HAL
open science

Conception de micro-générateurs thermoélectriques planaires intégrant une topologie de thermopile 2.5D

Ibrahim Bel-Hadj

To cite this version:

Ibrahim Bel-Hadj. Conception de micro-générateurs thermoélectriques planaires intégrant une topologie de thermopile 2.5D. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Lille, 2022. Français. NNT : 2022ULILN005 . tel-03888242

HAL Id: tel-03888242

https://hal.science/tel-03888242

Submitted on 19 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE LILLE

École Doctorale : ENGSYS Sciences de l'ingénierie et des systèmes

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité : Micro-nanosystèmes et capteurs

Par

Ibrahim BEL-HADJ

Conception de micro-générateurs thermoélectriques planaires intégrant une topologie de thermopile 2.5D

Soutenue le 18 Mars 2022

Membres du jury :

Rapporteurs :	Mme Sylvie BÉGOT	Maître de Conférences HDR, Université de Franche-Comté, FEMTO-ST
	M. Etienne GAVIOT	Professeur des Universités, Le Mans Université
Président du jury	M. Jean-Pierre VILCOT	Directeur de Recherche CNRS, IEMN
Examinateur	M. Dimitri TAINOFF	Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes
Directeur de thèse	M. Katir ZIOUCHE	Professeur des Universités, Université de Lille
Co-encadrante de thèse	Mme Zahia BOUGRIOUA	Chargée de Recherche CNRS, IEMN
Invité	M. Didier LECLERCQ	Professeur des Universités, Université de Lille

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués au sein de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, UMR 8520). Je voudrais tout d'abord commencer par remercier Messieurs **Lionel BUCHAILLOT** et **Thierry MELIN**, successivement directeurs de l'IEMN, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'exprime mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Monsieur **Katir ZIOUCHE**, Professeur à l'Université de Lille, et Madame **Zahia BOUGRIOUA**, Chargée de Recherche CNRS à l'IEMN, pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de cette thèse, pour leurs qualités d'encadrement, pour leurs conseils très enrichissants tant sur le plan professionnel que personnel et pour leur grande disponibilité.

Je tiens également à remercie Monsieur **Jean-Pierre VILCOT**, Directeur de Recherche CNRS à l'IEMN, pour avoir accepté d'examiner ce travail, et pour l'honneur qu'il m'a fait, en acceptant de présider le jury.

Je remercie vivement Madame **Sylvie BÉGOT**, Maître de Conférences HDR à l'Université de Franche-Comté, et Monsieur **Etienne GAVIOT**, Professeur au Mans Université, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de rapporter sur mon travail.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur **Dimitri TAINOFF**, Maître de Conférences à l'Université Grenoble Alpes, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis très honoré par la présence de Monsieur **Didier LECLERCQ**, Professeur Emérite à l'Université de Lille, en qualité de membre invité à mon jury de thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à tous les membres de la centrale de micro et nano fabrication de l'IEMN, plus particulièrement **Guillaume COCHEZ, Marc DEWITTE, Annie FATTORINI, Christophe BOYAVAL, Dmitri YAREKHA, Timothey BERTRAND, Marc FAUCHER, Pascal TILMANT, François VAURETTE, Saliha OUENDI, Laurent FUGERE, Bertrand GRIMBERT** pour leurs aides et conseils ainsi que pour les formations à l'utilisation des différents équipements qui ont été nécessaires à la réalisation de mes travaux.

J'aimerais aussi particulièrement adresser un grand merci à Madame **Virginie DEGARDIN**, Professeur à l'Université de Lille, pour m'avoir accueilli en tant qu'Attacher Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER) au sein du département EEA de l'Université de Lille pendant l'année 2021-2022.

Mes remerciements vont également à mes collègues et amis du laboratoire que j'ai côtoyé tout au long de cette thèse.

Bien évidemment, je remercie toute ma famille pour m'avoir toujours soutenu et encouragé à poursuivre dans cette voie.

Table des matières

Remerciements iii

Liste des abréviations vii

Liste des symboles viii

Introduction générale xi

Chapitre 1 Contexte et état de l'art 1

Introduction 1

1.1 La récupération d'énergie à l'échelle micro 2

1.1.1 Principales sources d'énergies ambiantes 2

1.1.2 Méthodes de récupération d'énergie 3

1.1.2.1 La récupération d'énergie mécanique 3

1.1.2.1.1 La récupération d'énergie piézoélectrique 3

1.1.2.1.2 La récupération d'énergie électrostatique 5

1.1.2.1.3 La récupération d'énergie électromagnétique 6

1.1.2.2 La récupération d'énergie radiative 8

1.1.2.2.1 La récupération d'énergie radiofréquence 8

1.1.2.2.2 La récupération d'énergie photovoltaïque 9

1.1.2.3 La récupération d'énergie thermique 10

1.1.2.3.1 La récupération d'énergie pyroélectrique 10

1.1.2.3.2 La récupération d'énergie thermoélectrique 11

1.1.3 Applications de la récupération d'énergie 12

1.2 Effets thermoélectriques 15

1.2.1 Effet Seebeck 15

1.2.2 Effet Peltier 16

1.2.3 Effet Thomson 16

1.2.4 Relations entre les coefficients thermoélectriques 17

1.3 Théorie des générateurs thermoélectriques 18

1.3.1 Modules thermoélectriques 18

1.3.2 Rendement de conversion (mode génération d'électricité) 20

1.3.3 La puissance électrique maximale 24

1.4 Matériaux thermoélectriques 24

1.4.1 Optimisation des propriétés thermoélectriques des matériaux 24

1.4.2 État de l'art des matériaux thermoélectriques 27

1.5 État de l'art des micro-générateurs thermoélectriques 28

1.5.1 Micro-générateurs thermoélectriques (µTEGs) 28

1.5.2 Principales architectures des µTEGs 28

1.5.2.1 La configuration verticale 29

1.5.2.2 La configuration planaire 30
1.5.3 Développements récents de µTEGs 33
1.5.4 Critères d'évaluation des performances des µTEGs 35
1.5.5 µTEG planaire développé à l'IEMN 38
1.5.6 Intégration d'une nouvelle structure planaire 41

Conclusion 45

Chapitre 2 Modélisation thermique et optimisation du µTEG 47

Introduction 47

2.1 Modélisation thermique du µTEG 48
2.1.1 COMSOL Multiphysics® 48
2.1.2 Géométrie de la structure 48
2.1.3 Hypothèses de calcul 50
2.1.4 Modèle de la couche équivalente 51
2.1.4.1 Description 51
2.1.4.2 Calcul de la conductivité thermique de la couche équivalente 52
2.1.5 Conditions aux limites 55
2.1.5.1 Symétrie structurale 56
2.1.5.2 Conditions aux limites du flux de chaleur et de température 56
2.1.5.3 Contact thermique 59
2.1.6 Maillage de la structure 60
2.1.7 Calcul de la distribution de température 61
2.1.8 Calcul analytique 1D de la distribution de température 63
2.1.9 Influence des résistances thermiques de contact 69

2.2 Optimisation des performances du µTEG 70
2.2.1 Optimisation des dimensions géométriques des thermoéléments 70
2.2.2 Optimisation de la collecte de chaleur et réduction des pertes thermiques 75
2.2.2.1 Optimisation de la surface des piliers du concentrateur 75
2.2.2.2 Réduction des pertes thermiques dans les cavités 76
2.2.2.3 Réduction des pertes thermiques dans les bossages 78
2.2.3 Performances des µTEGs optimisés 81

Conclusion 83

Chapitre 3 Réalisation technologique des micro-générateurs thermoélectriques 85

Introduction 85

3.1 Réalisation de la bicouche SiO_2/Si_xN_y par LPCVD 88
3.1.1 Préparation des substrats de Silicium 88
3.1.2 Croissance de SiO_2 par oxydation thermique 89
3.1.3 Croissance du Si_xN_y 90

3.2 Fabrication des thermopiles 90
3.2.1 Réalisation des pistes du 1er thermoélément en Chromel 91
3.2.1.1 Pulvérisation cathodique du Chromel 91
3.2.1.2 Gravure des pistes de Chromel 92

3.2.2 Mise en œuvre de la couche d'isolation électrique entre les couches de thermoéléments superposées ... 96
3.2.2.1 Dépôt de couche intermédiaire de SiO_2 ... 96
3.2.2.2 Ouverture des contacts par gravure RIE ... 97
3.2.2.3 Métallisation des contacts ... 100
3.2.3 Fabrication des pistes du 2nd thermoéléments en Constantan ... 101

3.3 Passivation des thermopiles ... 103

3.4 Ouverture des membranes par gravure face arrière ... 105
3.4.1 Ouverture de la bicouche SiO_2/Si_xN_y par RIE ... 105
3.4.2 Gravure profonde de Si par DRIE ... 107

3.5 Fabrication des concentrateurs ... 110

Conclusion ... 112

Chapitre 4 Caractérisations des dispositifs thermoélectriques ... 113

Introduction ... 113

4.1 Propriétés des matériaux thermoélectriques ... 113

4.2 Caractérisations des propriétés thermoélectriques ... 114
4.2.1 Mesure de la résistivité électrique des couches minces ... 114
4.2.2 Principe de la mesure du Pouvoir thermoélectrique ... 117
4.2.3 Elaboration du Chromel ... 121
4.2.3.1 Analyse de la microstructure ... 121
4.2.3.2 Influence des conditions de dépôt sur les propriétés électriques et thermoélectriques ... 123
4.2.3.3 Influence des recuits thermiques post dépôt sur les propriétés électriques et thermoélectriques ... 126
4.2.4 Elaboration du Constantan ... 127
4.2.4.1 Influence des recuits thermiques post dépôt sur les propriétés électriques et thermoélectriques ... 128
4.2.4.2 Influence des conditions de dépôt sur les propriétés électriques et thermoélectriques ... 129
4.2.5 Synthèse ... 131

4.3 Caractérisations des µTEGs ... 132
4.3.1 Description du banc de caractérisation ... 133
4.3.2 Evaluation des différentiels de température générés entre les jonctions ... 134
4.3.3 Mesure des puissances de sortie maximale ... 137
4.3.4 Influence des conditions environnementales ... 140
4.3.5 Comparaison des performances avec l'état de l'art ... 142

Conclusion ... 145

Conclusion générale & Perspectives ... 146

Bibliographie ... 150

Liste des abréviations

Acronymes	Définitions
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
DC	Décharge à courant continu (Direct Current)
DRIE	Gravure ionique réactive profonde (Deep Reactive Ion Etching)
IoT	Internet des objets connectés (Internet Of Things)
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEMS	Micro-Electro-Mechanical-Systems
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PF	Facteur de puissance (Power Factor)
PGEC	Phonon-Glass Electron-Crystal
RF	Radiofréquence (Radio-Frequency)
RIE	Gravure ionique réactive (Reactive Ion Etching)
RTA	Recuit thermique rapide (Rapid Thermal Annealing)
SiP	Silicium Poreux
TAGS	Tellurium Antimony Germanium Silver
TC	Thermocouple
TE	Thermoélectrique
TEC	Réfrigérateur thermoélectrique (Thermoelectric Cooler)
TEG	Générateur thermoélectrique (Thermoelectric Generator)
µTEG	Micro-générateur thermoélectrique (Micro-Thermoelectric Generators)
WSN	Réseaux de capteurs sans fil (Wireless Sensor Network)

Liste des symboles

Symboles	Définitions	Unités
A	Surface	m^2
A_{cs}	Surface totale des cavités d'air supérieures	m^2
A_{ci}	Surface totale des cavités d'air inférieures	m^2
A_{boss}	Surface totale des bossages	m^2
A_{con}	Surface totale du concentrateur	m^2
$A_{\mu TEG}$	Surface totale du µTEG	m^2
α	Coefficient Seebeck (ou pouvoir thermoélectrique)	V/K
α_{TC}	Coefficient Seebeck d'un thermocouple	V/K
C_v	Capacité thermique volumique	$J.m^{-3}.K^{-1}$
ΔT	Différence de température	K
ΔT_{ext}	Différence de température externe à laquelle le µTEG est soumis	K
ΔT_{CP}	Différence de température entre le concentrateur et le puits thermique	K
ΔV	Différence de potentiel	V
e	Épaisseur	m
e_t	Épaisseur totale de la couche équivalente	m
e_{TE}	Épaisseur d'un thermoélément	m
$e_{optimum}$	Épaisseur optimum des thermoéléments	m
e_{PI}	Épaisseur de la couche de Polyimide	m
e_{cs}	Hauteur de la cavité d'air supérieure	m
e_{ci}	Hauteur de la cavité d'air inférieure	m
e_{ceq}	Épaisseur équivalente caractérisant le contact thermique entre le concentrateur et le substrat au niveau des bossages	m
ε	Émissivité	-
η	Rendement de conversion d'un générateur thermoélectrique	-
η_{max}	Rendement de conversion maximal	-
η_c	Rendement de Carnot	-
F_e	Facteur d'efficacité en température	$W.m^{-2}.K^{-2}$
F_e^*	Facteur d'efficacité en flux	$W^{-1}.m^{-2}$
ϕ	Flux thermique	W
ϕ_i	Flux thermique injecté dans le concentrateur	W
ϕ_{cs}	Flux thermique perdu à travers la cavité d'air supérieures	W
ϕ_{ci}	Flux thermique perdu à travers la cavité d'air inférieures	W
ϕ_{boss}	Flux thermique perdu à travers les bossages	W
h	Constante de Planck (6.62×10^{-34} J.s)	J.s
h_{ext}	Coefficient d'échange thermique de l'air	$W.m^{-2}.K^{-1}$

i	La distance entre les pistes (interpiste)	m
I	Courant électrique	A
k_B	Constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J.K^{-1})	J/K
K	Conductance thermique	W/K
K_{eq}	Conductance thermique de la couche équivalente	W/K
λ	Conductivité thermique	W.m^{-1}.K^{-1}
λ_e	Conductivité thermique électronique	W.m^{-1}.K^{-1}
λ_L	Conductivité thermique phononique	W.m^{-1}.K^{-1}
λ_{eq}	Conductivité thermique de la couche équivalente	W.m^{-1}.K^{-1}
λ_{ceq}	Conductivité thermique équivalente caractérisant le contact thermique entre le concentrateur et le substrat au niveau des bossages	W.m^{-1}.K^{-1}
L	Longueur	m
L_{TE}	Longueur d'un thermoélément	m
L_m	Longueur de membrane	m
L_m^{tot}	Longueur totale de membranes	m
L_0	Nombre de Lorentz ($2{,}45 \times 10^{-8}$ V^2.K^{-2})	V^2.K^{-2}
l	Largeur	m
l_S	Largeur des piliers du substrat	m
l_p	Largeur des piliers du Concentrateur	m
l_{NiCr}	Largeur des pistes du Chromel ($Ni_{90}Cr_{10}$)	m
l_{CuNi}	Largeur des pistes du Constantan ($Cu_{55}Ni_{45}$)	m
m^*	Masse effective des porteurs de charge	Kg
μ	Mobilité des porteurs de charge	m^2.V^{-1}.s^{-1}
n	Concentration des porteurs de charge	m^{-3}
N_s	Nombre de thermocouples connectés en série	-
N_p	Nombre de thermocouples connectés en parallèle	-
N_m	Nombre de membranes	-
N_{TC}	Nombre total de thermocouples	-
π	Coefficient Peltier	W/A
P	Puissance électrique générée par un µTEG	W
P_{max}	Puissance électrique maximale générée par un µTEG	W
$\mathcal{P}_{max}$	Densité de puissance électrique maximale générée par un µTEG	W/m^2
$Q_{Peltier}$	Chaleur Peltier absorbée ou libérée	W
$Q_{Thomson}$	Chaleur Thomson absorbée ou libérée	W
R	Résistance électrique	Ω
R_S	Résistance carrée	Ω/□
R_{TC}	Résistance électrique d'un thermocouple	Ω
R_i^{th}	Résistance thermique interne du µTEG	K/W
$R_{\mu TEG}^{th}$	Résistance thermique totale du µTEG	K/W
$R_{t,c}$	Résistance thermique surfacique de contact	K.m^2/W
$R_{e,c}$	Résistance électrique de contact	Ω
R_{int}	Résistance électrique totale du µTEG	Ω

R_i^e	Résistance électrique interne du µTEG	Ω
ρ	Résistivité électrique	Ω.m
σ	Conductivité électrique	S/m
τ	Coefficient Thomson	V/K
T	Température	K
$\bar{T}$	Température moyenne	K
T_{amb}	Température ambiante (~ 298 K)	K
T_c	Température de la jonction chaude	K
T_{con}	Température du concentrateur	K
T_C	Température de la source chaude	K
T_f	Température de la jonction froide	K
T_F	Température de la source froide	K
T_p	Température du puits thermique	K
V_S	Tension Seebeck en circuit-ouvert	V
v_s	Vitesse du son	m/s
Z	Facteur de mérite d'un thermocouple	K^{-1}
Z^*	Facteur de mérite intrinsèque maximale d'un thermocouple	K^{-1}
z	Facteur de mérite intrinsèque d'un thermoélément	K^{-1}
zT	Facteur de mérite intrinsèque adimensionnel d'un thermoélément	-

Introduction générale

Au cours des prochaines années, la demande énergétique deviendra l'un des principaux enjeux mondiaux en raison, d'une part, de la croissance fulgurante de la population humaine mais aussi, d'autre part, de la diminution drastique des réserves énergétiques fossiles ; la combustion de ces derniers impactant considérablement le climat environnemental. Dans ce contexte, la recherche des sources d'énergie alternatives propres et durables permettant de remplacer les énergies fossiles devient indispensable pour faire face à cette demande sans cesse croissante dans le respect de la planète. Ainsi de nombreuses solutions sont mises en œuvre pour la collecte des énergies renouvelables, telles le solaire, l'éolien, l'hydroélectricité et la géothermie, … Parallèlement à cette demande sans cesse croissante d'énergie, de nombreuses applications nouvelles, gourmandes en énergie sont chaque jour mises en œuvre comme par exemple les applications liées aux récents progrès de l'internet des objets connectés (IoT). Leur essor considérable entraine un besoin énergétique croissant du fait du nombre important de capteurs connectés, qui va maintenant en augmentant de manière exponentielle [1]. La majorité de ces capteurs sont traditionnellement alimentés par des batteries qui nécessitent une maintenance et un remplacement périodique ce qui contribue à ajouter un impact environnemental négatif. Le développement de technologies de récupération d'énergie permettant d'alimenter ces dispositifs de manière autonome devient une nécessité absolue. Une telle solution énergétique offre l'avantage de permettre un recyclage de l'énergie perdue et inutilisée dans l'environnement ou dans l'industrie afin de réduire conjointement le coût de production et la pollution de l'environnement.

De nombreux efforts sont consacrés ces dernières années à la miniaturisation des systèmes de récupération de l'énergie ambiante. Ces systèmes sont prometteurs, sans maintenance et « éco-compatibles » pour assurer une alimentation continue des dispositifs électroniques autonomes. Les technologies employées sont variées, tel que le photovoltaïque pour la récupération de l'énergie radiative, la thermoélectricité pour la récupération de l'énergie thermique, la piézoélectricité pour la récupération de l'énergie mécanique vibratoire, et l'électromagnétisme pour la récupération de l'énergie radiofréquence. Ces systèmes, basés sur des principes physiques différents, ont des exigences d'application et d'efficacité de conversion différentes.

L'abondance de la chaleur dans notre environnement, qui représente l'énergie sous sa forme la plus dégradée, permet aux dispositifs de récupération de l'énergie thermique d'avoir un intérêt réel aujourd'hui. Les générateurs thermoélectriques sont capables de convertir de manière directe une énergie thermique en énergie électrique utile. Ces dispositifs consistent en une association d'un ensemble de thermocouples connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Leur principe de fonctionnement repose principalement sur l'effet thermoélectrique Seebeck [2], qui permet la conversion des gradients de température en différence de potentiel électrique. Ces dispositifs, souvent utilisés en version macroscopique pour la conversion de l'énergie thermique, offrent de nombreux avantages : l'absence de pièce

mobile, la fiabilité, le silence (pas de vibration), la conversion directe sans processus intermédiaire. De plus, l'émergence des nouvelles technologies de fabrication offrent à ces dispositifs la possibilité d'avoir des formes et tailles différentes, ce qui permet d'élargir leurs domaines d'applications.

L'étude menée dans ce travail de thèse vise à développer une nouvelle technologie de fabrication de micro-générateurs thermoélectriques (µTEGs) pour la récupération de toutes les formes d'énergie thermique environnante. Cette technologie est réalisée sur substrats de Silicium selon des procédés de fabrications en couches minces compatibles CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) avec la contrainte d'intégrer des matériaux à faibles coûts et respectueux de l'environnement. Le travail de thèse s'est articulé sur cinq axes principaux :

i. La conception d'une nouvelle topologie de thermopile originale en « 2.5D » périodiquement « repliée ».
ii. La modélisation et l'optimisation de la structure géométrique du micro-générateur thermoélectrique à base des membranes suspendues intégrant cette thermopile.
iii. La mise en œuvre de différents procédés technologiques permettant la fabrication du module thermoélectrique.
iv. L'étude des matériaux thermoélectriques utilisés dans la fabrication des µTEGs.
v. La caractérisation du fonctionnement des modules thermoélectriques fabriqués.

Ces différents travaux seront répartis sous forme de quatre chapitres dont le contenu est défini comme suit.

Dans le premier chapitre, nous présentons dans un premier temps le contexte général de ce travail qui concerne la récupération des micro-énergie dans lequel nous décrivons les principales sources d'énergie ambiante, les différentes méthodes de récupération, ainsi que les applications visées. Ensuite, nous décrivons les effets thermoélectriques (TE) qui régissent le couplage entre la thermique et l'électrique et qui permettent de définir le rendement de conversion des dispositifs TEs, suivi d'un état de l'art sur le développement des micro-générateurs thermoélectriques. Nous nous intéressons enfin à la description générale de la première famille de µTEGs développé à l'IEMN avant de décrire la nouvelle filière de µTEG 2.5D proposée dans ce travail de thèse, qui intègre une thermopile de topologie singulière distribuée sur un socle multi-membrane.

Le deuxième chapitre a pour objectif de décrire une modélisation numérique, réalisée sous le logiciel COMSOL Multiphysics®, du µTEG développé dans ce travail. Ce chapitre s'articule en deux parties. Dans la première partie, nous présentons en détail la construction du modèle numérique permettant de calculer la distribution de température à travers le µTEG à multi-membranes. Ensuite, les résultats numériques obtenus sont comparés à ceux fournis par calculs analytiques simplifiés des distributions de température. Nous terminons cette partie par une estimation numérique de l'influence des résistances thermiques de contact sur les performances des µTEGs. Dans la seconde partie du chapitre, nous nous intéressons à l'optimisation de la

structure géométrique des µTEGs et à la détermination des performances théoriques optimales apportées par la nouvelle architecture.

Les développements technologiques mis en œuvre pour la fabrication de la nouvelle topologie de µTEGs font l'objet du troisième chapitre. La fabrication nécessite de processer séparément deux wafers de Silicium. Nous décrivons dans un premier temps les étapes technologiques nécessaires à la mise en œuvre des thermopiles réalisées sur membranes suspendues à partir du premier wafer. La fabrication des concentrateurs de chaleur réalisés à partir du second wafer est présentée ensuite. Les deux parties sont assemblées à la dernière étape technologique.

Dans le dernier chapitre, nous abordons dans un premier temps l'optimisation de l'élaboration et la caractérisation des matériaux thermoélectriques, à savoir des alliages métalliques qui constitueront les thermocouples de la thermopile. Nous présentons ensuite les caractérisations en thermo-génération électrique, sous flux de chaleur calibré, de la série de µTEGs de nouvelle génération. Ces résultats de performance sont comparés avec ceux de l'état de l'art afin de situer notre µTEG 2.5D.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale sur les travaux mis en œuvre lors de cette thèse, suivis de quelques perspectives proposées pour la suite des études à mener.

Chapitre 1 Contexte et état de l'art

Introduction

À la vue de la diminution des réserves mondiales de combustibles fossiles et du réchauffement climatique, la recherche de solutions énergétiques propres et respectueuses de l'environnement est devenue indispensable pour répondre à la demande croissante d'énergie [3]. Ces besoins énergétiques ont donné naissance à un nouveau domaine de recherche connu sous le nom de récupération d'énergie (« energy harvesting » ou « energy scavenging » en anglais). Cela concerne principalement les différents processus qui récupèrent l'énergie perdue dans l'environnement (lumière, chaleur, vibration, etc.) et la convertissent en une forme utile d'énergie qui est généralement l'électricité. Ce concept de récupération n'est pas nouveau pour les applications à grande échelle communément appelées énergies renouvelables. Cependant, dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons plutôt à la récupération d'énergie à petite échelle (ou micro-énergie) pour l'alimentation de systèmes électroniques miniatures et autonomes destinés, par exemple, au développement de l'internet des objets connectés (IoT) [4]. Les solutions nouvelles proposées permettent de s'affranchir des problèmes de maintenance, tel que notamment le remplacement périodique des batteries mais surtout de réduire l'impact environnemental lié à l'utilisation des batteries chimiques.

Selon la nature des sources d'énergie ambiante disponibles (solaire, mécanique, électromagnétique, thermique, etc.), il existe de nombreux dispositifs qui permettent de collecter ces énergies et de les convertir en énergie électrique utile. Les plus couramment utilisées sont les cellules photovoltaïques pour la conversion de la lumière ambiante, les transducteurs mécaniques pour la conversion d'énergie vibratoire, les antennes pour la conversion de l'énergie des ondes électromagnétique radio fréquence (RF) et les générateurs thermoélectriques pour la conversion de l'énergie thermique. Cette dernière catégorie a connu un regain d'intérêt particulier pour la récupération d'énergie au vu de l'abondance de chaleur dans notre environnement et le développement de nouvelles nanotechnologies permettant d'accroitre l'efficacité des matériaux thermoélectriques.

Le présent chapitre a pour objectif d'introduire le contexte général et l'état de l'art de cette thèse qui concerne la réalisation de dispositifs thermoélectriques (TE) pour la conversion d'énergie thermique en électricité. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à quelques procédés de conversion de l'énergie couramment utilisés pour la récupération d'énergie. Nous focaliserons ensuite sur les principales méthodes de récupération des micro-énergies à partir des ressources d'énergie ambiante et nous présenterons les applications visées. La thermoélectricité qui est au cœur de ce travail fera l'objet d'une attention particulière. Dans la troisième partie, nous décrirons, à partir d'un modèle simple, le principe de fonctionnement des générateurs TE qui permet de définir le rendement de conversion thermoélectrique et la notion de puissance de sortie. Les propriétés physiques et les grandeurs qui permettent d'optimiser les

performances des dispositifs TE seront discutées. Un bref état de l'art des matériaux TE à facteur de mérite élevé sera donné. Enfin, nous présenterons l'architecture particulière et originale du µTEG développé dans cette thèse.

1.1 La récupération d'énergie à l'échelle micro

1.1.1 Principales sources d'énergies ambiantes

Les batteries sont les sources d'énergies traditionnelles de la plupart des dispositifs électroniques portables. Cependant, leur utilisation nécessite une maintenance périodique. Leur durée de vie limitée et leur impact environnemental en font des solutions médiocres pour l'alimentation de certains dispositifs autonomes. De fait, les sources permettant de collecter les énergies ambiantes présentent de bonnes alternatives pour alimenter certains dispositifs autonomes à faible consommation. Les sources d'énergie environnementale souvent utilisées dans le domaine de la récupération d'énergie sont la lumière du soleil (ou de toute source de lumière artificielle), l'énergie thermique (différentes formes de chaleur), l'énergie mécanique (vibration ou mouvement) et l'énergie radio fréquence RF environnante. Le Tableau 1.1 résume les caractéristiques et donne une estimation des densités de puissance de sortie qui pourrait être récupérées à partir des sources citées précédemment. Il apparait clairement que la lumière ambiante extérieure, issue principalement du soleil, exploitée par des dispositifs photovoltaïques qui convertissent de manière directe la lumière en électricité avec de bons rendements de conversion, constitue la source permettant les meilleures densités de puissances générées exploitables. En effet, dans des conditions extérieures, le soleil peut fournir une puissance lumineuse maximale de l'ordre de 100 mW/cm^2 pour une journée ensoleillée avec un ciel clair. Cette puissance est moins importante pour des conditions lumineuses en intérieur (0.1 mW/cm^2).

Source	**Caractéristiques de la source**	**Puissances récupérables**
Lumière ambiante	Extérieur (100 mW/cm^2)	10 mW/cm^2
	Intérieur (0.1 mW/cm^2)	10 µW/cm^2
Energie thermique	Humain (20 mW/cm^2)	30 µW/cm^2
	Industriel (100 mW/cm^2)	1-10 mW/cm^2
Vibration/mouvement	Humain (1 m/s^2 à 50 Hz)	4 µW/cm^2
	Industriel (10 m/s^2 à 1 kHz)	100 µW/cm^2
Energie RF	GSM 900 MHz (0.3 µW/cm^2)	0.1 µW/cm^2
	WiFi 2.4 GHz (0.015 µW/cm^2)	0.001 µW/cm^2

Tableau 1.1 : Caractéristiques d'une variété de sources d'énergies ambiantes [5].

L'abondance de source de chaleur dans l'environnement permet, quant à elle, aux dispositifs de récupération d'énergies thermiques d'avoir un rôle majeur malgré leurs faibles rendements de conversion. L'énergie thermique est présente le plus souvent sous forme de flux de chaleur ou de gradients thermiques et elle peut être collectée à partir de nombreux processus liés au fonctionnement des équipements industriels, mais aussi aux activités humaines quotidiennes. La thermoélectricité est le mécanisme physique direct (effet Seebeck) le plus souvent employé pour convertir cette énergie thermique en énergie électrique utile. Le Tableau 1.1 montre que les puissances des sources d'énergies thermique sont susceptibles de fournir des niveaux de puissances électriques comparables à celles générées à partir de dispositif de récupération de la lumière ambiante.

La troisième source d'énergie ambiante présentée ici est l'énergie mécanique sous forme de vibrations ou de déplacements aléatoires, exploitée généralement par des transducteurs piézoélectriques, électrostatiques, ou électromagnétiques. Les mouvements ambiants sont généralement de nature industrielle (machines tournantes, bruits acoustiques, véhicules, etc.), mais peuvent également être de nature humaine résultants des différentes activités du corps (la respiration, la marche, pédalage, etc.). Les densités de puissances électriques exploitées par ces techniques dépendent généralement des valeurs de l'accélération des excitations et de la fréquence qui y correspondent (cf. Tableau 1.1).

Pour finir on citera les sources de rayonnements électromagnétiques RF (Tableau 1.1) : malgré la faible puissance générée cette technologie a beaucoup évolué ces dernières années et tire son atout grâce au déploiement et à la multiplication des systèmes de télécommunication sans fil (réseau téléphonique, radar, Wifi, etc.) qui génèrent des ondes électromagnétiques en permanence et en tout lieu. Des technologies comme rectenna [6] (contraction Anglaise de « rectifier » et « antenna ») permet la récupération de ce type de rayonnement à l'aide d'antennes qui convertissent l'énergie électromagnétique en électricité. Les sources d'énergies RF sont également destinées à être utilisées pour la transmission des données dans le développement des réseaux de capteurs sans fil (WSN) [7].

1.1.2 Méthodes de récupération d'énergie

1.1.2.1 La récupération d'énergie mécanique

1.1.2.1.1 La récupération d'énergie piézoélectrique

La récupération de l'énergie par piézoélectricité consiste à générer une énergie électrique à partir d'une action mécanique, d'une vibration ou d'une déformation. La particularité des matériaux piézoélectriques est qu'ils possèdent la propriété de se polariser sous l'effet d'une déformation mécanique (compression ou traction) et réciproquement se déformer sous l'action d'un champ électrique. L'un des matériaux piézoélectriques les plus connus est sans conteste le quartz notamment utilisé pour générer des impulsions d'horloge dans de nombreuses montres et dispositifs électroniques. De nombreux autres matériaux sont souvent utilisés en piézoélectricité et font l'objet de nombreuses études, citons par exemple : le titanate de baryum ($BaTiO_3$), l'oxyde de zinc (ZnO), le polyvinylidène difluoré (PVDF), et le titano zirconate de

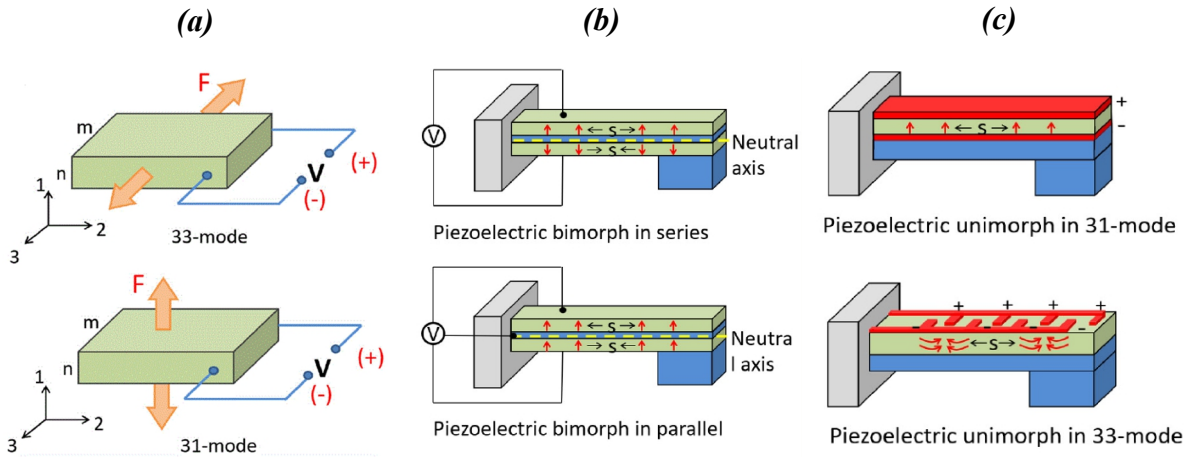


Figure 1.1 : (a) les modes 33 et 31 utilisés dans un matériau piézoélectrique, (b) structure bimorphe en mode 31, (c) structure unimorphe en modes 31 et 33 [9].

plomb (PZT). Ce dernier matériau qui est une céramique synthétique est le premier matériau piézoélectrique à base de plomb étudié [8], et il est actuellement le plus utilisé dans l'industrie.

De manière générale, plusieurs modes de déformations sont distingués dans les matériaux piézoélectriques. Les principaux modes longitudinal ou transversal (respectivement appelés mode 33 et mode 31, 1 et 3 étant les directions x et z) sont illustrés dans la Figure 1.1.a. Les équations piézoélectriques fondamentales [10] montrent que les coefficients de déformation et de couplage sont plus élevés en mode 33 et en mode 31. Dans le mode 33, la force appliquée et la tension générée ont la même direction, tandis qu'en mode 31, les directions de la force et du champ électrique généré sont perpendiculaires. Ces deux modes sont les plus utilisées dans les deux types de structures de récupération d'énergie piézoélectrique : structure bimorphe (cf. Figure 1.1.b) et structure unimorphe (cf. Figure 1.1.c).

Le Tableau 1.2 résume les caractéristiques et les performances obtenues avec quelques générateurs piézoélectriques rapportés dans la littérature. Ce type de générateurs présente l'avantage d'avoir une large gamme fréquentielle de fonctionnement, adaptés à la collecte de différentes vibrations y compris celles des mouvements humains. Néanmoins, les densités de puissances récupérables restent très faibles comparées à celles obtenues dans d'autres procédés tels que le photovoltaïque et le thermoélectrique.

Structure	**Matériau piézoélectrique**	**Fréquence (Hz)**	**Densité volumique de puissance (µW/mm^3)**	**Réf**
Unimorphe	PZT	13.9	37.04	[11]
Bimorphe	PMNZT	120	22	[12]
Unimorphe	PZT	608	3.6	[13]
Unimorphe	PZT	462.5	3.3	[14]

Tableau 1.2 : Résumé de certains dispositifs de récupération d'énergie piézoélectrique.

1.1.2.1.2 La récupération d'énergie électrostatique

La récupération de l'énergie potentielle électrostatique est basée sur le concept de variation d'une capacité électrostatique induite par une vibration mécanique. Pour un condensateur plan, la capacité C est reliée directement à la différence de potentiel entre les deux armatures ΔV et à leur charge Q par :

$$Q = C\Delta V \tag{1.1}$$

Avec la capacité définie par :

$$C = \frac{\varepsilon S}{d} \tag{1.2}$$

où ε est la permittivité du matériau diélectrique entre les deux armatures, S est la surface des armatures et d est la distance entre les deux armatures.

L'équation (1.2) montre qu'une variation de la permittivité diélectrique ε, de la surface S, ou de la distance d entraîne une variation de la capacité C. Dans le cas où la différence de potentiel entre les deux armatures est fixe (mode à tension constante), une variation de la capacité conduit nécessairement à une variation de la charge totale sur les armatures (cf. équation (1.1)), et entraîne l'apparition d'un courant électrique dans le circuit de connexion. Dans le mode à charge constante, la variation de la capacité mène à une variation de la

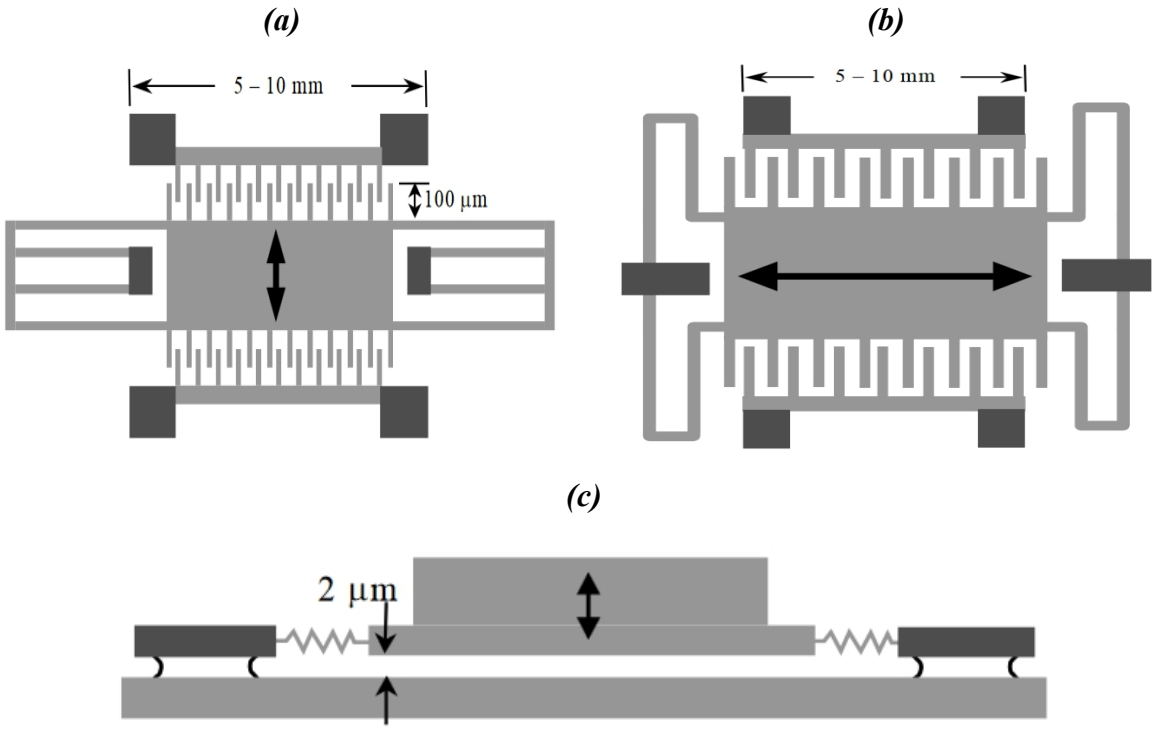


Figure 1.2 : Structures typiques de générateurs électrostatiques : (a) In-plane overlap, (b) In-plane gap closing, (c) Out-of-plane gap closing [15].

Type	Fréquence (Hz)	Densité volumique de puissance ($\mu W/mm^3$)	Réf
In-plane gap closing	50	0.584	[16]
In-plane overlap	2520	0.11	[17]
In-plane overlap	1000	0.079	[18]

Tableau 1.3 : Fréquence de fonctionnement et densité de puissance de certains dispositifs de récupération d'énergie électrostatiques.

différence de potentiel aux bornes du condensateur, suivie par une décharge de la capacité dans le circuit.

De manière générale, les générateurs électrostatiques peuvent être classés en trois grandes familles comme illustré sur la Figure 1.2 [15] : « In-plane overlap », « In-plane gap closing » et « Out-of-plane gap closing ». Dans la configuration « In-plane overlap » (Figure 1.2.a), la capacité varie en fonction de la surface de chevauchement des doigts inter digités. Pour les générateurs dans la seconde configuration (In-plane gap closing), la capacité change avec la variation du gap entre les doigts (Figure 1.2.b). Dans la dernière configuration (Figure 1.2.c), la capacité change avec la permittivité diélectrique entre les deux grandes plaques.

Les densités de puissances récupérables avec ce type de générateurs (cf. Tableau 1.3) sont encore plus faibles que celles générées par les générateurs piézoélectriques (cf. Tableau 1.2). Par ailleurs, ce type de générateurs électrostatiques nécessite une source d'alimentation externe assurant la charge initiale du condensateur. En revanche, leurs facilités d'intégration en technologie de fabrication des microsystèmes électromécaniques (MEMS) est l'un des principaux avantages de ces dispositifs.

1.1.2.1.3 La récupération d'énergie électromagnétique

Le principe de base de la récupération d'énergie électromagnétique est basé sur le phénomène d'induction magnétique découvert par Faraday en 1831 [19]. La variation d'un flux magnétique ϕ à travers un circuit fermé entraine l'apparition d'une force électromotrice (emf) définie par la loi de Faraday :

$$emf = -\frac{d\phi}{dt} \qquad (1.3)$$

Dans les générateurs électromagnétiques, des aimants sont utilisés pour produire un champ magnétique permanent et des bobines conductrices utilisées pour la circulation du courant électrique induit par un mouvement mécanique. Les deux modes couramment utilisés dans les générateurs électromagnétiques se distinguent par le mouvement relatif de l'aimant par rapport à la bobine (cf. Figure 1.3) [20]. Dans le premier mode, le mouvement relatif entre les aimants et la bobine est perpendiculaire à la direction d'un champ magnétique uniforme (Figure 1.3.a). Dans ce cas, la emf est donnée par :

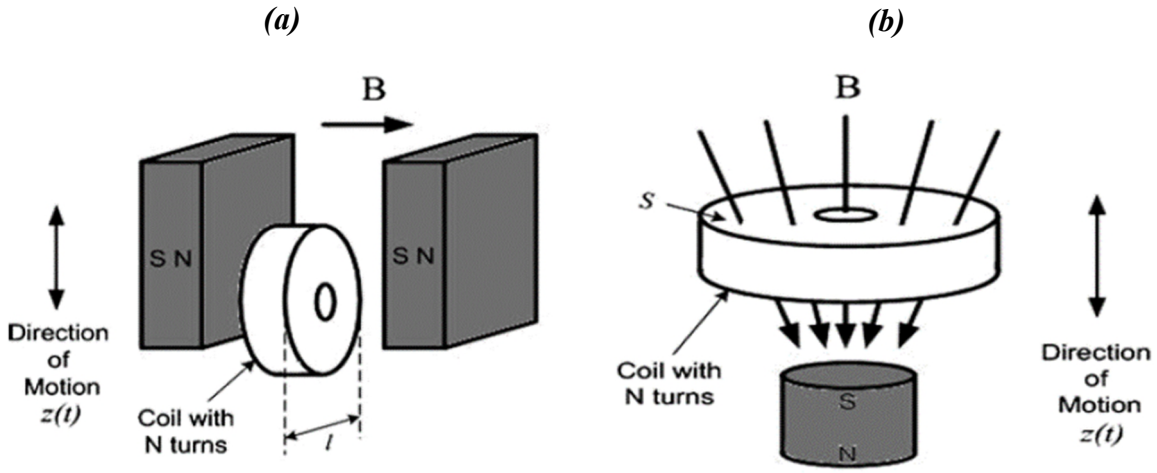


Figure 1.3 : Les deux modes couramment utilisés dans les générateurs électromagnétiques : (a) le mouvement relatif entre l'aimant et la bobine est perpendiculaire à la direction d'un champ magnétique uniforme, (b) le champ magnétique total varie en fonction de la distance entre l'aimant et la bobine [20].

$$emf = -NlB\frac{dz}{dt} \tag{1.4}$$

où N est le nombre de spires de la bobine, l est la longueur effective de la bobine, B est le champ magnétique qui travers la bobine et dz/dt est la vitesse de déplacement relative entre les aimants et la bobine. Dans le deuxième mode (Figure 1.3.b), un mouvement relatif de la bobine par rapport au champ magnétique entraîne une variation du champ magnétique totale qui traverse la bobine. Dans ce deuxième cas, la emf peut s'exprimer par :

$$emf = -NS\frac{dB}{dz}\frac{dz}{dt} \tag{1.5}$$

où S est la surface effective de la bobine, dB/dz est le gradient du champ magnétique dans la direction du mouvement relatif entre les aimants et la bobine.

Le Tableau 1.4 liste les performances de certains générateurs électromagnétiques rapportés dans la littérature. Les dispositifs de récupération d'énergie électromagnétique sont

Matériau magnétique	**Fréquence (Hz)**	**Densité volumique de puissance ($\mu W/mm^3$)**	**Réf**
Cu	84	4.375	[21]
Cu	110	0.83	[22]
BeCu	52	0.307	[23]
Acier	322	0.214	[24]

Tableau 1.4 : Résumé de certains dispositifs de récupération d'énergie électromagnétique.

généralement conçus pour des applications à grande échelle vue l'efficacité des bobines de grande taille et avec un nombre important de spires. Cependant, la complexité de la miniaturisation et la faible performance à petit échelle sont les principaux inconvénients de ces dispositifs [25].

1.1.2.2 La récupération d'énergie radiative

1.1.2.2.1 La récupération d'énergie radiofréquence

Le concept de la récupération d'énergie RF est le mécanisme de collecte d'énergie provenant des ondes électromagnétiques radiofréquences ambiantes utilisées dans de nombreuses applications, telles que les radars, la téléphonie mobile, les communications satellites, les réseaux Wi-Fi et autres réseaux de communication sans fil. Le principe de base est présenté dans la Figure 1.4. Les principaux éléments d'un tel système de récupération d'énergie RF sont l'antenne de réception et le circuit de redressement. Le premier élément permet de capter les ondes RF émises dans l'espace et de les convertir en un courant électrique alternatif. Le second élément permet de convertir le courant alternatif (AC) en un courant électrique continue (DC) à l'aide d'un circuit électronique composé généralement par des diodes Schottky [26].

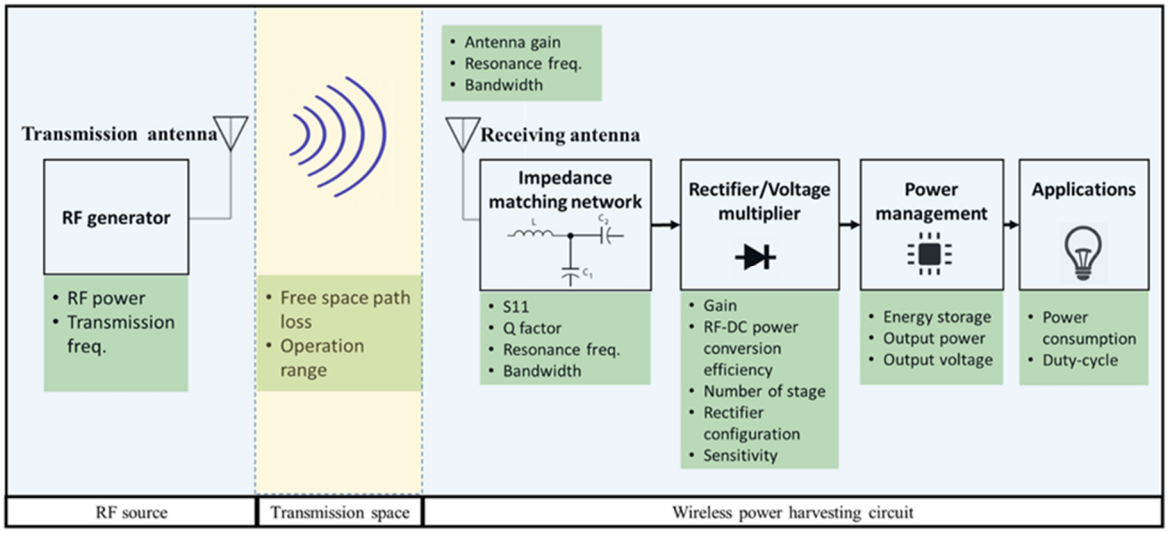


Figure 1.4 : Structure d'un système de récupération d'énergie radiofréquence [26].

Source RF	Fréquence (GHz)	Puissance d'entré (W)	Distance émetteur-récepteur (m)	Puissance de sortie (µW)	Réf
RFID	0.915	1	4.3	134.9	[27]
GSM900 Wi-Fi	0.9 2.45	0.05	1	100	[28]
GSM900	0.868	1.78	27	2	[29]
Wi-Fi	2.45	10	7	73	[30]

Tableau 1.5 : Résumé de certains dispositifs de récupération d'énergie radiofréquence.

Le Tableau 1.5 résume les résultats de quelque travaux, rapportés dans la littérature, qui concernent différentes sources d'énergie RF et différentes distances entre les systèmes d'émission et de réception. Les puissances de sortie exploitables par cette technique sont fortement affectées par la distance entre la source et le récepteur, due à l'atténuation rapide des ondes électromagnétiques dans l'air. Cependant, la disponibilité et l'abondance des ondes RF dans notre environnement ambiant en font de bons candidats pour la collecte d'énergie.

1.1.2.2.2 La récupération d'énergie photovoltaïque

La récupération d'énergie photovoltaïque (PV) est basée sur le principe de la conversion direct de la lumière en électricité grâce à des cellules PV composées d'un ensemble de jonctions PN réalisées à partir de matériaux semi-conducteurs de type n et de type p. L'absorption de la lumière par les cellules PV crée dans les matériaux de la jonction PN, des paires électron-trou libres qui sont séparés à la jonction et génèrent ainsi une tension (circuit ouvert) ou un courant électrique si une charge externe est branchée. Les dernières données disponibles font état de rendements de conversion des cellules photovoltaïques allant jusqu'à 46 %, dans des conditions de laboratoire [31].

Produit	**Surface (cm^2)**	**Condition de caractérisation**	**Densité surfacique de puissance (mW/cm^2)**	**Réf**
Mini High Efficiency Cell	0.28	À 1000 W/m^2	7	[32]
IXOLAR TM XOB17-12×1	1.54	Conditions de test standard[1]	12.9	[33]
SP3-37	23.68	À 1000 W/m^2	2.8	[34]
KT 25	201.24	À 1000 W/m^2	1.1	[35]

Tableau 1.6 : Résumé de certains dispositifs de récupération d'énergie photovoltaïque.

La miniaturisation des cellules PV présente de nouveaux enjeux et permet d'atteindre des rendements plus élevés, mais aussi de réduire le coût de fabrication de ces cellules [36]. Le Tableau 1.6 résume les caractéristiques et les performances de certains mini modules photovoltaïques commercialisés. Ces modules offrent des densités de puissances qui suffisent pour alimenter de nombreuses dispositifs électroniques (des exemples sont donnés dans la Figure 1.8 un peu plus loin). Cependant, les performances de ces modules dépendent fortement des conditions météorologiques. Leur utilisation nécessite la mise en œuvre d'une électronique pour la gestion et le stockage de l'énergie collectée.

[1] Conditions de test standard basé sur IEC 60904-3, 2ème ed. (2008): Masse d'air AM = 1.5, ensoleillement : 1000 W/m², température des cellules solaires : 25 °C.

1.1.2.3 La récupération d'énergie thermique

1.1.2.3.1 La récupération d'énergie pyroélectrique

La récupération de la chaleur basée sur l'effet pyroélectrique est basée sur la variation en fonction de la température de la polarisation spontanée Ps d'un cristal pyroélectrique [37]. En régime de température stationnaire ($dT/dt = 0$), la polarisation spontanée Ps d'un matériau est constante, il en résulte un équilibre des charges à la surface de matériau, comme illustré sur la Figure 1.5.a. Sous un échauffement du matériaux ($dT/dt > 0$), la polarisation spontanée Ps change, ce qui entraîne un déplacement des électrons et donc un courant électrique dans le circuit externe connecté au matériau (Figure 1.5.b). Le courant pyroélectrique i_p généré est proportionnel à la variation temporelle de la température selon [38] :

$$i_p(t) = Ap\frac{dT}{dt} \tag{1.6}$$

où A est la surface de l'électrode connectée au matériau pyroélectrique, p est le coefficient pyroélectrique qui représente la variation de la polarisation spontanée Ps d'un matériau pyroélectrique avec la température ($p = dP_s/dT$).

