



Matériaux à faible dimensionnalité pour la conversion d'énergie thermoélectrique

Guillaume Savelli, PhD



liten

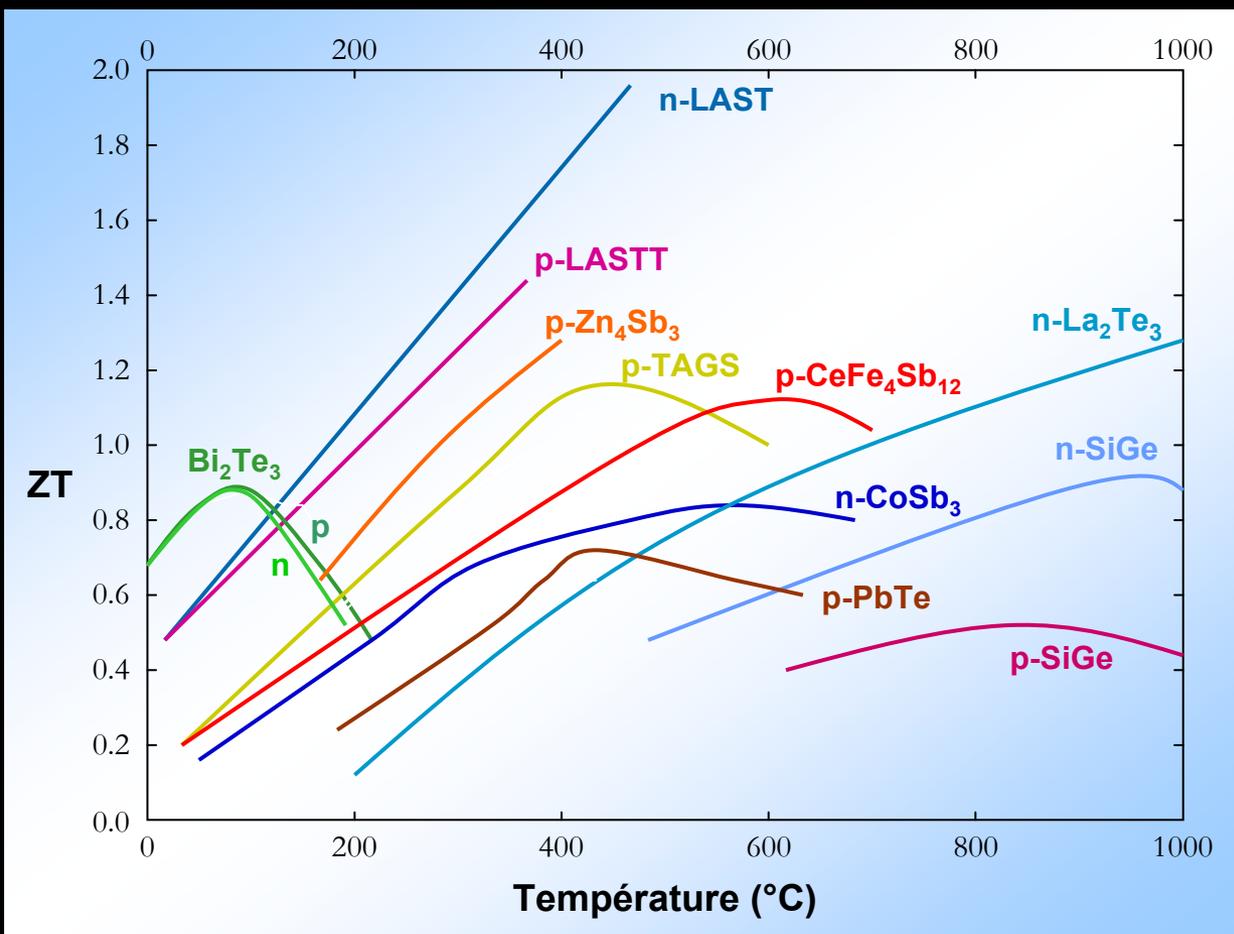
Laboratoire des Composants Hybrides



*Revue générale :
état de l'art - tendances*



Matériaux bulk



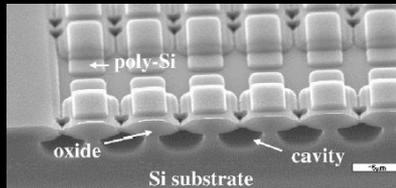


Modules thermoélectriques



Module *Thermix* :

- . dimensions : 16x16x1.6 mm³
- . 128 jonctions en Bi₂Te₃
- . puissance : 12 W @ ΔT de 68K



Module *Infineon* :

- . dimensions : 6 mm²
- . 59400 jonctions en poly-Si ou poly-SiGe
- . densité de puissance : 0.6 μW.cm⁻² @ ΔT = 10K

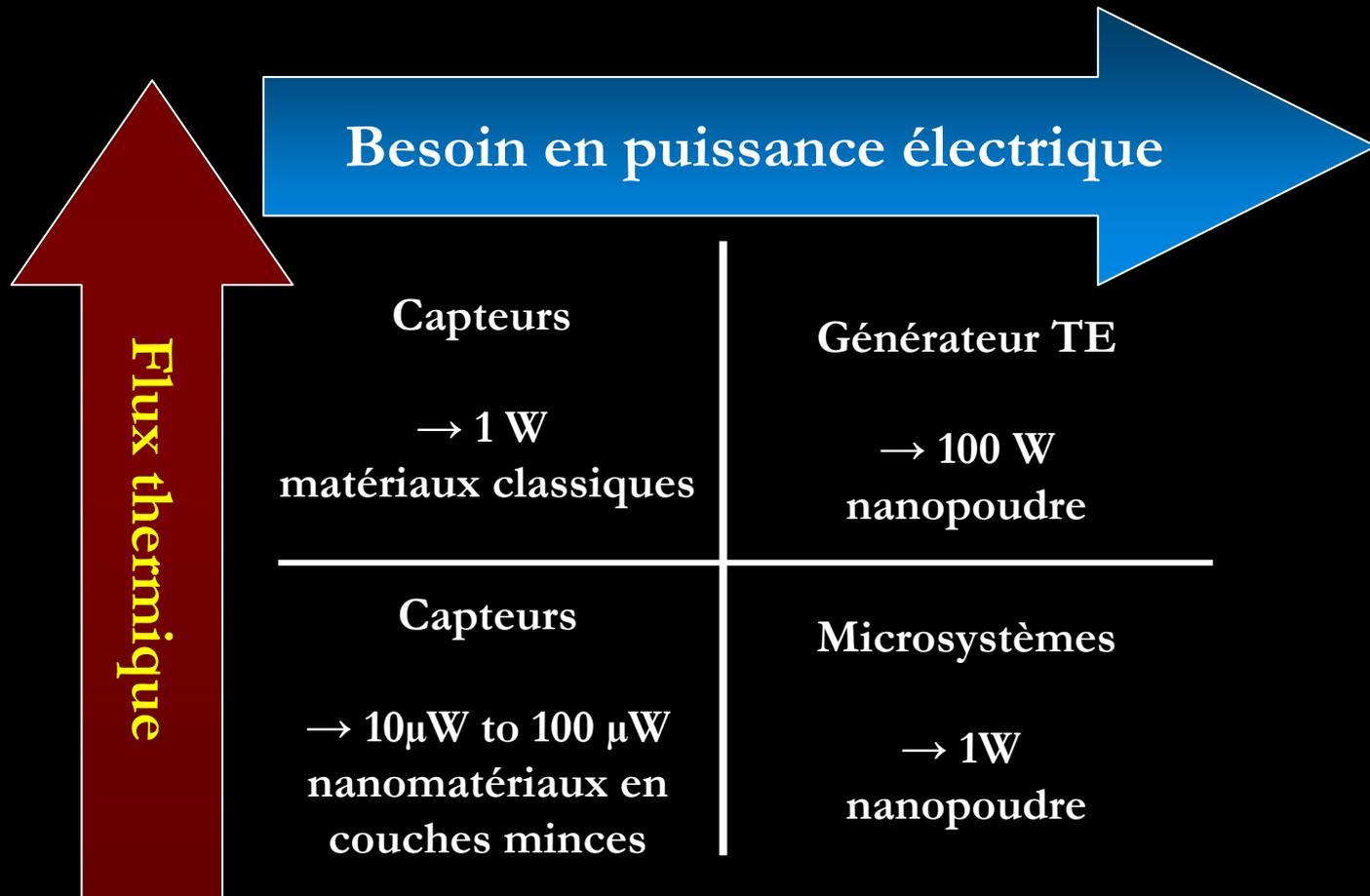


Module *TEC* :

