

République Algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Bordj Bou Arreridj
Facultés des Sciences et de la Technologie
Département sciences de la matière



جامعة برج بوعريريج
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة

Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : physique

Option : Physique Énergétique Et Énergies Renouvelable

THÈME :

Etude théorique des propriétés thermoélectriques
des semi-conducteurs cas de Mg_2Si

Préparé par :

Bouguerra Ilham

Soutenu le : 23/06/2024

Devant le jury :

Président : A.Bentabet Pr
Rapporteur : F.Mechouma MAA
Examineur 1 : H. Kebir MCA
Examineur 2 : G.Regaioui MAA

Université de Bordj Bou Arreridj
Université de Bordj Bou Arreridj
Université de Bordj Bou Arreridj
Université de Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2023-2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۴۳۸ هـ



Remerciement

En premier lieu je remercie Dieu, le tout puissant auquel je témoigne ma gratitude car il m'a donné le courage et la patience pour mener à bien ce travail jusqu'à la fin.

J'adresse mes vifs remerciements à mon encadreur : Mr Farid mechouma, pour son suivi, sa patience, sa disponibilité, ses conseils et ses critiques constructives pour l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens à remercier aussi les membres de jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail, Mme H. Kebir, Mr A. Bentabet et Mr G. Regaïguí

J'exprime mes profonds remerciements à mon mari car il m'a donné le courage et pour sa patience jusqu'à la fin de mon travail.

En fin, je voudrais remercier ma famille qui n'ont jamais cessé de me faire croire en moi et de m'encourager à continuer

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui m'ont aidé, à tous mes collègues et au personnel et enseignement du département Sciences de la Matière.





DEDICACES

*C'est avec une grande émotion
Je dédie ce modeste travail de fin d'étude Aux êtres les plus
chères :*

Mon père et ma mère,

A ma petite famille

A mon très Chère et Fidèle Epoux Hocine

A mes très Chères Enfants

Sirradj, Hadjer, Ayoub

A mes très Cher Frères

A mes très Chères Sœurs

Mon encadreur : Mr. Mechouma F

*A ma deuxième famille de mon mari cher père et chère
mère*

A mes très Chères belles Sœurs et cher frères

A mes meilleurs amis

*A toute la promotion Physique énergétique et énergie
renouvelable*

*Ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près et qui
nous ont aidés pour l'élaboration de ce mémoire.*

Ilham Bouguerra



Sommaire

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Introduction générale :	1
I. La thermoélectricité	4
I-1. Historique.....	4
I-2. C'est quoi la chaleur et la température ?	5
I-3. C'est quoi l'électricité ?	6
I-4. Les Effets thermoélectriques.....	6
I-4.A. L'effet Seebeck	6
I-4.A.1. Schéma et Principe et coefficient.....	6
I-4.A.2. Applications	7
I-4. B. Effet Peltier.....	7
I-4.B.1.Schéma et Principe et coefficient.....	7
I-4.B.2. Coefficient Peltier	8
I-4.B.3. Applications	8
I-4.C. Effet Thomson	9
I-4.C.1.Schéma et Principe.....	9
I-4.C.2. Le coefficient de Thomson	9
I-5. Effet Joule :	10
I-7.Les grandeurs Physique pour la classification des matériaux thermoélectrique.....	10
I-7.1.Le facteur de mérite ZT	10
I-7.2. La conductivité électrique σ	11
I-7.3. La conductivité thermique k	12
I-8. Dispositifs couple thermoélectriques	13
I-8. Les modules thermoélectriques :	14
I-9. Générateur thermoélectrique.....	14
I-10. Avantages et inconvénient de la thermoélectricité	15
II-1. Introduction	17
II-2. Les types des matériaux thermoélectrique.....	17
II-3. Le rendement de conversion thermoélectrique.....	18
II-3.1. Les isolants.....	19

II-3.2. Les matériaux Semi-conducteurs	19
II-3.3. Les Conducteurs.....	20
II-4. Caractéristiques thermoélectriques des conducteurs (thermocouples).....	20
II-5. L'optimisation des matériaux thermoélectrique	21
II-5.1. Optimisation d'un seul paramètre	21
II-5.1. A) Optimisation de la concentration de porteurs	21
II-5.1.B) Minimisation de la conductivité thermique.....	22
II-5.2 Optimisation synergique de différents paramètres	22
II-6.Les matériaux conventionnels	22
II-7. Les matériaux composites	24
II-8 Les matériaux organiques	25
II-9. Matériaux hybrides	25
II-10. Les polymères.....	25
II-11 Nouveaux matériaux.....	26
II-11.1.Les Skuttérudites.....	26
II-11.2. Les clathrates.....	27
II-11.3. Les Oxydes.....	27
II-11.4. Les semis Heusler	28
II-12. Les applications des matériaux thermoélectriques	29
II-12.1. La réfrigération thermoélectrique	29
II-12.2. Modules à effet Peltier :	30
II-12.3. Module hybride thermoélectrique-photovoltaïque.....	30
II-13.4. Générateurs thermoélectrique	31
II -14 .Les application actuelles.....	33
II-15. Les applications futures	34
III-1. Introduction	37
III-2. Les semi conducteur.....	37
III-3. les type des semi conducteur	37
III-3.a) Semi-conducteur simple	37
III-3. b) Semi-conducteur composé	38
III-3.c) Semi-conducteur Intrinsèque.....	38
III-3.d) Extrinsèque.....	39
III-4. Techniques de dopage des semi-conducteurs.....	39

III-4.1 Semi-conducteur de type N	40
III-4.2 Semi-conducteur de type P	40
III-4.3. Définition de la jonction PN	41
III-4.4. Gap direct – Gap indirect.....	41
III- 5.Les propriétés thermoélectrique des semi-conducteurs	42
III-6. Définitions d'un alliage.....	43
III-7. Le concept PGEC « Phonon Glass - Electron Crystal »	44
III-8.Les Alliage de MgX(X=Si, Ge, Sn)	45
III-8.1.Présentation des deux matériaux Siliciure de magnésium : Mg ₂ Si	46
III-8.2. Structure cristalline et propriétés	46
III-8. 3 .Synthétisation	47
III-8.4. Propriétés thermoélectriques du composé Mg ₂ Si	48
III-8.4.1 La résistivité électrique	49
III-8.4.2 Le coefficient Seebeck	50
III-8.4.3. La conuctivité électrique	51
III-8.4.4.La conductivité thermique	51
III- 8.4.5. Lacteur de merite ZT.....	52
III-9. Les avantages des matériaux Mg ₂ x (x = Si, Ge, Sn)	54
III-10. Les applications des Mg ₂ x(x = Si, Ge, Sn)	55
Conclusion générale	57
Bibliographique.....	59
Résumé	

LISTE DES FIGURES

N°	Figures	Page
01	Figure I-1:Schéma de l'expérience de Volta. A-arc en métal (fer), B - verres remplis d'eau, C et D - parties de grenouilles plongées dans les verres d'eau	4
02	Figure I-2 Chronologie des personnages importants de la thermoélectricité	5
03	Figure I-3: illustration schématique de l'effet Seebeck	6
04	Figure I-4 : effet Peltier entre deux matériaux	8
05	Figure I-5 : effet Thomson dans un matériau	9
06	Figure I-6: différentes formes de thermocouple(composé de deux branches semi-conductrices n et p)	13
07	Figure I-7: Schéma d'un module thermoélectrique	14
08	Figure-8: Conversion d'énergie par effet thermoélectrique : (a) Réfrigération et (b) Génération	15
09	Figure II- 1: Représentation schématique du pouvoir thermoélectrique S , de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique κ , et du facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs n à température ambiante	18
10	Figure II-2 : diagramme de bande d'énergie d'un conducteur, d'un isolant et d'un semi-conducteur	20
11	Figure II.3 : FEM en fonction de la température de thermocouples	21
12	Figure II.4: Evolution du facteur de mérite de différents matériaux conventionnels en fonction de la température.	23
13	Figure II-5 : Schéma d'un matériau composite	24
14	Figure II.6: Structure cristallographique d'une Skuttérudites	26
15	Figure II.7: Structure cristalline du clathrates	27
16	Figure II-8 : structure cristalline du composé Semi-Heusler Mn_2Sn	28
17	Figure II-9: Différentes applications de réfrigération thermoélectrique	29
18	Figure II-10: Mini réfrigérateur et mini climatiseur à effet Peltier	30
19	Figure II - 11: schéma d'un module hybride photovoltaïque-thermoélectrique	31
20	Figure II-12: schéma d'un générateur thermoélectrique GRT.	32
21	Figure II-13: Photographies de la sonde spatiale Ulysse (à gauche), le Rover Curiosity sur Mars (à droite)	32
22	Figure II-14: Représentations de générateurs thermoélectriques équipant des prototypes de véhicule	33
23	Figure II-15 : A) radio alimentée par un module thermoélectrique et B) Biolite CampStove	33
24	Figure II-16: Montre et appareil médical (oxymètre à pouls) alimentés par des dispositifs thermoélectriques	34
25	Figure II-17: corps humaine transformée en chargeur thermoélectrique	35
26	Figure III-1 : (a) Atome de Silicium (b) Cristal de Silicium	39
27	Figure III-2 : Différents types de dopage d'un semi-conducteur	39
28	Figure III-3:Silicium dopé au phosphore (a) à $T = 0$ K et, (b) à $T \neq 0$ K	40
29	Figure III-4: Silicium dopé au Bore (a) à $T = 0$ K et, à (b) $T \neq 0$ K	40

30	Figure III-5 : Niveau d'énergie (a) pour un dopage de type Net (b) pour un dopage de Type P	41
31	Figure III-6: Jonction PN	41
32	Figure III-7: Structure de bande d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b)	41
33	Figure II-8: Facteur de mérite pour des matériaux de type P	42
34	Figure III-9 : Facteur de mérite pour des matériaux de type N	43
35	Figure III-10: Représentation schématique de la structure cristalline du Mg ₂ Si	46
36	Figure III-11: variation de la résistivité électrique ρ d'une couche mince de Mg ₂ Si en fonction de la température Figure III-12: variation du coefficient Seebeck S d'une couche mince de Mg ₂ Si en fonction de la température	50
37	Figure III-12: variation du coefficient Seebeck S d'une couche mince de Mg ₂ Si en fonction de la température	50
38	Figure III-13 : variation de la conductivité électrique en fonction de la température du composé Mg ₂ Si.	51
39	Figure III-14: Variation de la conductivité thermique de Mg ₂ Si _{1-x} Sn _x en fonction de la température	51
40	Figure III-15: variation du coefficient ZT du composé Mg ₂ Si en fonction de la température	52
41	Figure III-16: Effet de la substitution sur le coefficient ZT du système Mg ₂ Si _{1-x} Sn _x	53

LISTE DU TABLEAUX

N°	Tableaux	Page
01	Tableau II.1. Paramètres thermoélectriques des principales familles d'oxyde	28
02	Tableau III.1. Exemple des semi-conducteurs.	38
03	Tableau III-2 : Propriétés physico-chimiques du composé Mg ₂ Si	46

Introduction générale

Introduction générale :

Depuis la révolution industrielle, la consommation mondiale en électricité est en croissance exponentielle. En raison de l'impact de la production de cette énergie sur l'environnement et l'épuisement des ressources fossiles (pétrole, gaz, uranium, etc.), ainsi que la politique énergétique de nombreux pays à travers le monde est orientée vers des énergies renouvelables et des énergies propres, parce que l'utilisation massive des énergies fossiles provoque Le réchauffement de la planète, Pollution atmosphérique et l'émission de CO₂. De plus, ils constituent une source d'énergie inépuisable. Ces sources sont diverses et variées telles que l'énergie solaire, l'éolien, l'hydroélectrique, la biomasse, ont été développées, en particulier la technologie thermoélectrique (TE).

Malgré le développement de toutes ces technologies, il demeure qu'environ de la moitié de l'énergie globale produite par l'homme (centrales thermiques, nucléaires, industries, usines, voitures, etc.) est perdue sous forme de chaleur.

Dans l'industrie automobile, par exemple, plus de 60 % du pétrole est utilisé sous forme de pertes thermiques. C'est pourquoi les constructeurs automobiles s'engagent désormais dans de grands projets avec pour objectif de réduire de 10 % la consommation de pétrole en récupérant l'énergie thermique au cours des cinq prochaines années.

Les marchés de la thermoélectricité sont en plein essor avec l'intérêt croissant pour la récupération d'énergie thermique ou encore pour la gestion de la température de composants électroniques. En effet, la chaleur perdue représenterait 50 à 70% de l'énergie consommée, une quantité conséquente jusqu'ici peu exploitée. Cependant face à la demande croissante d'énergie et à la volonté d'utiliser des sources durables et renouvelables, cette chaleur perdue représente un réservoir immense d'énergie déjà disponible. Les modules thermoélectriques grâce à l'effet Seebeck sont capables de générer un courant électrique à partir d'un gradient thermique permettant ainsi d'exploiter les sources de chaleur perdue.

L'évolution de la recherche en thermoélectricité est passée par trois périodes principales. La première en 1821 est marquée par les découvertes des trois principaux effets de la thermoélectricité (Seebeck, Peltier et Thomson).

Les recherches dans le domaine des matériaux thermoélectrique se sont poursuivies et ont travaillé sur les semi-conducteurs sont utilisés pour la génération thermoélectrique et la réfrigération thermoélectrique grâce à leurs rendements de conversion énergétique élevée. Le facteur (ZT) de l'ordre 0,5 est employé pour caractériser les semi-conducteurs car celui-ci permet d'aborder le

problème simplement sans se préoccuper de l'application visée (génération électrique ou réfrigération).

De nos jours, la majorité des dispositifs thermoélectriques existants concernent des modules réalisés à partir de matériaux à base de Bi_2Te_3 solide et de ses dérivés mais ces matériaux ne sont à la fois ni biocompatibles (matériaux toxiques), ni intégrables à petite échelle (sous leur forme solide). Or ces deux points sont des aspects primordiaux en vue de transferts industriels. En effet, les coûts de fabrication restent actuellement relativement élevés à cause notamment de volumes de production trop bas et de rendement limité. Ainsi, le développement de modules thermoélectriques à base de couches minces répond parfaitement à ces deux critères : en effet, l'utilisation de matériaux tels que le silicium et ses dérivés.

Les travaux de recherche antérieurs ont montré que les matériaux à base de magnésium type Mg_2X ($\text{X} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ge}, \dots$) présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité à haute température. L'effet de la composition en Mg_2Si , qui est un matériau thermoélectrique prometteur non toxique, abondant et peu cher et bon candidat pour la conversion thermoélectrique et possède simultanément un coefficient Seebeck élevé, une conductivité thermique faible et une conductivité électrique forte.

Les études effectuées dans le cadre de mon mémoire se présentent dans cette perspective.

L'objectif de mon travail consiste de donner une présentation théorique des effets, propriétés et matériaux thermoélectriques en particulier les semi-conducteurs complété par une présentation des propriétés thermoélectriques du siliciure de magnésium (Mg_2Si). Donc pour atteindre cet objectif le mémoire présenté est articulé autour des axes suivants :

Le premier chapitre, nous présentons une généralité sur la thermoélectricité et les principes de base des effets thermoélectrique : historique raconte les aventures de Seebeck, Peltier et Thomson autant des gens qui on contribue au développement de la thermoélectricité et les grandeurs physiques présentes dans ce domaine.

Le deuxième chapitre, est consacré aux matériaux thermoélectriques : les types, l'optimisation d'un matériau thermoélectrique et leurs applications. Enfin, nous évoquerons sur les différents domaines d'applications.

Une description générale des matériaux semi-conducteurs et leurs propriétés thermoélectriques feront l'objectif du troisième chapitre dont il est complété par une présentation des propriétés thermoélectriques du siliciure de magnésium Mg_2Si tels que le pouvoir thermoélectrique qui démontre que ce matériaux devient prometteur pour la thermoélectricité.

Enfin ce mémoire se termine par une conclusion générale qui comporte un résumé des différentes étapes des études effectuées d ou les perspectives seront tirées

Chapitre I :
Généralités sur la thermoélectricité et propriétés
thermoélectriques des matériaux

I. La thermoélectricité

On appelle « thermoélectricité » la discipline qui traite des phénomènes qui couplent la chaleur et l'électricité, 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).

I-1. Historique

La thermoélectricité est un domaine de la physique qui étudie les propriétés thermiques et électriques des matériaux thermoélectriques et leur utilisation dans divers dispositifs. Les matériaux dont comprennent les métaux, les alliages, les semi-conducteurs et les matériaux organiques. Le principe de la thermoélectricité repose sur les effets thermoélectriques, qui se produisent lorsqu'une différence de température est appliquée à deux matériaux différents, générant ainsi une différence de potentiel électrique. Cette différence de potentiel peut être utilisée pour produire de l'électricité à partir de chaleur, ou inversement pour refroidir des systèmes électroniques de haute puissance. On peut définir l'effet thermoélectrique comme étant un effet qui lie le flux de chaleur traversant le matériau au courant électrique qui le parcourt. On cite alors l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson.. En 1794, Alessandro Volta met en évidence le tressaillement d'une grenouille lorsque ses pattes sont plongées dans deux tasses remplies d'eau et que ce circuit est fermé en reliant les deux tasses par un arc de fer dont une extrémité a été préalablement chauffée par immersion dans de l'eau bouillante (Figure I.1). Les scientifiques ne se sont malheureusement pas attardés sur cette observation alors que la découverte de Volta n'est plus ni plus ni moins qu'une des manifestations des effets thermoélectriques. [1]

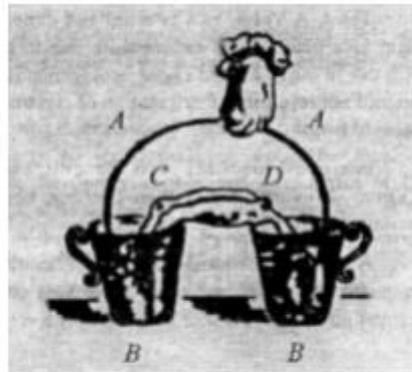


Figure I-1 Schéma de l'expérience de Volta. A-arc en métal (fer), B - verres remplis d'eau, C et D - parties de grenouilles plongées dans les verres d'eau . [1]

En 1821 le physicien allemand Thomas Johann Seebeck découvre le premier effet thermoélectrique. Il remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre 2 conducteurs de nature différentes liés à leur extrémité par des jonctions et que une des jonctions est maintenue à une température plus élevée que l'autre. Le principe de la génération thermoélectrique à partir de différentes sources de chaleur est basé sur cet effet.