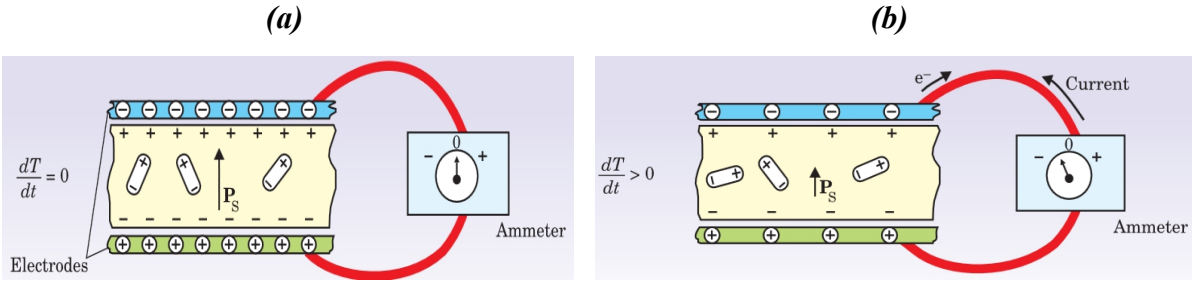


Figure 1.5 : Principe de fonctionnement d'un matériau pyroélectrique. (a) régime stationnaire, (b) sous l'effet d'un gradient temporel de température [37].

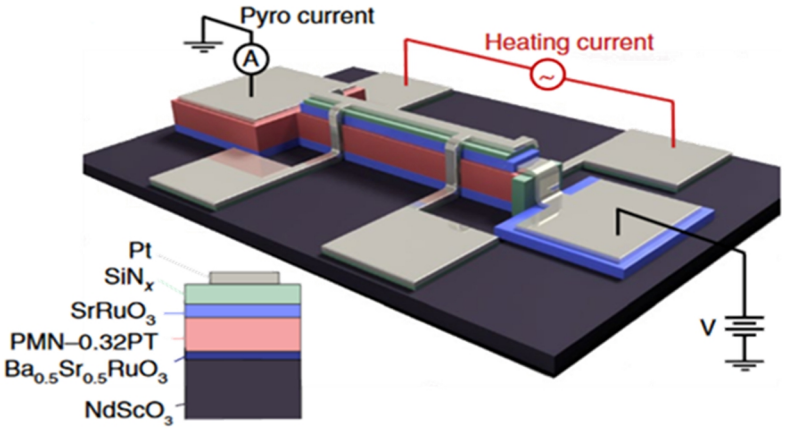


Figure 1.6 : Structure du générateur pyroélectrique développé par Pandya et al. [39].

Les dispositifs qui permettent la récupération d'énergie par pyroélectricité présentent un rendement théorique nettement supérieurs à ceux des dispositifs thermoélectriques. Il peut atteindre des valeurs qui peuvent allant jusqu'à 50 % du rendement de Carnot [40].

La Figure 1.6 illustre la structure d'un générateur pyroélectrique développé récemment par Pandya et al [39]. Ce dispositif présente une densité volumique de puissance de 526 W/cm^3 avec un rendement de conversion de Carnot de 19%. Ces résultats remarquables sont parmi les meilleurs rapportés à ce jour dans la littérature dans ce domaine. Il faut cependant noter que ce type de dispositifs nécessite une source avec des variations temporelles de température qui sont rares dans la nature [40]. De manière générale, les variations de température dans les milieux environnants sont des phénomènes lents. Les dispositifs thermoélectriques conviennent mieux pour la collecte de chaleur dans ces cas-là.

1.1.2.3.2 La récupération d'énergie thermoélectrique

La récupération d'énergie par thermoélectricité est basée sur le principe de la conversion directe de la chaleur en électricité. Cette conversion nécessite deux sources de chaleur de températures différentes. L'exemple typique d'un générateur thermoélectrique (TEG) consiste à un assemblage de matériaux semi-conducteurs de type n et de type p, alternativement connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle et disposés entre deux sources de chaleur (typiquement un flux thermique circule à partir d'une source dite « chaude » vers un puits thermique considéré comme étant la source « froide », comme illustré sur la Figure 1.7). Le principe de fonctionnement d'un TEG repose sur l'effet Seebeck, découvert en 1821 [2], et qui permet la conversion des gradients de température en différence de potentiel.

Le rendement de conversion des dispositifs TE reste relativement faible comparé à certaines techniques de récupération d'énergie comme le PV. Cependant, leur principal avantage réside dans l'abondance de la chaleur, qui représente la source d'énergie sous sa forme la plus dégradée. En fait, le rendement de conversion n'est pas nécessairement le critère le plus

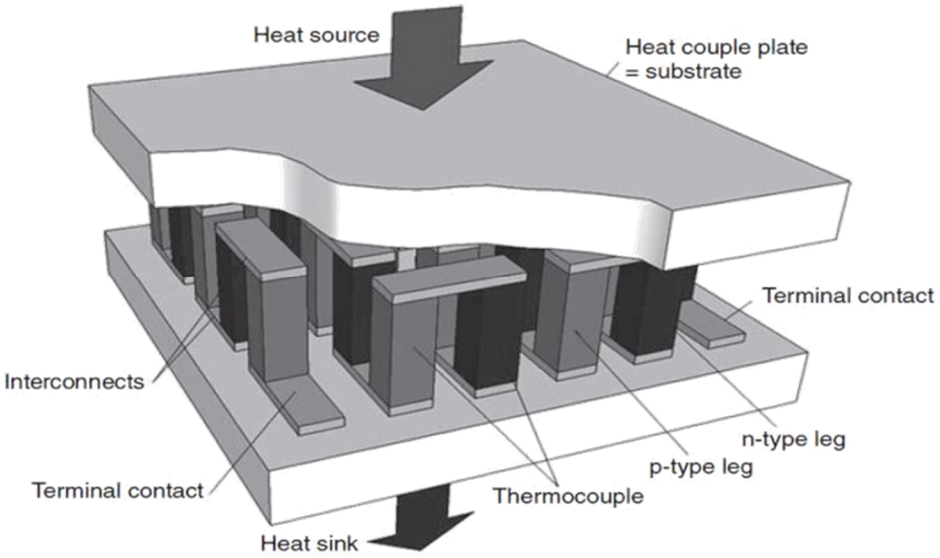


Figure 1.7 : Structure typique d'un générateur thermoélectrique [41].

Société	Surface (mm^2)	Matériau thermoélectrique	Différentiel de température (K)	Densité surfacique de puissance (mW/cm^2)	Réf
Micropelt	25	n-Bi_2Te_3/p-$(BiSb)_2Te_3$	10	11.2	[42]
RTI	460	n/p-Bi_2Te_3	5	6.74	[43]
JPL	2.89	n-Bi_2Te_3/p-$(BiSb)_2Te_3$	1.25	3.46×10^{-2}	[44]
DTS	67.5	n-Bi_2Te_3/p-$(BiSb)_2Te_3$	5	2.22×10^{-3}	[45]
Infineon	6	n/p-Poly Si	5	1.5×10^{-4}	[46]

Tableau 1.7 : Exemple de densités surfaciques de puissances obtenues avec des dispositifs de récupération d'énergie thermoélectrique.

important. La stratégie que nous avons choisi dans ce travail, et qui sera présentée dans la suite, consiste à employer des matériaux facilement disponibles et surtout se focaliser sur l'amélioration de la thermique d'ensemble des composants TE avec pour principal objectif l'obtention d'une puissance électrique de sortie élevée tout en réduisant la résistance électrique interne de ces dispositifs TEs pour permettre leur adaptation aux circuits électroniques.

Le Tableau 1.7 résume les caractéristiques et les performances de quelques TEGs typiques. Un état de l'art plus détaillé sur ce sujet est donné dans la suite de ce chapitre (cf. section 1.5).

1.1.3 Applications de la récupération d'énergie

La miniaturisation des dispositifs de récupération d'énergie ambiante permet de lever de nombreux verrous technologiques et d'adresser de nouvelles applications notamment avec diverses solutions apportées pour l'alimentation des dispositifs électroniques à faible consommation tels que les systèmes de communication sans fil, les dispositifs médicaux d'implantation et les dispositifs autonomes pour l'internet des objets connectés (IoT). L'amélioration de toutes ces technologies a permis de réduire considérable leur consommation d'énergie avec une gestion énergétique optimisée. Par ailleurs, le développement exponentiel des IoT et autres dispositifs autonomes ne permet plus l'utilisation de sources d'alimentation telles que les batteries car elles nécessitent trop de maintenance limitant la durée d'utilisation de ces systèmes. La Figure 1.8 présente les niveaux de puissance récupérées pour différentes technologies de récupération d'énergie ainsi que la consommation électrique de quelques appareils et dispositifs électroniques.

De nombreuses applications basées sur les réseaux de capteurs sans fil (Wireless Sensor Network ou WSN) se sont développées récemment avec un besoin croissant en apport de solutions énergétiques. La Figure 1.9 illustre un exemple typique de WSN. Les nœuds de ces réseaux sont généralement des microsystèmes complets intégrant des capteurs, microcontrôleurs, mémoires, émetteur-récepteur radio, etc. Ceux-ci nécessitent une source d'alimentation permanente et stable dans la durée. Les solutions anciennes telles les batteries deviennent obsolètes du fait soit de la maintenance périodique qu'elles engendrent soit de leur impact environnemental sur le long terme. La collecte d'énergie environnante est considérée

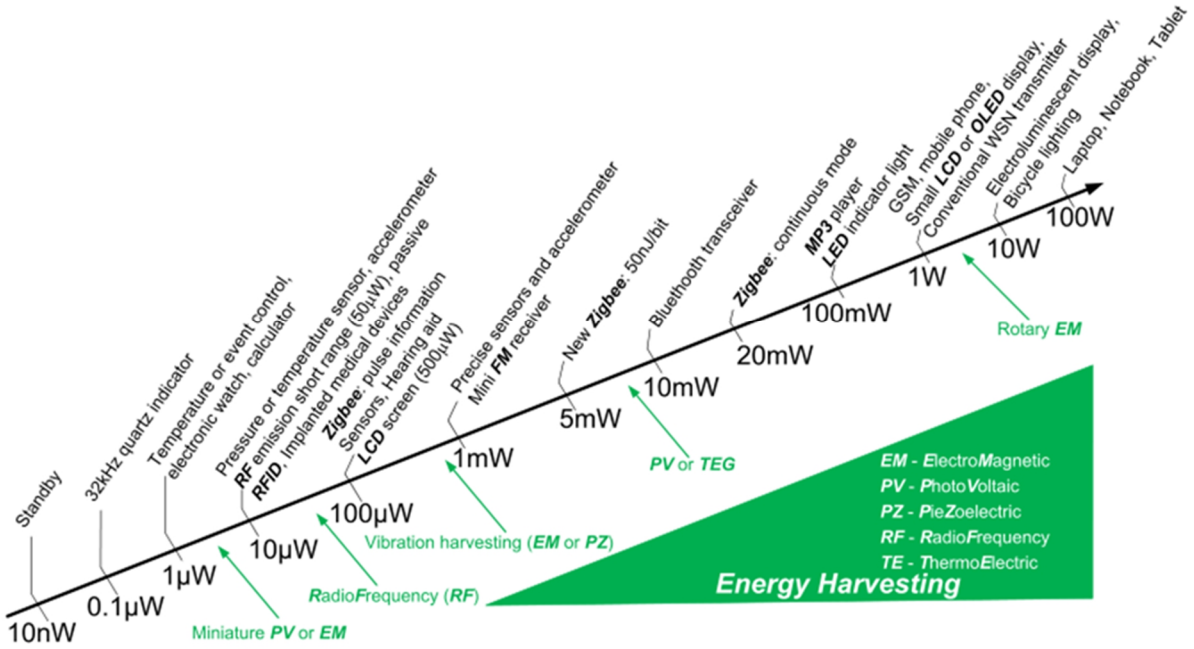


Figure 1.8 : Niveau de puissance récupérée pour différentes technologies de récupération d'énergie et consommation électrique de dispositifs électroniques typiques [47].

comme une alternative nécessaire à ces batteries et elle permet de s'affranchir des problèmes de maintenance et de pollution énoncés précédemment.

Certaines applications récentes visant à utiliser les dispositifs permettant la récupération d'énergie dans divers environnements et conditions sont présentées à titre d'exemple ci-après.

De nombreux transducteurs piézoélectriques ont été proposés et intégrés dans des chaussures pour exploiter la marche humaine. Cette idée a été proposée par Shenck et al. du laboratoire « MIT Media » [49], qui ont envisagé deux types de matériaux piézoélectriques pour exploiter les différents mouvements du pied (cf. Figure 1.10). Le premier est un bimorphe multi-

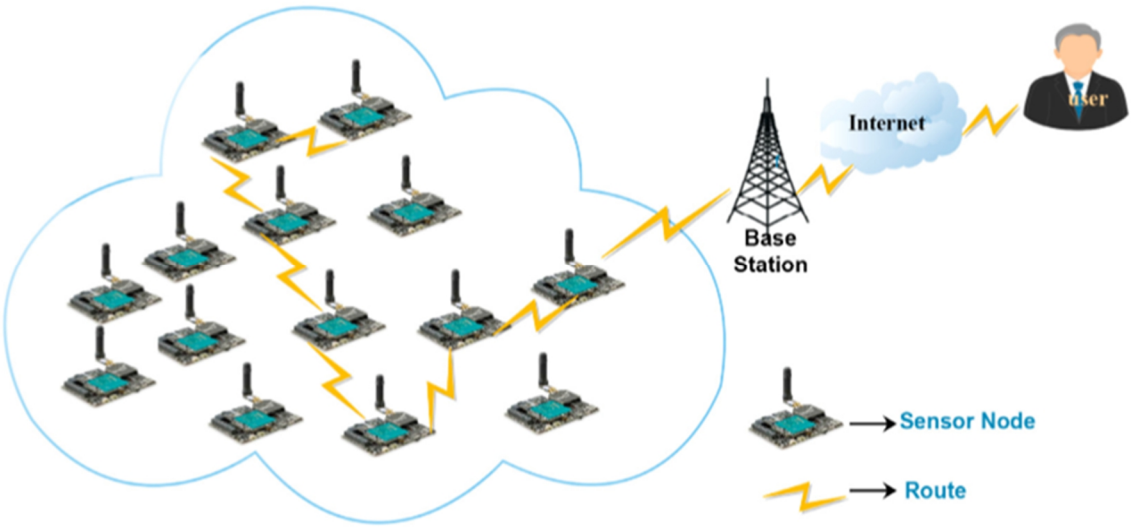


Figure 1.9 : Structure typique d'un réseau de capteurs sans fil [48].

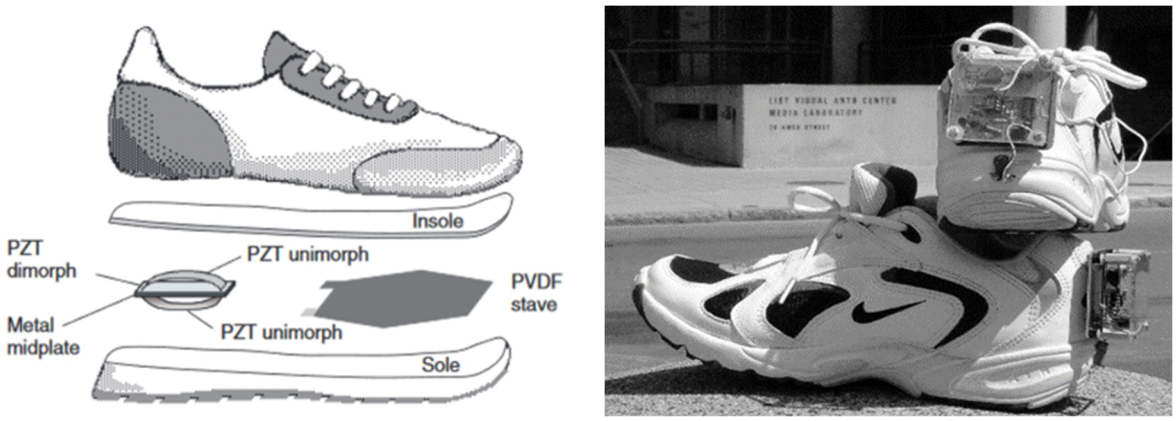


Figure 1.10 : Chaussure piézoélectrique proposée par Shenck et al. du laboratoire « MIT Media » [49].

laminaires flexible à base de PVDF qui consiste à exploiter l'énergie dissipée lors de la flexion de la pointe du pied à l'aide d'une dalle montée sous la semelle. Le second matériau est un PZT semi-flexible qui consiste à exploiter l'énergie de la frappe du pied en aplatissant sous le talon des bandes métalliques incurvées. Pour un rythme de marche standard de fréquence 0,9 Hz, des puissances moyennes de 8,4 mW et 1,3 mW ont été obtenues respectivement avec ces deux matériaux (PZT et PVDF).

Dans le même contexte de récupération de l'énergie issue des mouvements humains, on peut aussi citer des textiles flexibles qui intègrent des générateurs à base de matériaux piézoélectriques qui peuvent transformer l'énergie mécanique, sous forme de flexion et de compression, en énergie électrique (cf. Figure 1.11.a) [50]. Par ailleurs, ces textiles peuvent aussi intégrer des cellules photovoltaïques pour convertir la lumière ambiante ou des générateurs TE pour convertir la chaleur du corps en électricité. De fait il existe de nombreux prototypes de dispositifs électroniques portables fixés sur la peau humaine qui ont fait l'objet

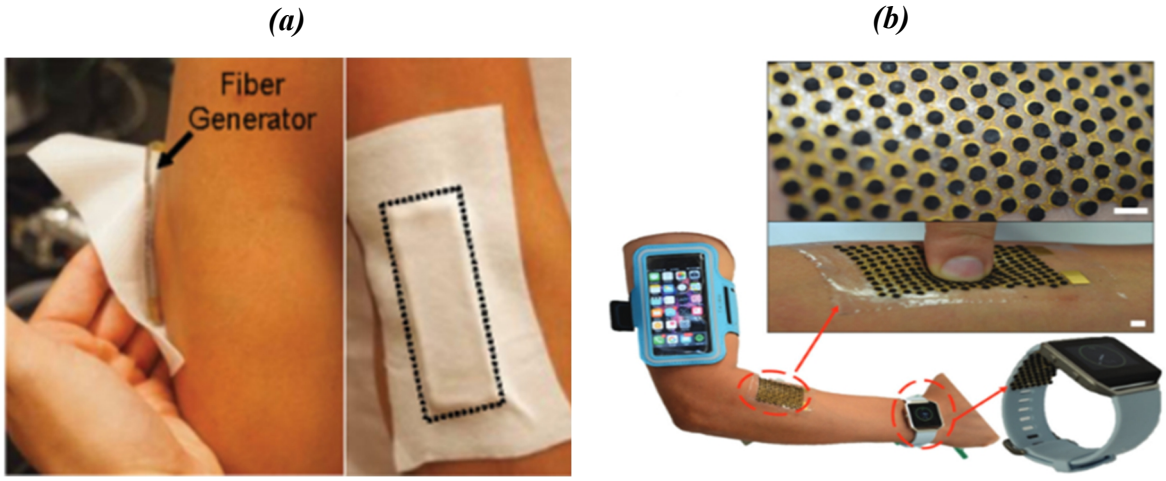


Figure 1.11 : (a) Image d'un textile piézoélectrique fixé sur le coude humain [50], (b) Image de certains dispositifs électroniques fixés sur la peau humaine [51].

de nombreuses études ces dernières années (cf. Figure 1.11.b) [51]. Cela présente une excellente solution pour fournir une énergie durable et propre à ces dispositifs et réduire l'utilisation des batteries, à condition bien entendu que cela ne représente pas un inconfort quelconque à la personne. Enfin, il existe de nombreuses autres applications au-delà de celles présentées dans ce paragraphe et il est difficile de toutes les décrire. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer aux revues récentes portant sur ce sujet [52], [53].

1.2 Effets thermoélectriques

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique de conversion directe de chaleur en électricité et vice versa. Cet effet TE est réversible : il se subdivise en trois mécanismes interdépendants, l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. L'effet Joule, qui est un mécanisme de perte de chaleur, est un phénomène irréversible. Cette irréversibilité de l'effet Joule fait que de très nombreux auteurs considèrent qu'il n'est pas un effet thermoélectrique.

1.2.1 Effet Seebeck

L'effet Seebeck est le premier mécanisme thermoélectrique découvert en 1821 par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck [2]. La physique couplant la thermique à l'électricité nécessite très souvent l'utilisation de thermocouples. De manière générale, les thermocouples sont constitués par l'association de deux matériaux présentant des propriétés thermoélectriques différentes (métaux, semi-métaux ou semi-conducteurs). La Figure 1.12 illustre l'association de deux matériaux conducteurs qui constituent un thermocouple différentiel. Les jonctions des deux conducteurs nommés A et B sont en contact avec une source de chaleur (jonction chaude) à température T_c et une source froide (jonction froide) à température T_f. Sous l'effet de la différence de température entre les extrémités des deux conducteurs, une différence de potentiel ΔV est créée entre les deux terminaux a et b, définie par :

$$\Delta V = \alpha_{AB} \Delta T \tag{1.7}$$

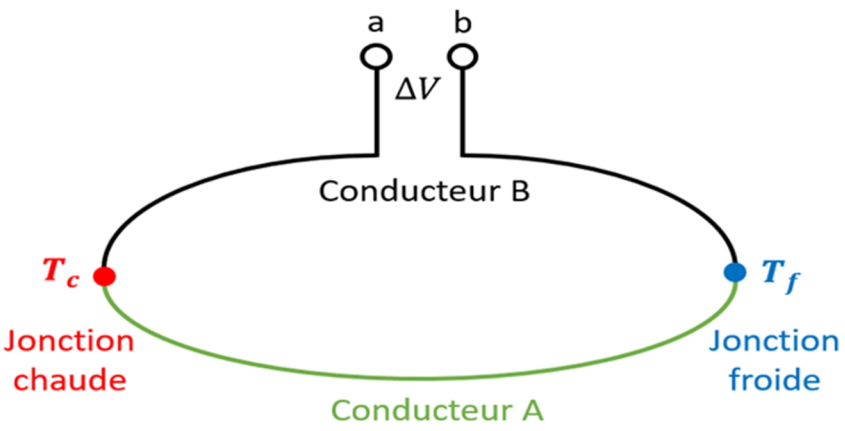


Figure 1.12 : Illustration de l'effet Seebeck.

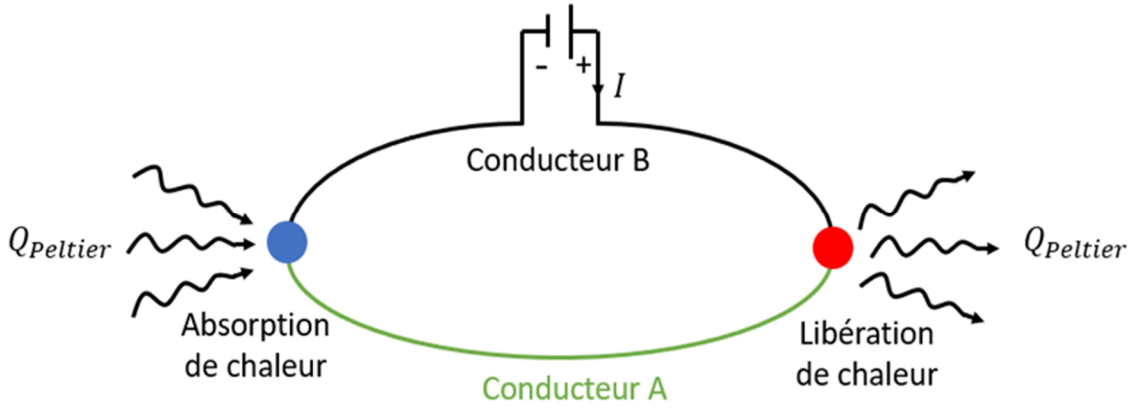


Figure 1.13 : Illustration de l'effet Peltier.

où $\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B$ est le « coefficient Seebeck relatif » des deux conducteurs A et B (en µV/K) et $\Delta T = (T_c - T_f)$ est la différence de température entre les deux jonctions chaude et froide (en K). Le signe de chaque coefficient Seebeck (α_A et α_B) dépend du type de porteur de charge majoritaire présent dans les conducteurs A et B. Il est négatif si le transport est dominé par les électrons et positif si le transport est dominé par les trous.

1.2.2 Effet Peltier

L'effet Peltier est le mécanisme inverse à l'effet Seebeck. Cet effet a été découvert en 1834 par Jean Charles Athanase Peltier [54] qui a constaté que le passage d'un courant électrique à travers un conducteur A par l'intermédiaire d'un conducteur B, provoque une absorption ou une libération de chaleur aux jonctions entre les deux conducteurs (cf. Figure 1.13) : le passage du courant se traduit par l'échauffement d'une des jonctions et le refroidissement de la seconde. Cette transformation réversible est directement liée à l'intensité du courant électrique qui circule à travers le thermocouple mais aussi à son sens. Une simple inversion du sens du courant entraine le dégagement ou l'absorption de la même quantité de chaleur Peltier $Q_{Peltier}$ dans le sens inverse. L'effet Peltier est fréquemment utilisé dans les techniques de réfrigération, comme par exemple dans les glacières électriques. La quantité de chaleur Peltier absorbée ou libérée lorsqu'un courant I passe d'un thermoélément à l'autre est donnée par :

$$Q_{Peltier} = \pi_{AB} I \qquad (1.8)$$

où $\pi_{AB} = \pi_A - \pi_B$ est le « coefficient Peltier relatif » des conducteurs A et B (en W/A ou V). Le signe d'un coefficient Peltier dépend, comme pour le coefficient Seebeck, de la nature de porteurs de charge majoritaire dans le matériau. Il est négatif si le transport est dominé par les électrons et positif si le transport est dominé par les trous.

1.2.3 Effet Thomson

En 1854, William Thomson a mis en évidence l'existence d'un troisième effet thermoélectrique connu sous le nom d'effet Thomson [55]. Celui-ci permet de rendre compte

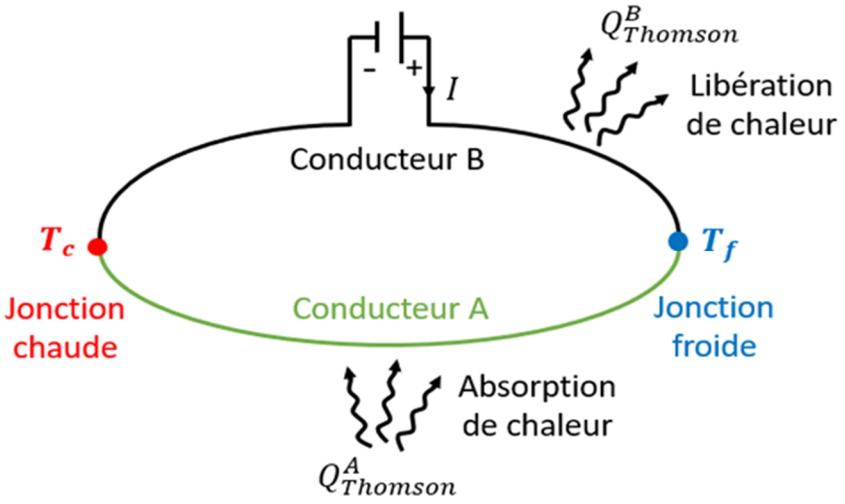


Figure 1.14 : Illustration de l'effet Thomson.

du bilan thermique dans un matériau TE lorsqu'il est *simultanément soumis* à une différence de température entre ses extrémités et à un courant électrique (cf. Figure 1.14). Dans ces conditions, une chaleur est absorbée ou libérée le long de chaque conducteur selon sa nature et le sens du courant qui le traverse. Cette chaleur Thomson notée $Q_{Thomson}$ absorbée ou libérée est à la fois proportionnelle à la différence de température et au coutant I selon :

$$Q_{Thomson} = \tau \Delta T I \qquad (1.9)$$

où τ est le coefficient Thomson du matériau (en V/K) qui traduit la quantité de chaleur générée par ampère et par l'écart de température entre deux points du conducteur. La contribution de l'effet Thomson peut être positive ou négative. Une absorption de chaleur traduisant un coefficient τ positif est obtenue lorsque le courant électrique circule dans le sens de l'augmentation de la température et inversement.

Le coefficient Thomson est le seul coefficient thermoélectrique *mesurable à partir d'un* seul conducteur homogène, contrairement aux coefficients Seebeck et Peltier qui nécessitent pour être mesurés de la réalisation de jonctions. L'effet Thomson est souvent négligeable dans l'analyse des dispositifs TE, mais il peut devenir significatif si la différence de température à travers le dispositif est importante.

1.2.4 Relations entre les coefficients thermoélectriques

Les trois coefficients thermoélectriques présentés précédemment α, π, et τ sont liés par les relations de Kelvin [56] :

$$\pi_{AB} = \alpha_{AB} T \qquad (1.10)$$

$$\tau = T\frac{d\alpha}{dT} \tag{1.11}$$

Ces relations sont valables dans des considérations thermodynamiques réversibles, c'est à dire si on néglige l'effet Joule et la loi de Fourier (conduction thermique) qui sont des phénomènes irréversibles [57]. La relation entre les coefficients Seebeck et Peltier (cf. équation (1.10)) est une propriété de la jonction faisant intervenir des coefficients relatifs, tandis que celle entre le coefficient Seebeck et Thomson (cf. équation (1.11)) est une propriété du seul matériau (coefficient absolu). Cette deuxième relation permet de définir le coefficient Seebeck d'un seul matériau :

$$\alpha = \int_0^T \frac{\tau}{T} dT \tag{1.12}$$

1.3 Théorie des générateurs thermoélectriques

1.3.1 Modules thermoélectriques

Comme déjà défini plus tôt, les modules thermoélectriques sont des dispositifs qui permettent la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique et réciproquement. Il existe deux grandes familles de convertisseurs TEs : ce sont les générateurs thermoélectriques (TEG) et les réfrigérateurs thermoélectriques (TEC). La partie active de ces dispositifs est principalement constituée par l'association d'un ensemble de thermocouples (généralement des matériaux semi-conducteurs de types n et p) connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle (cf. Figure 1.15) et qui forment une thermopile. Leur principe de fonctionnement repose principalement sur l'effet Seebeck pour les TEGs et l'effet Peltier pour les TECs.

En mode générateur, les matériaux TEs sont placés entre une source de chaleur et un puits thermique comme le montre la Figure 1.16.a. Le déséquilibre thermique engendré entraine une diffusion des porteurs de charge libres (électrons ou trous) des zones chaudes vers les zones froides et génère une différence de potentielle électrique en circuit ouvert, entre les extrémités de la thermopile, proportionnelle à la différence de température, aux pouvoirs thermoélectriques des matériaux et au nombre de thermocouples associés. Seule une partie de la chaleur traversant le dispositif TE est convertie en énergie électrique (bornée par la seconde loi de la thermodynamique) et résulte en une puissance électrique utilisable dans un circuit généralement représenté par une charge. La partie de la chaleur non convertie en électricité est en général principalement dissipée à travers le dispositif vers le puits thermique.

En mode réfrigérateur, le courant électrique externe injecté dans le module (la thermopile), entraine un déplacement des porteurs de charge libres dans chaque matériau (cf. Figure 1.16.b). Ce déplacement provoque alternativement une absorption et une dissipation de la chaleur (effet Peltier) au niveau des deux types de jonction de la thermopile.

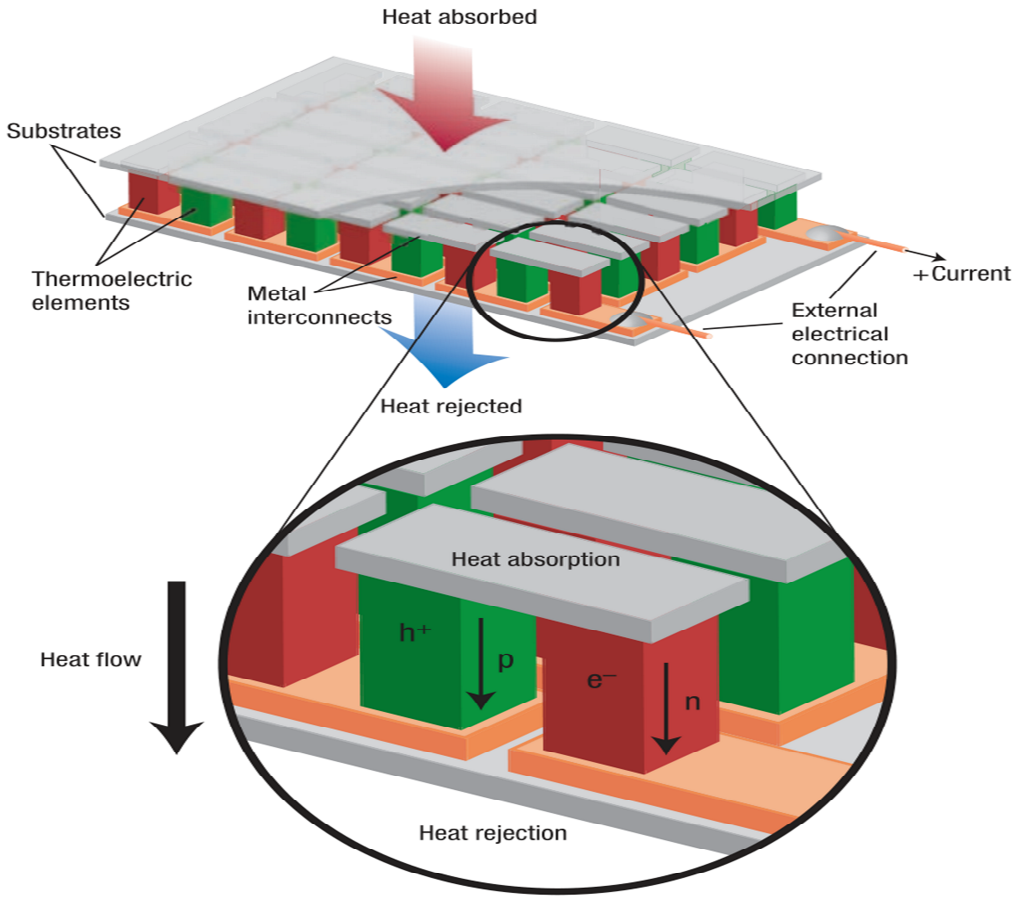


Figure 1.15 : Structure typique d'un module thermoélectrique [58].

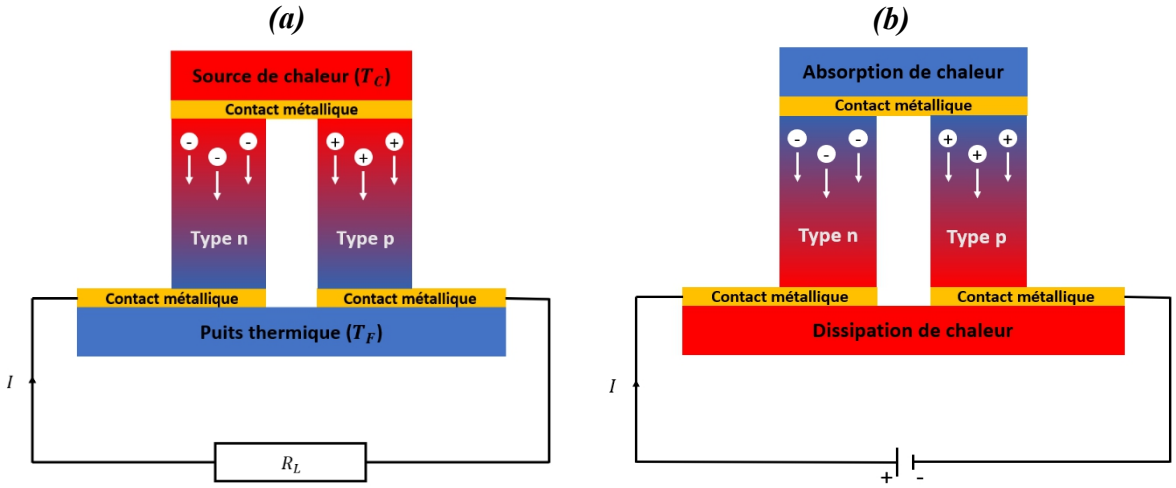


Figure 1.16 : Structure de base d'un thermocouple qui est l'élément de base d'un module thermoélectrique en mode générateur (a) et en mode réfrigérateur (b).

Dans la suite de cette partie, nous nous intéressons dans le détail à l'analyse des TEGs, qui constitue l'essentiel de ce mémoire.

1.3.2 Rendement de conversion (mode génération d'électricité)

En mode génération d'électricité, il est possible de définir le rendement d'un TEG en considérant un modèle simplifié constitué par un couple de matériaux TE (cf. Figure 1.16.a). Dans le cas d'un modèle idéal, nous supposerons qu'il n y'a pas ni résistances électriques et ni résistances thermiques de contacts aux différentes jonctions. De plus, nous supposerons aussi que les propriétés physiques des matériaux sont indépendantes de la température et uniformes dans chaque matériau. Enfin, nous négligerons toutes pertes thermiques latérales, en supposant que la chaleur passe intégralement à travers le volume des deux branches du thermocouple.

De manière générale, le rendement de conversion d'un générateur thermoélectrique est défini par le rapport de la puissance électrique utilisable (qui sera dissipée dans une charge) et la chaleur disponible, absorbée au niveau de la jonction chaude :

$$\eta = \frac{P}{Q_C} \tag{1.13}$$

où P est la puissance électrique générée par le TEG, et Q_C est la chaleur injectée dans la jonction chaude (présentée par la source de chaleur cf. Figure 1.16.a). La puissance de sortie du TEG dégradée dans une charge dissipative R_L est donnée par :

$$P = I^2 R_L \tag{1.14}$$

où I est le courant électrique dans le circuit donné par :

$$I = \frac{\alpha_{pn}(T_C - T_F)}{R + R_L} \tag{1.15}$$

où $\alpha_{pn} = \alpha_p - \alpha_n$ est le coefficient Seebeck relatif des deux thermoéléments n et p, T_C et T_F sont les températures chaude et froide respectivement et R est la résistance électrique totale du thermocouple qui peut s'exprimer par la somme de la résistance de chaque matériau thermoélément :

$$R = \frac{L_n}{A_n}\rho_n + \frac{L_p}{A_p}\rho_p \tag{1.16}$$

avec L, A, et ρ, la longueur, la section, et la résistivité électrique des thermoéléments.

La quantité de chaleur Q_C sera distribuée par la somme de trois composantes : la chaleur transférée par conduction thermique de la zone chaude vers la zone froide, la chaleur absorbée par effet Peltier et la moitié de chaleur dissipée par effet Joule :

$$Q_C = K(T_C - T_F) + \alpha_{pn} I T_C - \frac{1}{2} R I^2 \tag{1.17}$$

où $K = \frac{A_n}{L_n}\lambda_n + \frac{A_p}{L_p}\lambda_p$ est la conductance thermique totale du thermocouple avec λ, la conductivité thermique de chaque thermoélément.

Le rendement de conversion s'exprime par :

$$\eta = \frac{P}{Q_C} = \frac{\left[\frac{\alpha_{pn}(T_C - T_F)}{R_{TC} + R_L}\right]^2 R_L}{K(T_C - T_F) + \left[\frac{\alpha_{pn}^2(T_C - T_F)}{R + R_L}\right] T_C - \frac{1}{2} R \left[\frac{\alpha_{pn}(T_C - T_F)}{R_{TC} + R_L}\right]^2} \qquad (1.18)$$

Après calcul, et en introduisant le coefficient $Z = \frac{\alpha_{pn}^2}{KR}$ appelé facteur de mérite du thermocouple n et p, et le paramètre $m = R_L/R$, l'expression de rendement peut s'écrire :

$$\eta = \eta_c \frac{m}{(1+m) - \frac{T_C - T_F}{2T_C} + \frac{(1+m)^2}{ZT_C}} \qquad (1.19)$$

où la quantité $\eta_c = 1 - T_F/T_C$ est le rendement de Carnot, qui est le rendement maximal théorique pour une machine thermique fonctionnant entre deux sources de chaleurs à températures T_C et T_F.

L'équation 1.19 montre que le rendement η peut-être maximisé en fonction du rapport $m = R_L/R$ avec la dérivée ($\partial\eta/\partial m = 0$), la valeur optimale est obtenue quand :

$$m_{opt} = \sqrt{1 + Z\bar{T}} \qquad (1.20)$$

avec $\bar{T} = (T_C + T_F)/2$ la température moyenne du thermocouple.

Dans ces conditions, le rendement maximal vaut :

$$\eta_{max} = \eta_c \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + T_F/T_C} \qquad (1.21)$$

A partir de cette dernière équation, on montre que le rendement maximal d'un TEG est une fonction croissante ***du facteur de mérite adimensionnel*** $Z\bar{T} = \frac{\alpha_{pn}^2}{KR}\bar{T}$. Cette notion de facteur de mérite Z permet de rendre compte de l'efficacité des dispositifs thermoélectriques, c'est-à-dire leur capacité à convertir de façon plus réversible une énergie thermique en énergie électrique. La valeur de Z n'est pas une quantité intrinsèque des matériaux thermoélectriques et dépend des dimensions structurales de chaque branche constituant le thermocouple. Cependant, les équations montrent que les rendements peuvent être maximums pour une valeur maximale $Z^* = Z_{max}$, obtenue en minimisant le produit KR donné par :

$$KR = \lambda_p \rho_n + \lambda_p \rho_p + \lambda_n \rho_p \left(\frac{A_n L_p}{L_n A_p}\right) + \lambda_p \rho_n \left(\frac{L_n A_p}{A_n L_p}\right) \tag{1.22}$$

La valeur minimale de KR est obtenue lorsque la dérivée par rapport au facteur géométrique $\left(\frac{A_n L_p}{L_n A_p}\right)$ est nulle, condition obtenue avec :

$$\frac{A_n L_p}{L_n A_p} = \sqrt{\frac{\lambda_p \rho_n}{\lambda_n \rho_p}} \tag{1.23}$$

Soit :

$$(KR)_{min} = \left(\sqrt{\lambda_p \rho_n} + \sqrt{\lambda_p \rho_p}\right)^2 \tag{1.24}$$

Dans ces conditions, la valeur maximale du $Z^* \bar{T} = Z_{max} \bar{T}$ est :

$$Z^* \bar{T} = \frac{\alpha_{pn}^2}{\left(\sqrt{\lambda_p \rho_n} + \sqrt{\lambda_p \rho_p}\right)^2} \bar{T} \tag{1.25}$$

Ce facteur de mérite intrinsèque Z^* n'est fonction que des paramètres spécifiques des matériaux TE utilisés. C'est ainsi que dans la littérature, de nombreuses études ont principalement été focalisées sur l'optimisation des propriétés de transports électriques et thermique des matériaux TE constituant les thermocouples indépendamment les uns des autres (cf. paragraphe 1.4.1). Le facteur de mérite intrinsèque de chaque matériau est :

$$z = \frac{\alpha^2}{\rho \lambda} \tag{1.26}$$

où la quantité :

$$PF = \frac{\alpha^2}{\rho} \tag{1.27}$$

est appelée facteur de puissance.

La Figure 1.17 représente l'évolution du rendement de conversion maximal d'un TEG (cf. équation (1.21)) en fonction de la température de la source chaude T_C (la température de la source froide T_F est fixée à 300 K) pour différent valeur du $ZT = Z^* \bar{T}$. Sur cette même figure sont indiquées les rendements de certaines machines thermiques conventionnelles [59]. Pour les dispositifs TE, *les valeurs de ZT pour des matériaux modernes n'excèdent pas l'unité sur une très large gamme de température* (cf. Figure 1.18). A titre d'exemple, si on se place à une température de source chaude de 400 K, il faudrait une valeur de $ZT \approx 4$ (non réaliste à ce jour)

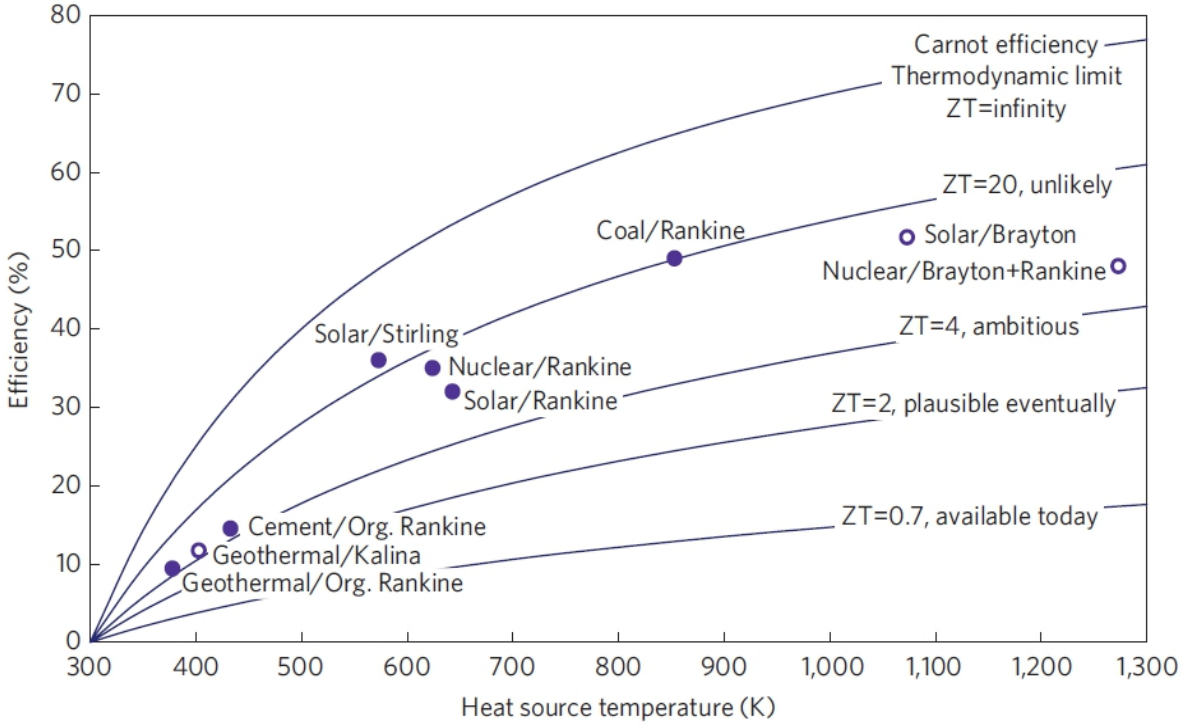


Figure 1.17 : Évolution du rendement de conversion maximal d'un TEG en fonction de la température de la source chaude T_C pour différent valeur du $ZT = Z^*\bar{T}$ (température de la source froide T_F est fixée à 300K). Les ronds indiquent les valeurs de rendement de certains machines thermiques conventionnelles [60].

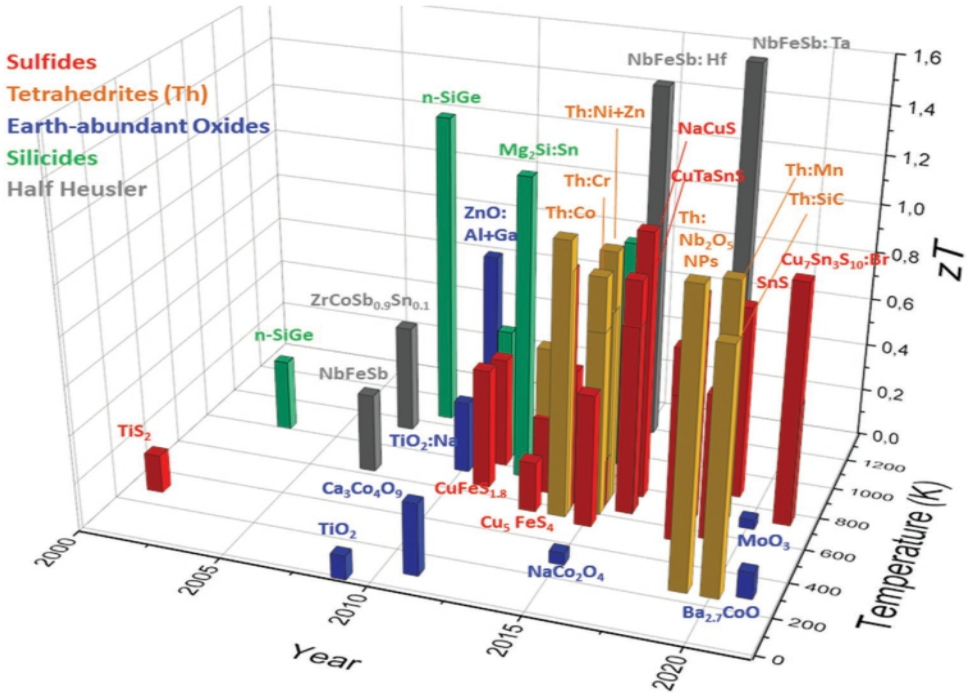


Figure 1.18 : Évolution du facteur de mérite intrinsèque zT obtenu pour différents matériaux TEs en fonction de la température au cours des dernières décennies [61].

pour atteindre un rendement de 10 %. Pour atteindre la limite théorique correspondant au rendement de la machine idéale de Carnot, il faudrait une valeur de ZT infinie. Au vu de la Figure 1.17, il apparait clairement que le rendement d'un TEG reste très faible comparé à celui des autres machines thermodynamiques traditionnelles. Depuis près de 3 décennies les nombreuses recherches en thermoélectricité sont portées principalement sur l'amélioration du facteur de mérite par l'intégration de nouveaux matériaux TEs avec un fort facteur de puissance (α^2/ρ) et une faible conductivité thermique (λ).

1.3.3 La puissance électrique maximale

En tenant compte des équations (1.14) et (1.15), la puissance électrique de sortie générée par un TEG peut s'exprimer par :

$$P = \frac{\alpha_{pn}^2 (T_C - T_F)^2}{R} \frac{m}{(1+m)^2} \tag{1.28}$$

avec $\mathrm{m} = R_L/R$.

La puissance de sortie est fonction du rapport m, elle atteint un maximum lorsque $\mathrm{m} = 1$, i.e., lorsque la résistance de charge R_L est égale à la résistance interne du générateur R. Dans ce cas, la puissance maximale P_{max} est donnée par :

$$P_{max} = \frac{\alpha_{pn}^2 (T_C - T_F)^2}{4R} \tag{1.29}$$

Selon l'équation (1.19), le rendement obtenu au maximum de puissance (lorsque m = 1) est donné par :

$$\eta_{P_{max}} = \eta_c \frac{1}{2 - \frac{T_C - T_F}{2T_C} + \frac{4}{ZT_C}} \tag{1.30}$$

Il apparait clairement que la maximisation de la puissance électrique de sortie ne permet pas une optimisation du rendement et vice versa. Pour de nombreuses applications où la chaleur perdue est abondante, ***la puissance électrique de sortie est le principal paramètre à maximiser*** [62].

1.4 Matériaux thermoélectriques

1.4.1 Optimisation des propriétés thermoélectriques des matériaux

Depuis le milieu des années 50 et la découverte des semi-conducteurs, de nombreuses recherches portent sur l'amélioration des performances des matériaux TEs. Comme nous

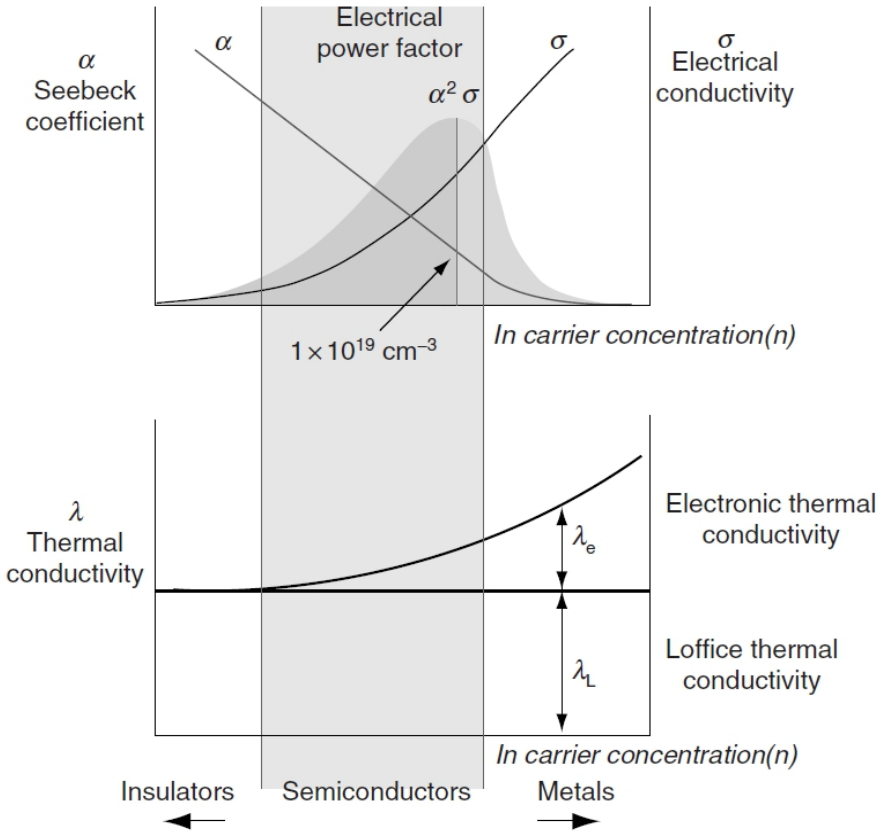


Figure 1.19 : Dépendance en fonction de la concentration des porteurs de charge (n) du coefficient Seebeck (α), de la conductivité électrique (σ), et des composantes électronique (λ_e) et phononique (λ_L) de la conductivité thermique [63].

l'avons vu précédemment, la théorie des générateurs TEs montre qu'un bon matériau TE est un matériau qui présente un facteur de mérite intrinsèque adimensionnel élevé :

$$zT = \frac{\alpha^2\sigma}{\lambda}T = \frac{\alpha^2\sigma}{(\lambda_e + \lambda_L)}T \qquad (1.31)$$

où λ_e et λ_L sont respectivement les composantes électronique et phononique de la conductivité thermique du matériau TE. L'optimisation de ce facteur zT nécessite d'avoir un excellent coefficient Seebeck α, une forte conductivité électrique σ, et une faible conductivité thermique λ. La Figure 1.19 résume l'évolution habituelle de ces trois propriétés en fonction de la concentration de porteurs de charge pour des semi-conducteurs usuels. Les évolutions inverses de α et σ résultent de leur dépendance à la concentration de porteurs de charge, comme décrites dans les relations suivantes [64] :

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (1.32)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \qquad (1.33)$$

où $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J.K^{-1} est la constante de Boltzmann, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C est la charge élémentaire, $h = 6.62 \times 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck, m* est la masse effective des porteurs de charge (kg), n est la concentration des porteurs de charge (cm^{-3}), et μ est la mobilité des porteurs de charge (m^2.V^{-1}.s^{-1}). Le meilleur compromis entre ces deux grandeurs α et σ correspond à un optimum du facteur de puissance $\alpha^2\sigma$ obtenu pour les matériaux TEs présentant des concentrations de porteurs de charge de l'ordre de quelques 10^{19} cm^{-3}, valeurs accessibles pour des semi-conducteurs fortement dopés voire des semi métaux [65].