- . dimensions des plots : 200x200 μm²
- . 200 jonctions en ErAs/InGaAlAs
- . puissance : 50 μW @ ΔT = 10K

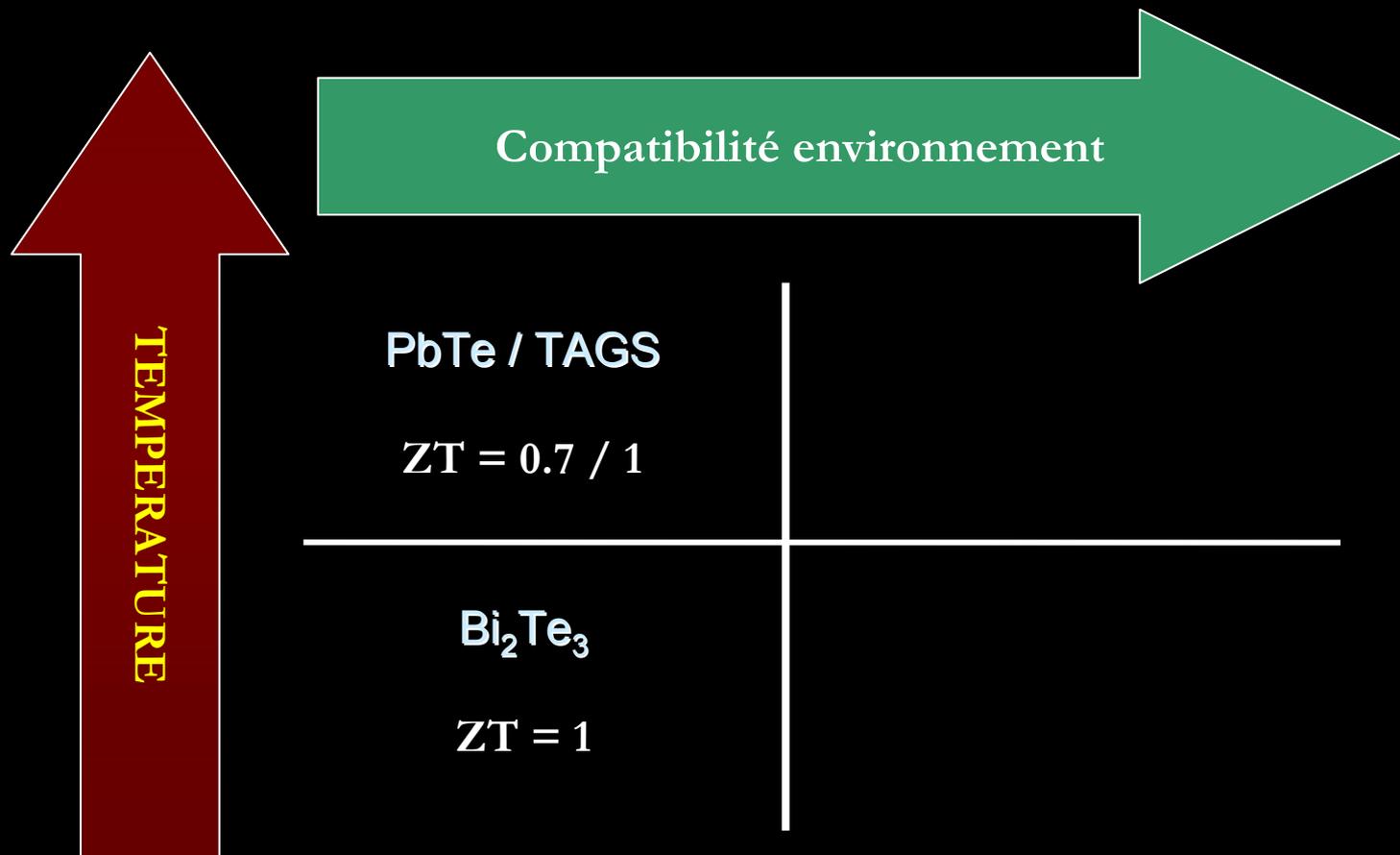


Tendance pour les applications thermoélectriques





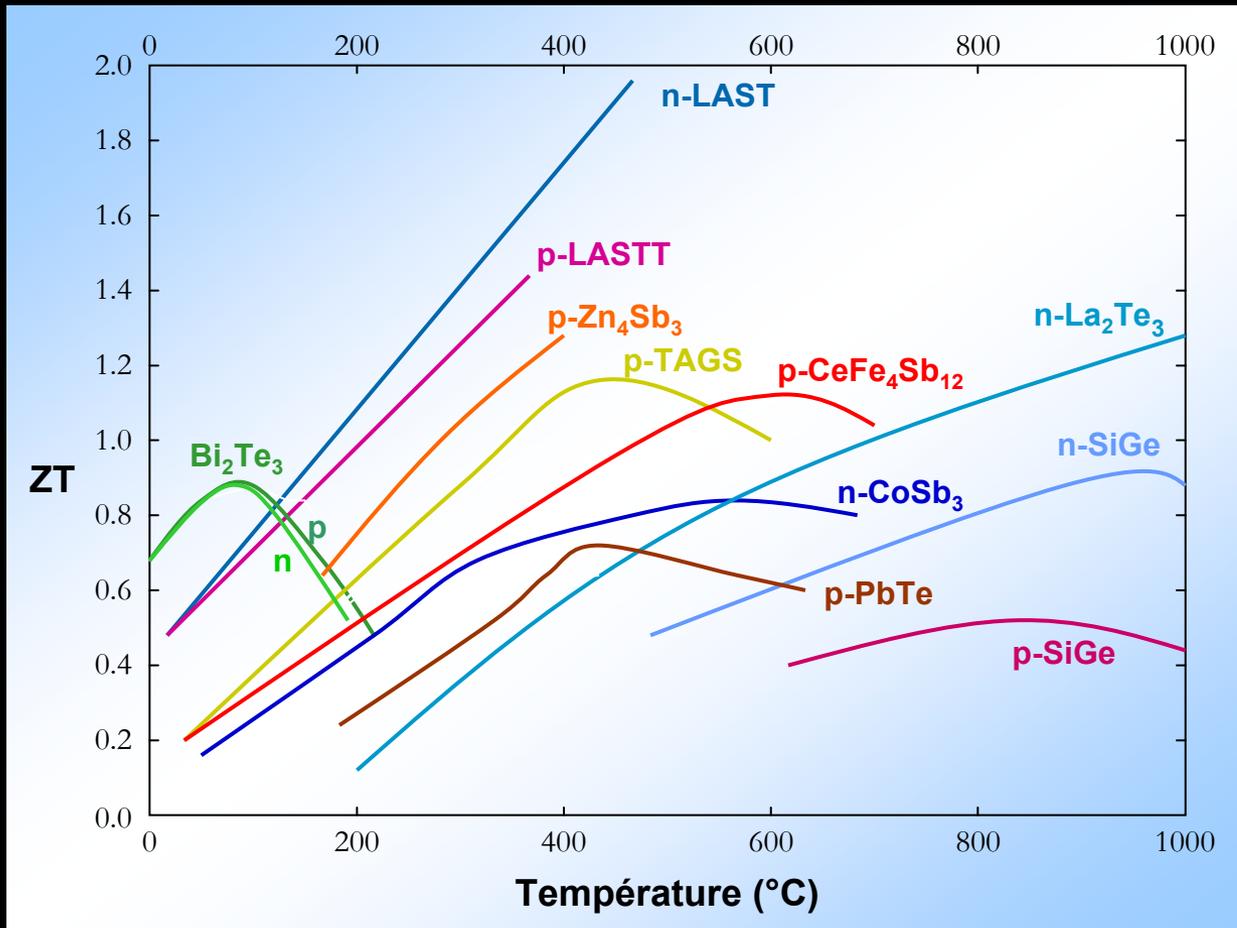
Restriction des matériaux (REACH)