En 1834 le physicien Français Jean-Charles Peltier découvre le second effet thermoélectrique, qui est en fait le phénomène inverse de l'effet Seebeck soit : si l'on applique un courant à un solide métallique on observe un déplacement de chaleur d'une face à l'autre. Là aussi les explications que fournit Peltier se trouvent incorrectes.

En 1851 William Thomson (lord Kelvin) relie les effets Seebeck et Peltier. Un matériau, soumis à un gradient de température et parcouru par un courant électrique, échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Inversement un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur. [1]

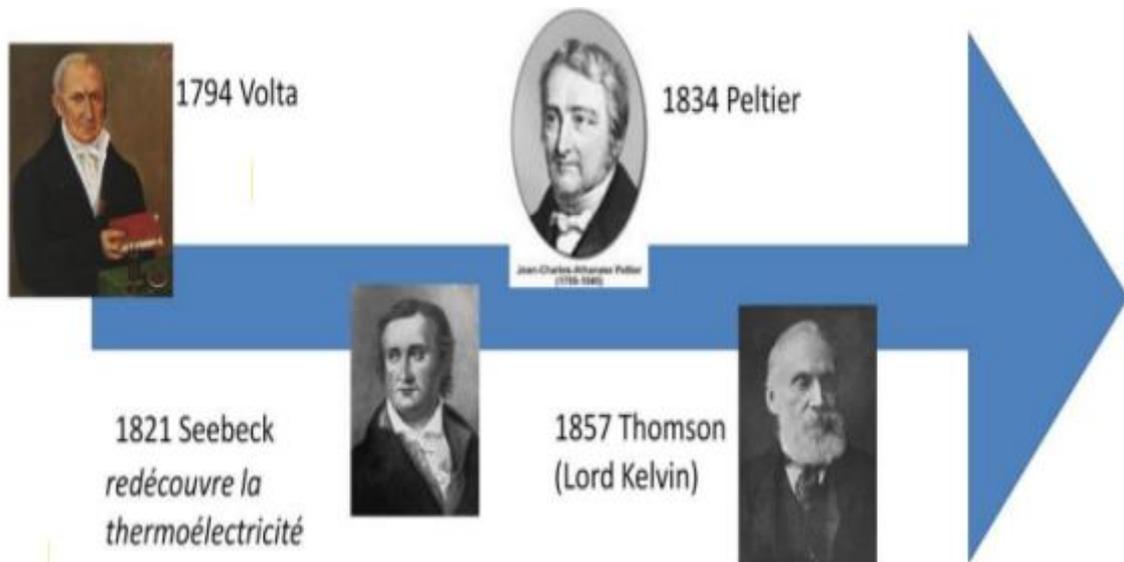


Figure I-2 Chronologie des personnages importants de la thermoélectricité.

I-2. C'est quoi la chaleur et la température ?

On peut définir la chaleur comme une forme d'énergie qui se transfère d'un corps à un autre ou d'une région à une autre, due à la différence de température entre eux. Elle est perçue par le corps humain sous forme de sensation de chaleur.

Et la température est une mesure de la quantité de chaleur présente dans un corps .la température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne des particules qui composent un corps, et elle est liée à l'agitation thermique des molécules.

I-3. C'est quoi l'électricité ?

On peut définir aussi l'électricité comme une forme d'énergie physique qui se manifeste par la présence de particules chargées dans les atomes , se traduisant par des phénomènes physico-chimique, lumineux , magnétique et mécanique .elle est liée à la mobilité ou au repos de ces particules chargées positivement ou négativement.

I-4. Les Effets thermoélectriques

Les phénomènes thermoélectriques dans les chaînes de conducteurs métalliques ou semi-conducteurs mettent en évidence les conversions d'énergie qui s'opèrent en leur sein, l'effet joule mis à part, entre énergie d'agitation thermique et énergie électrique des charges en mouvement, la thermoélectricité est connue par trois effets principaux :

I-4.A. L'effet Seebeck

I-4.A.1. Schéma Et Principe Et coefficient

Soit deux matériaux a et b de nature différente reliés entre eux par 2 jonctions de température T. Une des jonctions est portée à la température T_1 tel que $T_1 > T_2$. Une différence de tension apparaît alors entre les jonctions froide et chaude. Considérons maintenant a et b comme des semi-conducteurs respectivement de type n et de type p. L'effet Seebeck s'explique par la diffusion de porteur de charge, e^- (électrons) ou e^+ (trou) du côté chaud vers le côté froid. Pour un circuit ouvert les e^- (électrons) se massent dans la partie froide du matériau de type n alors que les e^+ (trou) se massent dans la partie froide du matériau de type p. La partie froide du semi-conducteur n sera donc polarisée négativement et celle du semi-conducteur p positivement. Nous sommes donc en présence d'une différence de charges qui a pour effet de créer une différence de potentiel entre les 2 extrémités froides de ces matériaux.

[2]

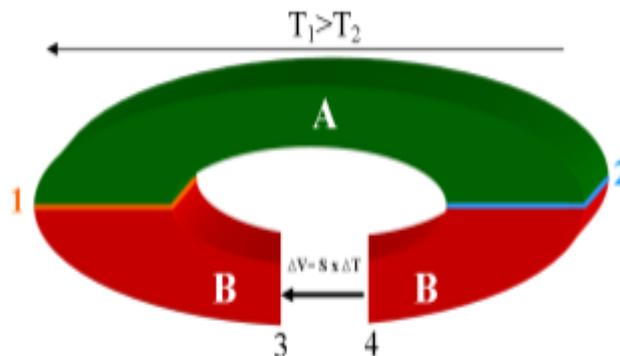


Figure I-3: illustration schématique de l'effet Seebeck.

Une différence de température dT entre les jonctions de deux matériaux A et B implique une différence de potentiel électrique dV selon l'équation suivante :

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

Avec :

- dT : la différence de la température (K).
- dV : la différence de tension (V).

Où S est Le coefficient Seebeck, et également appelé « **Pouvoir Thermoélectrique** » s'exprime en $V.K^{-1}$ (ou plus généralement en $\mu V.K^{-1}$ au vu des valeurs de ce coefficient dans les matériaux usuels). Les coefficients Seebeck des deux matériaux sont reliés au coefficient Seebeck du couple selon l'équation :

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (I.2)$$

Avec:

- S_A : coefficient Seebeck du matériau (A), (V/K).
- S_B : coefficient Seebeck du matériau (B), (V/K).

I-4.A.2. Applications

L'application principale de cet effet est la mesure de température. En effet pour 2 matériaux donnés la différence de tension ne dépend que de la différence de température. On peut donc déduire de la f.é.m. mesurée l'écart de température entre les 2 jonctions. La deuxième application, et non des moins intéressantes, est celle du thermo générateur, soit un générateur fonctionnant grâce à une différence de température. De telles applications sont utilisées en Russie pour alimenter, grâce à une lampe à pétrole, un poste de radio dans les régions reculées n'ayant pas accès à l'électricité [2].

I-4. B. Effet Peltier

I-4.B.1.Schéma et Principe et coefficient

L'effet de Peltier est réversible, soit une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un

courant électrique. Donc Cet effet est inverse à celui de Seebeck. C'est à dire : Si l'on fait passer un courant dans un circuit avec 2 conducteurs différents ayants leur jonction à une même température, la chaleur est absorbée à une jonction et restituée à l'autre. Considérons maintenant A et B comme des semi-conducteurs respectivement de type n et de type p. La jonction qui absorbe de la chaleur est alors celle dans laquelle le courant passe du matériau de type n (B) au matériau de type p (A) soit la jonction à la température T_1 . Inversement celle qui la restitue est la jonction dans laquelle le courant passe du matériau de type p (A) au matériau de type n (B) soit la jonction à la température T . On a donc $T > T_1$. [2]

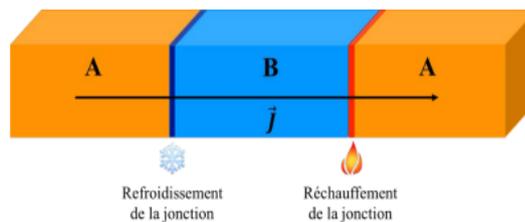


Figure I-4 : effet Peltier entre deux matériaux.

I-4.B.2. Coefficient Peltier

Dans le cas de l'effet Peltier, un courant électrique I est imposé à un circuit composé de deux matériaux, ce qui entraîne une libération de chaleur Q à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction, selon :

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I} \quad (I.3)$$

I-4.B.3. Applications

Les applications les plus intéressantes de cet effet se trouvent dans le domaine de la réfrigération miniature de faible puissance et en particulier dans l'aéronautique et l'électronique. Les réfrigérateurs thermoélectriques présentent des caractéristiques pour le moins très intéressantes : longue durée de vie, précisions, fiabilité, silence. Ils ont cependant un faible rendement. Toute fois des modèles de glacières portables fonctionnant sur allume-cigares sont commercialisés par certaine entreprise. [2]

I-4.C. Effet Thomson

I-4.C.1. Schéma et Principe

Soit une absorption de la chaleur du milieu extérieur quand le courant circule dans le sens inverse de la différence de température, et un dégagement de chaleur quand le courant circule dans le sens de la différence de température. Réciproquement un courant électrique est généré si le matériau est soumis à un gradient de température et à un flux de chaleur. Dans l'effet Thomson on utilise un seul matériau (pas de jonction). Le matériau est affecté par le gradient thermique et échange de la chaleur avec l'environnement extérieur à travers le courant, ce qui signifie que lorsque le courant est fourni et qu'il existe un gradient de température, selon le sens du courant, la chaleur est soit absorbée, soit rejetée. [2]

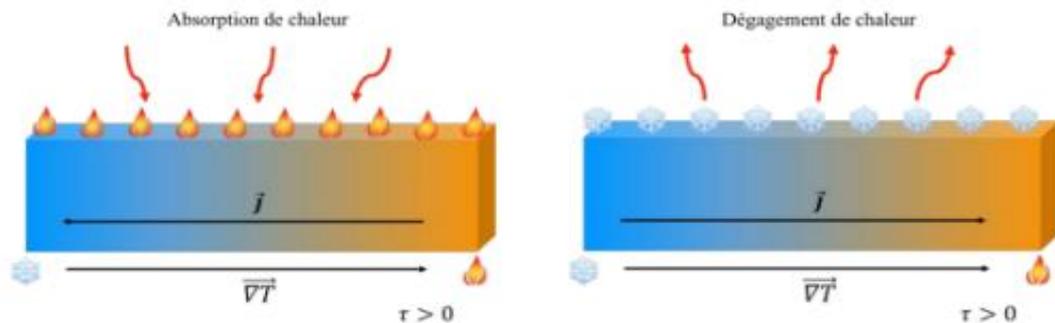


Figure I-5 : effet Thomson dans un matériau.

I-4.C.2. Le coefficient de Thomson

Contrairement aux coefficients Seebeck et Peltier, le coefficient Thomson peut être défini directement pour un seul matériau. Lorsque sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique, il y a génération ou absorption de chaleur dans chaque segment de matériau pris individuellement.

Le gradient de flux thermique au sein du matériau est alors sous la forme suivante :

$$dQ_v = -\beta \times \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{j} \quad (I.4)$$

Avec:

- ✓ dQ_v : représente la quantité de chaleur émise (comptée en positif) ou absorbée (Comptée en négatif) par unité de volume du matériau (en $W.m^{-3}$).
- ✓ β : le coefficient de Thomson (en $V.K^{-1}$).

- ✓ T : la température du matériau (en K).
- ✓ r: le point.

Le vecteur j : le flux de charge (en $A.m^{-2}$) [3].

I-5. Effet Joule :

L'effet Joule est la dissipation d'énergie électrique sous forme de chaleur lors du passage d'un courant électrique à travers un conducteur. Cette est causé par les collisions des électrons, dont le flux forme le courant électrique, avec les atomes composant le matériau conducteur traversé. [4]

L'effet Joule n'est pas vraiment considéré comme un effet thermoélectrique, mais il apparait souvent comme un phénomène indésirable dans la caractérisation des coefficients thermoélectriques.

La chaleur Joule s'exprime par la relation suivante :

$$Q_{joule} = R \cdot I^2 \quad (I.5)$$

Avec :

R est la résistance électrique du matériau.

I-6. Les relations de Kelvin

Les trois effets Seebeck, Peltier et Thomson sont liées entre eux par les relations de Kelvin suivants:

$$S_{ab} = \frac{\pi_{ab}}{T} \quad (I.6)$$

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (I.7)$$

I-7. Les grandeurs Physique pour la classification des matériaux thermoélectrique

I-7.1. Le facteur de mérite ZT

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

$$ZT = S^2 T \cdot \frac{\sigma}{K} \quad (I.8)$$

Avec:

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

Ainsi il est possible de caractériser les propriétés thermoélectriques du matériau à une température donnée.

D'un point de vue qualitatif, un bon matériau thermoélectrique doit posséder :

- ✓ Un bon coefficient Seebeck S pour générer les effets attendus
- ✓ Une bonne conductivité électrique σ pour minimiser les pertes de chaleur par effet joule donc pour augmenter le courant qui traverse la charge
- ✓ Une faible conductivité thermique k pour maintenir un gradient de température appréciable aux bornes du matériau. [5]

I-7.2. La conductivité électrique σ

La conductivité électrique mesure la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique et est l'inverse de la résistivité électrique ρ . Cette grandeur s'exprime en S/m et est définie par l'Équation 9. Pour un semi-conducteur, à température ambiante, la conductivité électrique peut varier de 10^{-6} à 10^4 S/m.

L'expression mathématique de la conductivité électrique des matériaux est :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (\text{I.9})$$

Avec μ , la mobilité des porteurs de charge. La mobilité s'exprime en $m^2/V.S$ et dépend de la charge élémentaire, de la masse effective et du temps moyen τ entre deux collisions de charges selon la relation :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{I.10})$$

Dans le cas des semi-conducteurs, la conduction électrique ne se fait que lorsque l'énergie est suffisante pour franchir la bande interdite. Cela peut être mis en relation avec la concentration de porteurs de charge et la largeur de la bande interdite :

$$n = N_0 \exp\left(\frac{-E_G}{2K_B T}\right) \quad (\text{I.11})$$

Où N_0 est le nombre d'états possibles par unité de volume et E_G est la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

Il existe deux méthodes principales pour améliorer la conductivité électrique, soit en augmentant la concentration de porteurs de charge (en diminuant la largeur de la bande interdite par exemple), soit en augmentant largement la mobilité. Ces voies sont cependant contradictoires avec l'amélioration du coefficient Seebeck [6].

I-7.3. La conductivité thermique k

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur en réponse à un gradient thermique. Ce transfert de chaleur est permis grâce à deux contributions : la conductivité thermique électronique qui s'effectue par déplacement des charges et la conductivité thermique de réseau qui s'effectue par les vibrations du réseau appelées aussi phonons. La conductivité thermique k est la somme de ces deux contributions:

$$K = K_e + K_r \quad (I.12)$$

Avec K_e et K_r respectivement les conductivités thermiques électroniques et de réseau.

La conductivité thermique électronique est reliée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz selon la relation suivante :

$$K_e = L_0 \sigma T = ne\mu L_0 T \quad (I.13)$$

Où L_0 est une constante appelée « nombre de Lorenz » et vaut entre $1,6 \cdot 10^{-8}$ Et $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ j}^2/\text{k}^2 \cdot \text{c}^2$ Selon la dégénérescence du semi-conducteur. Cette dernière équation montre la dépendance de la conductivité thermique électronique à la concentration de porteurs de charge.

Cette conductivité thermique et la conductivité électrique augmentent ou diminuent toutes deux avec une variation de la concentration de porteurs, or, ces deux grandeurs agissent de manière opposée sur le ZT.

Pour sa part, la conductivité thermique due aux phonons K_r est donnée par :

$$K_r = \frac{C v_s l_{ph}}{3} \quad (I.14)$$

Où C : est la chaleur spécifique des phonons par unité de volume, V_s est la vitesse moyenne des phonons et l_{ph} est le libre parcours moyen des phonons. Cette composante de la conductivité thermique ne dépend pas de la concentration de porteurs de charge, mais elle est

influencée par plusieurs facteurs tels que la structure cristalline et les paramètres du réseau: elle peut donc en principe être modifiée sans affecter le facteur de puissance. La plus grande partie de la chaleur est transportée par les phonons acoustiques [6].

I-8. Dispositifs couple thermoélectriques

Nous avons vu que les effets Seebeck et Peltier peuvent s'appliquer à un seul matériau thermoélectrique. Néanmoins, l'effet Peltier nécessite la présence de deux matériaux et plus particulièrement leur jonction. En associant deux matériaux thermoélectriques électriquement en série et thermiquement en parallèle, l'un dopé N et l'autre dopé P, on crée un couple thermoélectrique .La (Figure I-6) qui bénéficiera non seulement de l'effet Peltier mais également de la somme des effets Seebeck et Thomson des deux matériaux. on utilise le plus généralement des couples de semi-conducteurs. L'un des matériaux est un semi-conducteur de type p (présentant un coefficient Seebeck $S > 0$) l'autre de type n (présentant un coefficient Seebeck $S < 0$).

