siliciures.

Figure IV-8: système binaire Mg-Si.

Figure IV-9: photo MEB de la surface des échantillons élaborés.

Figure IV-10: Image AFM de nos échantillons.

Figure IV-11: diffractogrammes X en incidence rasante du dépôt Mg_2Si sur Si(100).

Figure IV-12 : diffractogrammes X en incidence rasante du dépôt Mg_2Si sur Si(100) de l'échantillon 2 en vert et échantillon 3 en bleu.

Figure IV-13 : diffractogrammes X en incidence rasante du dépôt Mg_2Si sur Si(100) de l'échantillon 4.

Introduction Générale

Introduction

La production d'énergie est assurée essentiellement par les combustibles fossiles (pétrole, gaz) qui semblaient inépuisables et qui ont jusque là étanché la soif inextinguible d'énergie. Toutefois, ces combustibles sont en voie d'épuisement, en témoigne la flambée des prix du pétrole. La consommation de l'énergie va augmenter de façon considérable d'ici 2050. Il est d'ores et déjà évident qu'une telle augmentation ne pourra se faire sur le modèle actuel, basé essentiellement sur ces énergies fossiles, dont l'utilisation conduit par ailleurs à des émissions massives de CO₂ responsables d'un changement climatique de grande ampleur.

Ainsi, le développement de nouvelles sources d'énergie non polluantes est retenu comme stratégie incontournable pour relever ces défis énergétiques et environnementaux, quels que soient les efforts que la communauté internationale pourra faire dans la maîtrise de la demande d'énergie.

La conversion thermoélectrique comme d'autres sources alternatives (énergie éolienne, énergie solaire) peut jouer un rôle important dans ce double combat. Elle permet en fait la génération d'électricité à partir de la chaleur disponible, par le biais de dispositifs de conversions thermoélectriques (effet Seebeck) et apparaît donc comme l'un des procédés alternatifs de production d'énergie propre.

La conversion thermoélectrique a déjà fait ses preuves, notamment comme production d'énergie électrique pour 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.

Bien que découverte il y a plus d'un siècle, la conversion thermoélectrique n'est pas encore passée au stade d'application à grande échelle du fait des efficacités limitées des générateurs thermoélectriques dues essentiellement au faible facteur de mérite ZT.

Actuellement, la majorité des dispositifs existants concernent des modèles réalisés à partir de matériaux à base de Bi₂Te₃ solides et de ses dérivés. Mais ces matériaux ne sont à la fois ni biocompatibles (matériaux toxiques), ni intégrables à petite échelle.

Introduction

Ainsi, le développement de modules thermoélectriques à base de couches minces répond parfaitement à ces deux critères. En effet l'utilisation de matériaux tels que le silicium et ses dérivés ainsi que leur utilisation sous forme de couches minces, font partie intégrante du monde industriel et de la recherche. Néanmoins à l'heure actuelle, très peu de dispositifs thermoélectriques utilisant ces deux aspects ont été développés.

De récentes études montrent que les films minces présentent des performances thermoélectriques nettement plus importantes (jusqu'à un facteur 3) que celles obtenues dans les matériaux massifs [1]. Cependant peu de travaux ont été jusqu'à présent consacrés aux matériaux en couches minces et devraient permettre d'améliorer les rendements de conversion de la chaleur en électricité.

Dans cette optique, dans le premier chapitre nous proposerons une présentation générale de la thermoélectricité avec les différents effets thermoélectriques ; les principes de base y sont étudiés. Nous étudierons également les matériaux thermoélectriques conventionnels ainsi que la nouvelle génération. Nous traiterons par la suite les techniques d'élaborations des matériaux thermoélectriques massifs et en couches minces, puis les techniques de caractérisation tels que le microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie à force atomique (AFM). Enfin, nous décrirons les montages utilisés pour la mesure des coefficients thermoélectriques.

Le deuxième chapitre sera consacré aux cellules solaires photovoltaïques. Nous présenterons le principe de fonctionnement et les différentes équations caractéristiques des cellules solaires, puis une étude générale sur les différentes technologies photovoltaïques.

Le troisième chapitre présentera les modules thermoélectriques et les couplages thermoélectricité-photovoltaïque (TE-PV) ; nous présenterons quelques modules thermoélectriques avec leurs performances. Nous décrirons les montages de réfrigérations alimentés par les cellules solaires et la combinaison TE-PV pour augmenter le rendement de génération de courant.

Introduction

Dans le quatrième chapitre, nous étudierons les propriétés thermoélectriques du siliciure de magnésium (Mg_2Si) en couches minces et nous réaliserons nos propres échantillons. La technique utilisée pour la réalisation de ses dépôts est la pulvérisation cathodique qui est facile à mettre en œuvre. Après recuit, les échantillons, seront caractérisés par MEB, AFM et DRX.

Dans la conclusion nous résumerons le travail effectué dans ce mémoire d'où quelques perspectives seront dégagées.

Chapitre I : La thermoélectricité et les matériaux thermoélectriques

I-Historique

Un résumé des développements historiques de la thermoélectricité est présenté ci-dessous :

1821 : Le premier effet thermoélectrique a été découvert par Thomas Johan Seebeck, qui a mis en évidence le fait 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 sont les meilleurs candidats pour être des matériaux 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 Crystal et les propriétés thermiques d'un verre.

II- La Thermoélectricité

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

III-Les effets thermoélectriques

III-1-Effet Seebeck

III-1-1-Définition

En 1821, le physicien Allemand THOMAS SEEBECK remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumis à un gradient de température. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (Figure I. 1). Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité.

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

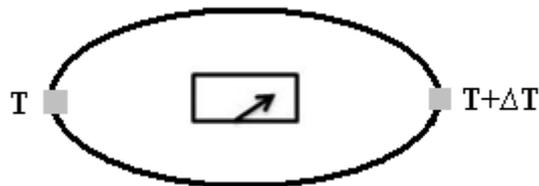


Figure I-1 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

III-1-2-Schéma de principe

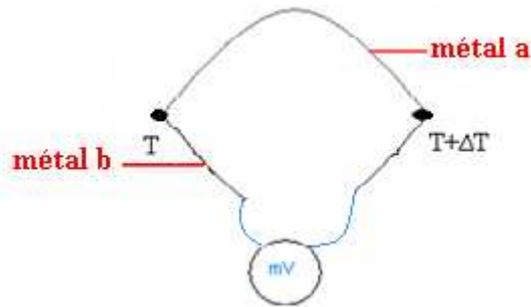


Figure I-2: Principe de l'effet Seebeck.

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

$$\alpha_{ab} = S_{ab} = \frac{dV}{dT} \quad (I.1)$$

III-1-3-Explication du phénomène

Lorsqu'un métal est soumis à un gradient de température ΔT , l'énergie moyenne des électrons étant plus élevée du côté chaud que du côté froid, il en résulte un gradient énergétique. Celui-ci va donner naissance à une force qui va entraîner la diffusion des électrons du côté chaud vers le côté froid. Cette diffusion entraîne la polarisation du matériau (accumulation des porteurs majoritaires négatifs du côté froid et les porteurs majoritaires positifs du côté chaud) qui induit un champ électrique \vec{E} dont l'effet est d'aider les électrons froids à diffuser vers le coté chaud [1,2].

III-2-Effet Peltier

III-2-1-Définition

En 1834, le physicien Français JEAN PELTIER découvrit le second effet thermoélectrique : une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente (matériau type n et matériau type p) soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

III-2-2-Schéma de principe

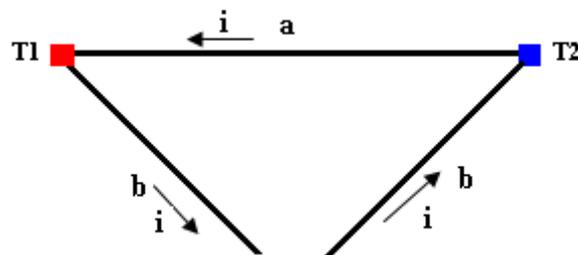


Figure I-3 : Effet Peltier : si on fait passer un courant I à travers un conducteur a , à l'aide de fils b , une quantité de chaleur est émise ou absorbée aux jonctions a - b .

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

$$\Pi = \frac{Q}{I} \quad (I.2)$$

III-2-3-Explication du phénomène

Lorsque les porteurs de charge passent d'un niveau de basse énergie à un niveau d'énergie plus élevé e (par exemple lors du passage d'un matériau de type p à un matériau de type n), ils reçoivent de l'énergie de la part du système avec lequel ils interagissent. Or ce système ne peut être que le réseau cristallin sur lequel ils effectuent des collisions. Ainsi, le réseau cristallin cède de l'énergie aux porteurs de charge et par conséquent l'effet Peltier se traduit par un refroidissement de la jonction. Si au contraire, les porteurs de charge passent d'un niveau de haute énergie à un niveau de basse énergie quand ils traversent une jonction, l'énergie perdue est cédée au réseau et l'effet Peltier se traduit par un échauffement de la jonction. C'est donc la différence de nature entre les matériaux a et

b et le sens du courant qui les traverse qui sont les causes d'un gradient de température dans l'échantillon [3].

Le couplage entre les phénomènes électriques et thermiques ouvre la voie à deux applications possibles, à savoir la réfrigération et la génération électrique. La réfrigération est rendue possible par le flux de chaleur qui s'établit suite à l'imposition de courant électrique aux bornes d'un matériau. Ce flux permet d'évacuer la chaleur d'un Corps à réfrigérer vers une zone où la chaleur est dissipée vers le milieu ambiant. La génération de courant peut se produire quand une chaleur extérieure impose une différence de température aux extrémités du matériau. Une tension électrique s'établit et elle peut être exploitée pour générer un courant dans une résistance de charge.

III-3-Effets Thomson

En 1851, le physicien William Thomson montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. On met cette correspondance en évidence lorsqu'on applique simultanément un gradient de température et un courant électrique. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est que ce dernier ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction ; en d'autres termes, l'effet Thomson définit une chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps lorsqu'un courant électrique I traverse une région d'un matériau ayant un gradient de température.

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

$$\frac{dQ}{dX} = \tau I \frac{dT}{dX} \quad (I.3)$$

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

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (I.4)$$

Les trois coefficients absolus S , Π et τ sont liés par la relation :

$$\Pi = \tau S T \quad (I.5)$$

III-4-Coefficients thermoélectriques

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.

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

$$ZT = TS^2 \frac{\sigma}{\lambda} \quad (\text{I.6})$$

où :

- T la température absolue (K).
- S le pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck ($\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)
- σ la conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).
- λ la conductivité thermique (W/m.K).

Les récentes études qui ont été faites sur les matériaux massifs, ont conduit à conclure qu'il existe un coefficient Seebeck optimal qui varie de 130 à 187 $\mu\text{V/K}$, et que les recherches doivent s'orienter vers la conductivité électrique afin d'augmenter la valeur du facteur de mérite ZT [4].

Le rendement de la thermogénération (η), et le coefficient de performance en mode réfrigération (Φ) sont directement liés à la valeur de ZT . (η) est définie comme le rapport de la puissance électrique (W) générée par le module, qui doit être la plus élevée possible, et la puissance thermique Q_c absorbée du côté chaud que l'on souhaite minimiser :

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \times \frac{\sqrt{(1+ZT)} - 1}{\sqrt{(1+ZT)} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (I.7)$$

(Φ) est caractérisé par le rapport de la puissance thermique émise du coté froid Q_f , que l'on essaye de maximiser et la puissance électrique (W) fournie au module que l'on souhaite minimiser.

$$\Phi = \frac{Q_f}{W} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \times \frac{\sqrt{(1+ZT)} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{(1+ZT)} + 1} \quad (I.8)$$

avec : $T = \frac{T_c + T_f}{2}$

Z : le facteur de mérite.

T_c : température coté chaud.

T_f : température coté froid.

III-5-Optimisation des matériaux thermoélectriques

Le paragraphe précédent nous a permis d'établir que les paramètres à optimiser en vue d'obtenir un bon matériau thermoélectrique sont les coefficients de transport électrique et thermique du matériau.

Les trois coefficients S , λ et σ qui interviennent dans la définition du facteur de mérite ZT , ne sont pas indépendants les uns des autres. En effet, tous dépendent de la concentration de porteurs de charge. La figure I-4 représente les variations de ses trois paramètres en fonction du logarithme de la concentration en porteurs de charge. Les meilleures valeurs du facteur de puissance sont observées dans la gamme de concentration de porteurs de charges 10^{18} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} .

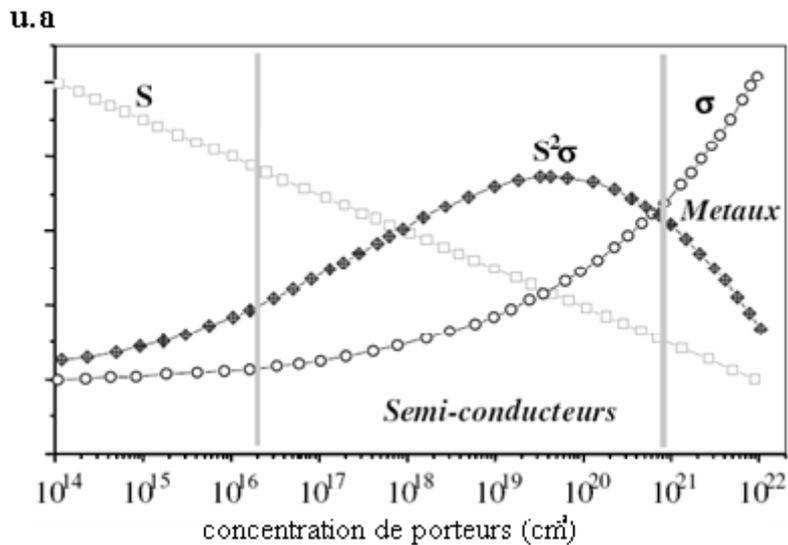


Figure I-4 : Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration en porteurs de charge à la température ambiante [5].

IV-Matériaux conventionnels et nouvelles orientations

IV-1-Matériaux conventionnels

Au cours du siècle dernier, un grand nombre de matériaux ont été étudiés. Les alliages bismuth-antimoine, la famille des tellurures de bismuth et de plomb ainsi que les alliages silicium-germanium constituent l'essentiel des matériaux de référence. Comme nous pouvons le noter sur la figure I-5, chacune de ces familles n'est efficace que sur une plage de température restreinte.

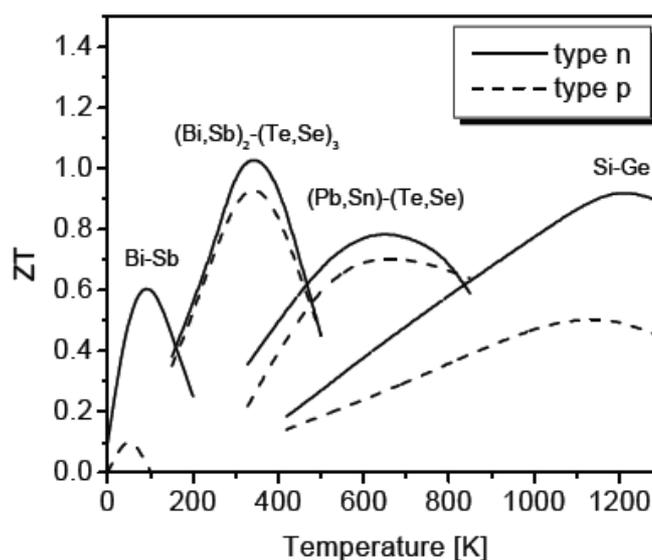


Figure I-5 : Evolution de ZT en fonction de la température pour les matériaux conventionnels de type n et type p [6].

Pour les basses températures, le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique est à base de bismuth et de tellure Bi_2Te_3 . Un autre matériau thermoélectrique formé sur la base de Bismuth et Antimoine présente des propriétés thermoélectriques relativement moyennes ($ZT = 0,6$), de type n dans le domaine de températures 150-200 K.

Dans le domaine de température 550-750 K, le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb et ses dérivés (Pb, Sn) Te.

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. Cependant ces matériaux coûtent très cher.

IV-2-Nouveaux matériaux

De très nombreux matériaux binaires, ternaires et quaternaires ont été étudiés ces dernières années. Parmi ces matériaux, nous retiendrons les oxydes métalliques, les semi-Heusler et les composés à cage. D'autres composés suscitent également un intérêt comme par exemple $\text{Ag}_n\text{Pb}_m\text{M}_n\text{Te}_{m+2n}$ ($M=\text{Bi}, \text{Sb}$) qui présente un $ZT=2,4$ à 800 K ou le composé $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ avec un $ZT=1$ à 1200 K [7].

IV-2-1-Les oxydes métalliques

Les oxydes ont toujours suscité un vif intérêt pour les applications thermoélectriques hautes température. En effet, les oxydes sont généralement stables pour $T > 300$ K. Ils sont aussi constitués d'éléments abondants sur terre et leur prix de revient est faible. Cependant ces matériaux n'ont jamais émergé pour la conversion d'énergie jusqu'à la fin des années 90. Dans ce type de matériaux, les porteurs de charge ont une faible mobilité, il en résulte une forte résistivité qui limite les valeurs de ZT . Ainsi, le meilleur oxyde connu est le ZnO qui présente un $ZT=0.3$ à 1000 K, mais les recherches ne se sont pas arrêté puisque en 1997 il y'a eu la découverte du composé NaCo_2O_4 qui atteint un $ZT=0.7-0.8$ à 1000 K [8].

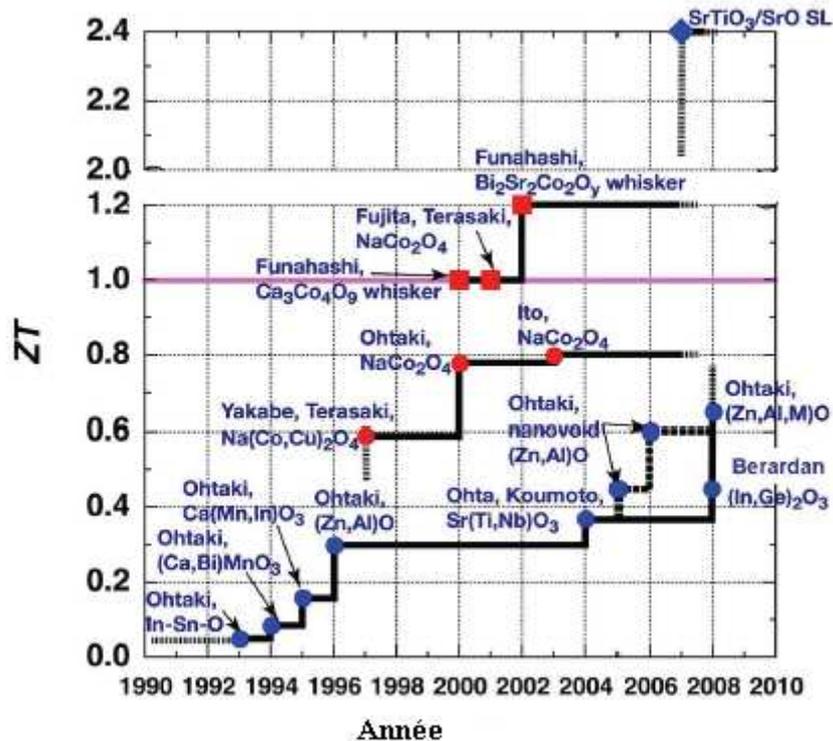


Figure I-6 : Evolution des valeurs de ZT pour différents oxydes de puis 1990 [9].

IV-2-2-Semi-Heusler

Les composés Semi-Heusler sont issus des phases d’Heusler, leur formule générale est $MM'X$ ou M est un métal de transition, un métal noble ou une terre rare, M' un métal de transition ou un métal noble et X un métal qui peut être l’Arsenic (As) ou l’Etain (Sn). Ils sont des candidats potentiels pour la thermoélectricité du fait de leur faible résistivité électrique et de leur fort pouvoir thermoélectrique, mais leur conductivité thermique est élevée. Les composés Semi-Heusler les plus intéressants d’un point de vue thermoélectrique sont du type $MNiSn$ (ou $M=Zr, Hf, Ti$) [10].

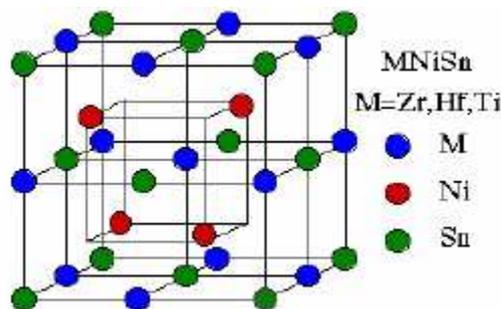


Figure I-7 : structure cristalline du composé Semi-Heusler MNiSn.

IV-2-3-Structure à cage

C'est en 1995 que les études ont commencé sur les composés à cage pour les applications thermoélectriques lorsque l'on a énoncé le concept de PGEC « Phonon Glass Electron Crystal », qui consiste pour un matériau, à posséder les propriétés thermiques d'un verre et les propriétés électriques d'un cristal. Dans ce matériau idéal, les propriétés électrique et thermique seraient totalement découplées. Les matériaux de structure complexe pouvant accueillir au sein de leurs mailles des atomes ou des molécules faiblement liées pourraient constituer des PGEC potentiels. En effet l'insertion d'atomes ou de molécules dans la structure permettrait de réduire la conductivité thermique sans avoir une influence majeure sur les propriétés électriques. Parmi les composés à cage les plus prometteurs, nous pouvons citer les phases de Chevrel, les Clathrates ainsi que les Skutterudites [11].

1-Les Skutterudites

Les Skutterudites, révélés prometteurs pour la thermoélectricité ont été identifiés en 1928. Le nom Skutterudites tire son origine de la région de « Skutterud » en Norvège où le composé CoAs_3 utilisé comme source de cobalt est abondant. Le terme Skutterudite regroupe des composés binaires MX_3 , où **M** est un atome de métal comme le cobalt (**Co**), le rhodium (**Rh**) ou l'iridium (**Ir**), et **X** un atome qui peut être le phosphore (**P**), l'arsenic (**As**) et l'antimoine (**Sb**).

Les premiers travaux portant sur les propriétés des Skutterudites remontent aux années 1956 lorsque des études ont été faites sur le composé CoSb_3 , mais ce n'est véritablement que trente ans plus tard que ces matériaux ont pris leurs essors lorsque l'on a mis en évidence la possibilité d'insérer des atomes dans la structure de CoSb_3 . Cette découverte a alors ouvert la voie à de nombreuses études en raison des multiples possibilités d'insertion, donc il est possible d'obtenir des Skutterudites de type n et p présentant de bonnes performances thermoélectriques ($ZT \geq 1$ $T \approx 700-800$ K) avec un rendement énergétique d'environ 10% [6].

2- Phases de Chevrel

La formule générale des Phases de Chevrel est $M_xMo_6X_8$ ou X peut être S, Se ou Te et M_x représente une lacune pouvant être occupée par un métal comme Cu, Fe ou Ti. La figure I-8 représente la structure cristalline de la Phase de Chevrel. Les performances de ces matériaux sont intéressantes aux alentours de 1000K, la meilleure phase de Chevrel identifiée jusqu'à présent est le composé $Cu_4Mo_6Se_8$ qui présente un ZT de 0.6 à 1150 K [12].

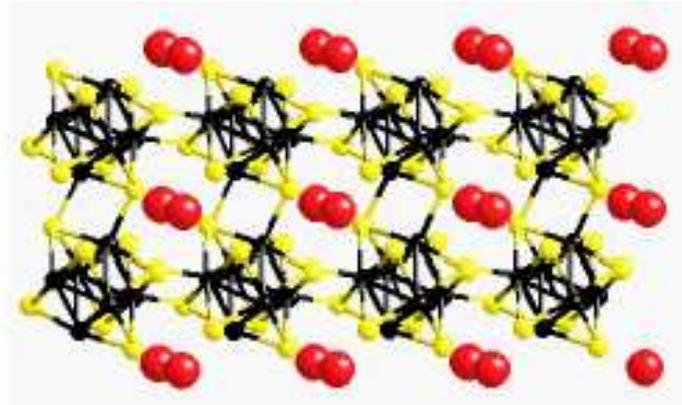


Figure I-8 : Représentation schématique de la structure cristalline de la phase de Chevrel $PbMo_6S_8$. Les atomes de molybdène sont représentés en noir et, les atomes de soufre en jaune et les atomes de plomb en rouge : ils sont insérés dans la structure [12].