Matériaux bulk

→ environnement, biocompatibilité, programme REACH...

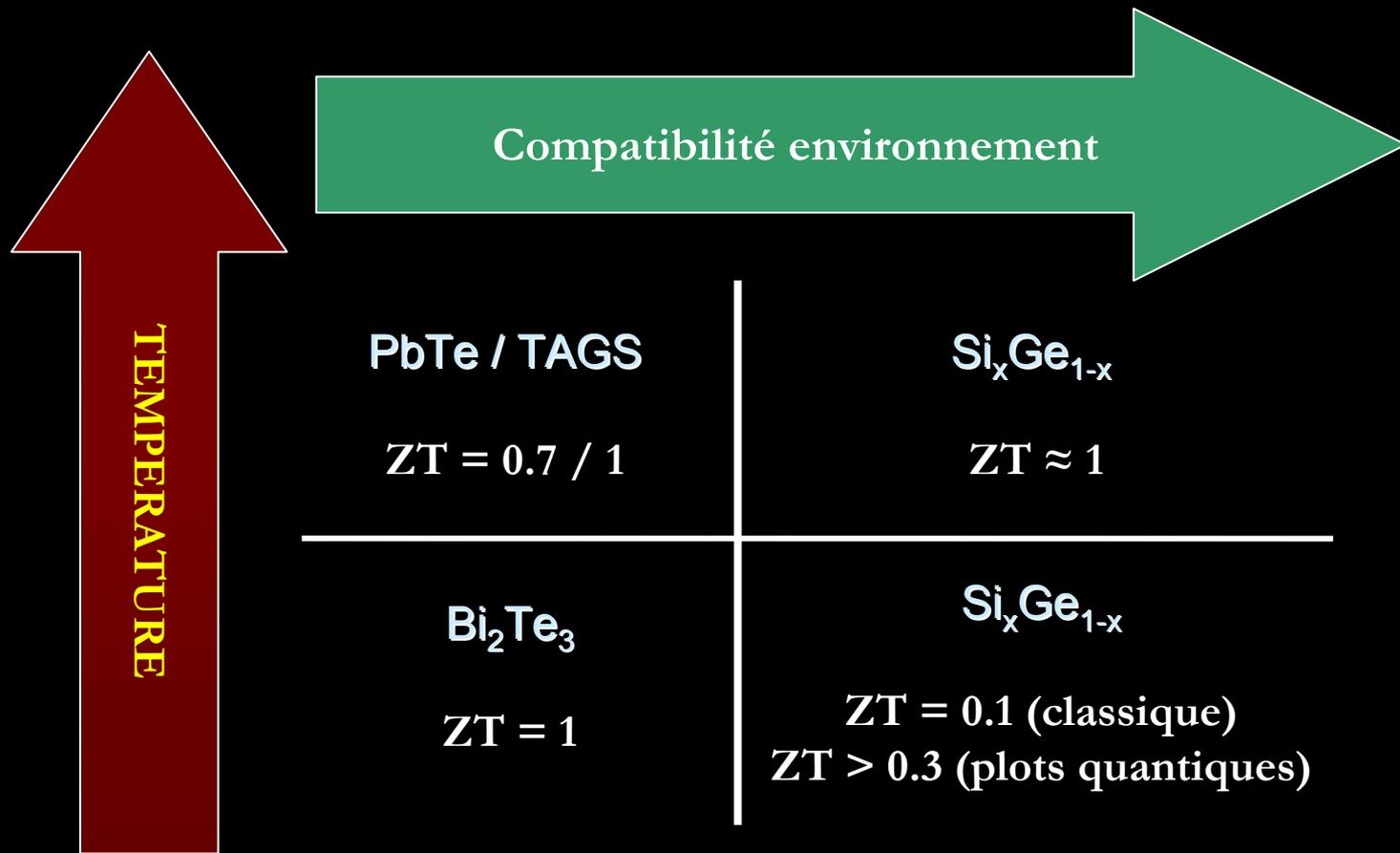


→ retrait des composés à base de :

- plomb
- antimoine
- tellure



Restriction des matériaux (REACH)





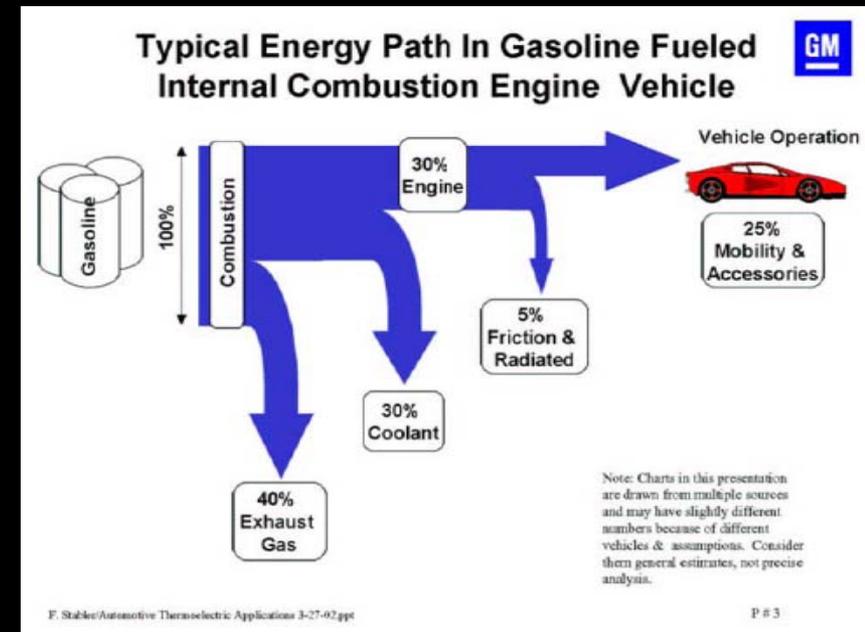
Projets industriels majeurs dans le monde → effort important dans l'industrie automobile

❖ Objectifs

- réduction carburant : 10 % en 2012
- réduction CO₂ (taxe carbone)

❖ Projets financés

- USA
 - General motors
 - BMW
 - DOE : plus de 7M\$
- Japon
 - Komatsu electronics
- UE
 - MISTRA E4 (Chalmers, Thermo-gen)