La jonction entre les deux matériaux est réalisée par une languette métallique soudée entre les deux extrémités des matériaux. Cette jonction porte le nom usuel de « soudure chaude » et sera installé dans le milieu dont la température est à mesurer.

Les deux autres extrémités sont à relier aux bornes d'un voltmètre. Les deux jonctions formées aux bornes du voltmètre portent le nom usuel de « soudures de référence » ou « soudures froides ». Le thermocouple est utilisé pour la mesure de la température. Ils sont bon marché et permettent la mesure dans une grande gamme de températures. [7]

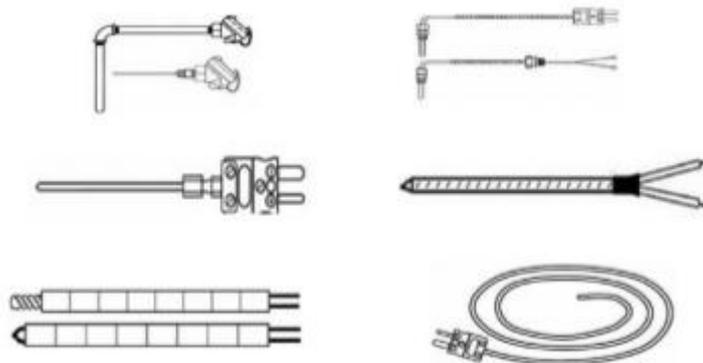


Figure-6:différentes formes de thermocouple (composé de deux branches semi-conductrices n et p)

I-8. Les modules thermoélectriques :

Le module thermoélectrique est complètement solide et stable, ce qui signifie qu'il n'a pas besoin de fluide ou de pièces mobiles pour son fonctionnement. Son architecture est très simple et ne varie pas en fonction de l'utilisation (production d'électricité ou refroidissement).

Le cas le plus simple consiste à combiner un matériau de type n avec un autre matériau de type p appelé thermocouple. Ces éléments sont connectés électriquement en série et thermiquement connectés en parallèle.

Cependant, la tension générée par un seul thermocouple est très faible (les meilleurs matériaux sont des centaines de microvolts par degré). Pour pallier ce problème, un module associe généralement plusieurs thermocouples en fonction de leur utilisation et de l'espace disponible (Figure I-7).

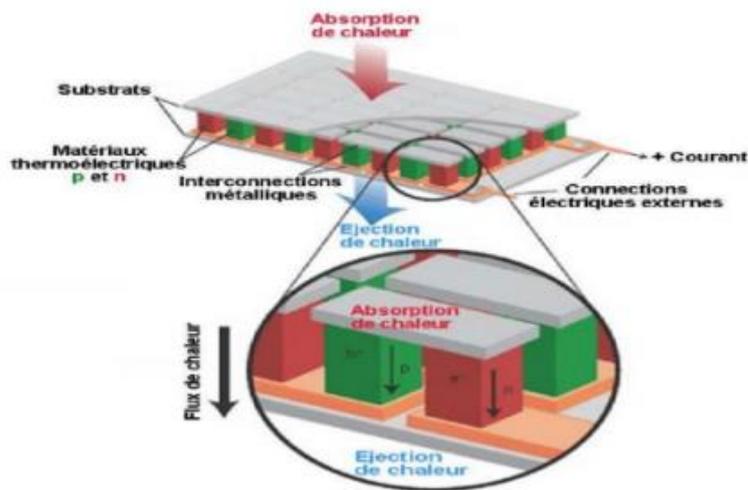


Figure I-7: Schéma d'un module thermoélectrique. [8]

I-9. Générateur thermoélectrique

La génération d'électricité et le refroidissement sont produits par des machines thermiques appelées convertisseurs thermoélectriques, générateurs thermoélectriques ou encore refroidisseurs thermoélectriques.

Dans la pratique les applications thermoélectriques utilisent des semi-conducteurs de type n et p placés thermiquement en parallèle et reliés électriquement en série par un matériau dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. En effet les semi-conducteurs n et p ont un courant créé de sens opposé pour une même différence de température. Ceci est exprimé par un coefficient de Seebeck positif pour les semi-conducteurs type p et un coefficient de Seebeck négatif pour ceux de type n. [9]

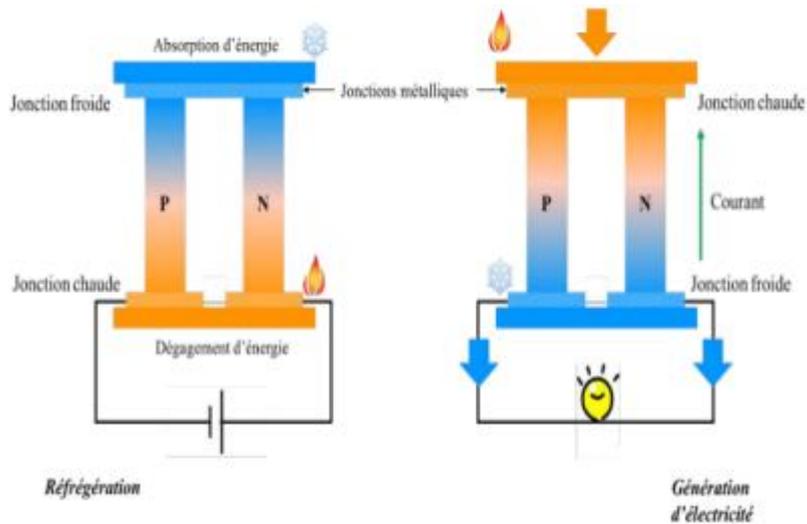


Figure-8: Conversion d'énergie par effet thermoélectrique : (a) Réfrigération et (b) Génération

I-10. Avantages et inconvénient de la thermoélectricité

Ils y a beaucoup d'avantages on distingue :

❖ Avantages

- ✓ Dispositif à l'état solide, sans partie mobile
- ✓ Silencieux, pas de vibration
- ✓ Fiable, pas de maintenance
- ✓ Longue durée de vie
- ✓ Compact, Fiable taille
- ✓ Stabilité de fonctionnement
- ✓ Installation simple
- ✓ Contrôle précis de la température pour
 - * Refroidir
 - * Réchauffer
 - * Stabiliser en température.

❖ Inconvénients

- 1) Faible performance;
- 2) Cout. [10]

Chapitre II
Les matériaux thermoélectriques
" Classements et Applications "

II-1. Introduction

Depuis la découverte du premier effet thermoélectrique il y a 190 ans, et malgré leur utilisation dans des applications spécifiques, les matériaux thermoélectriques n'ont pas encore trouvé une place dans la commercialisation à grande échelle pour des applications domestiques ou génération d'électricité compétitive. Le pouvoir thermoélectrique de ces matériaux doit être supérieur à 2 pour pouvoir envisager la concurrence des systèmes de réfrigération actuels et les générateurs d'électricité classiques, cette valeur n'a pas encore été atteinte en industrie.

Les matériaux thermoélectriques sont des alliages de métaux ou de composés chimiques capables de convertir directement l'énergie thermique en énergie électrique et vice versa. Actuellement, il est utilisé pour le refroidissement à l'état solide, en utilisant la chaleur perdue, ainsi que pour la production d'énergie électrique dans l'espace.

Dans ce chapitre on va détailler les matériaux que capables d'être utilisés pour la thermoélectricité. Nous pouvons distinguer les matériaux conventionnels et les nouveaux matériaux apparus au fil des années suite à la découverte de nouvelles approches pour améliorer les performances et récemment suite à des restrictions d'utilisation de certains éléments comme le plomb.

Les matériaux solides sont classés en trois catégories selon leurs propriétés électriques : les isolants, les semi-conducteurs et les métaux. [11]

II-2. Les types des matériaux thermoélectrique

Tout d'abord, Les meilleurs matériaux actuels présentent des ZT légèrement supérieur à 1. Nous retrouvons ce facteur dans l'expression du rendement η_{th} . Plus le facteur de mérite est élevé plus le matériau est bon. C'est à dire un coefficient Seebeck (S) élevé, une conductivité électrique (σ) élevée et une conductivité thermique (λ) faible. La figure (II.1) ci-dessous représente l'évolution des propriétés thermoélectriques des principales catégories de matériaux en fonction de ces trois paramètres. Alors, cette figure nous montre la dépendance des paramètres S et σ entre eux, mais également leur dépendance par rapport à la concentration en porteurs de charge (électrons et trous), tout comme pour λ .

De cette manière, on peut observer que le coefficient Seebeck et la conductivité électrique varient de manière opposée en fonction de la concentration en porteurs de charge. De plus, les meilleurs matériaux thermoélectriques sont généralement ceux qui ont une faible concentration en porteurs, tandis que les matériaux avec une forte concentration en porteurs présentent les meilleures conductivités électriques.

A autre façon, la contribution électronique à la conductivité thermique augmente avec la conductivité électrique, tandis que la contribution du réseau reste constante. En considérant un

compromis, les matériaux thermoélectriques les plus performants se trouvent donc dans une plage de concentration en porteurs comprise entre 10^{18} et 10^{20} .m^{-3} . [12]

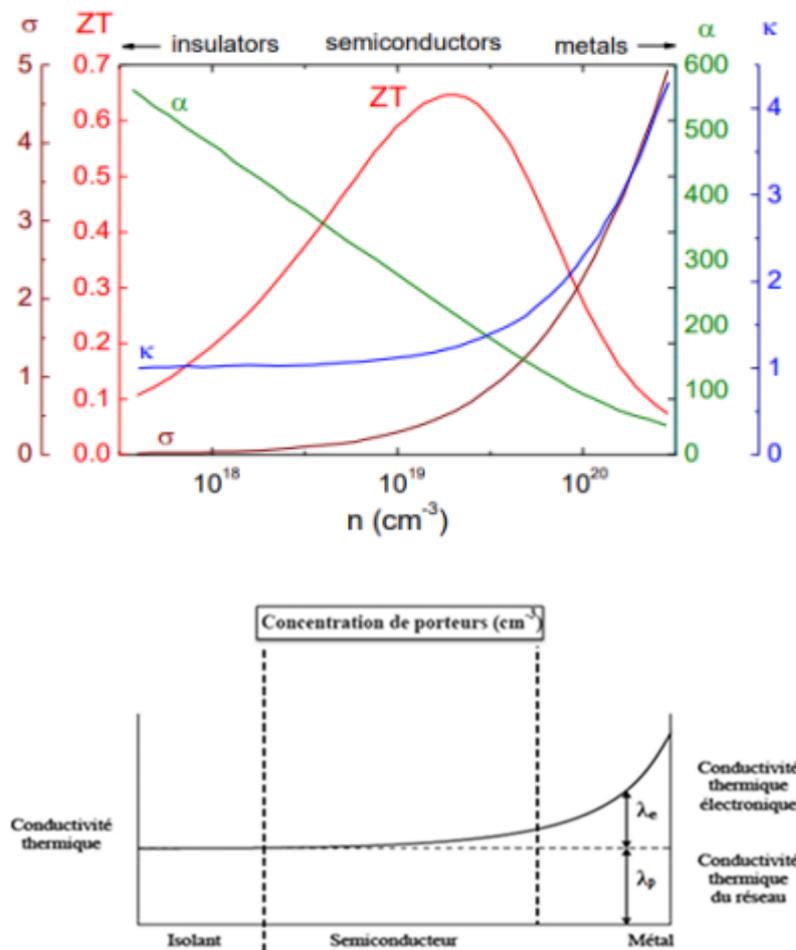


Figure II- 1: Représentation schématique du pouvoir thermoélectrique S , de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique κ , et du facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs n à température ambiante.

En effet, pour augmenter la conductivité électrique il faut augmenter la concentration des porteurs de charge, mais en général ceci a pour conséquence la diminution du coefficient Seebeck et l'augmentation de la conductivité thermique. Par conséquent, le facteur de mérite décroît ou n'augmente pas. Cette influence des porteurs de charge sur les propriétés thermoélectriques est représentée sur la Figure (II-1) représente les variations de ses trois paramètres en fonction du logarithme de la concentration en porteurs de charge, pour trois groupes des matériaux, isolants, semi-conducteurs et métaux [12].

II-3. Le rendement de conversion thermoélectrique

Le rendement de la thermo génération (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 :

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

(Φ) est caractérisé par le rapport de la puissance thermique émise du côté froid Q_f , que l'on essaye de maximiser et la puissance électrique (W) fournie au module que l'on souhaite minimiser. [13]

$$\Phi = \frac{Q_f}{W} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \times \frac{\sqrt{(1+ZT)} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{(1+ZT)} + 1} \quad (\text{II.2})$$

$$T = \frac{T_c + T_f}{2} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

ZT : Le facteur de mérite.

T_c : Température coté chaud.

T_f : Température coté froid.

De tout cela nous distinguant qu'il existe plusieurs types des matériaux thermoélectriques comme suite :

II-3.1. Les isolants

Sont Les matériaux dont la bande de conduction supérieure est totalement remplie, avec une bande interdite dont la largeur est bien supérieure à l'énergie d'agitation thermique $kT = 0,026$ eV. Il n'est pas possible d'accélérer des électrons avec un champ électrique extérieur car il n'est pas d'état d'excitation libre de faible énergie, Figure (II-1).

II-3.2. Les matériaux Semi-conducteurs

C'est une classe de matériaux qui se situe entre les métaux conducteur, tel que le cuivre et les isolants comme le plastique, dont la résistivité varie entre $10^{-5}\Omega\text{cm}$ et $10^4\Omega\text{cm}$. Le transport électrique se fait par les porteurs de charges électrons et trous. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé par des atomes impuretés).

Les semi-conducteurs sont utilisés pour la génération et la réfrigération thermoélectrique grâce à leurs rendements de conversion énergétique élevée. Le facteur (ZT) est employé pour caractériser les semi-conducteurs car celui-ci permet d'aborder le problème simplement sans se

préoccuper de l'application vissée (génération électrique ou réfrigération). L'objectif est de trouver des matériaux possédant simultanément un coefficient Seebeck élevé : une conductivité thermique faible, et une conductivité électrique forte. [14]

II-3.3. Les Conducteurs

Ce sont les métaux, ayant la plus faible résistivité à température ambiante, typiquement inférieure à $10^{-5} \Omega\text{cm}$. La conduction électrique de ces métaux s'effectue essentiellement au moyen des électrons libres situés dans les couches périphériques des atomes qui les constituent.

Les meilleurs matériaux conducteurs sont les métaux. Voici le classement des métaux les plus conducteurs, par ordre de conductivité : (Argent, Cuivre, Or, Aluminium, Zinc, Nickel, Fer, Etain, Platine, Palladium, Plomb). Du fait de leur prix élevé, l'argent et l'or, excellents conducteurs, sont rarement utilisés à des fins de conductivité électrique [14].

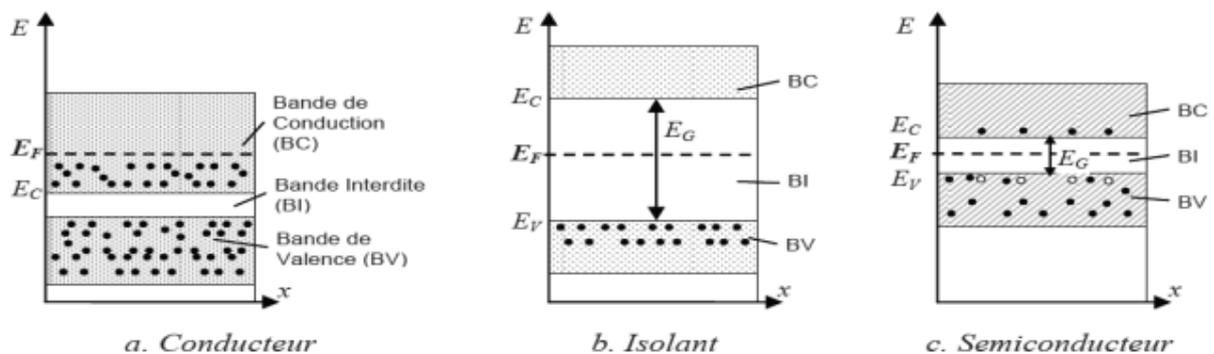


Figure II-2 : diagramme de bande d'énergie d'un conducteur, d'un isolant et d'un semi-conducteur.

II-4. Caractéristiques thermoélectriques des conducteurs (thermocouples)

Les thermocouples sont des capteurs de température qui fonctionnent au moyen de deux conducteurs différents, joints à leurs extrémités. A l'intérieur se trouve un circuit électrique formé par deux conducteurs métalliques de matériaux différents soudés ensemble à leurs extrémités. La force électromotrice délivrée par les thermocouples, à de grands intervalles de température, est une fonction non linéaire de ces derniers. Cependant, cette différence est considérée comme linéaire sur une période de température fine, dont l'amplitude dépend de la précision requise.

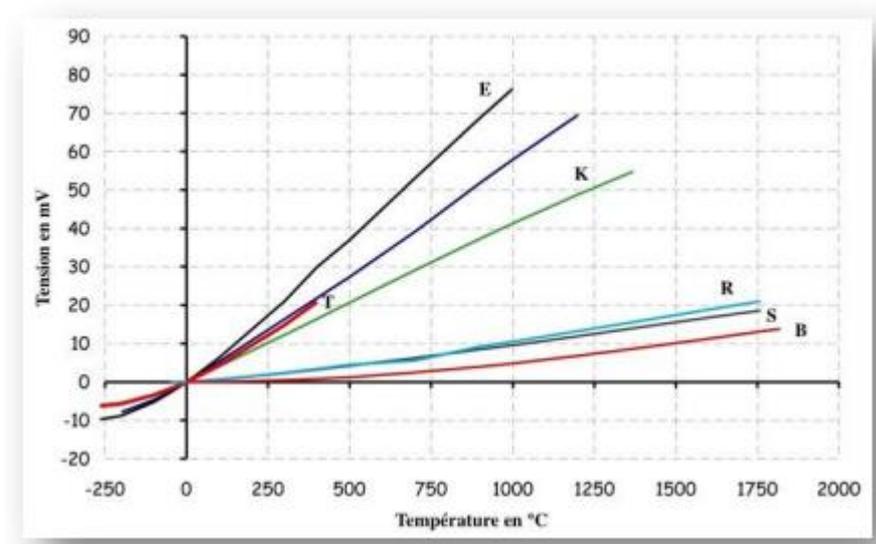


Figure II.3 : FEM en fonction de la température de thermocouples.