3-Les Clathrates

Les Clathrates sont une classe de matériaux consistant en des solides périodiques au sein desquels des atomes de Germanium (Ge), Silicium (Si) ou l'étain (Sn) forment un réseau de cage dans lesquelles sont insérés des atomes métalliques. Il existe 9 sortes de Clathrates, mais ce sont des Clathrates de type I et II qui sont intéressantes pour la thermoélectricité [13].

La formule générale des Clathrates de type I est K_8E_{48} avec $E=Si, Ge, Sn$ et k est une lacune. Dans le type II, les atomes insérés peuvent jouer simultanément le rôle de dopants ou de centre de diffuseur de phonon [13].

IV-3-Les matériaux thermoélectriques en couches minces

De récentes études montrent que les films minces présentent des performances thermoélectriques nettement plus importantes (jusqu'à un facteur 3) que celles obtenues dans les matériaux massifs [14]. D'autres parts les phénomènes physiques mis en jeu dans les films minces sont différents de ceux des matériaux massifs, il y'a une indépendance de la conductivité électrique de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique [15]. L'autre intérêt des couches minces est la réduction de la taille des systèmes et leurs intégrations dans des microsystèmes thermoélectriques tout en conservant les propriétés thermoélectriques des matériaux massifs.

La croissance des films et leur morphologie sont particulièrement sensibles au milieu dans lequel s'effectue le dépôt, ainsi la rugosité des films est augmentée d'un facteur considérable lors de dépôts sous atmosphère gazeuse (H ou N₂) par rapport au vide [16,17]. La température de dépôts, la surface du substrat ont une grande influence sur la microstructure des films.

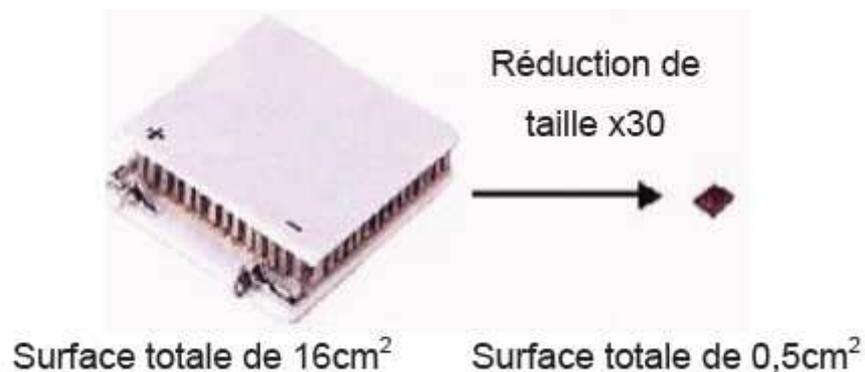


Figure I-9 : Réduction de la taille d'un générateur de refroidissement [8].

V-Les dispositifs thermoélectriques

V-1-Structure principal d'un dispositif de refroidissement

Les figures I-10-a et I-10-b représentent un modèle de dispositif thermoélectrique de refroidissement en matériaux massifs et en couches minces respectivement.

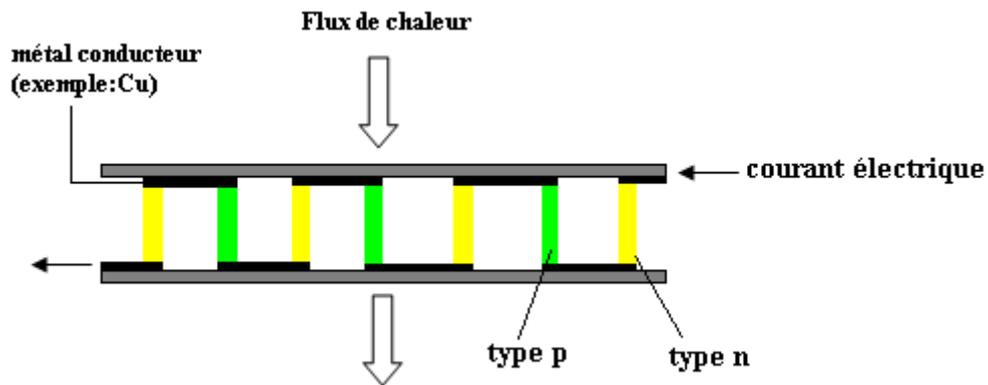


Figure I-10-a : Le schéma d'un dispositif de refroidissement.



Figure I-10-b : photo de MEB d'un module en couches minces [18].

Le dispositif est constitué de couples connectés électriquement en série mais thermiquement en parallèle. Chaque couple est constitué par une patte de semi-conducteur de type n et une patte de semi-conducteur de type p. Des couples sont connectés en série par un métal conducteur (le cuivre, en général). Lorsque le courant électrique traverse les pattes, la chaleur est absorbée à une jonction et dégagée par l'autre jonction.

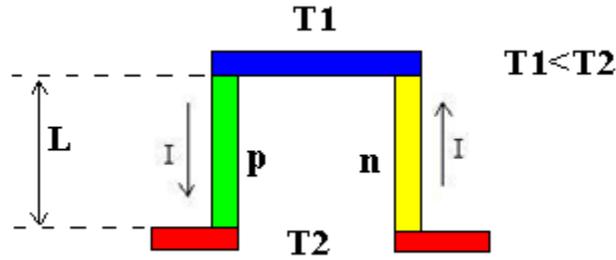


Figure I-11 : Un couple dans un dispositif de refroidissement.

Les flux de chaleur circulant dans chaque patte sont présentés par les équations (I.9) et (I.10) [19] :

$$Q_p = \pi_p I - \lambda_p \frac{A_p}{L} \Delta T - \frac{1}{2} I^2 \rho_p \frac{L}{A_p} \quad (I.9)$$

$$Q_n = \pi_n I - \lambda_n \frac{A_n}{L} \Delta T - \frac{1}{2} I^2 \rho_n \frac{L}{A_n} \quad (I.10)$$

où : A_n , λ_n , π_n et ρ_n sont respectivement la section de la tige, la conductivité thermique, le coefficient Peltier et la résistivité électrique du matériau de type n. La notation est similaire pour le matériau de type p.

En utilisant la relation de Thomson : $\pi_{ab} = \alpha_{ab} T$ (I.11)

Nous aurons alors :

$$Q_p = \alpha_p I T - \lambda_p \frac{A_p}{L} \Delta T - \frac{1}{2} I^2 \rho_p \frac{L}{A_p} \quad (I.12)$$

$$Q_n = \alpha_n I T - \lambda_n \frac{A_n}{L} \Delta T - \frac{1}{2} I^2 \rho_n \frac{L}{A_n} \quad (I.13)$$

Donc le flux total dans les deux matériaux n et p s'écrit :

$$Q = Q_p + Q_n = (\alpha_p - \alpha_n) I T - \lambda \Delta T - \frac{1}{2} I^2 R \quad (I.14)$$

avec : $\lambda = \lambda_p \frac{A_p}{L} + \lambda_n \frac{A_n}{L}$; $R = \rho_p \frac{L}{A_p} + \rho_n \frac{L}{A_n}$ (I.15)

V-2-Applications des modules thermoélectriques

Un dispositif thermoélectrique (TE), peut transformer directement de la chaleur en électricité (un générateur TE) ou il peut transférer la chaleur (refroidir) en appliquant un courant électrique. Il y a donc deux applications principales : la réfrigération et la génération d'électricité.

La réfrigération thermoélectrique permet de pomper la chaleur d'un objet par application d'un courant électrique. Deux majeurs avantages de la réfrigération thermoélectrique sont l'absence de bruit et de vibration et ceci grâce à l'absence de pièces mobiles.

Les avantages de la génération d'électricité par l'effet thermoélectrique sont la fiabilité, la durabilité et la faible dimension des dispositifs. À cause de la dimension ajustable du générateur thermoélectrique, il est facile de générer de l'électricité en utilisant des sources de chaleur existantes inutilisées. Par exemple, Il y a environ 30 à 35% de la chaleur qui est rejetée dans l'atmosphère dans plusieurs applications industrielles. Un système de générateur thermoélectrique peut transformer la chaleur inutilisée en énergie électrique.

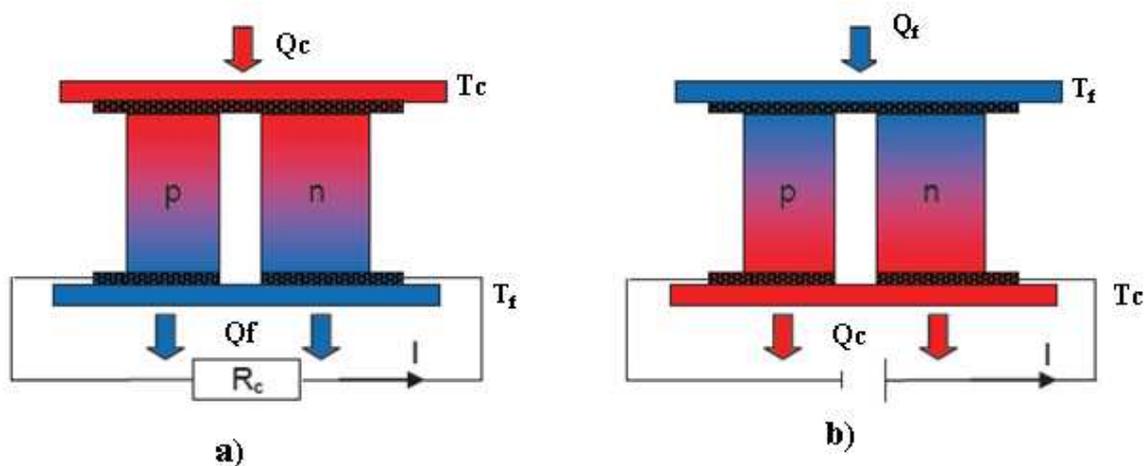


Figure I-12 : Générateur (a) et refroidisseur (b) thermoélectriques.

VI-Synthèse des matériaux thermoélectriques**VI-1- Matériaux massifs****VI-1-1- Elaboration dans un four haute température**

L'une des techniques de synthèse des matériaux massifs est la fusion dans un four à haute température. Les éléments purs ont été pesés selon les proportions stœchiométriques désirées et introduits dans un creuset, placé sous vide lors de la soudure.



Figure I-13: Four haute température utilisé pour la réalisation des échantillons massifs [20].

VI-1-2-Le frittage

Le frittage constitue généralement la troisième étape de l'élaboration d'un matériau après la synthèse de la poudre et sa mise en forme à froid. Il correspond à la consolidation thermique d'un matériau pulvérulent sans fusion d'au moins l'un de ses constituants.

Au cours du cycle thermique, la microstructure se met en place par transport de matière entre grains, et s'accompagne généralement d'une diminution de la porosité. Cela se manifeste macroscopiquement par un phénomène de retrait par rapport au matériau cru. Pour les matériaux qui se décomposent avant de fondre, le frittage est un moyen incontournable pour produire des matériaux massifs à des températures inférieures aux températures de fusion [21].

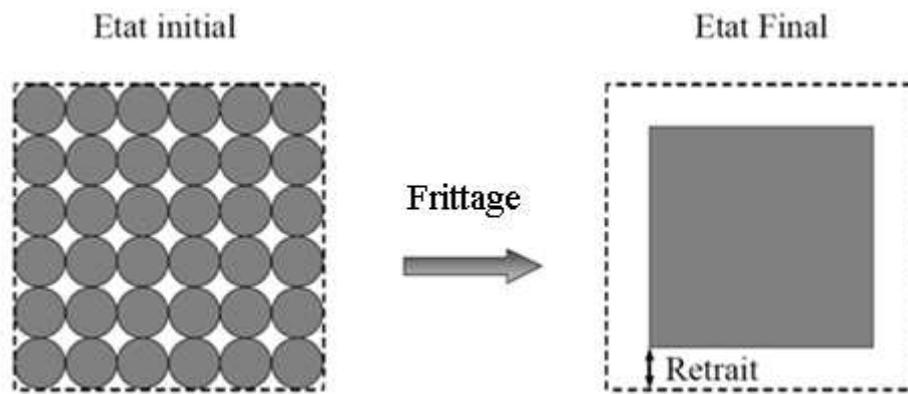


Figure I-14: résultat du frittage d'une poudre [21].

D'un point de vue physico-chimique, on distingue trois types de frittage.

- i) **le frittage en phase liquide** qui utilise la fusion partielle ou totale d'un matériau pulvérulent ayant au moins deux constituants, l'un d'eux doit être susceptible de fondre à la température de frittage, conduisant ainsi à l'apparition d'une phase liquide dont l'écoulement par capillarité favorise le réarrangement des particules, forme des ponts liquides entre les grains et les amène au contact les uns des autres. Il en résulte une densification du matériau.
- ii) **la vitrification** qui correspond à l'apparition, lors du chauffage, d'une phase vitreuse en quantité suffisante pour combler la porosité.
- iii) **le frittage en phase solide** durant lequel tous les constituants restent solides, c'est-à-dire qu'il n'y a fusion d'aucun des constituants du matériau cru de départ.

Le frittage est influencé par plusieurs facteurs :

- caractéristiques propres à la poudre utilisée : morphologie, dimensions, pureté, etc.
- conditions de frittage : température, vitesse de chauffage et de refroidissement, pression, etc.
- nature d'atmosphère : vide, oxydante.

La consolidation par frittage peut être succinctement décrite en deux principales étapes :

- La première étape permet de donner à la pièce la forme voulue. La compaction de poudre met les particules en contact intime.
- La seconde étape, le frittage proprement dit, est une cuisson à haute température à l'état solide.

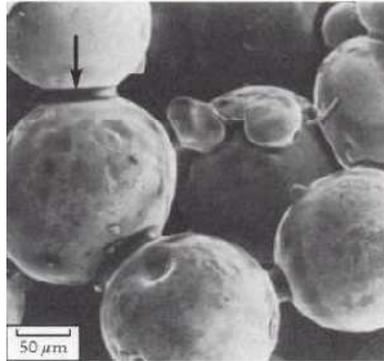


Figure I-15: poudre métallique partiellement frittée ; la flèche indique la jonction établie entre deux grains. Cette jonction est appelée le col de diffusion [21].

VI-1-3-Frittage conventionnel et frittage sous charge

Le frittage conventionnel s'emploie lorsqu'on fritte naturellement un matériau pulvérulent, c'est à dire sans sollicitation externe. Il se distingue du frittage contraint ou sous charge qui fait référence à un processus durant lequel l'évolution du frittage est modifiée par une sollicitation mécanique.

Le procédé de frittage peut être modifié afin de produire la microstructure du matériau qu'on souhaite obtenir. Par exemple, les procédés de pressage à chaud HP (Hot Pressing) et de pressage isostatique à chaud HIP (Hot Isostatic Pressing) sont réputés pour leur capacité à densifier les matériaux. Mais, de nouvelles méthodes, permettant un frittage très rapide des matériaux : la méthode novatrice du frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering).

VI-1-3-a-Pressage à chaud, HP (Hot Pressing)

1) Principe

Le pressage à chaud consiste en l'application d'un cycle thermomécanique à un compact pulvérulent cru afin de consolider sa structure. Il combine simultanément deux effets : l'effet de la température permettant le 'soudage' des grains entre eux via la formation des ponts ou cous (joints des grains), et celui d'une contrainte mécanique uniaxiale, relativement faible (quelques dizaines de MPa), permettant d'éliminer davantage la porosité.

Au cours du pressage à chaud, aucun blocage latéral de l'échantillon n'est exercé, ce qui permet une déformation latérale libre de celui-ci (figure I-16).



Figure I-16: Pressage à chaud des céramiques : (1) densification et transformation en lamelles 'plaquettes', (2) alignement des plaquettes suivant l'axe du pressage.

2) Appareillage

Le principe du pressage à chaud est représenté sur la figure I-17.

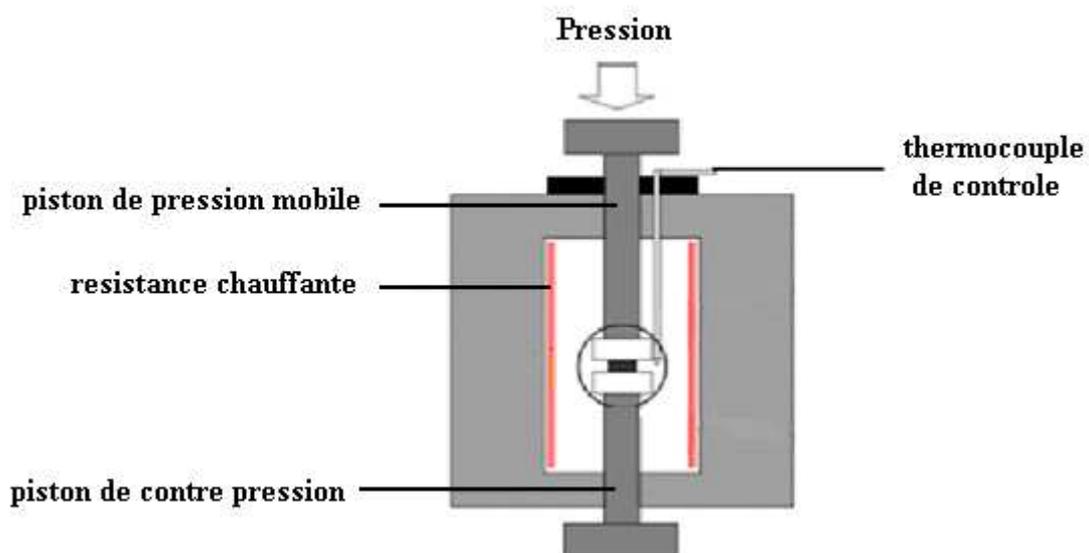


Figure I-17: principe du pressage à chaud [22].

VI-1-3-b-Frittage Flash SPS (Spark Plasma Sintering)

Le frittage SPS suscite un grand intérêt et connaît une montée en puissance quand à la consolidation des différents types de matériaux. Le SPS est similaire au pressage à chaud mais avec un mode de chauffage différent, il utilise le courant électrique pour chauffer le matériau.

1) Principe

Le SPS est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel HP car le matériau à consolider est soumis concomitamment à un cycle thermique et à une contrainte uni-axiale durant le frittage. La différence majeure réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas interne dans le cas du procédé SPS mais qu'un courant électrique (continu ou alternatif), appliqué via des électrodes, passe à travers l'échantillon.

2) Appareillage

La poudre est introduite dans une enceinte en graphite, souvent appelé 'moule', composée d'une matrice et deux pistons. Elle est généralement en graphite mais peut être également en acier ou en carbure ultra-dur. Le graphite peut supporter des températures avoisinant 2000°C et des pressions allant jusqu'à 200 MPa alors que l'acier ou le carbure limitent les températures de frittage à 500 et 700°C, respectivement, mais permettent l'application des pressions beaucoup plus importantes (quelques centaines de MPa).

La figure I-18 représente le schéma de principe du frittage SPS.

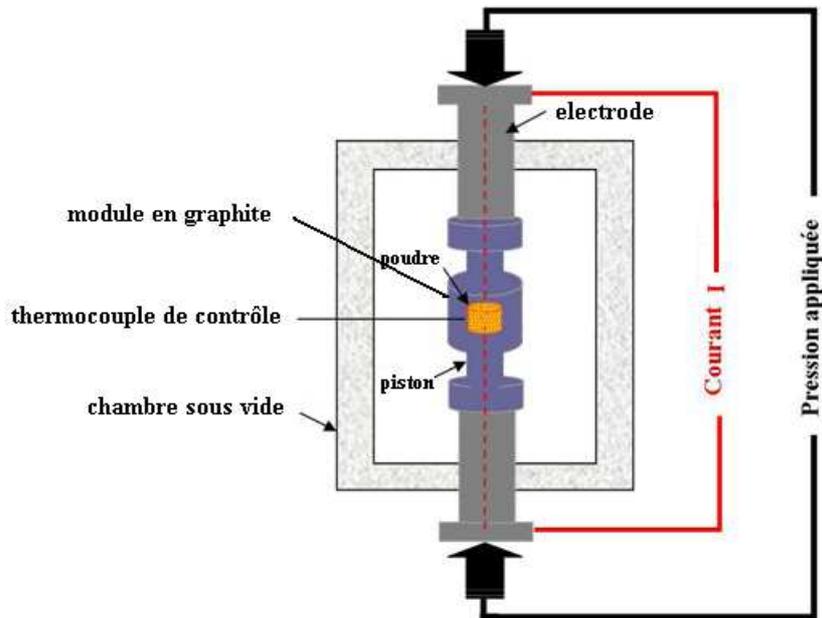


Figure I-18: principe du frittage SPS [22].

VI-2- Couches minces

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour l'élaboration de couches minces, comme le dépôt physique en phase vapeur (PVD), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Mais les deux techniques les plus utilisées jusqu'à présent pour l'élaboration de couches minces thermoélectriques sont la CVD et la pulvérisation cathodique qui est une technique physique.

VI-2-1-Principe du dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le matériau solide est obtenu à partir de précurseurs gazeux qui réagissent sur le substrat. Cette technique consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (appelé précurseur) avec la surface du substrat. Ce dernier est généralement chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction de dépôt et aussi pour permettre une mobilité suffisante des espèces. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant lieu au moins à la formation d'un produit solide, les autres produits doivent être gazeux afin d'être éliminés.

Le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé qui s'effectue en plusieurs étapes simultanées et indépendantes.

- 1- Transport des réactants par un gaz porteur (exemple : l'argon) ;
- 2- Diffusion des espèces réactives vers la surface et adsorption ;
- 3- Réaction de surface qui consiste en des décompositions chimiques des espèces réactives, des diffusions et des adsorptions sur des sites de croissances ;
- 4- Emission des produits de réaction et diffusion vers la zone de flux gazeux ;
- 5- Evacuation des flux gazeux.

La figure I-19 représente ces différentes étapes lors de la croissance d'un film :

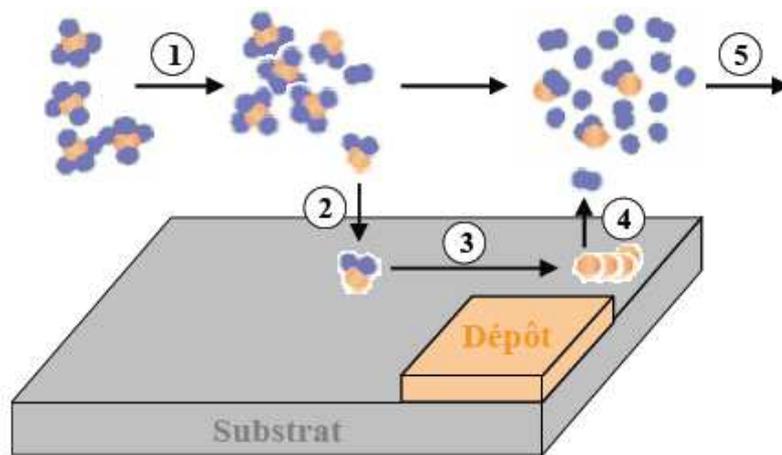


Figure I-19 : Représentation des différents processus mis en œuvre lors de l'épitaxie d'un film.

VI-2-2-Principe de la pulvérisation cathodique

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau de la vitesse de dépôt, mais ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ambiante.

Le matériau, à déposer, appelé matériau cible, est introduit dans l'enceinte à vide sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles du substrat à recouvrir.

Cette cible est fixée sur une électrode, appelé la cathode que l'on porte à une tension négative. Une deuxième électrode appelée l'anode, est disposée parallèlement à la cible à

une distance de quelques centimètres. Dans de nombreux cas, l'anode sert de porte substrat et est généralement maintenue à la masse.

Une représentation schématique d'une enceinte de pulvérisation cathodique et de son mode de fonctionnement est donnée en figure I-20.

L'éjection d'atome est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer. Il se produit une espèce de sablage à l'échelle atomique. Les atomes du matériau vont se voir attribuer une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident attiré par la cible.

Les trois étapes majeures pour la réalisation de films minces par pulvérisation cathodique sont :

- ✓ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- ✓ Le transport de ces espèces vers le substrat.
- ✓ La condensation sur ce même substrat, soit directement, soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique afin de former le dépôt solide.