Nouvelles applications : gestion pour réseaux de capteurs sans fils → augmenter la durée de vie des batteries

❖ Boîtier WSN

- Configuration statique & dynamique
- De la simple entrée en puissance au capteur complet

❖ Énergie

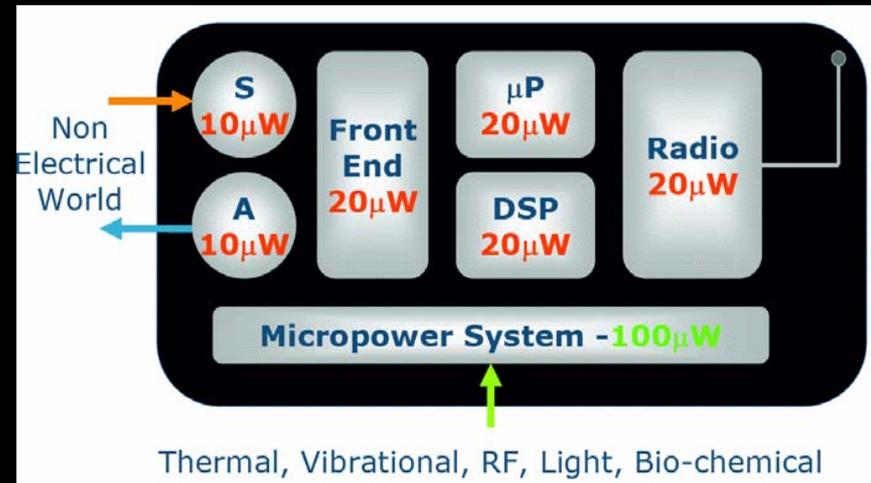
- Multi-source (PV, Thermoélectrique,..)
- Multi-charge (int & ext)

❖ Capteurs

- Résistant
- 3-axis capacitive
- Température
- ULP Wakeup mode

❖ Communication

- RFID, Zigbee, Série



LETI / Liten Simple wireless sensor node P.Audebert





liten

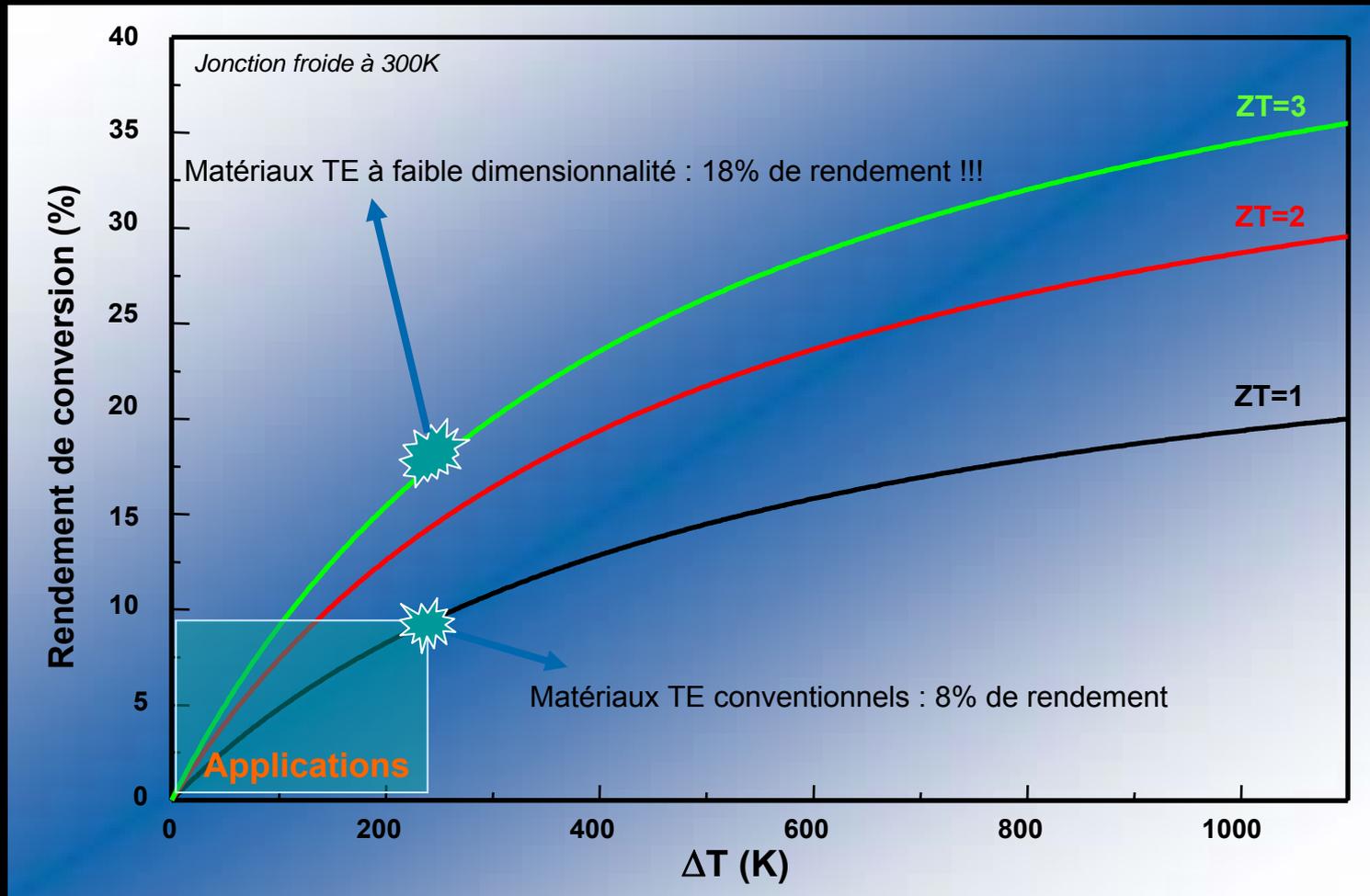
Laboratoire des Composants Hybrides

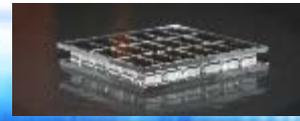


Vers les nanomatériaux...



Pourquoi les matériaux à faible dimensionnalité pour la thermoélectricité ?





Augmentation du ZT par les nanomatériaux

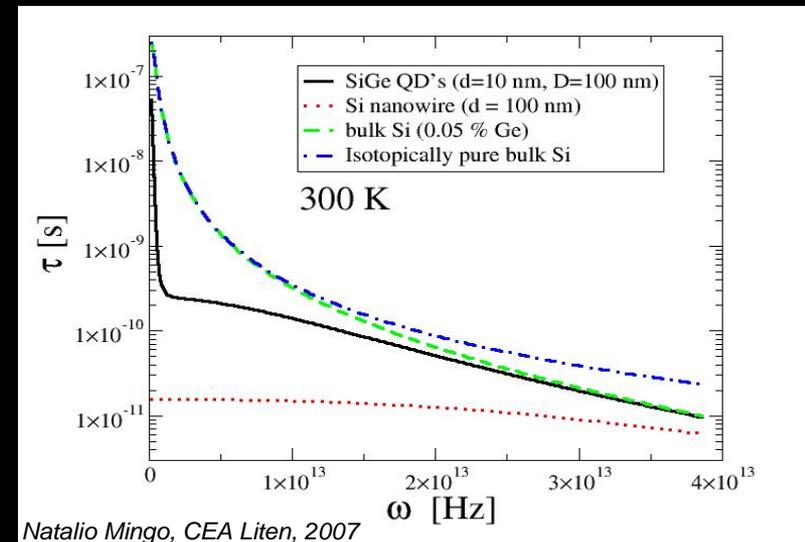
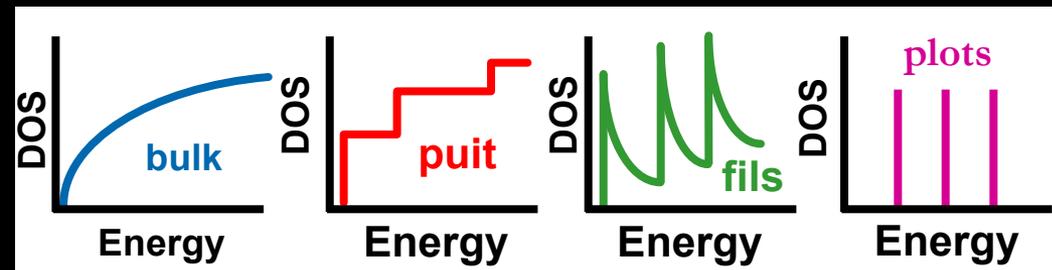
$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\lambda}$$