Quant à la conductivité thermique, elle évolue de manière croissante en fonction de la concentration de porteurs de charge due à l'évolution corrélée de sa composante électronique λ_e avec la conductivité électrique selon la loi de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = L_0 \sigma T \qquad (1.34)$$

où L_0 est le nombre de Lorentz. Pour les métaux, L_0 vaut $2{,}45\times10^{-8}$ V^2.K^{-2}. La composante phononique de la conductivité thermique, quant à elle, est donnée par :

$$\lambda_L = \frac{1}{3} C_v v_s l \qquad (1.35)$$

où C_v est la capacité thermique volumique (J.m^{-3}.K^{-1}), v_s est la vitesse du son (m/s), et l est le libre parcours moyen des phonons (m).

Il apparait clairement d'après l'équation (1.34), que la réduction de λ_e dégrade la conductivité électrique du matériau, ce qui n'est pas favorable à l'optimisation de zT. En revanche, la réduction de la composante phononique λ_L, qui est indépendante des propriétés électronique (cf. équation (1.35)), reste une piste favorable à l'amélioration du zT.

Internationalement, la recherche des matériaux TEs à zT élevé *repose sur deux approches principales initiées au début des années 1990*, dans le but de réaliser un découplage entre les propriétés électronique et thermique [66]. La première est celle introduite pour la première fois par Slack [67], connue sous le nom de PGEC (Phonon-Glass Electron-Crystal). Les matériaux recherchés sont caractérisés par de faibles conductivités thermiques semblables à celle du verre, et de bonnes propriétés de transports électroniques comme celles des cristaux semi-conducteurs. La seconde approche est celle de la nanostructuration des matériaux TEs ou encore l'emploi de structures à basse dimensionnalité, proposée par Hicks et Dresselhaus [68]–[70], qui ont démontré théoriquement une augmentation significative du facteur de puissance $\alpha^2\sigma$ lié au confinement quantique tout en réduisant drastiquement la composante phononique de la conductivité thermique.

1.4.2 État de l'art des matériaux thermoélectriques

Depuis les années 1950, un grand intérêt a été porté au développement des matériaux TEs suite à la naissance de la physique des semi-conducteurs, et notamment la théorie de transport des électrons et des phonons dans les solides [65]. Nous allons distinguer les matériaux TEs en deux grandes familles : Les matériaux TEs conventionnels performant et les matériaux TEs compatibles CMOS. Les matériaux TE conventionnels sont généralement des composés semi-conducteurs comme les alliages à base de tellure de bismuth (Bi_2Te_3), de Tellure de plomb (PbTe) ou de SiGe. Pour des applications au voisinage de la température ambiante, les alliages à base Bi_2Te_3 sont les plus performants avec des valeurs de zT proche de 1 [71], [72]. Ces matériaux sont largement utilisés dans les générateurs et les réfrigérateurs TEs macroscopiques. Pour des températures moyennes, qui peuvent aller jusqu'à 750K, il existe de nouvelles catégories de matériaux TEs à base de PbTe ou encore les TAGS (Tellurium Antimony Germanium Silver) qui présentent des valeurs de zT qui atteindre 1.5 [73], [74]. Et plus récemment, certains composés chalcogénures à base de SnSe présentent des valeurs de zT de 2.2 au voisinage de 700K [75]. Dans la plage des hautes températures, les alliages à base de SiGe sont les plus répandus vu leurs excellentes stabilités à des températures qui peuvent aller jusqu'à 1100K avec des valeurs de zT qui peuvent dépasser l'unité [76]. Ces composés sont couramment utilisés dans des générateurs thermoélectriques à radioisotopes (RTG) utilisés dans les missions spatiales [77], [78]. D'autres matériaux ont fait l'objet de nombreuses communications tels les Clathrates, Skutterudites, Half-Heusler, Zintl phase, Oxydes et d'autres. Ces matériaux sont décrits en détail dans certains ouvrages récents [79]–[81]. On note que certains matériaux cités dans le paragraphe précèdent sont toxiques et présentent des propriétés mécaniques médiocres dans leurs plages de températures de fonctionnements optimales. De plus, leur élaboration nécessite des méthodes technologiques complexes et très coûteuses [80].

Comme nous venons de le voir, la recherche des matériaux TEs performants est orienté vers des matériaux complexes et couteux. Les matériaux TEs compatibles CMOS tels que le Silicium (Si), poly-Silicium (poly-Si), Germanium (Ge), poly-Germanium (poly-Ge), et le SiGe, présentent un bon compromis entre le coût d'élaboration et leurs performances. Ces matériaux possèdent aussi l'avantages d'être non toxique, abondant, « eco friendly » et compatible avec l'emploi de la technologie CMOS. Cependant, les conductivités thermiques relativement élevées de ces matériaux minimisent fortement leurs zT. De nombreuses études rapportent une amélioration significative des performances de ces matériaux lorsqu'ils sont nanostructurés [82]–[84]. La structuration sous forme du nanofils est considérée comme la meilleure méthode pour augmenter le facteur de mérite adimensionnel zT du Silicium [85], [86], cependant que l'intégration de ces nanofils dans des dispositifs TE performant demeure très difficile.

1.5 État de l'art des micro-générateurs thermoélectriques

1.5.1 Micro-générateurs thermoélectriques (µTEGs)

Les générateurs TEs sont donc des dispositifs qui permettent de convertir l'énergie thermique en énergie électrique basés sur l'effet Seebeck. Les micro-générateurs TEs (µ-TEGs) sont des TEGs miniaturisés exploitant généralement des matériaux en couches minces fabriqués par des procédés de micro-fabrication. La miniaturisation des TEGs offre l'avantage d'avoir des modules de taille et forme variables qui permettent d'adresser de nombreuses applications spécifiques. De plus, l'intégration des matériaux TEs en couches minces permet d'utiliser une faible quantité de matériau et donc réduire les couts de fabrication, ce qui est important dans le cas de l'utilisation de matériaux couteux et/ou rares. Au cours des trois dernières décennies, le nombre d'articles publiés sur les générateurs thermoélectriques est en progression rapide, avec un intérêt particulier pour les micro-générateurs thermoélectriques en couches minces par rapport aux massifs, comme le montre la Figure 1.20. La fabrication des µTEGs en couches minces offre de nombreux avantages :

i. Un rapport d'aspect élevé entre la longueur et la section transversale des thermocouples.
ii. La possibilité d'obtenir des résistances thermiques élevées entre les jonctions grâce à la longueur importante des thermocouples.
iii. Une grande densité d'intégration des thermocouples.
iv. De faibles couts et des méthodes de fabrication de matériaux en couche minces simples et maitrisées (évaporation, pulvérisation, électrodéposition, etc.).

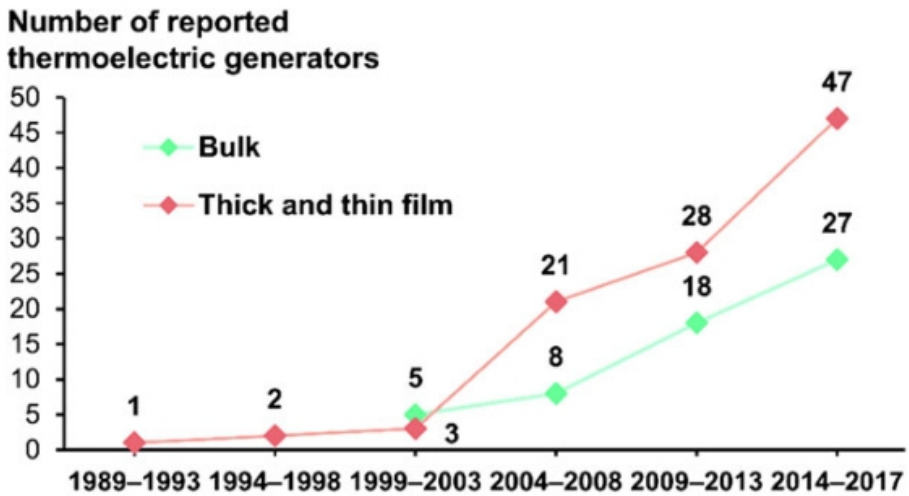


Figure 1.20 : Evolution du nombre de recherches sur les générateurs thermoélectriques dans la période entre 1989-2017 [87].

1.5.2 Principales architectures des µTEGs

Les µTEGs sont conçus pour collecter le maximum de chaleur et générer les gradients thermiques les plus élevés entre les jonctions des thermocouples (TC) constituants la thermopile. Il existe deux grandes catégories de µTEGs : dites à configuration verticale ou à

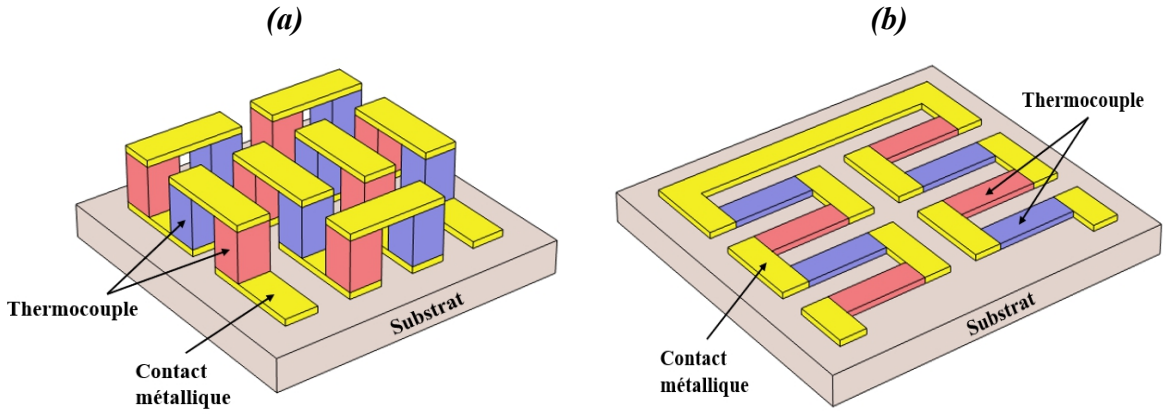


Figure 1.21 : Les deux structures typiques de µTEG : (a) verticale (π), (b) planaire.

configuration planaire en fonction de l'orientation des TCs par rapport au substrat (puits ou source thermique), comme le montre la Figure 1.21.

1.5.2.1 La configuration verticale

Dans la configuration verticale, les thermoéléments sont disposés perpendiculairement aux surfaces planes de deux substrats en contact avec les sources de chaleur (cf. Figure 1.21.a). Dans la plupart des cas, les deux thermoéléments constituant chaque TC sont constitués avec le même matériau semi-conducteur mais alternativement dopés N et P. Cette configuration est similaire à celle des modules TEs massifs conventionnel en forme de π souvent utilisé dans les générateurs et les réfrigérateurs thermoélectriques [58]. Les configurations verticales présentent, en général, d'importantes surfaces d'absorption de chaleur qui leurs permettent de fournir plus de puissance électrique de sortie. Cependant, les surfaces importantes de ces modules TE verticaux leurs confèrent de faibles résistances thermiques comparées à celles des structures planaires qui peuvent être ajustables [89]. Ces technologies sont complexes à fabriquer et elles nécessitent des moyens technologiques importants ce qui limitent grandement leur développement [90].

Figure 1.22 : (a) Photographie de la montre TE développée par Seiko en 1998, (b) Image par microscopie électronique à balayage du µTEG vertical intégré dans la montre [88].

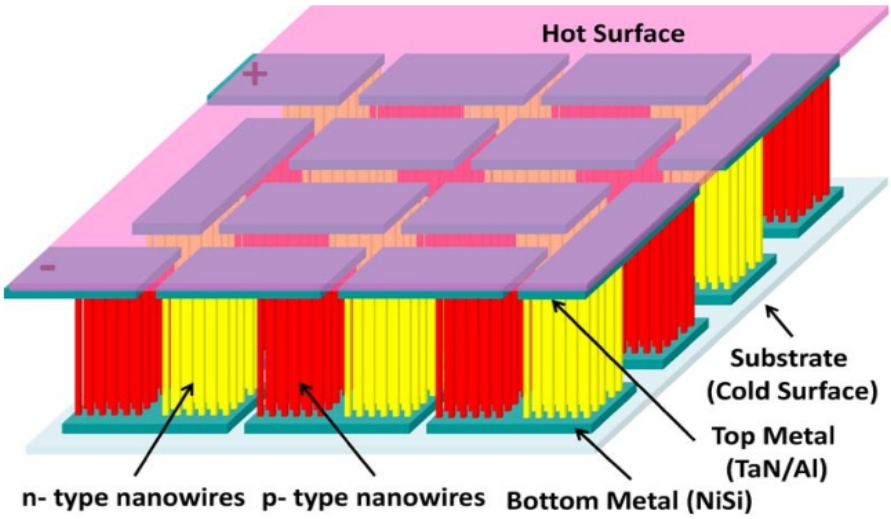


Figure 1.23 : Structure du µTEG vertical à base de nanofils de Silicium développé par Li et al. [92].

La Figure 1.22 illustre un exemple typique d'un µTEG vertical utilisé dans une montre réalisée par la société « Seiko Thermic watch » [88]. La montre utilise un µTEG vertical formé par l'association électrique d'une série de thermocouples à base de Tellure de bismuth (Bi_2Te_3), choisi comme matériau TE pour leur excellent rendement de conversion autour de la température ambiante. La montre utilise la chaleur du corps humain comme source d'alimentation, et une batterie au lithium pour stocker l'énergie électrique afin d'assurer le fonctionnement de la montre même en absence de flux thermique. La puissance électrique maximale consommée par la montre a été estimée à 22.5 µW.

Une autre structure verticale a été proposée par Li et al. [91]. Celle-ci intègre une densité importante de TCs verticaux conçus à base de nanofils de Silicium (cf. Figure 1.23). Le µTEG contient 540×540 fils type n et p de 1 µm de hauteur et de 80 nm de diamètre. Une puissance de sortie modeste de 1.5 nW a été obtenue avec un gradient de température de 0.12 K. Les performances du µTEG ont été améliorées par la suite jusqu'à obtenir une puissance de sortie de 0,47 µW sous un différentiel de température de 70 K [92].

1.5.2.2 La configuration planaire

La configuration planaire utilise une thermopile plane, où l'ensemble de TCs en série est généralement agencé sous la forme de serpentin (cf. Figure 1.21.b). Cette disposition permet d'exploiter des gradients de température générés dans le plan de structures suspendues très fines. Cette configuration présente l'avantage de permettre l'adaptation thermique des µTEGs à leur environnement du fait de leurs valeurs de résistances thermiques élevées et ajustables avec la longueur des TCs. Cependant, leur principal inconvénient est lié aux résistances de contacts élevées thermiques et électriques aux interfaces, ce qui nécessite une maitrise technologie particulière dans la fabrication de ce type de structures.

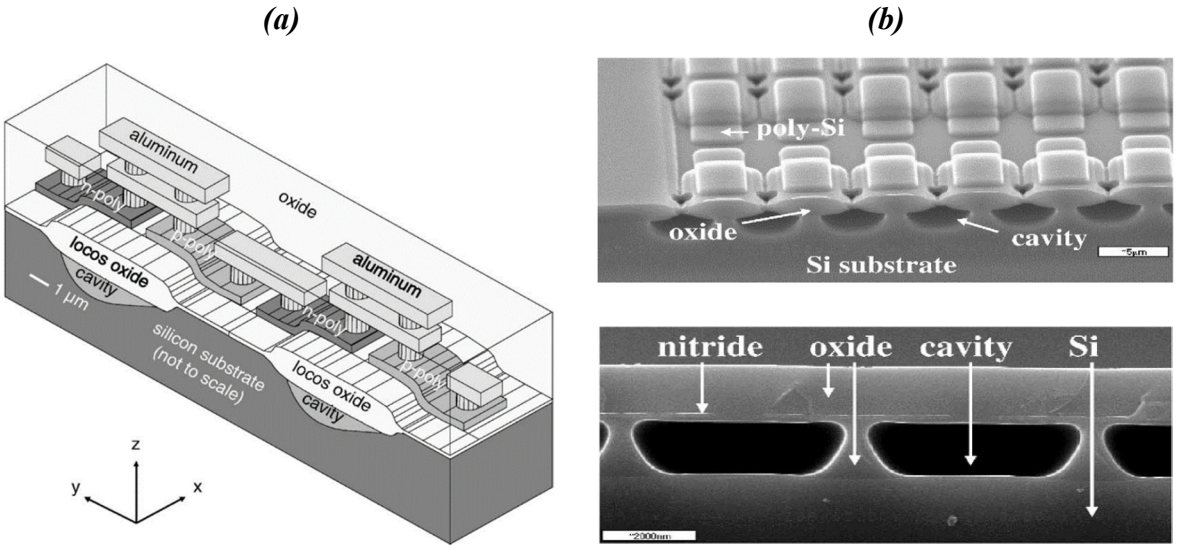


Figure 1.24 : Structure du µTEG planaire développé par Strasser et al. (a) Schémas de deux thermocouples, (b) Image de la microscopie électronique à balayage montrant les cavités gravées dans un substrat en Silicium [46].

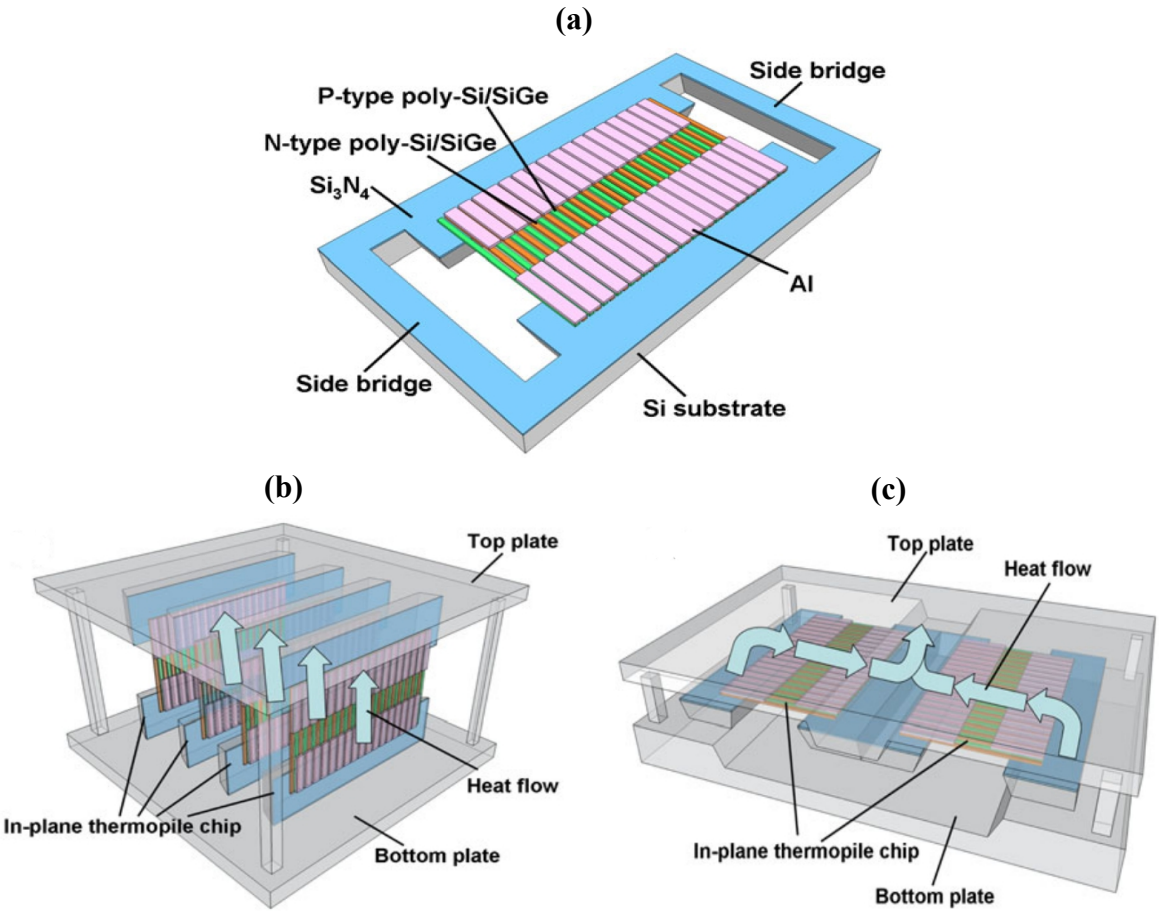


Figure 1.25 : Structure du µTEG planaire développé par Wang et al. (a) Schémas de thermopile planaire réalisée sur un substrat de Si micro usiné, (b) Assemblage vertical de plusieurs thermopiles, (c) Assemblage planaire de deux thermopiles [93].

Les premiers travaux portés sur les µTEGs planaires ont été réalisés en 1989 par Rowe et al. [94]. Le µTEG intégrait des pistes thermoélectriques en Silicium alternativement dopé n et p, fabriquées par l'implantation ionique sur un substrat du Saphir. Le dispositif générait une tension de 20 mV et une puissance de sortie d'environ 8 nW pour une différence de température de 20 K.

En 2002, M. Strasser et al. [46] développent pour la première fois un µTEG planaire à base de la technologie CMOS qui intègre des matériaux TEs en poly-Si dopé n et p (cf. Figure 1.24.a). Ce µTEG présente une importante densité de thermocouples intégrés dans un surface de 0.6 mm^2 (cf. Figure 1.24.b). Des cavités ont été creusées dans le substrat pour créer une isolation thermique entre les jonctions chaudes et froides de la thermopile. Une tension de 5 V et une puissance électrique de sortie de 1 µW ont été atteintes sous une différence de température de 5 K [95].

En 2011, Wang et al. [93] propose un µTEG qui intègre une thermopile planaire réalisée sur un substrat de Si micro usiné (cf. Figure 1.25.a). Deux assemblages, vertical et planaire, de la thermopile ont été envisagés comme le montre la Figure 1.25. (b et c). Les meilleures performances ont été obtenues avec un assemblage vertical avec une tension et une puissance de sortie (normalisées par rapport à la différence de température) de 95 mV/K et 2.34 $\times 10^{-3}$ $\mu W/K^2$ respectivement.

De nombreux travaux concernant ces deux configurations sont décrits dans la littérature. Le Tableau 1.8 (page 37), donne les caractéristiques et les performances de quelques µTEGs.

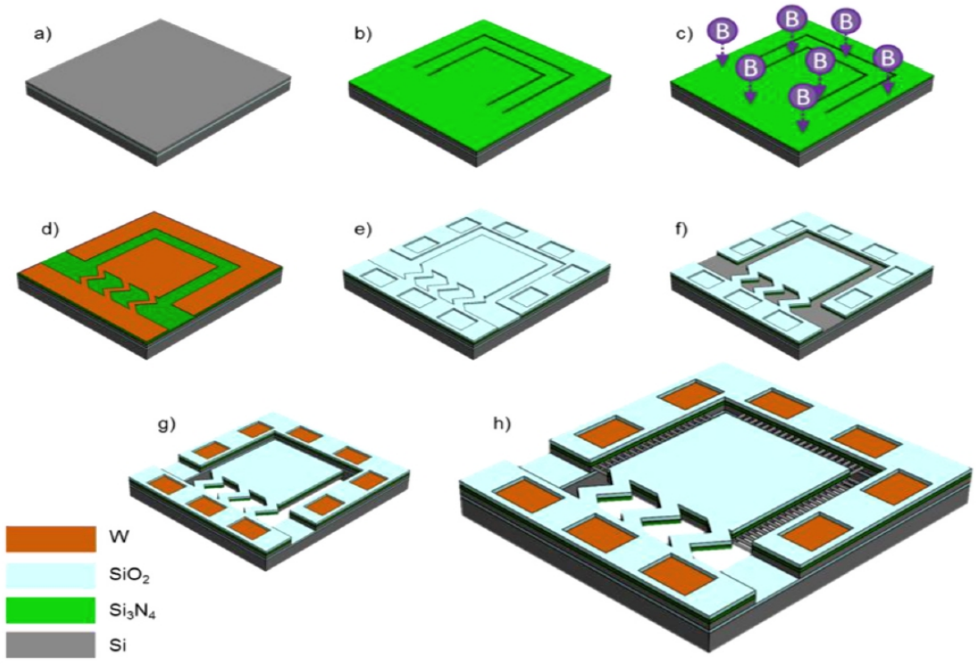


Figure 1.26 : (a)-(g) Différentes étapes de microfabrication du µTEG planaire développé par Donmez Noyanet al, avec en dernière étape (h) l'image finale du dispositif après l'intégration des nanofils de SiGe [96].

1.5.3 Développements récents de µTEGs

Récemment, de nombreux travaux ont été publiés concernant le développement de nouvelles technologies de µTEGs qui permettent une amélioration notable des performances afin d'élargir le champ des applications potentielles. Dans cette partie, nous présentons un bref état de l'art des travaux les plus marquants, que l'on peut trouver dans la littérature, qui concernent le développement de µTEGs pour des applications à basse température.

Donmez Noyan et al. [96] ont développé pour la première fois, en 2019, un µTEG planaire à base d'un réseau de nanofils de SiGe, fabriqué en technologie Silicium. Les thermoéléments ont été intégrés dans une micro-plateforme suspendue en Si (cf. Figure 1.26). Cette structure permet d'avoir des gradients de température dans une configuration planaire lorsqu'une source de chaleur est placée sur la surface du dispositif. Une densité de puissance de 7,1 µW/cm^2, a été obtenue lorsqu'une source à température de 200 °C a été disposée sur la surface du µTEG.

Dans la même période, Tainoff et al. [97] ont proposé une structure planaire innovante formée par un réseau de « nano-générateurs », à base de Bi_2Te_3 type p et type n, réalisés sur des membranes de SiN suspendues (cf. Figure 1.27). L'ensemble des nano-générateurs sont connectés en série et/ou en parallèle afin d'adapter la résistance électrique interne du dispositif à celle de la charge. Sous une différence de température de 6,8 K, une puissance maximale de sortie de 0,06 µW a été générée avec un assemblage de 420 membranes intégrées dans une surface de 0,5 cm^2.

Hu et al. [98] apportent une contribution originale au développement d'un µTEG à base de Si nanostructuré fabriqué à l'aide d'une technologie CMOS similaire à celle des circuits microélectroniques. Cette technologie permet d'avoir une forte densité de thermocouples tout en maintenant une surface de remplissage relativement faible (48 µm × 36 µm) comme le montre la photographie (cf. Figure 1.28.c). La structure d'un thermocouple est constituée par des thermoéléments en Si nanostructuré dopé n et p connectés thermiquement en parallèle par des branches de Tungstène et électriquement en série à l'aide d'une lame en Cuivre (cf. Figure 1.28.a et b). Un excellent facteur d'efficacité (voir équation (1.36) dans ce qui suit) de 29

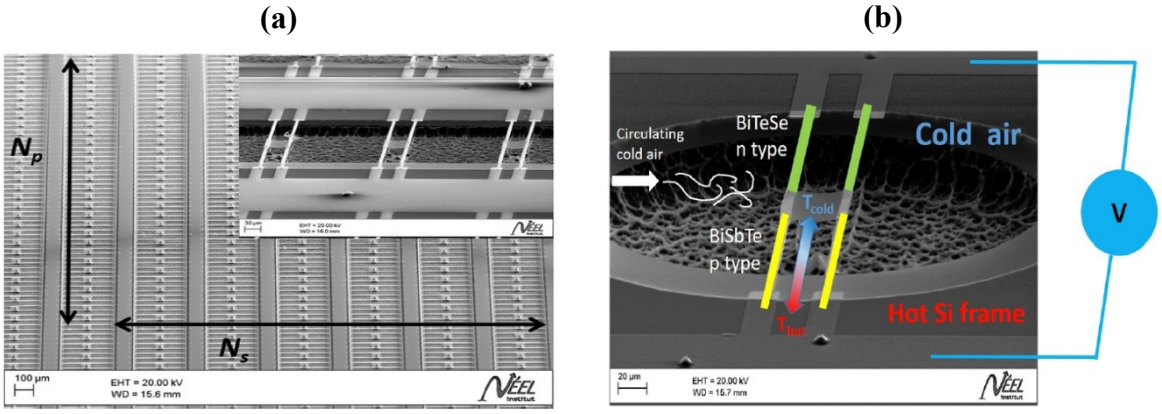


Figure 1.27 : (a) Image par microscopie électronique à balayage d'une centaine de nanogénérateurs connectés en série et en parallèle, (b) Image par microscopie électronique à balayage d'une cellule de nanogénérateur composé d'une seule membrane [97].

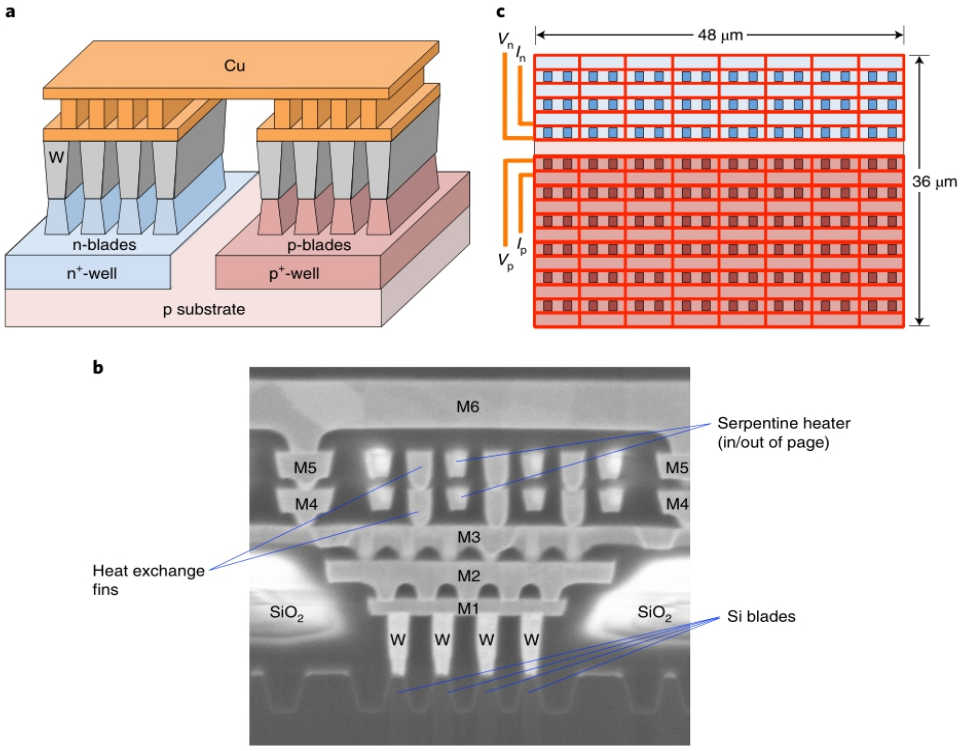


Figure 1.28 : (a) Schéma d'une paire de thermocouples constituée d'un groupe de quatre lames de type n et quatre lames de type p, (b) Vue transversale par microscopie électronique à balayage d'un seul groupe à quatre lames, (c) Vue planaire de la thermopile [98].

$\mu W.cm^{-2}.K^{-2}$ a été atteint avec cette nouvelle architecture au voisinage de la température ambiante.

Enfin, on peut citer une nouvelle architecture de µTEG flexible qui a été proposée plus récemment par El Oualid et al. [99]. Celle-ci combine à la fois la configuration verticale et la configuration planaire. Les matériaux thermoélectriques utilisés, à base de Bi_2Te_3 type n et type p, sont déposés par pulvérisation cathodique sur un substrat de Polyimide situé entre deux

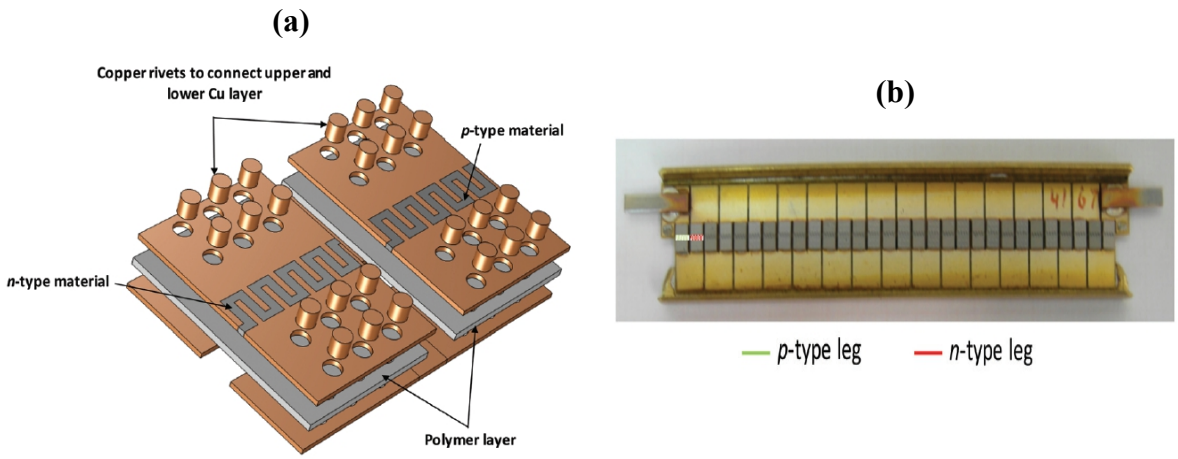


Figure 1.29 : Structure du µTEG planaire développé par El Oualid et al. (a) Structure d'un thermocouple, (b) Association en série de 15 thermocouples [99].

couches de cuivre (Figure 1.29). La puissance de sortie obtenue est de 5.5 µW par TC pour une différence de température de 5 K ce qui mène à une grande puissance générée pour leur module intégrant 120 TCs. Ce résultat remarquable classe ce dispositif parmi les meilleurs µTEGs actuellement disponibles.

1.5.4 Critères d'évaluation des performances des µTEGs

Parler de puissance de sortie générée par un µTEG (en µW) ne suffit pas car cela ne rend pas compte des conditions de travail, telles que les températures externes des sources auxquelles le µTEG est soumis ou le flux thermique incident, ni de la nature des contacts thermiques (effet des rugosités), ni de la surface totale d'occupation du module. C'est pourquoi, la puissance de sortie seule n'est pas un critère fiable pour évaluer ou comparer les performances des µTEGs.

Strasser et al. [95] introduit pour la première fois le facteur F_e (µW.cm^{-2}.K^{-2}) nommé « Facteur d'efficacité » ou « Puissance normalisée », souvent utilisé dans la littérature comme critère pour comparer les performances des µTEGs, quel que soit leur topologie ou configuration :

$$F_e = \frac{P_{max}}{A_{\mu TEG} \Delta T_{ext}^2} \tag{1.36}$$

où $P_{\max}$ est la puissance de sortie maximale (µW) délivrée par le µTEG, $A_{\mu TEG}$ (cm^2) est la surface totale du µTEG, et ΔT_{ext} (K) est la différence de température externe à laquelle le µTEG est soumis (différence de température entre les deux sources de chaleur entre lesquelles est disposé le µTEG). Néanmoins, le facteur F_e permet principalement de comparer les performances des µTEGs qui fonctionnent sous conditions extérieurs de température, et ne prend pas en compte la résistance thermique du µTEG qui est une caractéristique qui ne peut pas être négligée. Dans ce contexte, Yuan et al. [89] ont proposé une nouvelle définition du facteur F_e qui prend en considération la résistance thermique du µTEG et le flux thermique injecté dans le module (et réellement collecté par le µTEG) :

$$F_e^* = \frac{P_{max}}{A_{\mu TEG} \varphi_{in}^2} = \frac{P_{max}}{A_{\mu TEG} \Delta T_{ext}^2} R_{th}^2 = F_e R_{th}^2 \tag{1.37}$$

où $\varphi_{in} = \frac{\Delta T_{ext}}{R_{th}}$ est le flux thermique (W) traversant le µTEG et R_{th} (K/W) est la résistance thermique du µTEG.

L'équation (1.37) montre l'importance du facteur F_e^* (W^{-1}.cm^{-2}) qui prend en en compte la résistance thermique du µTEG, contrairement au facteur F_e.

Le Tableau 1.8 récapitulatif suivant résume les caractéristiques et les performances obtenues avec une variété importante de µTEGs rapportés dans la littérature y compris ceux déjà présentés dans les paragraphes précédents.

Substrat	Structure du µTEG	$A_{\mu TEG}$ (mm^2)	Nombre de TCs	Matériaux TEs	Résistance électrique (Ω)	Résistance thermique (K/W)	ΔT_{ext} (K)	Tension en circuit ouvert (V)	Densité de puissance (µW/cm^2)	Facteur d'efficacité en température F_e (µW.cm^{-2}.K^{-2})	Facteur d'efficacité en flux F_e^* (W^{-1}.cm^{-2})	Réf
Si	Verticale	4	104	n-BiTe/p-BiSbTe	10^3	600	1	0.02	562.5	562.5	202.5	[88]
Polyimide	Planaire	67.5	2250	n-$Bi_2(Se_{0.1}Te_{0.9})_3$/p-$(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$	~700 × 10^3	--	5	1.1	2.22	0.09	--	[45]
Si	Planaire	16.5	1000	Al/p-Si	900 × 10^3	0.5	10	2.4	9	0.09	2.25 × 10^{-8}	[100]
Si	Verticale	2.89	63	n/p-$(Bi,Sb)_2Te_3$	~30	--	1.25	4 × 10^{-3}	34.6	22.14	--	[44]
Si	Verticale	460	512	n/p-Bi_2Te_3	--	--	5	1.247	6.74 × 10^3	269.6	--	[43]
Si	Verticale	25	1800	n-Bi_2Te_3/p-$(Bi,Sb)_2Te_3$	757	2.4	10	2.3	11.2 × 10^3	112	6.45 × 10^{-4}	[42]
Al_2O_3	Planaire	768	40	NiCr/CuNi	392	--	250	0.53	19.53	3.12 × 10^{-4}	--	[101]
Polyimide	Planaire	1118	10	Cu/Ni	7.41	--	69	0.013	0,51	1.07 × 10^{-4}	--	[102]
Polyimide	Planaire	250	50	Cu/CuNi	3700	--	70	2.18	8.5	1.73 × 10^{-3}	--	[103]
Si	Planaire	7.04	15872	n/p-poly-Si	2.1 × 10^6	--	5	0.91	1.5	0.06	--	[95]
Polyimide	Planaire	900	33	NiCr/CuNi	--	--	22.7	0.3	0.41	8 × 10^{-4}	--	[104]
Si	Planaire	100	125144	n/p-poly-Si	52.8 × 10^6	--	5	16.7	1.3	0.052	--	[105]
SOI	Verticale	25	162	n/p-Si nanofils	225	--	0.12	1.5 × 10^{-3}	6 × 10^{-3}	0.42	--	[91]

Si	Verticale	96	71	n-Bi_2Te_3/Cu	3.96	1.17	38.64	0.2155	2434.4	1.63	2.23×10^{-6}	[106]
Si	Verticale	32.5	127	n-Bi_2Te_3/p-Sb_2Te_3	13	--	52.5	0.405	9200	3.34	--	[107]
Si	Planaire	6	59400	n/p-poly-Si	10^7	--	5	0.72	0.15	6×10^{-3}	--	[46]
Si	Planaire	13.5	333	n/p-poly-SiGe	963.5×10^3	2878	1	0.095	0.0173	0.0173	0.14	[93]
SOI	Planaire	2	1	p-SiGe nanofils	19.5	--	14.3	3.4×10^{-3}	7.1	0.035	--	[96]
Si	Planaire	50	840	n-$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$/p-$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	$\sim 10^3$	10^4	6.8	0.023	0.12	2.6×10^{-3}	0.26	[97]
Si	Planaire	0.0017	72	n/p-Si nanostructuré	--	489	33.9	4.4×10^{-3}	33.3×10^3	29	6.93	[98]
Polyimide	Planaire	40.75	15	n-$Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$/p-$(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$	73.5×10^{-3}	1	5	3.9×10^{-3}	950	38	3.8×10^{-5}	[99]
AlN	Planaire	100	200	n-Bi_2Te_3/p-Sb_2Te_3	45.2	--	88	0.5	1.04×10^3	0.13	--	[108]

Tableau 1.8 : Caractéristiques et performances obtenues avec une variété de µTEGs rapportés dans la littérature.

1.5.5 µTEG planaire développé à l'IEMN

La première génération de µTEGs planaires IEMN a été développée entre autre dans le cadre du travail de thèse de Zheng Yuan en 2012 [109]. Ces µTEGs ont été réalisés en technologie Silicium compatible CMOS à faible coût avec des matériaux non polluants et « eco-friendly ». La structure du µTEG (surface totale ~1/3 cm^2) est composé principalement de deux parties (cf. Figure 1.30.a). La partie inférieure est constituée d'un ensemble de membranes creusées et libérées dans un substrat de Silicium. Ces membranes gravées périodiquement sont réalisées à l'aide d'une bicouche SiO_2/Si_xN_y à faible contrainte (obtenue par compensation de contrainte des deux couches respectivement de 800 nm et 600 nm [110]) qui assure l'isolation électrique entre une thermopile disposée sur les membranes et le substrat. La thermopile est constituée d'une piste réalisée à partir d'une couche mince en poly-Si et taillée sous forme de serpentin (cf. Figure 1.30.b) qui va représenter le premier matériau TE. Le second thermoélément est une couche d'Or plaquée périodiquement sur les pistes de poly-Si. La technologie plaquée garantit une reproductibilité plus importante des thermopiles à coût moindre pour des performances quasi équivalentes aux technologies série standards (dans le cas de l'association polySi/Or) [111]. Enfin une couche de Polyimide est utilisée pour la passivation et l'isolation électrique de la thermopile. Elle contribue également à la robustesse des membranes. La seconde partie du module correspond à un concentrateur en Si constitué par un ensemble de piliers utilisés pour transférer de façon optimale la chaleur collectée à travers le µTEG. Ceux-ci permettent de canaliser le flux thermique capté, à la surface du concentrateur, vers le puits thermique à travers la thermopile et les membranes. Le contact de ces piliers avec la membrane est situé au niveau des jonctions chaudes de la thermopile comme le montre la Figure 1.30.d. Quatre supports de maintien mécanique (appelés bossages) situés aux 4 coins du concentrateur (cf. Figure 1.30.a) sont utilisés pour assurer un appui rigide du concentrateur sur le substrat et éviter la rupture des membranes. Cette technologie planaire de µTEG à double déflexion est dérivée de celle des micro-capteurs infrarouges réalisés en technologie CMOS qui a constitué une partie importante des activités de recherche dans notre équipe [110]–[113].

Les deux parties du µTEG sont réalisées sur deux substrats de Silicium processés séparément. Le report du concentrateur sur la thermopile a nécessité la mise en place d'un système mécanique qui permet d'assurer un bon alignement entre les deux parties. Ce système est décrit en détail dans le mémoire de thèse de Zheng Yuan [109]. Cette technique d'alignement reste compliquée et peut entrainer la rupture mécanique des membranes. Les travaux ultérieurs ont permis de fabriquer une technologie de µTEGs monolithiques avec un alignement pleine plaque et collage entre les deux wafers [114]. Celle-ci a nécessité l'utilisation d'une technique de scellement par thermocompression qui permet d'exercer une pression sur les membranes au niveau des piliers de concentrateur et un collage thermique avec un alignement quasi parfait (*« substrate bonder »*, technique de scellement par thermocompression, SB6e SUSS Microtec® disponible au laboratoire). Cette technologie µTEG monolithique a nécessité la mise en œuvre de nombreuses étapes technologiques pour éviter la rupture des membranes. L'utilisation d'un ensemble de micro piliers en structure « fakir » a été nécessaire ainsi que celle d'une couche sacrificielle de Silicium poreux ensuite enlevée par gravure chimique à base de NaOH et XeF_2 (cf. Figure 1.31.a et b).

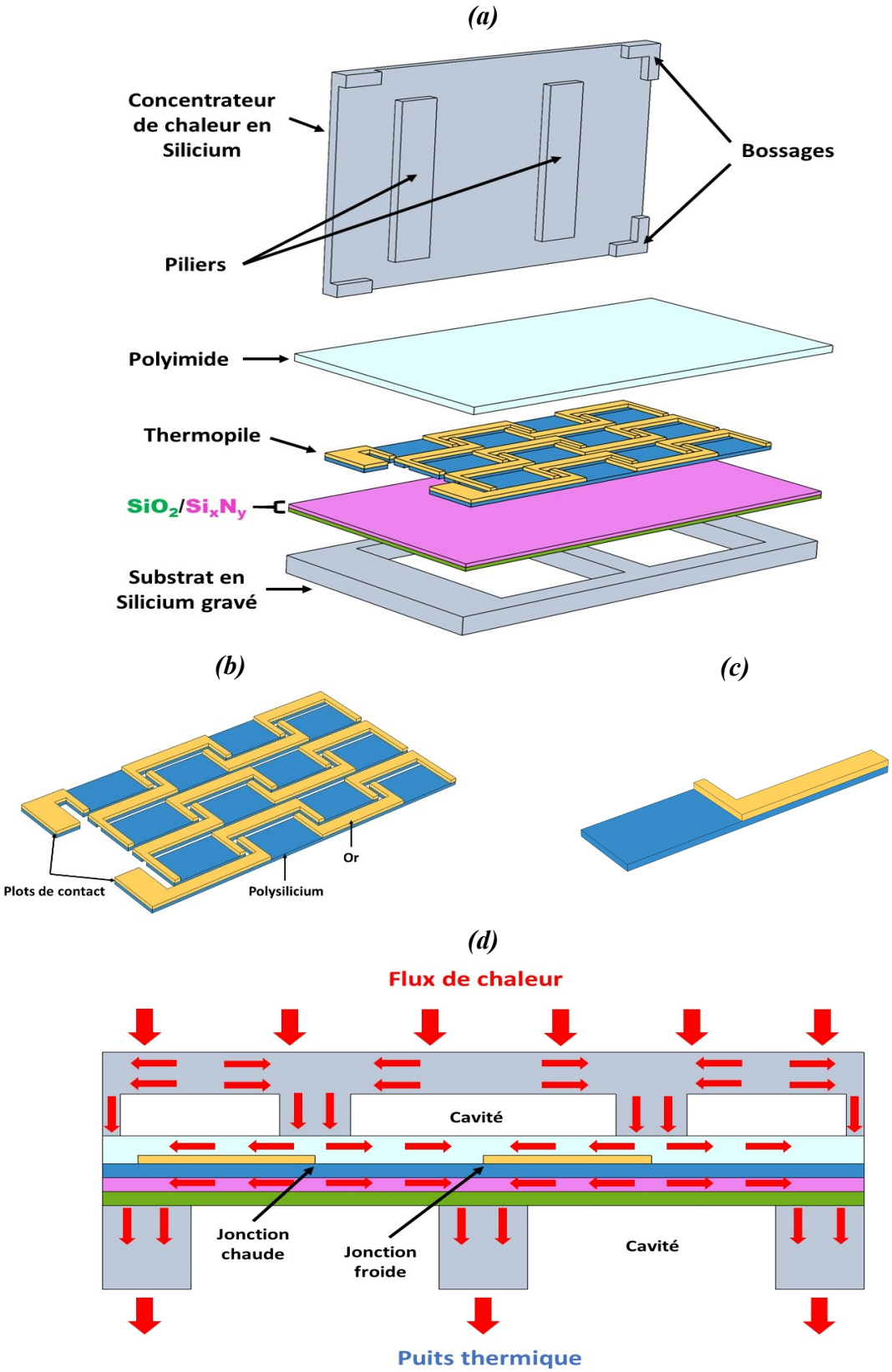


Figure 1.30 : (a) Structure du 1er µTEG planaire développé à l'IEMN, (b) Structure de la thermopile, (c) Structure d'un thermocouple, (d) Vue transversale de la structure du µTEG à 2 membranes présenté en (a).

(a) *(b)*

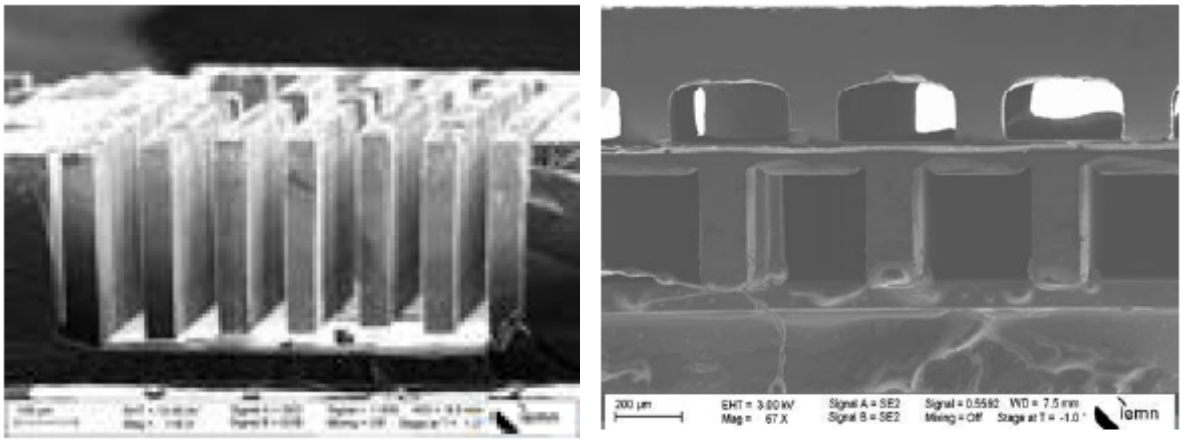


Figure 1.31 : (a) Image de la microscopie électronique à balayage des micro piliers de Silicium et de Silicium poreux utilisés pour protéger les membranes pendant le processus de collage, (b) Vue transversale du µTEG après avoir enlevé les micro piliers [114].

Des µTEGs à 2, 5 et 10 membranes ont ainsi été réalisés dans l'équipe. Les premiers résultats ont été présentés dans la thèse de Zheng Yuan. Par la suite, les performances de ce type de µTEGs ont été étudiées et améliorées en fonction des propriétés TEs de poly-Si [115]. Ces propriétés dépendent principalement de la qualité microstructurale du dépôt du poly-Silicium, du niveau de dopage et de la nature du dopant ainsi que des recuits thermiques d'activation réalisés à haute de température. Ceux-ci permettent d'augmenter la concentration de porteur de charge et leur mobilité dans le poly-Si. Les meilleures performances en terme de puissance ont été obtenues dans des µTEGs à 5 membranes intégrant du poly-Si très fortement dopé, soit de type n (dopé au Phosphore), soit de type p (implanté au Bore) [116]. Un exemple de performances correspondant à ce dernier cas est résumé dans le Tableau 1.9 pour une puissance thermique de 1 W injectée dans la surface de concentrateur (~ 0.3 cm^2). Le meilleur facteur d'efficacité en flux est donc 1.65×10^{-4}/cm²/W pour cette première filière de µTEG. Par contre, le meilleur facteur d'efficacité en température est obtenu pour les modules à 10 membranes 0,117 µW/cm²/K² [116].

N_{TC}	Matériaux TEs	ΔT_{cf} (K)	V_{oc} (V)	R_{th} (K/W)	R_{int} (kΩ)	Densité de puissance (µW/cm²)	Facteur d'efficacité en température (µW.cm^{-2}.K^{-2})	Facteur d'efficacité en flux (W^{-1}.cm^{-2})
560	poly-Si(B)/Al	71	6.6	91	192	165	0.02	1.65×10^{-4}

Tableau 1.9 : Exemple de performances obtenues avec la 1ère génération de µTEG IEMN, pour une puissance thermique de 1W injectée dans le concentrateur [116].

N_{TC} : nombre de thermocouples, **ΔT_{cf}** : différence de température aux jonctions des TCs, **V_{oc}** : Tension en circuit ouvert, **R_{th}** : résistance thermique du µTEG, **R_{int}** : résistance électrique interne du µTEG.