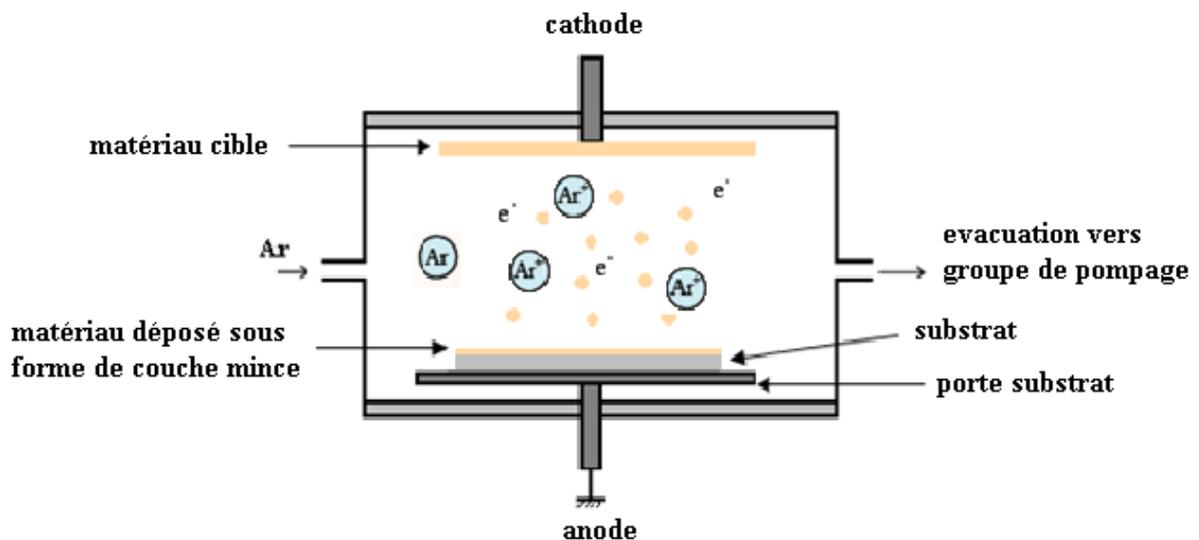


Figure I-20 : Représentation schématique d'une enceinte de pulvérisation cathodique.

Nous distinguons trois différents types de pulvérisation cathodique dont la diode DC, radio fréquence RF et à magnétron :

a-Pulvérisation DC (direct current)

La technique *DC*, consiste en l'application d'une tension continue de l'ordre de 3 à 5 KeV. Au cours du dépôt, la cible est chargée positivement sous l'impact des ions positifs, si cette cible est isolante, la charge positive qui y apparaît ne peut s'écouler. Par conséquent, le plasma s'éteint et le dépôt ne peut plus se produire.

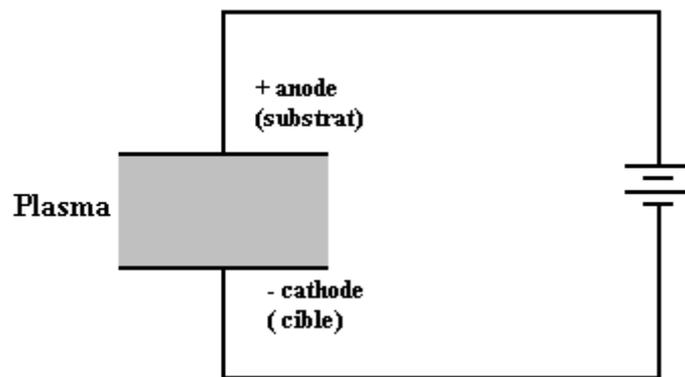


Figure I-21 : Système de pulvérisation DC.

b-Pulvérisation RF (radio fréquence)

La technique *RF* est utilisée pour le dépôt des conducteurs ainsi que ceux des couches minces isolantes et semi-conductrices. A cet effet le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante en pulvérisation DC peut être évité, puisque la tension appliquée aux bornes des électrodes est un signal alternatif, le plasma contenant autant d'ions que d'électrons, la polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent, en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent.

c-Pulvérisation à magnétron

Cette technique consiste à utiliser un aimant permanent sous la cible, ce dernier permet d'obtenir un bon confinement du plasma. Le champ magnétique constitue un piège à électron, les électrons se déplacent suivant une trajectoire cycloïdale dans une direction qui est à la fois perpendiculaire au champ électrique et au champ magnétique. Par

conséquent, ils acquièrent une énergie plus grande et surtout ils parcourent des distances beaucoup plus grandes que dans la technique *RF*. Cette technique de pulvérisation peut être en mode *RF* ou DC.

VII-Méthodes d'analyses

D'un point de vue général, les techniques de caractérisations peuvent être vues comme la réponse d'un matériau à une excitation (figure I-22). Selon la propriété mesurée, on a les techniques de caractérisations morphologiques, chimiques, structurales et fonctionnelles.

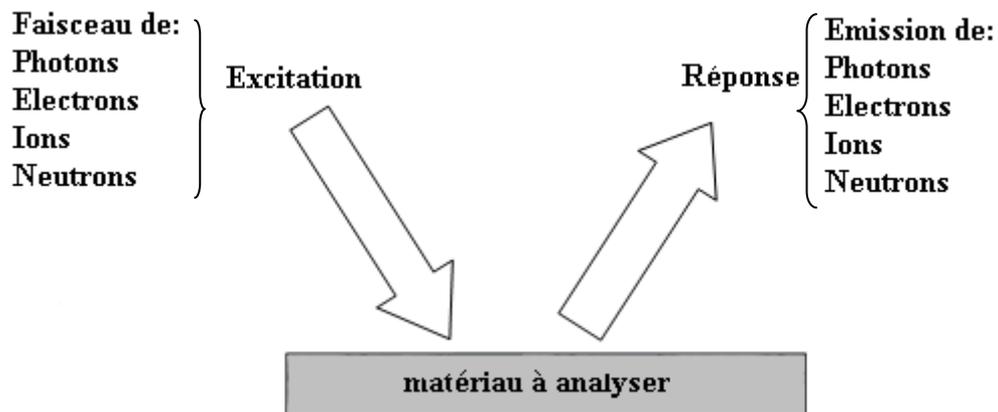


Figure I-22 : Description générale des techniques de caractérisation.

VII-1-Microscopie électronique à balayage « MEB »

Le premier microscope électronique à balayage a été construit par ZWORYKIN en 1942. Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est représenté sur la figure I-23 :

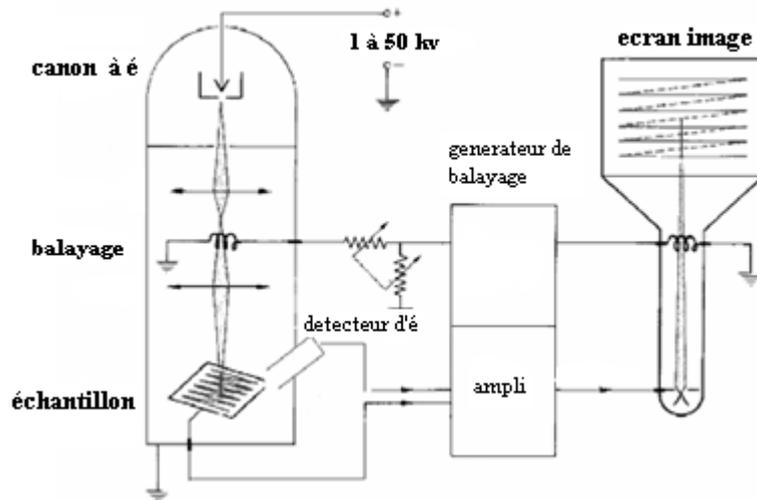


Figure I-23 : Schéma de principe d'un MEB.

Un faisceau d'électrons d'énergie de 1 à 40keV, 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. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électron primaires et l'échantillon a la forme d'une poire (figure I-24) dont les dimensions dépendent de l'énergie des électrons incidents et du matériau analysé [23].

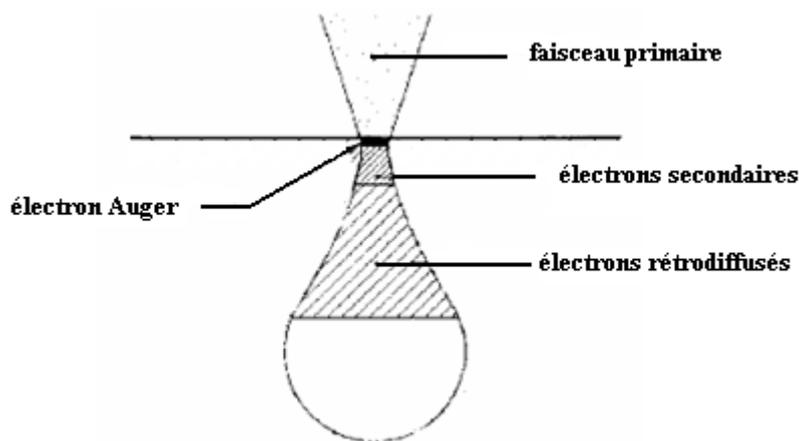


Figure I-24 : Poire d'interaction électron primaire / échantillon.

VII-2-Diffraction des rayons « XRD » (X-ray diffraction)

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la structure et l'orientation cristalline des échantillons étudiés. La diffraction des RX consiste à envoyer un rayonnement de rayons X sur l'échantillon et de mesurer l'intensité des raies diffractées en fonction de l'angle de Bragg. Les phases obtenues sont analysées au moyen d'un logiciel, en comparant les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées à celle disponible dans la banque de données théoriques.

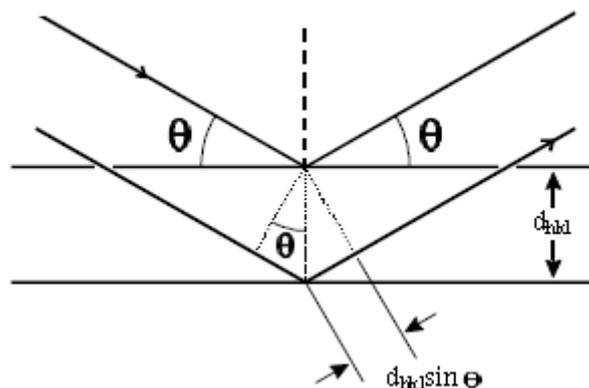


Figure I-25: principe de la RDX.

La condition de diffraction ou la loi de Bragg s'écrit :

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

Où : $2d_{hkl}$ est la distance réticulaire des plans d'atome.

$n\lambda$ est la longueur d'onde des rayons X

θ est l'angle d'incidence des rayons X avec la surface de l'échantillon.

Pour les couches minces, la méthode utilisée est la diffraction des rayons X en incidence rasante. L'angle d'incidence varie de 0.2° à 2° ainsi la profondeur de pénétration des rayons X varie également.

VII-3- Microscopie à force atomique (AFM)

C'est en 1986 que le premier AFM a été développé, l'acronyme signifie : Atomic Force Microscope (microscopie à force atomique). Le principe de fonctionnement est basé sur la force d'interaction à courte distance entre deux matériaux, ici, une pointe et un échantillon. Il fonctionne selon les principes suivants : 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. La pointe supportée par le micro-levier est placée en quasi-contact avec la surface de l'échantillon. Pour mesurer la déflexion de levier, le faisceau d'une diode laser est focalisé sur l'extrémité de celui-ci, puis réfléchi vers une diode photo détectrice 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.

Au cours du balayage horizontale de l'échantillon, le signal sur la photo diode mesuré est comparé (dans l'unité de contrôle) à un signal de référence. 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 schématisé en figure I-26.

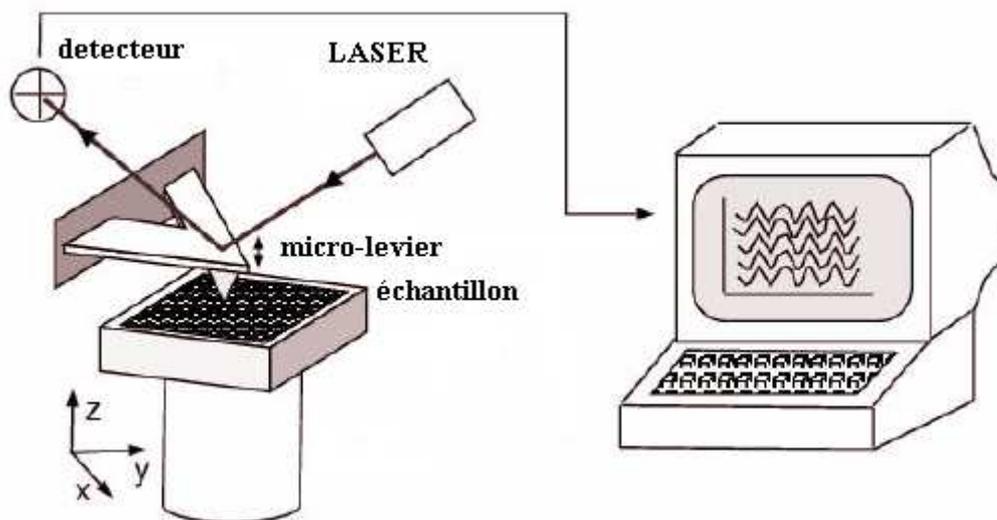


Figure I-26: Schéma de principe d'un AFM.

Ce mode de fonctionnement le plus couramment utilisé est appelé le mode « force constante » ou contact.

Il existe un autre mode de fonctionnement, celui dit mode **contact intermittent** (appelé aussi mode **vibrant** ou encore mode **tapping**). 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.

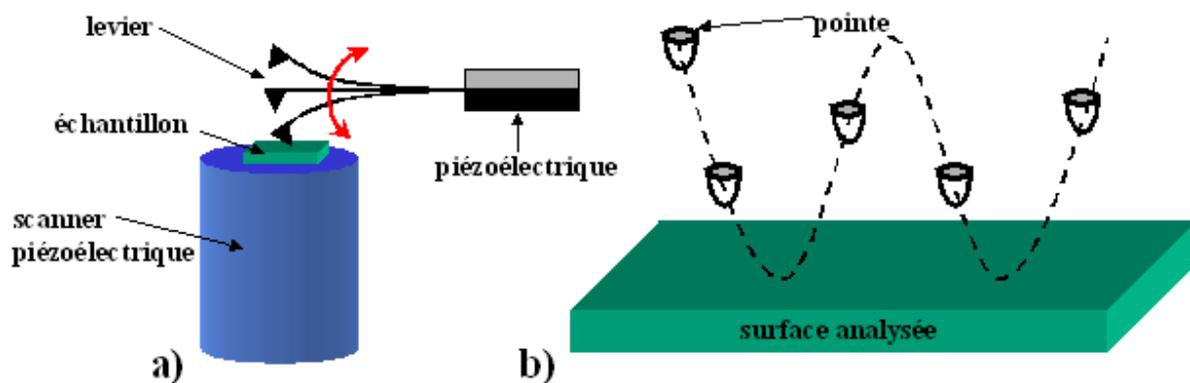


Figure I-27 : Schéma de principe du microscope fonctionnant en mode tapping [24].

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 d'oscillation. Suivant le mode de détection on mesure soit la modification d'amplitude d'oscillation à une fréquence donnée (technique de modulation d'amplitude), soit la modification de la fréquence (technique de modulation de fréquence). C'est la technique de modulation 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.

VIII-Techniques de mesure des coefficients thermoélectriques

VIII-1-Matériaux massifs

VIII-1-1-Conductivité thermique

Nous avons choisis d'étudier les trois techniques les plus utilisées :

- **Méthode directe**

La méthode la plus répandue pour la mesure de la conductivité thermique λ dans les matériaux massifs est la méthode du régime permanent, la figure I-28 montre le principe de base. Une extrémité de l'échantillon est couplée à un puits de chaleur et l'autre à une résistance chauffante.

La puissance dissipée sur la résistance donne naissance à un flux de chaleur qui traverse l'échantillon. Un thermocouple différentiel mesure le gradient de température induit dans l'échantillon sur une distance L , la conductivité thermique λ de l'échantillon s'écrit donc :

$$\lambda = \frac{QL}{A\Delta T} \quad (I.16)$$

avec :

Q : flux de chaleur de l'élément chauffant.

A : section de l'échantillon.

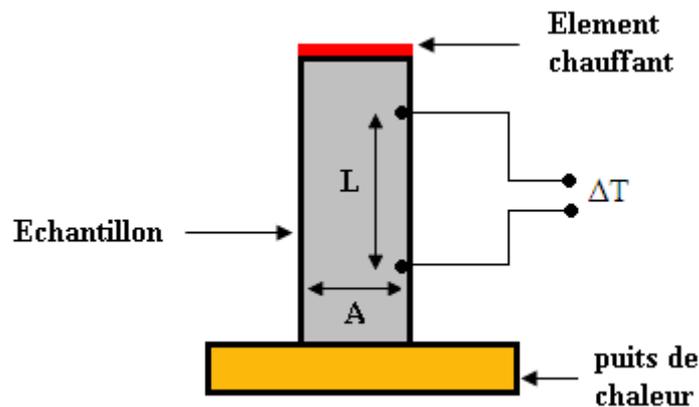


Figure I-28 : méthode directe de mesure la conductivité thermique.

- **Méthodes comparatives**

Ces méthodes déterminent λ par rapport à un matériau étalon. Elles sont indiquées quand les conductivités de l'étalon et l'échantillon sont comparable. La figure I-29 représente le principe de la méthode série [25].

Le matériau à identifier est mis en série avec un matériau connu, les gradients de température sur l'échantillon et l'étalon sont utilisés pour identifier λ . Si les sections sont identiques, la conductivité s'écrit :

$$\lambda_{ech} = \frac{\lambda_{eta} \times \left(\frac{\Delta T}{\Delta X}\right)_{eta}}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta X}\right)_{ech}} \quad (I.17)$$

où : λ_{eta} et λ_{ech} sont les conductivités de l'échantillon et étalon, $\left(\frac{\Delta T}{\Delta X}\right)_{eta}, \left(\frac{\Delta T}{\Delta X}\right)_{ech}$ sont les gradients de températures sur l'échantillon et l'étalon.

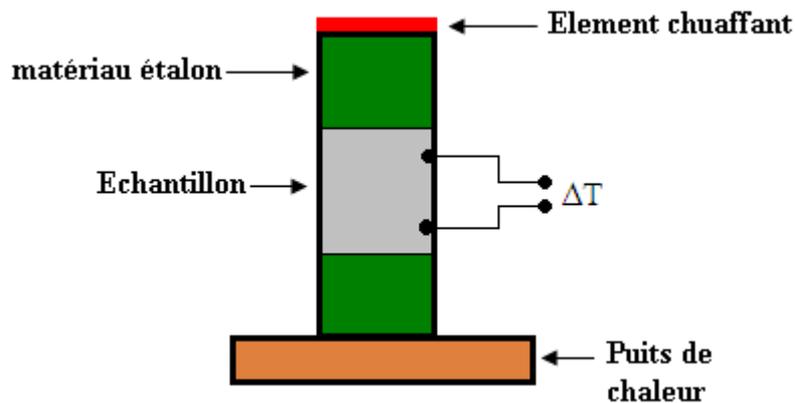


Figure I-29: méthode série pour la mesure de la conductivité thermique.

Il existe une autre méthode comparative, la méthode parallèle ou l'échantillon est mis thermiquement en parallèle avec l'étalon. La figure I-30 illustre le principe de la méthode. La conductivité thermique s'écrit :

$$\lambda_{ech} = \frac{L_{ech}}{Q \times A_{ech}} (\Delta T_{(ech+eta)} - \Delta T_{eta}) \quad (I.18)$$

où : L_{ech} et A_{ech} sont la longueur et la section de l'échantillon et Q le flux provenant de l'élément chauffant.

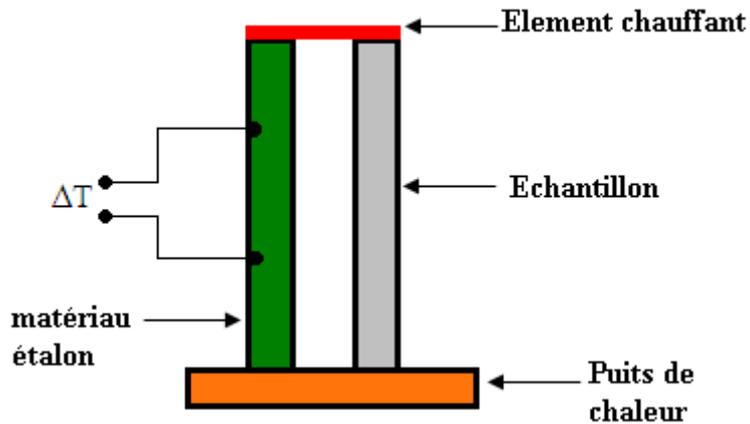


Figure I-30: méthode parallèle pour la mesure de la conductivité thermique.

VIII-1-2- Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck est défini comme le rapport entre la tension prélevée aux bornes d'un matériau en circuit ouvert et le gradient de température imposé entre les extrémités du matériau.

Deux thermocouples mesurent le gradient de température et la tension thermoélectrique,

donc :

$$\alpha = S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (I.19)$$

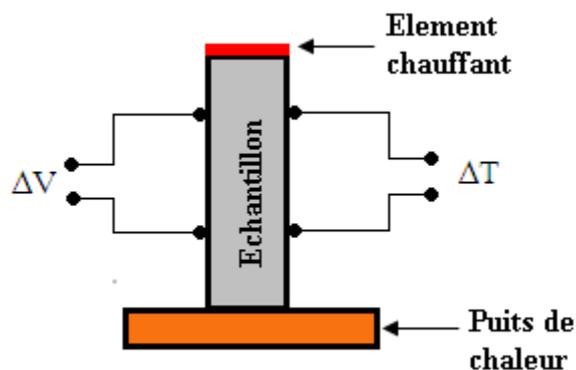


Figure I-31: configuration de mesure du coefficient Seebeck.

VIII-1-3-Résistivité électrique

La mesure de la résistivité électrique est plutôt une chose facile, mais dans les matériaux thermoélectriques, elle pose problème. En effet le passage du courant produit de la chaleur Peltier aux interfaces provoquant des gradients de température sur les matériaux étudiés. Une FEM Seebeck proportionnel aux gradients de température sera détectée.

Pour un échantillon de section A et de longueur L, la résistivité ρ s'écrit :

$$\rho = \frac{AR}{L} \quad (\text{I.20})$$

où : R est la résistance électrique de l'échantillon, $R = \frac{V}{I}$.

Sur la figure I-32 est schématisé le principe de la mesure :

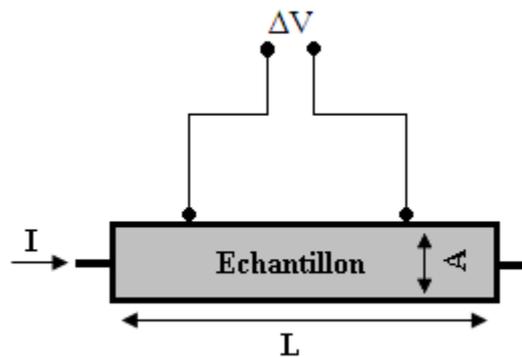


Figure I-32: principe de mesure de la résistivité.

VIII-2- Couches minces

VIII-2-1- Résistivité électrique

La méthode utilisée pour la mesure de la résistivité électrique des couches minces est la méthode dite quatre points représentée sur la figure I-33.

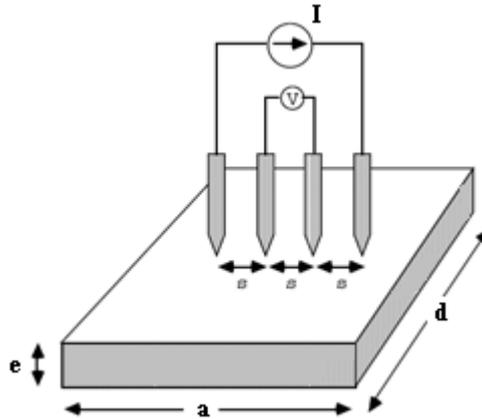


Figure I-33: schéma de principe de la technique quatre points pour la mesure de la résistivité électrique pour les couches minces.

Le principe de cette méthode est simple, on applique quatre pointes sur l'échantillon, soit alignées, soit disposées en carré : deux pointes servent à injecter le courant et les deux autres pointes à la mesure de la différence de potentiel [25].

Cette technique permet d'accéder au rapport $\frac{U}{I}$, la résistivité est ensuite déterminée par la

formule suivante :
$$\frac{U}{I} = K \times \frac{\rho}{e} \quad (I.21)$$

où : I est l'intensité du courant appliqué (A), U la tension mesurée (V), e l'épaisseur de la couche mince (cm) et K un coefficient sans dimension. Dans le cas des pointes alignées

équidistantes $K = \frac{\log 2}{\pi} = 0.095$

VIII-2-2- Coefficient Seebeck

Le montage représenté sur la figure I-34 permet de mesurer le coefficient Seebeck des films minces, il permet également l'établissement de gradient de température dans le plan des films.