→ diminution de la conductivité thermique

→ augmentation du facteur de puissance

- ❖ σS^2 élevé avec les nanomatériaux
 - ✓ en augmentant la densité d'états des électrons
 - amplification du confinement quantique des électrons
 - ✓ en imposant des perturbations convenables à la structure électronique par augmentation du nombre de porteurs

- ❖ réduire $\lambda = \lambda_{e-} + \lambda_{ph}$
 - diffusion des phonons
 - avec impuretés
 - aux joints de grains
 - par effet de taille
- ❖ nanomatériaux diminuent le temps de vie des phonons et donc λ



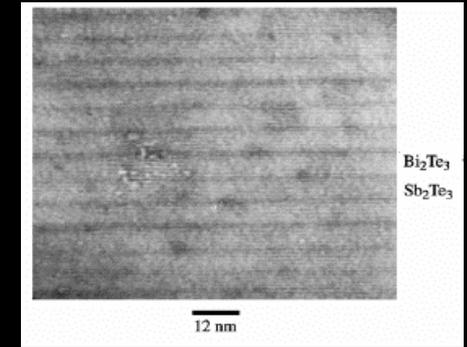


État de l'art : superréseaux et plots quantiques

$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$	Nanostructure	Bulk
σS^2 ($\mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$)	40	51
λ (W/m/K)	0.6	1.45
ZT (300K)	2.4	1

Venkatasubramanian et al., Nature 413, 597, 2001

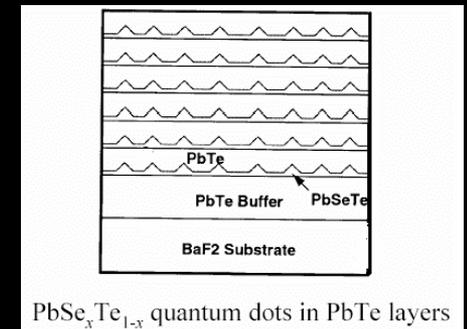
superréseaux
 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$



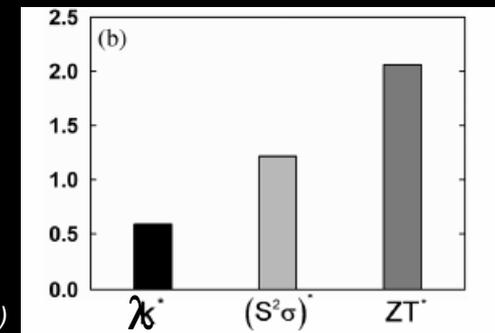
$\text{PbTe}/\text{PbSeTe}$	Nanostructure	Bulk
σS^2 ($\mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$)	32	28
λ (W/m/K)	0.6	2.5
ZT (300K)	1.6	0.3

T. Harman et al, Science, 297, 2229 (2002)

plots quantiques
 $\text{PbTe}/\text{PbSeTe}$



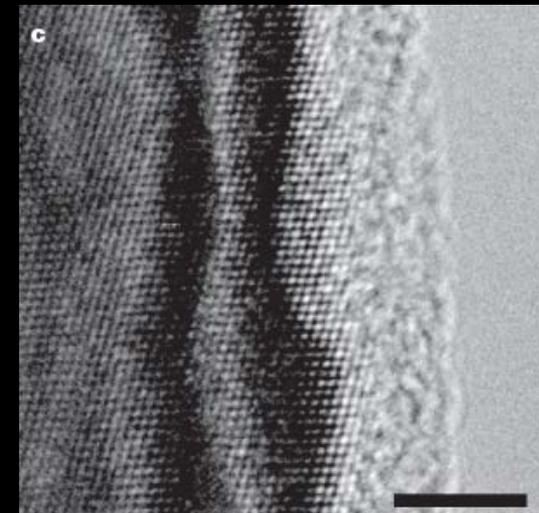
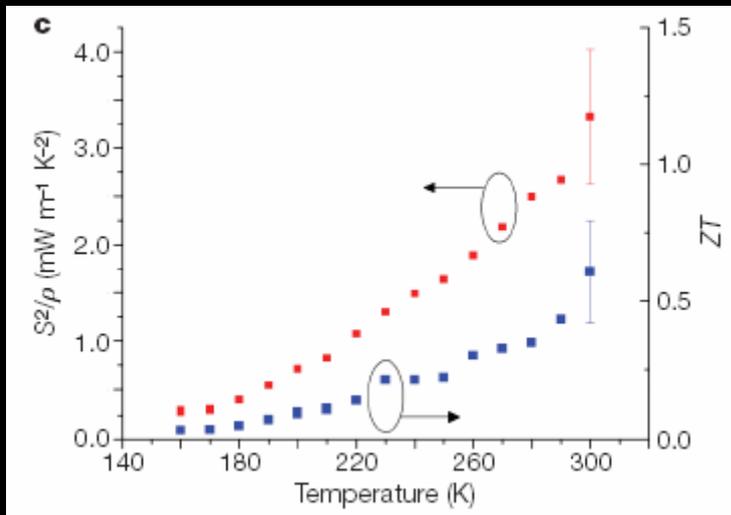
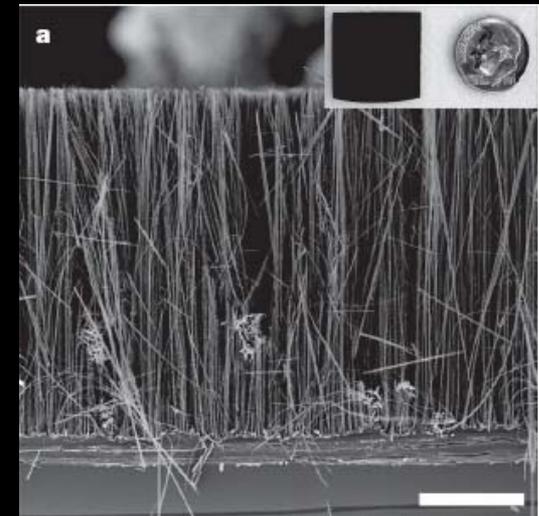
→ croissance par épitaxie de nanoparticules de ErAs dans une matrice de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$
→ λ diminué d'un facteur 2 !!