La relation qui lie la f.e.m E (en μV) d'un thermocouple à la température T (en $^{\circ}\text{C}$) par une équation polynomiale de la forme :

$$E = \sum_{i=1}^n a_i T^i \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- n l'ordre maximal du polynôme (généralement inférieur à 9)
- a_i des coefficients propres au thermocouple considéré. [15]

II-5. L'optimisation des matériaux thermoélectrique

Les matériaux sont à la base des applications thermoélectriques. La recherche de meilleurs rendements thermoélectriques passe donc par une optimisation des matériaux utilisés. Ce paragraphe présentera les différents aspects qu'il faut améliorer pour optimiser les matériaux électriques. Alors nous avons vu que le rendement d'un convertisseur thermoélectrique dépendait du facteur de mérite des matériaux utilisés. Ce facteur de mérite dépendant lui-même de la conductivité thermique ainsi qu'électrique et du coefficient de Seebeck [16].

II-5.1. Optimisation d'un seul paramètre

II-5.1. A) Optimisation de la concentration de porteurs

La concentration de porteurs pourra être optimisée via le dopage, pour ainsi se rapprocher du maximum du facteur de puissance. Cette constatation découle directement des expressions du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique, puisque l'on voit que c'est dans la zone des semi-conducteurs fortement dopés que le facteur de puissance est le plus élevé.

Cette voie d'amélioration est l'une des plus classiques utilisées dans l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Il est toutefois important de noter que le dopage ambipolaire des matériaux semi-conducteurs n'est ni toujours aisé ni toujours possible expérimentalement : le dopage du semi-conducteur Ga, As avec du silicium est limité par la formation de lacunes de gallium V_{Ga} chargées négativement ce qui compense le dopage par le silicium [16].

II-5.1.B) Minimisation de la conductivité thermique

Afin de diminuer la conductivité thermique, il faut que le libre parcours moyen ou le temps de relaxation soit le plus petit possible. Cette limitation intervient lorsqu'il y a perturbation de la périodicité du réseau cristallin. On peut citer par exemple:

- L'utilisation de structures cristallines compactes constituées d'éléments lourds.
- L'introduction de centres de diffusion des phonons comme des atomes de masses atomiques importantes dans le réseau à travers la formation de solutions solides ou des dislocations ou encore des nanoparticules.
- L'utilisation de structures cristallines complexes comme dans le cas de Zn_4Sb_3 qui présente des propriétés structurales correspondant au modèle de «phonon glass électron cristal» PGEC, ce type de matériaux se comportant comme un verre lorsqu'il s'agit de conductivité thermique et comme un cristal en ce qui concerne la conductivité électrique.

II-5.2 Optimisation synergique de différents paramètres

L'ensemble des stratégies présentes jusqu'à présent s'attache principalement à optimiser soit l'un des deux termes du facteur de puissance, en évitant parfois la dévalorisation du second terme, soit à améliorer la conductivité thermique [16].

II-6. Les matériaux conventionnels

Les matériaux thermoélectriques conventionnels ceux qui sont étudiés depuis les débuts de la thermoélectricité classés en trois grands ensembles qui correspondent aux gammes de température dans lesquels leur facteur de mérite est optimal. Le premier ensemble est celui des matériaux à base de tellure de bismuth le second est celui des matériaux dérivés du tellure de plomb et le troisième correspond aux matériaux de type silicium-germanium [17]. Ces ensembles ont été définis en fonction de leur gamme de température optimale comme l'illustre la figure (II-3). On peut distinguer trois gammes de température:

❖ Les matériaux pour les basses températures et autour de la température ambiante

Pour les basses températures (de l'ambiante jusqu'à $\sim 450K$), le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique est à base de bismuth et de tellure Bi_2Te_3 , de

meilleures performances sont obtenues lorsqu'il est combiné à Sb_2Te_3 ou Bi_2Te_3 . Les alliages à base de bismuth et d'antimoine sont les meilleurs matériaux thermoélectriques de type n. Il n'existe pas de bon matériau de type p à très basse température. Le meilleur facteur de mérite ZT obtenu est de 1,1 à ± 50 K autour de la température ambiante, avec un coefficient Seebeck $S \sim 225 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, une conductivité électrique $\sigma \sim 105 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ et une conductivité thermique $\kappa \sim 1,5 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$. Au-delà de 450 K, les composés à base de Bi_2Te_3 ne sont plus stables chimiquement

❖ Les matériaux pour les températures intermédiaires

Pour une utilisation à moyenne température (550 K-750 K à peu près), le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb PbTe et ses dérivés $(\text{PbSn})\text{Te}$ (Sn = étain). Les deux composés PbTe et SnTe peuvent former une solution solide complète ce qui permet d'optimiser le gap (bande interdite du semi-conducteur) à la valeur désirée. Les meilleurs matériaux obtenus ont des facteurs de mérite proches de l'unité autour de 700 K.

Cependant, ces valeurs sont obtenues uniquement dans les matériaux de type n. Le PbTe ne peut donc à l'heure actuelle constituer à lui seul les deux branches d'un thermo-élément. Alors, la branche p est donc généralement constituée d'un matériau de type TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent), qui lui permet d'obtenir des facteurs de mérite supérieurs à l'unité à 700 K uniquement en type p.

Il est nécessaire de développer un nouveau matériau qui peuvent être utilisés à la fois en type p et en type n pour les températures intermédiaires. Il est en effet plus facile industriellement d'utiliser le même type de matériau pour les deux branches (et cela permettrait de plus d'éliminer le tellure fortement toxique). [17]

❖ Les matériaux pour les hautes températures

Dans les hautes températures les alliages utilisés sont à base de silicium et de germanium (SiGe). C'est un alliage de ce type qui fut utilisé par les sondes spatiales Voyager pour leur fournir en électricité. Ces matériaux possèdent des bonnes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K [17]

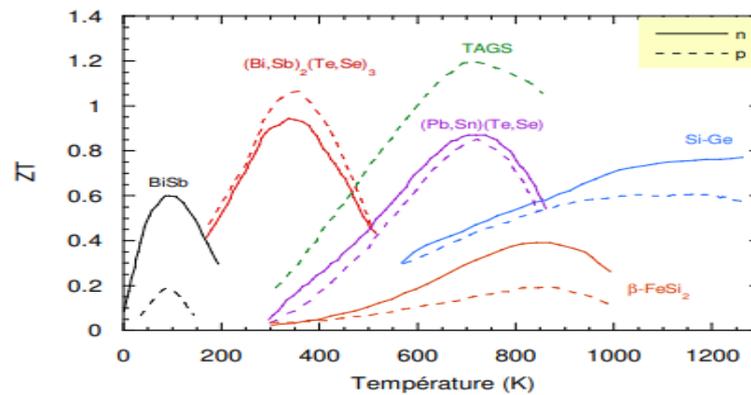


Figure II.4: Evolution du facteur de mérite de différents matériaux conventionnels en fonction de la température [17].

II-7. Les matériaux composites

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux ou plus de natures différentes. Un matériau composite peut être, par exemple, un matériau composite à matrice organique (CMO), un matériau composite à matrice céramique (CMC) ou un matériau composite à matrice métallique (CMM) .

Se complétant et permettant d'aboutir à un matériau hétérogène dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Chapitre II Classification des matériaux thermoélectrique et leurs applications, Le principal intérêt de l'utilisation des matériaux composites provient de ses excellentes caractéristiques. Ils disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels [18].

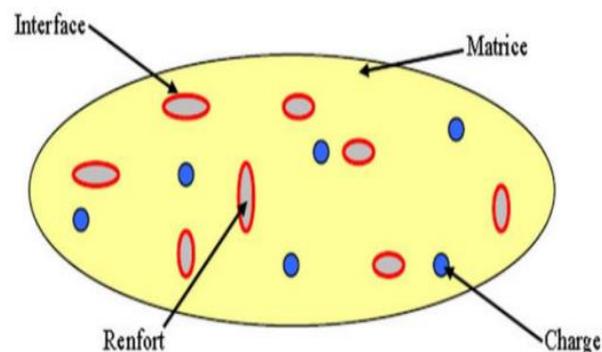


Figure II-5 : Schéma d'un matériau composite.

Les matériaux composites apportent de nombreux avantages fonctionnels suivants :

- Légerité;
- Grande résistance à la fatigue,
- Libération de formes,
- Maintenance réduite,
- Une bonne isolation électrique [18]

II-8 Les matériaux organiques

Les matériaux organiques sont des matériaux d'avenir pour la conversion de chaleur en électricité dans des gammes de température modérées (type. $< 200^{\circ}\text{C}$). Par rapport aux matériaux inorganiques généralement utilisés (ex : $\text{Bi}_{2,3}$), les matériaux organiques présentent les nombreux avantages d'être légers, flexibles, abondants, à bas coût, facilement utilisables sur de larges surfaces et avec des propriétés électroniques ajustables grâce à la chimie. Le développement des matériaux organiques pour la thermoélectricité a réellement au début des années 2010.

Il est rapidement apparu que le contrôle du dopage est crucial pour obtenir un facteur de puissance thermoélectrique le plus élevé possible [18].

II-9. Matériaux hybrides

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux.

Un matériau hybride est un assemblage constitué d'un matériau organique (matrice) et d'un matériau inorganique (souvent dispersé sous forme nanométrique). Ainsi, le résultat est un matériau composite où la matrice organique peut être isolante ou conductrice et où les nanoparticules inorganiques peuvent se présenter sous diverses formes (nano fils, nanotubes, forme sphérique) L'intérêt de l'hybridation réside dans le fait leur faible dimensionnalité (1D ou 2D).

Pour la thermoélectricité, la déprisions des particules au sein d'une matrice polymère crée des interfaces entre les nanostructures et la matrice aussi peut dispenser d'avantage des phonons, réduisant ainsi le composant réseau de la conductivité. [19]

II-10. Les polymères

Les polymères est une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Un polymère est une suite d'atomes de carbone reliés entre eux et combinés à d'autres éléments (hydrogène, Azote, Fluor, Silicium, Chlore, Oxygène, etc.) Dans le cadre d'un usage en thermoélectricité, l'intérêt se porte sur les polymères avec de bonnes propriétés de conduction électronique. De plus, les polymères sont connus pour posséder de faibles conductivités thermiques. De par leur nature, ces matériaux ciblent un usage autour de la température ambiante. Parmi les différents polymères conducteurs, le PEDOT est l'objet de nombreuses études. Il présente de bons coefficients Seebeck et des conductivités thermiques faibles. Cependant la conductivité électrique est faible également, pondérant les performances de ces matériaux. [20]

II-11 Nouveaux matériaux

De nombreux matériaux thermoélectriques ont été développés à partir des années 1990 pour les raisons expliquées dans le paragraphe intitulé « la naissance de nouveaux matériaux ». Il convient donc de consacrer un paragraphe à leur sujet afin de dresser une liste non exhaustive de ceux-ci [20]

II-11.1. Les Skuttérudites

Ce sont les plus étudiés depuis 10 ans. Ils ont été identifiés en 1928 par Otfedahl. Les Skuttérudites regroupent des composants binaires de compositions MX_3 où M est un atome de métal (cobalt (Co), rhodium (Rh) ou iridium (Ir)) et X un atome de type pnictogène (phosphore (P), arsenic (As) et antimoine (Sb)). Leurs structures laissent 2 emplacements vides permettant d'insérer des espèces dans le réseau. Ce remplissage favorise la modification de (conductivité électrique) et de (conductivité thermique) permettant une augmentation du facteur de puissance ZT (jusqu'à 1,4).

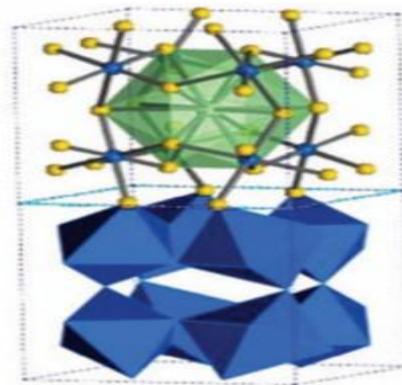


Figure II.6: Structure cristallographique d'une Skuttérudites.

L'atome hôte se situe dans la structure verte, entourée d'atomes jaunes (éléments Bi, Sb, As, P ou N). Les sites métalliques sont représentés en bleu. L'environnement octaédrique de ces sites est représenté en bleu dans la partie inférieure de la figure [21]

II-11.2. Les clathrates

Ces récents matériaux présentent un fort potentiel thermoélectrique. Inorganiques, le plus souvent composés intermétalliques, ce sont des solides périodiques avec des nano cages.

Les cages remplies ont pour effet de diminuer la conductivité thermique atteignant des valeurs proches de celles du verre ou de la silice. Cependant les clathrates doivent subir des transformations avant de devenir des semis conducteurs.

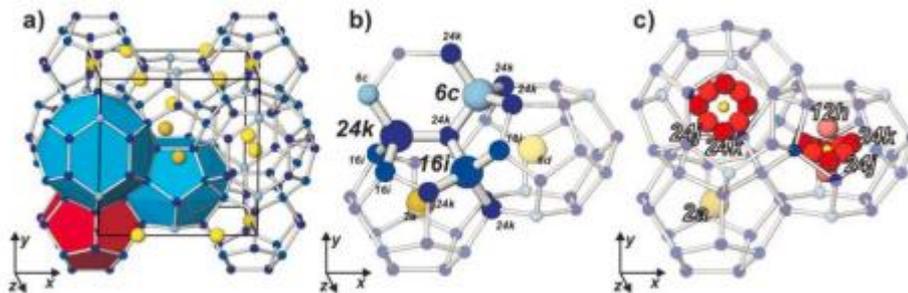


Figure II.7: Structure cristalline du clathrates [21]

II-11.3. Les Oxydes

Les recherches sur les oxydes thermoélectriques ont commencé en 1997, année de la découverte du comme matériau thermoélectrique. Ces oxydes présentent une stabilité chimique intéressante en atmosphère oxydante. De nombreux oxydes ont un coefficient de Seebeck élevé ($S > 100 \mu\text{V}$) et une faible conductivité thermique (λ), mais leur utilisation est limitée par une forte résistance électrique. Les oxydes de type p, à base de cobalt, présentent des performances thermoélectriques élevées et un facteur de mérite d'environ 1. Pour l'instant, les oxydes de type n ont un ZT inférieur à 1 [21].

Les oxydes sont considérés comme des candidats prometteurs pour les futures applications de la thermoélectricité, en raison de plusieurs avantages qu'ils offrent, tels que leur non-toxicité, leur stabilité thermique et leur forte résistance à l'oxydation. Pendant longtemps, les oxydes ont été largement ignorés, mais la découverte en 1997 du composé Na_xCoO_2 comme un matériau thermoélectrique solide a suscité un grand intérêt dans la recherche sur les matériaux oxyde à haut rendement.

Plus spécifiquement, les composés à base d'oxyde de cobalt et leurs dérivés, tels que Na_xCoO_2 et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ont été développés en tant que matériaux thermoélectriques de type p, présentant des performances thermoélectriques élevées. Ces composés peuvent atteindre une valeur maximale de ZT qui approche l'unité, à des températures d'environ 870K [21].

En revanche, les matériaux thermoélectriques de type n (tels que $ZnIn_2O$, $Zn_xAl_{1-x}O...$) montrent de faibles coefficients de mérite ($ZT < 1$) et doivent encore être améliorés, Par exemple, le titanate de strontium $SrTiO_3$ (abrévié STO) et ses composants dérivés en couches $(SrO)(SrTiO_3)_m$, ont montré récemment des performances thermoélectriques prometteuses, pour des températures supérieures à 500K [21] .

Matériaux	S ($\mu V.K^{-1}$)	ρ ($\mu\Omega.cm$)	μ_D ($cm^2.v^{-1}.S^{-1}$)	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	ZT (300K)
Na_xCoO_2	100	200	-	4 à 5	0.3
Ca-Co-O	110 à 150	15000	13	1	0.03 à 0.04
STO	-100	-	0	8	0.08

Tableau II-1: Paramètres thermoélectriques des principales familles d'oxyde [21]

II-11.4. Les semis Heusler

Ils se composent de 4 réseaux cubiques faces centrées interpénétrés, dont un des sous réseaux est remplacé par un sous réseaux de lacunes. Ceci favorise la diffusion de phonons et donc diminue la conductivité thermique. Bien que présentant un produit $S^2\sigma$ très élevé que se soit en type n ou p, sa K reste encore trop élevé [22].