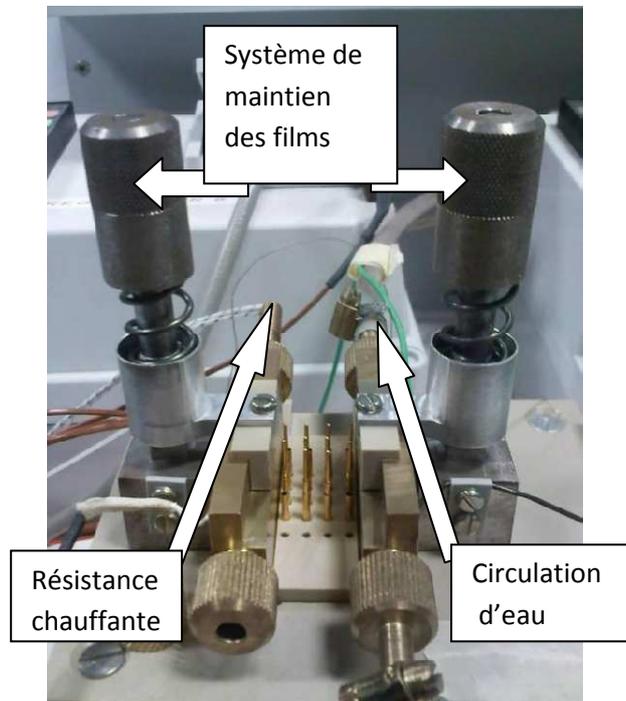


Figure I-34 : Dispositif expérimental de mesure du coefficient Seebeck pour couches minces [18].

Le principe de la mesure est le même que dans les matériaux massifs, on mesure ΔT , ΔV et le coefficient Seebeck est le rapport de la différence de tension mesurée sur la différence de température mesurée également.

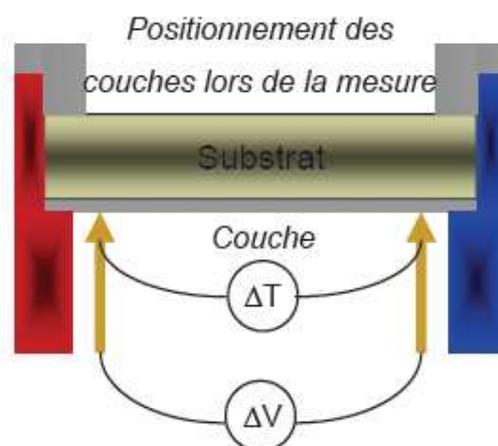


Figure I-35 : illustration du positionnement des couches minces lors de la mesure.

VIII-2-3-Conductivité thermique

La conductivité thermique est, quand à elle, la mesure qui reste la plus difficile à appréhender. En effet seules quelques techniques sont utilisées à ce jour, on trouve des méthodes flash, calorimétrique, mirage et méthode 3ω [25].

La méthode 3ω est la plus couramment utilisée. Un fil métallique est déposé sur l'échantillon (figure I-36) :

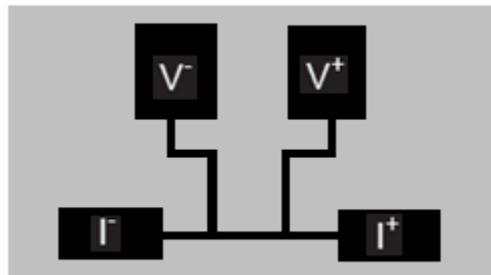


Figure I-36 : schéma d'un échantillon mis en forme pour mesurer la conductivité thermique par la méthode 3ω .

Pour la mesure proprement dite, un courant alternatif I de fréquence ω ($I=I_0\cos\omega t$) est appliqué aux bornes de la bande métallique. La puissance dissipée par effet Joule (RI^2) produit un champ de température dans l'échantillon, oscillant à la fréquence 2ω . A cause de l'augmentation de température de la bande chauffante, $\Delta T=\Delta T_0\cos(2\omega t+\phi)$, la résistance R oscille aussi à la pulsation 2ω et suit une loi de variation de la forme $R=R_0(1+\alpha_R\Delta T)$, où $\alpha_R = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$ est le coefficient de variation relative de la résistance de la bande chauffante avec la température [25].

En considérant la loi d'Ohm $V=RI$, La tension mesurée sur les contacts intérieurs de la bande contient une composante 3ω qui est le signal utile de la méthode.

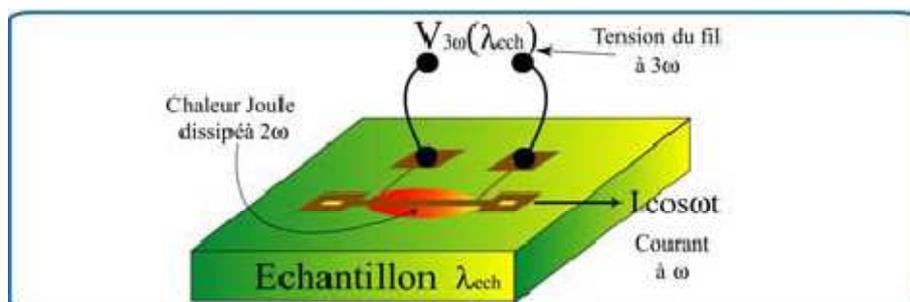


Figure I-37 : principe de la méthode 3ω [25].

Deux mesures de la composante 3ω de la tension $V_{3\omega_1}$ et $V_{3\omega_2}$ à des fréquences d'excitations différentes ω_1 et ω_2 permettent l'identification de la conductivité thermique :

$$\lambda_{ech} = \frac{V_{1\omega}^3 \ln\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)}{4\pi R^2 (V_{3\omega_1} - V_{3\omega_2})} \frac{dR}{dT} \quad (I.22)$$

où : $V_{1\omega}$ est l'amplitude de la première harmonique de la tension du fil de la première excitation et R la résistance électrique au repos du fil, ω_1 et ω_2 fréquences de la première et deuxième excitation respectivement.

IX-Conclusion

Ce chapitre a tout d'abord, présenté les différentes notions générales sur la thermoélectricité telles que les effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) ou bien encore les grandeurs physiques principales intervenant (rendement de conversion, facteur de mérite). Les matériaux thermoélectriques ont ensuite été classés selon leur nature et leur performance et selon le concept PGEC (Phonon Glass Electron Crystal). Ensuite nous avons mentionnés les deux majeures applications des matériaux thermoélectriques à savoir la réfrigération et la génération d'électricité. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudiés les techniques de caractérisations telles que la diffraction des rayons X (XRD) pour déterminer la structure et l'orientation cristalline, la microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie à force atomique (AFM) pour la morphologie.

Pour finir le chapitre, nous nous sommes intéressés à la mesure des différents paramètres influents sur la qualité des matériaux thermoélectriques, qui sont le coefficient Seebeck, la conductivité thermique et la résistivité électrique.

Bibliographie

- [1] J.G.Stockholm « La thermoélectricité applications et perspectives », matériaux 2006,13-17 novembre, Dijon, France, 2008.
- [2] A.LINDER « *la Thermoélectricité* » presse universitaire de France n°1381, 1970.
- [3] V.RICHOUX « *Elaboration électrochimique en mode pulse de Tellurure de Bismuth Bi_2Te_3 et de l'alliage ternaire $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$* ». Thèse de doctorat à l'université de PAUL VERLINE-METZ, France, 2008.
- [4] P.Pichanusakorn « *The optimal Seebeck coefficient for obtaining the maximum power factor in thermoelctrics* », Applied Physics letters 94, 2009.
- [5] M. Ait Hamouda, K. Ziouche, M. Haffar « *Etude du pouvoir thermoélectriques de couches de polysilicium dopées N et P de 20 à 450°C* », Institut d'électronique et microélectronique et de nanotechnologie IEMN, 2010.
- [6] V.D.ROS « *Les skutterudites : matériaux thermoélectriques performants pour la génération d'électricité* » matériaux 13-17 Novembre, Dijon, France, 2006.
- [7] C.G.GARAMPON « *Réalisation et étude des propriétés thermoélectriques de couches minces et nanofils de types $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ et $Bi_2Te_{3-x}Se_x$* ». Thèse de doctorat à l'université de Grenoble, France, 2011.
- [8] A.JACQUOT « *Ingénierie des Matériaux et des Microgénérateurs Thermoélectriques Planaires* ». Thèse de Doctorat à l'institut national polytechnique de Lorraine, France, 2003.
- [9] D.KENFAUI « *Etude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ texturés pour la conversion d'énergie* ». Thèse de Doctorat, université de Caen / Basse Normandie, France, 2010.
- [10] O.Boffoué « *Propriétés microstructurales et thermoélectriques de films minces de bismuth préparés par ablation laser* ». Revue physique appliqué15, 741-747, 2008.
- [11] G.SAVELLI « *Étude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces* ». Thèse de doctorat, université Joseph FOURIER de Grenoble, France, 2007.
- [12] D.Bérardan, E.Alleno, C.Godart « *Mécanosynthèse de skutterudites thermoélectriques* », matériaux 2006, 13-17 novembre, Dijon, France.

- [13] V.DA ROS « *Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ ($R= Nd, Yb, In$)* ». Thèse de Doctorat à l'institut national polytechnique de Lorraine, France, 2008
- [14] P.X.Zhang « *New thermoelectric materials and new applications* ». Institute of advanced materials for photo electronics, volume 27 n°1, 2004.
- [15] M.S.Dresselhaus « *Low dimensional thermoelectric materials* ». Physics of solide state, volume 41 n° 5, mai 1999.
- [16] H.Scherrer, S.Scherrer, C.Penin « *Solutions solides du système Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 , étude des propriétés de transport* » matériaux à propriété thermoélectrique, UMR 7556, 2009.
- [17] S. Migot, B.Lenoir, A.Dauscher « *Préparation en milieu liquide des poudres nanométriques de matériaux thermoélectriques conventionnels à partir d'impulsion laser intenses* », Ecole nationale supérieur des mines de Nancy, France, 2009.
- [18] H.Y.CHEN « *Procédés de microfabrication des modules thermoélectriques à base des alliages $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$* ». Mémoire pour l'obtention du diplôme de maîtrise des sciences appliquées à l'université de Montréal, Canada, 2010.
- [19] M.COSNIER « *Etude numérique et expérimentale d'un système thermoélectrique destiné au rafraichissement des bâtiments* ». Université de Savoie, France, 2008.
- [20] D.BOUDEMAGH « *Synthèse et Etude de Matériaux Thermoélectriques du Système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$* ». Thèse de Doctorat, université de Grenoble, France, 2010.
- [21] J.P.Bailon et J.P.Dorlot « *Des matériaux* » 3eme édition, 2007.
- [22] V.KOSALATHIP « *Synthèse et caractérisation microstructurale de poudres nanométriques à base de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 : contribution à l'état de l'art des nano composites thermoélectriques* ». Thèse de doctorat à l'école nationale supérieure des mines de Nancy et laboratoire de physique des matériaux, UMR 7556, France, 2008
- [23] P.LEVEQUE « *Caractérisation des matériaux et composants* », revue université de LOUIS PASTEUR. France, 2007.
- [24] D.HAUSSER « *Elaboration de super-réseaux de boîtes quantiques à base de SiGe et développement de dispositifs pour l'étude de leurs propriétés thermoélectriques* ». Thèse de doctorat à l'université de Grenoble, France, 2011.
- [25] L.D.P.Lopez « *Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composants en régime harmonique : Technique et Modélisation* ». Thèse de doctorat à l'université Bordeaux 1, France, 2004.

Chapitre II : L'énergie solaire photovoltaïque

I-Historique

Quelques dates importantes dans l'histoire du photovoltaïque :

- **1838** : Le physicien français EDMOND BEQUEREL découvre le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide : c'est l'effet photovoltaïque.
- **1875** : WERNER VON SIEMENS expose devant l'académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs.
- **1954** : Trois chercheurs américains mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale cherche des solutions pour alimenter ses satellites.
- **1958** : une cellule avec un rendement de 9% est mise au point, les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.
- **1973** : la première maison alimentée par des cellules photovoltaïque.
- **1985** : la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque en Australie.

II-Définition

La conversion photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable.

III-Principe d'une cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est composée d'un composant à semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique ; donc le principe de fonctionnement fait appel aux propriétés du rayonnement et celles des semi-conducteurs.

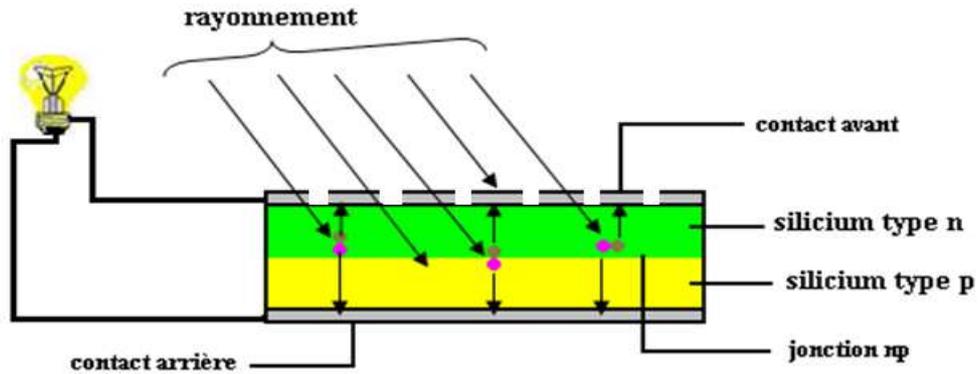


Figure II-1 : principe d'une cellule photovoltaïque.

III-1-Le spectre du rayonnement solaire

La figure II-2 représente la gamme de rayonnement électromagnétique entourant le spectre visible ainsi que les longueurs d'ondes correspondantes.

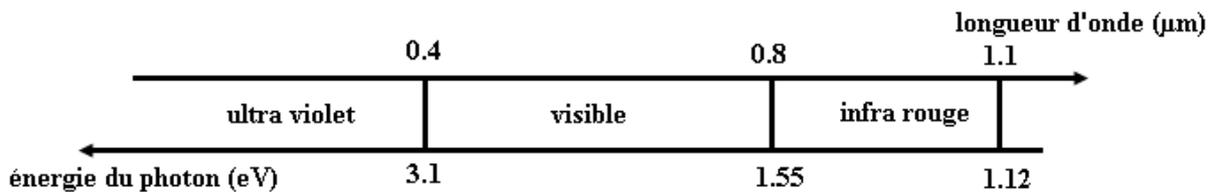


Figure II-2 : spectre du rayonnement solaire.

On rappelle la relation permettant de passer de la longueur d'onde λ à l'énergie du photon associé (en eV) :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (II.1)$$

Avec : h : constante de Planck. ($h=6,62 \times 10^{-34}$ Js)

c : vitesse de la lumière. ($c= 3 \times 10^8$ 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 semi-conducteur c'est-à-dire $E \geq E_g$.

III-2-Caractéristiques du rayonnement solaire

III-2-1-Rayonnements direct, diffus et global

En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire est absorbé et diffusé. Au sol on distingue plusieurs composantes :

- ✓ *Le rayonnement direct* est reçu directement du soleil, sans diffusion dans l'atmosphère, ses rayons sont parallèles entre eux.
- ✓ *Le rayonnement diffus* est constitué par la lumière diffusée par l'atmosphère. La diffusion est le phénomène qui répartit un faisceau parallèle en une multitude de faisceaux partant dans toutes les directions. Dans le ciel ce sont à la fois les molécules d'air, les gouttelettes d'eau (nuage) et les poussières qui produisent cet éclatement des rayons du soleil.
- ✓ *L'albédo* est la partie réfléchi par le sol, il dépend de l'environnement du site. La neige par exemple renvoi énormément de rayons lumineux [1].

Le rayonnement global est tout simplement la somme de ces diverses contributions.

III-2-2-Masse d'air

Plus le soleil est bas sur l'horizon, plus il va traverser une épaisseur importante d'atmosphère et plus il va subir de transformation. On appelle masse d'air ou *Air masse* en anglais, le rapport entre l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement direct pour atteindre le sol et l'épaisseur traversée à la verticale du lieu [2].

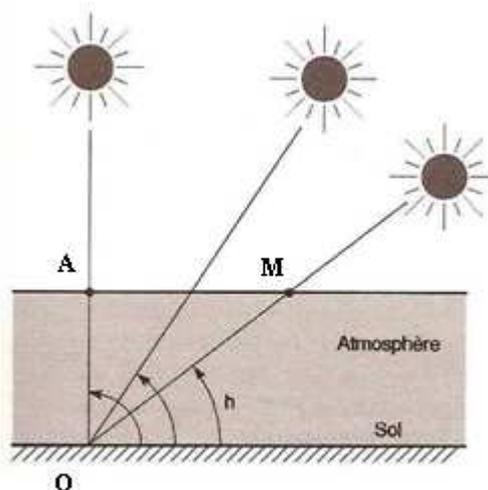


Figure II-3 : Définition de l'air masse.

$$OM = \frac{OA}{\sin h} \quad \text{Donc l'aire masse :} \quad \frac{OM}{OA} = \frac{1}{\sin h}$$

Dans l'expression AM_x , x désigne ce rapport $\frac{OM}{OA}$

- Exemple :**
- Soleil au zénith (au niveau de la mer) AM1.
 - Soleil à 30° : AM2
 - Soleil à 45° AM1.5

Et par convention, AM0 désigne le rayonnement solaire hors atmosphère.

III-2-3-Spectre de référence

Hors atmosphère, l'amplitude et la distribution du spectre du rayonnement solaire sont parfaitement définies. Il n'en est pas de même au niveau du sol ou en raison de multiples paramètres atmosphériques, cette amplitude et cette distribution spectrale peuvent varier. Il est donc nécessaire de définir un spectre de référence, qui puisse être adopté au niveau international pour que des mesures comparatives soient possibles [3].

Le spectre représenté sur la figure II-4 donne en fonction de la longueur d'onde l'irradiance spectrale, c'est-à-dire la puissance associée au rayonnement par tranche de longueur d'onde et par unité de surface. Cette grandeur est exprimée en $W/m^2 \cdot \mu m$.

Ce spectre de référence correspond, à la traversée par le rayonnement d'une couche atmosphérique de référence spectre AM1,5.

Irradiance spectrale

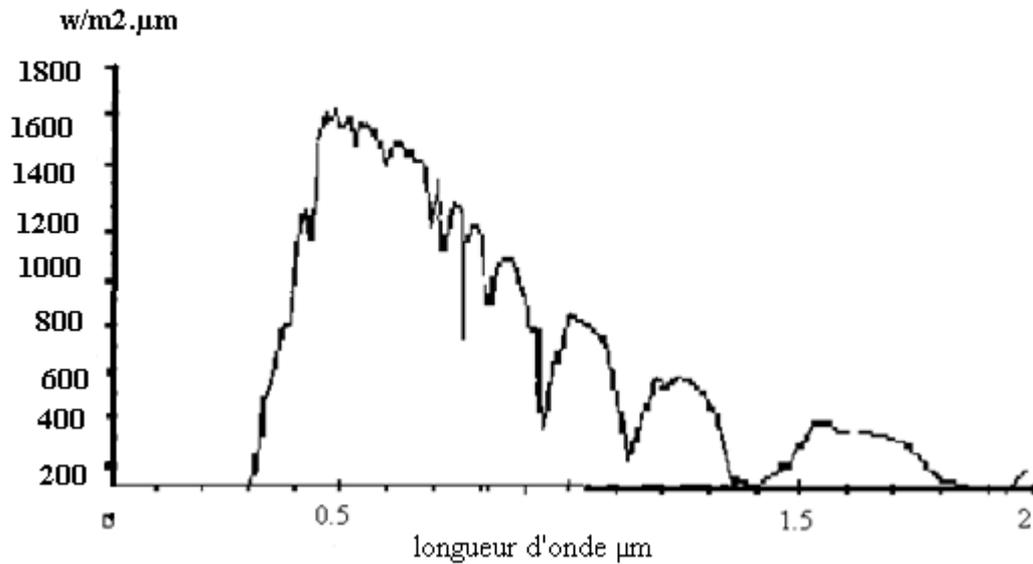


Figure II-4 : spectre de référence.

III-2-4-Zone utile du spectre solaire

La figure II-5 montre que les photons du spectre solaire ne vont pas être tous utilisables pour la génération de paire électron-trou. Si $E < E_g$ le photon n'est pas absorbé par le semi-conducteur, si $E \geq E_g$, le photon est absorbé. Cette même figure résume ceci sur le spectre de référence en montrant les pourcentages correspondant aux photons non absorbés (I) environ 20% et aux pertes (II) environ 32% et la zone utile pour le silicium est la zone (III) environ 48%.

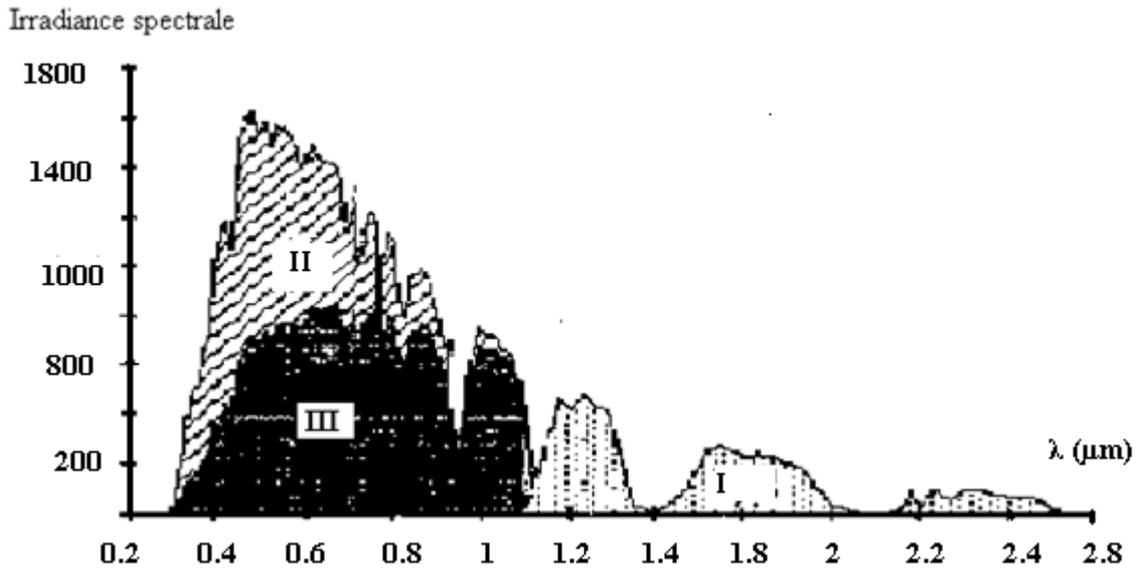


Figure II-5 : zone utile du spectre solaire [4].

IV-La jonction p-n

Lorsque deux semi-conducteurs de type n et de type p sont mis en contact, des courants de diffusion de trous et d'électrons apparaissent au voisinage de la jonction. La diffusion des porteurs majoritaires des deux zones crée une barrière de potentiel qui s'oppose à ces courants de diffusion. De plus il se crée de chaque côté de la jonction une zone vide de charges majoritaires, appelé zone de déplétion, de largeur W . le champ électrique interne \vec{E}_i est dirigé du SC-n vers le SC-p et s'oppose alors à la diffusion des autres électrons du SC-n.

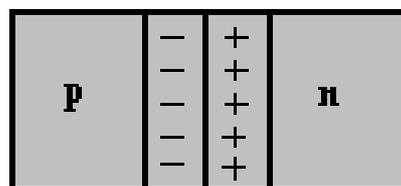


Figure II-6 : représentation schématique d'une jonction p-n.

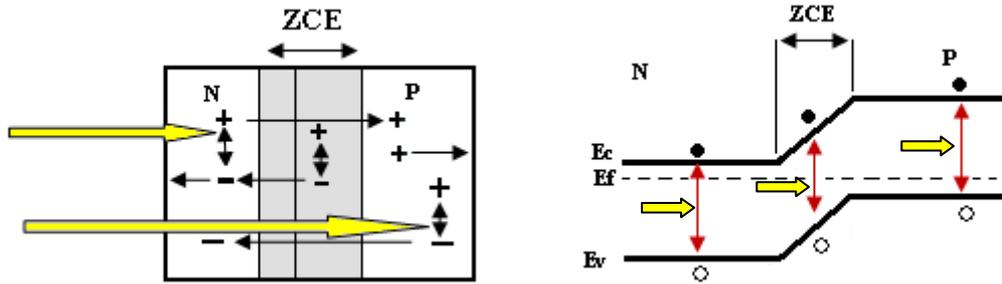


Figure II-7 : Structure d'une jonction p-n (à gauche) et son diagramme de bandes (à droite.)

Une cellule solaire est donc le plus souvent une tranche de silicium dopé p d'un côté et n de l'autre, à laquelle on ajoute des contacts électrique pour collecter le courant.