État de l'art sur la croissance des nanofils

- ❖ Nanofils de Si rugueux ($\varnothing = 20$ à 300nm)
- ❖ Procédé de croissance collective : gravure électrolytique
- ❖ Mêmes S et σ que Si bulk mais λ 100 fois inférieur
- ❖ $ZT \approx 0.6$ à température ambiante
- ❖ Problèmes:
 - connexion électrique, couplage thermique
 - encore loin des dispositifs TE à nanofils quantiques

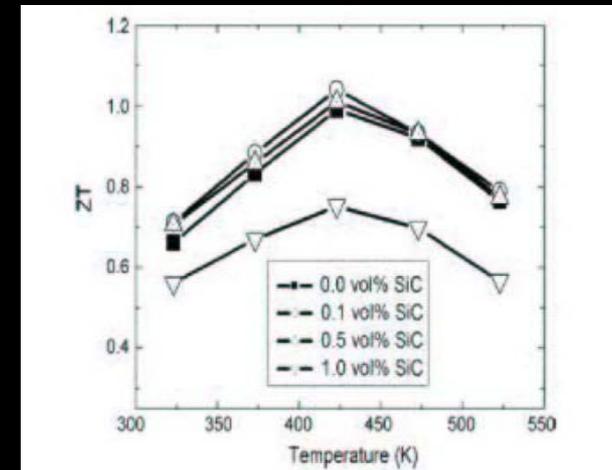




État de l'art sur l'élaboration de nanocomposites

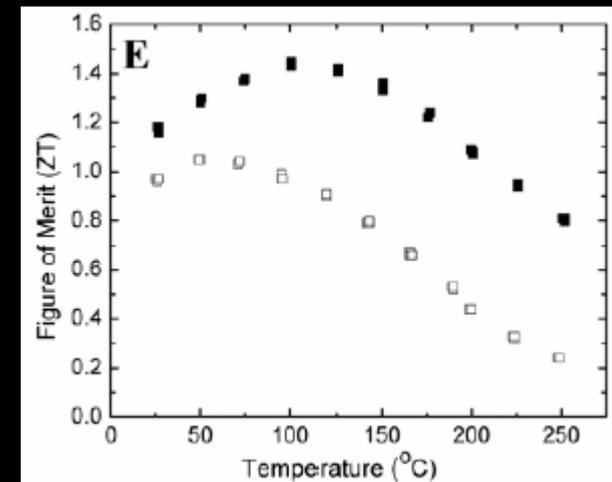
- ❖ Nano SiC dispersé dans une matrice binaire de Bi_2Te_3
- ❖ Alliage mécanique de poudre
- ❖ Frittage par SPS (Spark Plasma Sintering)
- ❖ Réduction de la conductivité thermique et augmentation du ZT par un faible ajout de nano SiC

Zhao L.D., Zhang B.P., Li J.F., Zhou M., Liu W.S., Liu J.
Journal of Alloys and Compounds under press (2007)



- ❖ Synthèse de nano Bi_2Te_3 cristallin
- ❖ Frittage et pressage à chaud
- ❖ Réduction de la conductivité thermique et augmentation du ZT par l'inclusion de particules nanométriques : ZT de 1.4 à 100°C

B. Poudel et al., High thermoelectric performance of nanostructured of bismuth antimony telluride bulk alloys, *Science*, (2008)





Nanomatériaux en couches minces pour dispositifs TE

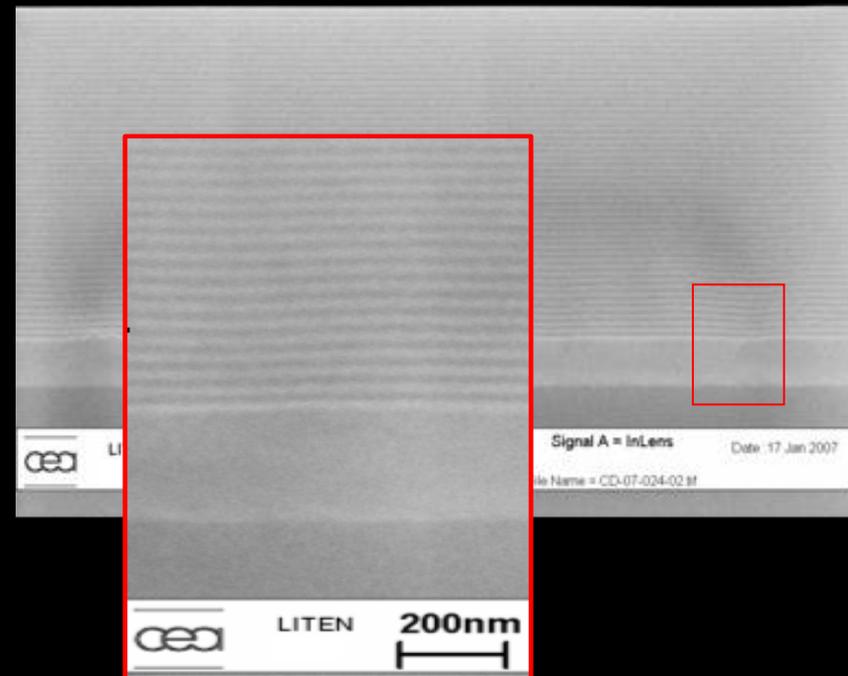
Structure en puits quantiques déposée par CVD

- ❖ CVD à haute température
 - ✓ IC compatible
 - ✓ dopage in-situ
 - ✓ épaisseur minimale de 4nm démontrée
- ❖ Conductivité thermique
 - ✓ Si (4nm) / SiGe (8nm) montre la meilleure réduction de λ

- Structure monocristalline de $3\mu\text{m}$ dopée Si-Si₈₅Ge₁₅.
- Épaisseur des couches : Si(20nm) - SiGe(20nm)
- 150 nanocouches

Conditions de croissance	Si - SiGe (nm)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
1000°C- 10 Torr	40 / 40	14
1000°C- 10 Torr	20 / 20	7
1000°C- 10 Torr	8 / 8	5.4
1000°C- 10 Torr	4 / 8	5

G. Savelli, Thèse, CEA Liten, 2007

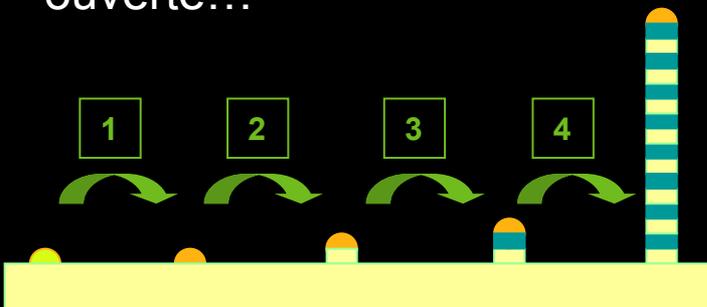
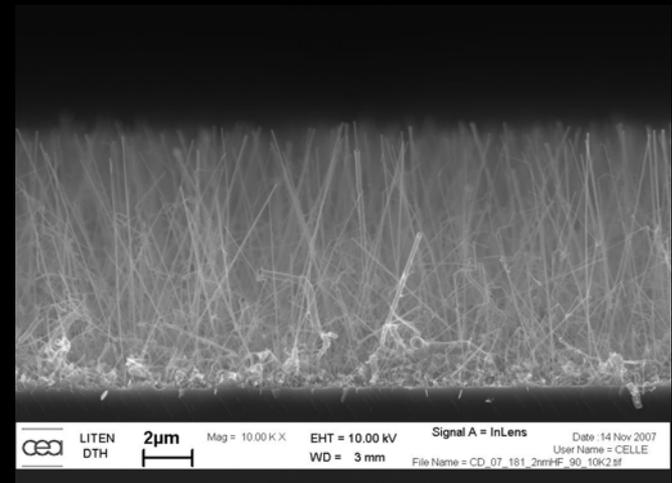
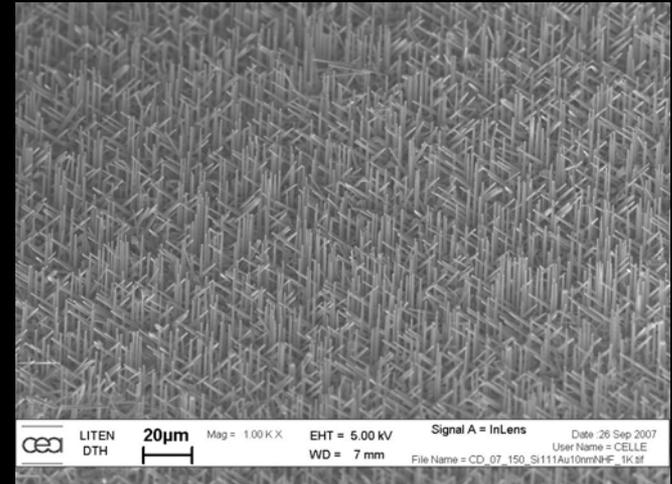