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 $M=Zr, Hf, Ti$)

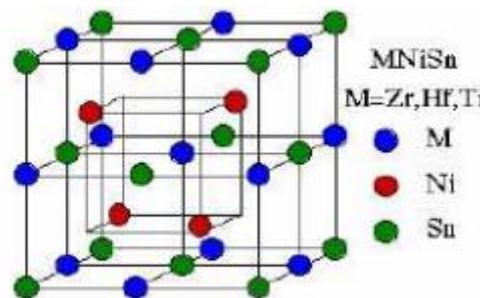


Figure II-8 : structure cristalline du composé Semi-Heusler $MNiSn$. [22]

II-12. Les applications des matériaux thermoélectriques

Les besoins de l'utilisation de l'énergie récupéré dans les environnements engagées plusieurs des études et des recherche de nouveaux matériaux pour une efficacité accrue et extra. Dans ce domaine, la thermoélectricité offre diverses des applications pratiques démontres la polyvalence et l'efficacité de les effets thermoélectrique dans les domaines variées tel que le refroidissement, le chauffage et la production d'électricité donc cette application comprennent :

II-12.1. La réfrigération thermoélectrique

Il existe plusieurs systèmes de réfrigération portables exploitant l'effet Peltier utilisent d'ores et déjà des modules thermoélectriques dans plusieurs domaines, utilisant une faible puissance (≤ 100 W), tels que :

- **Secteur médical** : entretien du refroidissement des enceintes servant au transport du plasma sanguin, ou pour des platines de microscopes.
- **Industries alimentaires** : conservation des aliments, pasteurisation des liquides....
- **Electronique** : refroidissement de transistors de puissance ou de détecteurs optoélectroniques.
- **Rafraîchissement de l'air** : Climatisation à des fins domestiques ou dans le domaine de l'automobile.
- **Dispositifs portatifs** : des glacières commerciales de 12 V qui peuvent être branchés dans les automobiles.
- **Instrumentation** : ajustement de la température des cellules détectrices infrarouge ou des lasers de télécommunication.
- **Production de neige carbonique** : maintien du froid à basse température (-80°C).[23]



Figure II-9: Différentes applications de réfrigération thermoélectrique.

II-12.2. Modules à effet Peltier :

Les performances actuelles des dispositifs thermoélectriques sont bien adaptées à leur utilisation en réfrigération (réfrigérateurs alimentaires (figure), conteneurs utilisés pour le transport d'organes). Les modules à effet Peltier disponibles dans le commerce sont très utilisés pour le refroidissement de composants et systèmes électroniques (microprocesseurs sur-cadencés, diode laser,...) afin de limiter l'échauffement des composants et ainsi augmenter leurs performances et durée de vie.

Ces dispositifs thermoélectriques sont également utilisés pour le refroidissement de systèmes électroniques où la génération de vibrations doit être évitée (autodirecteur de missiles air-air infrarouges). Les industriels travaillent actuellement à l'utilisation de l'effet Peltier pour créer des systèmes de climatisations. [24]

Dans le secteur automobile, cette technologie particulièrement fiable conduirait à la réalisation de systèmes climatiseurs réversibles plus performants que ceux actuellement utilisés. De plus, ces systèmes thermoélectriques sont plus compacts et plus simples à fabriquer que les systèmes actuels.

Enfin, ceux-ci n'utilisent aucun gaz réfrigérant (impact sur l'effet de serre) .



Figure II-10: Mini réfrigérateur et mini climatiseur à effet Peltier. [24]

II-12.3. Module hybride thermoélectrique-photovoltaïque

Les panneaux photovoltaïques soumis à de fortes irradiances (ensoleillement) perdent de leur efficacité car la température peut atteindre 60-80°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.

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. La figure II-représente un module hybrid thermoélectrique-photovoltaïque

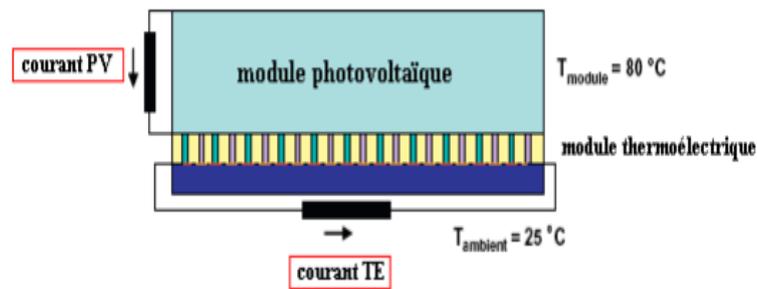


Figure II - 11: schéma d'un module hybride photovoltaïque-thermoélectrique.

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 côté on a la température ambiante de 25 °C . Par définition de l'effet Seebeck on aura génération de courant. [25]

II-13.4. Générateurs thermoélectrique

L'utilisation de la thermoélectricité pour convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager de nombreuses applications prometteuses d'un point de vue économique et environnemental. Depuis 1961, c'est grâce à l'effet Seebeck que des générateurs thermoélectriques ont été développés avec succès pour alimenter notamment sur de longues périodes les sondes spatiales de la NASA (Voyager I et II, Cassini, Galileo...) , ou plus récemment le Rover Curiosity sur Mars. Ces générateurs (RTG) ont comme source de chaleur des radio-isotopes (Figure II.9) et peuvent atteindre une puissance électrique d'environ 300 Watts. Le dioxyde de plutonium (PuO_2) est un combustible nucléaire utilisé comme étant la source chaude qui, par désintégration, fournit la chaleur nécessaire. Les RTG ont également été utilisés pour la sonde spatiale Ulysses (Figure II.10) qui avait pour objectif l'étude insisté des régions voisines du soleil (l'héliosphère), de son équateur à ses pôles sur la durée d'un cycle solaire. Cette sonde a été développée conjointement par l'ESA (Européens Space Agency) et la NASA.

Les RTG sont extrêmement robustes et fiables comme en témoigne les sondes Voyager I et II qui fonctionnent toujours (au-delà du système solaire à présent) plus de 41 ans après leur lancement. [23]

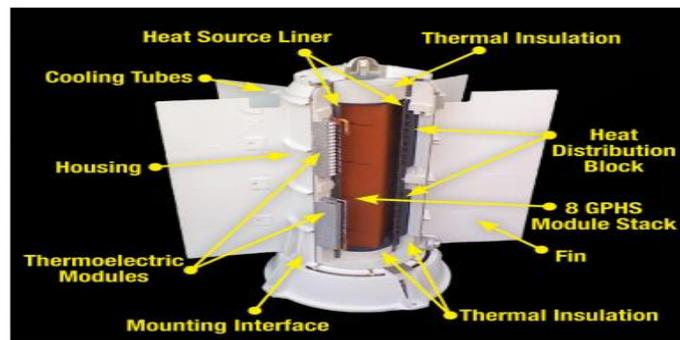


Figure II-12: schéma d'un générateur thermoélectrique GRT



Figure II-13: Photographies de la sonde spatiale Ulysse (à gauche), le Rover Curiosity sur Mars (à droite).

Actuellement, l'utilisation la plus prometteuse de thermo-générateurs concerne le recyclage de chaleur perdue en énergie électrique, notamment en utilisant les énormes quantités de chaleur produites par l'industrie et le secteur automobile. Concernant l'automobile, 70% de l'énergie produite par un moteur thermique lors de la combustion du carburant est perdue sous forme de chaleur. L'utilisation de thermo-générateurs placés sur la ligne d'échappement permettrait la transformation de cette chaleur en énergie électrique et pourrait alimenter les différents dispositifs électroniques de la voiture (figure II.11).

L'énergie produite par ces thermo-générateurs permettrait de réduire l'utilisation d'un alternateur, entraînant ainsi une diminution de la consommation en carburant. Des prototypes équipés de ces dispositifs (BMW, GM) roulent actuellement et les tests ont montré qu'à 125 Km/h le dispositif génère suffisamment d'électricité pour se passer d'un alternateur, entraînant ainsi une économie de carburant d'environ 5%. Les thermo-générateurs permettront donc de diminuer la consommation en carburant et donc de réduire les émissions de gaz à effet de serre. [23]



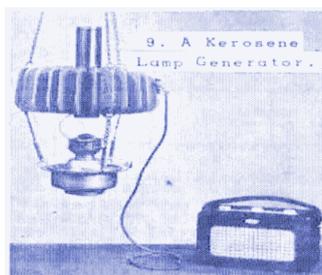
Figure II-14: Représentations de générateurs thermoélectriques équipant des prototypes de véhicule. [23]

II-14 .Les application actuelles

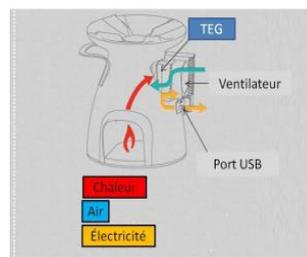
L'utilisation de la thermoélectricité pour convertir un flux de chaleur en courant électrique de prendre de nombreuses application prometteuses en matière économique et propre.

En effet, la chaleur perdue par de nombreux systèmes peut être utilisée en tant que source d'énergie. On peut citer par exemple les radios alimentées par des modules thermoélectriques chauffées par une lampe à pétrole pour les régions lointaines de Sibérie (années50). Et en 2011, la société Biolite a débuté la commercialisation d'un petit four réchaud à bois à combustion performante dont la structure est donnée Figure II-14, produit 2 W sous une tension de 5 V.

Ce type d'application est donc spécifique aux zones isolées ou lointaines où il n'y a pas des réseaux électrique la (figure II.12) représenté l'application d'un module thermoélectrique. [26]



A)



B)



Figure II-15 : A) radio alimente par un module thermoélectrique et B) Biolite CampStove.

II-15. Les applications futures

En utilisant la différence de chaleur entre le corps humain et l'air ambiant il devient possible de réaliser des appareils autoalimentés en énergie. L'exemple le plus connu est la montre Thermique de Seiko (figure II.16). Le gradient de température entre le poignet et l'air ambiant est de 1 K. Des modules implantés dans la montre délivrent au maximum $22\mu\text{W}$ sous 300mV et un amplificateur de tension est donc utilisé pour augmenter la tension à 1,5 V. De cette manière, il devient possible d'alimenter la batterie de la montre. L'utilisation de thermo générateurs est également expérimentée pour l'alimentation électrique d'appareils médicaux qui sont utilisés pour le suivi de certains patients. Cela évite ainsi Aux patients les fréquents passages nécessaires dans les centres médicaux liés au changement de La batterie équipant l'appareil d'analyse. L'autonomie fortement accrue de ces appareils médicaux permet ainsi un suivi à distance du patient et une amélioration de son confort de vie [23].



Figure II-16: Montre et appareil médical (oxymètre à pouls) alimentés par des dispositifs thermoélectriques.

Nouvelle technologie devrait transformer le corps humain en un chargeur d'appareils électronique. TEG wear est une puce qui devrait permettre de recharger un accessoire, tel qu'un casque sans fil. Sa commercialisation est prévue pour cette année.

Les batteries vides et les chargeurs oubliés, c'est bientôt fini ! Dans la future, votre corps suffira à recharger tous vos appareils grâce à la chaleur dégagée. Une alternative futuriste qui ne l'est pas tant que ça. Lors des CES de las Vegas, des dispositifs ont été présentés et ont montré la possibilité de recharger un appareil grâce à la chaleur humaine. [27]

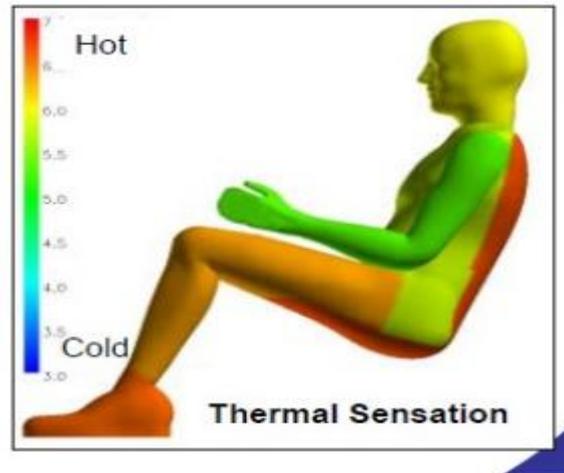


Figure II-17: corps humaine transformée on chargeur thermoélectrique.

Chapitre III

La thermoélectricité dans les semi-conducteurs Cas de composé Mg_2Si

III-1. Introduction

Les semi-conducteurs sont utilisés pour la génération et la réfrigération thermoélectrique grâce à leurs rendements de conversion énergétique élevée. Le facteur (ZT) est employé pour caractériser les semi-conducteurs car celui-ci permet d'aborder le problème simplement sans se préoccuper de l'application visée (génération électrique ou réfrigération). L'objectif est de trouver des matériaux possédant simultanément un coefficient Seebeck élevé : une conductivité thermique faible, et une conductivité électrique forte.

Le siliciure de magnésium Mg_2Si a retenu beaucoup d'attention et a relancé d'importantes recherches pour ces applications dans le domaine de la thermoélectricité. Le Mg_2Si est un matériau constitué d'éléments abondant sur la croûte terrestre, et bon propriété thermoélectrique.

Le composé de Mg_2Si est un semi-conducteur à faible gap indirect. La mobilité des deux types de porteur de charge (électrons et trous) est assez élevée, De même, le Mg_2Si possède une faible conductivité thermique

Ce chapitre a également permis de faire une étude bibliographique approfondie sur les semi-conducteur et on particulier notre étude sur le composé de Mg_2Si (siliciure de magnésium) et nous avons vu leur propriété thermoélectrique (S , k , ZT , σ) en fonction de température.

III-2. Les semi-conducteur

Semi-conducteurs C'est une classe de matériaux qui se situe entre les métaux et les isolants, dont la résistivité varie entre $10^{-3}\Omega \text{ cm}$ et $10^4\Omega \text{ cm}$. Le transport électrique se fait par les porteurs de charges électrons et trous. Les semi-conducteurs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ils sont notamment capables de changer de conductivité sous l'effet de la température, de la lumière ou par addition d'impuretés (dopage). Cette capacité permet de construire des dispositifs permettant d'amplifier, de modifier ou de convertir une énergie incidente. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé par des atomes impuretés). [14]

III-3. Les type des semi-conducteur

III-3.a) Semi-conducteur simple

C'est un semi-conducteur composé d'un seul élément atomique tels que les semi-conducteurs qui appartiennent à la colonne IV de classification périodique comme le silicium (Si) et le germanium (Ge).

III-3. b) Semi-conducteur composé

C'est un semi-conducteur composé d'au moins deux types d'atomes différents. Ils peuvent être des semi-conducteurs binaires qui appartiennent aux différentes classes II-VI, III-V, IV-IV, IV-VI.....etc. Il existe aussi des semi-conducteurs ternaires composés de trois types d'atomes et des semi-conducteurs quaternaires composés de quatre types d'atomes. [28]

Le tableau III.1 donne des exemples de matériaux ou de composés semi-conducteurs en fonction des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau de Mendeleïev [29].

Colonne		Semi-conducteurs
IV		<i>Ge ; Si</i>
III	Binaire	<i>GaAs ; GaP ; Gasb ; InAs ; InP ; InSb</i>
	Ternaire	<i>Al_xGa_{1-x}As ; GaAs_yP_{1-y}</i>
	Quaternaire	<i>Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}</i>
II	Binaire	<i>CdS ; HgTe ; CdTe ; ZnTe ; ZnS</i>
	Ternaire	<i>Cd_xHg_{1-x}Te</i>

Tableau III.1. Exemple des semi-conducteurs [29].

III-3.c) Semi-conducteur Intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur, il ne comporte aucune impureté (volontaire ou non) et son comportement électrique ne dépend que de la structure du matériau (cas d'un semi-conducteur parfait). En réalité, un semi-conducteur n'est jamais parfaitement intrinsèque mais peut parfois en être proche. . Le monocristal du silicium possède une structure de type tétraédrique c'est à dire que chaque atome est entouré symétriquement de 4 atomes ,Lorsque le corps est parfaitement pur, il est qualifié comme intrinsèque (Exemples : Silicium (Si), Germanium (Ge), Sélénium (Se)Le Silicium est un atome tétravalent : Il possède 4 électrons de valence , Il se comporte comme un isolant à 0 K et sa conductivité

augmente avec la température, À une température ambiante se produit le mécanisme de création de pair électron-trou. [30]

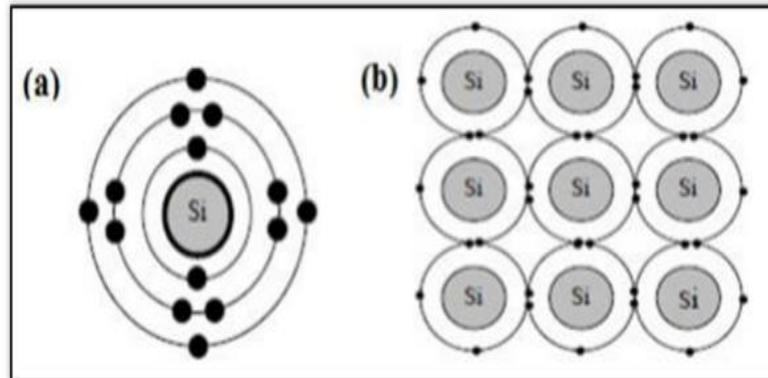


Figure III-1 : (a) Atome de Silicium (b) Cristal de Silicium

III-3.d) Extrinsic

Un semi-conducteur extrinsèque est appelé semi-conducteur dopé, La techniques du dopage augmente, selon la nature des atomes introduits, la densité des porteurs de charge à l'intérieur du matériau semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type N. Si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type P [30]

III-4. Techniques de dopage des semi-conducteurs

Le dopage des semi-conducteurs se réalise par la substitution d'un atome de réseau cristallin par un autre atome, donneur ou accepteur, selon le type de dopage voulu (N ou P), figure III-2. Cette substitution se fait au cours de la fabrication du semi-conducteur et est donc obtenue de façon homogène sur tout le volume du matériau fabriqué. [31]

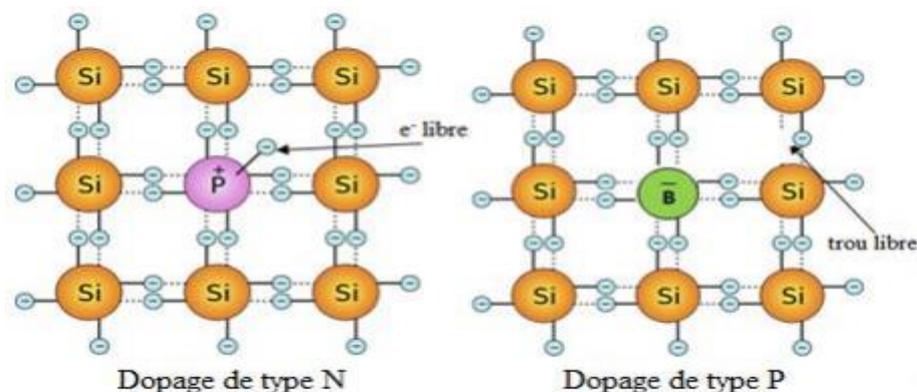


Figure III-2 : Différents types de dopage d'un semi-conducteur.