IV-1- Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque

On appelle caractéristique courant tension $I(V)$, la courbe représentant la variation du courant I en fonction de la tension V aux bornes de la cellule.

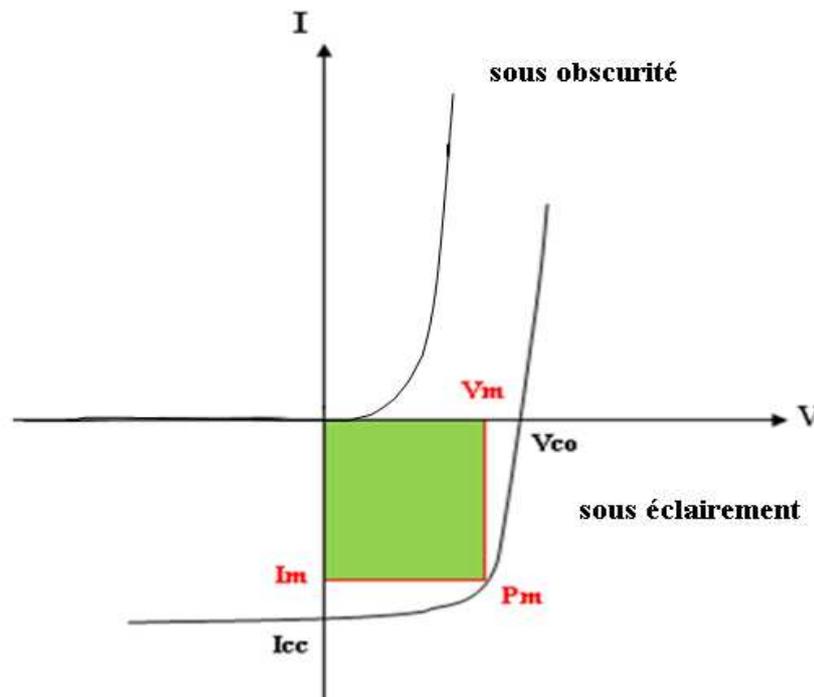


Figure II-8 : Caractéristique $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque.

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 tels que le produit des deux soit maximal comme représenté sur la figure II-9.

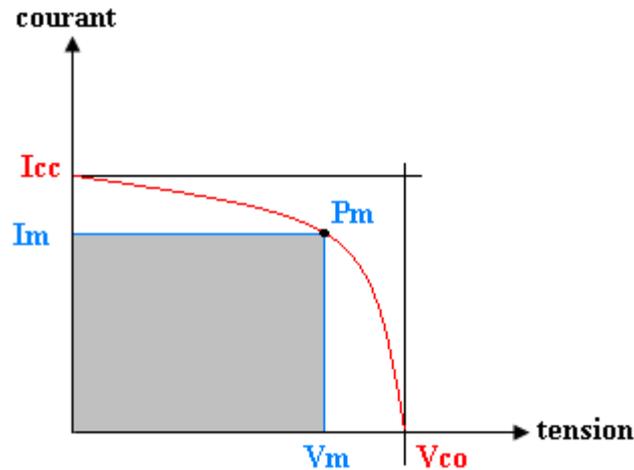


Figure II-9 : puissance maximale sur une caractéristique courant-tension.

Nous constatons que plus la courbe est carrée, plus la puissance maximale est élevée. On mesure cette propriété par le facteur de forme (fill factor) définie comme suit :

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{co} \times I_{cc}} \quad (II.2)$$

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 :

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} = \frac{V_{co} \times I_{cc} \times FF}{E \times S} \quad (II.3)$$

Ce rendement est souvent mesuré dans les conditions de référence, c'est-à-dire sous l'ensoleillement $1000 W/m^2$, à la température de $25^\circ C$ et sous un spectre AM1.5. Ces conditions normalisées sont dites STC pour *Stand Test Conditions*.

IV-2-Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

L'analogie entre le fonctionnement de la cellule photovoltaïque sous éclairement et 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, n'est qu'une représentation simplifiée du fonctionnement de la cellule.

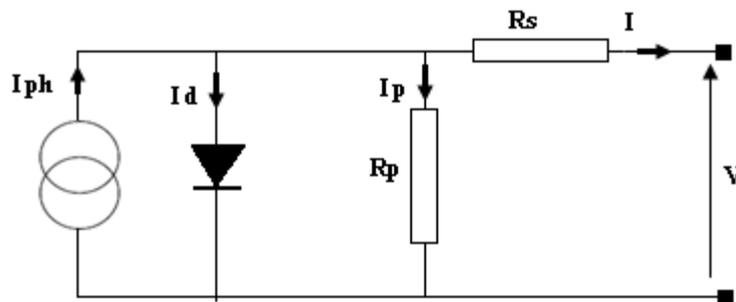


Figure II-10 : schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Les différents paramètres de ce modèle sont :

- Le générateur de courant** : il délivre le courant I_{ph} correspondant au courant photogénéré.
- 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.
- 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.
- La diode** : modélise la diffusion des porteurs dans la base de l'émetteur.

IV-3-Association des cellules solaires photovoltaïques

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 [4]. 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 et obtenue par addition des tensions élémentaires de chaque cellule. $V_{co_{ns}} = n_s \times V_{co}$ avec $I_{cc} = I_{cc_{ns}}$

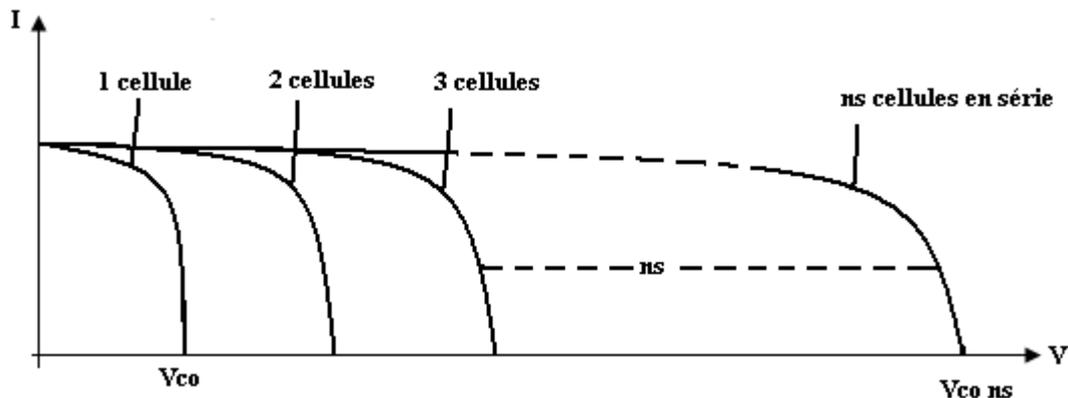


Figure II-11 : Caractéristique résultantes d'un groupement de ns cellules en série.

D'autre part une association parallèle de np 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.

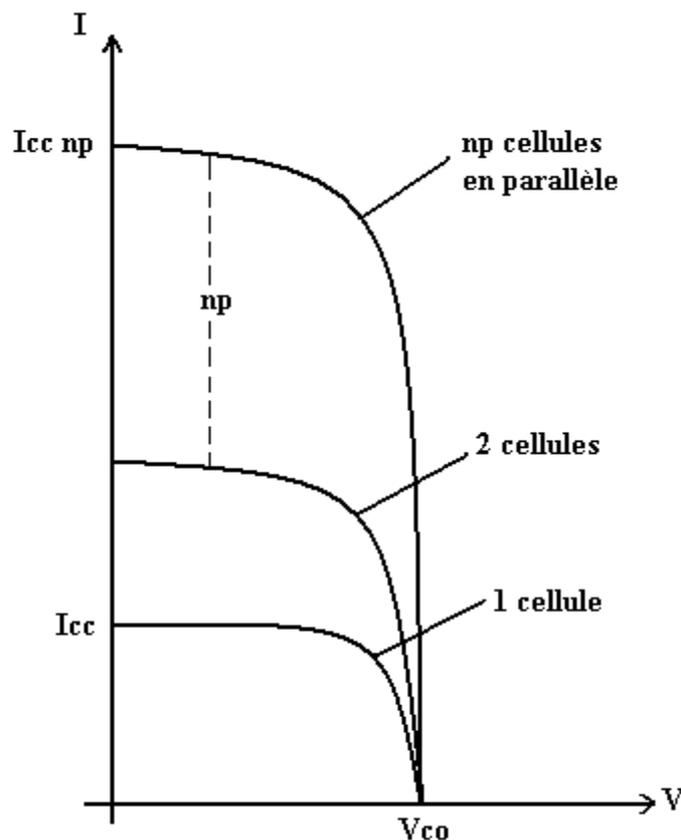


Figure II-12: Caractéristique résultante d'un groupement de np cellules en parallèle.

V-Facteurs influents sur le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

V-1-Influence de l'ensoleillement

L'apport d'énergie permettant la séparation électron-trous étant assuré par l'énergie lumineuse, il est donc normal que l'augmentation de l'ensoleillement E entraîne automatiquement l'augmentation des paires électrons-trous. Le courant débité est proportionnelle à l'ensoleillement E [5].

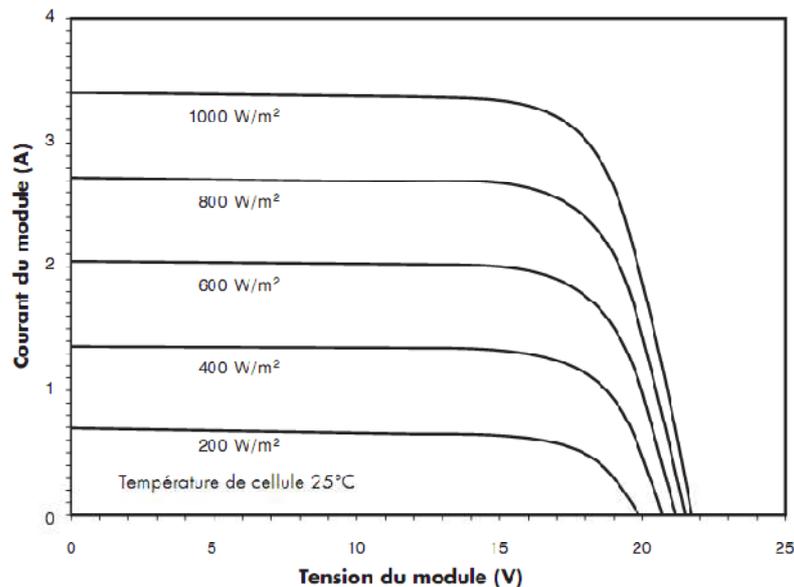


Figure II-13 : influence de l'ensoleillement sur les cellules photovoltaïques [5].

V-2-Influence de la température

La température a une influence notable sur le rendement d'une cellule photovoltaïque, nous remarquons que le courant de court circuit varie peu avec la température tandis que la tension à vide est beaucoup plus influencée. La température a donc une influence non négligeable sur le rendement d'une cellule photovoltaïque (perte de puissance de l'ordre de 9-15% pour une augmentation de 30°C [6].

Pour le même éclairement les courbes $I(V)$ changent avec la température des cellules.

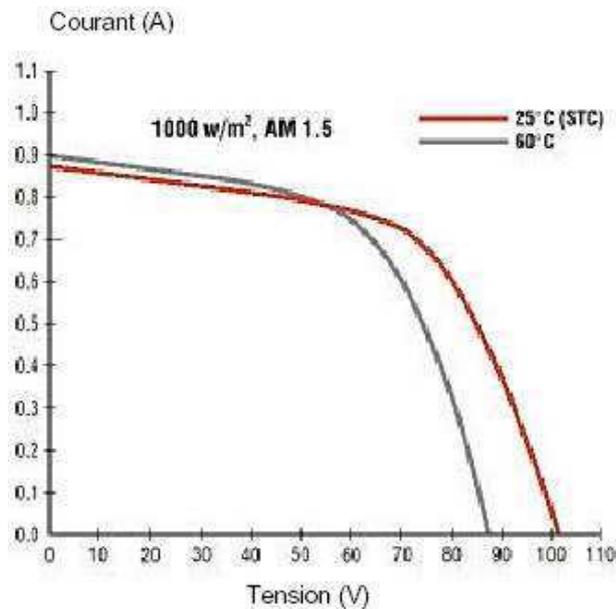


Figure II-14 : influence de la température sur les cellules photovoltaïque [6].

VI- Les technologies photovoltaïques

L'industrie photovoltaïque est concentrée à près de 90% sur l'utilisation du silicium comme matériau de base. Ce semi-conducteur présente en effet différents avantages : il est abondant à la surface du globe car facilement extrait à partir du sable ; il n'est pas toxique ; il peut se dopper facilement (avec le phosphore ou le bore). Mais d'autres matériaux semi-conducteurs sont également employés pour la fabrication des photo- générateurs : le CuInSe_2 (Cuivre, Indium, di-Sélénium) abrégé CIS. Le CdTe (Tellure de Cadmium) et l'AsGa (Arséniure de gallium).

Nous allons à présent décrire ces différents matériaux utilisés dans l'industrie photovoltaïque.

VI-1- Le silicium cristallin

Nous avons trois types différents :

- **Le silicium monocristallin** : c'est un matériau de très haute pureté, qui est obtenu par des procédés industriels tels que le tirage Czochralski (CZ) ou la purification par fusion de zone (FZ), le produit fini se présente sous la forme de lingots qu'il faut ensuite découper en plaquettes de $300\mu\text{m}$. C'est un matériau qui présente d'excellentes qualités électroniques et permet la fabrication de cellules à haut rendement (15-18%) [7], mais il est très couteux. La part du marché du silicium monocristallin est de moins en moins importante (33,6% actuellement).
- **Le silicium multicristallin** : il apparaît comme la juxtaposition de petits cristaux monocristallins d'orientations différentes et de dimensions du millimètre ou centimètre. Pour fabriquer ce matériau, on refond tous les déchets provenant du tirage de monocristaux, on obtient des lingots qu'il faut ensuite scier en plaquettes (wafers). Il occupe 55,9% du marché et tend à progresser. Les cellules solaires à base de silicium multicristallin sont moins onéreuses mais relativement moins performantes.
- **Le silicium ruban** : les deux techniques précédentes présentent l'inconvénient d'un assez faible rendement en matériau silicium. Il existe un autre procédé pour produire des plaquettes directement à partir du silicium fondu, la méthode est connue sous le nom de *silicium ruban*, cette technique consiste à produire des plaques minces ($< 200\mu\text{m}$) de silicium multicristallin en utilisant un ruban de carbone qui passe dans un bain de silicium fondu, par adhérence, un film de silicium se dépose. Il suffit ensuite de bruler le carbone et on se trouve avec de fines plaques de silicium prêtes à être découpées et transformées en cellules photovoltaïques. Cependant cette technique n'a pas réussi à s'imposer en raison de la moins bonne qualité du silicium obtenu et des vitesses de croissance de cette technique qui sont très faibles ; sa part du marché est de l'ordre de 3,4%.

VI-2-Le silicium amorphe

Une autre forme de silicium est également utilisé pour la fabrication de cellules solaires photovoltaïques : *le silicium amorphe hydrogéné* (a-Si:H). Il est fabriqué à base du gaz silane SiH_4 et contient une proportion importante d'hydrogène qui va se lier à ses liaisons pendantes ce qui réduit la densité de défauts. Le silicium amorphe absorbe la lumière beaucoup plus fortement, une couche de $1\mu\text{m}$ suffit à capter le rayonnement reçu sur terre [7]. La technique la plus courante utilisée pour fabriquer les cellules au silicium amorphe est le dépôt par plasma (PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Sa part du marché est de l'ordre de 4%.

VI-3-Cellules au CIS, CdTe et AsGa**VI-3-1-Cellules au CdTe (Tellure de Cadmium)**

Ce matériau est intéressant du fait de sa largeur de bande interdite de 1,45 eV et de sa forte absorption ce qui permet d'atteindre un rendement élevé. Pour constituer une cellule au CdTe, on pose une couche de conducteur transparent sur un substrat de verre, puis on dépose une couche de CdS (sulfure de cadmium) de type n puis une couche de CdTe dopé p, on constitue ainsi une hétérojonction. Les résultats de laboratoire sont très intéressants avec notamment un rendement de 15,8% [7]. Malheureusement il contient du cadmium, connu pour sa toxicité et déjà interdit dans certains pays.

VI-3-2-Cellules au CIS ou CuInSe_2 (Cuivre, Indium, di-Sélénium)

Elles sont à base de cuivre, d'indium et de sélénium. Comme le CdTe, le CIS est déposé sur un substrat de CdS de type n. La largeur de la bande interdite du CIS est de l'ordre de 1 eV. Pour élargir le gap et augmenter le rendement, l'indium est allié au gallium et le sélénium à du soufre d'où le symbole CIGS pour Cuivre, (Indium, Gallium), (Sélénium, Soufre). Le CIS est actuellement le matériau en couches minces qui paraît le plus prometteur, mais ces cellules ont un inconvénient similaire aux cellules CdTe, elles utilisent le cadmium dans le substrat.

VI-3-3-Les cellules à l'AsGa

Il convient de distinguer deux types de cellules incorporant l'arséniure de gallium (AsGa). Les cellules dont le composant principal est l'AsGa qui offrent un rendement de l'ordre de 18% à 25% et les cellules multijonctions de type GaInP/AsGa/Ge qui constituent les cellules les plus efficaces avec un rendement de l'ordre de 32% mais qui présentent un coût très élevé [8].

VI-4-Les cellules solaires organiques

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif comprenant une couche active organique d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nm, insérée entre deux électrodes, l'une d'entre elle est transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active.

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans ces cellules est basée sur l'effet photovoltaïque.

Les différentes étapes de la conversion lumière-électricité d'une cellule photovoltaïque organique sont les suivantes [9] :

- Absorption des photons et création des excitons.
- Diffusion des excitons.
- Dissociations des excitons.
- Transport de porteurs de charges.

La figure II-15 résume ces quatre étapes :

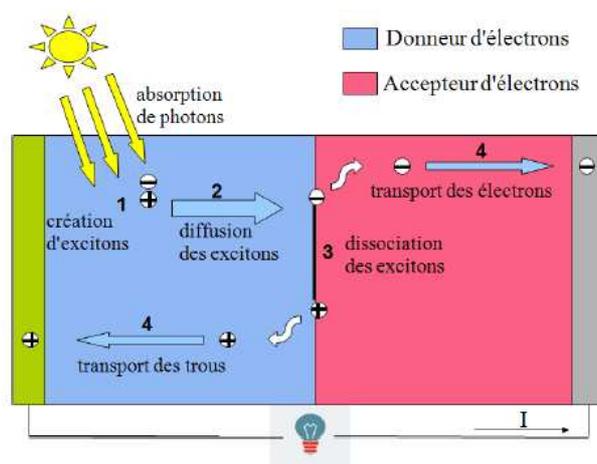


Figure II-15 : les quatre étapes de la conversion photovoltaïque organique [9].

VII- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le principe de la conversion photovoltaïque. Nous nous sommes ensuite intéressés aux différentes technologies photovoltaïques qui sont à base de silicium en majorité et ensuite aux cellules à base de matériaux organiques ainsi qu'aux cellules à base de CIS, CdTe et AsGa.

Bibliographie

- [1] K.Agrouni, A.Belghachi et S.Kadri « *caractérisation électriques et thermique d'un module PV au silicium multi cristallin en milieu contrôlé et sur site saharien* » revue des énergies renouvelables : ICPWE 19-25,2003.
- [2] F.Abdo « *croissance de couche mince de silicium par épitaxie en phase liquide à base température pour application photovoltaïques* » thèse de doctorat à l'institut national des sciences appliqués de Lyon, France, 2007.
- [3] B.Equer « *Energie solaire photovoltaïque* », physique et technologie de la conversion photovoltaïque, volume1, 2007.
- [4] H.Kanaan « *spectroscopie d'électro-absorption appliqué aux diodes électroluminescentes (OLEDs) et aux cellules photovoltaïques (OPVS)* » Thèse de doctorat à l'université de Toulouse, France, 2009.
- [5] A.Tchapo « *Système d'alimentation photovoltaïque avec stockage hybride pour l'habitat énergétiquement autonome* ». Thèse de doctorat à l'université Nancy I, France, 2010.
- [6] A.Labouret, P.Cumunel, J-P.Braun, B.Faraggi « *Cellule solaires : les bases de l'énergie photovoltaïque* » 3^{ème} édition 2001.
- [7] A.Labouret, M.Villoz « *Energie solaire photovoltaïque* » Dunod 3^{ème} édition 2006.
- [8] G.H.Ramirez « *cristaux liquides de type donneur-accepteur-donneur pour la conversion photovoltaïque* ». Thèse de doctorat à l'université de Strasbourg, France, 2010.
- [9] R.BETTIGNIES « *Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués* ». Thèse de doctorat, à l'école doctorale d'Angers, France, 2003.

Chapitre III : Applications de la thermoélectricité

I-Introduction

L'inconvénient majeur des cellules photovoltaïques est leur faible rendement. En effet, seule une petite partie de la puissance du rayonnement incident peut être convertie en électricité. De plus les radiations non converties échauffent le panneau photovoltaïque, ce qui réduit encore le rendement. D'où l'idée de réaliser des systèmes combinés photovoltaïques-thermoélectriques. L'avantage de cette combinaison est double : elle permet d'une part de refroidir les cellules photovoltaïques ce qui évite la perte de rendement électrique et d'autre part de récupérer une partie de l'énergie perdue sous forme de chaleur et de la transformer en énergie électrique, grâce aux modules thermoélectriques fonctionnant en mode Seebeck.

En premier lieu nous allons étudier les micro-générateurs et micro-refroidisseurs thermoélectriques et les étapes de leur élaboration pour ensuite nous intéresser aux couplages thermoélectricité-photovoltaïque.

II-Les micro-générateurs thermoélectriques

Les micro-générateurs thermoélectriques, qu'ils soient de géométrie perpendiculaire ou planaire, sont de potentielles nouvelles sources d'énergie pour l'électronique portable. L'application la plus connue en micro-génération thermoélectrique est certainement la montre *Thermatron* [1] qui utilise la chaleur du corps humain. Mais ces micro-générateurs, hier, intégrés dans les montres peuvent être adaptés demain dans d'autres équipements portables et pourront être couplés aux panneaux photovoltaïques pour augmenter la génération du courant.

II-1-Géométrie perpendiculaire

Les dispositifs Micropelt [2], symbolisent la miniaturisation de la thermoélectricité. L'idée est d'élaborer des matériaux de type **n Bi₂Te₃** sur un substrat et du type **p Bi₂Te₃** sur un autre substrat. Les puces sont ensuite coupées séparément puis collées. La figure III-1 représente l'architecture de la géométrie perpendiculaire des dispositifs Micropelt.

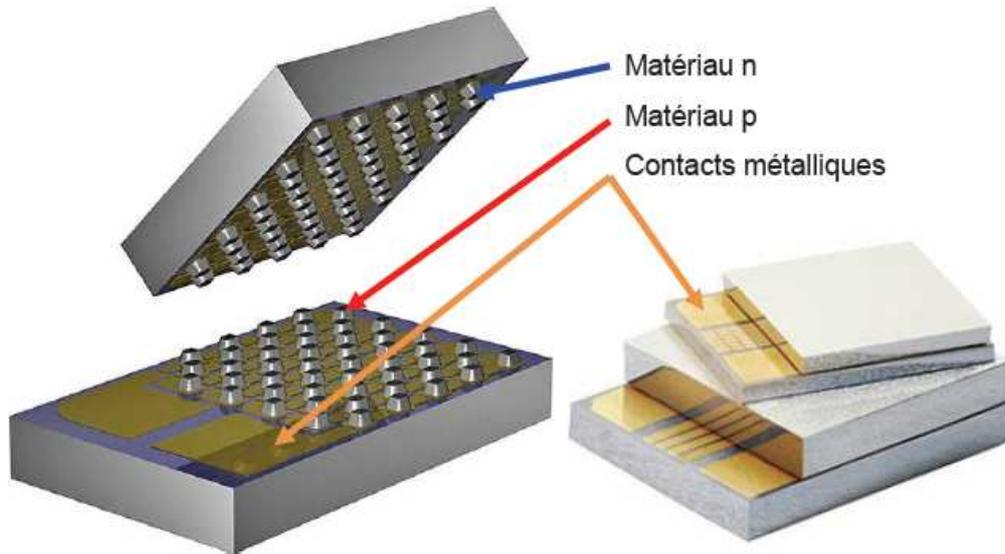


Figure III-1: générateur thermoélectrique Micropelt [2].

En mode génération de puissance, une tension d'environ 1.5V et une puissance de 1mW sont obtenues pour une différence de température 15 K avec 450 jonctions.