Cette première génération du µTEG a permis d'obtenir des niveaux de tensions dépassant le Volt dès 0,1W de chaleur injectée, ce qui est facilement utilisable par un convertisseur DC-DC. Néanmoins, la résistance électrique interne de cette catégorie de µTEGs reste trop élevée quel que soit le nombre de membranes et de TCs de la configuration. Ceci limite largement le champ applicatif de ces dispositifs. De manière générale, les résistances électriques élevées des µTEGs résultent principalement de plusieurs facteurs : 1) la résistivité des matériaux thermoélectriques qui contribuent de manière directe à la résistance électrique totale du µTEG. 2) les résistances électriques de contact aux interfaces (et aux transitions entre thermoéléments) qui sont généralement difficiles à maitriser. 3) l'association en série d'un nombre important de TCs et notamment l'emploi de couches minces TE dont les épaisseurs doivent être conservées faibles (submicronique) pour des contraintes technologiques.

Afin de minimiser et d'adapter ces résistances, l'une des solutions est de pouvoir connecter l'ensemble des TCs en série et en parallèle dans une structure adaptable en fonction du nombre de TCs. C'est dans ce contexte que nous proposerons une nouvelle structure originale de la thermopile qui permettra une adaptation et amélioration des performances de nos µTEGs planaires. De plus, on se propose d'intégrer dans la structure proposée, des matériaux thermoélectriques à base de Chromel ($Ni_{90}Cr_{10}$) et Constantan ($Cu_{55}Ni_{45}$) qui sont des alliages métalliques à faible résistivité électrique, ce qui permet de réduire largement la résistance électrique totale des futurs µTEGs. *La technologie plaquée n'étant plus adaptée pour ce type d'association thermoélectrique une nouvelle configuration de thermocouple est proposée dans ce travail*. La description détaillée de cette nouvelle architecture fait l'objet du prochain paragraphe.

1.5.6 Intégration d'une nouvelle structure planaire

La nouvelle structure de la thermopile que nous avons développée dans le cadre de ce travail de thèse est présenté dans Figure 1.32. Cette seconde génération de thermopile sera intégrée dans des modules à membranes et recouverte d'un concentrateur comme pour notre première famille de µTEGs. La nouvelle architecture est composée principalement d'un empilement de trois niveaux qui permet de définir une thermopile périodiquement « repliée ». Le premier niveau est constitué par des pistes métalliques en $Ni_{90}Cr_{10}$ (Figure 1.32.a) déposées par pulvérisation cathodique et qui représente le premier thermoélément, de type p. Le deuxième niveau est une couche fine de SiO_2 déposée par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) et qui permet d'isoler électriquement une partie du premier thermoélément (Figure 1.32.b) de manière à avoir une continuité électrique avec le second thermoélément. Le choix du SiO_2 comme couche d'isolation électrique présente l'avantage d'être compatible avec la technologie CMOS, mais elle possède également une faible conductivité thermique (~ 1,4 $W.m^{-1}.K^{-1}$) ce qui est en bonne adéquation avec les propriétés d'un bon matériau TE. Une couche d'Or est utilisée au niveau de ces ouvertures (cf. Figure 1.32.c) pour assurer un bon contact électrique entre les thermoéléments. Enfin, le second thermoélément en $Cu_{55}Ni_{45}$ (Constantan de type n) déposée périodiquement par pulvérisation sur les pistes de $Ni_{90}Cr_{10}$ comme le montre la structure finale sur la Figure 1.32.d. L'utilisation des alliages métalliques à base de $Ni_{90}Cr_{10}$ et $Cu_{55}Ni_{45}$, présente l'avantage d'être peu coûteux, non toxique, et compatible avec la technologie CMOS. Par ailleurs, ces alliages présentent des propriétés électriques et Seebeck

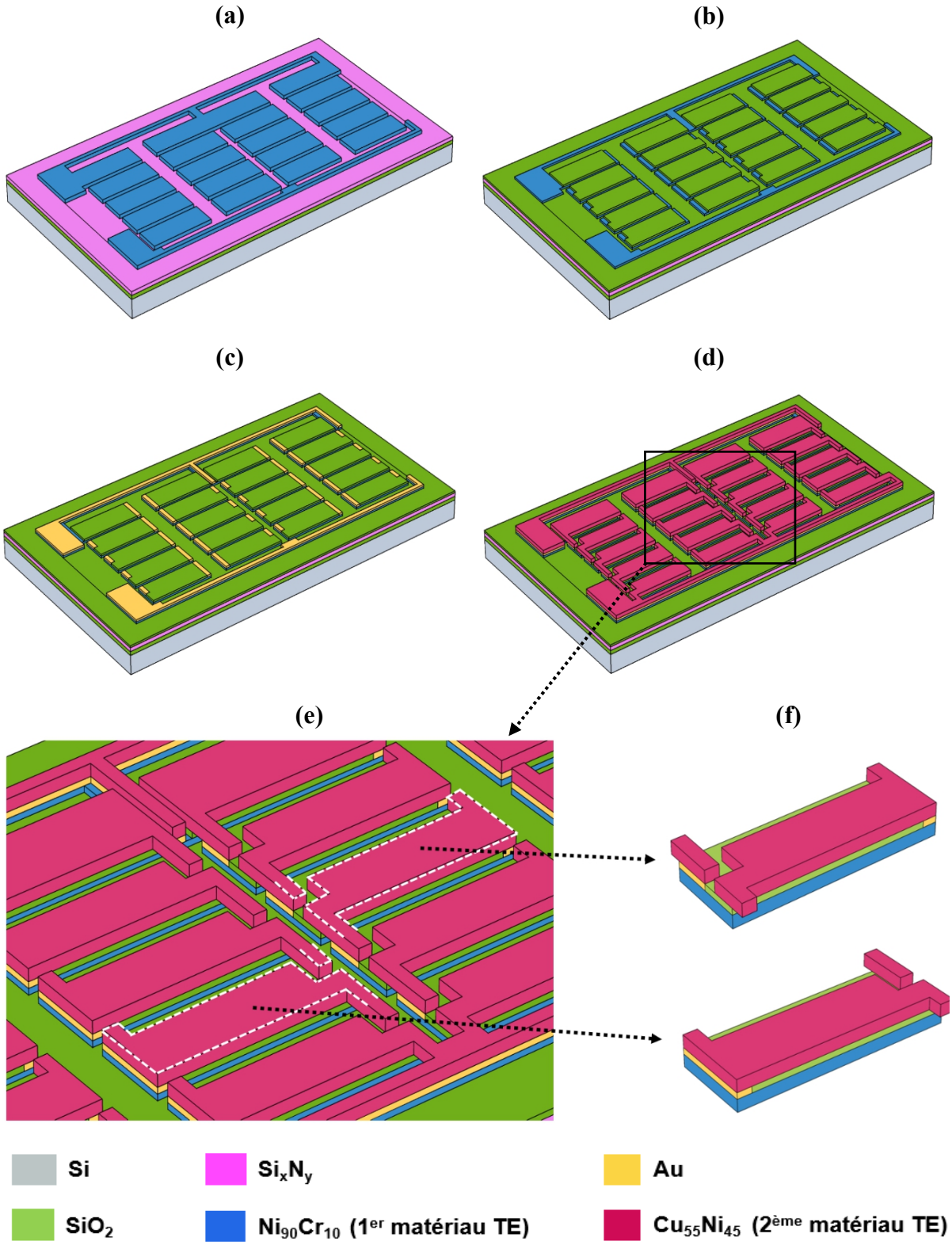


Figure 1.32 : (a) Illustration des pistes de $Ni_{90}Cr_{10}$ qui représente le 1er thermoélément; (b) Illustration du masque de SiO_2 utilisé entre les thermoéléments; (c) Illustration du contact métallique en Or utilisé aux jonctions des thermoéléments; (d) et (e) Illustration des pistes de $Cu_{55}Ni_{45}$ qui représente le 2nd thermoélément, et la structure finale de la thermopile formée par une association de 20 thermocouples; (f) Deux vues de la structure d'un thermocouple.

voisines ce qui permet d'avoir un excellent facteur de puissance du couple ($\alpha^2\sigma$), qui devrait résulter en de bonnes puissances maximales générées par ce type de module.

De plus, nous proposons une structure présentant un caractère innovant dans laquelle les TCs sont associés thermiquement en parallèle et électriquement *à la fois en série et en parallèle* dans le but d'adapter à la fois la résistance thermique et électrique du module. Chaque thermocouple, motif de base de la thermopile, présente aussi une structure originale dans laquelle les thermoéléments sont empilés et isolés électriquement à l'aide d'une couche de SiO_2 intercalée entre eux, de manière à les connecter thermiquement en parallèle et électriquement en série dans une surface réduite (égale à la surface d'un seul thermoélément) comme illustré sur la Figure 1.32.f.

L'association série/parallèle des TCs permet de réduire la résistance électrique totale de la thermopile *tout en maintenant un même niveau de puissance électrique* de sortie que celui généré par une association purement série (voir le schéma électrique équivalent donné dans la Figure 1.33). De plus l'association combinée série/parallèle permet également d'adapter la résistance électrique totale du module à une charge externe en fonction du nombre de TCs connectés. Il est aussi important de noter que l'association en parallèle permet, par ailleurs, d'assurer une continuité électrique (dans l'une des branches) en cas de rupture d'une liaison entre les thermocouples dans une ou plusieurs branches ; ce qui est un problème majeur dans la configuration de thermopile purement série.

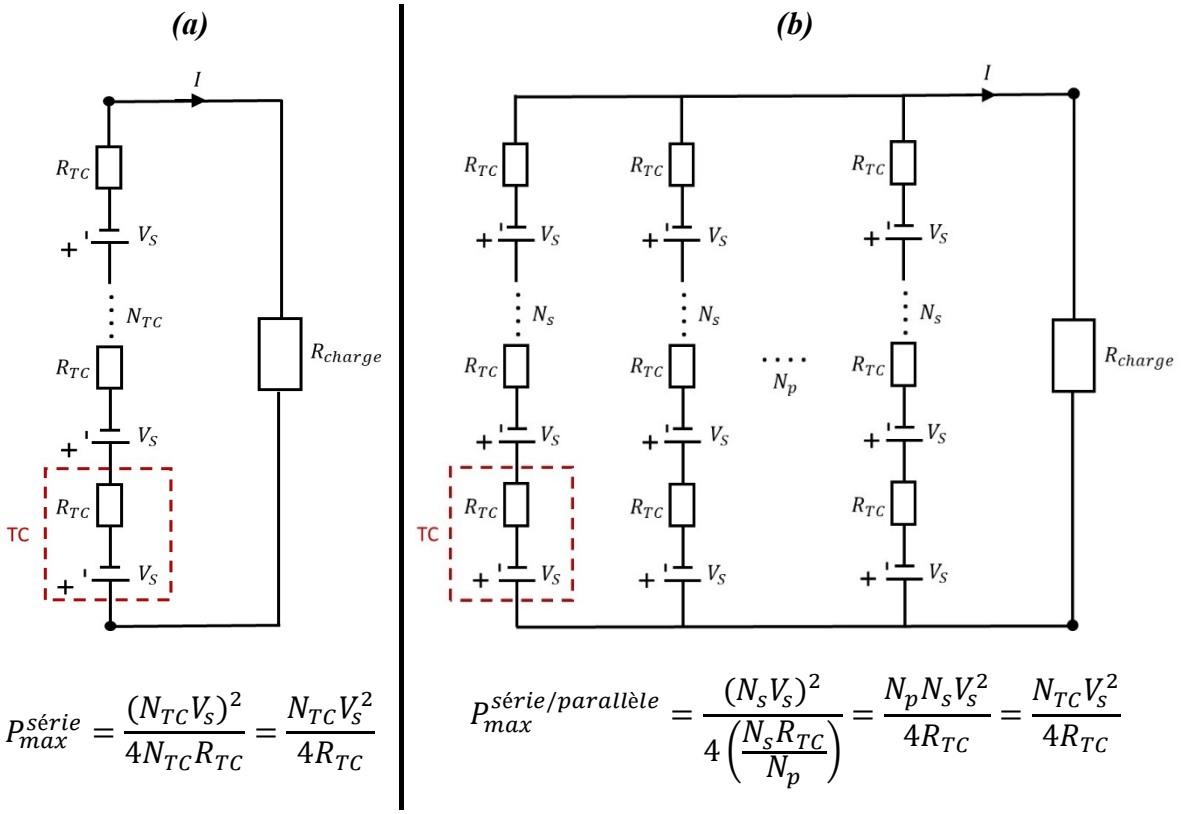
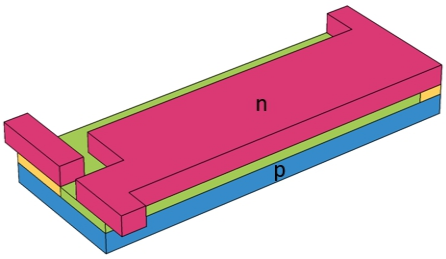


Figure 1.33 : Schéma électrique équivalent d'une thermopile comparant la puissance électrique maximale générée dans le cas d'une association purement en série des TCs (a), et une association combinée série/parallèle (b).

Planaire – Ce travail



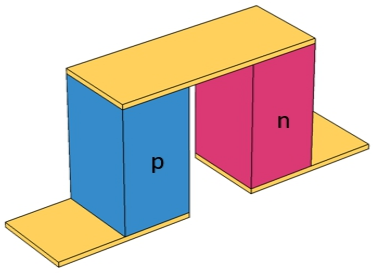
$$\alpha_{TC} = \alpha_p - \alpha_n$$

$$R_{TC} = R_p + R_n$$

$$K_{TC} = K_p + K_n + K_{SiO_2}$$

$$A_{TC} = A_p \approx A_n$$

Vertical



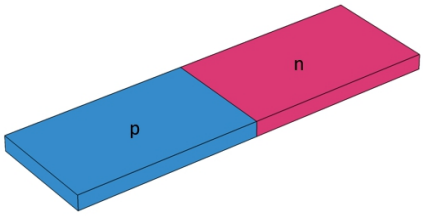
$$\alpha_{TC} = \alpha_p - \alpha_n$$

$$R_{TC} = R_p + R_n$$

$$K_{TC} = K_p + K_n$$

$$A_{TC} > A_p + A_n$$

Planaire - Bout à bout



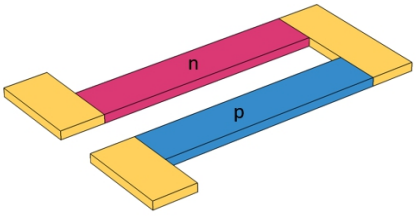
$$\alpha_{TC} = \alpha_p - \alpha_n$$

$$R_{TC} = R_p + R_n$$

$$K_{TC} < K_p + K_n$$

$$A_{TC} = A_p + A_n$$

Planaire – Serpentin



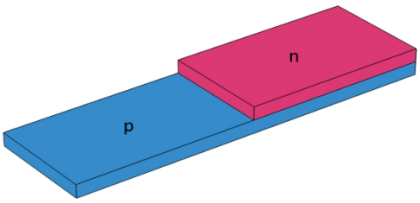
$$\alpha_{TC} = \alpha_p - \alpha_n$$

$$R_{TC} = R_p + R_n$$

$$K_{TC} = K_p + K_n$$

$$A_{TC} > A_p + A_n$$

Planaire - Plaquée



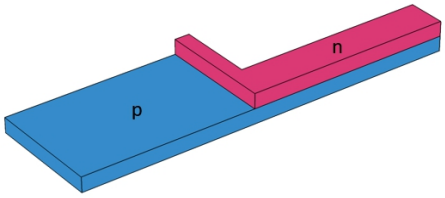
$$\alpha_{TC} < \alpha_p - \alpha_n$$

$$R_{TC} < R_p + R_n$$

$$K_{TC} < K_p + K_n$$

$$A_{TC} = A_p + A_n$$

Planaire – Plaquée rétrécie



$$\alpha_{TC} < \alpha_p - \alpha_n$$

$$R_{TC} < R_p + R_n$$

$$K_{TC} < K_p + K_n$$

$$A_{TC} = A_p + A_n$$

Matériau TE type p | Matériau TE type n | SiO_2 | Contact métallique

Figure 1.34 : Comparaison des caractéristiques thermoélectriques et la surface d'occupation entre la nouvelle géométrie du thermocouple proposée dans ce travail avec la géométrie de certain TCs traditionnels (α, R, K et A sont respectivement le coefficient Seebeck, la résistance électrique, la conductance thermique et la surface d'occupation).

Finalement, la nouvelle topologie des thermocouples présente une plus faible surface d'occupation ce qui permet d'augmenter la densité d'intégration des TCs (cf. Figure 1.32.e). Nous avons comparé sur la Figure 1.34 les caractéristique thermoélectriques (coefficient Seebeck, résistance électrique, conductance thermique) et la surface d'occupation d'un TC de cette nouvelle topologie avec certaines configurations traditionnelles de TCs y compris la configuration verticale, sous forme de π, couramment utilisée dans les µTEGs. Il apparait clairement que cette nouvelle topologie proposée possède les caractéristiques TEs conventionnelles d'un TC quasiment identique à celles de la topologie verticale avec l'avantage d'une surface d'occupation plus faible comparativement à celles des autres configurations.

Les études antérieures menées dans notre équipe ont permis le développement de topologies plaquées rétrécies qui ont été utilisées dans la première génération de µTEG IEMN. Celles-ci permettent d'améliorer sensiblement l'intégration des TCs sur une même surface (avec la réduction de la surface d'occupation de chaque TC). Cependant, l'un des principaux inconvénients, associé à l'emploi d'un thermoélément plaqué, est la « minoration » du coefficient Seebeck équivalent des TCs (la zone plaquée ayant un coefficient Seebeck altéré). En outre, cette technique de plaquage n'autorise pas l'association de tous types de matériaux TEs, comme par exemple dans le cas de ceux proposés dans notre travail (association $Ni_{90}Cr_{10}$ et $Cu_{55}Ni_{45}$). La technologie « plaquée » nécessite l'utilisation de matériaux très conducteurs électriques pour limiter l'augmentation de la résistance électrique due aux rétrécissements. Ceux-ci ont malheureusement une conductivité thermique défavorable aux développements de nos dispositifs TEs. La nouvelle architecture proposée permet à la fois d'augmenter le nombre de thermocouples intégrés dans une même surface en garantissant à la fois une résistance électrique faible et une résistance thermique plus élevée pour chaque thermocouple, critères primordiaux pour l'amélioration des performances de nos µTEGs.

Conclusion

L'abondance de chaleur dans notre environnement permet aux µTEGs d'avoir un rôle majeur dans le domaine de la récupération d'énergie malgré leurs faibles rendements de conversion. Comme nous avons déjà souligné, la puissance de sortie est la grandeur clé à optimiser dans le cas de la récupération de chaleur perdue, au détriment du rendement. Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une synthèse, non exhaustive, des différents techniques et dispositifs existants de récupération de l'énergie environnante. Nous avons mis un accent particulier à la description de micro-générateurs thermoélectriques en décrivant leurs principes physiques qui régissent leur fonctionnement et les grandeurs qui définissent leurs performances. Un état de l'art relatant les derniers développements a été proposé, ce qui permettra de situer notre travail à la fin de ce mémoire.

Dans la suite de ce dernier, nous présenterons les études mises en œuvre pour le développement d'une nouvelle technologie de fabrication des µTEGs de 2nd génération à thermopile périodiquement repliée, décrite à la fin de ce premier chapitre. L'ensemble de la structure est réalisé en technologie CMOS compatible avec la contrainte forte d'intégrer des matériaux à faibles coûts et respectueux de l'environnement. L'originalité de la structure de thermopile et leur caractère innovant nous a amené à développer un modèle numérique afin de

définir la structure optimale de notre µTEG et étudier l'influence de certaines dimensions géométriques. La description de ce modèle fera l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 2 Modélisation thermique et optimisation du µTEG

Introduction

Dans la partie précédente, nous avons décrit la structure des premiers micro-générateurs thermoélectriques (µTEGs) planaires développés à l'IEMN ainsi que la nouvelle architecture de thermopile que nous proposons de développer dans ce travail. Comme nous l'avons vu, les µTEGs proposés doivent présenter de faibles résistances électriques qui permettent de générer le maximum d'énergie à partir de chaleur perdue dans l'environnement, tout en garantissant des résistances thermiques planaires élevées entre les jonctions de thermocouples. En outre, il est essentiel de minimiser les pertes latérales dans les bossages (structures de maintien des deux supports en Silicium qui composent les µTEGs). Les matériaux utilisés et les dimensions structurales de chacune des parties constituant les µTEGs impacteront nécessairement la dissipation de la chaleur à travers le composant et donc ses performances.

Dans ce chapitre, nous présentons les modélisations numériques réalisées qui permettent de prévoir les distributions de température à travers les structures des µTEGs pour un flux donné de chaleur incidente, *avec pour principal objectif la maximisation des gradients de température entre les jonctions des thermocouples (TCs) constituant la thermopile*. Ces modélisations sont effectuées en 3D pour étudier l'influence de certains paramètres géométriques et matériaux. La maximisation des gradients thermiques supportés par les TCs conduira à définir les conditions permettant aux µTEGs de *délivrer des puissances utiles maximales pour un flux thermique donné injecté dans le module*. Le logiciel COMSOL Multiphysics®, basé sur la méthode des éléments finis, est utilisé pour la construction de ce modèle et les simulations numériques.

Dans un premier temps, nous présenterons une brève description de la géométrie du µTEG ainsi que le modèle et les hypothèses de calculs simplificatrices. Les conditions aux limites auxquelles le µTEG est soumis et les calculs de la distribution de température à travers le module seront détaillés. Ces résultats numériques seront comparés à ceux obtenus à l'aide d'un modèle analytique 1D de la distribution de température le long des membranes, et ce afin de valider certaines hypothèses de notre approche numérique. Nous terminerons ce chapitre par une optimisation de certaines dimensions géométriques, de la réduction des pertes thermiques latérales, et jusqu'à la détermination des performances théoriques optimales du µTEG obtenues après optimisations avec la nouvelle structure de la thermopile développée dans cette thèse.

2.1 Modélisation thermique du µTEG

2.1.1 COMSOL Multiphysics®

Le logiciel COMSOL Multiphysics® est un outil de modélisation et de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis qui permet de résoudre les équations différentielles partielles [117]. L'outil intègre toutes les étapes d'un processus de simulation numérique résumé dans les 6 étapes présentées dans la Figure 2.1. Le logiciel est composé par de nombreux modules prédéfinis qui permettent de résoudre toutes sortes de problèmes scientifiques et d'ingénierie en mécanique, électricité, électromagnétisme, transfert de chaleur, dynamique des fluides, etc… Comme son nom l'indique, COMSOL Multiphysics® permet par ailleurs de faire des couplages multiphysiques entre les différents modules pour étudier des phénomènes physiques couplés tels que la thermoélectricité, chauffage électromagnétique, écoulement non isotherme, etc...

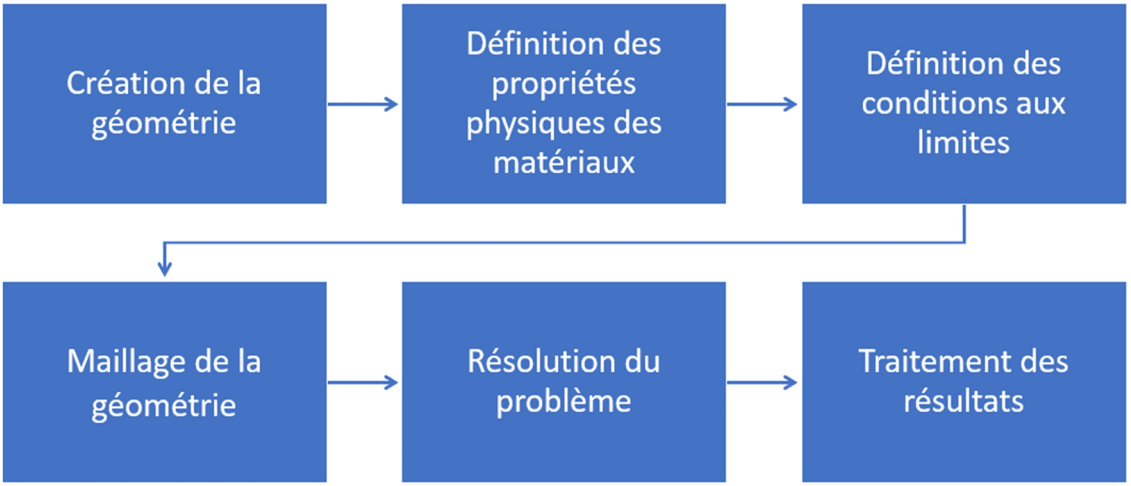


Figure 2.1 : Processus de simulation sous COMSOL Multiphysics®.

La version 5.2a du logiciel COMSOL Multiphysics® a été utilisée dans ce travail pour la construction du modèle, les calculs numériques et le traitement des résultats. Le module « transfert de chaleur », prédéfini dans le logiciel, est utilisé pour modéliser les différents transferts de chaleur à travers le µTEG de nouvelle topologie, lorsque celui-ci est soumis à un flux extérieur. Ces modélisations permettent par la suite de déterminer le profil de température en 3D à travers la structure complète du µTEG.

2.1.2 Géométrie de la structure

Pour illustrer la géométrie du µTEG modélisée dans ce travail, le cas d'un dispositif à 2 membranes est schématisé sur la Figure 2.2 sous différentes vues. La structure est composée de plusieurs éléments :

i. Un substrat en Silicium (Si) gravé périodiquement afin de libérer des membranes et de créer des zones chaudes et froides. La résistance thermique du module sera majoritairement

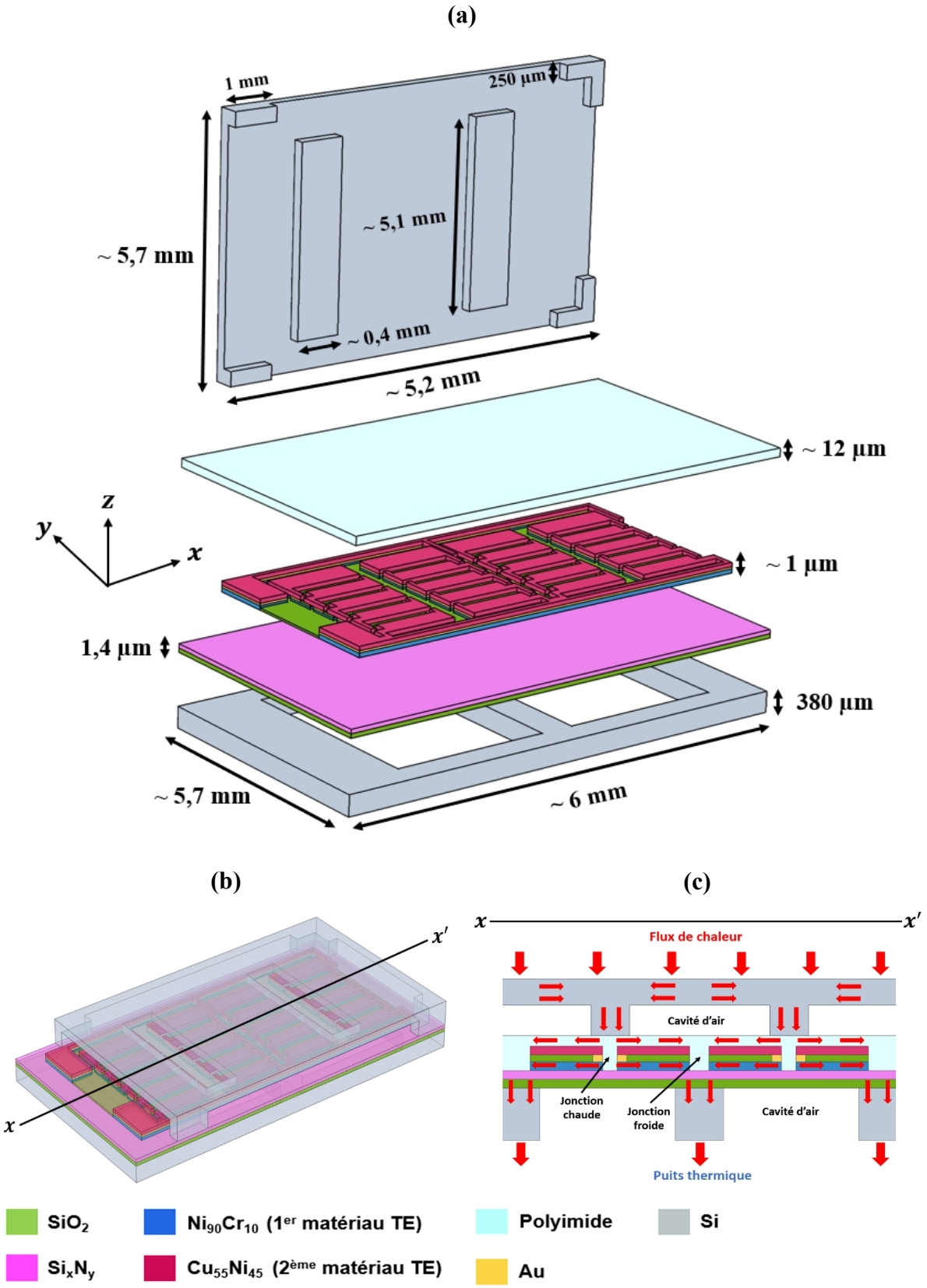


Figure 2.2 : (a) Vue éclatée (pas à l'échelle) d'un µTEG à 2 membranes avec les dimensions typiques, (b) vue écorchée de la structure du µTEG, (c) Vue en coupe selon l'axe xx' de la structure du µTEG.

liée à celle des membranes et augmente sensiblement avec leur longueur. Le choix du substrat est justifié par la forte conductivité thermique de Si (~ 140 $W.m^{-1}.K^{-1}$), ce qui a l'avantage d'avoir une meilleure évacuation du flux de chaleur capté à la surface du concentrateur vers le puits thermique (et maintenir certaines zones froides - cf. Figure 2.2.c). L'autre atout majeur est son usinabilité (libération de membrane par gravure).

ii. Une couche support diélectrique de SiO_2/Si_xN_y (800/600 nm) à faible contrainte mécanique compensée [110] qui assure l'isolation électrique entre la thermopile et le substrat.

iii. Une thermopile planaire, constituant la partie active du module, intègre des matériaux TEs à base de Chromel ($Ni_{90}Cr_{10}$) et Constantan ($Cu_{55}Ni_{45}$) intégrés dans une structure originale comme déjà évoqué en détail à la fin du chapitre 1.

iv. Une couche de Polyimide (matériau polymère de faible conductivité thermique ~ 0.2 $W.m^{-1}.K^{-1}$) utilisée pour la passivation et l'isolation électrique de la thermopile. Elle contribue également à la robustesse des membranes.

v. Enfin, un concentrateur de chaleur, fabriqué à partir d'un second wafer en Si, utilisé pour capter le flux thermique à la surface du µTEG et le canaliser vers le centre des membranes. Le concentrateur possédant autant de piliers qu'il y a de membranes permet de canaliser la chaleur de façon optimale entre la surface de concentrateur et le puits thermique à travers les membranes (cf. Figure 2.2.c). Leurs contacts sont situés au niveau des jonctions chaudes de la thermopile. Des supports de maintiens mécaniques (appelés bossages) situés aux 4 coins du concentrateur sont utilisés pour assurer un appui rigide du concentrateur sur le substrat et éviter la rupture des membranes. En revanche, le contact direct sur le substrat entraine des pertes thermiques latérales du flux de chaleur capté à la surface de concentrateur. Cette chaleur perdue latéralement ne contribue pas à l'échauffement des jonctions chaudes de la thermopile.

La modélisation thermique du µTEG à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics® nous permet de déterminer la distribution de température pour un flux thermique injecté dans le module. La complexité de certains domaines de la structure et notamment celle de la thermopile nous amène à mettre en avant quelques hypothèses afin de simplifier le modèle et réduire les ressources de calcul à mobiliser ('gigantesque'). Nous allons voir dans le prochaine paragraphe les principales hypothèses prises en compte lors de l'élaboration du modèle proposé.

2.1.3 Hypothèses de calcul

Pour simplifier nos modélisations, certaines hypothèses ont été faites tout en assurant qu'il n'y a pas de différence notable par rapport aux conditions réelles. Ces hypothèses sont :

i. Les matériaux utilisés dans le modèle sont considérés comme isotropes et homogènes ; leurs propriétés physiques sont supposées être indépendantes de la température. Cette hypothèse reste valable pour des températures de fonctionnement autour de l'ambiante.

ii. Le faible rapport d'aspect entre la surface latérale et la surface supérieure du concentrateur ($A_{con}^{Tot} \approx 9\ A_{con}^{Lat}$), nous amène à négliger toutes pertes thermiques dues au rayonnement et à la convection à travers les surfaces latérales du concentrateur.

iii. Nous supposons que la température du puits thermique est constante et égale à la température ambiante (puits thermique supposé parfait).

iv. Les résultats sont ceux obtenus lorsque le régime stationnaire est atteint.

v. La membrane, dont la constitution est complexe, est assimilée à un modèle à 2 couches continues : la première correspond à la couche de Polyimide et la seconde est définie comme couche « équivalente thermique » aux autres sous-couches constituant la membrane, à savoir les pistes Chromel/SiO_2/Constantan et la bicouche SiO_2/Si_xN_y.

Cette dernière hypothèse permet de s'affranchir de la complexité liée à la génération du maillage qui limite la convergence du calcul inhérente à la prise en compte des couches trop fines (cas de Chromel/SiO_2/Constantan et de la bicouche SiO_2/Si_xN_y). Cette *notion essentielle de la couche équivalente* est détaillée dans le paragraphe suivant.

2.1.4 Modèle de la couche équivalente

2.1.4.1 Description

Compte tenu de la surface du µTEG, la thermopile, dont la constitution est complexe, intègre un nombre important de thermocouples (pouvant aller jusqu'à 1000 pour une structure à 10 membranes avec une largeur de pistes de 100 µm). Une modélisation brute de la structure avec un nombre aussi important de TCs dépasse largement les capacités calcul de nos machines. Ajouté au problème de convergence évoqué plus haut, cela constitue une seconde raison pour simplifier le problème en introduisant la notion de couche équivalente. Compte tenu du sens de propagation de la chaleur (cf. représentée sur la Figure 2.2.c), de la périodicité de la structure de la thermopile, des symétries observées dans les deux directions transversales (x et y) nous définissons la couche équivalente comme illustré dans la Figure 2.3. Nous considérerons la thermopile et la bicouche constituant la membrane (SiO_2/Si_xN_y) comme une couche équivalente continue et uniforme du point de vue thermique. Ce matériau unique sera caractérisé par une conductivité thermique équivalente λ_{eq} et une épaisseur totale e_t obtenue en sommant les épaisseurs des différents matériaux constituant la couche. Cette approche est justifiée par l'important rapport d'aspect largeur/épaisseur des différentes sous-couches constituant la membrane. Comme nous l'avons déjà signalé dans le paragraphe précèdent, la couche de Polyimide ne sera pas incluse dans la couche équivalente au vu, i/ d'une part, de sa faible conductivité thermique (~ 0.2 $W.m^{-1}.K^{-1}$, ce qui peut engendrer une résistance thermique verticale, dans la direction perpendiculaire à la couche équivalente, non négligeable), et ii/ d'autre part, de l'épaisseur relativement grande du Polyimide (~12 µm), qui n'entraine pas les difficultés inhérentes à la génération du maillage (contrairement aux autres couches constituant la membrane dont les épaisseurs sont généralement inférieures à 1µm).

Afin de déterminer la distribution de température le long de la membrane avec le logiciel COMSOL Multiphysics®, nous devons calculer au préalable la conductivité thermique de la

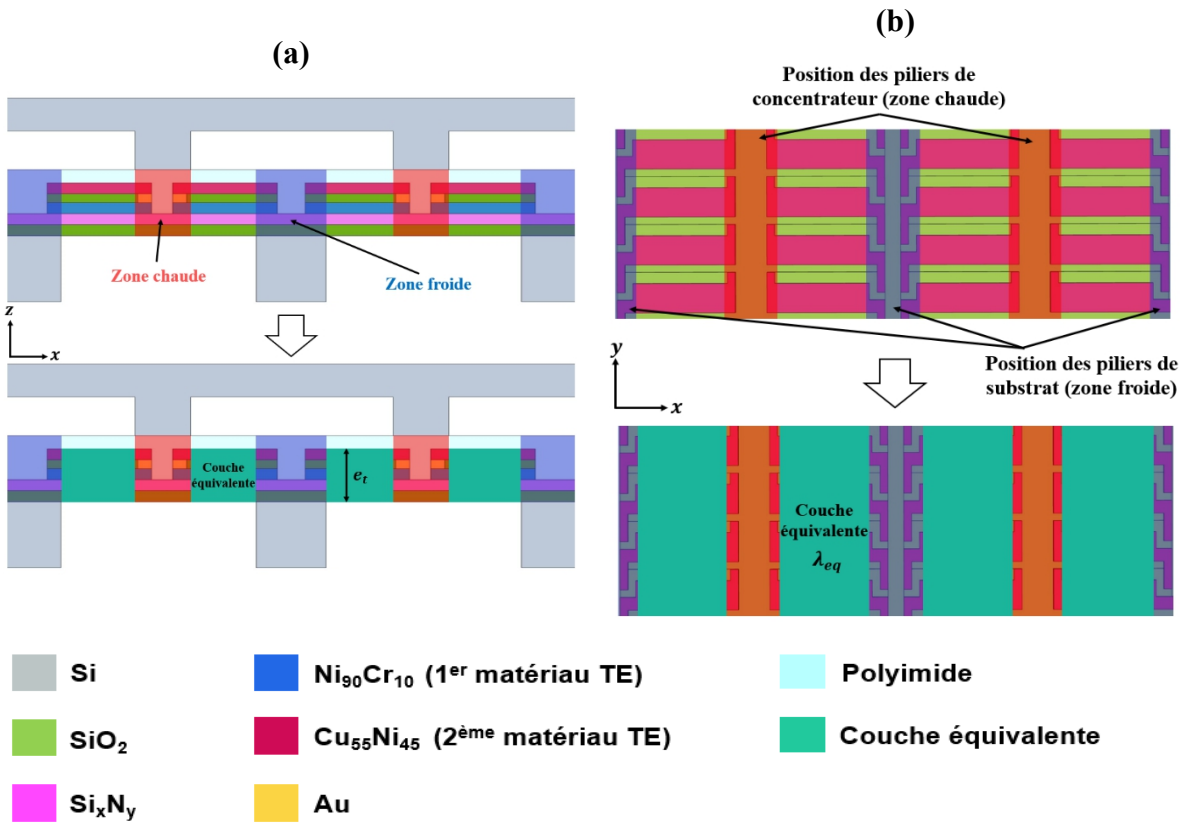


Figure 2.3 : Détermination de la couche équivalente : (a) Coupe transversale illustrant les matériaux constituant la couche, (b) Vue de dessus d'une partie de la thermopile illustrant la périodicité de la structure constituant la couche équivalente selon l'axe y.

couche équivalente à partir des conductivités thermiques des différents matériaux qui la constituent. Ce calcul de la conductivité thermique de la couche équivalente fera l'objet du prochain paragraphe.

2.1.4.2 Calcul de la conductivité thermique de la couche équivalente

Considérons une cellule élémentaire constituée du multicouche constituant la couche équivalente et qui correspond à un élément de longueur dx et de largeur $l_{CuNi} + i$ (cf. Figure 2.4). L'association thermique parallèle des sous-couches nous amène à considérer leurs conductances thermiques afin de simplifier le calcul de la conductivité thermique de la couche équivalente. Dans ce cas de figure, la conductance thermique totale de la couche équivalente K_{eq} élémentaire est donnée par la somme des conductances thermiques de chaque matériau constituant la couche, soit :

$$K_{eq} = K_{SiO_2} + K_{Si_xN_y} + K_{NiCr} + K_{CuNi} \qquad (2.1)$$

où K_{SiO_2}, $K_{Si_xN_y}$, K_{NiCr} et K_{CuNi} sont les conductances thermiques élémentaires des couches SiO_2, Si_xN_y, $Ni_{90}Cr_{10}$ et $Cu_{55}Ni_{45}$ données respectivement par :

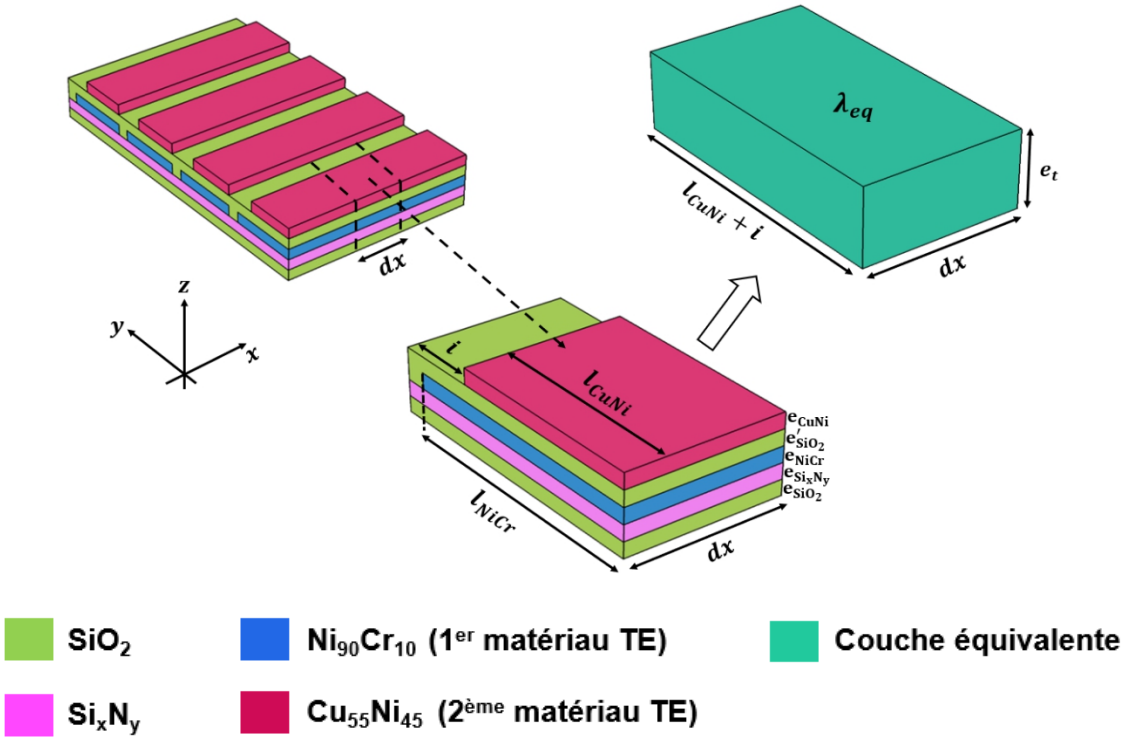


Figure 2.4 : Construction de la couche équivalente à partir d'une cellule élémentaite de la thermopile vue entre deux zones chaude et froide consécutives (cf. Figure 2.3.b).

$$K_{SiO_2} = \frac{\lambda_{SiO_2}}{dx}(e_{SiO_2} + e'_{SiO_2})(l_{CuNi} + i) \tag{2.2}$$

$$K_{Si_xN_y} = \frac{\lambda_{Si_xN_y}\, e_{Si_xN_y}\, (l_{CuNi} + i)}{dx} \tag{2.3}$$

$$K_{NiCr} = \frac{\lambda_{NiCr}\, e_{NiCr}\, l_{NiCr}}{dx} \tag{2.4}$$

$$K_{CuNi} = \frac{\lambda_{CuNi}\, e_{CuNi}\, l_{CuNi}}{dx} \tag{2.5}$$

où λ, e, l et i sont respectivement la conductivité thermique, l'épaisseur, la largeur et la distance entre les pistes de $Cu_{55}Ni_{45}$ (cf. Figure 2.4).

Par ailleurs, la conductance thermique équivalente est par définition aussi donnée par (cf. Figure 2.4) :

$$K_{eq} = \frac{\lambda_{eq}\, e_t\, (l_{CuNi} + i)}{dx} \qquad (2.6)$$

Avec

$$e_t = e_{SiO_2} + e_{Si_xN_y} + e_{NiCr} + e'_{SiO_2} + e_{CuNi} \qquad (2.7)$$

Par identification entre les deux expressions de la conductance équivalente données par les équations (2.1) et (2.6) et en tenant compte des différents expressions données par les équations (2.2), (2.3), (2.4), (2.5), et (2.7), l'expression de la conductivité thermique équivalente peut s'écrire :

$$\lambda_{eq} = \frac{\lambda_{SiO_2}(e_{SiO_2} + e'_{SiO_2}) + \lambda_{Si_xN_y} e_{Si_xN_y} + \lambda_{NiCr} e_{NiCr} \frac{l_{NiCr}}{l_{CuNi} + i} + \lambda_{CuNi} e_{CuNi} \frac{l_{CuNi}}{l_{CuNi} + i}}{e_{SiO_2} + e_{Si_xN_y} + e_{NiCr} + e'_{SiO_2} + e_{CuNi}} \qquad (2.8)$$

Le Tableau 2.1 résume un exemple de valeurs numériques typiques des paramètres géométriques et des conductivités thermiques des matériaux constituant la couche équivalente. Ainsi la conductivité thermique de la couche équivalente, calculée à partir de ces données, est de $\lambda_{eq} = 8.58$ W.m^{-1}.K^{-1}.

Paramètre	**Valeur**	**Unité**
e_{SiO_2}	800	nm
e'_{SiO_2}	150	nm
$e_{Si_xN_y}$	600	nm
e_{NiCr}	150	nm
e_{CuNi}	450	nm
l_{NiCr}	200	µm
l_{CuNi}	150	µm
i	55	µm
λ_{SiO_2}	1.25 [118]	W.m^{-1}.K^{-1}
$\lambda_{Si_xN_y}$	12 [119]	W.m^{-1}.K^{-1}
λ_{NiCr}	17 [120]	W.m^{-1}.K^{-1}
λ_{CuNi}	23 [120]	W.m^{-1}.K^{-1}

Tableau 2.1 : Dimensions géométriques typiques et conductivités thermiques des matériaux constituant la couche équivalente.

2.1.5 Conditions aux limites

La détermination de la distribution de température à travers la structure du µTEG, à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®, passe par une résolution numérique de l'équation de la chaleur par la méthode des éléments finis dans les différents domaines qui constituent la géométrie complète du µTEG, en 3 dimensions. En effet, dans les domaines solides (concentrateur, substrat, et membranes (Polyimide + la couche équivalente)), la distribution de température est calculée à partir de la résolution de l'équation de chaleur dans les solides qui est sous sa forme généralisée :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \vec{\nabla} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T\right) = Q \qquad (2.9)$$

où ρ est la masse volumique (en Kg/m^3), C_p est la capacité thermique à pression constante (en J.kg^{-1}.K^{-1}), T est le champ de température (K), λ est la conductivité thermique (en W.m^{-1}.K^{-1}) et Q représente les sources de chaleur (en W/m^3).

Dans la partie « fluide » du module (ie. cavités creusées de part et d'autre des membranes), la distribution de température est calculée à partir de la résolution de l'équation de chaleur dans les fluides :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T - \vec{\nabla} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T\right) = Q \qquad (2.10)$$

où $\vec{u}$ est le champ de vitesse du fluide (en m/s).

Dans le cadre de l'étude qui suit, nous supposerons que le régime stationnaire est atteint, c'est à dire que la température ne change pas en fonction du temps ($\partial T/\partial t = 0$). Donc, le premier terme des deux derrières équations disparait. De plus, compte tenu de la « faible » hauteur des cavités (inférieure à 380 µm), nous supposerons que la vitesse de l'air emprisonné dans ces cavités est nulle ($\vec{u} = \vec{0}$). Cette dernière hypothèse conduit à dire que le transfert de chaleur à travers les cavités ne se fait principalement que par la conduction gazeuse.

Dans ces conditions, les équations précédentes sont simplifiées et se résument à une seule équation de chaleur simplifiée à résoudre dans tous les domaines de la géométrie :

$$-\vec{\nabla} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T\right) = Q \qquad (2.11)$$

La résolution de cette dernière équation nécessite donc la définition des conditions aux limites qui est une étape importante dans la résolution d'un problème numérique. Plusieurs conditions aux limites seront considérées, dans le cadre de cette étude, comme nous allons les voir dans les prochains paragraphes.

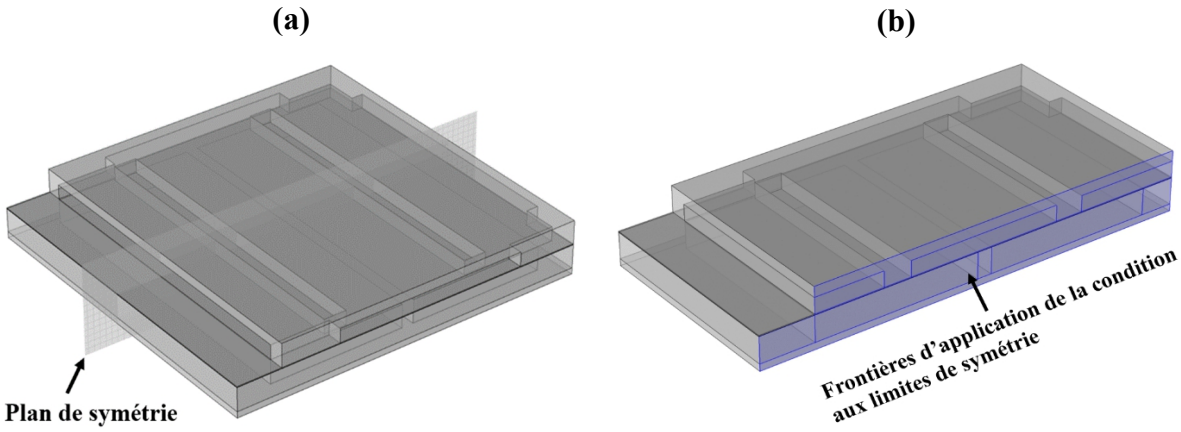


Figure 2.5 : (a) Illustration du plan de symétrie, (b) Moitié de la structure du µTEG avec les frontières d'application de la condition aux limites de symétrie.

2.1.5.1 Symétrie structurale

La structure du µTEG présente un plan de symétrie introduit par la notion de la couche équivalente comme le montre la Figure 2.5.a. Seule la moitié de la structure est considérée et une condition aux limites de symétrie est appliquée (cf. Figure 2.5.b). Cette symétrie permettant de réduire le temps de calcul et les besoins en mémoire notamment en cas des calculs paramétriques qui nécessitent des temps de calculs considérables. Mathématiquement, une condition aux limites de symétrie sous le logiciel COMSOL Multiphysics® se traduise par l'absence de flux thermique à travers la direction normale à la frontière, soit donc :

$$-\vec{n} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T\right) = 0 \qquad (2.12)$$

où $\vec{n}$ est le vecteur normal à la frontière.

2.1.5.2 Conditions aux limites du flux de chaleur et de température

Dans les conditions pratiques, que nous verrons dans la suite, le flux de chaleur est injecté dans la surface du concentrateur à l'aide d'une résistance chauffante plane réalisée sous forme de serpentin métallique sur la surface de concentrateur. Une puissance thermique ajustable est ainsi directement dissipée dans le concentrateur par effet Joule. Pour des raisons de simplicité, cette résistance chauffante est modélisée par une source de chaleur répartie uniformément sur la surface de concentrateur (cf. Figure 2.6.a). Cela se traduit mathématiquement, sous le logiciel COMSOL Multiphysics®, par une condition aux limites de flux de chaleur appliqué sur la surface de concentrateur modélisé par l'équation suivante :

$$-\vec{n} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T\right) = \varphi_0 \qquad (2.13)$$

où $\vec{n}$ est le vecteur normal de la surface de concentrateur, et φ_0 est le flux de chaleur entrant dans la surface de concentrateur (en W/m^2).