Croissance de nanofils de silicium pour les dispositifs TE

- ❖ Croissance : VLS par méthode CVD
 - Cinétique à 2 précurseurs
 - Dopage in-situ
 - Compatible 200 mm
 - Diamètre des nanofils contrôlé par la température de croissance, catalyse et préparation de la surface

- ❖ Intégration dans un dispositif TE
 - Mesures de conductivités thermiques en cours
 - Question de l'intégration toujours ouverte...



Vapor, liquid, solid process for silicon nano wire growth

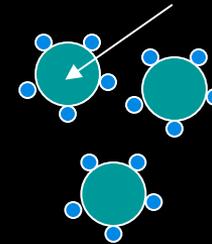


Nanocomposite : une nouvelle alternative pour les dispositifs à forte puissance ?

❖ 2 approches :

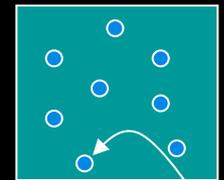
- Filtrage des électrons : Placer les barrières du semiconducteur entre les couches métalliques pour prendre comme avantage la forte densité d'électrons des métaux, en gardant la distribution électronique asymétrique des semiconducteurs. Garder un fort pouvoir thermoélectrique tout en conservant une bonne conductivité électrique
- Diffusion des phonons : réduction de la diffusion des phonons avec des nanoparticules lourdes (masse atomique élevée) dans une matrice semiconductrice. Challenge principal : minimiser la diffusion des électrons

Particule thermoélectrique
semiconductrice



Nanoparticule
métallique

frittage



~25 nm
(dans matrice Bi_2Te_3)

❖ Nouvelles opportunités technologiques

- Contrôle des nanostructures par synthèse chimique. Synthèse colloïdale des nanomatériaux
- Spark plasma Sintering (SPS) : maintien de la structure nanométrique après frittage





liten

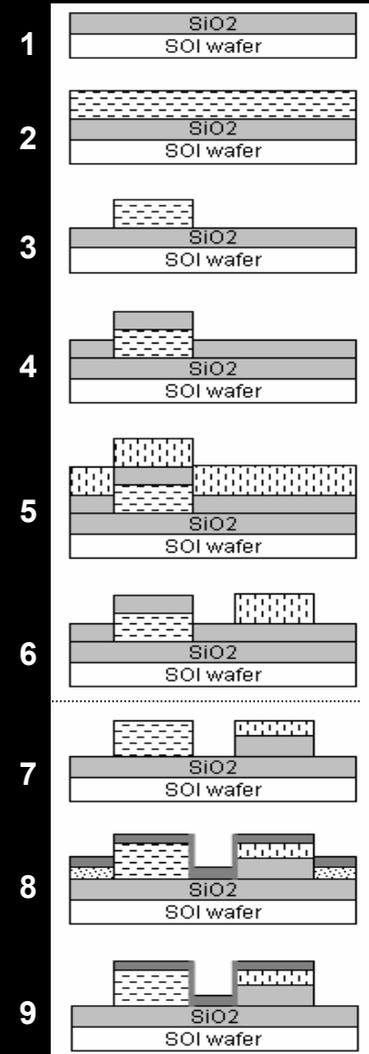
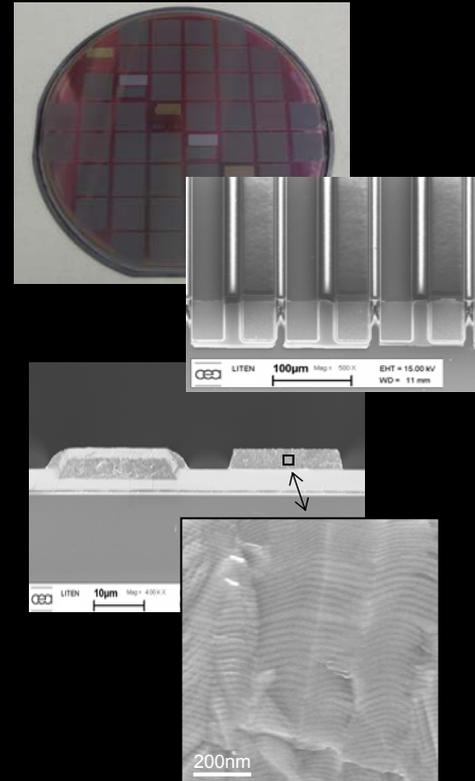
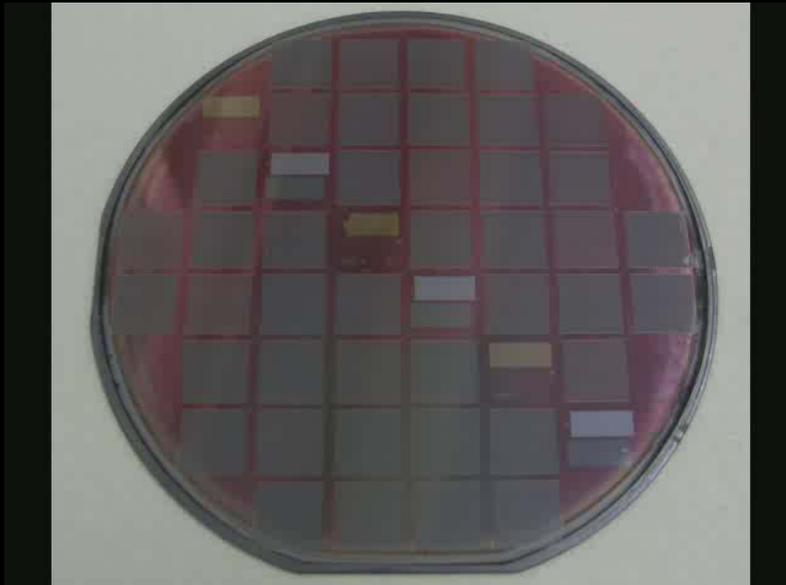
Laboratoire des Composants Hybrides



CEA Liten : prototypes TE



Prototype couches minces

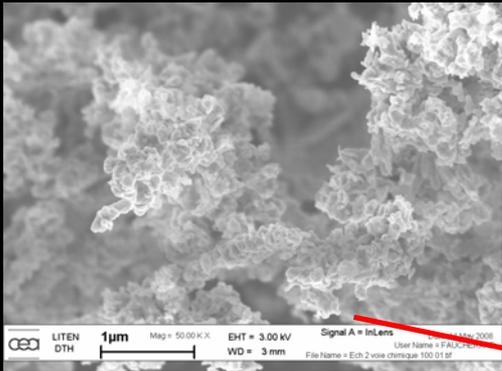


Caractéristiques :