II-2-Géométrie planaire

Toujours dans le but de réduire la taille des dispositifs tout en conservant les performances thermoélectriques, un générateur thermoélectrique planaire a été réalisé avec des couches de $\text{Bi}_2\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$.

Quinze jonctions n-p sont déposées sur un substrat de verre figure III-2. Une tension de sortie maximale de 83.3 mV, pour une différence de température de 30 K, générant $0.21\mu\text{W}$ ont été mesurés.

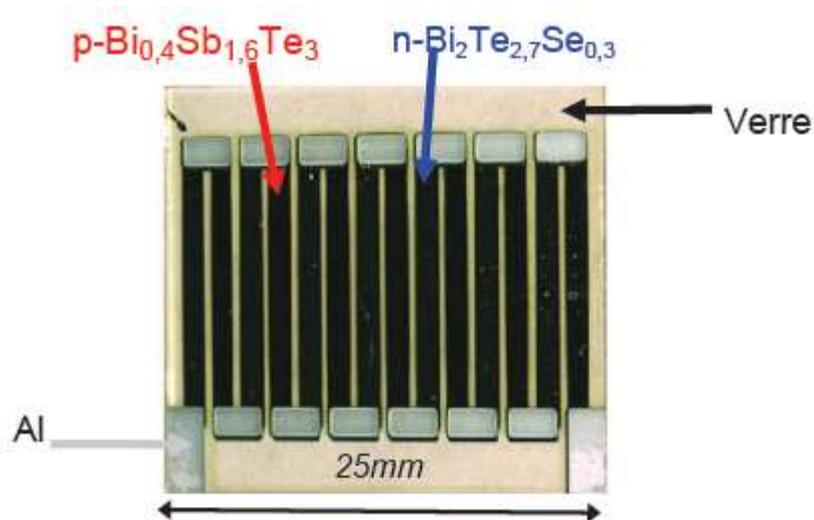


Figure III-2 : générateur thermoélectrique planaire [2].

II-3-Dispositifs à base de couches minces de Bismuth (Bi) et d'Antimoine (Sb)

Un seul prototype de convertisseur thermoélectrique a été réalisé jusqu'à présent à base de bismuth et d'antimoine. Les dimensions de ce dispositif sont de $16 \times 20 \times 0.05$ mm³. Les motifs de ces jonctions sont des lignes alternées de bismuth et d'antimoine, larges de $40\mu\text{m}$, longues de 20mm, épaisses de $10\mu\text{m}$. Au total 100 jonctions sont connectées.

La figure III-3 montre une image MET (Microscopie Electronique à transmission) de ce module. Les résistivités des matériaux mesurées donnent une valeur de $80\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour l'antimoine et $130\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour le bismuth. Les performances de ces convertisseurs sont une tension de 250 mV générée pour une différence de température de 30 K. par ailleurs, aucune valeur de puissance n'est mentionnée [3].

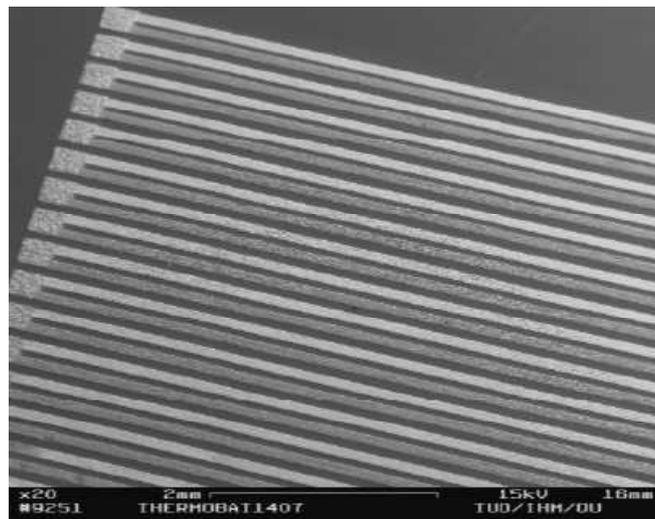


Figure III-3 : Image MET représentant les lignes de Bi et Sb du module thermoélectrique [3].

II-4-Dispositifs à base de couches minces de Si et SiGe

Peu de modules thermoélectriques à base de ces matériaux sont disponibles, il est plus courant de trouver ces matériaux utilisés sous forme de nanostructures déposées localement pour refroidir une surface.

Le peu de dispositifs à base de silicium ou silicium-germanium qui existe ont été réalisés par CVD (Chemical Vapor Deposition) à partir de précurseur de disilane (Si_2H_6) et de germane (GeH_4). Le dopage des matériaux a été réalisé par implantation ionique au bore (type p) ou au phosphore (type n). Les connexions électriques sont assurées par des ponts en aluminium [3].

Les performances obtenues sont un pouvoir thermoélectrique compris entre 100 et 200 $\text{mV}\cdot\text{K}^{-1}$ et une puissance de $0.6 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une différence de température de 10 K.

II-5-Couches minces à base de CdTe (Tellure de Cadmium)

Il a été montré que le pouvoir thermoélectrique des couches minces à base de CdTe change de signe en fonction de la température. Des couches minces de plusieurs épaisseurs de CdTe sont déposées sur du verre par évaporation thermique sous vide. La mesure du pouvoir thermoélectrique pour toutes les épaisseurs en fonction de la température indique que ce dernier change de signe en passant du positif au négatif lorsque la température augmente (figure III-4).

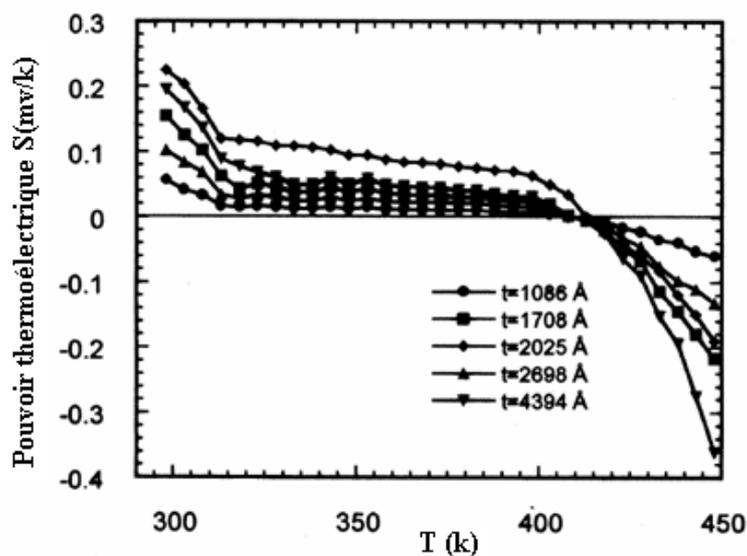


Figure III-4: mesure du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour différentes épaisseurs de CdTe [4].

Pour les températures ambiantes ($T < 300K$), la valeur du pouvoir thermoélectrique est positive et décroît lorsque la température augmente jusqu'à 314K, indiquant ainsi que les trous sont principalement responsable de la conduction. Entre l'intervalle 314K et 410K la valeur du pouvoir thermoélectrique reste positive et constante. A $T = 410K$, la valeur du pouvoir thermoélectrique est égale à 0 et devient négative pour $T > 410K$ indiquant ainsi un changement de type de conduction en passant du type P vers le type N.

Pour $T < 314K$ la valeur du pouvoir thermoélectrique est positive car ce sont les trous de la bande de valence qui sont responsable de la conduction. Lorsque la température augmente, il y'a excitation des électrons de la bande de valence qui vont passer vers la bande de conduction et devenir responsable de la conduction.

Ce résultat peut s'expliquer par la présence de deux types de conduction. Le pouvoir thermoélectrique s'écrit donc comme suit :

$$S = \frac{S_t \sigma_t + S_e \sigma_e}{\sigma_t + \sigma_e} \quad (\text{III.1})$$

S_t et S_e : Coefficients Seebeck dus aux trous et aux électrons respectivement.

σ_t et σ_e : Conductivités électriques des trous et des électrons.

III-Les micro-refroidisseurs thermoélectriques

La génération thermoélectrique n'est pas la seule possibilité d'application. En effet, la réfrigération thermoélectrique reste la première utilisation et exploitation commerciale avec les modules à effet Peltier. On retrouve leurs utilisations dans de nombreux domaines comme par exemple le médical, avec le refroidissement des solutions dans les laboratoires d'analyses biologique et médicales ou encore dans le système de refroidissement des conteneurs utilisés pour le transport d'organes à transplanter.

Mais la miniaturisation des refroidisseurs thermoélectriques permet désormais de refroidir des zones de plus en plus restreintes à des vitesses et des précisions de contrôle thermique de plus en plus précises.

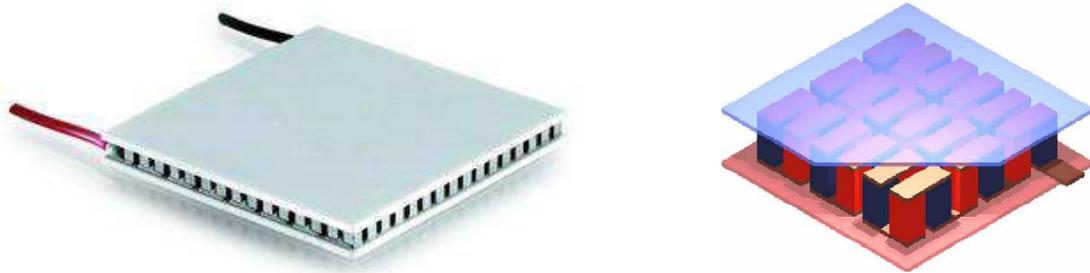


Figure III-5: Module à effet Peltier commercial.

IV-Les étapes de formations des modules thermoélectriques

IV-1-Modules en matériaux massifs

a- La découpe

Après avoir obtenu les tiges des matériaux thermoélectriques avec lesquels les modules vont être réalisés, il faut commencer par couper ces tiges comme le montre la figure III-6 :



Figure III-6: Échantillons carrés obtenus après coupure [5].

b- Le polissage

Après la découpe, la surface des échantillons est rayée par la force de coupe. Le but du polissage est d'enlever les rayures et de polir la surface des échantillons.

c-L'attaque chimique

Un traitement de la surface des échantillons est fait. Le but de l'attaque chimique est d'enlever les résidus du polissage.

La figure III-7 résume les autres étapes à suivre pour réaliser un module thermoélectrique massif.

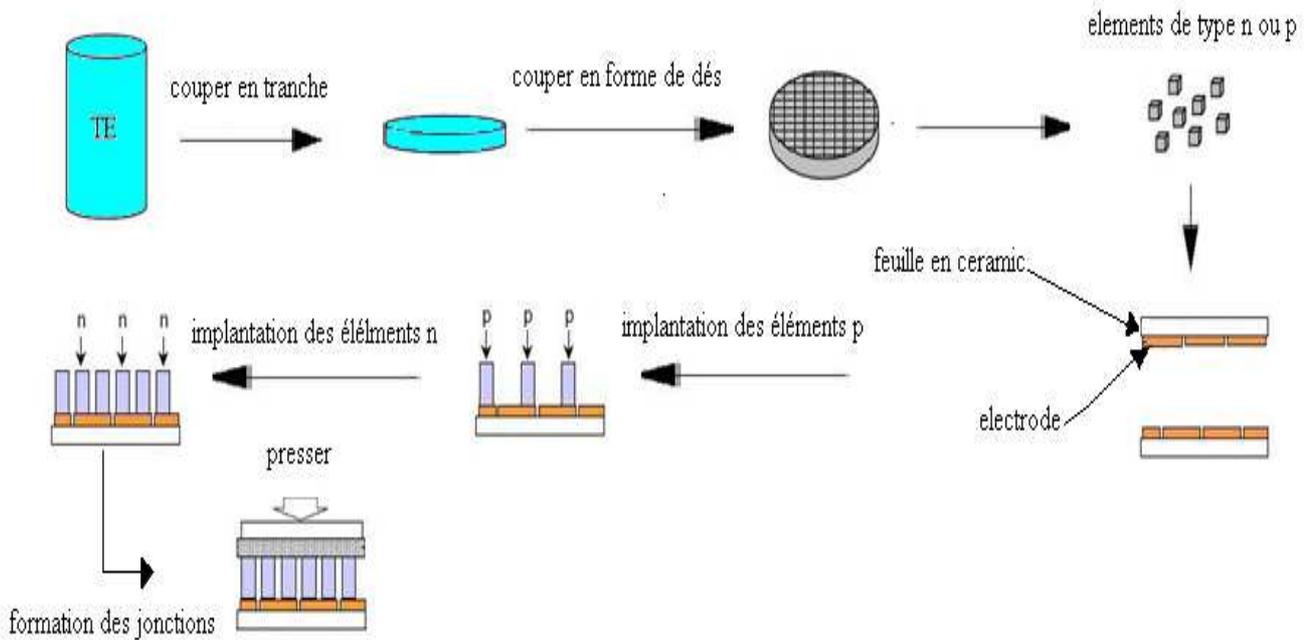
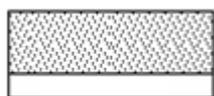


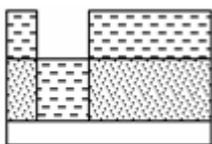
Figure III-7: exemple de procédé de fabrication de modules thermoélectriques massif [5].

IV-2-Modules en couches minces

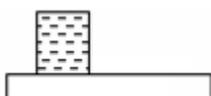
Pour l'élaboration des modules thermoélectriques en couches minces, les étapes à suivre sont les suivantes :



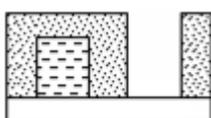
1-Etalement d'une couche de résine sur un substrat.



2- Première étape de photolithographie et dépôt d'une couche de type P.



3- Lift-off de la résine pour obtenir les lignes du matériau du type P.



4-Deuxième étape de photolithographie.

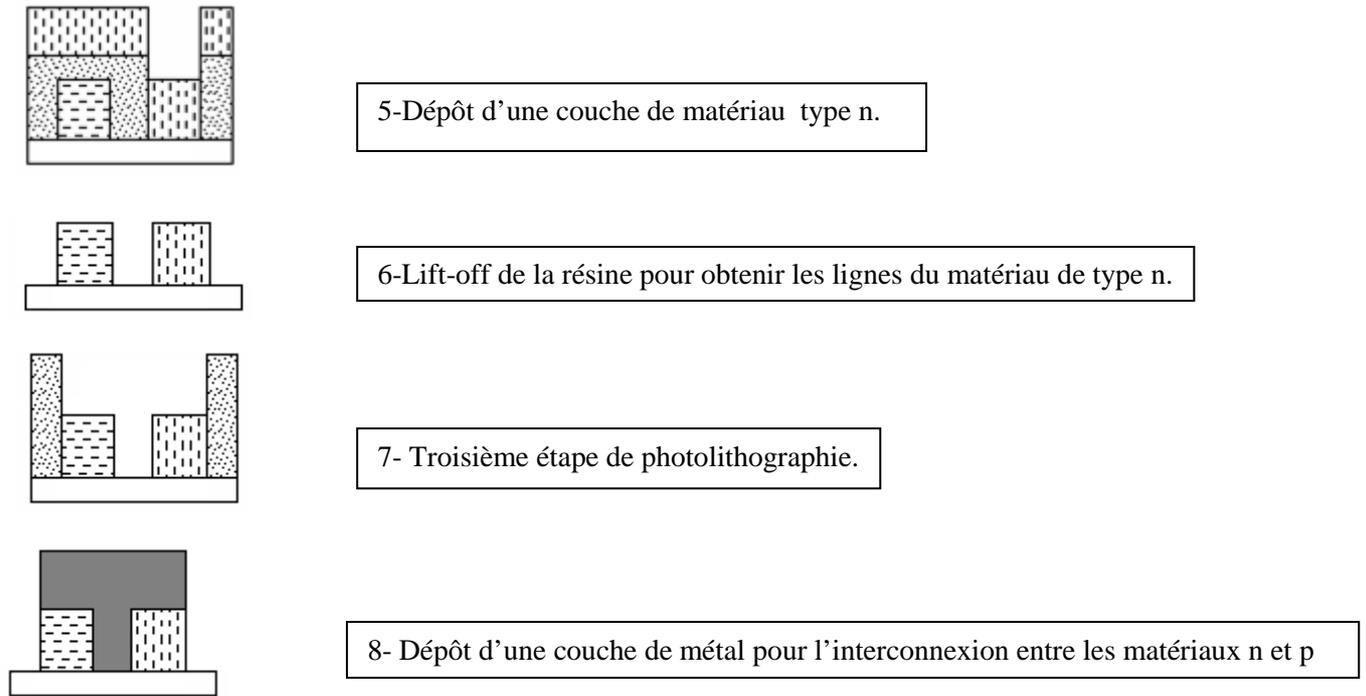


Figure III-8: principales étapes de photolithographie pour la réalisation des dispositifs en couches minces [6].

V-Les capteurs thermoélectriques

La fonction capteur des matériaux thermoélectriques est la fonction la plus connue. En effet toutes les mesures thermocouples sont basées sur la thermoélectricité avec l'effet Seebeck. Mais l'utilisation des couches minces comme capteur n'est pas la plus répandue. Une architecture permettant de détecter un échauffement dû à des radiations a été réalisée telle qu'indiquée sur la figure suivante :

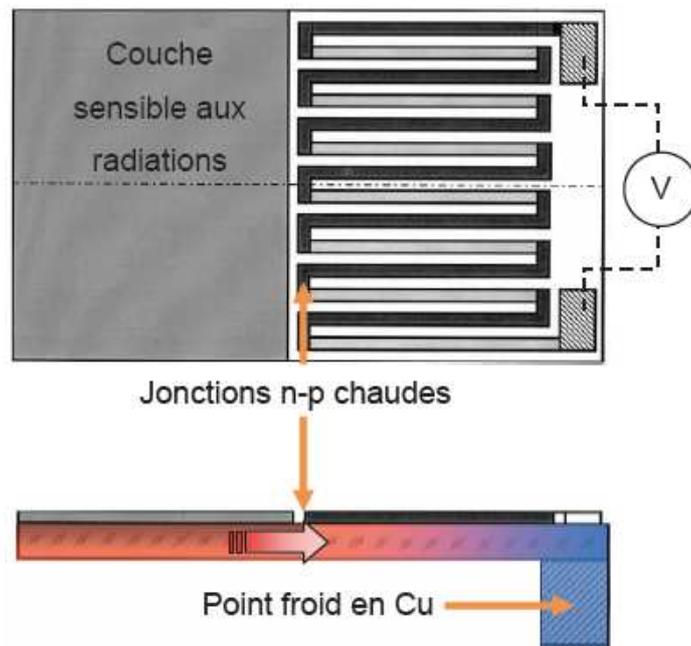


Figure III-9 : exemple de capteur thermoélectrique [6].

Dans ce système une couche sensible aux radiations est déposée proche d'une jonction n-p. Cette couche échauffée par les radiations va échauffer à son tour la jonction n-p par conduction dans le substrat. A l'autre extrémité, un bloc de cuivre permet de maintenir une température constante sur les jonctions n-p servant ainsi de point froid et entraînant alors une génération de tension

VI-Alimentation photovoltaïque des modules thermoélectriques

La recherche sur l'utilisation de l'effet Peltier à partir d'énergie solaire a connu une forte expansion. Les coûts des cellules photovoltaïques diminuent, leur utilisation est désormais favorisée. Il existe ainsi des études concernant les réfrigérateurs connectés à des panneaux photovoltaïques.

VI-1-Les modules à effet Peltier

Les systèmes thermoélectriques fonctionnent à partir de courant continu, ils peuvent ainsi être couplés à des panneaux solaires photovoltaïques.

La figure III-10 représente un prototype de casquette thermoélectrique alimenté par énergie solaire photovoltaïque pour fonctionner en mode Peltier.

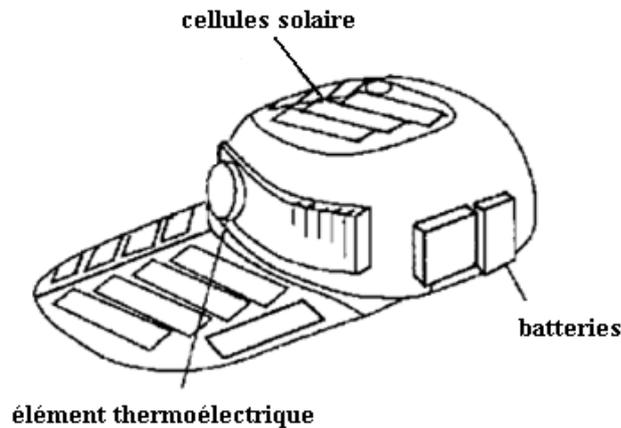


Figure III-10 : prototype d'une casquette avec éléments thermoélectriques alimenté par énergie solaire [7].

La casquette est recouverte de matériaux photovoltaïques souples qui alimentent un module thermoélectrique placé sous la visière.

VI-2-Réfrigération thermoélectrique alimentée par énergie solaire

La réfrigération à base de matériaux thermoélectriques par effet Peltier a connu un grand essor et ceci grâce à la découverte de nouveaux matériaux qui ont de grandes performances notamment un facteur de mérite ZT élevé. De nouvelles recherches sur le refroidissement généré par les matériaux thermoélectriques (effet Peltier) ont conduit à l'intégration de panneaux solaires comme source de courant pour alimenter les modules à effet Peltier [8].

La figure III-11 représente un dispositif thermoélectrique en mode refroidissement alimenté par un petit panneau solaire.

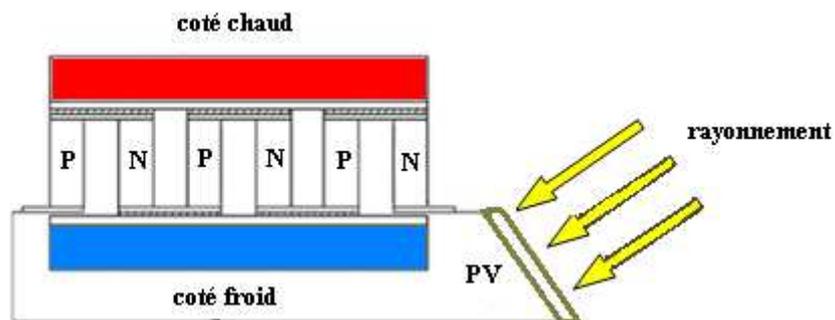


Figure III-11: dispositif thermoélectrique de refroidissement alimenté par un système photovoltaïque.

Le principe de fonctionnement est simple, le panneau solaire génère un courant I qui va traverser le dispositif thermoélectrique. Par définition de l'effet Peltier (chapitre I), lors du passage d'un courant à travers deux matériaux thermoélectriques de nature différente (type n, type p), il y'a refroidissement de la jonction si les porteurs de charges passe d'un niveau basse énergie vers un niveau de haute énergie (p vers n) ou un échauffement de la jonction si les porteurs passent d'un niveau haute énergie vers un niveau basse énergie (n vers p).

Pendant les journées ensoleillées le dispositif Peltier est alimenté directement par le panneau solaire qui produit un courant continu. L'excès de courant produit par le panneau sera stocké et qui va être utilisé pendant la nuit.

Nous pouvons écrire le rendement de tout le système comme étant le produit du rendement photovoltaïque η_{pv} par le coefficient de performance en mode de réfrigération COP ou Φ [9] :

$$\eta_{\text{système}} = \eta_{pv} \times \text{COP} \quad (\text{III.2})$$

Les avantages de ce type de refroidisseur sont :

- Pas de fluide de fonctionnement ni de pièce mobile.
- Petit de taille et poids léger.

Les inconvénients sont :

- Un bas coefficient de performance COP.
- Difficile d'atteindre une basse température.

VI-3-Réfrigérateur alimenté par énergie solaire

La figure III-12 représente un prototype de réfrigérateur utilisant l'effet Peltier alimenté par un panneau photovoltaïque.