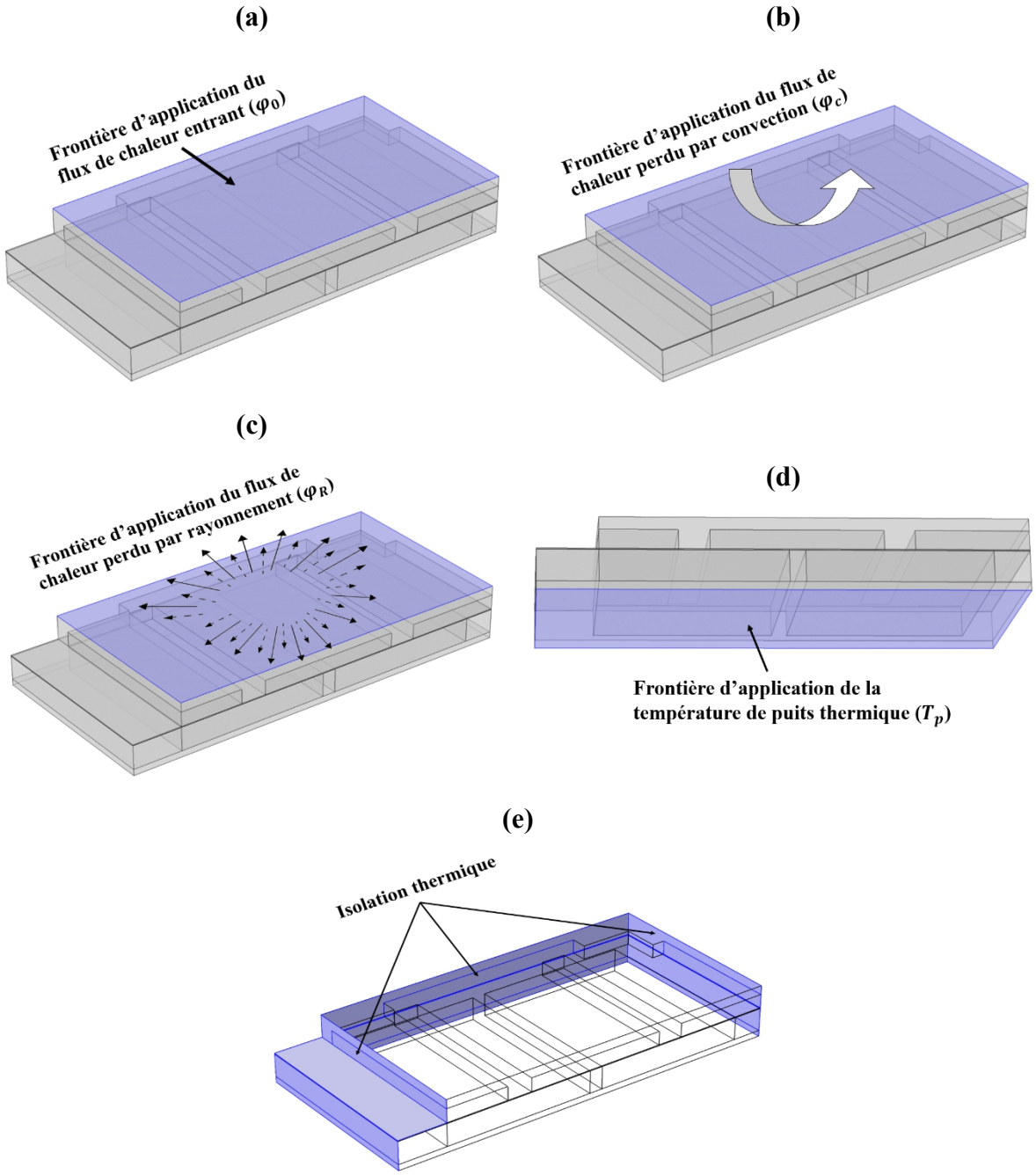


Figure 2.6 : Conditions aux limites : (a) Flux de chaleur injecté (entrant), (b) Flux de chaleur perdu par convection, (c) Flux de chaleur perdu par rayonnement, (d) Température de puits thermique, (e) Isolation thermique sur les frontières latérales.

Dans certaines conditions réelles, le µTEG est exposé à l'environnement ambiant, une partie de flux de chaleur φ_0 sera donc échangé par convection entre la surface de concentrateur et l'air ambiant. Cela se traduit sous COMSOL Multiphysics® par une condition aux limites de flux de chaleur convective appliquée sur la surface de concentrateur (cf. Figure 2.6.b). Le flux de chaleur échangé entre la surface de concentrateur et l'environnement est modélisé par l'équation de convection exprimée sous la forme :

$$\varphi_c = h_{ext}(T_{con} - T_{amb}) \tag{2.14}$$

où φ_c est le flux de chaleur échangé par convection (en W/m^2), h_{ext} est le coefficient d'échange thermique de l'air (en W.m^{-2}.K^{-1}), T_{amb} est la température ambiante (fixée à 25 °C), T_{con} est la température de surface de concentrateur.

Le coefficient d'échange thermique de l'air h_{ext} en convection naturelle varie entre 2 et 25 W.m^{-2}.K^{-1} [121]. Ici nous considérerons une valeur de h_{ext} de 25 W.m^{-2}.K^{-1}; malgré cela φ_c dépasse rarement les 10 % du flux thermique injecté dans le concentrateur, et est d'autant plus faible que le nombre de membranes est élevé.

La surface de concentrateur peut aussi échanger de la chaleur avec l'environnement extérieur par rayonnement thermique. Pour tenir compte de cet échange, une condition aux limites de flux radiatif est appliquée sur la surface de concentrateur (cf. Figure 2.6.c), modélisée par l'équation suivante :

$$\varphi_R = \varepsilon\sigma(T_{con}^4 - T_{amb}^4) \tag{2.15}$$

où φ_R est le flux de chaleur échangé par radiation (en W/m^2), ε est l'émissivité de la surface de concentrateur, σ est la constante de Stefan-Boltzmann (5.67×10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}). Il est à noter que l'émissivité ε est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1, et dépend généralement de la nature et de l'état de la surface du matériau et il est fonction de la longueur d'onde [122]. Ce terme caractérise l'énergie radiative émise par une surface à une température donnée. Ici nous considérerons une valeur de ε de 1 (cas le plus défavorable). Malgré cela φ_R dépasse rarement les 5 % du flux thermique injecté dans le concentrateur, et est d'autant plus négligeable que le nombre de membranes est élevée.

La température de surface inférieure au puits thermique est fixée à T_{amb} (condition de puits thermique « parfait »). Une condition aux limites en température est donc appliquée sur cette frontière (cf. Figure 2.6.d) :

$$T = T_P \tag{2.16}$$

où T_P est la température de puits thermique.

Comme nous l'avons déjà signalé précédemment, les parois latérales du module sont supposées être thermiquement isolée, c.à.d. aucun flux de chaleur n'est échangé à travers ces frontières (condition adiabatique). Cela se justifie par le faible rapport d'aspect entre la surface latérale et la surface totale du module. Sous COMSOL Multiphysics®, une condition aux limites d'isolation thermique se traduit par l'absence de flux à travers les frontières concernées (cf. Figure 2.6.e) :

$$-\vec{n} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T\right) = 0 \tag{2.17}$$

où $\vec{n}$ est le vecteur normal à ces frontières.

2.1.5.3 Contact thermique

La notion de contact thermique est un problème microscopique complexe qui dépend de plusieurs facteurs associé à l'interface auquel il est associé : la rugosité des surfaces en contact, la nature matérielle du gap (air, eau, graisse thermique, oxyde…), la pression de contact, etc [123]. Dans la plupart des cas, les valeurs de résistance thermique de contact sont déterminées de manière empirique. La résistance thermique de contact est définie par le rapport entre la chute de température à travers l'interface de contact et le flux thermique normal qui traverse cette interface [124] :

$$R_{t,c} = \frac{\Delta T_{t,c}}{\phi_{t,c}} \tag{2.18}$$

où $R_{t,c}$ est la résistance thermique surfacique de contact (en K.m^2/W), $\Delta T_{t,c}$ est la chute de température à travers l'interface de contact (en K), $\phi_{t,c}$ est la densité de flux thermique normal à l'interface de contact (en W/m^2).

Dans la structure du µTEG, les contacts thermiques entre, d'une part, le concentrateur et la partie inférieure aux bossages et aux piliers, et d'autre part, entre le substrat et le puits thermique, ne sont pas parfaits. Dans le modèle, cela se traduit par l'ajout d'une condition aux limites de contact thermique aux frontières de contact entre ces différentes parties (cf. Figure 2.7). Pour des raisons de simplicité, *nous avons choisi une répartition homogène des résistances de contact sur toutes les frontières*.

Les résultats expérimentaux de caractérisation des µTEGs (qui seront présentés au chapitre 4) montreront l'importance de prendre en compte ces résistances thermiques de contact. Leur existence est une hypothèse plus que réaliste. Nous reviendrons dans la suite de ce chapitre (paragraphe 2.1.9) sur l'influence de ces résistances de contact sur les performances du µTEG.

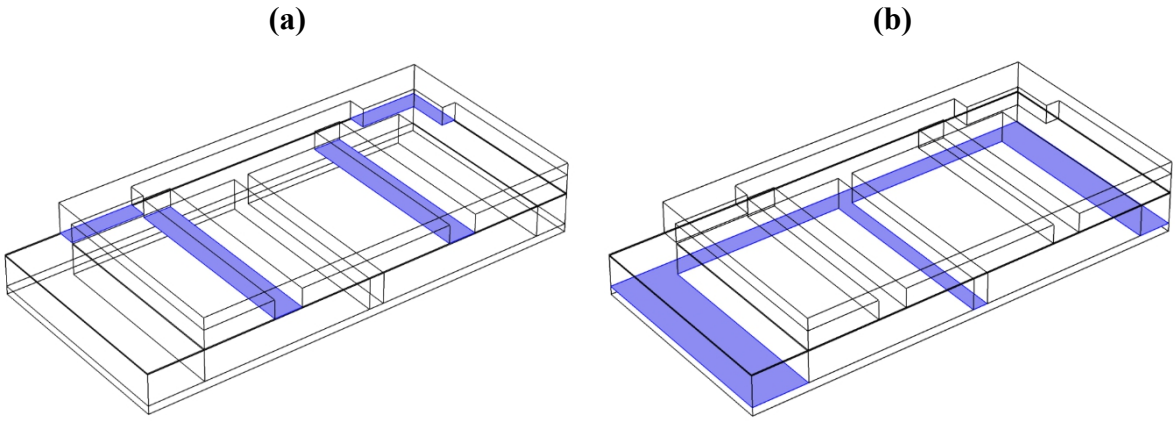


Figure 2.7 : Surfaces de contacts thermiques : (a) entre le concentrateur et la partie inférieure au niveau des bossages et des piliers disposés au-dessus des membranes, (b) entre le substrat inférieur et le puits thermique. Cas d'un µTEG à 2 membranes.

2.1.6 Maillage de la structure

Le maillage est une étape fondamentale à effectuer avant la résolution d'un problème numérique par la méthode des éléments finis. La génération du maillage discrétise les domaines de la géométrie en petits éléments de forme tétraédrique, hexaédrique, prismatique ou pyramidale, qui peuvent être de même taille ou de tailles différentes. La convergence du calcul, ainsi que la précision de la solution, dépendent fortement de la taille, de la quantité de mailles et de la qualité des éléments du maillage.

Dans notre modèle, le maillage a été effectué à l'aide des éléments tétraédriques libres très fins avec un raffinage au niveau des membranes (Polyimide + la couche équivalent) de manière à obtenir une meilleure précision de calcul à ces endroits critiques. Une illustration est donnée dans la Figure 2.8.a. Ce choix nous permet d'avoir un compromis entre la précision des résultats et le temps du calcul qui augmente considérablement avec le nombre d'éléments du maillage. Un autre aspect important à prendre en compte lors de la création de maillage est la qualité des éléments. Une faible qualité du maillage peut conduire à des problèmes de divergence de calcul ou à des résultats erronés. COMSOL Multiphysics® intègre une fonction prédéfinie qui permet de déterminer la qualité de maillage, visualisable par une cartographie en couleur comme l'illustre la Figure 2.8.b. La qualité des éléments du maillage, qui est une quantité sans dimension comprise entre 0 et 1, est définie par le rapport du volume de l'élément sur le volume de la sphère délimité par l'élément. La valeur 1 représente une qualité parfaite du maillage et la

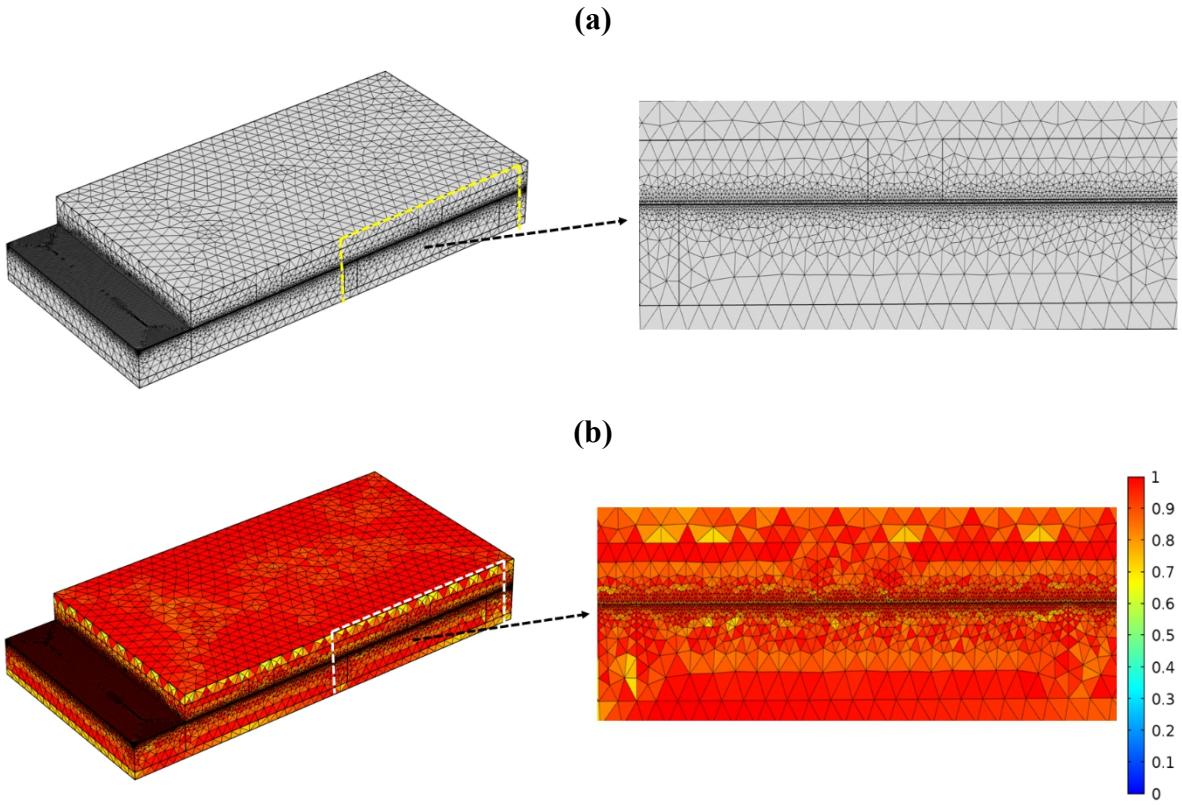


Figure 2.8 : (a) Maillage tétraédrique d'un demi µTEG à 2 membranes, (b) Illustration de la cartographie représentant la « qualité du maillage ».

valeur 0 une mauvaise qualité. A titre d'exemple, dans le cas de la demi-structure d'un µTEG à 2 membranes présentée dans la Figure 2.8, le maillage final est composé de 1253078 éléments avec une qualité moyenne de 0.68, ce qui correspond à une bonne qualité du maillage.

2.1.7 Calcul de la distribution de température

La Figure 2.9 montre un exemple d'illustration de la distribution de température calculée pour quatre configurations de µTEGs de 2 à 5 membranes. Un flux thermique de 3.3 W/cm² est appliqué sur la surface du concentrateur (surface ~ 0.3 cm²), ce qui correspondant à une puissance thermique injectée de 1 W. La température de surface inférieure au puits thermique est fixée à 25 °C (égale à la température ambiante).

La fraction du flux thermique injecté dans la surface du concentrateur qui est canalisée à travers les membranes, crée des différentiels de température périodiques entre les piliers du concentrateur et le substrat, comme le montre la Figure 2.9. Le reste du flux injecté sera évacué dans le puits thermique via les bossages. Les résultats de simulation correspondant aux configurations de µTEGs présentés dans la Figure 2.9 (2 à 5 membranes) et aux conditions aux limites appliquées, permettent de calculer que les différences de température générées entre les jonctions chaudes et froides de la thermopile (disposées au niveau des piliers), ΔT_{cf}, sont de 135 K, 122 K, 113 K et 94 K, et que celles entre la surface du concentrateur et le puits thermique

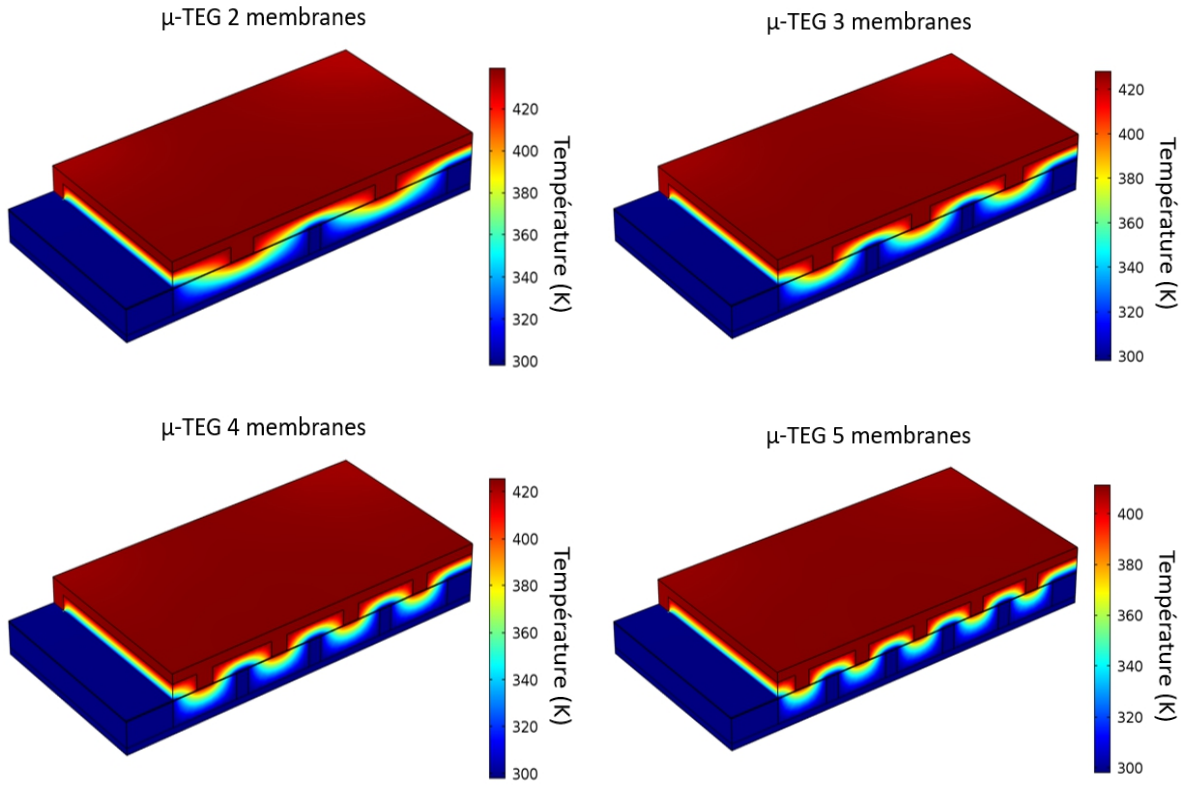


Figure 2.9 : Illustration de la distribution de température calculée pour des configurations de µTEGs de 2, 3, 4 ou 5 membranes; pour ce calcul une puissance thermique de 1 W est injectée dans la surface du concentrateur et la température du puits thermique est fixée à 25 °C.

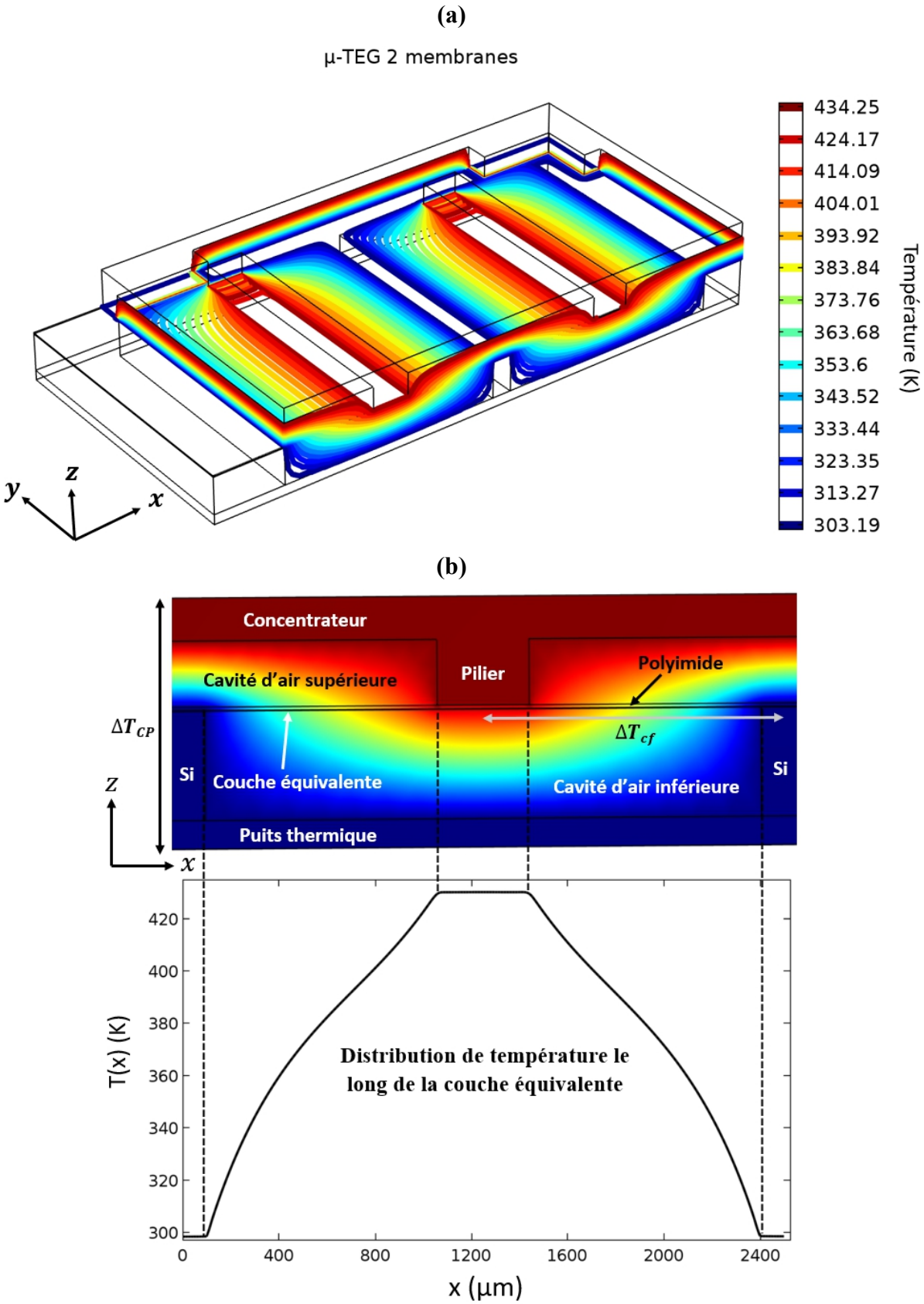


Figure 2.10 : (a) Profil des isothermes de température dans la structure d'un µTEG à 2 membranes, (b) Coupe 2D symétrique vue entre deux jonctions consécutives de la thermopile et distribution de température le long de la couche équivalente.

(noté ΔT_{CP}) sont de 139 K, 129 K, 126 K et 113 K, respectivement pour les configurations de µTEGs de 2, 3, 4 et 5 membranes. Ces décalages existant entre les ΔT_{cf} et ΔT_{CP} sont la conséquence des résistances thermiques de contact entre le concentrateur est les membranes et les pertes thermiques dans les bossages. Il est normal que, pour un flux thermique constant, la différence de température entre les jonctions décroit quand le nombre de membranes augmente (ie leur longueur diminue) : ceci résulte de la diminution de leur résistance thermique. *Il est donc possible d'adapter la résistance thermique d'ensemble du module à une valeur compatible avec son environnement extérieur, en adaptant le nombre et la longueur des membranes*. Les simulations ont été menées pour des modules intégrant jusqu'à 10 membranes.

La Figure 2.10.a présente la distribution des isothermes du profil de température obtenue sur la demi-structure d'un µTEG à 2 membranes. Nous constatons que la distribution des lignes isothermes au niveau des membranes est structurée et que le profil planaire (directions x et y) de la température ne dépend en réalité que de la direction x, en négligeant les effets de bord. En fait, à la proximité des piliers du concentrateur et du bord des membranes existe une légère déformation du profil des isothermes selon l'axe y (effets du bord).

Le profil transversal (plan xz) de la distribution de température, vu entre deux jonctions chaude-froide symétriques consécutives, est présenté sur la Figure 2.10.b. On constate une cartographie homogène de la température au niveau du concentrateur et du substrat (évacuateur de chaleur) due à la forte conductivité thermique de Silicium (~ 140 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Par ailleurs, cette cartographie montre bien le rôle déterminant des cavités d'air situées de part et d'autre de chaque membrane. Celles-ci permettent d'isoler thermiquement les jonctions chaudes et froides et le profil de température intermédiaire montre une forte variation monotone, pas tout à fait linéaire, le long de la couche équivalente (selon la direction x).

2.1.8 Calcul analytique 1D de la distribution de température

Nous venons de voir dans le paragraphe précédent que la distribution de température le long les membranes ne dépend quasiment pas de la direction y (en négligeant l'effet de bord). En conséquence, le calcul du profil de température au niveau de la couche équivalente peut être traité de façon unidimensionnelle (vu le grand rapport d'aspect existant entre les dimensions longitudinales et l'épaisseur de la couche). Dans ces conditions, il est pertinent d'aussi procéder à une résolution analytique de l'équation de la chaleur (ce qui est plus simple à faire) et ceci nous permettra de valider notre modèle numérique. Cette validation consistera à comparer le profil de température le long de la couche équivalente calculée avec la modélisation numérique sous COMSOL (cf. Figure 2.10.b) à la solution obtenue analytiquement avec le modèle 1D.

Compte tenu de la périodicité du profil de température selon la direction x (cf. Figure 2.9), nous ne considérons qu'une membrane élémentaire située entre deux piliers du substrat (jonctions froides) et symétrique par rapport au pilier du concentrateur (jonction chaude) comme l'illustre la Figure 2.11.a. Cette symétrie nous permet de ne considérer que la moitié de la membrane dans l'analyse qui suit. De plus, nous supposerons que les parties de la couche équivalente en contact avec les piliers du concentrateur et du substrat sont maintenues à température constante et donc qu'aucune variation de température n'est à considérer dans ces parties. Cette dernière hypothèse est justifiée par le profil de température le long de la couche

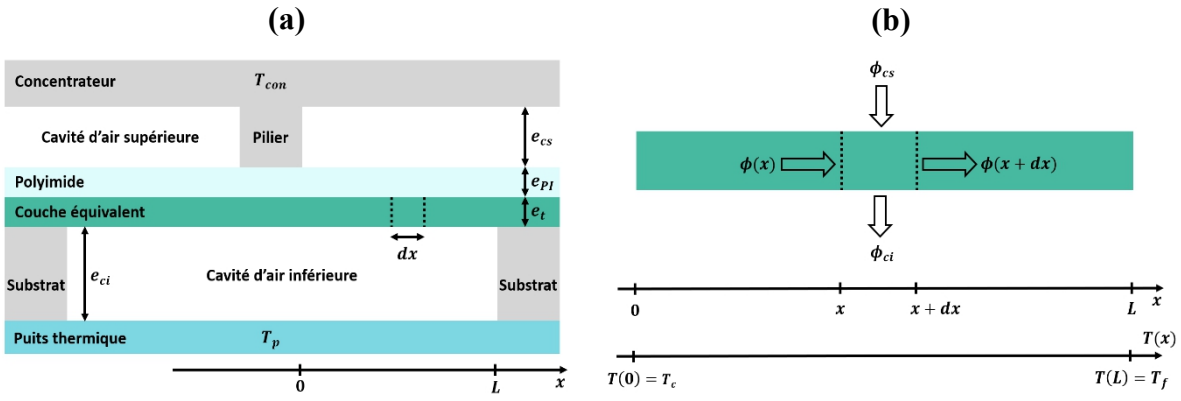


Figure 2.11 : (a) Structure d'une membrane élémentaire située entre deux piliers du substrat et symétrique par rapport au pilier du concentrateur, (b) Bilan thermique sur un élément de membrane de longueur dx.

équivalente calculée par le modèle numérique (cf. Figure 2.10.b). Étant donné que les températures des jonctions chaudes et froides sont connues, le calcul analytique de la distribution de température le long de la couche équivalente sera calculé sous conditions aux limites de Dirichlet (température fixe) entre x=0 et x=L (cf. Figure 2.11.a).

Pour ce faire, considérons un élément de la couche équivalent de longueur dx et de largeur unitaire (cf. Figure 2.11.b) sur lequel nous effectuons le bilan thermique suivant :

$$\phi(x+dx) - \phi(x) - \phi_{cs} + \phi_{ci} = 0 \qquad (2.19)$$

Avec :

– $\phi(x)$ et $\phi(x+dx)$, les flux thermiques qui traversent la couche équivalent respectivement à l'abscisse x et $x+dx$ définis par la loi de Fourier en régime permanent :

$$\phi(x) = -\lambda_{eq} e_t \left(\frac{dT}{dx}\right)_x \qquad (2.20)$$

$$\phi(x+dx) = -\lambda_{eq} e_t \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x+dx} \qquad (2.21)$$

où λ_{eq} et e_t sont respectivement la conductivité thermique et l'épaisseur de la couche équivalente.

– ϕ_{cs}, le flux thermique perdu par conduction gazeuse à travers la cavité d'air supérieure et qui transite perpendiculairement dans la couche de Polyimide. Ce flux peut s'exprimer par :

$$\phi_{cs} = \frac{T_{con} - T(x)}{\frac{e_{cs}}{\lambda_{air}} + \frac{e_{PI}}{\lambda_{PI}}} dx \qquad (2.22)$$

où e_{cs} (~ 230 µm) et λ_{air} (~ 0.024 W.m^{-1}.K^{-1}) sont respectivement la hauteur de la cavité d'air supérieure (cf. Figure 2.11.a) et la conductivité thermique de l'air. e_{PI} (~ 12 µm) et λ_{PI} (~ 0.2 W.m^{-1}.K^{-1}) sont respectivement l'épaisseur et la conductivité thermique de la couche de Polyimide. T_{con} est la température du concentrateur. En tenant compte du fait que $(e_{cs}/\lambda_{air}) \gg (e_{PI}/\lambda_{PI})$, l'équation (2.22) peut être simplifiée :

$$\phi_{cs} = \frac{\lambda_{air}}{e_{cs}}\big(T_{con} - T(x)\big)dx \qquad (2.23)$$

– ϕ_{ci}, le flux thermique perdu par conduction gazeuse à travers la cavité d'air sous la couche équivalente et qui est évacué par le puits thermique. Ce flux peut s'écrire :

$$\phi_{ci} = \frac{\lambda_{air}}{e_{ci}}\big(T(x) - T_p\big)dx \qquad (2.24)$$

où e_{ci} (~ 380 µm) et T_p sont respectivement la hauteur de la cavité d'air inférieure (cf. Figure 2.11.a) et la température du puits thermique.

En introduisant les équations (2.20), (2.21), (2.23) et (2.24), le bilan thermique établi dans l'équation (2.19) permet d'écrire :

$$-\lambda_{eq}e_t\frac{d^2T(x)}{dx^2} + \lambda_{air}\left(\frac{1}{e_{cs}} + \frac{1}{e_{ci}}\right)T(x) - \lambda_{air}\left(\frac{T_{con}}{e_{cs}} + \frac{T_p}{e_{ci}}\right) = 0 \qquad (2.25)$$

Soit encore :

$$\frac{d^2T(x)}{dx^2} - \frac{\lambda_{air}}{\lambda_{eq}e_t}\left(\frac{1}{e_{cs}} + \frac{1}{e_{ci}}\right)T(x) = -\frac{\lambda_{air}}{\lambda_{eq}e_t}\left(\frac{T_{con}}{e_{cs}} + \frac{T_p}{e_{ci}}\right) \qquad (2.26)$$

On pose :

$$k^2 = \frac{\lambda_{air}}{\lambda_{eq}e_t}\left(\frac{1}{e_{cs}} + \frac{1}{e_{ci}}\right) \qquad (2.27)$$

$$K = -\frac{\lambda_{air}}{\lambda_{eq}e_t}\left(\frac{T_{con}}{e_{cs}} + \frac{T_p}{e_{ci}}\right) \qquad (2.28)$$

La distribution de température le long de la couche équivalente est régie par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2T(x)}{dx^2} - k^2T(x) = K \qquad (2.29)$$

La solution générale de cette équation différentielle du second ordre à coefficient constant avec second membre est :

$$T(x) = Ae^{kx} + Be^{-kx} - \frac{K}{k^2} \tag{2.30}$$

Avec A et B des constantes d'intégration à déterminer à partir des conditions aux limites fixées par les valeurs de température en x = 0 et x = L :

CL1 $$T(x = 0) = T_c \tag{2.31}$$

CL2 $$T(x = L) = T_f \tag{2.32}$$

où T_c et T_f sont les températures aux jonctions chaude et froide de la couche équivalente (cf. Figure 2.11). Les deux conditions aux limites ci-dessus, CL1 et CL2, se traduisent par :

CL1 $$A + B = T_c + \frac{K}{k^2} \tag{2.33}$$

CL2 $$Ae^{kL} + Be^{-kL} = T_f + \frac{K}{k^2} \tag{2.34}$$

A partir les équations (2.33) et (2.34) nous déduisons les constantes A et B données par :

$$A = \frac{\left(T_f + \frac{K}{k^2}\right) - \left(T_c + \frac{K}{k^2}\right) e^{-kL}}{2\,sinh\,kL} \tag{2.35}$$

$$B = \frac{\left(T_c + \frac{K}{k^2}\right) e^{kL} - \left(T_f + \frac{K}{k^2}\right)}{2\,sinh\,kL} \tag{2.36}$$

Soit finalement la solution de l'équation différentielle traduisant l'évolution du profil de température le long de la couche équivalente :

$$T(x) = \frac{1}{sinh\,kL}\left[\left(T_f + \frac{K}{k^2}\right) sinh\,kx - \left(T_c + \frac{K}{k^2}\right) sinh\,k(x - L)\right] - \frac{K}{k^2} \tag{2.37}$$

La Figure 2.12 représente cette évolution est une comparaison entre cette solution analytique (relation (2.37)) et la solution numérique obtenue par modélisation COMSOL© de la distribution de température le long de la couche équivalente et ce pour différentes valeurs de température du concentrateur (la température du puits thermique T_p est fixée à température ambiante, soit 298.15 K). Les évolutions obtenues montrent une bonne concordance entre les solutions analytique et numérique. Par ailleurs, nous constatons un léger écart entre les distributions de température analytique et numérique en s'approchant de la jonction froide situé en x=L. Cet écart est dû au fait qu'une partie du flux perdu par la couche équivalente, à travers la cavité d'air inférieure, s'écoule vers le pilier du substrat (direction x) avant d'être évacuée

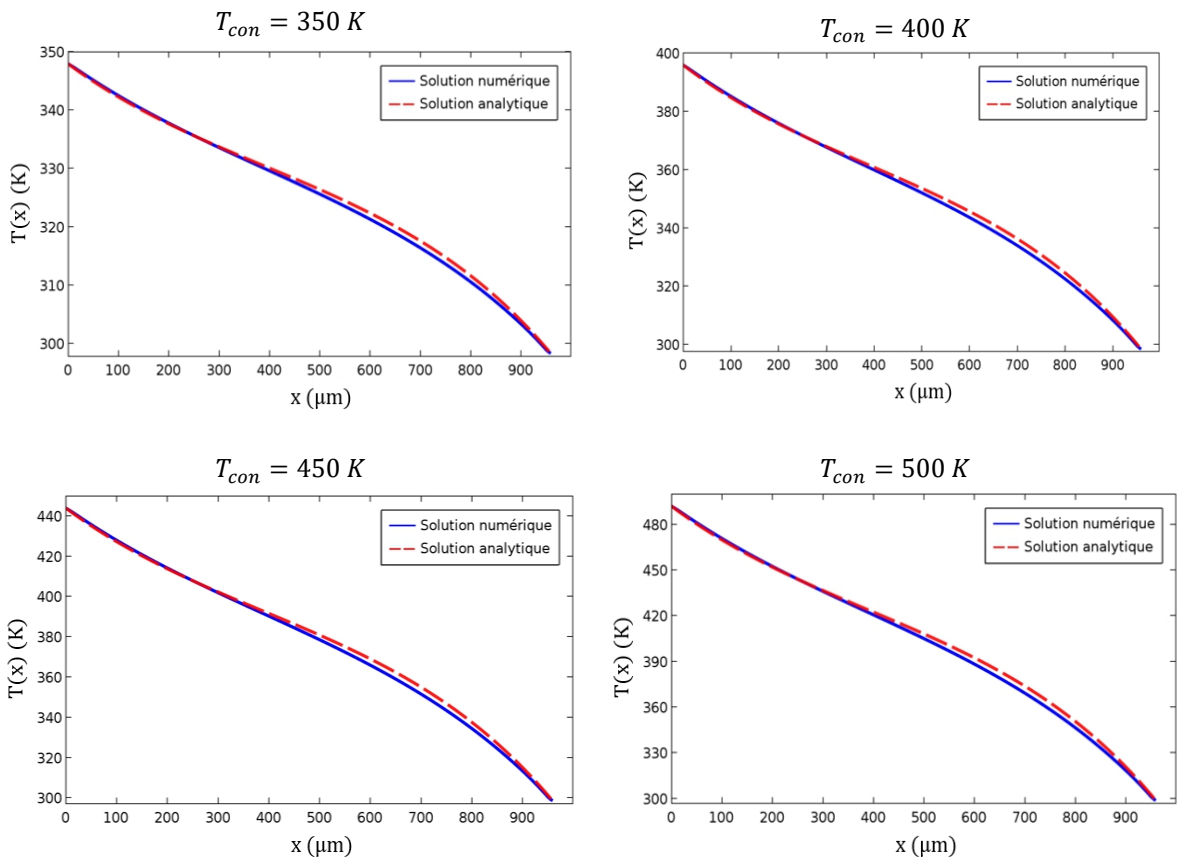


Figure 2.12 : Comparaison des distributions de température le long de la couche équivalente obtenues analytiquement et numériquement pour différentes valeurs de température du concentrateur T_{con}. La température du puits thermique T_p est fixée à 298.15 K.

par le puits thermique : ceci est illustré par le Figure 2.13.b. Cette composante de flux n'est pas prise en considération dans le bilan thermique effectué dans le cas du modèle analytique, dans lequel nous avons supposé que le flux thermique perdu par la couche équivalente à travers la cavité inférieure est unidirectionnel et ne dépend que de la direction z. Or cette composante de flux a été prise en compte dans le modèle numérique, ce qui conduit à une légère diminution de

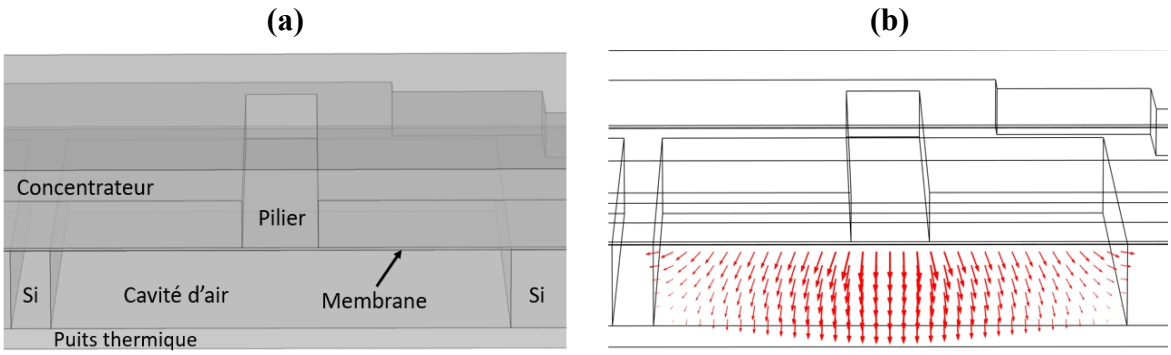


Figure 2.13 : (a) Structure d'une membrane élémentaire située entre deux piliers du substrat (Si) et symétrique par rapport au pilier du concentrateur, (b) Direction du flux de chaleur perdu (flèche rouge) à travers la cavité d'air inférieure.

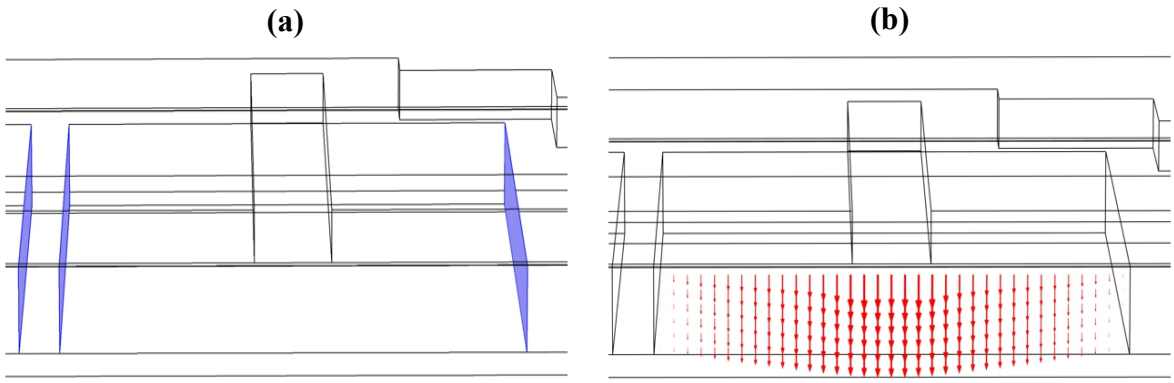


Figure 2.14 : (a) Isolation thermique sur les frontières latérale des piliers du substrat (en bleu), (b) Direction du flux de chaleur perdu à travers la cavité d'air inférieure après l'introduction de la condition aux limites d'isolation thermique en (a).

la distribution de température à la proximité du pilier du substrat et explique le léger écart de température entre les deux solutions.

D'ailleurs afin de confirmer cette analyse, nous avons introduit dans le modèle numérique COMSOL 3D une condition aux limites d'isolation thermique sur les parois latérales des piliers

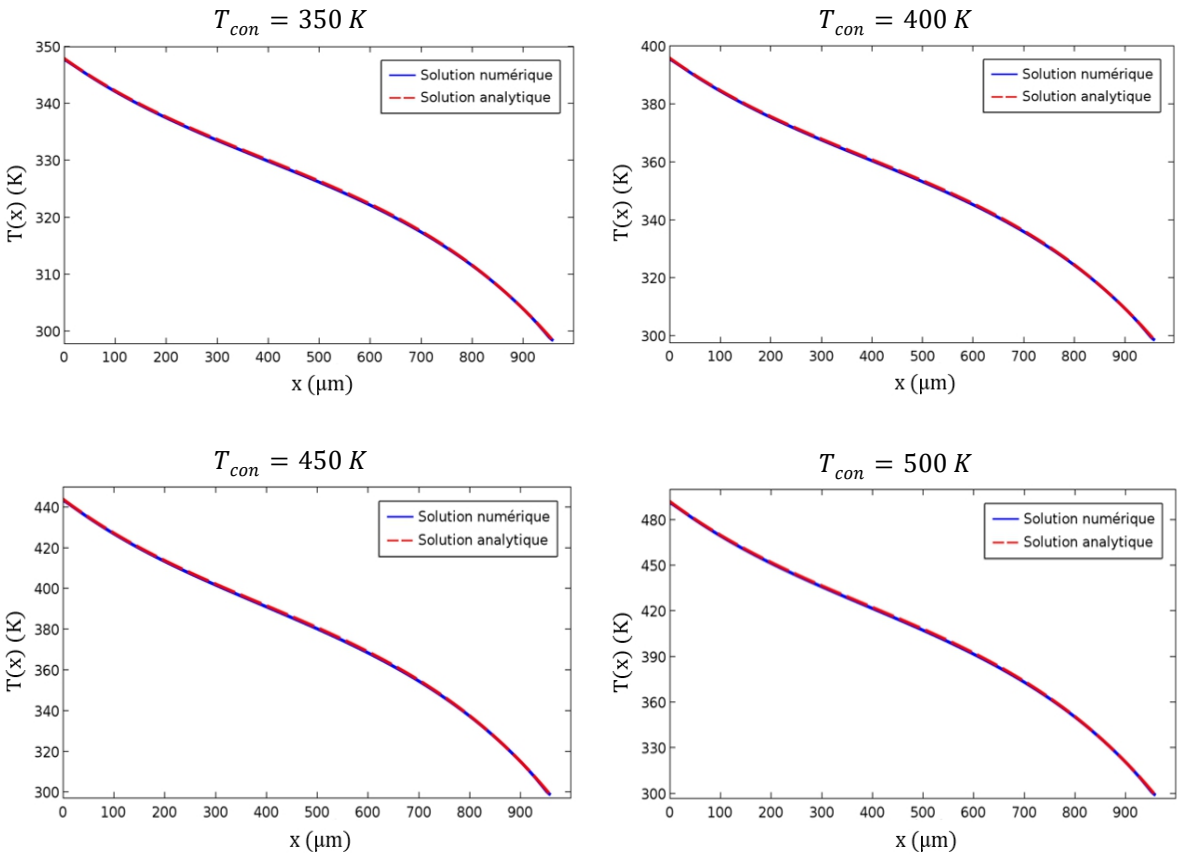


Figure 2.15 : Comparaison entre les distributions de température le long de la couche équivalente obtenues analytiquement et numériquement pour différentes valeurs de température du concentrateur T_{con} après avoir introduit la condition aux limites d'isolation thermique sur les frontières latérales des piliers du substrat (cf. Figure 2.14.a).

du substrat (illustrée sur Figure 2.14.a). Il apparait bien, après avoir introduit cette condition, que les lignes du flux thermique perdu dans la cavité sont unidirectionnelles et ne dépendent que de la direction z (voir Figure 2.14.b), ce qui est en bon accord avec l'hypothèse du modèle analytique. Nous avons tracé à nouveau les distributions de températures comparant les solutions analytique et numérique sur la Figure 2.15. Nous constatons cette fois que les deux solutions sont en excellente adéquation et l'écart relatif sur la température reste infime (inférieure à 0.5 %).

2.1.9 Influence des résistances thermiques de contact

Comme mentionné précédemment dans les conditions aux limites, les contacts thermiques sont imparfaits entre, d'une part, le concentrateur et la partie inférieure aux bossages et aux piliers disposées sur les jonctions chaudes, et d'autre part, entre les piliers du substrat inférieur et le puits thermique. Il est essentiel d'étudier numériquement l'influence de ces résistances de contact sur les performances du µTEG, et notamment sur la différence de température entre les jonctions chaudes et froides ΔT_{cf}. Pour quantifier l'impact de ces résistances, nous avons évalué ΔT_{cf} pour des configurations de µTEGs de 2 à 5 membranes, et ce pour différentes valeurs de résistances thermiques de contact comprises entre 10^{-4} et 10^{4} K.cm^2/W, ce qui couvre différents niveaux de contact allant du contact quasi parfait au contact presque isolant thermique en passant par des valeurs intermédiaires.

Les résultats de simulation présentés sur la Figure 2.16.a montrent clairement que les résistances thermiques de contact, ont un impact significatif sur la différence de température entre les jonctions chaudes et froides ΔT_{cf}. En effet, pour des faibles valeurs de résistance, entre 10^{-4} et 10^{-2} K.cm^2/W (ie. très bon contact thermique), ΔT_{cf} est minimale avec une valeur constante. Ensuite elle s'accroit avec l'augmentation de la résistance thermique de contact dans la gamme entre 10^{-2} et 10^{2} K.cm^2/W (qui correspond à des contacts thermiques intermédiaires). Cette augmentation de ΔT_{cf} résulte de la diminution des pertes thermiques à travers les

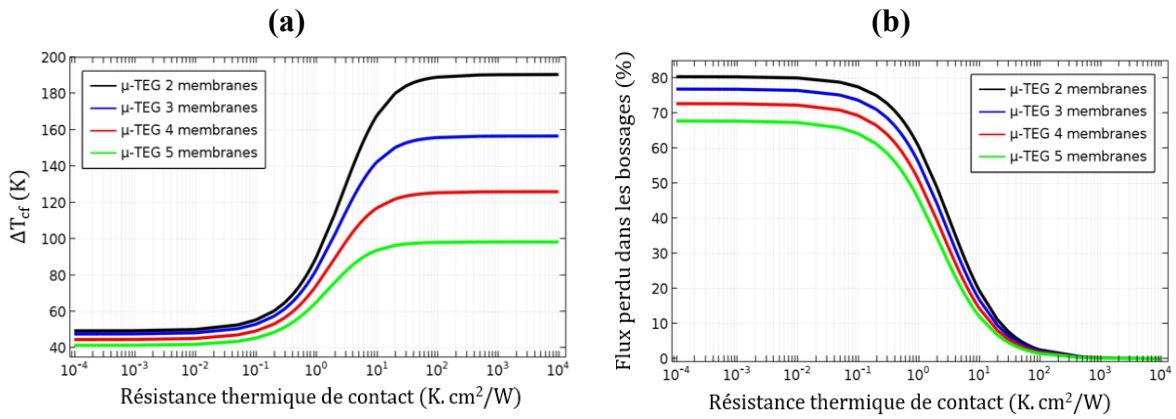


Figure 2.16 : (a) Evolutions de la différence de température entre les jonctions chaudes et froides ΔT_{cf} pour différents µTEGs et (b) Pourcentages de flux perdu à travers les bossages en fonction de la résistance thermique de contact pour différents µTEGs (condition de puissance thermique de 1 W injectée dans la surface du concentrateur et température du puits thermique T_p fixée à 298.15 K).

bossages : en effet le contact direct de ces derniers avec le substrat entraine des pertes thermiques latérales importantes dans les cas d'un contact parfait au détriment de la canalisation du flux thermique sur les piliers (et donc au travers des thermocouples). La Figure 2.16.b montre la forte variation de ces pertes aux bossages en fonction des résistances thermiques de contact. Pour des résistances de contact au-delà de 10^2 K.cm^2/W, *correspondant à un mauvais contact thermique, les courbes d'évolution de la différence de température ΔT_{cf} atteignent des régimes asymptotiques et atteignent des valeurs maximales*, pour tous les µTEGs (quel que soit le nombre de membranes). Cela traduit des *pertes quasi nulles à travers les bossages* (Figure 2.16.b).

Dans la suite du travail, un choix crucial des résistances thermiques de contact utilisées dans la modélisation numérique sera fait *en adaptant les résultats des différences de températures ΔT_{cf} calculées numériquement à celles obtenues expérimentalement* (chapitre 4) pour les différent µTEG processés. Il résultera de cette analyse comparative sur les ΔT_{cf} qu'en conditions réelles, les résistances thermiques de contact auraient des valeurs de type « intermédiaires », comprises entre 1 et 3.5 K.cm^2/W pour une configuration de µTEG à 2 membranes, entre 2 et 4 K.cm^2/W pour la configuration à 3 membranes, entre 2.5 et 7 K.cm^2/W pour la configuration à 4 membranes, et entre 5 et 10 K.cm^2/W pour la configuration à 5 membranes. *Dans la suite des optimisations, nous choisirons la valeur maximale de la résistance thermique de contact, pour chaque configuration du µTEG.*

2.2 Optimisation des performances du µTEG

2.2.1 Optimisation des dimensions géométriques des thermoéléments

Les dimensions géométriques des thermoéléments (longueur, largeur et épaisseur) interviennent à la fois dans l'aspect thermique du µTEG par l'intermédiaire de l'expression de la conductivité thermique de la couche équivalente, mais aussi dans l'aspect électrique par l'intermédiaire de la résistance électrique totale du µTEG. L'optimisation de ces dimensions nécessite donc de prendre en compte simultanément ces deux aspects qui sont pour rappel liés par la puissance électrique maximale P_{max} généré par le µTEG donné par :

$$P_{max} = \frac{V_s^2}{4R_{int}} \tag{2.38}$$

où V_s et R_{int} sont la tension Seebeck et la résistance électrique totale du µTEG, respectivement donnés par :

$$V_s = N_s(\alpha_{NiCr} - \alpha_{CuNi})\Delta T_{cf} \tag{2.39}$$

$$R_{int} = \frac{N_s}{N_p}\left[\left(\frac{\rho_{NiCr}L_{NiCr}}{l_{NiCr}e_{NiCr}}\right) + \left(\frac{\rho_{CuNi}L_{CuNi}}{l_{CuNi}e_{CuNi}}\right)\right] + R_{e,c} \qquad (2.40)$$

Avec : N_s, N_p, α, ρ, L, l et e, respectivement le nombre de TCs connectés en série, le nombre de branches connectées en parallèle, le coefficient Seebeck, la résistivité électrique, la longueur, la largeur et l'épaisseur. $R_{e,c}$ est la résistance électrique de contact associée à la structure globale de la thermopile.

Dans le cas des matériaux TEs métalliques (comme notre cas : $Ni_{90}Cr_{10}$ et $Cu_{55}Ni_{45}$), la résistance électrique de contact entre les thermoéléments est généralement négligeable par rapport à la résistance électrique du TC (ce qui n'était pas le cas en employant du polySi). De plus, dans le cas de notre configuration de TCs, nous utilisons un contact métallique en Or entre les thermoéléments afin de réduire davantage la résistance électrique de contact. Cela nous amène à négliger la quantité $R_{e,c}$ dans le calcul de la résistance électrique interne idéale du µTEG. Dans ces conditions, la puissance électrique maximale du µTEG peut s'exprimer :

$$P_{max} = \frac{N_{TC}(\alpha_{NiCr} - \alpha_{CuNi})^2 \Delta T_{cf}^2}{4\left[\left(\frac{\rho_{NiCr}L_{NiCr}}{l_{NiCr}e_{NiCr}}\right) + \left(\frac{\rho_{CuNi}L_{CuNi}}{l_{CuNi}e_{CuNi}}\right)\right]} \qquad (2.41)$$

où $N_{TC} = N_s N_p$ est le nombre total de TCs constituant la thermopile. Les valeurs des coefficients Seebeck et des résistivités électriques des thermoéléments sont résumés dans le Tableau 2.2 (correspondent à des valeurs communes trouvées dans la littérature).