III-4.1 Semi-conducteur de type N

Pour un tel matériau, des atomes pentavalents de la colonne V de la classification périodique des éléments sont introduits (en général en faible quantité), afin de privilégier la conduction par électrons.

La figure III-3 représente une matrice Si dopée au P. L'atome P possède 5 électrons de valence, quatre d'entre eux entrent en liaison avec les quatre électrons des atomes de Si voisins. Un faible apport d'énergie (0.04eV), par exemple dû à une température différente de 0K , peut libérer le cinquième électron, qui ne trouve pas sa place dans la liaison formée, et qui se retrouve plongé dans le champ positif de l'ion P^+ . De ce fait il devient un électron libre et l'atome pentavalent est appelé "atome donneur" [32].

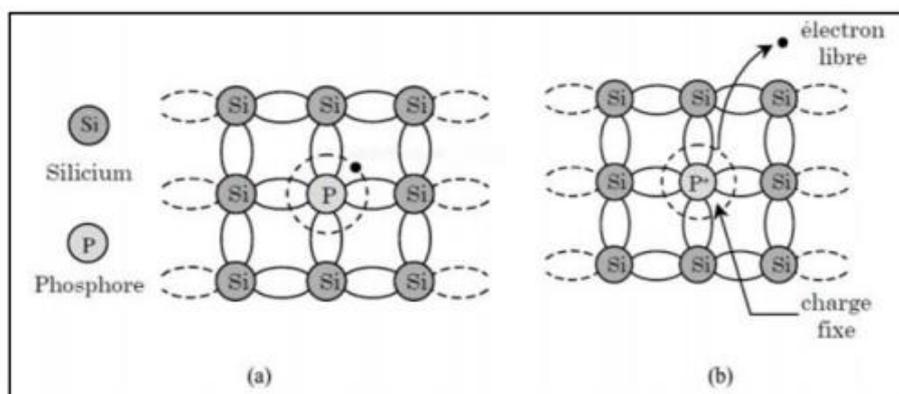


Figure III-3: Silicium dopé au phosphore (a) à $T = 0\text{ K}$ et, (b) à $T \neq 0\text{ K}$.

III-4.2 Semi-conducteur de type P

Cette fois-ci, les impuretés sont de type accepteur ce qui correspond aux atomes de la colonne III de la classification périodique des éléments. Les éléments les plus utilisés dans le dopage sont le bore (B) et le gallium (Ga). La figure III-4 représente une matrice Si dopée au B. L'association avec ses quatre voisins confère à l'atome B sept électrons sur la couche externe ce qui est insuffisant pour le rendre stable et il est alors tenté d'en subtiliser un à un proche voisin. Le B se retrouve donc ionisé négativement (B^-) et on assiste au déplacement d'un trou libre d'atome en atome [32].

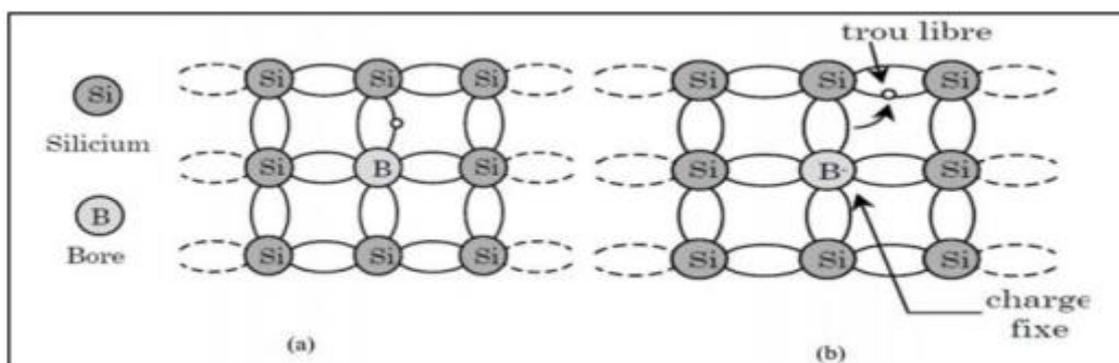


Figure III-4: Silicium dopé au Bore (a) à $T = 0\text{ K}$ et, à (b) $T \neq 0\text{ K}$.

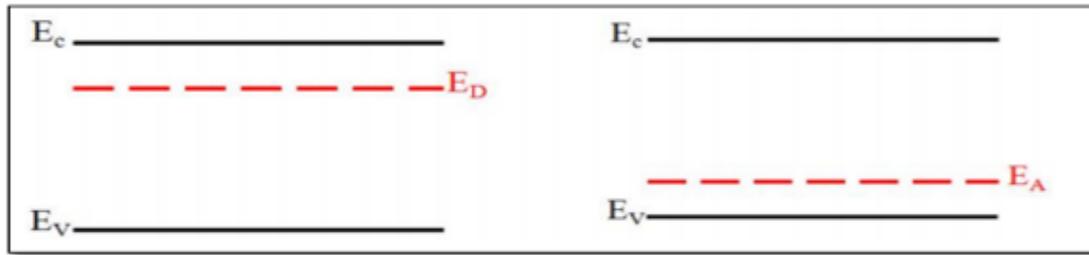


Figure III-5 : Niveau d'énergie (a) pour un dopage de type N, et (b) pour un dopage de Type P.

III-4.3. Définition de la jonction PN

Une jonction PN est constituée de la juxtaposition de deux zones respectivement dopées P et N, tous les deux d'un même matériau semi-conducteur, figure V.1. Cette juxtaposition va créer une jonction qui est la limite de séparation entre les deux parties. On appelle aussi jonction PN ; la région de transition entre une zone dopée P et une zone dopée N.

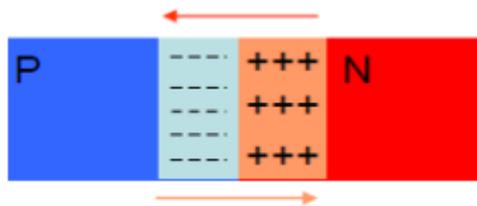


Figure III-6: Jonction PN. [32]

III-4.4. Gap direct – Gap indirect

Les structures de bande représentées dans la figure III-7 font apparaître les deux cas fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs à gap direct situé entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$). Les semi-conducteurs à gap indirect: le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k [33].

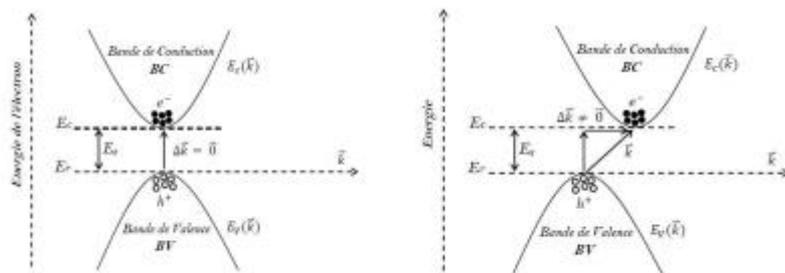


Figure III-7: Structure de bande d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b).

III-5. Les propriétés thermoélectrique des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont principalement influencés par la présence et la concentration de porteurs de charge, à savoir les électrons et les trous.

Les semi-conducteurs dopés, c'est-à-dire ceux qui contiennent des impuretés, peuvent présenter une conductivité électrique améliorée en augmentant la concentration de porteurs de charge [34].

Les semi-conducteurs sont utilisés pour la génération et la réfrigération thermoélectrique grâce à leurs rendements de conversion énergétique élevée. Le facteur (ZT) est employé pour caractériser les semi-conducteurs car celui-ci permet d'aborder le problème simplement sans se préoccuper de l'application visée (génération électrique ou réfrigération). L'objectif est de trouver des matériaux possédant simultanément un coefficient Seebeck élevé : une conductivité thermique faible, et une conductivité électrique forte. [34]

En observant un graphique des courbes de performance ZT en fonction de la température, il est possible d'identifier quels sont les matériaux les plus performants pour une plage de température donnée. Dans les figures (III-8) et (III-9) les performances ZT des quelques matériaux semi-conducteurs P et N, respectivement, sont montrées.

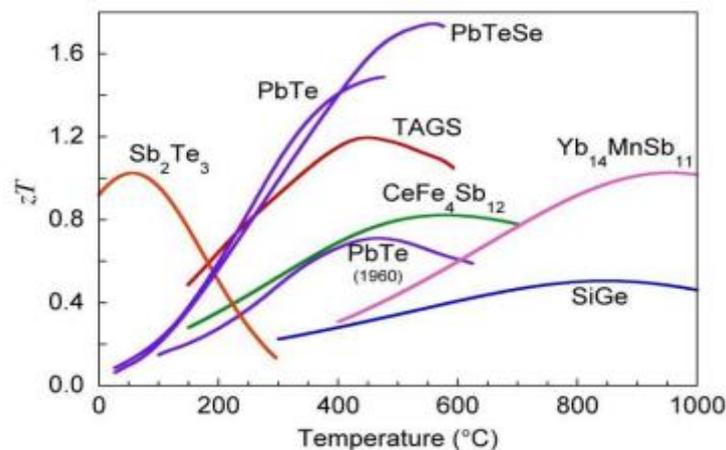


Figure II-8: Facteur de mérite pour des matériaux de type P [34].

On peut remarquer sur la figure (III-8) que chaque matériaux montre un pic de performance en fonction de la température; pour des températures au-dessous de 200°C, le matériau thermoélectrique de type P le plus performant est le tellure d'antimoine (Sb_2Te_3).

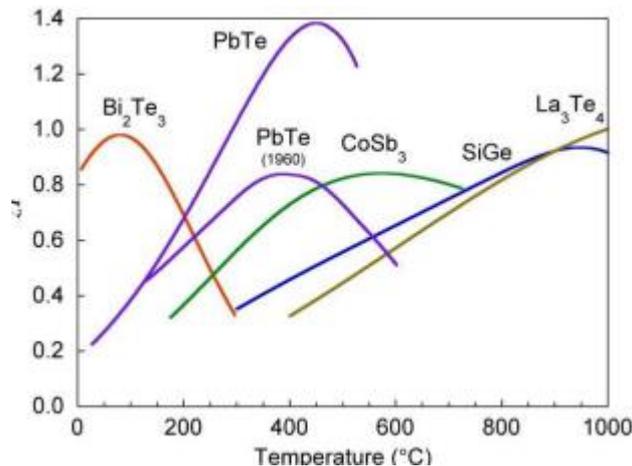


Figure III-9 : Facteur de mérite pour des matériaux de type N [34]

Alors que pour les matériaux de type N, sur la figure (III-9), on note que les plus performants sont à base de tellure de bismuth (Bi_2Te_3). Compte tenu que dans le projet on vise des applications à basse température, les matériaux à base de tellure de bismuth sont un bon choix pour le projet. [34]

III-6. Définitions d'un alliage.

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition c'est très vite associée à d'autres matériaux, plus particulièrement le céramique est les polymères.

Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline, et la purification des semi-conducteurs a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires ternaires et quaternaires.

Les semi-conducteurs sont classés en trois grands ensembles correspondant aux gammes de température dans lesquels leur facteur de mérite est optimal. Ces groupes sont:

- Tellure de bismuth ou $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$ et Bi, Sb.
- Tellure de plomb ou $(Pb, Sn)_2(Te, Se)$.
- Silicium-germanium ou Si-Ge.

Un alliage semi-conducteur est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autre paramètres physique afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectronique. En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologues à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs.[35]

III-7. Le concept PGEC « Phonon Glass - Electron Crystal »

Le concept PGEC a été introduit par Slack en 1979, mais son origine se trouve dans les suggestions faites par Ioffe dans les années 1950. Ce concept peut être défini comme un découplage entre les propriétés électriques et thermiques. [36]

Il existe plusieurs travaux de recherche concernant les matériaux thermoélectriques en couches minces. Cet engouement pour les couches minces est dû d'une part à la demande croissante pour des applications de génération de puissance et de refroidissement nécessitant des dispositifs miniaturisés. D'autre part, pour améliorer le facteur de mérite des matériaux thermoélectriques en couches minces. Ces travaux de recherche ont montré que dans le cas des couches minces, la diffusion des phonons est très efficace, ce qui induit à une diminution de la conductivité thermique et par conséquent améliore le facteur de mérite. La diminution de la conductivité thermique est dans ce cas attribuée à l'augmentation des défauts et à la présence de joints de grains. Autre avantage des couches minces est la possibilité d'introduire des particules de tailles nanométriques pour diminuer la conductivité thermique de réseau (diminution du parcours moyen des phonons). [41]

En effet, les matériaux recherchés doivent être des semi-conducteurs, bons conducteurs électriques et mauvais conducteurs thermiques comme les verres. Ce concept a donné naissance à plusieurs matériaux qu'on peut classer en deux groupes et qui ont des conductivités thermiques de réseau faible. [36]

Le premier groupe élaboré grâce à ce concept, sont des matériaux dont la structure cristalline est complexe comportant un grand nombre d'atomes pour limiter la diffusion des phonons. Parmi ces matériaux, nous pouvons citer les Chalcogénures et les Semi-Heusler [36]

Le second groupes, sont des matériaux, ayant une structure cristalline présentant de grandes cages et qui peuvent être comblé par des atomes faiblement liés, pouvant vibrer dans ces espaces vides et disperser les phonons. L'essentiel de ces matériaux sont les Skuttérudites (regroupe les composants binaires de composition MX_3 , où M est un métal comme le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir) ; et X est un atome pnictogène comme le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb)) et les Clathrates (du latin clatratus = cage), dont les composés les plus étudiés à l'heure actuelle sont à base de Si (silicium), GaGe (gallium germanium) ou GaSn (gallium étain) formant de grandes cages dans lesquelles peuvent être insérés des atomes lourds.[36]

III-8. Les Alliages de Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$)

Les alliages de magnésium ont reçu une attention particulière au cours de la dernière décennie raison de leur rapport résistance / poids bonne résistance à la corrosion, résistance aux températures élevées et ductilité moyenne. L'application accrue dans l'automobile et l'aérospatiale sont principalement utilisées pour réduire le poids et améliorer le rendement énergétique. [37]

En 1960, des travaux effectués à l'institut Ioffe ont montré que les composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) sont des semi-conducteurs. La structure de bandes favorise des propriétés thermoélectriques. En 1962, Tani et Heller ont montré que les composés Mg_2Si et Mg_2Sn possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes [37].

Des progrès spectaculaires ont été observés très récemment par la découverte de matériaux de facteur de mérite de 2–3. Toutefois, leur application à l'échelle industrielle requiert encore des efforts. Ces efforts portent sur l'amélioration de leur stabilité chimique et thermique, sur les méthodes de synthèse et le coût de production. Malgré ces résultats impressionnants, les modules thermoélectriques commerciaux actuels se basent essentiellement sur des composés à base de Bi-Te, Pb-Te ou Si-Ge. En effet, outre la recherche d'optimisation du facteur de mérite, un facteur important à prendre en considération pour l'industrialisation de ces matériaux est celui d'ordre économique et environnemental. Ces matériaux doivent répondre aux exigences en termes de stabilité thermique et chimique dans toute la gamme de température visée, les matériaux thermoélectriques ressources naturelles des éléments constitutants (problème de coût), de toxicité et nocivité. De ce point de vue, les compositions de base Bi-Te et Pb-Te sont défavorables car Pb est un élément très toxique et interdit dans plusieurs pays. Il en est de même pour Bi et Te. [37]

Le siliciure de magnésium Mg_2Si (couches minces et massifs) a retenu beaucoup d'attention et a relancé d'importantes recherches pour ces applications dans le domaine de la thermoélectricité. Son intérêt réside non seulement dans le facteur de mérite proche de celui des matériaux conventionnels, mais aussi dans la disponibilité et la non-toxicité des éléments le constituant (magnésium et silicium). Ce composé cristallise dans la structure cubique faces centrées (type CaF_2), Avec un paramètre de maille $a=0.6351nm$. Les atomes de Mg y occupent la place du fluor, alors que le silicium prend la place du calcium [38].

III-8.1. Présentation des deux matériaux Siliciure de magnésium : Mg_2Si

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. [18]

III-8.2. Structure cristalline et propriétés

Le siliciure de magnésium de formule chimique Mg_2Si est composé de deux éléments parmi les plus abondants dans la croûte terrestre (respectivement 2e et 9e éléments les plus présents pour le silicium et le magnésium).

Sa structure cristalline est du type cubique anti-fluorure CaF_2 . Les atomes de Si forment une structure cubique à faces centrées dans laquelle les atomes de Mg occupent les sites interstitiels tétraédriques, comme présenté sur la Figure III-10 (Morozova). [38] Le paramètre de maille à 300 K prend la valeur suivante : $a = 6.35 \text{ \AA} (\pm 0.02 \text{ \AA})$.

Le Mg_2Si est un semi-conducteur à gap indirect, avec E_g compris entre 0.78 et 0.8 eV.