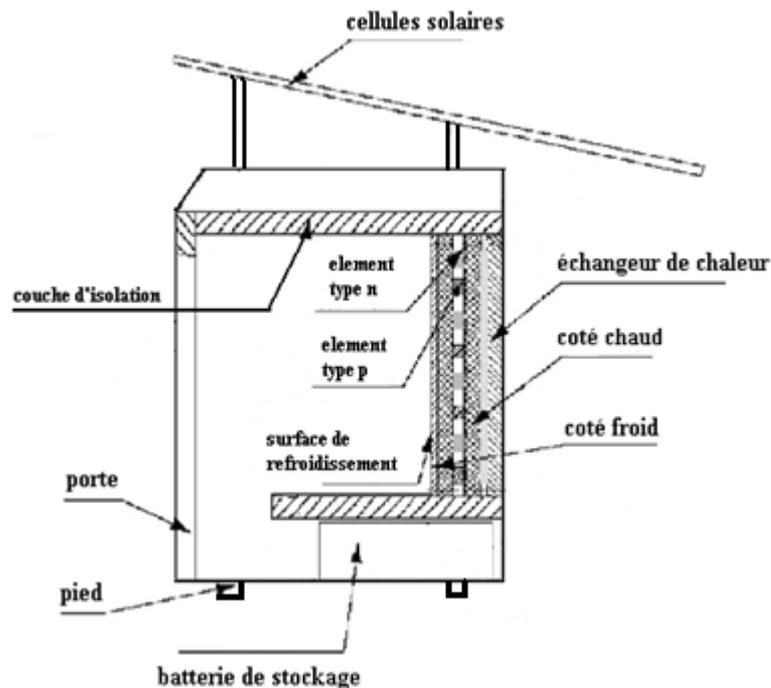


Figure III-12 : réfrigérateur thermoélectrique-photovoltaïque [9].

Le panneau photovoltaïque a une surface de 0.4 m^2 avec un rendement de 13% et il alimente le réfrigérateur thermoélectrique avec une puissance de 45 watts sous 12 volts.

La température de réfrigération est entre 5°C à 10°C avec un rendement de 0.3%.

VII-Module hybride thermoélectrique-photovoltaïque

Les panneaux photovoltaïques soumis à de fortes irradiances (ensoleillement) perdent de leur efficacité car la température peut atteindre $60\text{-}80^\circ\text{C}$ sur la surface qui reçoit les rayonnements. Des systèmes de refroidissement sont intégrés afin de diminuer cette température, mais ces systèmes consomment cette énergie produite par le panneau photovoltaïque [10].

De récentes recherches ont montré qu'on peut intégrer des modules thermoélectriques à l'arrière des panneaux solaires afin d'augmenter la quantité d'énergie produite [11].

La figure III-13 représente un module hybride thermoélectrique-photovoltaïque.

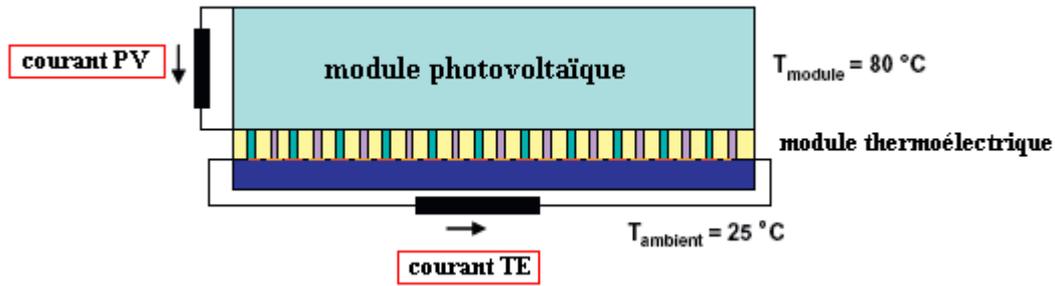


Figure III-13 : schéma d'un module hybride photovoltaïque-thermoélectrique [11].

La température sur la surface des panneaux photovoltaïques peut atteindre 80°C, ce qui diminue le rendement des cellules solaires. L'idée est d'exploiter cette haute température en plaçant des modules thermoélectriques sur la face arrière des modules photovoltaïques de façon que cette haute température puisse atteindre les modules thermoélectriques d'un côté et de l'autre coté on a la température ambiante de 25°C. Par définition de l'effet Seebeck on aura génération de courant. Donc le courant total généré par le système est :

$$I_{TOTAL} = I_{PV} + I_{TE} \quad (III.3)$$

Avec : I_{PV} : courant photovoltaïque

I_{TE} : courant thermoélectrique.

La puissance totale générée est la somme des deux puissances générées par le panneau solaire et le module thermoélectrique.

$$P_{PVTE} = P_{PV} + P_{TE} \quad (III.4)$$

Le rendement du système hybride s'écrit alors [11] :

$$\eta_{PVTE} = \eta_{PV} + (1 - \eta_{PV})\eta_{TE} \quad (III.5)$$

VIII-Modules thermoélectriques sous concentration solaire

La production d'électricité à partir du rayonnement solaire est un processus direct. L'énergie solaire étant peu dense, il est nécessaire de la concentrer pour obtenir des températures exploitables pour la production de l'électricité. Ainsi, de récentes études ont montré qu'il est possible de produire de l'électricité à partir des rayonnements solaires concentrés sur un module thermoélectrique [12]. La figure III-15 représente un module thermoélectrique sous concentrations solaire.

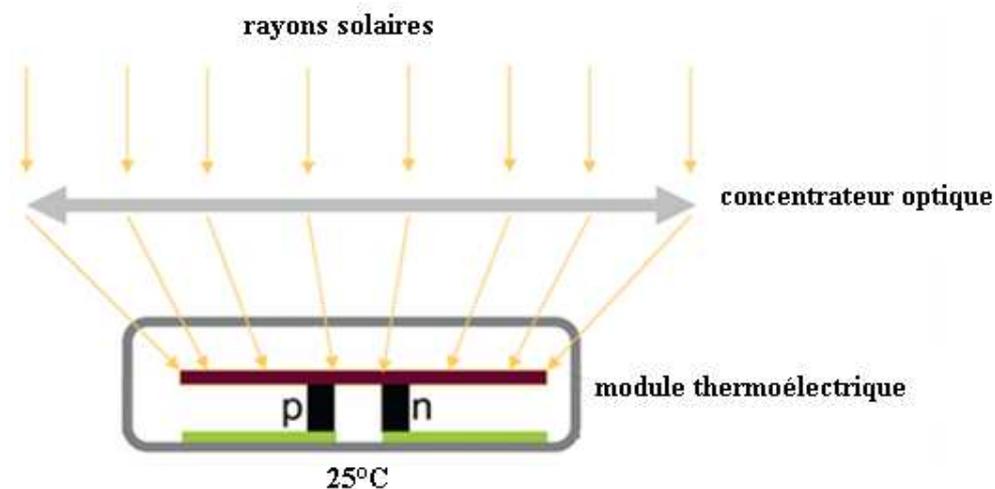


Figure III-14 : Module thermoélectrique sous concentration solaire [12].

Les rayons solaires sont reçus par un concentrateur optique qui concentre les rayons qu'il reçoit sur une surface d'un module thermoélectrique afin de chauffer cette surface. L'autre surface du module est maintenue à une température ambiante, ainsi avec la différence de température, il y'aura génération de courant électrique par effet Seebeck.

IX-Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les dispositifs thermoélectriques à base de Bismuth-Antimoine et Silicium-Germanium en couches minces. Nous nous sommes ensuite intéressés aux étapes de réalisation des modules thermoélectriques pour les matériaux massifs et en couches minces. Par la suite nous avons présenté quelques applications de la thermoélectricité notamment les couplages thermoélectricité-photovoltaïques. Nous y avons également étudié une nouvelle application de la thermoélectricité qui consiste en des modules thermoélectriques sous concentration solaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G.SAVELLI « *Etude et développement de composant thermoélectriques à base de couches minces* ». Thèse de doctorat à l'université JOSEPH Fourier de Grenoble, France, 2007.
- [2] A. JACQOUT « *Ingénierie des matériaux et des microgénérateurs thermoélectriques planaires* ». Thèse de doctorat à l'institut national polytechnique de Lorraine, France, 2003.
- [3] M. COSNIER « *Etude numérique et expérimentale d'un système thermoélectrique destiné au rafraîchissement des bâtiments* ». Thèse de doctorat à l'université de Savoie, France 2008.
- [4] M.M. RAHMAN « *Thermoelctric power of CdTe thin films prepared by vacuum evaporation method* ». The Nucleus, 39 (3-4), 137-143, 2002.
- [5] C.G.GARAMPON « *réalisation et étude des propriétés thermoélectriques de couches minces et nanofils de types $Bi_{2-x}Sb_xTe$ et $Bi_2Te_{3-x}Se_x$* » thèse de doctorat à l'université de Grenoble, France, 2011.
- [6] H. Y. CHEN « *Procédés de microfabrication des modules thermoélectriques à base des alliages $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$* », mémoire pour l'obtention du diplôme de maîtrise des sciences appliquées à l'université de Montréal, Canada, 2010.
- [7] G.Fraise, L.Luo « *developpement and applications of solar based thermoelectric technologies* » Energy Reviews 11, 923-936, 2007
- [8] S.K.Chou, W.M.Yang « *Development of micro power generators* ». Applied Energy 88, 1-16, 2011.
- [9] J.G.HERNANDEZ « *Thermal-photovoltaic solar energy conversion* ». Solar Energy 80, 170-176, 2006.
- [10] R. Sillman, L.PODLOWSKI « *PV-hybrid and thermoelectric collectors* » Solar Energy Vol 6, pp 227-237, 1999.
- [11] W.G.J.H.M Van Sark « *Feasibility of photovoltaic –thermoelctric hybrid moduls* » Applied Energy 88, 2785-2790, 2011.
- [12] G. Chen « *Theoretical effeciency of solar thermoelectric energy generators* ». Journal de physique, 109, 2001.

Chapitre IV : Elaboration et caractérisation

I-Introduction

Les films minces présentent des performances thermoélectriques nettement supérieures à celles obtenues dans les matériaux massifs. Cependant peu d'études ont été consacrées aux matériaux en couches minces pour la conversion thermoélectrique. Les études qui ont été faites jusqu'à présent concernent les composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) et les alliages bismuth-antimoine (Bi, Sb).

L'objectif de l'étude des matériaux en couches minces est d'améliorer le facteur de mérite ZT en jouant sur la dimensionnalité des matériaux. En effet, la baisse de la dimensionnalité permet une diminution de la conductivité thermique grâce à la diffusion des phonons aux interfaces laissant présager d'une augmentation des performances thermoélectriques aux systèmes de basses dimensions.

II-Les composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) en couches minces

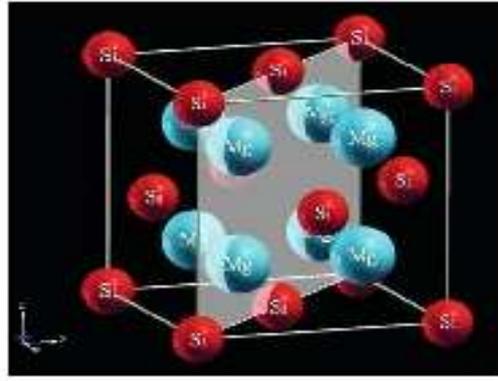
Les composés de type Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) sont des candidats de hautes qualités thermoélectriques. Cependant peu d'études ont été effectuées sur ce type de matériaux dans le domaine des applications thermoélectriques.

En 1960, des chercheurs ont montré que les composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) sont des semi-conducteurs [1].

II-1-Le composé Mg_2Si en couches minces

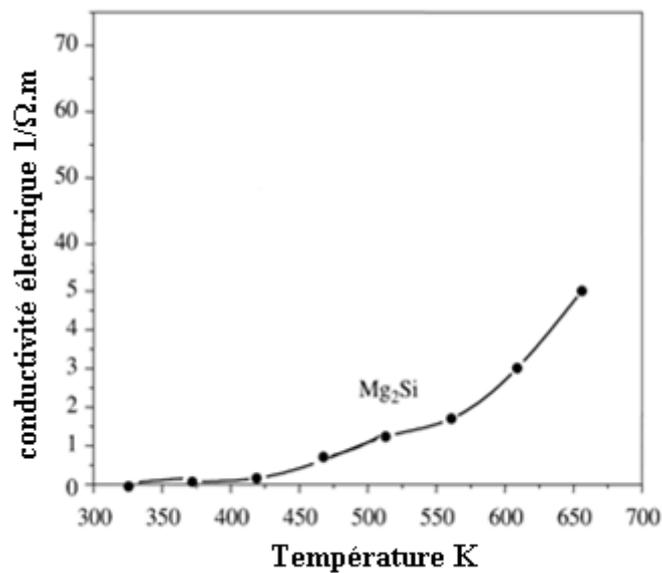
II-1-1-Présentation des deux matériaux

- ✓ *Le Silicium* : c'est un élément chimique de la famille des cristallogènes de symbole **Si** et de numéro atomique 14. Il appartient à la colonne 14 du tableau périodique, c'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène.
- ✓ *Le Magnésium* : c'est un élément chimique métallique blanc de symbole **Mg** et de numéro atomique 12. Le magnésium appartient au groupe IIA (colonne 2) du tableau périodique. Il fut découvert en 1755 par le chimiste et physicien britannique Joseph Black. Il est abondant dans la croûte terrestre et existe combiné à d'autres éléments, en particulier dans les minéraux tels que la magnésite ($MgCO_3$) ainsi que dans de nombreux silicates.

Figure IV-1: structure cristalline du composé Mg_2Si .

II-1-2-Propriétés thermoélectriques du composé Mg_2Si

La figure IV-2 représente la variation de la conductivité électrique du composé Mg_2Si dans la gamme de température 300 à 700K. Nous remarquons que la conductivité thermique augmente avec la température.

Figure IV-2 : variation de la conductivité thermique en fonction de la température du composé Mg_2Si [1].

De même le pouvoir thermoélectrique ou le coefficient Seebeck augmente lorsque la température augmente dans la même gamme de température que les variations de la conductivité électrique (300K-700K).

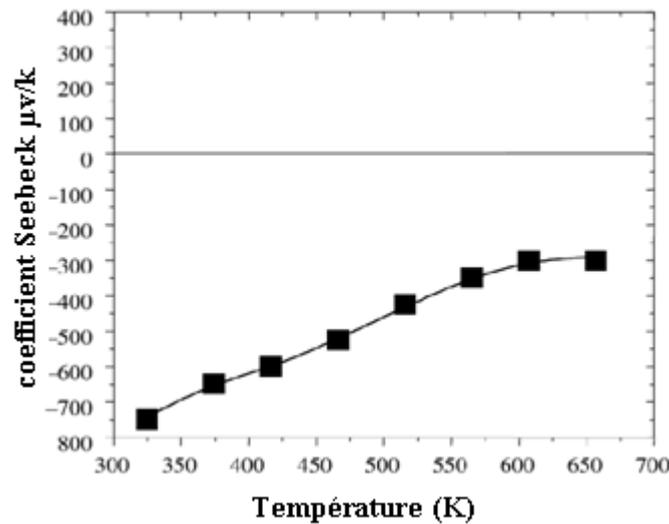


Figure IV-3 : variation du coefficient Seebeck en fonction de la température du composé Mg₂Si [1].

En 2007, les recherches qui ont été réalisées sur le composé ternaire de type Mg₂Si_{1-x}Sn_x (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1), montrent que pour toutes les compositions, la conductivité électrique augmente de façon linéaire avec la température dans une gamme comprise entre 300K et 700K.

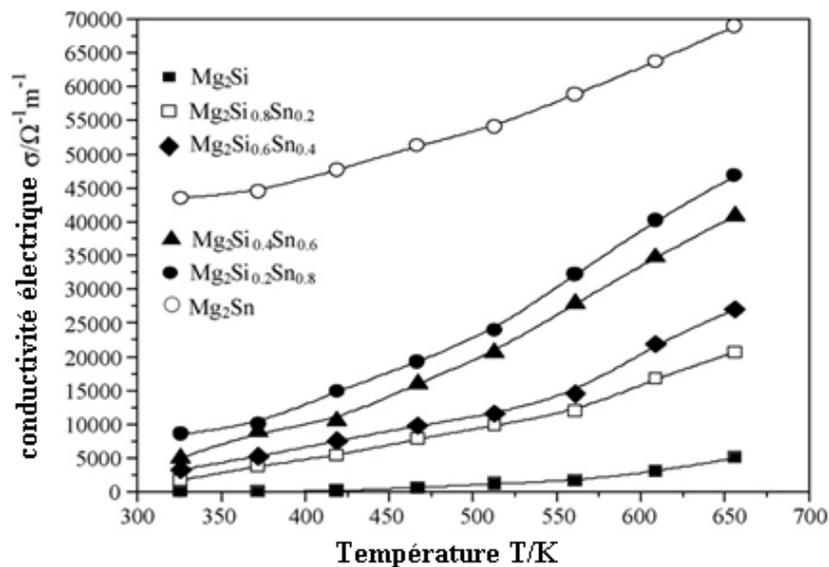


Figure IV-4: Variation de la conductivité électrique de Mg₂Si_{1-x}Sn_x en fonction de la température pour différentes compositions [1].

Dans cette même étude, les mesures de la conductivité thermique pour toutes les compositions indiquent une diminution de celle-ci en fonction de la température (figure IV-5).

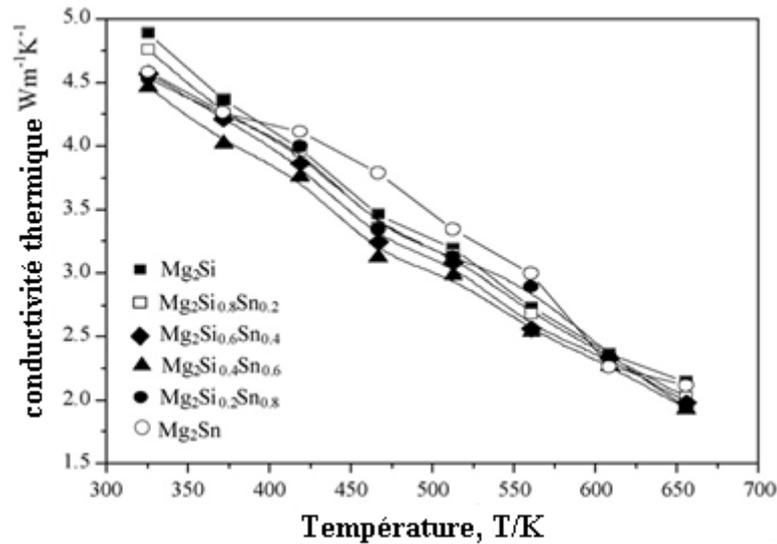


Figure IV-5: Variation de la conductivité thermique de $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ en fonction de la température [1].

Comme nous l'avons décrit dans le premier chapitre, un bon matériau thermoélectrique est un matériau qui possède un bon coefficient Seebeck, une bonne conductivité électrique, une faible conductivité thermique et par conséquent un facteur de mérite ZT élevé.

Nous constatons donc que le composé Mg_2Si est un bon candidat pour la conversion thermoélectrique.

La figure IV-6 représente les variations du facteur de mérite du composé Mg_2Si en fonction de la température.

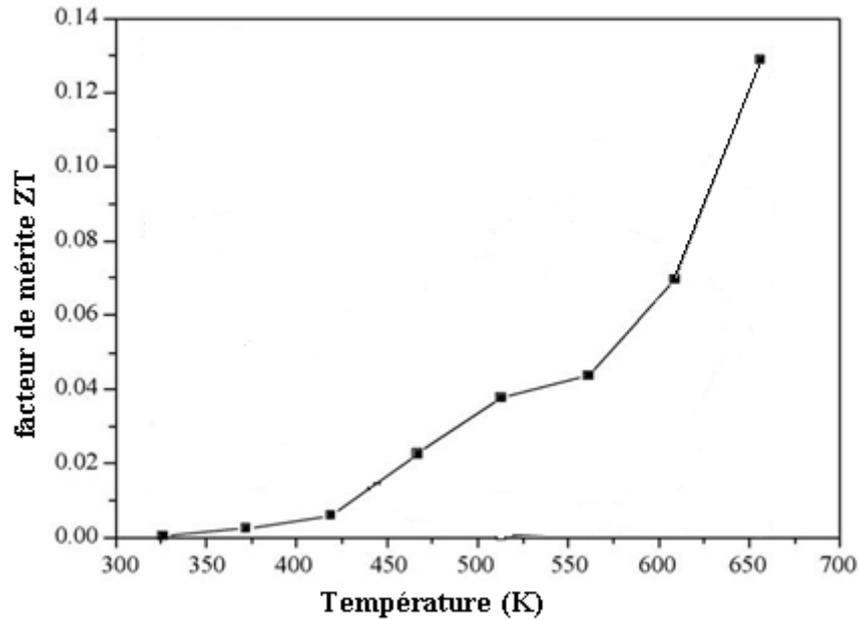


Figure IV-6 : variation du coefficient ZT du composé Mg_2Si en fonction de la température [2].

II-2-Elaboration de matériaux à base de Magnésium (Mg) et Silicium (Si)

II-2-1-Les siliciures

La croissance des siliciures est un phénomène qui a lieu suite à l'interaction entre deux phases solides en contact. C'est un mécanisme qui nécessite la présence d'une couche fine métallique (**M**) déposée sur un substrat de silicium qui, après traitement thermique, est consommé pour former une phase (M_xSi_y).

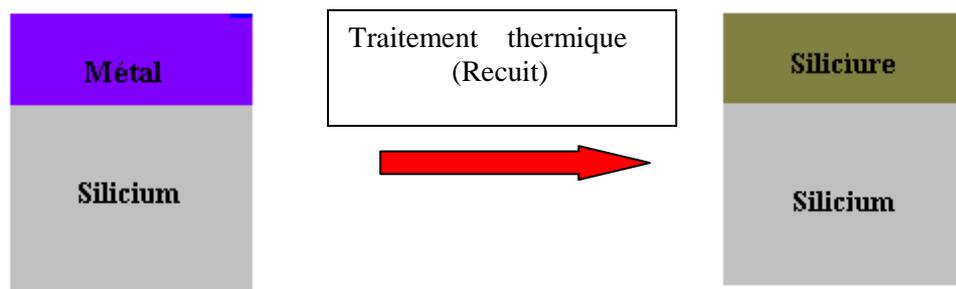


Figure IV-7 : formation des siliciures.

Les diagrammes de phase des systèmes M/Si montrent en général la présence de plus de trois siliciures. Cependant, ses composés intermédiaires ne peuvent pas tous croître comme des phases dominantes [3], il s'agit des :

- Siliciures riches en métal : M_2Si
- Monosiliciures : MSi
- Disiliciures : MSi_2

II-2-2-Elaboration du siliciure de magnésium

Avant d'entreprendre l'étude sur l'élaboration de matériaux à base de Mg, Si, nous avons utilisé les résultats de recherche bibliographique sur les différents diagrammes de phase existant sur ce type de matériaux pour optimiser les conditions de synthèse (figure IV-8)

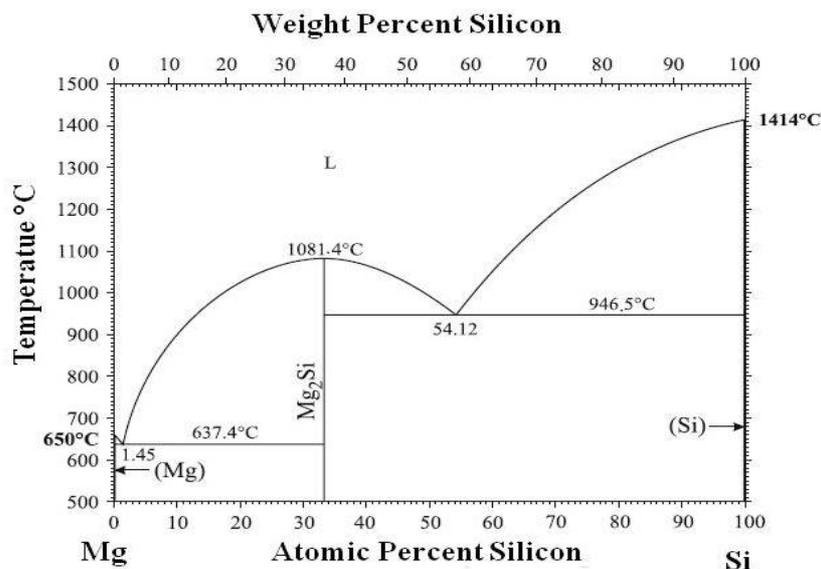


Figure IV-8: système binaire Mg-Si [4].

Pour l'élaboration du composé Mg_2Si en couches minces, l'une des techniques utilisées est la pulvérisation cathodique. La réalisation de dépôts par pulvérisation cathodique requiert au préalable la fabrication des cibles, puis leur placement sur le porte cible. L'ajustement de la tension de polarisation de la cible permet de déposer des couches minces de Mg sur le substrat Si qui, après traitement thermique, permet la formation de Mg_2Si . La vitesse de dépôt et donc l'épaisseur des couches minces sont

contrôlables par le choix de la tension de polarisation de la cible Mg, de la distance cible-substrat et du temps de pulvérisation.