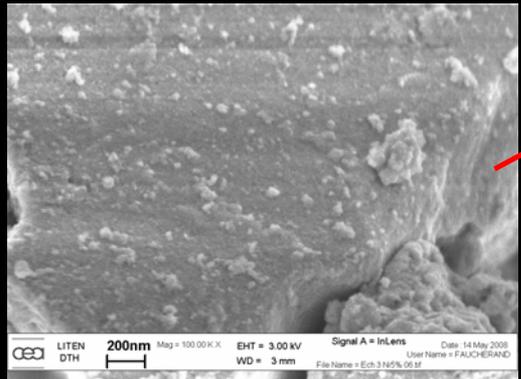
- Substrat : SOI (d = 100 mm)
- Dimensions des 42 puces : 1 cm²
- Connections métalliques : Ti + Pt
- Dimensions des lignes : 20, 40 et 60 µm espacées de 20 µm
- Éléments TE : superréseaux Si-SiGe
- Nombre de jonctions : 83, 104 et 125 jonctions
- Lignes TE obtenues par CVD et étapes de gravure
- Connections métalliques obtenues par PVD et photolithographie



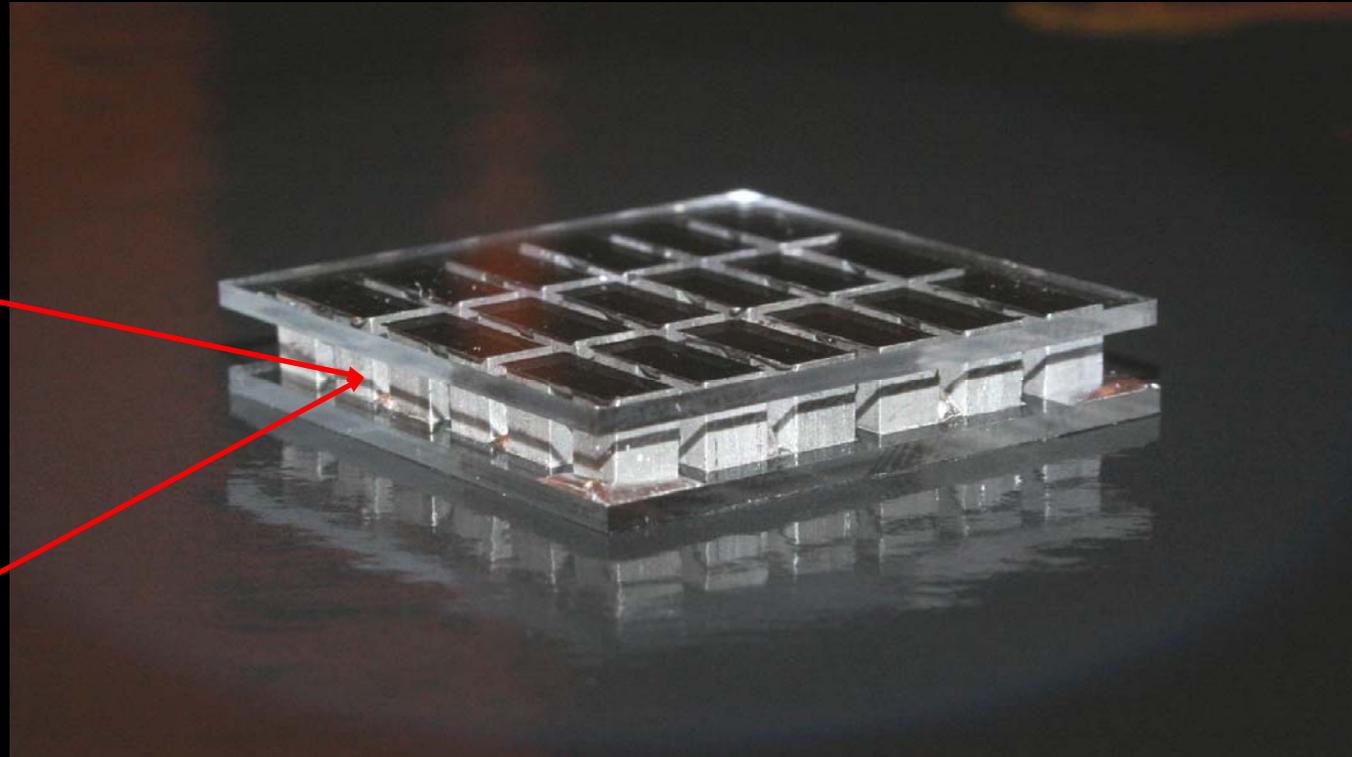
Intégration des nanomatériaux et fabrication de dispositifs



Synthèse de particules Bi_2Te_3 nanométriques



Inclusion de nanométaux dans des particules Bi_2Te_3



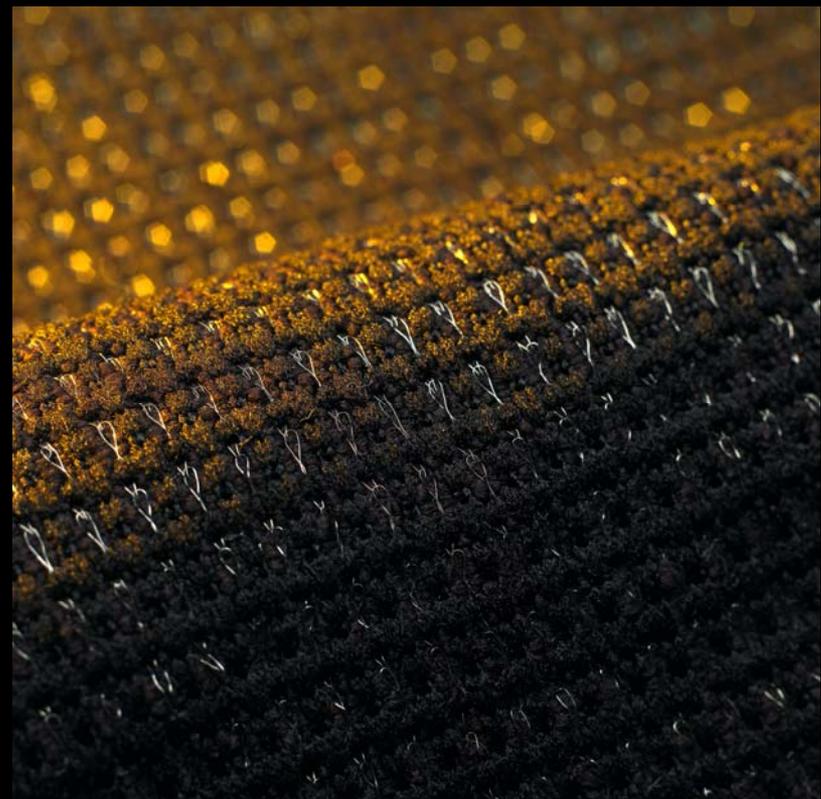
Dispositif thermoélectrique CEA Liten



Preuve de concept : prototypes



Interrupteur thermoélectrique



Tissu thermoélectrique



Conclusion & Perspectives

- ❖ Intérêts industriels pour la thermoélectricité pour la récupération d'énergie à travers la chaleur perdue
- ❖ ZT élevés démontrés expérimentalement (couches minces et nanocomposites) avec les nanomatériaux
- ❖ Prochains challenges technologiques :
 - *matériaux et technologies : optimisation des substrats et dispositifs pour des applications spécifiques*
 - *systèmes : optimisation pour l'alimentation de microsystèmes autonomes*