α_{NiCr} (µV/K)	α_{CuNi} (µV/K)	ρ_{NiCr} (µΩ.m)	ρ_{CuNi} (µΩ.m)
28	-35	0.65	0.5

Tableau 2.2 : Coefficients Seebeck et résistivités électriques des thermoéléments (dans l'idéal).

L'équation (2.41) fait apparaitre clairement que la puissance électrique maximale dépend directement des dimensions géométriques des TCs, et de manière indirecte, par l'intermédiaire de ΔT_{cf}, des dimensions géométriques des TCs. Ce qui est normal puisque ΔT_{cf} dépend de la conductance thermique de la couche équivalente, qui elle-même dépend des dimensions géométriques des TCs (cf. équation (2.8)). Il est donc important de pouvoir faire varier simultanément ces dimensions géométriques pour tenir compte des couplages qui peuvent exister entre ces différents paramètres. Pour ce faire, nous avons défini l'expression analytique de P_{max} (donnée par l'équation (2.41)) dans notre modèle COMSOL pour tenir compte de la différence de température ΔT_{cf} calculée numériquement dans l'expression analytique de p_{max} pour chaque variation de paramètres.

Pour réduire le nombre de paramètre à faire varier simultanément, nous choisissons de considérer que les épaisseurs des thermoéléments sont égales ($e_{NiCr} = e_{CuNi} = e_{TE}$). De plus,

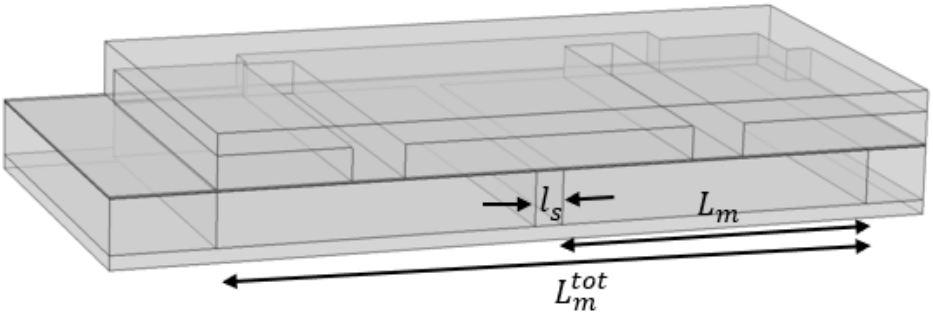


Figure 2.17 : Dimensions géométriques l_s, L_m et L_m^{tot} pour une structure µTEG à 2 membranes ($N_m = 2$).

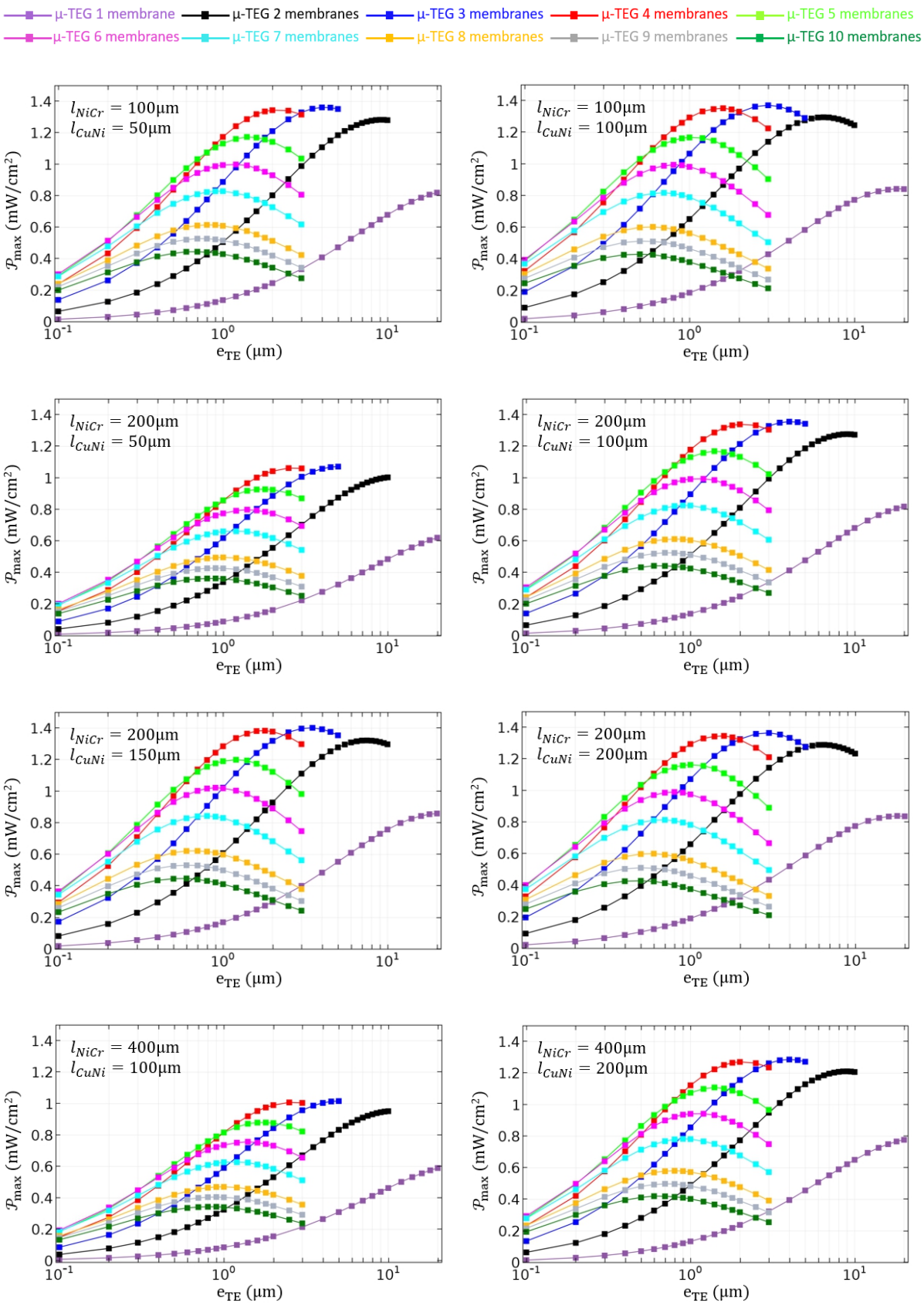
la longueur des thermoéléments ($L_{NiCr} \approx L_{CuNi} \approx L_{TE}$), est liée à la longueur des membranes supportant ces thermoéléments selon :

$$L_{TE} \approx \frac{L_m}{2} = \frac{L_m^{tot} - l_s(N_m - 1)}{2N_m} \qquad (2.42)$$

où L_{m} est la longueur de membrane, $L_{\mathrm{m}}^{\mathrm{tot}} = 4{,}8\,mm$ est la longueur totale de toutes les membranes (fixée par la longueur totale des µTEGs), $\mathrm{l_s} = 200\mu m$ est la largeur des « piliers » du substrat situé entre les membranes (cf. Figure 2.17) et $\mathrm{N_m}$ est le nombre de membrane que nous allons faire varier de 1 jusqu'à 10, dans le cas de notre µTEG. *Cette dernière relation illustre le lien naturel entre le nombre de membranes et la longueur des thermoéléments*.

Le nombre total de TCs N_{TC} est fixé d'une part par le nombre de membranes $\mathrm{N_m}$ (qui permet de fixer le nombre de thermocouples associés en parallèle), et d'autre part par la largeur du premier matériau TE (ici l_{NiCr}) qui permet de fixer le nombre de TCs connectés en série N_s. A titre d'exemple, pour la structure du µTEG à 2 membranes ($\mathrm{N_m} = 2$) et avec une largeur de NiCr de 200µm, le nombre de TC connectés en série est de 25 et le nombre total des TCs est de 100 TCs (sachant que $N_{TC} = 2N_sN_m$).

Nous présentons dans la Figure 2.18 un réseau de courbes présentant les résultats de simulations de l'évolution de la densité de puissance électrique maximale ($\mathcal{P}_{max} = P_{max}/A_{\mu TEG}$) pour différentes configurations des µTEGs, constitués de $\mathrm{N_m}$ allant de 1 jusqu'à 10 membranes (les longueurs des membranes varie de 4800 à 300 µm pour $\mathrm{N_m}$ variant de 1 à 10 membranes) et pour différentes largeurs des pistes l_{NiCr} et l_{CuNi}, et ce en fonction de l'épaisseur des thermoéléments e_{TE}. Pour ce calcul, une puissance thermique de 1 W est injectée dans la surface du concentrateur et la température du puits thermique T_p est fixée à 298.15 K. La Figure 2.18 montre que cette évolution calculée de $\mathcal{P}_{max}$ admet un optimum et que cet optimum est fonction de l'épaisseur des thermoéléments, mais aussi fonction du nombre de membranes. Dans tous les cas on peut trouver des configurations dont *les maximums sont supérieurs à 1 mW/cm²* ce qui illustre l'intérêt de cette filière de µTEG à thermopile périodiquement repliée et métallique.


μ-TEG 1 membrane
μ-TEG 2 membranes
μ-TEG 3 membranes
μ-TEG 4 membranes
μ-TEG 5 membranes
μ-TEG 6 membranes
μ-TEG 7 membranes
μ-TEG 8 membranes
μ-TEG 9 membranes
μ-TEG 10 membranes
l_{NiCr} = 100μm
l_{CuNi} = 50μm
l_{NiCr} = 100μm
l_{CuNi} = 100μm
l_{NiCr} = 200μm
l_{CuNi} = 50μm
l_{NiCr} = 200μm
l_{CuNi} = 100μm
l_{NiCr} = 200μm
l_{CuNi} = 150μm
l_{NiCr} = 200μm
l_{CuNi} = 200μm
l_{NiCr} = 400μm
l_{CuNi} = 100μm
l_{NiCr} = 400μm
l_{CuNi} = 200μm
$\mathcal{P}_{max}$ (mW/cm²)
e_{TE} (μm)

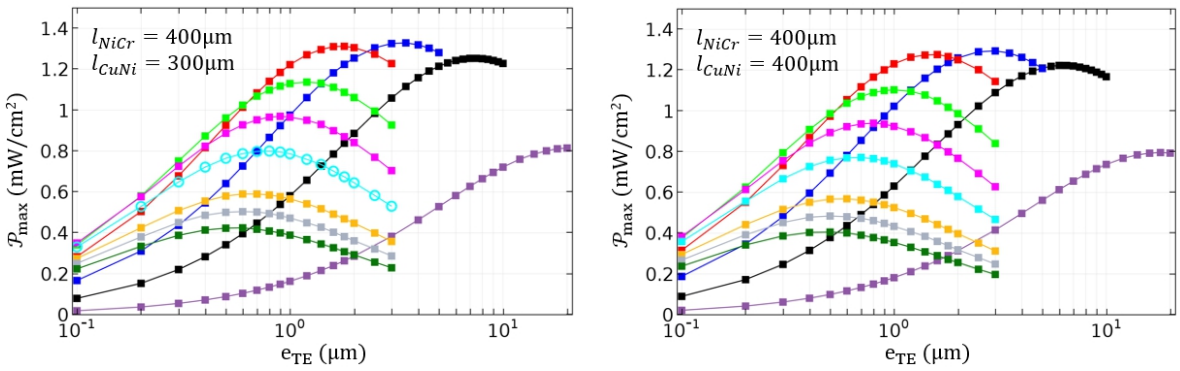


Figure 2.18 : Evolutions de la densité de puissance électrique maximale $\mathcal{P}_{max}$ pour différentes configurations de µTEGs, constitués de $N_m = 1$ jusqu'à $N_m = 10$ membranes et pour différentes largeurs des pistes l_{NiCr} et l_{CuNi}, et ce en fonction de l'épaisseur des thermoéléments e_{TE} (puissance thermique de 1 W injectée dans le concentrateur (surface ~ 0.3 cm²) ; température du puits thermique T_p fixée à 298.15K).

Les résultats de la Figure 2.18 montrent, par ailleurs, que pour une largeur de NiCr (premier thermoélément) fixe, la puissance électrique maximale présente un maximum en fonction de largeur de CuNi. Cette évolution est importante à connaitre si pour des raisons de « commodité » technologique il est imposé d'avoir une largeur du second themoélément (Constantan) inférieure à celle du premier. Ainsi nous constatons une faible variation de $\mathcal{P}_{max}$ au-delà d'une certaine valeur de l_{CuNi}, pour une largeur de NiCr constante. Cette constatation s'avère ici aussi très utile d'un point de vue technologique, puisqu'elle nous conduira à laisser une distance suffisante entre les pistes de CuNi afin de faciliter leur élaboration.

Si nous revenons aux valeurs de $\mathcal{P}_{max}$, l'existence de ces optimums (maximums) révèle l'antagonisme sous-jacent entre l'influence des dimensions géométriques intervenant dans l'aspect thermique et leur influence au travers de l'aspect électrique des matériaux TE. Les bénéfices thermiques et électriques évoluent de manière opposée en fonction de l'épaisseur des thermoéléments.

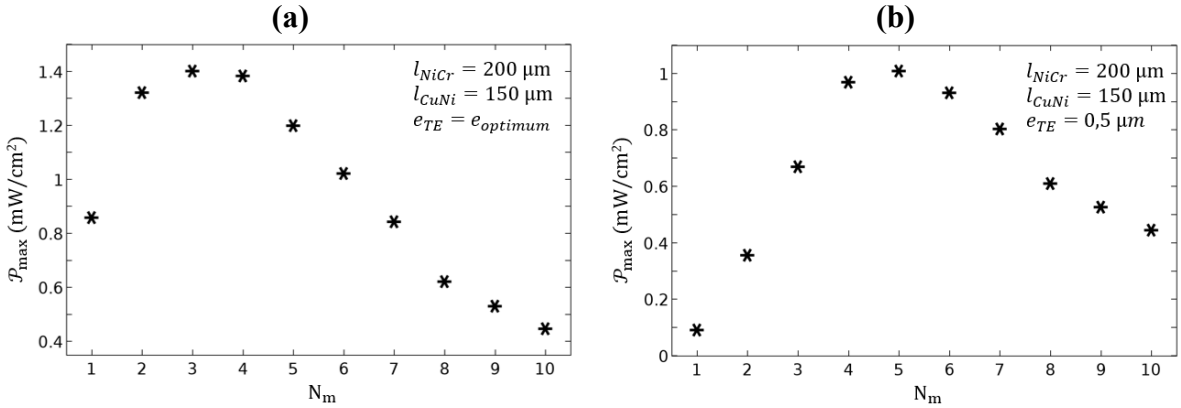


Figure 2.19 : Evolution de la densité de puissance électrique maximale $\mathcal{P}_{max}$ en fonction du nombre de membrane N_m pour des largeurs de pistes fixées : (a) Cas d'une épaisseur optimale des thermoéléments, (b) Cas d'une épaisseur de 0.5 µm plus compatible avec la technologie CMOS.

Toutes choses étant égales par ailleurs, avec cette optimisation nous montrons avec la Figure 2.19.a que les meilleures configurations µTEGs sont obtenues avec des modules constitués de 3 et 4 membranes pour des épaisseurs optimales de thermoéléments (elles sont supérieures à 1µm) et avec des largeurs de pistes de 200µm/150µm (respectivement pour l_{NiCr}/l_{CuNi}) : le maximum de puissance est de l'ordre de 1.4 mW/cm². Pour un choix d'épaisseur des thermoéléments raisonnable, de 0.5 µm pour être compatible avec la technologie CMOS, ce sont les configurations µTEGs à 4 et 5 membranes qui génèrent le maximum de puissance : sur la Figure 2.19.b on voit qu'elle avoisine même le mW/cm². Il est à noter que cette optimisation n'est valable que pour ce couple de matériaux thermoélectriques (NiCr/CuNi) et les résultats pourront changer fortement dans le cas d'une association semi-conducteur/métal (i.e. p-PolySi/CuNi ou n-PolySi/NiCr) employant cette même topologie de thermopile, et ce du fait du fort contraste des propriétés TE entre les deux thermoéléments. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'effectuer cette étude dans le cadre de cette thèse de doctorat.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons intéresser aux 4 configurations de µTEGs qui présentent le maximum de puissance à savoir 2, 3, 4 et 5 membranes avec leurs épaisseurs optimales et des largeurs des thermoéléments de 200µm/150µm (respectivement pour l_{NiCr}/l_{CuNi}).

2.2.2 Optimisation de la collecte de chaleur et réduction des pertes thermiques

2.2.2.1 Optimisation de la surface des piliers du concentrateur

L'optimisation de la surface des piliers de concentrateur consiste à maximiser la différence de température entre les jonctions chaudes et froides ΔT_{cf} en fonction de largeur des piliers l_p (voir schéma Figure 2.20.a) afin de maximiser la puissance électrique délivrée par le module. Nous rappelons que ces piliers permettent de canaliser le flux thermique capté à la surface du concentrateur vers les jonctions chaudes de la thermopile. La largeur l_p est un paramètre purement thermique et n'intervient pas sur l'aspect électrique du µTEG, son optimisation impactera directement la puissance utile délivré par le µTEG au travers de ΔT_{cf}.

La Figure 2.20.b montre les évolutions obtenues par simulation numérique de ΔT_{cf} en fonction de largeur des piliers l_p pour les configurations de µTEGs optimisés constitués de $N_m = 2$ jusqu'à $N_m = 5$ membranes. Pour les configurations à 2 et 3 membranes, ces évolutions de ΔT_{cf} admettent des optimums pour différentes largeurs des piliers du concentrateur. Ces optimums s'expliquent par l'augmentation de la surface de contact avec les membranes, directement liée à la largeur l_p, qui entraine une augmentation de la fraction de flux incident qui traverse les piliers. Cette augmentation du flux thermique canalisé dans la membrane résulte en un accroissement de ΔT_{cf}. Cependant, au-delà d'une certaine largeur de pilier, la résistance thermique de la membrane (liée aux dimensions des cavités) diminue fortement ce qui entraine ensuite la diminution de ΔT_{cf}.

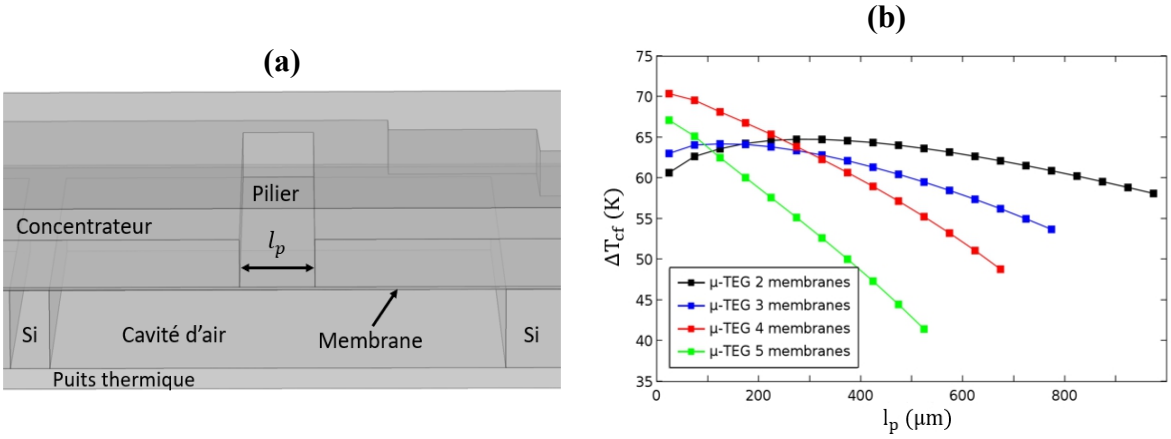


Figure 2.20 : (a) Structure d'une membrane illustrant le paramètre géométrique l_p, (b) Evolution de la différence de température entre les jonctions chaudes et froides ΔT_{cf} en fonction des largeurs de piliers l_p pour les configurations de µTEGs constitués de $N_m = 2$ jusqu'à $N_m = 5$ membranes (Puissance thermique de 1 W injectée dans le concentrateur (surface ~ 0.3 cm²) ; température du puits thermique T_p fixée à la température ambiante, 298.15 K).

Par ailleurs, pour les configurations µTEGs constituées à 4 et 5 membranes, nous constatons une diminution rapide avec l_p de la différence de température ΔT_{cf} (et pas d'évolutions en cloche observées pour les µTEGs à 2 et 3 membranes). Cette décroissance devient quasi linéaire pour la configuration du µTEG à 5 membranes. Cela s'explique par la faible résistance thermique de ces deux configurations (la résistance thermique du µTEG diminuant avec l'augmentation du nombre de membranes). Le maximum de ΔT_{cf} pour les configurations µTEGs à 4 et 5 membranes est obtenu pour de faibles largeurs des piliers. En conséquence, *la largeur des piliers optimale pour ces deux configurations sera fixée par les contraintes technologiques* et les défis liés à la fabrication de ces piliers. Les piliers de concentrateur devront avoir une largeur au minimum qui définira la zone de contact avec les jonctions chaudes des TCs. Il est essentiel de laisser une largeur minimale de pilier pour compenser les éventuels désalignements lors du report du concentrateur sur les membranes.

Il est important de préciser que ces calculs d'optimisation dépendent des résistances thermiques de contact entre les piliers et les membranes. Les résultats donnés dans la Figure 2.20.b ne sont valables que pour les résistances thermiques de contact considérées dans ce modèle (choix validés avec les résultats expérimentaux, comme expliqué dans la précédente section et comme nous le verrons dans la suite du mémoire).

2.2.2.2 Réduction des pertes thermiques dans les cavités

Les cavités d'air situées de part et d'autre des membranes permettent d'isoler thermiquement les jonctions chaudes et froides (respectivement du puits thermique et du concentrateur) et donc de maximiser la différence de température ΔT_{cf}. Cependant, comme nous l'avons déjà souligné précédemment, la relativement 'faible' hauteur des cavités peut entrainer des pertes thermiques par conduction gazeuse entre, d'une part pour la partie haute du µTEG, le concentrateur et les membranes et, d'autre part pour la partie basse du µTEG, entre les membranes et le puits

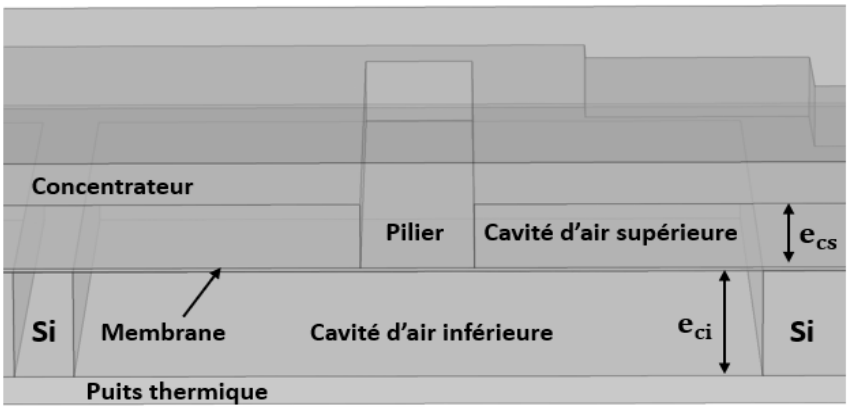


Figure 2.21 : Structure d'une membrane illustrant les paramètres géométriques e_{cs} et e_{ci}.

thermiques. Nous rappelons ici les expressions analytiques des flux thermiques perdus ϕ_{cs} et ϕ_{ci} respectivement à travers les cavités d'air supérieures et inférieures :

$$\phi_{cs} = \frac{\lambda_{air}}{e_{cs}}\left(T_{con} - T(x)\right)A_{cs} \tag{2.43}$$

$$\phi_{ci} = \frac{\lambda_{air}}{e_{ci}}\left(T(x) - T_p\right)A_{ci} \tag{2.44}$$

Avec λ_{air} la conductivité thermique de l'air, e_{cs} la hauteur des cavités supérieures (cf. Figure 2.21), T_{con} la température de concentrateur, $T(x)$ la température le long de la membranes, A_{cs} la surface totale des cavités d'air supérieures, e_{ci} la hauteur des cavités inférieures (cf. Figure 2.21), T_p la température du puits thermique et A_{ci} la surface des cavités d'air inférieures.

Ces relations (2.43) et (2.44) montrent que les pertes dans les cavités peuvent être réduites en augmentant les hauteurs des cavités e_{cs} et e_{ci}. Cependant, la hauteur maximale de ces cavités est limitée par l'épaisseur totale des wafers utilisés dans la réalisation technologique de ces µTEGs. La hauteur des cavités inférieures, creusés dans le substrat supportant les membranes entièrement évidé, est limitée par l'épaisseur totale du substrat de Si(100) usuellement employés en microtechnologie : ie. ~380 µm pour un wafer de Si 3-pouces et ~525µm pour un wafer Si de 4-pouces. Tandis que la hauteur des cavités supérieures, usinée dans le concentrateur, est limitée à ~230 µm et ~375 µm respectivement dans le cas des wafers 3- et 4-pouces, car il faut conserver une épaisseur de matériau de ~150 µm pour garantir la robustesse du concentrateur et la bonne dissipation thermique.

Les Figure 2.22.a et Figure 2.22.b montrent les évolutions obtenues par simulations numériques pour respectivement la différence de température entre les jonctions chaudes et froides ΔT_{cf} et le pourcentage de flux thermique total perdu à travers les cavités dans le cas d'un µTEG à 2 membranes, et ce en fonction de la hauteur des cavités supérieures e_{cs}. Pour ce calcul, nous avons considéré deux hauteurs de cavités inférieures e_{ci} (380 µm et 525 µm) qui correspondent respectivement aux épaisseurs totales de substrats Si de 3- et 4-pouces. Ces

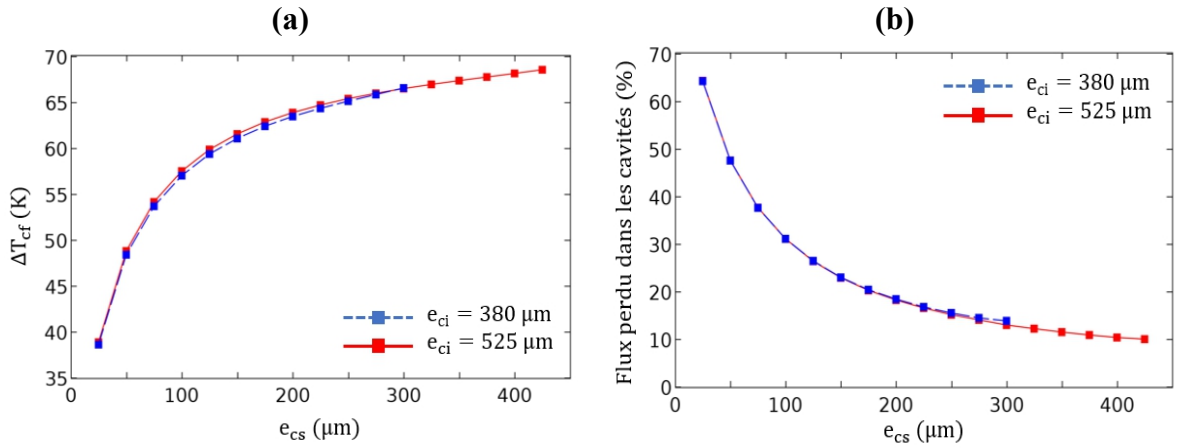


Figure 2.22 : (a) Evolution de la différence de température entre les jonctions chaudes et froides ΔT_{cf} et (b) Pourcentage de flux perdu dans les cavités, en fonction de la hauteur des cavités supérieures e_{CS}. Pour ce calcul une puissance thermique de 1 W est injectée dans la surface du concentrateur (surface ~ 0.3 cm²) et la température du puits thermique T_p est fixée à 298.15 K.

résultats illustrent qu'il y a bien un bénéfice sur ΔT_{cf} à augmenter la hauteur des cavités supérieures ; ce qui est la conséquence de l'augmentation de la résistance thermique de ces cavités qui limitent les pertes thermiques (qui sont quantifié dans la Figure 2.22.b). Au-delà d'une certaine valeur de e_{cs}, (~200µm) nous constatons une stagnation de la croissance de ΔT_{cf}.

Ainsi d'après ces résultats, passer d'un concentrateur ayant une hauteur de cavités de 230µm (wafer 3-pouces) à un concentrateur avec une hauteur de cavités de 375µm (wafer 4-pouces) ne permet pas une amélioration significative de ΔT_{cf} (passe de 65 à 68K, Figure 2.22.a), cependant qu'il y aura nécessité de graver près de 150µm de Si supplémentaires dans le wafer. L'utilisation de wafers plus épais complique cette étape technologique de gravure avec la nécessité d'utiliser des masques de résine à plus grande sélectivité et épaisseur. Le compromis entre le coût de fabrication et l'optimisation des performances conduit à considérer des cavités d'air de concentrateur fabriquées à partir de wafers 3 pouces (plus adaptés aux équipements dont nous disposons). Leur épaisseur est suffisante pour assurer l'isolation thermique entre les jonctions chaudes et froides des membranes.

Par ailleurs, les résultats de la Figure 2.22 montre que l'augmentation de la hauteur des cavités inférieures (e_{ci}) de 380µm à 525µm ne permet pas une amélioration de la différence de température ΔT_{cf}. En conséquence, *là encore, un substrat 3 pouces est plus avantageux d'un point de vue fabrication technologique*.

2.2.2.3 Réduction des pertes thermiques dans les bossages

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, le contact direct du concentrateur sur le substrat au niveau des bossages entraine la perte thermique d'une fraction importante du flux de chaleur issu de la surface du concentrateur. Pour rappel, ces « piliers-bossages » situés aux quatre coins du concentrateur permettent d'assurer un appui rigide du concentrateur sur le substrat et d'éviter la rupture des membranes sur lesquels reposent les piliers centraux du concentrateur. Le flux thermique perdu à travers ces bossages est donné par :

$$\phi_{boss} = \frac{\lambda_{ceq}}{e_{ceq}}(T_{con} - T_p)A_{boss} \qquad (2.45)$$

où λ_{ceq} et e_{ceq} sont la conductivité thermique et l'épaisseur équivalente caractérisant le contact thermique entre le concentrateur et le substrat (au niveau des bossages). A_{boss} est la surface totale des bossages. T_{con} et T_{p} sont, les températures du concentrateur et du puits thermique respectivement.

Il apparait clairement à partir de l'équation (2.45) que la solution idéale pour réduire la perte ϕ_{boss} est d'avoir une surface A_{boss} le plus petit possible. Cependant, une surface trop petite fragilise le µTEG. Pour la fabrication, une surface estimée raisonnable a été fixée à 1.2 mm² dans la première génération du µTEG [109]. Une de nos façons de limiter ces pertes latérales a été l'utilisation de la thermique de la couche de Polyimide (matériau polymère de faible conductivité thermique λ_{PI} ~ 0.2 W.m^{-1}.K^{-1}), située au niveau des contact de bossages, celle-ci augmente la résistance de contact perpendiculaire entre le concentrateur et le substrat. Néanmoins, ce matériau polymère, déposé à la tournette sur tout le wafer par centrifugation donc y compris sur la thermopile, entraine aussi une diminution de la résistance thermique planaire de la membrane, et par conséquent conduit à réduire les gradients thermiques ΔT_{cf}. Selon le nombre (et la taille) des membranes l'un de ces deux effets antagonistes l'emporte sur l'autre.

Pour quantifier le bénéfice du Polyimide, nous avons étudié par simulation numérique l'évolution de la différence de température entre les jonctions chaudes et froides ΔT_{cf} et le pourcentage de flux thermique total perdu à travers les bossages dans le cas des configurations µTEG à 2 et 5 membranes, et ce en fonction de l'épaisseur de Polyimide. Les résultats sont donnés sur la Figure 2.23.

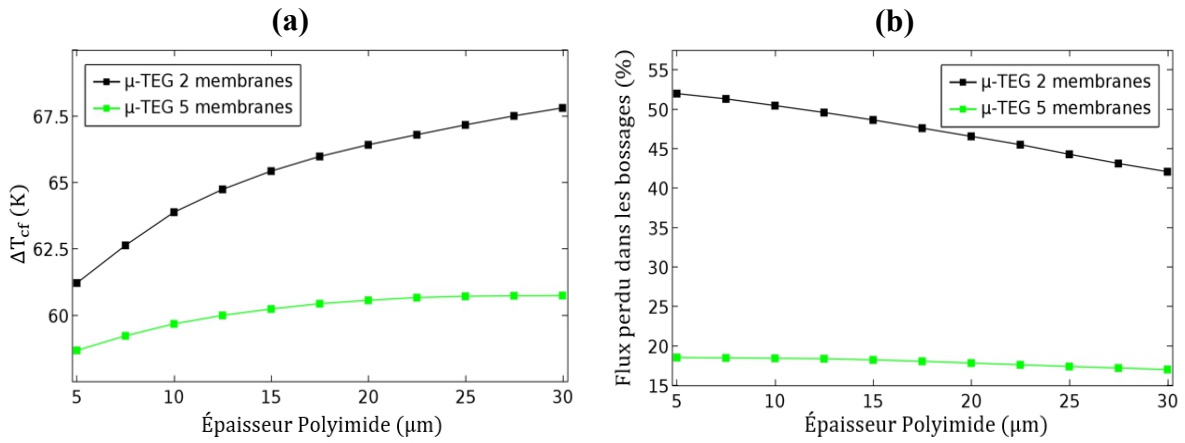


Figure 2.23 : (a) Evolution de la différence de température entre les jonctions chaudes et froides ΔT_{cf} et (b) Pourcentage de flux perdu dans les bossages (A_{boss} ~ 1.2 mm²) dans le cas des configurations µTEG à 2 et 5 membranes et ce en fonction de l'épaisseur de Polyimide. Pour ce calcul une puissance thermique de 1 W est injectée dans la surface du concentrateur et la température du puits thermique T_p est fixée à 298.15 K.

Pour les µTEGs composés de grandes membranes, la résistance thermique du µTEG est plus élevée que pour ceux constitués de petites membranes et de ce fait, à épaisseur de Polyimide donnée, le flux perdu à travers les bossages ϕ_{boss} est plus important pour un µTEG à 2 membranes que pour un µTEG à 5 membranes. Les modélisations montrent que dans le cas d'un µTEG à 2 membranes, une augmentation de l'épaisseur du Polyimide est bénéfique : pour une épaisseur variant de 5 à 30 µm on obtient une réduction des pertes thermiques latérales : elles passent de 52 % à 42 %. Ceci entraine une augmentation de ΔT_{cf} de 61 K à 68 K, soit, comme la puissance électrique générée P_{max} (cf. équation (2.41)) varie comme le carré de ΔT_{cf}, une amélioration potentielle de P_{max} d'un facteur 1,24. Par contre, pour le µTEG à 5 membranes qui présente une plus petite longueur de membranes, le flux thermique perdu via les bossages a beau être moindre, ceci ne contrebalance pas le fait que la résistance thermique du µTEG est davantage impactée par l'épaisseur du Polyimide ce qui résulte en une légère augmentation de ΔT_{cf} qui passe de 59 à 61 K lorsque l'épaisseur de Polyimide augmente de 5 à 30 µm, d'où une légère augmentation potentielle de P_{max} d'un facteur 1.07.

Les résultats de la Figure 2.23 montrent que l'effet de l'augmentation de l'épaisseur du Polyimide n'est pas intéressante pour toutes les configurations de module. De plus, la nature du Polyimide et les techniques utilisées de dépôt à la tournette ne permettent pas l'obtention de couches d'épaisseur supérieure à 20 µm. Par ailleurs une épaisseur de Polyimide trop importante peut entrainer une augmentation des contraintes et compromettre la stabilité mécanique de l'ensemble des structures suspendues. Typiquement, le Polyimide HD 4110® utilisé permet des dépôts d'épaisseurs comprise entre 10 et 15 µm.

Une solution supplémentaire permettant de réduire les pertes latérales à travers les bossages consiste à utiliser un procédé de gravure électrochimique appelé anodisation pour nanostructurer localement le Silicium constituant les bossages et réduire drastiquement la conductivité thermique à leur niveau. Cette technique efficace permet d'obtenir du Silicium mésoporeux (SiP) dont les nanostructures solides peuvent être spongieuses ou colonnaires avec des nano-pores fortement interconnectés. Le libre parcours moyen des phonons est fortement impacté par ces structurations poreuses ce qui confère au SiP une conductivité thermique très faible : on passe de λ_{Si} ~ 140 W.m^{-1}.K^{-1} à λ_{SiP} ~ 2 W.m^{-1}.K^{-1}. Cependant, la baisse de la conductivité thermique liée à la nanostructuration des bossages s'accompagne d'une fragilisation importante de la structure à ces endroits. Les techniques développées dans l'équipe permettent d'anodiser localement le Silicium sur des épaisseurs pouvant atteindre 150 à 200 µm. De nombreuses études ont été nécessaires pour élaborer et stabiliser les couches de Silicium mésoporeux par traitement thermique (oxydation) et trouver un compromis intéressant entre des propriétés mécaniques autorisant la réalisation de structures épaisses et une thermique améliorée de ces couches ($\lambda_{SiP\ \text{oxydé}}$ ~ 1 W.m^{-1}.K^{-1}) [125], [126].

Les Figure 2.24.a et Figure 2.24.b donnent les résultats de simulations pour respectivement la différence de température entre les jonctions chaudes et froides ΔT_{cf} et le pourcentage de flux perdus à travers les bossages pour les configurations de µTEG à 2 et 5 membranes, et ce en fonction de l'épaisseur des bossages anodisés et oxydés (bossages en Silicium poreux oxydé). Pour ce calcul l'épaisseur de Polyimide est prise égale à 12 µm (valeur expérimentale typique). Ces résultats montrent que les performances des µTEGs s'améliorent avec

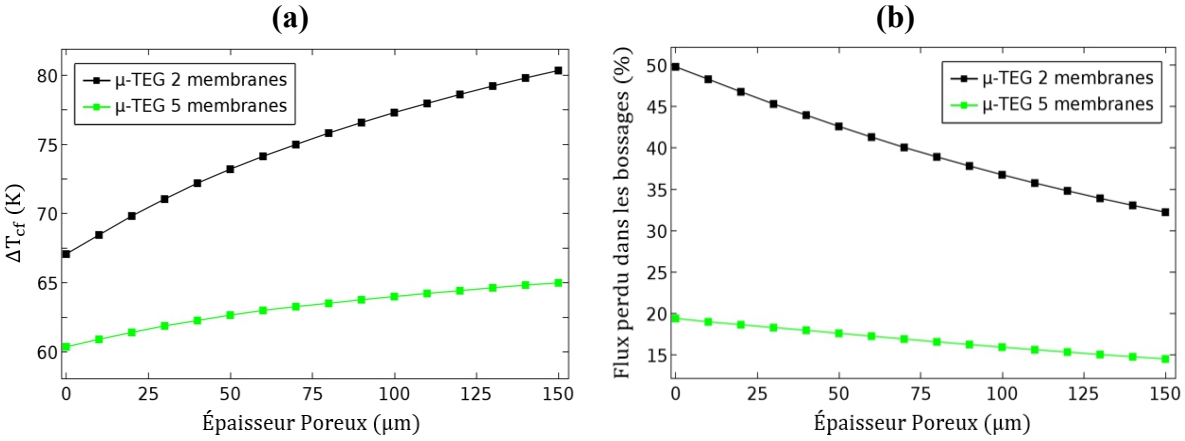


Figure 2.24 : (a) Evolution de la différence de température ΔT_{cf} et (b) Pourcentage de flux perdu dans les bossages (A_{boss} ~ 1.2 mm²) dans le cas des configurations µTEG à 2 et 5 membranes et ce en fonction de l'épaisseur du Si poreux anodisés dans les bossages (puissance thermique injectée de 1 W).

l'augmentation de l'épaisseur de poreux anodisé dans les piliers de bossages, pour toutes les configurations de µTEG (ie quel que soit le nombre de membrane). Les pertes dans les bossages qui sont d'environ respectivement 50 % et 19.5 % pour les µTEGs à 2 membranes et à 5 membranes lorsque les bossages ne sont pas anodisés, se réduisent d'un tiers à un quart, à respectivement 32 % et 14.5 % lorsqu'il y a 150 µm de SiP dans les bossages (cf. Figure 2.24.b). Comme dans la partie précédente, la résistance thermique du µTEG étant beaucoup plus élevée dans le cas du µTEG 2 membranes, la dissipation de chaleur à travers les bossages y est plus importante que dans le cas du µTEG à 5 membranes, et ce quelle que soit l'épaisseur de bossage anodisée. Du point de vue thermique, cela se traduit par une augmentation des gradients thermiques entre les jonctions d'un facteur 1,2 et 1,07 respectivement pour le µTEG à 2 membranes et le µTEG à 5 membranes (cf. Figure 2.24.a) : ΔT_{cf} passe de 67 à 80.5 K et de 60.5 à 65 K. La puissance de sortie générée P_{max} est augmentée de 44,4 % et de 15.4 % respectivement pour les µTEG à 2 et 5 membranes.

La réduction des pertes thermique à travers les µTEGs liée à l'anodisation des bossages est plus efficace que le seul ajustement via l'épaisseur du Polyimide. Cette méthode offre la possibilité d'améliorer significativement les performances de nos µTEGs. Malheureusement les échéances liées à la thèse ne nous ont pas permis de finaliser la fabrication des concentrateurs avec bossages en SiP. Les études d'amélioration liées à la porosification des bossages feront l'objet de travaux ultérieurs.

2.2.3 Performances des µTEGs optimisés

En tenant compte des résultats de l'optimisation décrits dans les paragraphes qui précédent, nous présentons dans cette partie les performances de µTEGs optimisés constitué de 2, 3, 4 et 5 membranes. Cette performance peut se résumer par les trois grandeurs suivantes: 1) la densité de puissance électrique maximale $\mathcal{P}_{max}$ (mW/cm^2) qui présente la puissance électrique maximale générée par le µTEG par unité de surface; 2) Le facteur d'efficacité en température

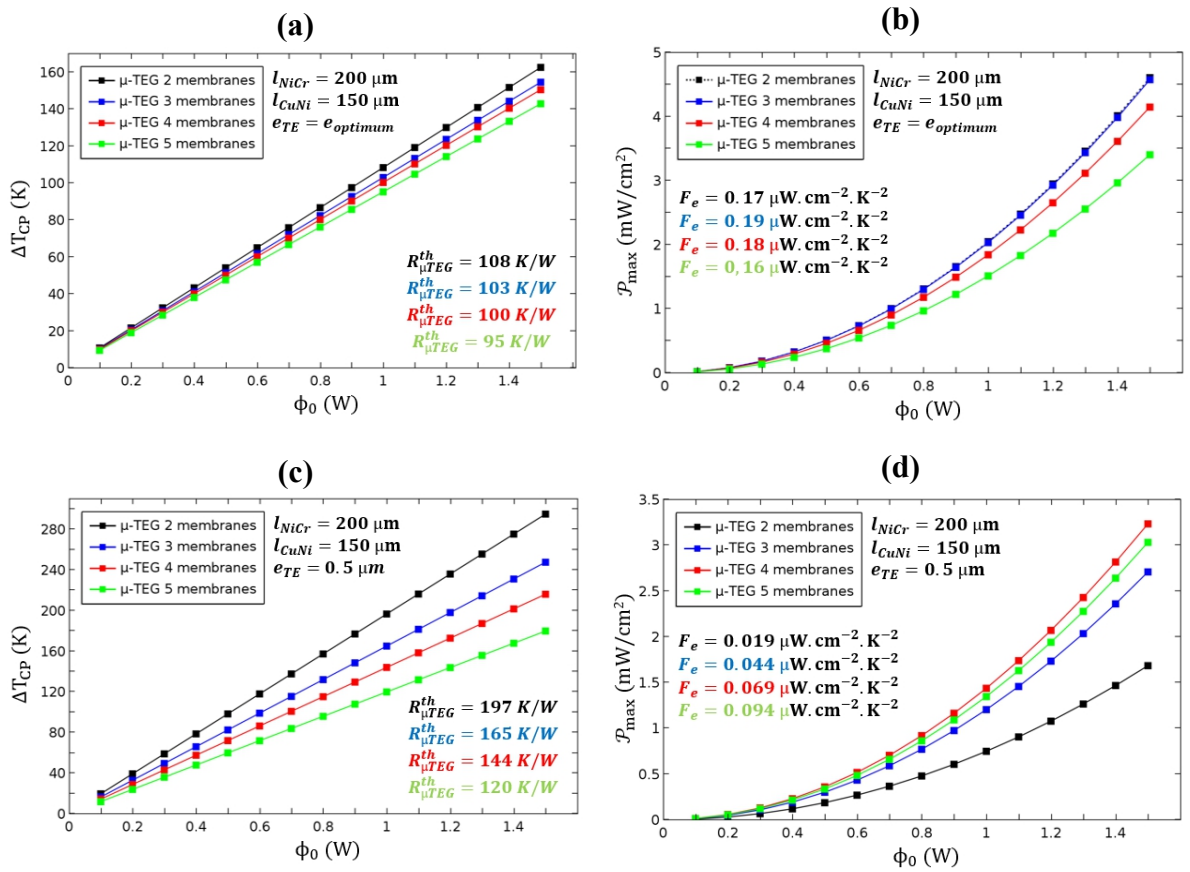


Figure 2.25 : (a) et (c) Evolutions de la différence de température entre la surface du concentrateur et le puits thermique ΔT_{CP}, dans 2 cas de figure (voir texte); (b) et (d) Evolutions de la densité de puissance électrique maximale $\mathcal{P}_{max}$ dans le cas des configurations μTEG de 2 à 5 membranes, et ce en fonction de la puissance thermique ϕ_0 injectée dans la surface du concentrateur.

F_e (μW.cm^{-2}.K^{-2}) qui permet d'évaluer la qualité d'un μTEG sans prendre en compte sa résistance thermique; et 3) La résistance thermique du générateur $R^{th}_{\mu TEG}$ (K/W) qui représente le différentiel de température généré entre les deux faces d'un μTEG pour un flux thermique donné. Nous rappelons ici les expressions de ces trois grandeurs dans le cas de nos μTEGs :

$$\mathcal{P}_{max} = \frac{V_s^2}{4R_{int}A_{\mu TEG}} = \frac{N_s^2\alpha_{TC}^2\Delta T_{cf}^2}{4R_{int}A_{\mu TEG}} \tag{2.46}$$

$$F_e = \frac{\mathcal{P}_{max}}{\Delta T_{CP}^2} = \frac{N_s^2\alpha_{TC}^2\Delta T_{cf}^2}{4R_{int}A_{\mu TEG}\left(T_{con} - T_p\right)^2} \tag{2.47}$$

$$R^{th}_{\mu TEG} = \frac{\Delta T_{CP}}{\phi_0} = \frac{\left(T_{con} - T_p\right)}{\phi_0} \tag{2.48}$$

avec ΔT_{CP}, la différence de température entre la surface de concentrateur et le puits thermique, ϕ_0 est le flux thermique injecté dans le μTEG (en W).

Les Figure 2.25.a et Figure 2.25.b donnent les évolutions respectives de la différence de température entre la surface du concentrateur et le puits thermique ΔT_{CP} et de la densité de puissance électrique maximale $\mathcal{P}_{max}$ générées dans le cas des meilleures configurations µTEGs constituées de 2 jusqu'à 5 membranes (ie avec des épaisseurs des thermoéléments à leur valeur optimale $e_{optimum}$, cf. Figure 2.18), et ce en fonction de la puissance thermique ϕ_0 injectée dans la surface de concentrateur. ΔT_{CP} varie linéairement avec ϕ_0 et $\mathcal{P}_{max}$ de façon quadratique. La résistance thermique $R_{\mu TEG}^{th}$ et le facteur d'efficacité F_e peuvent être déduits à partir de ΔT_{CP} et $\mathcal{P}_{max}$: ils sont invariants avec ϕ_0; $R_{\mu TEG}^{th}$ est la pente de la première courbe tandis que F_e est la courbure de la seconde évolution, $\mathcal{P}_{max}(\phi_0)$. Leurs valeurs sont données graphiquement.

Les résultats de la Figure 2.25.b montrent que, si $e = e_{optimum}$, les meilleures performances sont obtenues avec des *modules constitués de 2 et 3 membranes, avec une densité de puissance électrique maximale qui peut atteindre 2 mW/cm² pour une puissance thermique injecté de 1W*. Ceci se traduit par un facteur d'efficacité de 0.19 µW.cm^{-2}.K^{-2} et de 0.17 µW.cm^{-2}.K^{-2} respectivement pour le µTEG à 3 membranes et le µTEG 2 membranes.

Par ailleurs, nous avons aussi évalué les performances des µTEGs dans le cas de l'emploi d'épaisseurs des thermoéléments plus réalistes avec la technologie CMOS. A titre d'exemple, pour une épaisseur de 0.5 µm (pour chaque thermoélément), nous avons calculé sur les Figure 2.25.c et Figure 2.25.d la différence de température ΔT_{CP} et la densité de puissance électrique maximale $\mathcal{P}_{max}$ en fonction de la puissance thermique injectée dans concentrateur. Nous constatons cette fois-ci une augmentation prévisible de la résistance thermique, quel que soit le nombre de membrane dans les modules (elles ont quasiment doublé par rapport aux cas $e = e_{optimum}$: elle sont comprises entre 120 et 197 K/W). Ceci est dû à la diminution de l'épaisseur des thermoéléments. Par ailleurs, nous pouvons aussi remarquer des diminutions de la densité de puissance, $\mathcal{P}_{max}$ et du facteur d'efficacité F_e. Les *meilleures performances sont obtenues avec le µTEG constitué de 4 membranes avec une densité de puissance électrique maximale d'environ ~ 1.5 mW/cm²* et un facteur d'efficacité 0.069 µW.cm^{-2}.K^{-2} (pour une puissance thermique injectée de 1 W). *Le meilleur facteur d'efficacité est toujours pour le module ayant le plus de membranes (ici 0.094 µW.cm^{-2}.K^{-2}pour le µTEG à 5 membranes)*.

Ces estimations numériques montrent clairement une amélioration significative des performances de notre nouveau µTEG à piste périodiquement repliée par rapport à celles de la première génération. De plus, la résistance thermique du µTEG et le facteur d'efficacité obtenus permettent de positionner notre µTEG 2nd génération parmi les meilleurs µTEGs intégrant des matériaux TE compatibles avec la technologie CMOS (cf. tableau 1.8, chapitre 1).

Conclusion

Ce chapitre a permis de définir un modèle numérique du µTEG 2nd génération développé à l'IEMN et qui intègre une nouvelle structure de thermopile tout-métal. Certaines hypothèses du modèle numérique, dont la notion de couche équivalente, ont été validées à l'aide d'un modèle analytique 1D qui a permis de calculer la distribution de température le long des membranes. Les résultats ont montré une bonne concordance entre les solutions numériques et analytiques. Par la suite, nous avons étudié l'optimisation de certaines dimensions géométriques ayant un

impact significatif sur les performances du µTEG. De plus, nous avons montré que la réduction des pertes thermiques latérales à travers les bossages permettait une meilleure canalisation du flux de chaleur incident qui permet une amélioration notable de la différence de température entre les jonctions chaudes et froides de la thermopile et par conséquent de la densité de puissance générée par le µTEG.

Nous avons montré à l'aide de nos modélisations numériques que les meilleures configurations de µTEG sont obtenues avec des modules constitués de 2 jusqu'à 5 membranes en fonction de l'épaisseur des thermoéléments. Les résultats obtenus avec nos simulations montrent une amélioration significative des performances de nos nouvelles configurations de µTEG comparés à ceux de la première génération.

Dans la suite du travail, nous présentons les développements technologiques mis en œuvre pour la fabrication de ces nouveaux µTEGs dont le dimensionnement s'appuie sur les modélisations décrites dans cette partie.

Chapitre 3 Réalisation technologique des micro-générateurs thermoélectriques

Introduction

L'étude numérique des performances des µTEGs décrite dans le chapitre précédent, a permis d'identifier les configurations de modules qui présentent le maximum de puissance de sortie et qui ont été retenues pour être fabriquées en centrale de technologie. Une nouvelle série de masques optiques a été dessinée à l'aide du logiciel Clewin et fabriquée sur quartz (compatible avec la photolithographie UV 365nm) pour la mise en œuvre technologique de la nouvelle topologie de µTEG développée dans ce travail. Les µTEGs sont réalisés sur substrats de Silicium selon des procédés de fabrications compatibles avec la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). Leur fabrication nécessite de processer deux wafers de Silicium, assemblés ensuite à la dernière étape technologique. Cinq niveaux de masquages sont nécessaires pour la fabrication des thermopiles réalisées sur membranes suspendues (wafer 1) et trois autres pour la fabrication des concentrateurs (wafer 2). La fabrication des différentes parties constituant chaque élément des µTEGs ne nécessite qu'une résolution de trait de quelques micromètres. L'utilisation de la lithographie optique, moins couteuse que la lithographie électronique suffira pour la précision des alignements utiles et la fabrication des différents motifs des modules.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire l'ensemble des étapes technologiques nécessaires à la réalisation des µTEGs. Les deux parties du module (la thermopile sur membranes suspendues et le concentrateur) sont réalisées par lots de plusieurs, chacun sur un wafer Si processé séparément. Une vue schématique de l'ensemble du processus de fabrication est résumée sur la Figure 3.1 pour la réalisation des membranes suspendues d'un module, et sur la Figure 3.2 pour la fabrication d'un concentrateur. Les membranes suspendues sont réalisées sur un substrat Si d'orientation cristalline (100), de 3-pouces de diamètre et de 380µm d'épaisseur et poli double faces. L'utilisation d'un four LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) permet de déposer sur les deux faces du wafer une couche de SiO_2 (de 800 nm) par oxydation thermique, suivi d'un dépôt de Si_xN_y (600 nm) (cf. Figure 3.1.b). Les épaisseurs des couches SiO_2 et Si_xN_y sont ajustées pour, d'une part, compenser leurs contraintes respectives et permettre le maintien mécanique de la membrane en face avant, et d'autre part, servira de masque physique en face arrière lors de la gravure du substrat Silicium pour libérer des zones à membrane. Les pistes de Chromel ($Ni_{90}Cr_{10}$) qui représentent le premier matériau TE, sont ensuite réalisées par dépôt en pulvérisation cathodique (Figure 3.1.c) et gravées chimiquement pour définir le motif. Une fine couche de SiO_2 est ensuite déposée par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à 300°C. Celle-ci permet d'isoler électriquement une partie des pistes de Chromel tout en laissant quelques ouvertures où sera assuré une continuité électrique série avec le second dépôt de thermoéléments (cf. Figure 3.1.d).