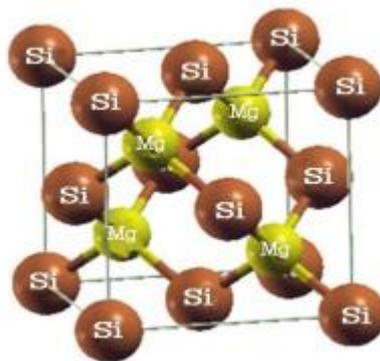


Figure III-10: Représentation schématique de la structure cristalline du Mg_2Si .

Composé	Température de fusion (K)	Paramètre de maille (\AA)	Densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
Mg_2Si	1375	6.351	1.88

Tableau III-2 : Propriétés physico-chimiques du composé Mg_2Si [38].

III-8. 3 .Synthétisation

Les processus menant à la synthétisation du Mg_2Si doivent faire face à plusieurs obstacles. Tout d'abord, le Mg_2Si est extrêmement réactif avec l'oxygène. De plus, les températures de fusion du Mg_2Si (1358 K) et d'ébullition du magnésium (1363 K) sont extrêmement proches. Ces deux aspects engendrent une forte probabilité de présence d'oxyde de magnésium ou de silicium si le processus de fabrication n'est pas maîtrisé, comme l'a décrit Adrien Bercegol dans son projet de maîtrise sur le Mg_2Si au sein du laboratoire de thermoélectricité. [39]

La plupart des méthodes actuelles utilisent de la poudre de Mg_2Si comme matériau de base pour générer ensuite un matériau poly - ou monocristallin. Ces poudres peuvent être obtenues par atomisation gazeuse, par réaction en phase liquide ou solide, ou tout simplement par broyage mécanique. Deux méthodes de synthétisation sont actuellement majoritaires dans la littérature et rapportent les valeurs de figure de mérite les plus élevées.

La méthode verticale de Bridgman consiste à insérer la poudre dans une ampoule scellée qui va être soumise à un gradient de température vertical. La portion de matériau située le plus haut est portée à haute température et se trouve sous forme liquide, tandis que celle située le plus bas est à une température plus faible et se trouve sous forme solide. L'ampoule va ensuite être déplacée verticalement de haut en bas afin de refroidir le matériau et le faire cristalliser. Un ZT de 0.65 à 850 K a été publié pour du Mg_2Si dopé au bismuth synthétisé par cette méthode [39].

La deuxième méthode s'appelle le frittage flash (Spark Plasma Sintering ou SPS) et consiste à comprimer et chauffer grâce à un fort courant électrique la poudre dans un faible espace afin de forcer le frittage des grains et obtenir un matériau homogène. De Boor et al. ont annoncé qu'une température comprise entre 800 et 900°C est souhaitée pour obtenir de bonnes propriétés électriques dans le cadre d'un frittage SPS [39]. Malgré les propriétés très intéressantes du Mg_2Si synthétisé par SPS, l'insertion d'oxygène durant la synthétisation peut mener à de fortes concentrations d'oxyde de magnésium MgO , comme cela a été quantifié par Nakamura et al. L'importance de la présence d'oxygène dans le processus de synthétisation du Mg_2Si a été soulignée par Adrien Bercegol dans son mémoire de maîtrise. La réactivité du siliciure de magnésium à l'oxygène se poursuit même après la fin de la synthétisation, à l'air libre. Si le matériau possède une densité importante, la formation d'une couche dense de MgO parviendrait à le protéger efficacement, comme observé par Mito et al. Dans le cas de Mg_2Si dopé au Sb [39].

Si ces deux méthodes permettent d'obtenir des matériaux extrêmement prometteurs de par leur densité et leur homogénéité, le défaut principal est la faible quantité de matériau produite

(de l'ordre du cm^3) par rapport à l'énergie mise dans leur synthétisation les rendant actuellement non applicables pour des procédés industriels. Le procédé de synthétisation utilisé lors de cette maîtrise est l'extrusion à chaud, qui au contraire est parfaitement adapté à l'optique d'un développement à l'échelle industrielle. [39]

III-8.4. Propriétés thermoélectriques du composé Mg_2Si

Les composés de type Mg_2X ($X = Si, Ge$ et Sn) en couches minces sont des candidats de haute qualité thermoélectrique. Cependant, leurs élaborations n'est pas chose facile car le magnésium est trop volatile d'une part et d'autre part, il s'oxyde facilement. Ces difficultés d'élaboration ont quelques peu freiné leurs applications dans le domaine de la thermoélectricité malgré leur grand potentiel.

Le Mg_2Si est un semi-conducteur à faible gap indirect. La mobilité des deux types de porteur de charge (électrons et trous) est assez élevée, ce qui constitue un avantage du point de vue des propriétés thermoélectriques. De même, le Mg_2Si possède une faible conductivité thermique. Il est important de noter que le Mg_2Si est un semi-conducteur de type n, il est donc essentielle de maîtriser les techniques de dopage pour : d'une part améliorer les propriétés thermoélectriques de ce composé, d'autre part pour envisager son intégration dans un module thermoélectrique. [40]

Le dopage par les atomes tels que l'As, P, Sb et Bi permet l'obtention d'un semi-conducteur de type n Mg_2Si . Par contre le dopage avec les atomes Ag et Sn conduit à la formation d'un semi-conducteur type p .

Concernant le type P, les meilleures valeurs de S et ZT ont été obtenues lors du dopage avec de l'Argent (Ag). Des valeurs de $S=0.4mV/K$ et $ZT=0.7$ ont été mesuré Les caractéristiques thermoélectriques des couches minces du Mg_2Si pures ou dopés ont été longuement été étudiées. La majorité de ces études ont rapportées la variation de ces propriétés en fonction de la température [40].

Des études ont également été orientées vers l'élaboration de matériaux et parfaitement texturés. Cependant, Dans le cas du pure Mg_2Si élaboré par SPS (Mg_2Si massif), une valeur de coefficient Seebeck $S=-0.5mV/K$ et une figure de mérite $ZT=0.1$ ont été mesuré. Ces valeurs ont nettement été améliorées avec un dopage approprié. C'est ainsi que les meilleures valeurs du coefficient Seebeck et de la figure de mérite pour le type N du Mg_2Si ont été achevé lors du dopage avec du bismuth (Bi). Un coefficient Seebeck de $S=-0.2mV/K$ et un $ZT=1.4$ ont été mesurés [40].

Des efforts ont aussi été réalisés dans le but d'obtenir des matériaux Concernant le type P, les meilleures valeurs de S et ZT ont été obtenues lors du dopage avec de l'Argent (Ag). Des valeurs de $S=0.4mV/K$ et $ZT=0.7$ ont été mesuré. Les caractéristiques thermoélectriques des couches minces du Mg_2Si pures ou dopés ont été longuement étudiées. La majorité de ces études ont rapportées la variation de ces propriétés en fonction de la température [40].

Des travaux effectués sur les composés ternaires de type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) ont montré que pour toutes les compositions (Mg_2Si inclus), la conductivité électrique augmente de façon linéaire avec la température dans une gamme comprise entre 300K et 700 K. De même la conductivité thermique diminue lorsque la température augmente pour toutes les compositions citée en dessus. A noter une valeur du coefficient Seebeck de $-250\mu V/K$ obtenue à $650^\circ C$. Pour le facteur de mérite, une valeur maximale de 1.1 a été obtenue pour la composition $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.3}$ [40].

La production d'électricité dans les générateurs thermoélectriques repose sur la conversion physique directe de la chaleur en électricité. Ce phénomène physique a poussé les chercheurs à développer des matériaux caractérisés par des propriétés thermoélectriques (coefficient de Seebeck S, conductivité thermique k, conductivité électrique σ), par conséquent un facteur de mérite ZT élevé.

III-8.4.1 La résistivité électrique

Jun-ichi Tani et Hiroyasu Kido ont mesuré les propriétés thermoélectriques des couches minces de Mg_2Si , Ils ont démontrés que la résistivité ρ , le coefficient Seebeck S et le facteur de puissance S^2/ρ varient en fonction de la température. La figure I.11 illustre les variations de ρ en fonction de la température sur une plage de température de 300K à 700K. La résistivité électrique du Mg_2Si en couche mince diminue lorsque la température augmente. Du point de vu thermoélectrique, la diminution de la résistivité électrique est un avantage, car la conductivité électrique augmente. [41]

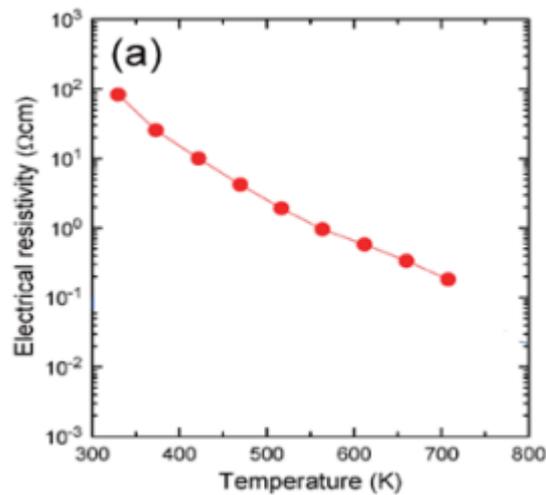


Figure III-11: variation de la résistivité électrique ρ d'une couche mince de Mg_2Si en fonction de la température [41]

III-8.4.2 le coefficient Seebeck

Les variations du coefficient Seebeck en fonction de la température sont représentées sur la figure III-12. Le coefficient Seebeck augmente lorsque la température augmente. C'est ainsi qu'à la température $T=336$ K, la valeur du coefficient Seebeck est de $S=-748\mu V/K$. Cette valeur augmente pour atteindre la valeur de $S=-246\mu V/K$ à la température $T=710$ K. Autre remarque importante, est que sur toute la gamme de température étudiée, les valeurs de S sont négatives, ce qui signifie que le Mg_2Si est un matériau de type n.

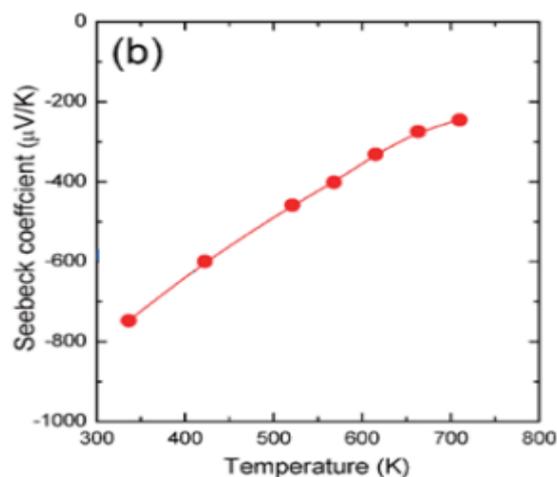


Figure III-12: variation du coefficient Seebeck S d'une couche mince de Mg_2Si en fonction de la température [41].

III-8.4.3. La conductivité électrique

En 2007, les recherches qui ont été réalisées sur le composé Mg_2Si montrent que pour ce composé la conductivité électrique augmente de façon linéaire avec la température dans une gamme comprise entre 300K et 700K. [42].

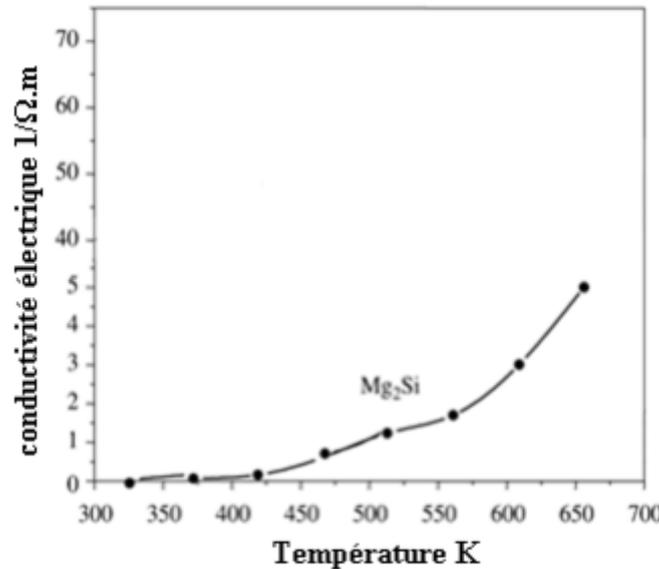


Figure III-13 : variation de la conductivité électrique en fonction de la température du composé Mg_2Si [42].

La figure III-13 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.

III-8.4.4. La conductivité thermique

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 III-14).

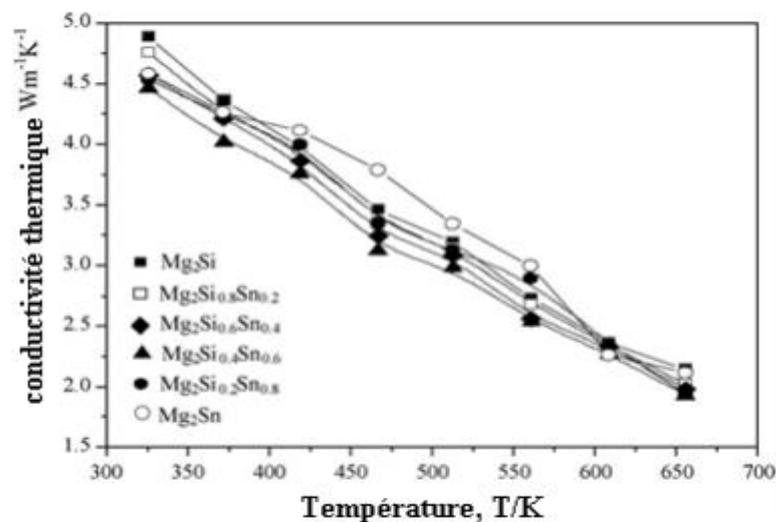


Figure III-14: Variation de la conductivité thermique de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ en fonction de la température [42].

III- 8.4.5. Facteur de mérite ZT

Les variations du facteur de mérite ZT en fonction de la température sont représentées sur la figure III-15, La facteur ZT de augmente lorsque la température augmente.

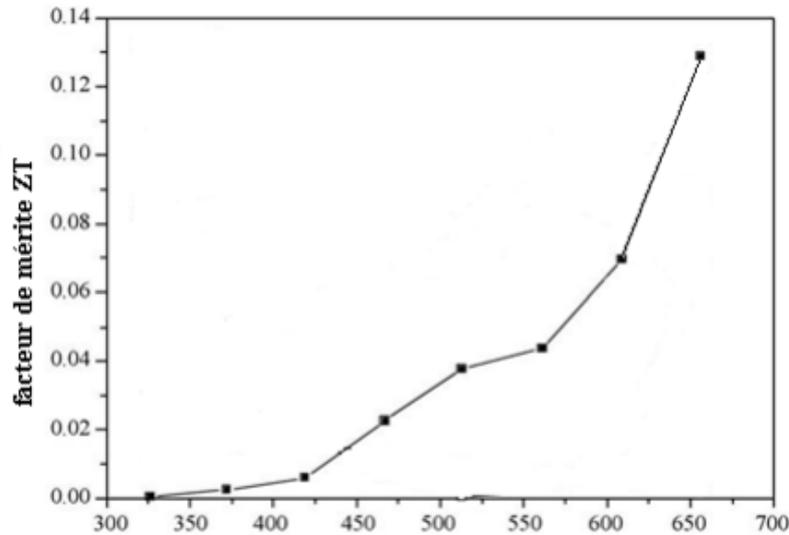


Figure III-15: variation du coefficient ZT du composé Mg_2Si en fonction de la température [42].

Le dopage amélioré nettement les propriétés thermoélectriques des matériaux Mg_2X . Le choix du dopant permet de contrôler les propriétés semi-conductrices de ces matériaux.

Dans les recherches Tani et Kido ont étudié les propriétés thermoélectriques de Mg_2Si dopé par l'étain pour des proportions comprises entre 1% à 2% à des températures variant de 300 à 900 K. Des mesures de l'effet Hall à 300 K ont montré que les paramètres thermoélectriques; coefficient Seebeck, conductivité thermique et résistivité électrique; dépendent sensiblement de la concentration de l'étain. [43]

La concentration électronique de Mg_2Si dopé par l'étain à 300 K est de $2,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Pour $x = 1\%$. Elle est de $1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour $x = 2\%$. Une valeur maximale de figure de mérite ZT de 0,56 a été obtenue à 862 K pour une substitution supplémentaire en Sb à une valeur de $x = 2\%$. Très récemment, les mêmes auteurs ont approfondi leur étude sur le dopage du composé binaire Mg_2Si par d'autres éléments des groupes Ib, IIIb et Vb. Ils ont révélé que la substitution par les éléments As, P, Sb, Bi, Al et N conduit à un semi-conducteur de type n contrairement au gallium qui donne un semi-conducteur type p [44].

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

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

Plusieurs tests effectués à l'institut Ioffe sur divers types de substitution (Si, Ge, Sn, Al, Ca, Sb ...) ont montré que le meilleur résultat est obtenu pour Si-Sn en raison de la différence de masse qui contribue à diminuer la conductivité thermique. La meilleure valeur de $ZT \sim 1,1$ était obtenue en 2006 dans le même institut [45].