II-3-Nettoyage du substrat de silicium

Avant tout dépôt métallique on procède au nettoyage du silicium pour évacuer les impuretés sur sa surface (impuretés dues essentiellement à la pollution présente dans l'atmosphère, tel que la poussière et les graisses). Nous avons nettoyé le silicium selon les étapes suivantes :

- 1- On met l'échantillon dans de l'acétone pour enlever les graisses, puis on le rince avec de l'eau désionisée ensuite avec du méthanol pendant deux à trois minutes.
- 2- L'échantillon est traité dans de l'acide fluorhydrique dilué, pendant 10 minutes, pour enlever la couche d'oxyde native, puis rincé dans de l'eau désionisée.
- 3- On chauffe le substrat dans un bain de NH_4OH pendant 10 minutes, afin d'éliminer les impuretés organiques, cette opération est suivie d'un rinçage à l'eau désionisée.
- 4- Pour enlever les impuretés métalliques, nous avons utilisé un bain de HCl, chauffé pendant 5 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau désionisée.
- 5- La cinquième étape consiste en un traitement dans un bain d'acide fluorhydrique pendant 10 minutes pour éliminer la couche d'oxyde formée pendant le traitement précédent, suivi d'un rinçage à l'eau désionisée.
- 6- Enfin on sèche les plaquettes (échantillon) à l'aide d'un flux d'argon.

Les échantillons ont été réalisés avec la pulvérisation cathodique en mode RF dans les conditions suivantes :

La puissance totale du dispositif que nous avons utilisé est de 300W. La distance cible substrat est de l'ordre de 10 cm à 20cm.

	<i>Echantillon 1</i>	<i>Echantillon 2</i>	<i>Echantillon 3</i>	<i>Echantillon 4</i>
<i>Température de dépôt (°C)</i>	32.7	32.7	22.5	22.5
<i>Vitesse de rotation du porte substrat (tr/min)</i>	5	5	5	5
<i>Temps de dépôt</i>	<i>2 min et 30sec</i>	<i>2 min et 30sec</i>	<i>2 min et 30sec</i>	<i>2min et 30 sec</i>
<i>Débit d'argon (Ar%)</i>	10	10	10	10
<i>Pression (mbar)</i>	$4,19.10^{-3}$	$4,19.10^{-3}$	$3,25.10^{-3}$	<i>Sous argon</i>
<i>Température de recuit (°C)</i>	150	150	150	360
<i>Temps de recuit pour la formation du Mg₂Si</i>	<i>20 minutes</i>	<i>55 minutes</i>	<i>20 minutes</i>	<i>4 h</i>
<i>Puissance de travail W%</i>	34.5	34.5	45	45

Tableau : conditions de réalisation des dépôts.

III-Caractérisation par MEB

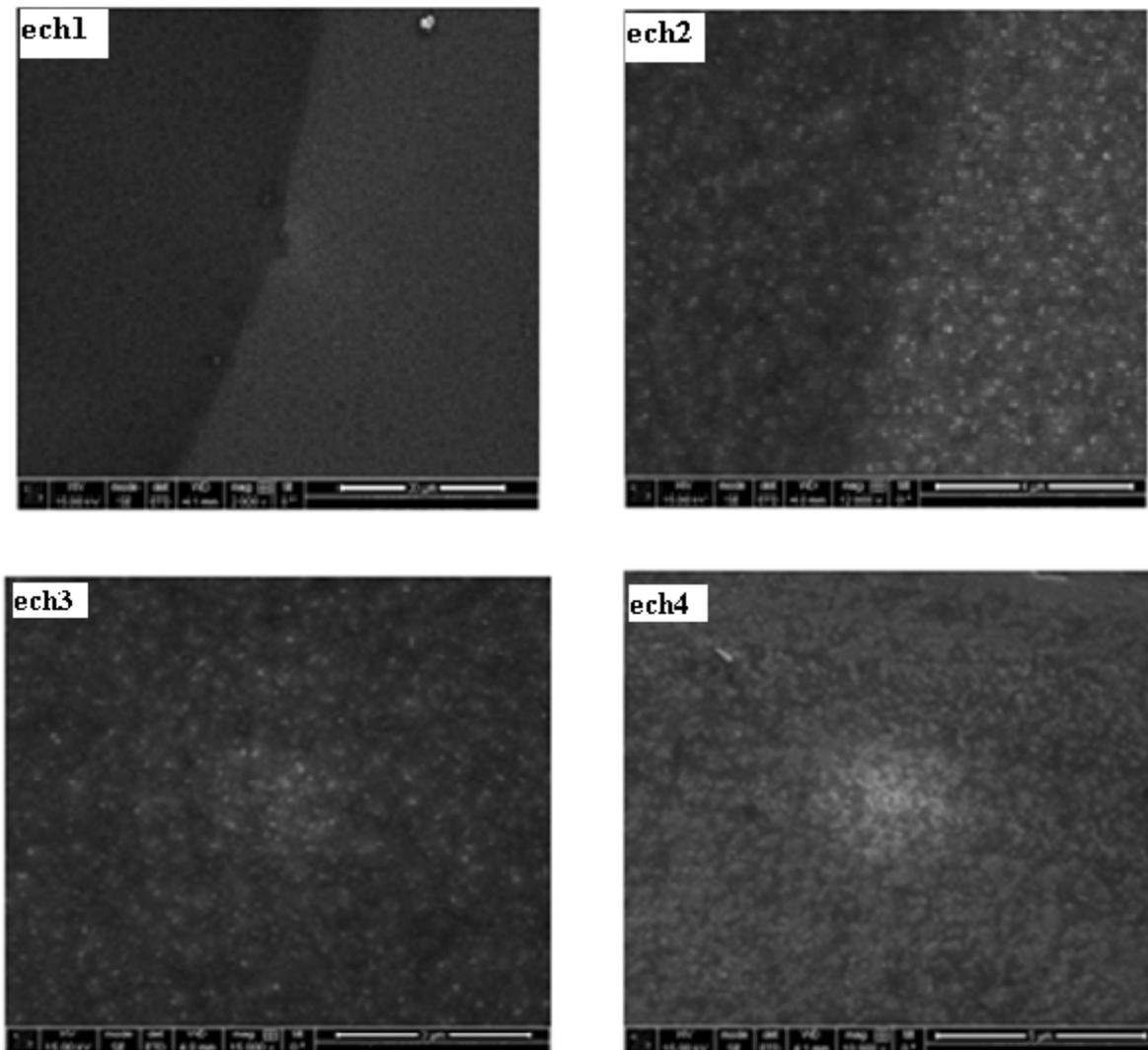


Figure IV-9: photo MEB de la surface des échantillons élaborés.

Les images des surfaces obtenues pour les dépôts Mg_2Si présentent une matrice homogène, avec un état de surface plus granulé pour les échantillons 2 et 4.

IV-Caractérisation par AFM

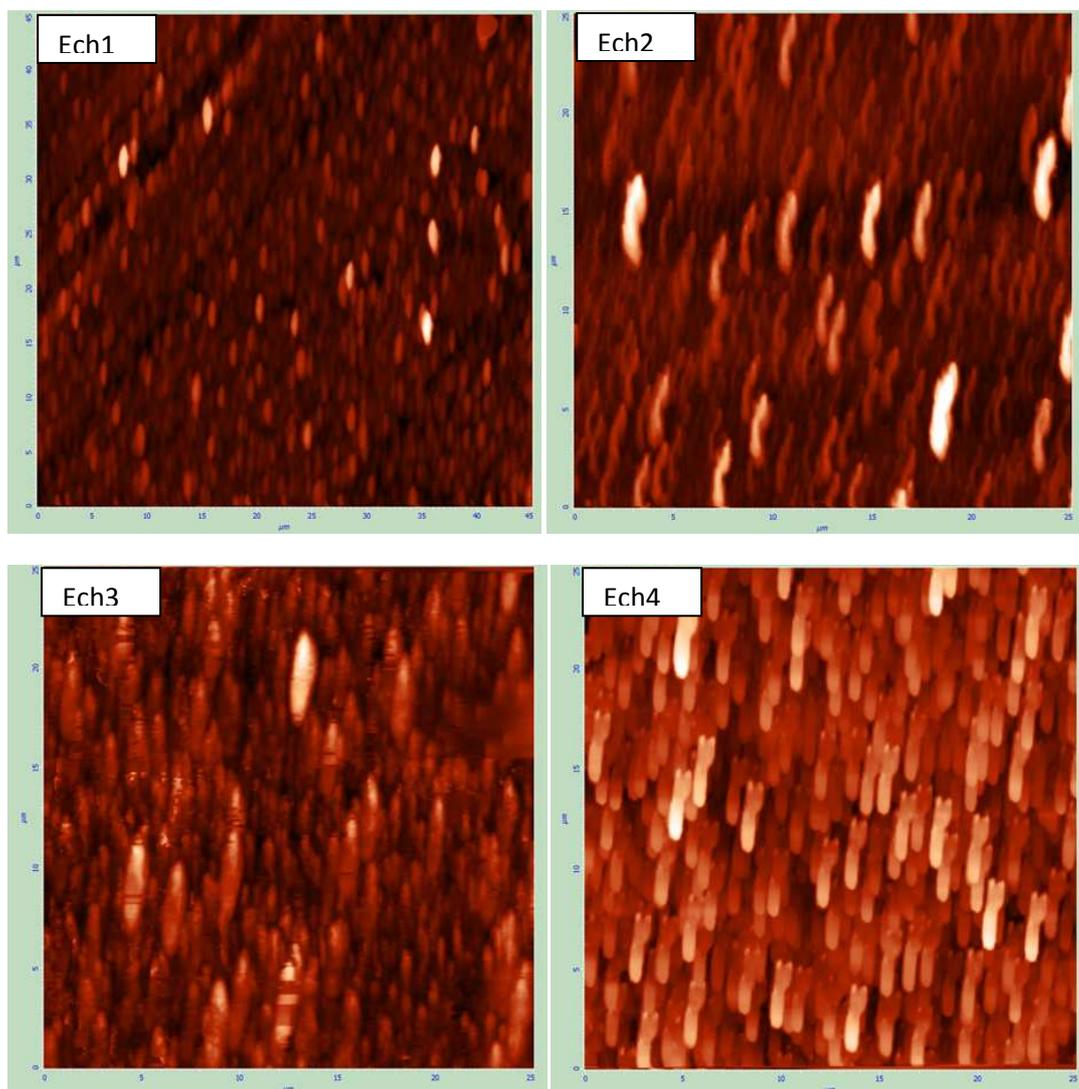
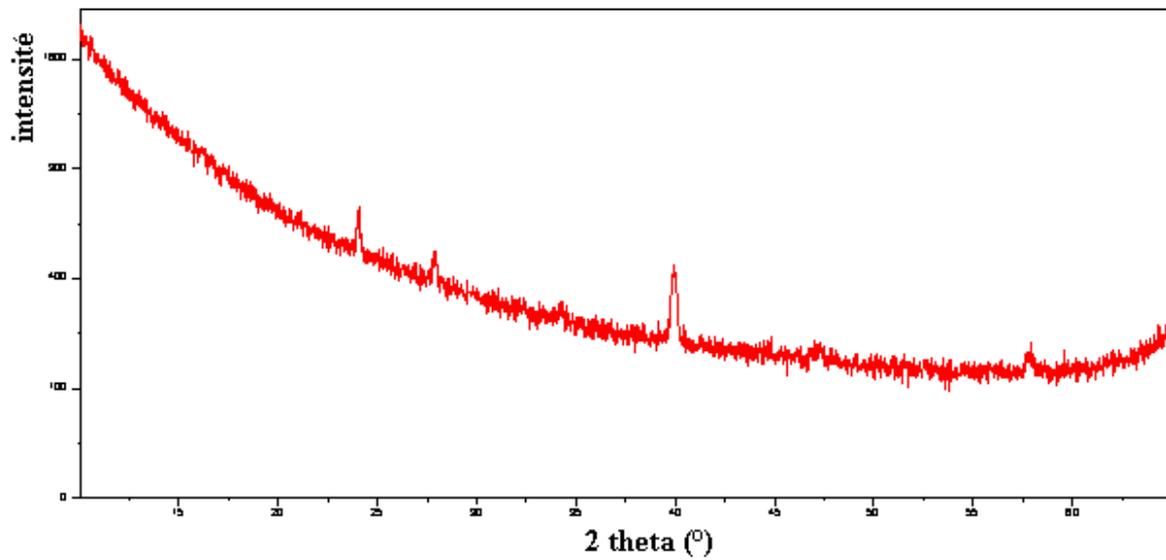


Figure IV-10 : Images AFM des échantillons élaborés.

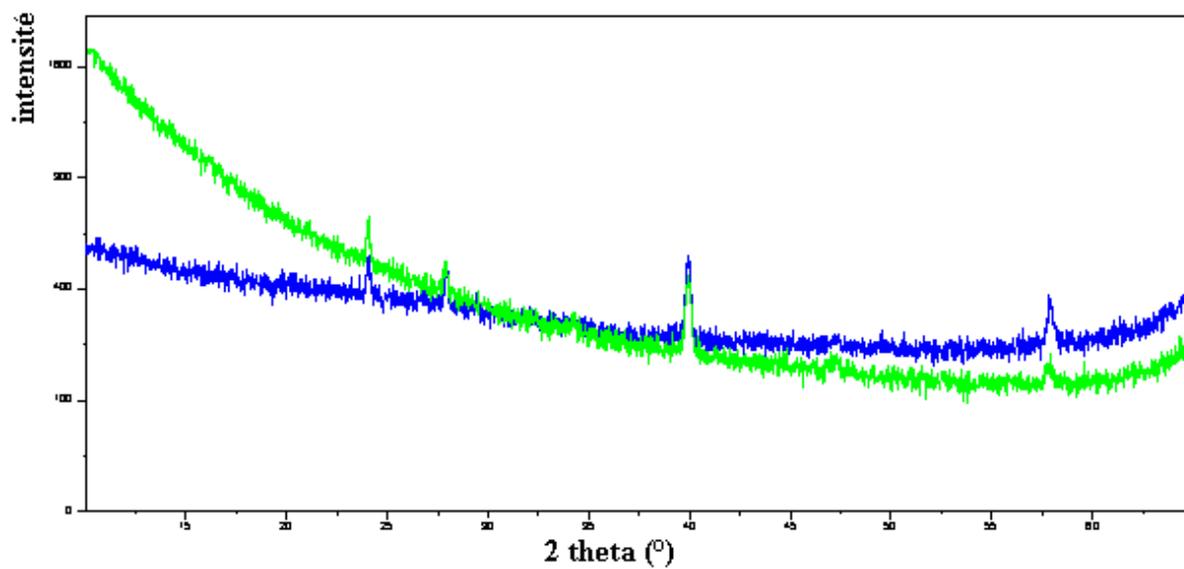
Les images AFM des échantillons élaborés confirme l'aspect granulaire.

V-Characterisation par diffraction X

Échantillon 1

Figure IV-11: diffractogramme X en incidence rasante du dépôt Mg_2Si sur Si(100).

Échantillons 2 et 3

Figure IV-12 : diffractogrammes X en incidence rasante du dépôt Mg_2Si sur Si(100) de l'échantillon 2 en vert et échantillon 3 en bleu.

Échantillon 4

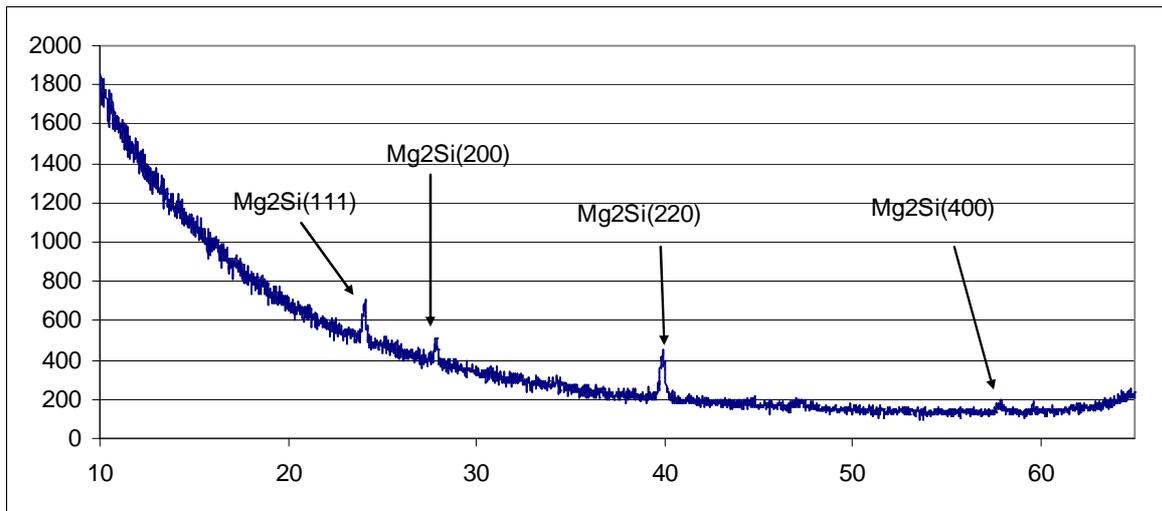


Figure IV-13 : diffractogrammes X en incidence rasante du dépôt Mg₂Si sur Si(100) de l'échantillon 4.

La caractérisation DRX montre des pics à différents angles. Ces pics correspondent au composé Mg₂Si.

VI-Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques du composé Mg₂Si en couches minces et nous avons constaté que c'est un matériau très intéressant pour les applications thermoélectriques. Ensuite nous nous sommes intéressés à l'élaboration de ce composé, la technique utilisée est la pulvérisation cathodique en mode RF. Nous avons élaboré plusieurs échantillons que nous avons caractérisés par AFM et MEB pour la morphologie, la DRX pour la structure et l'orientation cristalline.

Bibliographie

- [1] D.BOUDEMAGH « *Synthèse et étude de matériaux thermoélectriques du système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$* » thèse de Doctorat à l'université Josef Fourier de Grenoble, France, 2010.
- [2] N.Takagi, Y.Sato « *Growth and structural properties of Mg_2Si and Ca_2Si bulk crystals* ». Applied surface science 244, 330-333, 2005.
- [3] K. HOUMMADA « *Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formations des siliciures* » thèse de doctorat à l'université Paul CEZANE Aix Marseille, France, 2007.
- [4] L.Wang, X.Y.Qin « *The effect of mechanical milling on the formation of nanocrystalline Mg_2Si through solid-state reaction* ». Scripta Materialia 49, 243-248, 2003.

Conclusion Générale

Conclusion

Après une longue période de stagnation, la thermoélectricité a connu ces quinze dernières années un regain d'intérêt et d'activité à l'échelle mondiale. Ceci a été essentiellement motivé par la découverte de nouveaux matériaux possédant des performances accrues. C'est dans ce contexte que se situe notre travail avec l'étude des matériaux thermoélectriques.

Une partie importante de ce travail a consisté en l'étude de la thermoélectricité, ainsi que les effets thermoélectriques tels que l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson pour lesquels nous avons donné une explication physique. Par la suite nous avons mentionné les coefficients à optimiser dans le but d'avoir un bon matériau thermoélectrique et donc un facteur de mérite ZT élevé. Un bon matériau thermoélectrique doit posséder un bon coefficient Seebeck ou Peltier pour générer l'effet voulu, une bonne conductivité électrique afin d'éviter les pertes par effet Joule, une faible conductivité thermique pour garder une différence de température appréciable aux bornes du matériau.

L'essentiel des matériaux thermoélectriques consistait en des alliages Bismuth-Antimoine et Tellure mais ces dernières années beaucoup de matériaux ont fait leur apparition dans le domaine de la thermoélectricité, en particulier des matériaux en couches minces qui présentent des performances nettement supérieures à celles des matériaux massifs.

Après l'étude de la thermoélectricité, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des matériaux thermoélectriques en massifs et en couches minces. Ainsi, nous avons retenu le frittage, technique convenable pour élaborer des matériaux à des températures inférieures aux températures de fusion. Quant aux couches minces nous avons choisi la pulvérisation cathodique qui permet le dépôt de n'importe quel type matériau.

Conclusion

Dans le cadre des couplages photovoltaïques-thermoélectriques, nous avons étudié les cellules solaires photovoltaïques. Nous avons commencé par l'étude des propriétés de la lumière puis nous nous sommes intéressés à la jonction PN qui est un élément clé dans la conversion photovoltaïque. Nous avons présenté également les différentes technologies photovoltaïques.

L'inconvénient majeur des cellules photovoltaïques est lié à leur rendement. En effet, seule une partie du rayonnement incident peut être convertie en électricité, de plus les radiations non converties chauffent le panneau ce qui réduit encore le rendement. Une solution à ce problème a été étudiée dans le cadre de notre travail, il s'agit du module hybride thermoélectrique-photovoltaïque permettant d'obtenir un bon rendement.

Les travaux que nous avons réalisés consistant en le dépôt de différentes couches minces déposées sur un substrat de silicium par la technique de pulvérisation cathodique RF nous ont permis de l'obtention du siliciure Mg_2Si avec la stœchiométrie souhaitée. Il est important de noter que la vitesse de dépôt, l'épaisseur des couches sont contrôlables par le choix de la tension de polarisation, de la distance cible/substrat et du temps de pulvérisation.

Au cours de notre étude, la caractérisation en incidence rasante du composé Mg_2Si a montré des pics de diffraction fine indiquant ainsi une bonne cristallisation de nos dépôts après recuit.

Cette étude sera poursuivie au-delà de ce travail de mémoire. 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.
- L'étude de la stabilité des matériaux et leur durée de vie lorsqu'ils sont mis en œuvre dans des applications de génération d'électricité.
- La réalisation d'un module hybride photovoltaïque-thermoélectrique.

Annexe

Annexe

Mesure la conductivité thermique par la méthode 3ω

Principe de la méthode

Si un courant sinusoïdal $i(t)$ d'amplitude I_0 et de pulsation ω passe à travers une ligne de métal, la chaleur produite par effet Joule sera de pulsation 2ω telle que :

$$\mathbf{i(t)=I_0 \times \cos(\omega t)} \quad (1)$$

$$\mathbf{P(t)=i^2(t) \times R} \quad (2)$$

Où : R est la résistance de la ligne, soit en combinant les deux équations (1) et (2)

$$\mathbf{P(t)=\frac{I_0^2 \times R}{2} \times (1 + \cos(2\omega t))} \quad (3)$$

Si la ligne métallique est déposée sur le matériau à tester, l'amplitude ΔT_0 et la phase φ des oscillations de température produites par effet Joule dépendent, entre autres, des propriétés thermiques du matériau (conductivité thermique). La température de l'échantillon varie comme la puissance dissipée soit :

$$\mathbf{\Delta T(2\omega)= \Delta T_{cte} + \Delta T_0 \times \cos(2\omega t + \varphi)} \quad (4)$$

Ainsi pour obtenir la conductivité thermique du matériau, il suffit de mesurer l'amplitude de l'onde thermique générée ΔT_0 et relier cette amplitude à la conductivité thermique de l'échantillon.

On sait que les oscillations de température vont produire des variations de la résistance de la ligne métallique selon la relation :

$$\mathbf{R(T)=R_0 \times (1 + \alpha_R \times \Delta T(2\omega))} \quad (5)$$

Où : R_0 est la résistance de la ligne à température ambiante et α_R représente le coefficient de variation en température définie par :

$$\mathbf{\alpha_R = \frac{1}{R} \times \frac{dR(T)}{dT}} \quad (6)$$

Annexe

Finalement, en considérant la loi d'Ohm, le courant alternatif (de pulsation ω) multiplié par la résistance (qui a une composante de pulsation 2ω) donne une chute de tension à travers la ligne qui aura une composante harmonique de pulsation 3ω telle que :

$$\mathbf{V(t)=A(\omega t)+B(\omega t+\varphi)+\frac{I_0 \times R_0 \times \alpha_R \times \Delta T_0}{2} \times \cos(3\omega t + \varphi)} \quad (7)$$

Où le terme $A(\omega t)$ est typiquement mille fois plus grand que les autres termes et ne contient aucune information sur l'amplitude et la phase de l'oscillation de température et le terme $B(\omega t)$ ne peut être utilisé car sa pulsation est la même que le premier terme. Donc seul la troisième harmonique peut nous renseigner sur ΔT_0 et φ . L'amplitude de ce signal $V_{3\omega}$ est telle que :

$$\mathbf{V_{3\omega}=\frac{I_0 \times R_0 \times \alpha_R \times \Delta T_0}{2}} \quad (8)$$

En résumé, en mesurant la composante $V_{3\omega}$, on pourra calculer la conductivité thermique du matériau, d'où le nom « méthode $V_{3\omega}$ ».