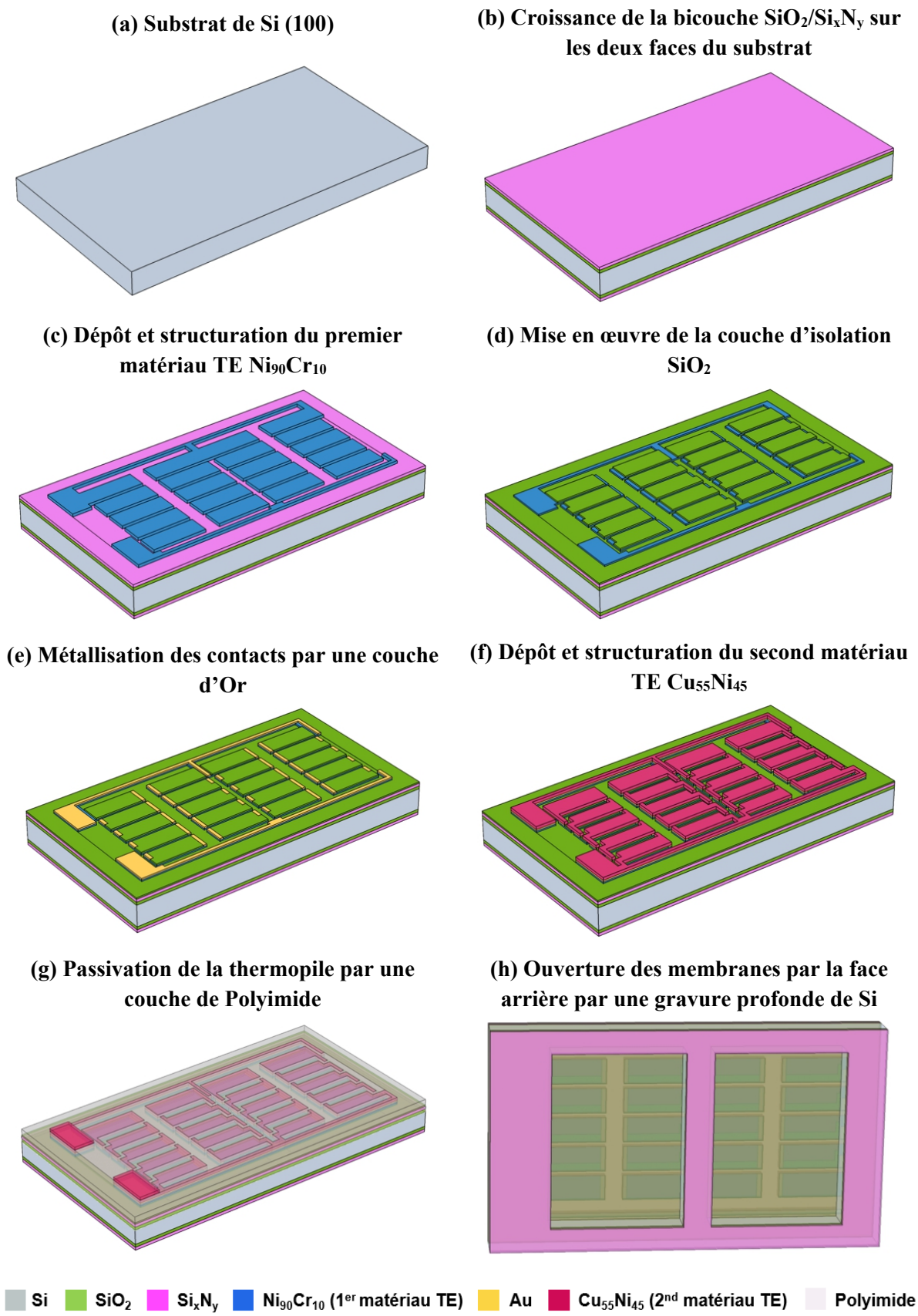


Figure 3.1 : Process de fabrication d'une thermopile sur membranes suspendues (1er wafer).

Une couche intermédiaire d'or, déposée par évaporation, est utilisée au niveau des contacts entre les thermoéléments (cf. Figure 3.1.e), afin d'assurer un bon contact électrique entre les jonctions des thermoéléments. Les pistes de Constantan ($Cu_{55}Ni_{45}$), qui représentent le second thermoélément, sont déposées ensuite par pulvérisation cathodique comme illustré sur la Figure 3.1.f. Une couche épaisse de Polyimide (~12 µm) est ensuite déposée à la tournette et polymérisée par traitement thermique afin de passiver et isoler électriquement la thermopile du

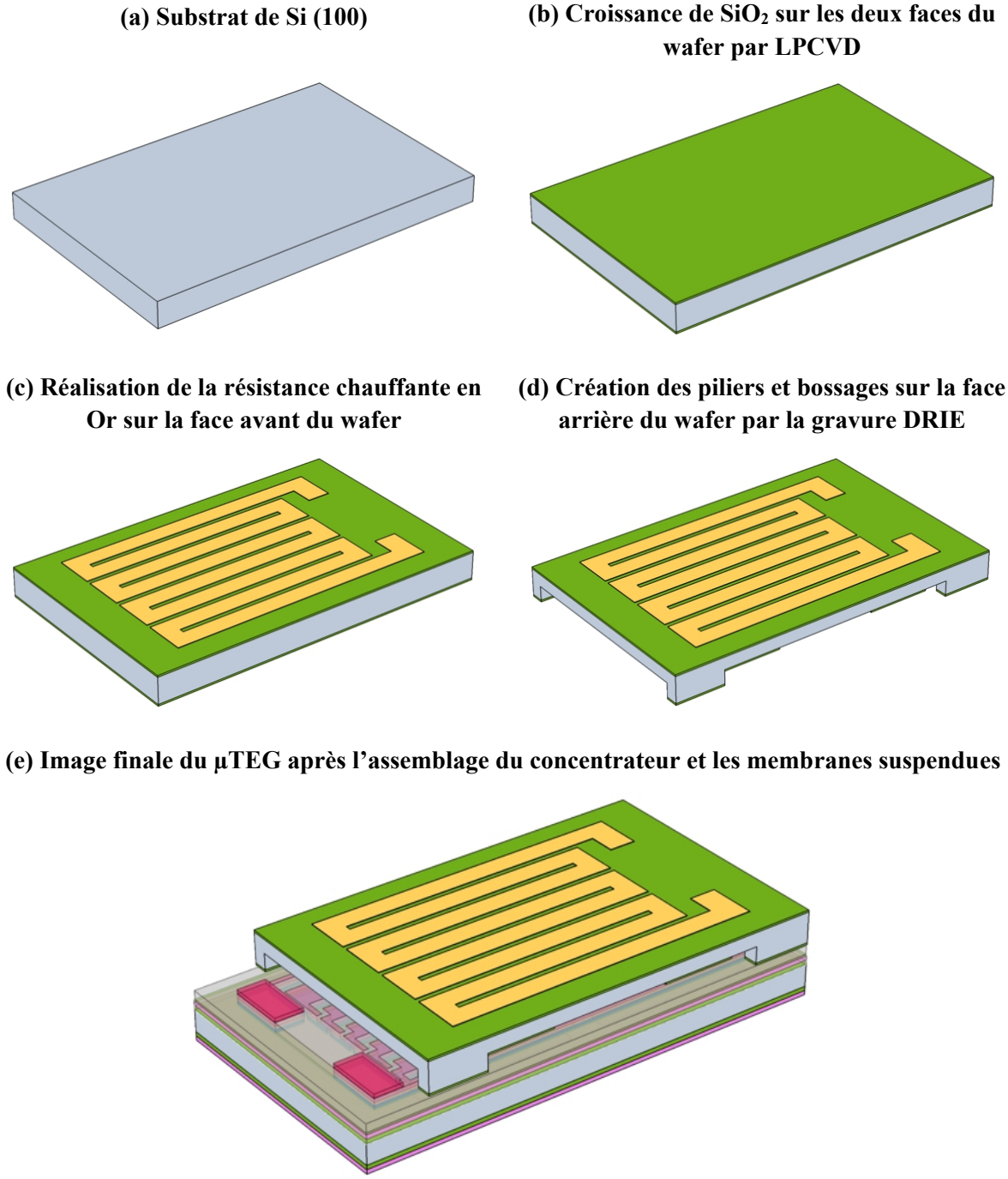


Figure 3.2 : (a)-(d) Etapes de fabrication du concentrateur (2nd wafer); (e) Schéma final du µTEG après l'assemblage.

substrat concentrateur. Le Polyimide utilisé (HD 4110®) présente le grand avantage d'être un polymère photosensible qui permet d'être ouvert au niveau des plots de contacts de la thermopile par photolithographie avant sa polymérisation. Enfin, la dernière étape consiste à libérer les membranes suspendues par gravure profonde du Si par la face arrière, comme le montre la Figure 3.1.h.

La seconde partie du module, qui constitue le concentrateur, est réalisée à partie d'un wafer Si de même nature que celui utilisé pour les membranes suspendues. Une couche d'oxyde thermique de 2 µm est tout d'abord réalisée par LPCVD sur les deux faces du wafer (cf. Figure 3.2.b). Cette couche est utilisée comme masque physique sur la face arrière pour la gravure profonde du Si afin de réaliser les piliers concentrateurs et les bossages de maintien mécanique. L'étape suivante consiste à réaliser sur la face avant du concentrateur une résistance chauffante métallique par évaporation (bicouche Ti/Au). Celle-ci est fabriquée sous forme de serpentin recouvrant l'intégralité du concentrateur pour garantir l'injection d'une densité de puissance chauffante uniforme dans le module, comme illustrée sur la Figure 3.2.c. Enfin, la dernière étape consiste en une double gravure profonde de Si permettant de former les piliers et les bossages sur la face arrière du wafer, et le concentrateur en marche d'escalier (cf. Figure 3.2.d).

Ces différentes étapes technologiques seront abordées en détail dans la suite de ce chapitre de thèse. La Figure 3.2.e représente le µTEG complet après assemblage du concentrateur sur la thermopile. Compte tenu de la surface choisie pour chaque module (~1/3 cm²) il sera possible de loger 44 modules par wafer de 3-pouces (auxquels seront ajoutés quelques motifs test pour la caractérisation de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique).

3.1 Réalisation de la bicouche SiO_2/Si_xN_y par LPCVD

3.1.1 Préparation des substrats de Silicium

L'utilisation de wafer de Silicium nécessite de nombreuses précautions pour garantir la réussite des différentes étapes de fabrication. De manière générale, le Silicium est fortement réactif et il est parfois difficile d'avoir des surfaces propres et sans contamination. L'opération de nettoyage est déterminante pour obtenir des caractéristiques stables et qui garantissent la reproductibilité des process technologiques. Les contaminations sur les surfaces des wafers peuvent être présentes sous différentes formes : polymères photorésistants, impuretés, oxydes natifs formés lorsque les wafers sont exposés à l'air [127]. La procédure de nettoyage permet ainsi d'éliminer les contaminations et conditionne l'adhérence des couches déposées ultérieurement.

La première étape de nettoyage consiste à plonger les substrats Si dans un mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 et d'eau oxygéné H_2O_2 (concentration 1:2) connu sous le nom de mélange « Piranha ». Ce mélange extrêmement réactif avec le Silicium (réaction exothermique pouvant élever la température de la solution au-delà de 100 °C) permet d'oxyder sa surface piégeant ainsi les nombreuses contaminations de surface pour produire des espèces solubles [127]. Après un rinçage minutieux dans l'eau désionisée, le substrat est ensuite immergé dans une autre solution à base d'acide fluoridrique (HF) dilué à 1% afin de désoxyder la surface du substrat et éliminer les contaminations. La dernière étape consiste à rincer longuement le substrat sous un

flux abondant d'eau désionisée puis à le sécher sous un flux d'azote. Ces étapes de nettoyages sont primordiales pour assurer la réussite des étapes suivantes.

3.1.2 Croissance de SiO_2 par oxydation thermique

La première étape du dépôt de la bicouche SiO_2/Si_xN_y consiste en la croissance par la technique LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) d'une couche d'oxyde de Si humide SiO_2 de 800 nm sur les deux faces du substrat à l'aide d'un réacteur TEMPRESS® dont nous disposons au laboratoire (Figure 3.3). Le réacteur est constitué de trois fours tubulaires horizontaux en quartz à parois chaudes chauffées par des résistances chauffantes. Le premier four est utilisé pour la croissance de la couche de SiO_2 soit par voie sèche ou par voie humide. Dans le premier cas, à température contrôlée (1100 °C), seul l'oxygène (O_2) introduit dans l'enceinte du four réagit avec la surface du Si pour former du SiO_2. Dans le deuxième cas, où l'oxydation est dite humide, on substitue l'oxygène sec par de la vapeur d'eau pour former le SiO_2 à la surface du Si, selon la réaction chimique d'oxydation suivante :

$$Si\ (solide) + 2H_2O\ (vapeur) \rightarrow SiO_2\ (solide) + 2H_2\ (gaz)$$

L'oxydation humique, plus rapide que l'oxydation sèche, permet la croissance de couches de SiO_2 plus épaisse. De manière générale, la vitesse de croissance et la qualité de la couche dépendent de plusieurs paramètres tels que : la température de croissance, la pression totale des gaz présents dans l'enceinte, ainsi que les débits massiques des espèces réactives (O_2 et H_2). Les paramètres de croissance présentés dans le Tableau 3.1 permettent l'obtention d'une couche de SiO_2 dense et faiblement contrainte en tension d'environ 800 nm [129].

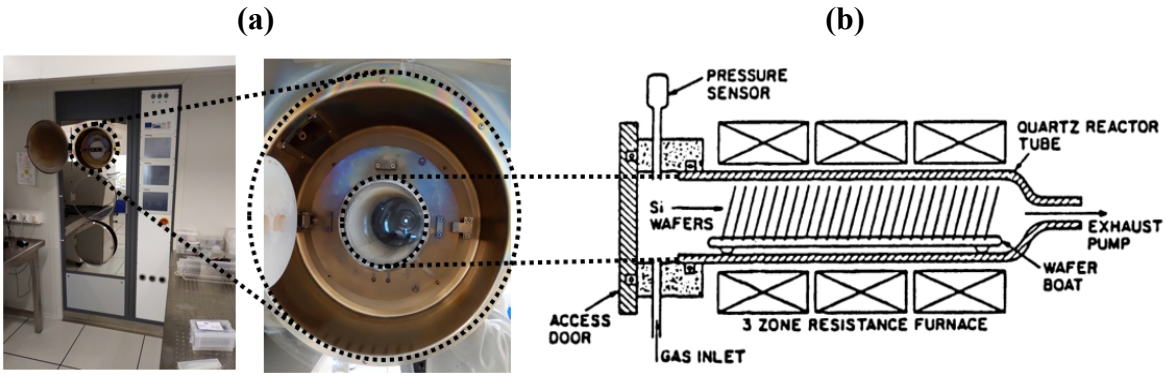


Figure 3.3 : Photographie d'un four TEMPRESS® LPCVD disponible à l'IEMN (a) et son schéma synoptique (b) [128].

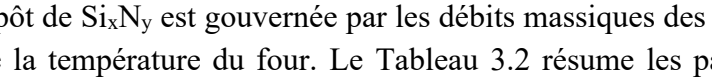
Débit de O_2 (slm)	Débit de H_2 (slm)	Pression (mTorr)	Température (°C)	Temps (min)	Vitesse de croissance (nm/min)
1.5	2.5	100	1100	100	8

Tableau 3.1 : Exemple de paramètres de croissance de SiO_2 par voie humique dans un four LPCVD.

La technique LPCVD permet l'élaboration de couches SiO_2 de bonne qualité, et très homogènes et faiblement contrainte (avec les paramètres choisis), même si son principal inconvénient soit que la vitesse de dépôt est très faible. D'un autre côté, ce procédé permet de produire à grande échelle (jusqu'à 50 wafers simultanément introduits dans le four) ce qui réduit considérablement le coût de fabrication.

3.1.3 Croissance du Si_xN_y

Une couche de Nitrure de Silicium non-stœchiométrique Si_xN_y est déposée sur la couche de SiO_2 par la technique LPCVD dans un four TEMPRESS® à lampes halogènes identiques à celui utilisé pour la croissance de SiO_2. Le dépôt de Si_xN_y est effectué à partir d'une réaction chimique entre le dichlorosilane (SiH_2Cl_2) et l'ammoniaque (NH_3) à une température de 800°C. Une exemple de réaction de synthèse de nitrure de Silicium stœchiométrique est la suivante [130] :



$$3SiH_2Cl_2 + 7NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 6H_2 + 3HCl + 3NH_4Cl$$

La vitesse de dépôt de Si_xN_y est gouvernée par les débits massiques des gaz réactif SiH_2Cl_2 et NH_3, et aussi de la température du four. Le Tableau 3.2 résume les paramètres de dépôt permettant d'obtenir une couche de Si_xN_y non-stœchiométrique de 600 nm.

Débit de SiH_2Cl_2 (slm)	Débit de NH_3 (slm)	Pression (mTorr)	Température (°C)	Temps (min)	Vitesse de dépôt (nm/s)
20	10	100	800	260	2.3

Tableau 3.2 : Exemple de paramètres de dépôt de nitrure de Silicium non-stœchiométrique (à faible contrainte) par LPCVD.

Les couches obtenues par la technique LPCVD présentent généralement des gradients de contraintes mécaniques résiduelles dans l'épaisseur des couches issues de leur élaboration [131]. Ces contraintes doivent être minimisées dans le cas de notre µTEG afin d'assurer la bonne tenue mécanique des membranes suspendues. Des études antérieures menées dans notre équipe ont montré que l'utilisation d'une bicouche composée de 800nm SiO_2 et de 600 nm Si_xN_y permet de minimiser ces contraintes [111]. En effet, la contrainte en tension de Si_xN_y compense celle en compression du SiO_2 et la bicouche présente une contrainte résultante en tension inférieure à 50 Mpa.

3.2 Fabrication des thermopiles

La nouvelle thermopile développée dans ce travail nécessite la mise en œuvre de 4 niveaux de masquage : 1) Réalisation des pistes du premier thermoélément, 2) Mise en œuvre de la couche d'isolation entre les thermoéléments, 3) Métallisation des contacts au niveau des jonctions électriques et 4) dépôt et structuration du second thermoélément. Chacune de ces étapes est critique et il est primordial de parfaitement les contrôler. Les thermoéléments

constituant la thermopile, Chromel ($Ni_{90}Cr_{10}$) et Constantan ($Cu_{55}Ni_{45}$), sont des alliages métalliques à base des métaux réfractaires qui se déposent généralement par pulvérisation cathodique [132]. Contrairement à l'évaporation, la pulvérisation préserve la stœchiométrie de la cible grâce au mécanisme de bombardement ionique utilisé. Ceci entraine une stœchiométrie constante des couches déposées à la surface de l'échantillon. C'est pour cette raison que nous avons fait le choix d'utiliser cette technique de dépôt pour la fabrication des thermoéléments.

Les premiers essais nous ont permis de constater que le dépôt de Chromel par pulvérisation est très isotrope, et donc inadapté pour la technique d'enlèvement sélectif par lift-off des zones de dépôt inutiles pour définir les pistes. Nous avons donc choisi de réaliser ces pistes de Chromel par gravure chimique : le matériau est d'abord déposé en pleine plaque et ensuite gravé pour réaliser les premiers thermoéléments. Par contre, dans le cas des dépôts de Constantan effectués par pulvérisation, les premiers essais ont montré une plus grande anisotropie de dépôt avec une directivité qui autorise la technique de Lift-off avec l'utilisation des résines traitées au préalable pour obtenir des profils « casquettes ».

3.2.1 Réalisation des pistes du 1er thermoélément en Chromel

3.2.1.1 Pulvérisation cathodique du Chromel

Le Chromel est déposé sur la bicouche SiO_2/Si_xN_y par la pulvérisation cathodique assistée par magnétron, à l'aide d'un bâti multi-cibles « Alliance Concept Dp 650 » disponible au laboratoire (Figure 3.4). Dans cette technique, la surface de la cible de Chromel est soumise à un bombardement de particules énergétiques crées à partir de l'Argon qui est introduit dans l'enceinte de dépôt où est maintenu un vide poussé. Un plasma d'Argon est ensuite créé par application d'une tension électrique entre les électrodes placées dans l'enceinte en utilisant un générateur DC ou un générateur RF (fréquence 13.56 MHz). Les ions d'Argon générés dans la

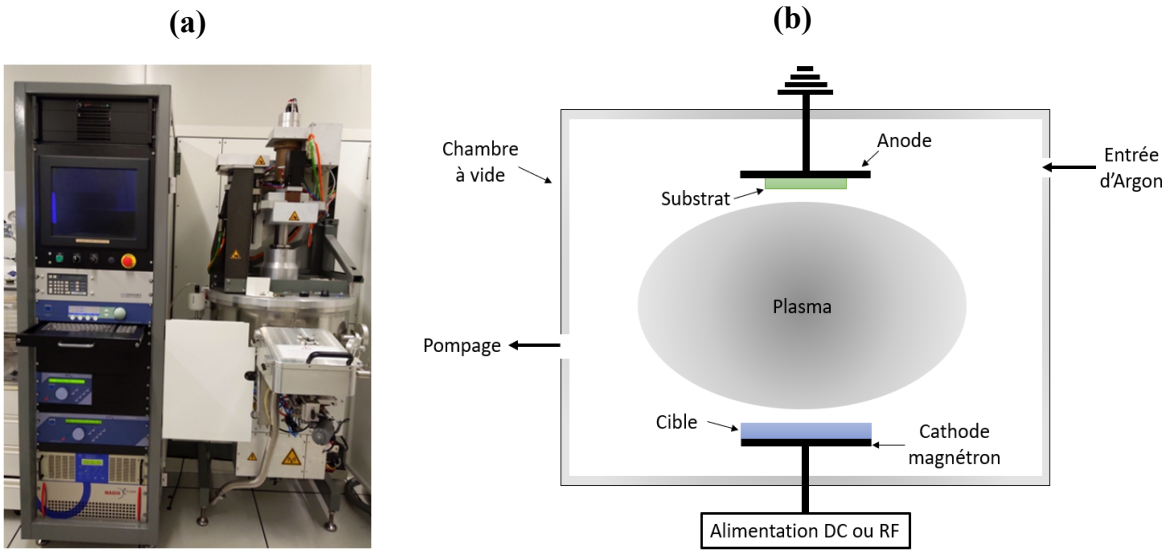


Figure 3.4 : (a) Photographie du bâti de pulvérisation cathodique disponible dans la salle blanche de l'IEMN et (b) son schéma synoptique.

décharge sont accélérés et bombardent la cathode sur laquelle est disposée la cible lui arrachant les espèces pulvérisées. Ces dernières iront former la couche mince déposée sur le substrat.

La vitesse de dépôt par pulvérisation dépend de la nature des atomes éjectés de la cible et de leur énergie moyenne qui est directement liée à la tension de polarisation ou à la puissance du générateur. En effet, une puissance très importante permet d'atteindre des vitesses de dépôt élevées. En revanche, un bombardement ionique trop intense peut entrainer un échauffement du substrat et de la cible et impacter la qualité des dépôts. Des essais effectués sur les cibles de Chromel et Constantan nous ont permis de constater que la vitesse de dépôt dépend aussi du type de cathode magnétron utilisée (DC ou RF). En effet, pour un même débit d'argon et une même puissance, la vitesse de dépôt d'une couche déposée par une cathode magnétron DC est presque deux fois supérieure à celle d'une couche déposée par une cathode magnétron RF.

La microstructure (colonnaire) des couches obtenues par pulvérisation cathodique dépend du débit d'argon, de la pression de l'enceinte et de la température du support sur lequel est monté le substrat. Des essais d'optimisation et de caractérisation ont été nécessaires pour trouver les conditions de dépôt optimales (ils seront résumés dans le chapitre 4). Nous avons aussi constaté que des recuits thermiques rapides (RTA) à haute température post-dépôt permettent une amélioration significative des propriétés TE (Seebeck) des couches de $Ni_{90}Cr_{10}$ déposées à température ambiante si on recuit des échantillons de surface limitée, sinon il se produit une délamination des couches rapidement après recuit. Les conductivités électriques sont également améliorées après recuit RTA. Le Tableau 3.3 résume les paramètres utilisés pour un dépôt d'une couche de $Ni_{90}Cr_{10}$ de 150 nm à température ambiante.

Source	Débit d'Argon (sccm)	Pression (mTorr)	Tension (V)	Puissance (W)	Temps (min)	Vitesse de dépôt (nm/s)
RF	40	6	240	150	5	0.5

Tableau 3.3 : Exemple de paramètres de dépôt du Chromel par pulvérisation cathodique.

Il est à noter qu'une gravure plasma d'Argon de quelques secondes suivie d'un dépôt d'une couche d'accroche très fine en Titane (Ti) d'une dizaine de nm est nécessaire, avant le dépôt de $Ni_{90}Cr_{10}$, pour garantir une bonne adhérence sur la bicouche SiO_2/Si_xN_y.

3.2.1.2 Gravure des pistes de Chromel

La réalisation des pistes de $Ni_{90}Cr_{10}$ peut être effectuée à l'aide d'une gravure physique par voie sèche ou par une gravure chimique par voie humide. Dans le cadre de notre étude, nous avons opté pour une gravure chimique vue la simplicité de la mise en place expérimentale et un faible coût de fabrication. En revanche, l'isotropie de la gravure chimique peut conduire à des phénomènes de sous gravure qu'il faut minimiser en contrôlant la cinétique de gravure.

La Figure 3.5 montre un aperçu d'une zone limitée à un module du masque optique utilisé pour dégager les pistes TEs à partir du dépôt de $Ni_{90}Cr_{10}$. Plusieurs modules (44 exactement) seront processés en parallèle sur un wafer 3-pouces. Un traitement lithographique à l'aide de la résine optique positive MicroChemicals AZ1518® permet de transférer les motifs désirés sur le

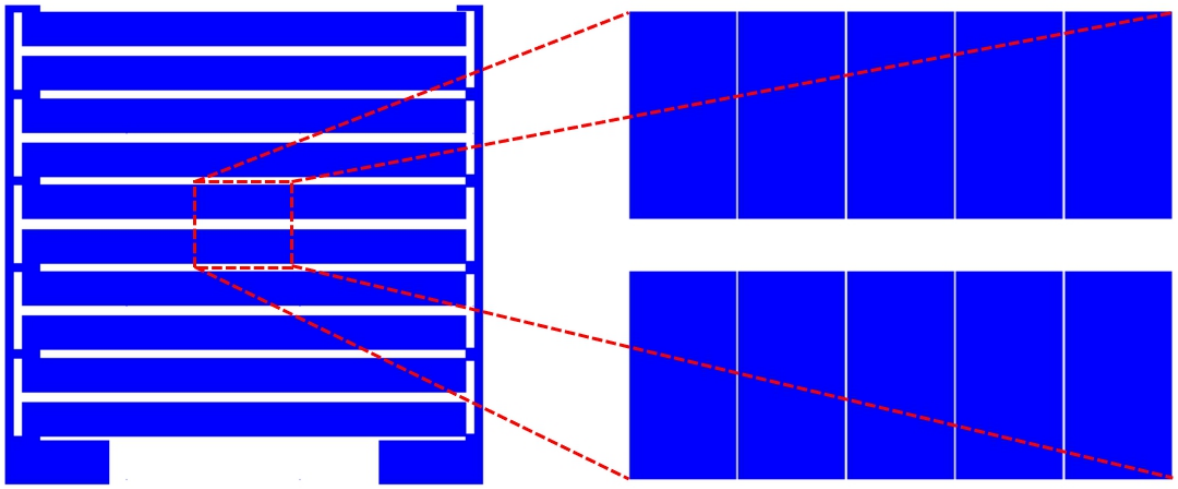


Figure 3.5 : Illustration d'un motif du masque optique utilisé pour la réalisation des pistes du premier thermoélément $Ni_{90}Cr_{10}$ pour un futur module à 5 membranes.

substrat avec une résolution de l'ordre du micron. Une couche de promoteur d'adhérence MicroChemicals HMDS est d'abord déposée uniformément à la tournette (« spin coating ») sur le dépôt de $Ni_{90}Cr_{10}$, suivi d'un dépôt de la résine AZ1518 selon les paramètres de centrifugation donnés dans le Tableau 3.4. Ensuite, un traitement thermique sur une plaque chauffante maintenue à 110 °C pendant 1 min permet un durcissement de la résine ainsi que l'évaporation des solvants restants.

Vitesse de rotation (rpm)	Accélération (rpm/s)	Temps (s)	Epaisseur de la résine (µm)
2500	3000	12	1.6

Tableau 3.4 : Paramètres de centrifugation de la résine AZ1518.

L'étape suivante consiste à 'ouvrir' (éliminer) sélectivement la résine par photolithographie optique UV pour accéder aux zones de $Ni_{90}Cr_{10}$ à graver. Pour ce faire, la résine est insolée à travers le masque par exposition à une lumière UV (λ = 365 nm) avec une densité de puissance d'insolation de 10 mW/cm^2 pendant 2.4 s. Cela entraine une rupture des liaisons moléculaires de la résine « positive » aux endroits où elle est exposée (endroits du masque qui ne portent pas les motifs faits de Chrome). La résine doit être en contact avec le masque pendant l'insolation afin d'éviter les phénomènes de diffraction du faisceau optique incident qui peuvent entraîner une mauvaise résolution des motifs. La résine est ensuite révélée en utilisant une solution de développeur MIF 726 pur pendant 70 secondes suivi d'un rinçage à l'eau désionisée puis un séchage sous l'azote.

Suite à ces étapes, la couche de $Ni_{90}Cr_{10}$ en dehors des motifs protégés par la résine est gravée par une voie chimique humide. Pour ce faire, un mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide nitrique (HNO_3), connue sous le nom d'« eau régale », est utilisé pour graver le $Ni_{90}Cr_{10}$ et réaliser les pistes TE. Les premiers essais ont été effectués en mélangent 300 ml de HCl + 100 ml de HNO_3 (proportion 3:1) à température ambiante. L'échantillon est immergé

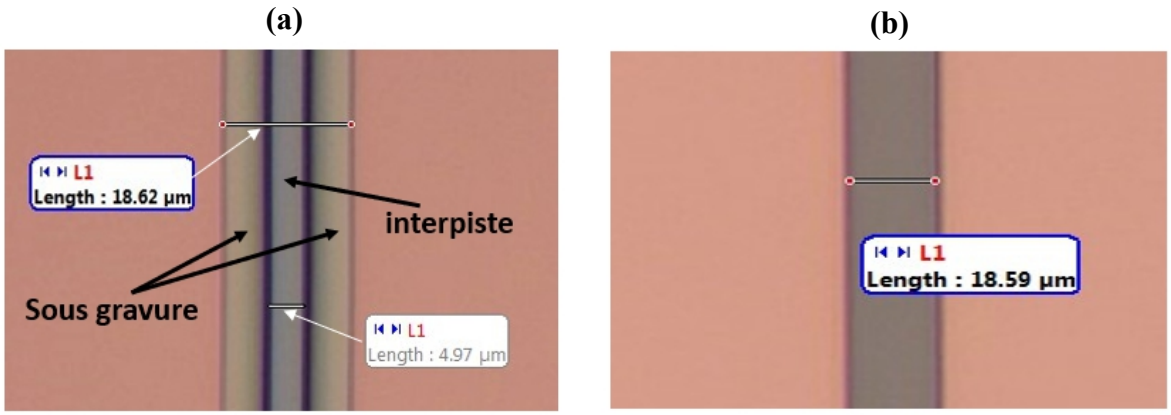


Figure 3.6 : Photos prises au microscope optique : distance entre les motifs avant (a) et après (b) le nettoyage de la résine.

dans la solution et est contrôlé visuellement jusqu'à la gravure complète de la couche de $Ni_{90}Cr_{10}$. Le temps de gravure est d'environ 15 secondes pour la gravure d'environ 150 nm de $Ni_{90}Cr_{10}$ soit une vitesse de gravure d'environ 10 nm/s. Après la gravure, l'échantillon est rincé à l'eau désionisée puis séché sous un flux d'azote. Il est à noter que l'eau régale ne permet pas de graver la couche de Titane utilisée comme couche d'accroche pour le $Ni_{90}Cr_{10}$. Cette couche d'au plus 20 nm est gravée dans une solution d'acide fluoridrique (HF) diluée à 1% pendant 9 secondes.

Une fois la gravure effectuée, une analyse à l'aide du microscope optique nous permet d'évaluer la sous gravure due à la réaction chimique isotrope ; après le nettoyage de la résine nous avons pu constater que la distance entre les pistes de $Ni_{90}Cr_{10}$ (interpiste) mesurée ne correspondait pas à la distance du design sur le masque (5 µm). Cela est dû à la sous gravure latérale des pistes de $Ni_{90}Cr_{10}$ comme le montre la Figure 3.6. Ce phénomène de sous gravure est critique pour l'alignement du masque de l'étape technologique suivante et a dû nécessiter une optimisation de la gravure pour le minimiser.

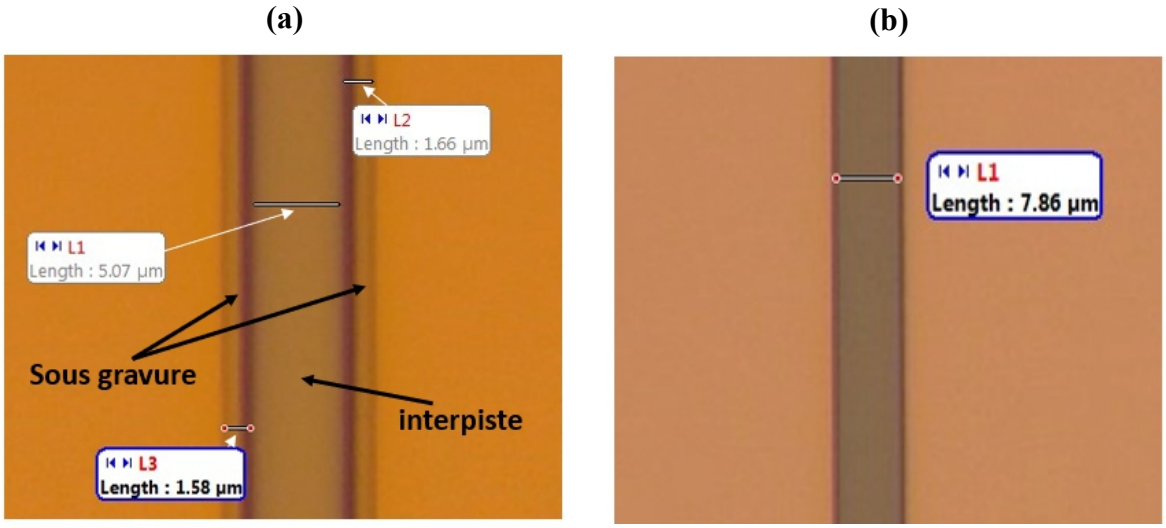


Figure 3.7 : Photos prises au microscope optique : distance entre les motifs avant (a) et après (b) le nettoyage de la résine, obtenus avec la solution d'attaque diluée à 50 %.

Une première analyse a révélé que la solution de gravure chimique utilisée est trop réactive et a entrainé une vitesse de gravure trop importante (600 nm/min) qui ne permet pas un bon contrôle de la gravure. Nous avons procédé à de nombreux essais de gravure dans des solutions diluées. La solution d'attaque initiale diluée à 50% dans l'eau DI (150 ml de HCl + 50 ml de HNO_3 + 200 ml de H_2O) permet de réduire la vitesse de gravure et permettre un meilleur contrôle de la sous-gravure. Avec la solution optimisée, la gravure se fait de manière lente avec un temps de gravure d'environ 1min et 43s pour graver la même couche de $Ni_{90}Cr_{10}$ (environ 150 nm). Ce qui correspond à une vitesse de gravure de 1.4 nm/s soit environ 7 fois inférieure à celle obtenue avec la solution non diluée (10 nm/s). Après vérification au microscope optique, nous constatons que la solution diluée permet de réaliser la gravure avec une sous gravure très diminuée, comme illustré sur la Figure 3.7. La largeur des motifs sous gravés avec cette dernière solution (environ 1.5 µm) reste acceptable dans le cas de notre étude vue, d'une part, que cette largeur est négligeable par rapport celles des motifs (largeurs des thermoéléments supérieures à 100µm), et d'autre part, les motifs d'alignements situés sur les masques optiques suivants disposent d'une marge d'alignement de l'ordre du micron. Cette optimisation de la sous gravure permet de minimiser les problèmes d'alignement.

La Figure 3.8 donne une illustration des pistes thermoélectriques obtenues après enlèvement de la résine dans un bain d'acétone suivi d'un nettoyage dans l'alcool isopropanol et d'un séchage sous un flux d'azote. La sélectivité de gravure (définie par le rapport de la vitesse de gravure du $Ni_{90}Cr_{10}$ et celle du masque de résine) observée entre le $Ni_{90}Cr_{10}$ et la résine est très importante. La résine n'avait quasiment pas été gravée avant nettoyage acétone. En revanche,

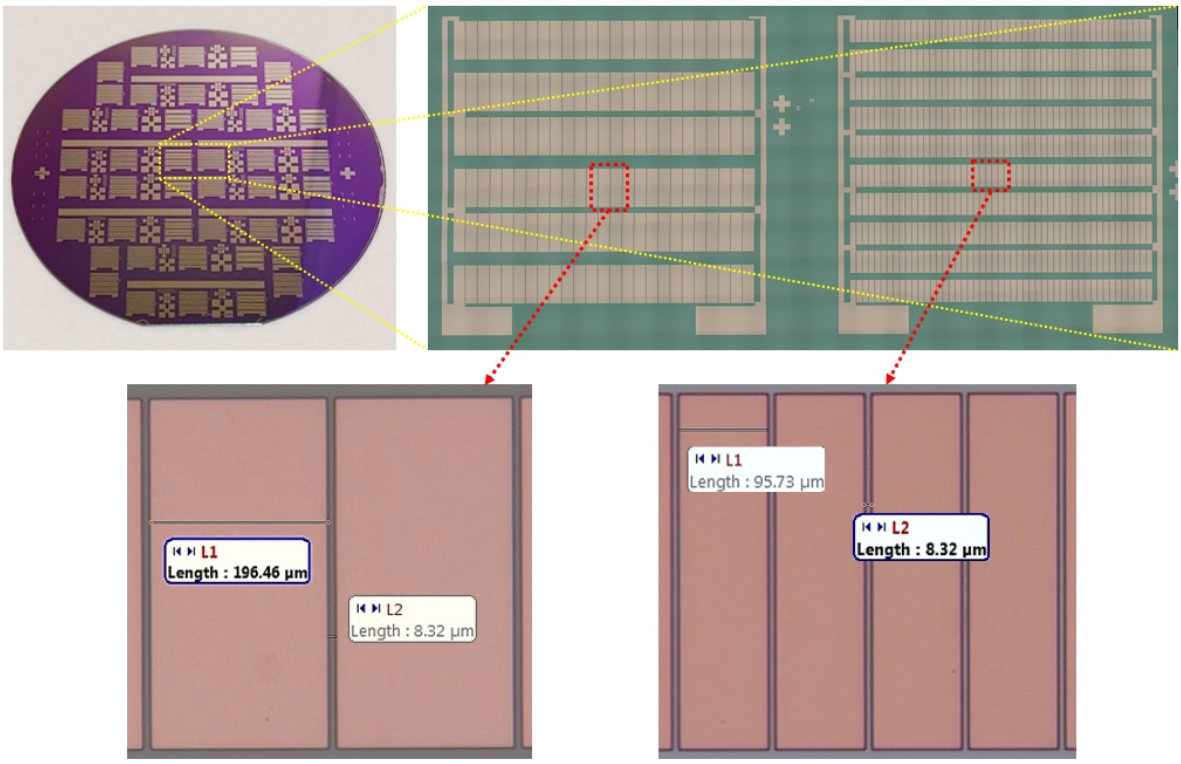


Figure 3.8 : Photo d'un wafer 3'' complet processé et zooms sur des thermopiles et thermoéléments. Images illustrant les pistes TEs obtenues après la gravure chimique du $Ni_{90}Cr_{10}$.

le caractère isotrope de la gravure engendre une vitesse de gravure latérale, dans les zones protégées par la résine, d'environ 10 fois supérieure à celle de la couche dans le sens vertical. Ce qui engendre une réduction des largeurs de pistes TE de 5% et de 2.5 % respectivement pour des pistes de 100 µm et 200 µm (cf. Figure 3.8).

3.2.2 Mise en œuvre de la couche d'isolation électrique entre les couches de thermoéléments superposées

3.2.2.1 Dépôt de couche intermédiaire de SiO_2

Comme expliqué dans les chapitres précédents, une partie des thermocouples est associée en série (par rangée) et plusieurs rangées sont associées en parallèle pour réduire la résistance électrique globale de la thermopile. Tous les thermocouples sont associés thermiquement en parallèle. La nouvelle topologie proposée (en 2.5D, avec thermopile périodiquement repliée) permet d'augmenter la densité d'intégration des thermocouples tout en maintenant des largeurs de piste suffisantes garantissant des résistances électriques réduites. Cette nouvelle topologie de la thermopile nécessite l'utilisation d'une couche intermédiaire entre les thermoéléments superposés les uns sur les autres pour les isoler électriquement. Une couche fine de SiO_2 est ainsi insérée entre les thermoéléments et ouverte au niveau des zones qui garantissent la continuité électrique entre les thermoéléments constituant l'ensemble des thermocouples. Pour le dépôt de cette couche de SiO_2, nous utilisons la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à l'aide d'un bâti « Oxford Plasmalab80Plus » disponible au laboratoire (cf. Figure 3.9). Cette technique permet d'effectuer des dépôts chimiques en phase gazeuse assistés par plasma à des températures n'excédant pas les 300 °C, nettement inférieures à celles utilisées dans la technique LPCVD (800 - 1100°C), ce qui est une condition obligée pour notre process car les hautes températures de la LPCVD peuvent dégrader fortement la qualité du Chromel que l'on souhaite recouvrir. Les dépôts de SiO_2 obtenus par PECVD sont

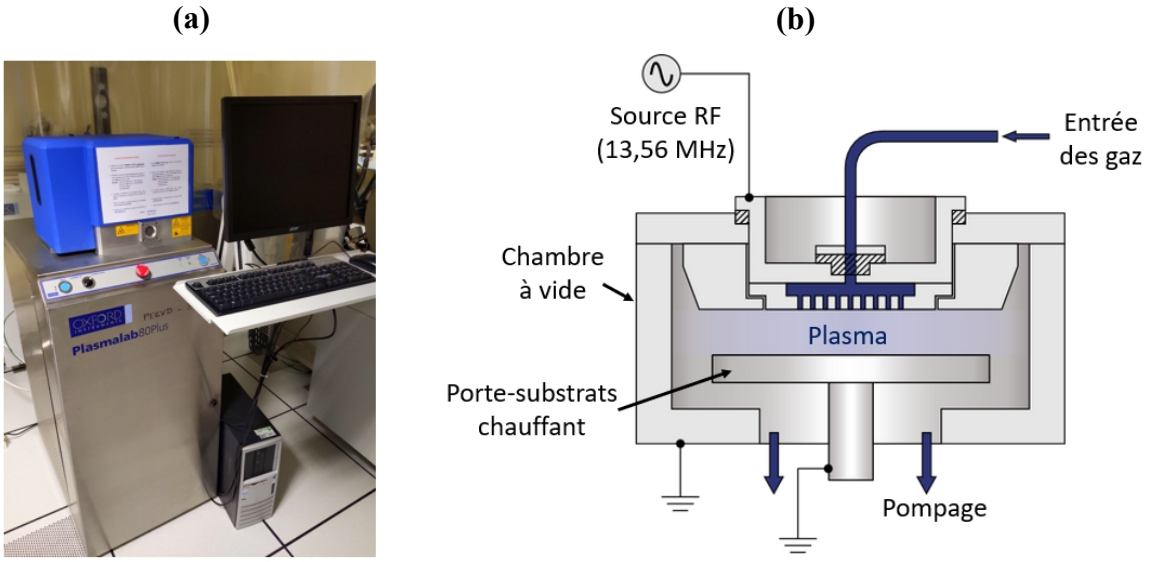


Figure 3.9 : Photographie du bâti de dépôt par PECVD (a) et son synoptique (b) [133].

de densité moindre que ceux en LPCVD, mais les propriétés de diélectrique isolant de ces couches suffisent pour assurer l'isolation électrique entre les différents matériaux. La couche de SiO_2 est obtenue à partir d'une réaction chimique de Silane (SiH_4) et de Protoxyde d'azote (N_2O) utilisés respectivement comme précurseurs de Si et d'oxygène. Le dépôt se fait dans une enceinte à vide après l'introduction des gaz qui se décomposent dans une décharge créée à partir d'une source de puissance RF (13.56 MHz) appliquée entre le porte substrat qui sert d'anode et la cathode, selon la réaction chimique suivante :

$$SiH_4 \text{ (gaz)} + 2N_2O \text{ (gaz)} \rightarrow SiO_2 \text{ (solide)} + 2N_2 \text{ (gaz)} + 2H_2 \text{ (gaz)}$$

La vitesse de dépôt et la qualité des couches obtenues par la technique PECVD dépendent généralement des débits des gaz, de la pression totale de l'enceinte et de la température du substrat pendant le dépôt. Des études antérieures menées dans notre institut ont permis d'optimiser les conditions de dépôt de SiO_2 afin d'obtenir des couches ayant une bonne rigidité diélectrique (6 MV/cm). Les paramètres de dépôts résumés dans le Tableau 3.5, ont permis d'obtenir une couche de SiO_2 de 150 nm, épaisseur minimale choisie pour garantir le bon recouvrement de marche entre les thermoéléments.

Débit de SiH_4 (sccm)	**Débit de N_2O (sccm)**	**Pression (Torr)**	**Puissance RF (W)**	**Température (°C)**	**Vitesse de dépôt (nm/s)**
150	700	1	20	300	1.5

Tableau 3.5 : Paramètres de dépôt PECVD de SiO_2.

Les vitesses de dépôt de SiO_2 par la technique PECVD sont environ 10 fois supérieures à celles généralement obtenues par la croissance LPCVD (cf. Tableau 3.1). Cela présente l'un des avantages de la technique PECVD par rapport à la croissance LPCVD. En revanche, les couches obtenues par PECVD sont moins denses (voire poreuses) comparées à celles obtenues par LPCVD. Néanmoins, la qualité de ces couches PECVD est suffisante et la technique nettement moins couteuse.

Après le dépôt de SiO_2, l'étape suivante consiste à ouvrir cette couche au niveau des zones de contacts entre les thermoéléments. Ces ouvertures sont effectuées, comme nous le verrons dans la suite, par gravure ionique réactive.

3.2.2.2 Ouverture des contacts par gravure RIE

Pour accéder aux plots de contact de la thermopile, et aux zones des pistes de $Ni_{90}Cr_{10}$ qui seront en contact avec le second thermoélément (au niveau des jonctions), il est nécessaire de graver la couche de SiO_2. Pour ce faire, nous utilisons une gravure ionique réactive RIE (Réactive Ion Etching) à l'aide d'un bâti « Oxford Plasmalab 80 Plus » de même famille que celui utilisé pour le dépôt de SiO_2 par PECVD (cf. Figure 3.10). La gravure RIE est un procédé de gravure physico-chimique par voie sèche qui repose sur le bombardement ionique de la surface de l'échantillon à traiter par des espèces plus ou moins réactives gazeuses sous forme de plasma, généré par une décharge RF (13.56 MHz) entre deux électrodes. Ce type de gravure

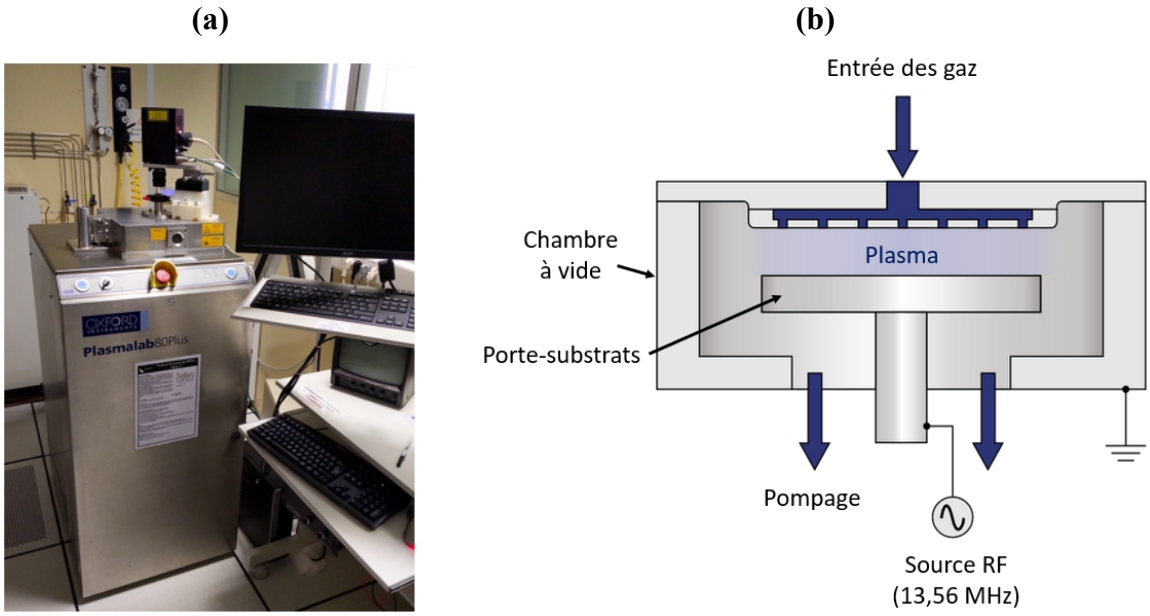


Figure 3.10 : Photographie du bâti de gravure RIE (a) et son synoptique (b) [134].

est généralement très anisotrope (si les conditions de gravure sont judicieusement choisies), ce qui permet de limiter les phénomènes de sous gravure. La gravure de SiO_2 se fait généralement soit à l'aide du gaz fluoré l'hexafluorure (SF_6), soit par combinaison de plusieurs gaz fluorés : par exemple association de tétrafluorure de Carbone (CF_4) et trifluorométhane (CHF_3). Selon la réactivité des gaz utilisés et les paramètres de gravure, telles que la pression ou la puissance, la gravure peut être plus ou moins physique ou chimique. Il a été observé, par exemple, que la seule utilisation de SF_6 entraine une gravure beaucoup plus chimique (à faible puissance) et très isotrope pouvant accentuer considérablement les phénomènes de sous gravure [109]. Pour les gravures de SiO_2, nous avons choisi d'utiliser un mélange de CF_4/CHF_3 qui permet aux polymères de faible volatilité de protéger les parois latérales des zones à graver en réduisant ainsi les phénomènes de sous gravure.

Avant de procéder à la gravure de SiO_2, un masque comportant les motifs d'ouverture, dont un exemple est donné sur la Figure 3.11, est réalisé avec de la résine AZ1518 avec un processus de photolithographie similaire à celui décrit précédemment pour la gravure chimique des pistes de $Ni_{90}Cr_{10}$ (cf. paragraphe 3.2.1.2). L'échantillon est introduit dans l'enceinte sous vide afin de procéder à la gravure de la couche de SiO_2. Un temps de gravure d'environ 3 minutes est nécessaire pour graver les 150 nm de SiO_2 selon les paramètres présentés dans le Tableau 3.6.

Débit de CF_4 (sccm)	Débit de CHF_3 (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance RF (W)	Vitesse de gravure (nm/s)
40	40	50	180	0.83

Tableau 3.6 : Paramètres de gravure RIE de la couche de SiO_2.