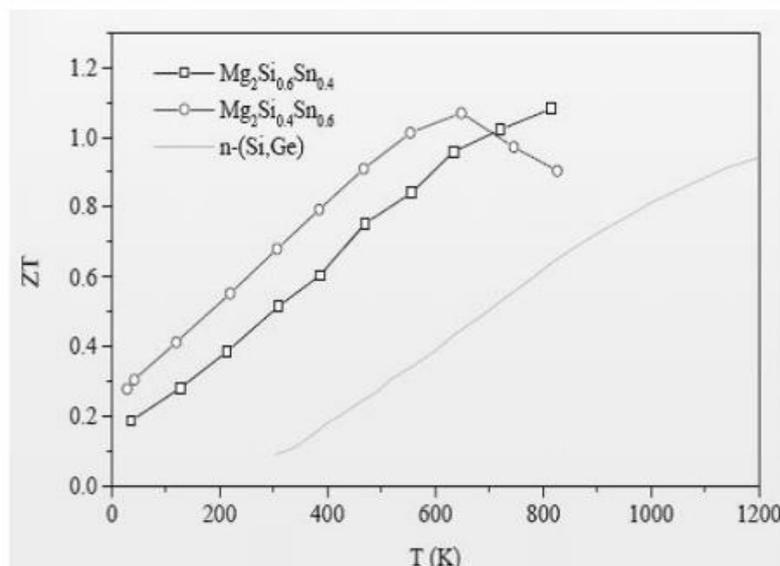


Figure III-16: Effet de la substitution sur le coefficient ZT du système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$

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 avons étudié les propriétés thermoélectriques du composé Mg_2Si et nous constatons que le composé Mg_2Si c'est un matériau très intéressant et un bon candidat pour la conversion et les applications thermoélectriques. Une classification des matériaux thermoélectrique selon la température dans laquelle ils ont les meilleures performances a été présentée. Les nouvelles tendances et les nouvelles voies de recherches permettant d'obtenir de meilleures

performances ont été abordées. Ce chapitre a également permis de faire une étude bibliographique approfondie sur le Mg_2Si (siliciure de magnésium) qui est un matériau prometteur dans le domaine de la thermoélectricité. C'est ainsi que les performances thermoélectriques de ce composé ont été présentées.

III-9. Les avantages des matériaux Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$)

Les semi-conducteurs II-IV, en général, se révèlent beaucoup plus performants que les semi-conducteurs de la colonne IV. Mg_2X ($X = Si, Sn, Ge, \dots$) présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité à haute température. Ainsi, les éléments qui composent ce matériau sont des éléments non toxiques et disponibles (faible coût).

Nous pouvons résumer les avantages que présentent Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) en :

- ❖ le siliciure de magnésium (Mg_2Si), qui possède comme avantages que les éléments qui le constituent sont abondants sur la planète, peu chers et non toxiques. Dans une optique de production industrielle à grande échelle, la technique d'extrusion à chaud est en train d'être développée pour le Mg_2Si , après avoir été développée avec succès pour d'autres matériaux thermoélectriques
- ❖ une importante vitesse des électrons à grand champ et une transition des électrons entre les minimas de la bande de conduction, rendant Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) un matériau semi-conducteur intéressant pour la fabrication de composants fonctionnant à hautes fréquences - une vitesse de saturation des électrons plus grande.
- ❖ une possibilité d'obtenir facilement un substrat semi-isolant qui permet l'isolation naturelle des circuits, donc et qui diminue les effets capacitifs parasites et les courants de fuite. une structure de bandes à transition directe, permettent de réaliser à la fois des fonctions optiques et électroniques.
- ❖ un effet de survitesse présent aux champs forts, utilisable dans des composants submicronique extrêmement rapides. [46]

III-10. Les applications des $Mg_2x(x = Si, Ge, Sn)$

Les semi-conducteurs sont utilisés pour la génération et la réfrigération thermoélectrique grâce à leurs rendements de conversion énergétique élevée. Le facteur (ZT) est employé pour caractériser les semi-conducteurs car celui-ci permet d'aborder le problème simplement sans se préoccuper de l'application visée (génération électrique ou réfrigération).

Les matériaux massifs du Mg_2Si , ont été utilisés lors de la modélisation sous l'environnement Multiphasiques du module thermoélectrique. Ce module est placé sur la face arrière d'une cellule solaire pour récupérer la chaleur perdue et la transformer en une tension électrique avec l'effet Seebeck.

Les caractéristiques très intéressantes relatées ci-dessus, font des Mg_2x ($x = Si, Ge, Sn$) des matériaux très utilisés dans le domaine de l'optoélectronique et de la microélectronique rapide. Il est utilisé dans la fabrication des dispositifs tels que, les diodes (LED, laser, Électroluminescente), les transistors (WT, FET et à effet de champ) et les amplificateurs optiques et les cuicuis complet.

La réalisation de transistors bipolaires à hétérojonction sur Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) constitue un enjeu important dans le développement des systèmes de communication à haut débit par fibre optique (20 à 40 Gbit/s) [47]. En effet, les diodes laser et les photo-détecteurs fabriqués à base des Mg_2X ($X= Si, Ge, Sn$) sont compatibles avec les longueurs d'onde utilisées pour ce type de transmission (1.3 à 1.55 μm) et l'obtention de TBH $Mg_2X(X= Si, Ge, Sn)$ de bonne qualité permettrait l'intégration monolithique des dispositifs optoélectroniques à base des $Mg_2X(X = Si, Ge, Sn)$. [47]

Conclusion générale

Conclusion générale

En conclusion, notre travail de mémoire a porté sur les bases et les propriétés de la thermoélectricité, en mettant en évidence les effets thermoélectriques tels que l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson, et en expliquant leurs fonctionnements physique.

Nous avons souligné l'importance des coefficients à optimiser pour obtenir des matériaux thermoélectriques performants, il est essentiel de rechercher une combinaison de faible résistivité électrique, faible conductivité thermique et fort pouvoir thermoélectrique, représenté par le coefficient Seebeck. Le facteur de mérite ZT permet d'évaluer et d'optimiser ces propriétés afin d'obtenir des matériaux thermoélectriques de haute qualité.

Les matériaux thermoélectriques jouent un rôle clé dans la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique et offrent des possibilités de récupération de l'énergie perdue sous forme de chaleur dans de nombreuses industries et activités humaines, ainsi que de production de froid efficace et silencieux. L'étude et les applications des effets thermoélectriques des matériaux constituent un domaine de recherche passionnant et en constante évolution, offrant des possibilités de contribution significative à l'efficacité énergétique et à la transition vers des sources d'énergie plus durables. En continuant à étudier les propriétés des matériaux thermoélectriques, à développer de nouvelles technologies et à promouvoir leur adoption dans divers domaines, nous pouvons contribuer à un avenir énergétique plus propre et plus efficace.

Les recherches dans le domaine des matériaux thermoélectrique se sont poursuivies dont les travaux sur les semi-conducteurs ont permis leurs utilisation pour la génération thermoélectrique et la réfrigération thermoélectrique grâce à leurs rendements de conversion énergétique élevée. Le facteur (ZT) est employé pour caractériser les semi-conducteurs car celui-ci permet d'aborder le problème simplement sans se préoccuper de l'application visée (génération électrique ou réfrigération). L'objectif est de trouver des matériaux possédant simultanément un coefficient Seebeck élevé, une conductivité thermique faible et une conductivité électrique forte pour un bon matériau.

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

On peut conclure d'après les études et les recherches faites dans le domaine que le composé de Mg_2Si devient un excellent matériau thermoélectrique par la substitution, c'est-à-dire le dopage de ce composé par des éléments d'addition tels que le Sn ; Ge, Bi, Sb,...etc. ce qui permet de renforcer le caractère n ou p (donneur ou accepteur), donc d'améliorer les propriétés thermoélectriques tels que le facteur de mérite ZT, le pouvoir thermoélectrique S. et la conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique. Ces avantages peuvent être résumés comme suit :

- ✓ Un très bon facteur de mérite très proche de 1 ; pour une température de 300K à 900K, ce qui peut être expliqué simplement par la valeur du gap et la densité électronique dans la zone du niveau de Fermi.
- ✓ Plus la température augmente plus le facteur de mérite diminue, mais reste toujours de valeur acceptable par rapport à d'autres matériaux semi-conducteurs.
- ✓ Le composé Mg_2Si a un très bon coefficient de Seebeck,
- ✓ La résistivité électrique du Si et Mg_2X en couche mince diminue lorsque la température augmente

Enfin notre travail peut constituer une plateforme théorique de base pour les prochains travaux sur la thermoélectricité.

En perspectives j'envisage d'étudier profondément et simuler ces propriétés thermoélectriques afin d'améliorer leurs performances.

Bibliographique

- [1] A. Volta, "Nuova memoria Sull' elettricità animale. Divisa in tre lettere diretta al signor Abate Anton Maria Vassali, professore di fisica nella R. Università Torino. 1794-1795." Institute for experimental medicine of Russia — «A.Galvani and A.Volta,
- [2] T. J. Seebeck, "Magnetische Polarisation der Metalle und Erze Durch Temperatur Differenz," in Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 70 (1895). Seebeck Biography 1. Seebeck Biography 2. 1822
- [3] J.G.Stockholm « La thermoélectricité applications et perspectives », matériaux 2006,13-17 novembre, Dijon, France, 2008.
- [4] F. SAR, Mise au point de dispositifs de mesure de conductivités et de propriétés thermoélectriques d'alliages métalliques liquides en environnement sévère. (2005). Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine-Metz.
- [5] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Press, 2006.
- [6] R. Bude, Synthèse et Caractérisation De Matériaux Thermoélectrique Nano-structurés, Université Paris-Saclay Préparée a Centrale Supélec, 16 Avril 2018.
- [7] D. Astrain, J. G. Vián, A. Martínez, and A. Rodríguez, "Study of the influence of heat exchangers' thermal resistances on a thermoelectric generation system," Energy, vol. 35, no. 2, pp. 602–610, Feb. 2010
- [8] 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.
- [9] Xiaohua Feng. Etude des propriétés thermoélectriques des revêtements de matériaux de type β FeSi₂. Thermique [physics.class-ph]. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2016. Français. FfNNT : 2016BELF0288ff. fftel-01873483f
- [10] Lenoir, B, Introduction à la thermoélectricité, (2008).
- [11] Jean-Claude Tédénac, Les matériaux actuels de la thermoélectricité, Ecole thématique "Thermoélectricité" - Printemps 2008 - Carcans-Maubuisson.
- [12] Guillaume Savelli. Etude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français.
- [13] 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.

- [14] B. KOLLI, « Étude des propriétés électroniques et optiques des alliages ternaires AlP_xSb_{1-x} », Mémoire Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arreridj, 2018, p-5.
- [15] Prieto Vargas Lurdez, Optimisation du rendement thermoélectrique de modules Générateurs à parties Segmentées, Université de Montréal, Aout 2015.
- [16] R. Pothin, Synthèse, Caractérisation et mise en forme de nouveaux matériaux thermoélectrique à base de ZnSb, Université Montpellier, 20/06/2016.
- [17] Xiaohua Feng. Etude des propriétés thermoélectriques des revêtements de matériaux de type β -FeSi₂. Thermique [physics.class-ph]. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2016. Français. ffNNT : 2016BELF0288ff. fftel-01873483f
- [18] Djalila. 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.
- [19] The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials , Knut Rurack, Ramon Martinez-Manez , Eds., Wiley 2010 ISBN 978-0-470-37621- 8 <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470552704>.
- [20] P. WEISS. La chimie des polymères, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires [umvf.univnantes.fr /odontologie/enseignement /chap 3 /site/.../cours.pdf](http://umvf.univnantes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/.../cours.pdf), 2009- 2010.
- [21] Guillaume Savelli. Etude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français.
- [22] M. BENAZZOUZI Youssouf Etude théorique des propriétés physiques des alliages semi-Heusler de type $LiSrX$: ($X = N, P, As, Sb$ et Bi) Thèse de Doctorat Concepts Théoriques et Techniques de Modélisation en Sciences des Matériaux
- [23] Dorra Ibrahim. Synthèse et caractérisation de matériaux à base de SnTe pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques. Matériaux. Université de Lorraine, 2018. Français. ffNNT : 2018LORR0137ff. fftel-01921248f
- [24] Zoui Mohamed Amine ; Master en physique Etude expérimentale d'un module thermoélectrique avec réalisation d'une application à effet Peltier
- [25] Mémoire de magister thème : Etude de l'évolution des caractéristiques des matériaux thermoélectriques des anciennes et nouvelles générations et applications photovoltaïque-thermoélectricité. Récente par : ZOUAK Belgacem.
- [26] I.SIFI, N.GHELLAI, « L'influence de la température sur générateur thermoélectrique », Université Abou Bekr-Belkaid-Tlemcen, B.P: 119 Tlemcen 13000, 2018.

- [27] L. Andriea, Modélisation du transport thermique dans des Matériaux thermoélectriques. 8 Avril 2016.
- [28] Prieto Vargas Lurdez, Optimisation du rendement thermoélectrique de modules Générateurs à parties Segmentées, Université de Montréal, Aout 2015.
- [29] S. KALACHE, « Étude par simulation numérique d'une cellule solaire en CIGS », Mémoire Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2017, p-7.
- [30] .Q. Gao, B.X. Mi, G.Z. Xu, Y.Q. Wan, M.L. Gong, K.W. Cheah, et al. An organic p-type dopant with high thermal stability for an organic semiconductor, Chem. Commun. (2008) 117.
- [31] Semiconductor Physics and Devices. Donald A. Neamen, Third Edition. Published by McGraw-Hill, New York, 2003
- [32] Physique et Technologie des semi-conducteurs. Francis Lévy. Presses polytechniques et universitaires romandes, CH-1015 Lausanne, 1995. ISBN 2-88074-272-2.
- [33] Prieto Vargas Lurdez, Optimisation du rendement thermoélectrique de modules Générateurs à parties Segmentées, Université de Montréal, Aout 2015.
- [34] J. Hao, B. Zou, P. Zhu, C. Gao, Y. Li, D. Liu, G. Zou, In situ X-ray observation of phase transitions in Mg₂Si under high pressure, Solid state Commun. 149 (2009) 689e692.
- [35] Principles of semiconductor devices. Sima Dimitrijevic, Griffith University, Second Edition. New York, Oxford University Press, 2012. ISBN 978-0-19-538803-9.
- [36] D. BOUDEMAGH « Synthèse et étude de matériaux thermoélectriques du système Mg₂Si_{1-x}Sn_x » thèse de Doctorat à l'université Josef Fourier de Grenoble, France, 2010.
- [37] T. Nemoto et al., "Power Generation Characteristics of Mg₂Si Uni-Leg Thermoelectric Generator," J. Electron. Mater. vol. 41, no. 6, p. 1312-1316, 2012
- [38] T. Nemoto et al., "Power Generation Characteristics of Mg₂Si Uni-Leg Thermoelectric Generator," J. Electron. Mater. vol. 41, no. 6, p. 1312-1316, 2012
- [39] Paul Verdier, département de génie mécanique école polytechnique de Montréal, Caractérisation de composés thermoélectriques à base de Mg₂Si extrudés à chaud mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtrise ès sciences appliquées (génie énergétique) mai 2018
- [41] M. ZOUAK Belkacem Thèse de Doctorat en Science Spécialité : Electronique Option : Microélectronique THÈME Etude et réalisation d'un dispositif hybride Photovoltaïque-Thermoélectrique.
- [42] Zoui, M.A. (2017). Etude expérimentale d'un module thermoélectrique avec réalisation d'une application à effet Peltier [Mémoire de Master, spécialité physique énergétique et

énergie renouvelable, Université Africaine Ahmed technologie draya –Adrar- Faculté des Sciences et de la]

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

Phases, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985. Google Scholar

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

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

[46] H. Zhang, S. Shang, J.E. Saal, A. Saengdeejing, Y. Wang, L.Q. Chen, Z.K. Liu, Enthalpies of formation of magnesium compounds from first-principles calculations, *Intermetallics* 17 (2009) 878e885.

[47] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic*

Résumé

L'objectif de mon travail consiste en l'étude théorique des effets, propriétés et matériaux thermoélectriques et leurs applications.

Dans ce contexte notre étude est articulée autour de trois principales parties théoriques :

- ❖ La première est consacrée à l'histoire de la thermoélectricité et aux propriétés et effets thermoélectriques les plus importants.
 - ❖ La deuxième concerne une étude détaillée des types et caractéristiques des différents matériaux thermoélectriques, et quelque application présente dans notre vie quotidienne.
 - ❖ La troisième donne un aperçu général sur les semi-conducteurs et une présentation des propriétés thermoélectriques du composé Mg_2Si (z, k, S, σ) et nous avons constaté que c'est un matériau très promoteur pour les applications thermoélectriques.
- notre travail peut être considéré comme référence bibliographique concernant la thermoélectricité dans les prochaines études.

Mots clés : thermoélectricité, Seebeck, Peltier, Thomson, facteur de mérite ZT, semi-conducteur, composé de Mg_2Si .

Abstract

The objective of my work is to carry out a theoretical study on the thermoelectricity of materials, properties and applications. To do this, three main theoretical parts have been well studied:

- ❖ The first concerns the properties of thermoelectric effects.
- ❖ The second is devoted to thermoelectric materials properties and types.
- ❖ The third that we have seen a type of semiconductor and to revisit compounds material (Mg_2Si), the latter confirmed that work this compound, and are therefore very interesting and very promising from a thermoelectric point of view.

Our work can be considered as a bibliographical reference concerning the Thermoelectricity in the next studies.

Key words: the thermoelectricity, figure of merit, Seebeck, Peltier, Thomson, Semiconductor, compounds of Mg_2Si

ملخص

الهدف من عملي هذا هو اجراء دراسة نظرية حول الكهرباء الحرارية للمواد و كذلك بعض الخصائص و التطبيقات للقيام بذلك تمت دراسة جيدة تجسدت في ثلاث أجزاء نظرية رئيسية :

- الأول يتعلق بخصائص التأثيرات الكهرو حرارية.
- الثاني مخصص لأنواع المواد الحرارية وخصائصها وكذلك مجالات تطبيقاتها.
- و الثالث خصص لدراسة اشباه النواقل الكهرو حرارية و تطرقنا لدراسة الخصائص الكهرو حرارية للمركب Mg_2Si

يمكن اعتبار عملنا كمرجع ببليوغرافي يتعلق بالكهرباء الحرارية في الدراسات المستقبلية

الكلمات المفتاحية : الكهرو حرارية, سيباك , بلتيه , طومسون, انصاف نواقل, معامل جدارة ZT و المركب Mg_2Si .