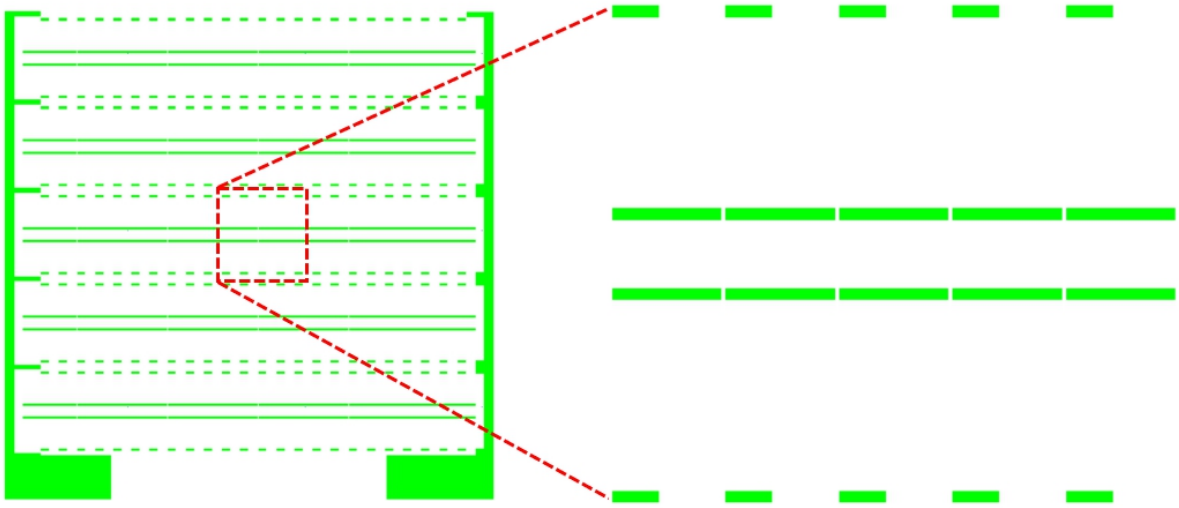


Figure 3.11 : Illustration d'un motif du masque optique utilisé pour l'ouverture des contacts par gravure RIE de SiO_2 (ici pour un futur module qui aura 5 membranes).

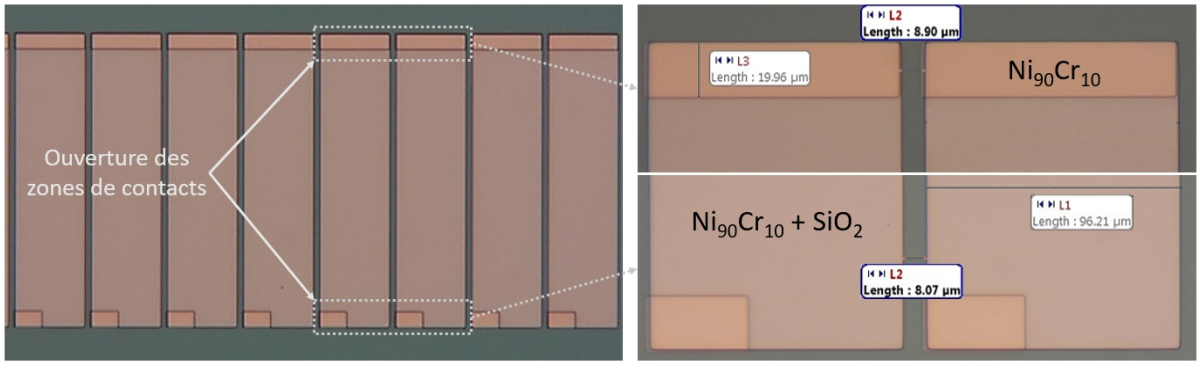


Figure 3.12 : Photos prises au microscope optique illustrant les pistes TEs après l'ouverture des zones de contact par gravure RIE de SiO_2.

La gravure est contrôlée par un système d'interférométrie permettant de détecter la fin de gravure. Après ouverture de la couche de SiO_2, un nettoyage au plasma O_2, dans le même bâti, permet d'enlever la résine brulée en surface par le bombardement ionique pendant la gravure et aussi nettoyer les éventuels dépôts de particules de résine résiduelle pouvant dégrader les contacts électriques. L'échantillon est ensuite plongé dans un bain de Remover SVC 14 chauffé à 70°C pendant 30 min suivi d'un rinçage à l'acétone et à l'alcool isopropanol et enfin séché sous flux d'azote.

La Figure 3.12 montre une photo prise au microscope optique d'une piste de quelques thermoéléments de $Ni_{90}Cr_{10}$ avec la passivation SiO_2 et l'ouverture de zones de contact. Il est important de noter le rôle essentiel du nettoyage après gravure qui est une étape critique pour la qualité des contacts électriques entre le Chromel et le second thermoélément (Constantan) qui viendra recouvrir le premier.

3.2.2.3 Métallisation des contacts

Après l'ouverture des contacts, l'étape suivante consiste à métalliser les zones de contacts électriques avec une couche intermédiaire d'Or, pour minimiser la résistance de contact électrique entre les thermoéléments. Toute d'abord, l'utilisation d'un masque en résine avec un profil « casquette » est nécessaire pour pouvoir recourir à la technique de « lift-off » (cf. Figure 3.13) et sélectionner les zones du wafer où on souhaite effectuer les dépôts. Ce processus est plus compatible avec la technique de dépôt par évaporation (dépôt directif) qui est la plus utilisée pour les dépôts de métaux purs. Pour ce faire, une couche de résine AZ1518 est déposée sur la surface du wafer, selon les mêmes paramètres que ceux présentés dans le Tableau 3.4, suivi d'un traitement particulier pour durcir en surface la résine et permettre l'obtention d'un profil en casquette. Un premier recuit sur plaque chauffante est effectué à 110°C pendant 1 minute et il est suivi d'un traitement de surface consistant à plonger le wafer dans de l'AZ MIF 326, pendant environ 35s, pour durcir en surface la résine. Une insolation sous UV 365 nm à 10 mW/cm^2 pendant 2.4 s à travers le même masque physique en chrome/quartz est effectuée et permet de casser les liaisons moléculaires de la résine au niveau des zones exposées situées aux endroits des ouvertures du SiO_2 (cf. Figure 3.11) permettant de transférer les motifs sur la résine. Un deuxième recuit à 110 °C pendant 1 min est nécessaire pour durcir la résine non insolée. Enfin, la révélation est effectuée avec le produit révélateur AZ400 dilué dans l'eau désionisé (proportion 1:3) pendant 65 secondes suivi d'un rinçage à l'eau désionisée puis un séchage sous l'azote. Cette procédure permet d'obtenir une épaisseur de la résine de 1.6 µm suffisante pour un dépôt d'environ 100 nm d'Au (la technique du lift-off nécessite avoir une épaisseur de la résine au moins trois fois supérieures à l'épaisseur du métal à déposer).

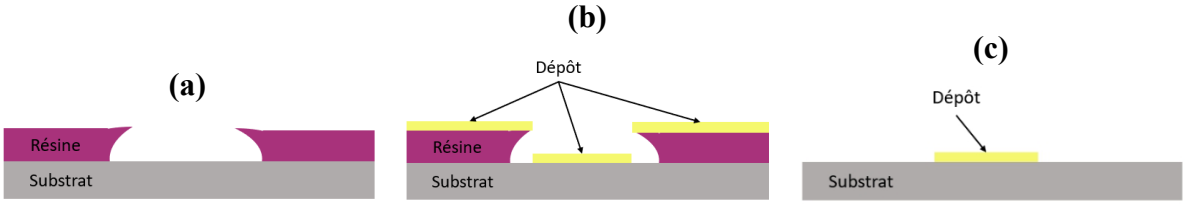


Figure 3.13 : Technique de lift-off : (a) profil de résine en casquette ; (b) dépôt métallique sur le masque de résine ; (c) motif métallique obtenu après lift-off.

Le wafer est ensuite chargé dans un bâti d'évaporation au canon à électron « PLASSYS MEB 550 S » (cf. Figure 3.14.a). Pour obtenir une meilleure accroche de l'or, il est nécessaire d'effectuer un léger plasma d'Argon de quelques secondes suivi d'un dépôt d'une couche d'accroche très fine en Ti de quelques dizaines de nm avant la métallisation. Le principe d'évaporation au canon à électrons consiste à chauffer et à évaporer un métal placé dans un creuset à l'aide d'un canon à électrons dont le faisceau est dévié par un champ magnétique (voir Figure 3.14.b). Une partie des espèces sont évaporées et transportées vers la surface du substrat en formant une couche mince. Ce processus se déroule dans une chambre sous un vide très poussé de l'ordre de 10^{-8} mTorr. Le dépôt de la couche d'or de 100 nm nécessite un temps de dépôt d'environ 1min 30s, soit une vitesse de dépôt d'environ 0.8 nm/s.

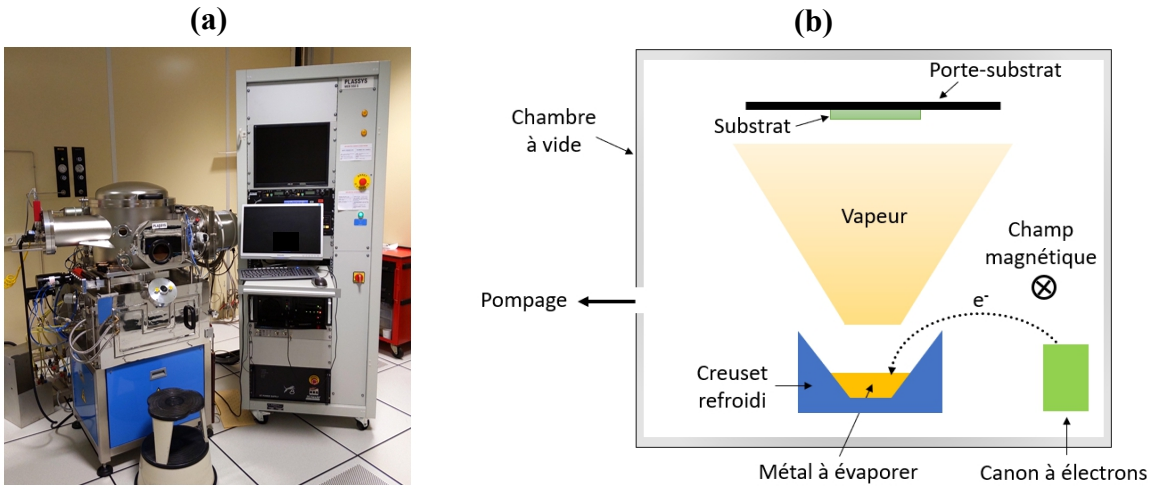


Figure 3.14 : Photographie du bâti d'évaporation par canon à électron (a) et synoptique d'un procédé de dépôt par évaporation (b).

Après le dépôt de la couche d'or sur tout le wafer, la technique de lift-off est réalisée en enlevant le métal Au déposé sur la résine par dissolution de celle-ci dans un bain de Remover SVC 14 chauffé à 70°C pendant environ 1h30min. L'échantillon est ensuite rincé dans l'acétone et l'alcool isopropanol puis séché sous un flux d'azote.

3.2.3 Fabrication des pistes du 2nd thermoéléments en Constantan

La dernière étape de la fabrication des thermopiles consiste à réaliser les pistes de constantan ($Cu_{55}Ni_{45}$) représentant le second thermoélément. Les essais de dépôt de $Cu_{55}Ni_{45}$ par pulvérisation cathodique ont montré la compatibilité de ce dernier avec l'emploi de la technique de lift-off. Par ailleurs, nous disposons aussi de la possibilité de réaliser les motifs souhaités à l'aide d'une gravure chimique de $Cu_{55}Ni_{45}$ à l'aide de l'acide nitrique (HNO_3) avec une procédure similaire à celle utilisée pour $Ni_{90}Cr_{10}$ (ie. dépôt pleine plaque de l'alliage suivi d'une gravure chimique). Pour des raisons de simplicité de la mise en œuvre, notre choix s'est porté sur la technique de lift-off.

Pour cela, un profil lithographie en casquette est indispensable pour réaliser cette opération avec un masque de résine comportant les motifs désirés, dont un exemple est donné sur la Figure 3.15. La procédure lithographique utilisée est identique à celle utilisée pour la métallisation des contacts présentée dans le paragraphe précèdent. La couche de $Cu_{55}Ni_{45}$ est déposée pleine plaque par pulvérisation cathodique à l'aide du même bâti que pour le dépôt de $Ni_{90}Cr_{10}$. Un léger plasma d'Argon est nécessaire pour éliminer les éventuelles contaminations de surface et une fine couche d'accroche en Titane de 10 à 20 nanomètres est utilisée pour assurer une bonne adhérence de la couche de $Cu_{55}Ni_{45}$.

De nombreux essais ont été nécessaires pour trouver les conditions optimales de dépôt par pulvérisation (les résultats seront détaillés dans le chapitre 4). Ces études montrent, par exemple, que l'amélioration des propriétés thermoélectriques du $Cu_{55}Ni_{45}$ est liée aux conditions de dépôts, notamment la température du substrat durant l'élaboration de la couche. Des températures du porte-substrat supérieures à 300°C améliorent sensiblement le facteur de

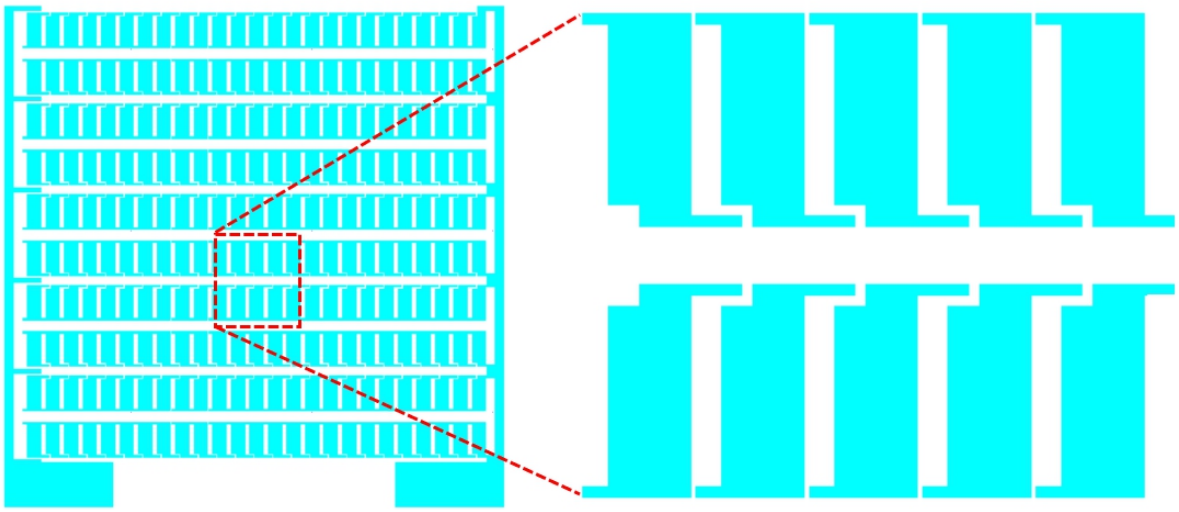


Figure 3.15 : Illustration d'un motif du masque optique permettant la réalisation des pistes du second thermoélément. Motif entier et zoom sur quelques thermoéléments.

puissance de la couche de Constantan et les couches obtenues restent stables dans le temps. Malheureusement, ces hautes températures sont incompatibles avec les exigences technologiques d'utilisation de la résine qui nous sert de masque sous-jacent. De ce fait, les conditions de dépôt de $Cu_{55}Ni_{45}$ retenues pour la fabrication de nos µTEGs sont celles qui permettent l'obtention des meilleures propriétés TE avec un dépôt effectué à température ambiante. Ces conditions sont présentées dans le Tableau 3.7. Une couche de $Cu_{55}Ni_{45}$ de 450 nm est déposée avec un temps d'environ 4min et 30s. Cette épaisseur permet de garantir un bon recouvrement de marche au niveau des jonctions entre les thermoéléments.

Source	Débit d'Argon (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance (W)	Vitesse de dépôt (nm/s)
DC	32	3,75	300	1.7

Tableau 3.7 : Exemple de paramètres de dépôt de Constantan par pulvérisation cathodique.

Pour l'enlèvement de la résine, le substrat est plongé dans un bain de Remover SVC 14 à 70°C pendant environ 2h afin d'effectuer le lift-off. L'échantillon est ensuite rincé dans l'acétone et l'alcool isopropanol puis séché sous flux d'azote.

La Figure 3.16 donne quelques photos de thermopiles et de pistes TEs, avec le détail sur la continuité inter-thermocouples, obtenues à la fin du dernier processus de lift-off. Un recuit thermique rapide (RTA) sous l'azote à 300°C pendant 2 min permet de stabiliser les propriétés de la couche déposée.

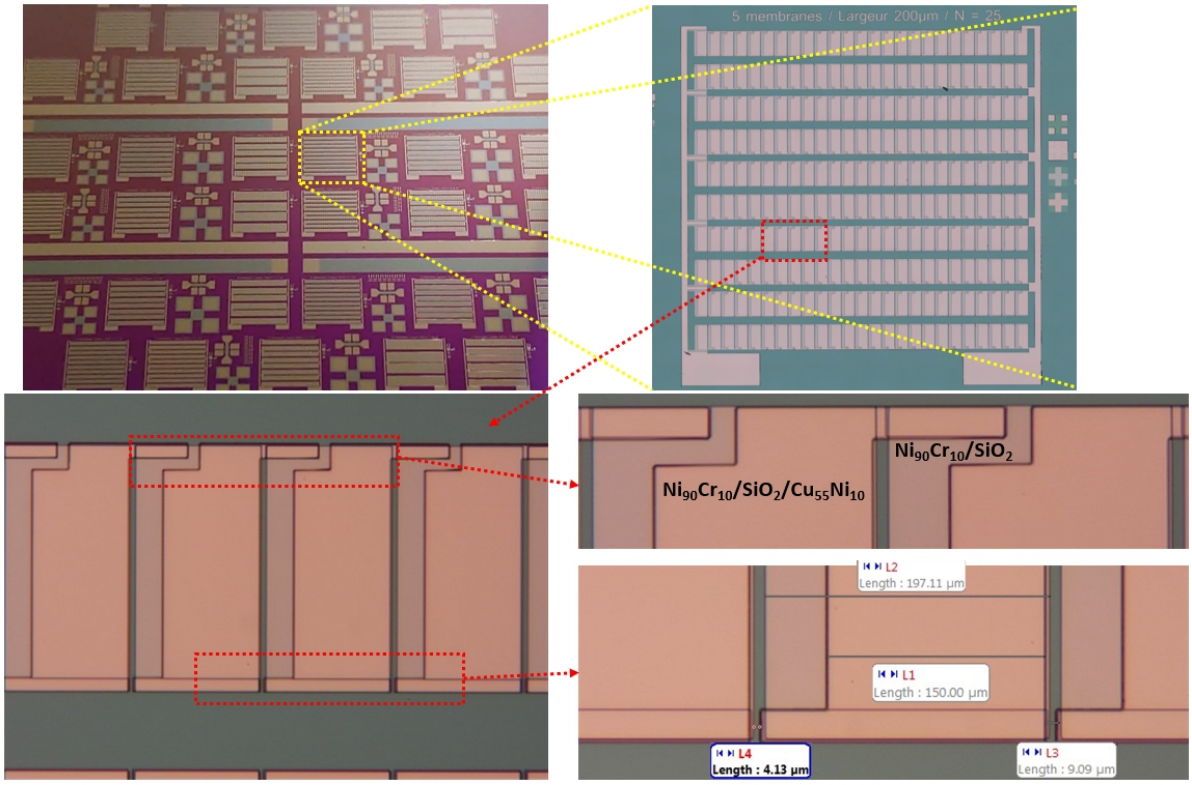


Figure 3.16 : Images optiques des pistes TEs obtenues après le dépôt de second thermoélément $Cu_{55}Ni_{45}$ (recouvrement en 2D).

3.3 Passivation des thermopiles

La passivation est une étape indispensable permettant de protéger les thermopiles, mais aussi de les isoler électriquement du concentrateur. Nous utilisons pour cela une couche de Polyimide MicroSystems HD 4110® qui un matériau polymère généralement déposé en couches plus ou moins minces, à la tournette avec le même procédé que pour les résines. Le choix du Polyimide comme matériau de passivation par rapport aux autres matériaux disponibles (Si_xN_y, SiO_2, AlO_2, …) est principalement motivé par sa faible conductivité thermique (~ 0.2 $W.m^{-1}.K^{-1}$) qui permet d'une part d'avoir une résistance thermique planaire plus élevée de l'ensemble membrane/thermopile (entre les jonctions chaudes et froides), et d'autre part de limiter les pertes thermiques latérales à travers les bossages du concentrateur (en augmentant la résistance thermique verticale aux niveaux des bossages, cf. chapitre 2). Le Polyimide permet par ailleurs d'apporter une plus grande robustesse et une stabilité mécanique des structures de membranes suspendues lors de leur creusement par la face arrière.

Le processus utilisé pour la mise en œuvre de cette couche de Polyimide est donc presque similaire à celui utilisé pour les résines, i.e. centrifugation, recuit, insolation et révélation (plus quelques précautions d'usages préconisées par le fournisseur). Une ancienne procédure utilisée dans l'équipe lors de précédentes campagnes technologiques avec un Polyimide devenu périmé a dû être réoptimisée pour employer le nouveau Polyimide acheté. Les premiers essais de dépôt avec ce nouveau produit ont révélé l'apparition de plusieurs bulles immédiatement après la centrifugation du Polyimide (cf. Figure 3.17.a). Ces bulles peuvent être critiques dans la phase

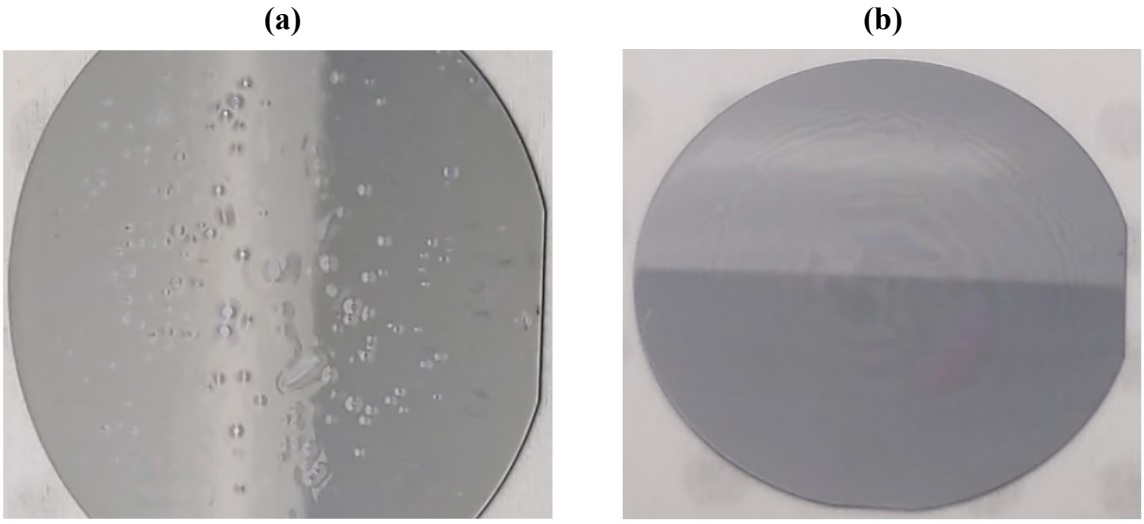


Figure 3.17 : (a) Image du wafer illustrant un dépôt de Polyimide avec (a) et sans problème de bullages (b).

d'insolation dans lequel le substrat doit être en contact avec le masque pour éviter les phénomènes de diffraction. Certains auteurs expliquent l'origine de ce problème par la présence de molécules d'air piégées dans le Polyimide (liquide très visqueux et conservé à -18°C), qu'il faut éliminer en dégazant le produit avant de le déposer [135], [136]. Pour cela, il est nécessaire de laisser le Polyimide appliqué sur le wafer plus d'une dizaine de minutes pour permettre un dégazage de celui-ci avant centrifugation. Cette précaution a suffi pour résoudre ce problème de bullage (cf. Figure 3.17.b).

Le Polyimide est déposé à l'aide d'une seringue au centre du wafer suivi d'une centrifugation selon les paramètres présentés dans le Tableau 3.8. Pour éviter les effets d'accumulation sur les bords, nous procédons à une augmentation progressive de la vitesse de rotation. On commence généralement par un pré-étalement à une vitesse réduite, suivi d'une rotation à une vitesse intermédiaire, puis à la vitesse finale qui permet de fixer l'épaisseur de la couche de Polyimide déposée. Deux recuits sur plaque chauffante à 90°C puis à 110°C pendant 3 min permettent de durcir superficiellement le Polyimide et éliminer une partie des solvants présents dans la couche déposée.

Une fois le dépôt effectué, l'étape suivante consiste à insoler le Polyimide à travers le masque qui permet d'ouvrir les plots de contact des thermopiles. L'insolation s'effectue sous une lampe

	Pré-étalement	**Rotation intermédiaire**	**Rotation finale**
Vitesse de rotation (rpm)	500	1000	3000
Accélération (rpm/s)	500	1000	3000
Temps (s)	30	30	30

Tableau 3.8 : Paramètres de centrifugation du Polyimide.

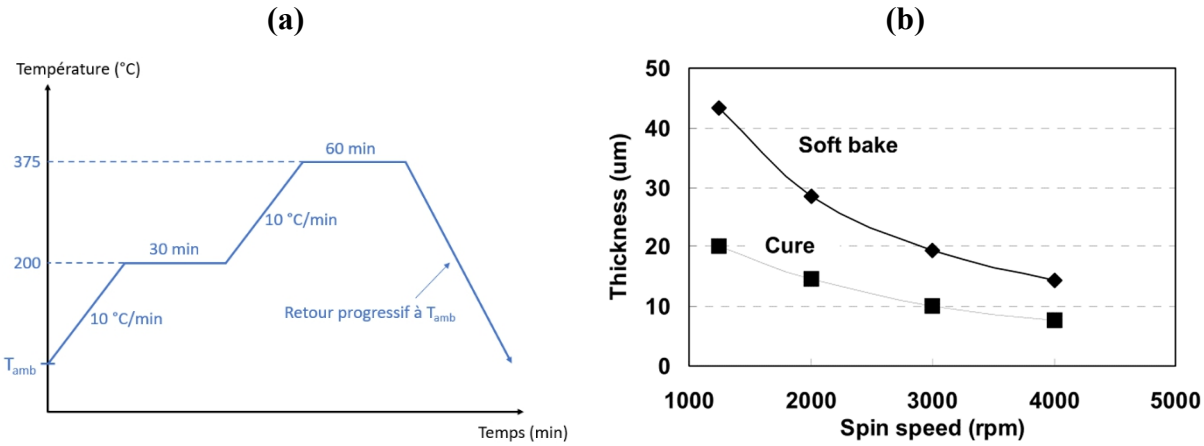


Figure 3.18 : (a) Cycle de recuit long de polymérisation du Polyimide HD4110®; (b) courbes d'étalonnages données par la société HD Microsystems de l'épaisseur de Polyimide en fonction de la vitesse de centrifugation avant et après la polymérisation [137].

UV 365 nm à 10 mW/cm^2 pendant 24 secondes. Le Polyimide est ensuite révélé pendant 2 min dans un produit spécifique de développement (PA401D) suivi d'un rinçage à l'aide d'un produit de rinçage adapté (PA400R) puis séché sous un flux d'azote. L'épaisseur de Polyimide mesurée après la révélation est d'environ 20 µm.

L'étape finale consiste à polymériser le dépôt de Polyimide par un recuit long qui permet d'évaporer les solvants résiduels. Ce dernier recuit se réalise dans un four tubulaire sous une atmosphère azoté via un cycle à haute température présenté dans la Figure 3.18.a. Les épaisseurs de Polyimide obtenues avant et après le recuit (respectivement 21µm et 12µm pour une vitesse de rotation de 3000 rpm) sont proches de celles données dans les courbes d'étalonnages fournies par la société HD Microsystems (cf. Figure 3.18.b) [137].

3.4 Ouverture des membranes par gravure face arrière

3.4.1 Ouverture de la bicouche SiO_2/Si_xN_y par RIE

Après avoir réalisé les thermopiles sur la face avant du substrat, l'objectif de l'étape décrite dans cette partie est de libérer les membranes par une gravure ionique réactive profonde DRIE (Deep reactive Ion etching) sur face arrière du Silicium. Comme la face arrière est protégée par la bicouche SiO_2/Si_xN_y (comme schématisé sur Figure 3.19) il faut la graver au préalable avant d'accéder au substrat Si. Durant la gravure face arrière, la face avant est protégée avec une couche de résine de AZ1518. Une épaisseur de résine de protection trop importante peut engendrer des problèmes d'échauffement du substrat pendant la gravure profonde et compromettre la réussite du process. Une épaisseur de résine de 1,5µm suffit à garantir la reproductibilité du process.

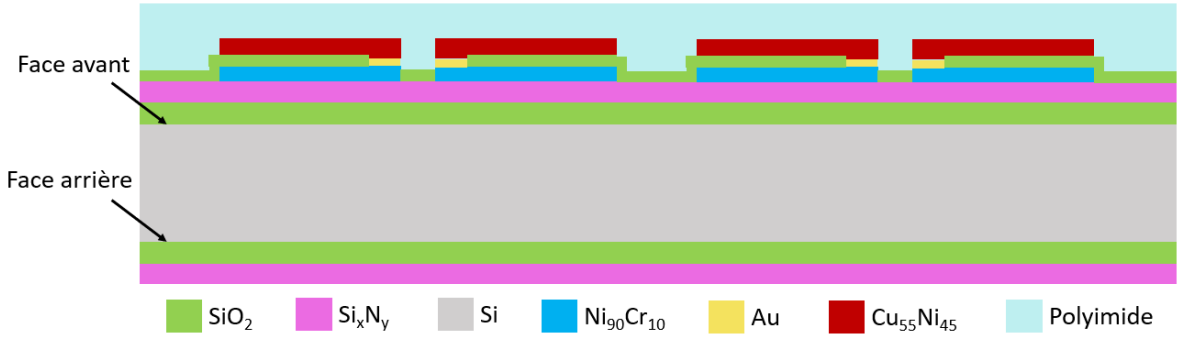


Figure 3.19 : Dessin d'une vue en coupe du wafer avant l'ouverture de la bicouche SiO_2/Si_xN_y par la face arrière.

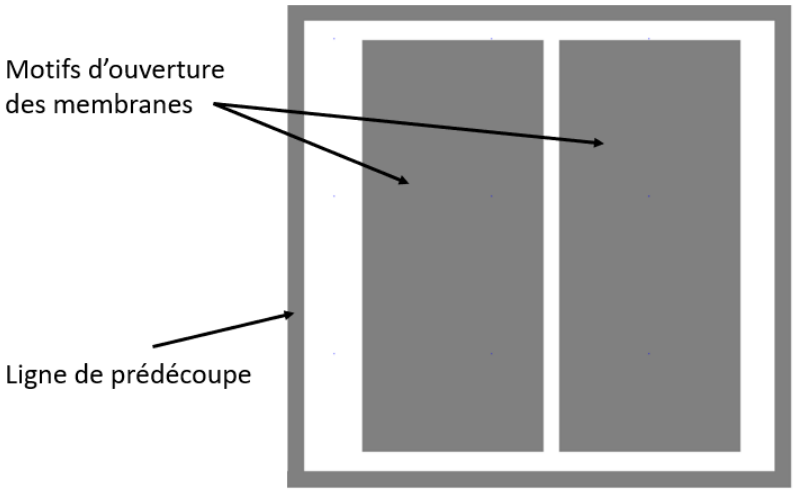


Figure 3.20 : Illustration d'une zone du masque optique permettant l'ouverture des membranes par la face arrière dans le cas d'une structure à 2 membranes (prédécoupe comprise).

L'ouverture de la bicouche SiO_2/Si_xN_y est effectuée dans le bâti de gravure RIE à l'aide des gaz fluoré CF_3/CHF_4 avec des conditions de gravure (débits de gaz, pression, puissance) similaires à celles utilisées pour l'ouverture des contacts (cf. paragraphe 3.2.2.2). Un masque contenant les motifs d'ouverture des membranes et les « lignes de prédécoupe » matérialisant le périmètre de chaque motif du wafer (la Figure 3.20 donne l'exemple d'un motif) est réalisé à l'aide de la résine épaisse SPR-220-7. Ce masque sert, d'une part, pour la gravure RIE de la bicouche SiO_2/Si_xN_y, et d'autre part, pour la gravure profonde de Si (sélectivité 1:50 entre la résine SPR et le Silicium). Les paramètres de centrifugation de la résine sont donnés dans le Tableau 3.9. Un recuit thermique sur une plaque chauffante à 115 °C pendant 2 min permet de polymériser la résine. Le masque de gravure face arrière est aligné avec les motifs d'alignement réalisés sur la face avant (dépôt d'or) et l'alignement double face est effectué à l'aide d'un aligneur modèle MA6 de la société Karl Suss. La résine est insolée sous lampe UV 365nm avec une densité de puissance de 10 mW/cm^2 pendant 40s. Elle est, ensuite, révélée dans un bain de développeur MIF 351 pendant 2 min suivi d'un rinçage à l'eau DI et un séchage sous l'azote.

Vitesse de rotation (rpm)	Accélération (rpm/s)	Temps (s)	Epaisseur de la résine (µm)
1800	1000	40	10

Tableau 3.9 : Paramètres de dépôt de la résine SPR220-7.

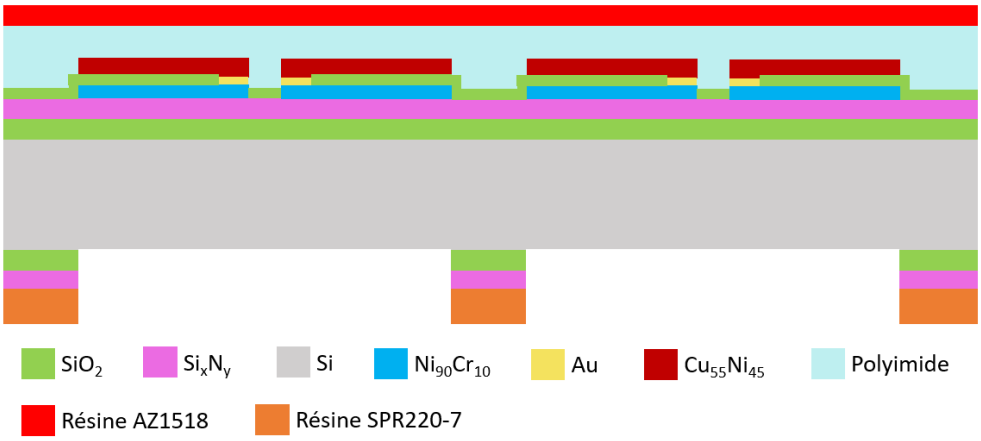


Figure 3.21 : Dessin d'une vue en coupe du wafer après l'ouverture de la bicouche SiO_2/Si_xN_y par la face arrière.

La gravure RIE de la bicouche SiO_2/Si_xN_y (800nm/600nm) nécessite un temps de gravure d'environ 45 min. Ce temps de gravure relativement élevé résulte de la qualité de ces couches obtenues par la technique LPCVD qui sont pour rappel très denses et homogènes. Une fois la gravure de la bicouche réalisée (Figure 3.21), nous procédons enfin à la gravure profonde du Si permettant de creuser intégralement le substrat jusqu'au multicouche encapsulant les thermopiles de la face avant du wafer : les membranes seront alors réalisées.

3.4.2 Gravure profonde de Si par DRIE

La procédé classique souvent utilisé dans le domaine des MEMS (microelectromechanical systems) pour la gravure profonde de Si est connu sous le nom de procédé de Bosch [138]. Ce processus implique des cycles successifs de passivation et de gravure qui consiste en trois étapes principales décrites sur la Figure 3.22 : 1) Dépôt d'une couche de passivation, 2) Gravure ionique directionnelle de la couche de passivation, et 3) Gravure du Silicium. Dans la première étape, un plasma à base du gaz fluoré C_4F_8 dépose une très fine couche de passivation protectrice sous forme de polymère fluoré (CF_x) sur tout le wafer. Ensuite, un plasma à base du gaz fluoré SF_6 forme des radicaux libres et des ions permettant d'éliminer la couche de passivation sur les surfaces horizontales par un bombardement ionique directionnel. Enfin, les radicaux libres provenant de la dissociation de SF_6 permettent de graver le Silicium de manière verticale et sélective, alors que les parois latérales sont protégées par la couche de passivation. Le processus peut être répété de manière périodique en réalisant plusieurs cycles jusqu'à une gravure très profonde de Si.

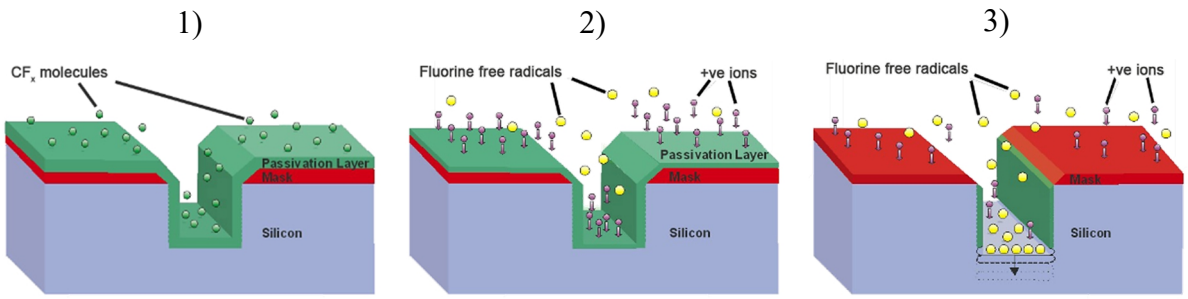


Figure 3.22 : Principe du processus de Bosch : 1) Dépôt d'une couche de passivation, 2) Gravure ionique directionnelle de la couche de passivation, et 3) Gravure du Silicium [139].

Dans ce travail, la gravure profonde de Silicium a été réalisée à l'aide d'un bâti « SPTS technologies » disponible au laboratoire (cf. Figure 3.23.a). Des wafers 4-pouces de Si oxydés sont utilisés comme support de gravure vu que le porte-substrat du bâti n'est adapté que pour des wafers de cette taille. Les wafers 3 pouces processés pour la fabrication des structures de thermopiles suspendues ont été collés à l'aide d'une pâte thermique (adaptée à une utilisation dans des bâtis sous vide) sur le support de gravure 4 pouce avant chargement dans le bâti. Le système de gravure dispose de deux générateurs RF 13.56 MHz (voir Figure 3.23.b). Le premier permet de générer les plasmas de passivation et de gravure à l'aide des gaz fluorés C_4F_8 et SF_6 respectivement. Le second générateur RF est utilisé pour contrôler le potentiel de polarisation du porte-substrat par rapport à la densité du plasma [140]. Un système de refroidissement à l'Hélium permet de refroidir et réguler la température du porte-substrat pendant la gravure. Le bâti est aussi équipé d'un système de pompage qui permet de contrôler la pression dans la chambre.

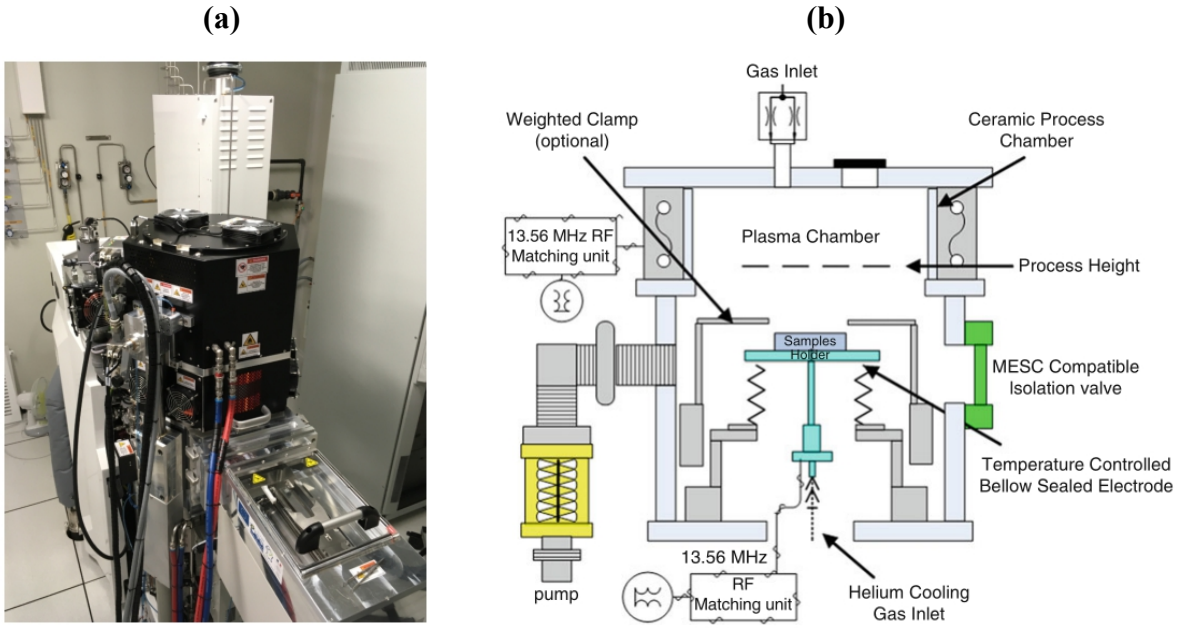


Figure 3.23 : (a) Photographie du bâti de gravure profonde de Silicium (a) et son synoptique (b) [140].

Débits (sccm)		Puissance (W)		Pression (mTorr)	Temps d'un cycle (s)		Température (°C)
C_4F_8	SF_6	Plasma	Polarisation		Passivation	Gravure	
300	350	2700	150	40	4	4.5	10

Tableau 3.10 : Paramètres de gravure profonde de Silicium.

La vitesse et le profil vertical de gravure sont les paramètres clés d'une procédure de gravure profonde du Silicium, et ils dépendent de plusieurs paramètres tels que : la taille des motifs, les débits des gaz, la puissance RF, la température du porte-substrat et les temps de commutation entre les temps de passivation et les temps de gravures. Plusieurs compagnes de calibration et d'optimisation ont été nécessaires pour adapter ces différents paramètres selon le design et les dimensions des motifs correspondant à nos µTEGs. Les paramètres de gravure utilisés pour l'ouverture des membranes sont donnés dans le Tableau 3.10. Ces paramètres permettent de graver le substrat avec une vitesse de gravure d'environ 2.4 µm/min, soit un temps de gravure d'environ 2h 40 min nécessaire pour traverser tout le substrat de Silicium (380 µm) et libérer les membranes. La sélectivité de gravure entre le Si et le masque de résine SPR est d'environ 50:1. Une épaisseur de 10 µm de résine SPR suffit pour graver l'épaisseur de 380 µm du substrat. La fin de gravure est contrôlée en observant la transparence des membranes à l'aide du microscope optique, comme illustré sur la Figure 3.24. Quelques minutes de gravure supplémentaire sont généralement ajoutées pour assurer l'ouverture totale des membranes notamment au niveau des bords et angles des membranes et ainsi éviter les courts-circuits thermiques de certaines jonctions.

A la fin de la gravure, un nettoyage au plasma O_2 de la résine est effectué dans le même bâti, suivi d'un rinçage dans l'acétone et l'alcool isopropanol, puis un séchage délicat sous flux d'azote léger, afin d'éviter la rupture des membranes. On notera que la gravure sur toute la tranche permet aussi d'ouvrir les lignes de prédécoupe prévues sur le masque (cf. Figure 3.20) ce qui facilite par la suite la séparation des éléments µTEGs réalisés de façon unitaire.

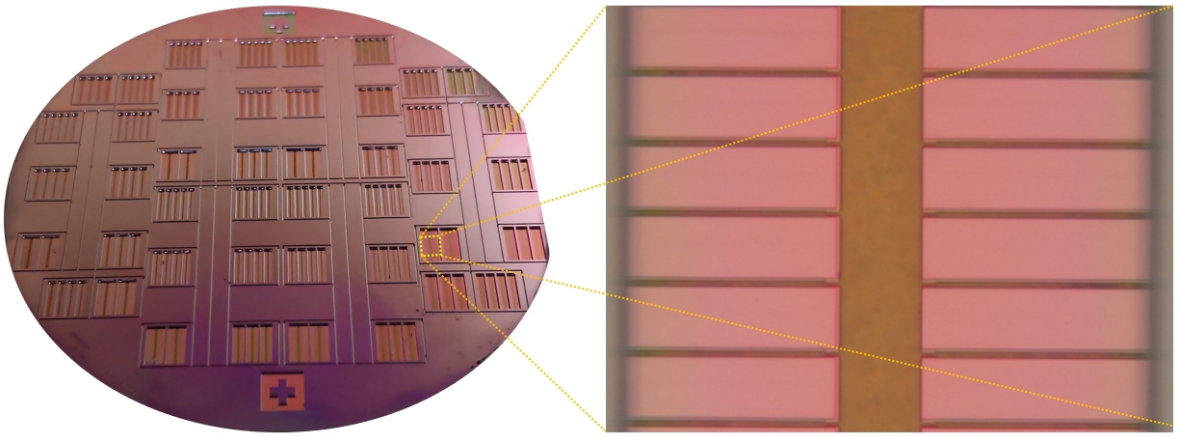


Figure 3.24 : Images optiques des membranes et lignes de prédécoupe vues par la face arrière après la gravure profonde de Silicium.

3.5 Fabrication des concentrateurs

Dans cette dernière partie du chapitre, nous présentons les procédures mises en œuvre pour la fabrication des concentrateurs qui représentent la seconde partie des modules thermoélectriques. Ceux-ci sont réalisés à partir d'un wafer Si ayant les mêmes caractéristiques que celui utilisé pour les thermopiles distribuées sur multi-membrane (ie 3-pouces d'orientation (100), d'épaisseur 380µm et poli double face). Comme pour le premier wafer, une procédure de nettoyage standard des substrats (cf. paragraphe 3.1.1) est nécessaire pour garantir un bon état de surface. Une couche de SiO_2 de 2µm est ensuite déposée à l'aide de la technique LPCVD sur les deux faces du wafer, et sera utilisée comme masque physique pour la gravure profonde de Si. Deux étapes principales permettent la réalisation des concentrateurs : la première étape consiste à la mise en œuvre des résistances chauffantes sur la face supérieure des concentrateurs (pour rappel, celle-ci est utilisée pour injecter une puissance thermique par effet Joule dans le concentrateur). La seconde étape concerne la réalisation des piliers et bossages des concentrateurs sur la face arrière du wafer par une gravure profonde du Silicium. A la fin le wafer Si comportera 44 concentrateurs ayant 2, 3, 4 ou 5 piliers pour pouvoir être jumelés un à un aux thermopiles distribuées sur 2, 3, 4 ou 5 membranes, issues du premier wafer.

Les résistances chauffantes sont réalisées par dépôt d'une séquence métallique Ti/Au (20/250 nm) sous forme d'un serpentin par les techniques d'évaporation et de lift-off, avec une procédure similaire à celle utilisée pour la métallisation des contacts des thermopile (cf. paragraphe 3.2.2.3). La Figure 3.25 montre une illustration des résistances chauffantes réalisées sur la face avant du wafer. Avant de processer la face arrière, une couche de résine AZ1518 est déposée sur la face avant afin de protéger les résistances chauffantes durant toute la suite du processus.

L'étape suivante consiste à graver le Silicium sur la face arrière pour former les piliers de concentrations de la chaleur vers les membranes, les bossages supportant mécaniquement les structures, ainsi que la gravure des lignes de prédécoupe pour séparer les 44 concentrateurs. La fabrication des concentrateurs nécessite l'utilisation de deux masques optiques dont un motif

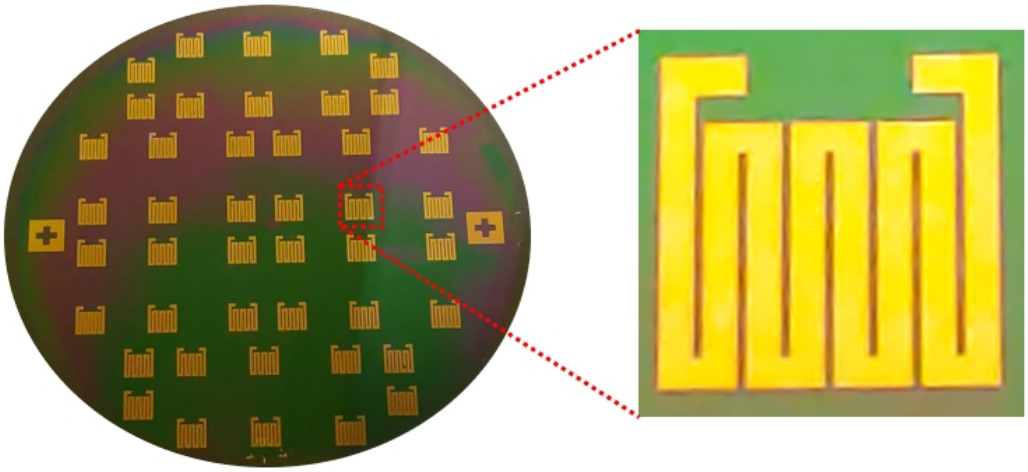


Figure 3.25 : Illustration des résistances chauffantes sur la face avant des concentrateurs.

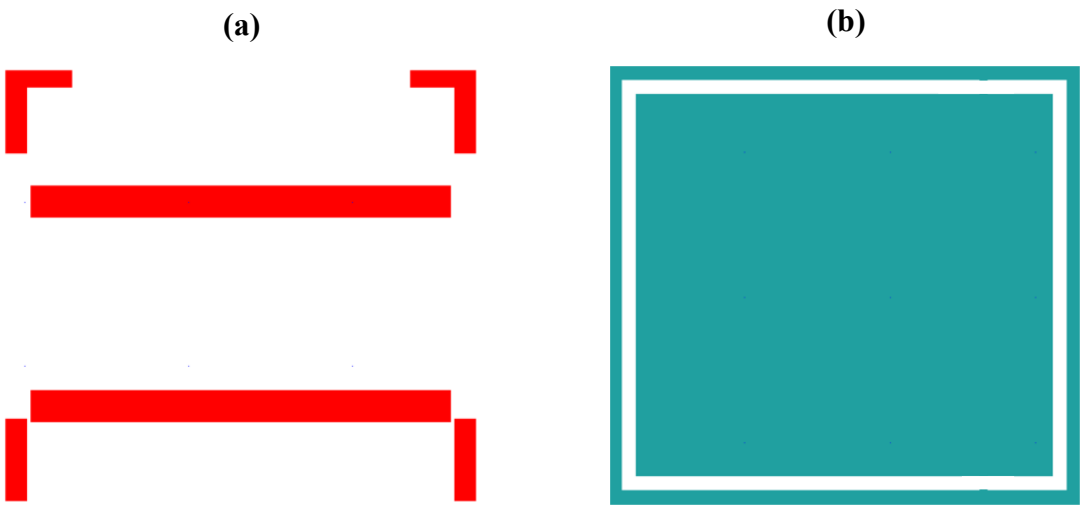


Figure 3.26 : (a) Illustration d'un motif du masque optique permettant la réalisation des piliers de concentrations et de bossages; (b) Masque optique utilisé pour la prédécoupe des concentrateurs.

correspondant aux cas à 2 membranes est présenté sur la Figure 3.26 (une marche en escalier est réalisée dans le Silicium en deux étapes de gravures du Silicium). Le procédé mis en œuvre comporte plusieurs étapes (voir Figure 3.27). Tout d'abord, un masque de résine SPR220-7 comportant les motifs désirés (Figure 3.27.a) est utilisé pour graver la couche de SiO_2 afin d'accéder au substrat Si (Figure 3.27.b). La gravure de SiO_2 est effectuée à l'aide du bâti RIE avec une procédure identique à celle déjà présentée dans le paragraphe 3.2.2.2. Après l'ouverture de SiO_2 (Figure 3.27.c) et enlèvement du premier masque de résine, une première gravure profonde de Si est réalisée à travers un autre masque de résine SPR220-7 (de ~ 10 µm) permettant uniquement la gravure du Silicium au niveau des lignes de prédécoupe (sélectivité gravure Si/SPR220-7 ~ 50/1). Ce second masque de résine protège par ailleurs le masque de SiO_2 qui sera utilisé par la suite pour la seconde gravure profonde du Silicium et la réalisation des piliers et bossages (Figure 3.27.d). Une épaisseur d'environ 150 µm de Silicium est gravée à travers les lignes de prédécoupe (Figure 3.27.e) à l'aide du bâti de gravure DRIE avec des conditions de gravure semblables à celles utilisées pour l'ouverture des membranes (cf. Tableau 3.10). Enfin, le masque de résine SPR220-7 est enlevé dans le bâti de gravure à l'aide d'un plasma oxygène (Figure 3.27.f) et ainsi accéder au masque de SiO_2 qui permet d'effectuer la seconde gravure Si pour réaliser les piliers et d'ouvrir intégralement les lignes de prédécoupe (Figure 3.27.g). La sélectivité de gravure entre le Si et le masque de SiO_2 est d'environ 200:1. L'épaisseur du masque de SiO_2 (2 µm) est suffisante pour creuser les ~230 µm de Silicium restant, épaisseur qui correspond à la hauteur désirée des piliers.

La Figure 3.27.h montre un exemple de concentrateur à 4 piliers après sa séparation du wafer le long des lignes de prédécoupe. Celui-ci sera aligné sur une thermopile à 4 membranes. La technique de « collage » (ou plutôt alignement) entre les deux parties du µTEG à l'aide d'un système mécanique de caractérisation a été décrite dans la thèse de Zheng [109]. Dans la suite de ce travail, nous présenterons les caractérisations de thermogénération pour des µTEGs assemblés avec de la graisse qui permet de garantir un bon contact thermique humide.

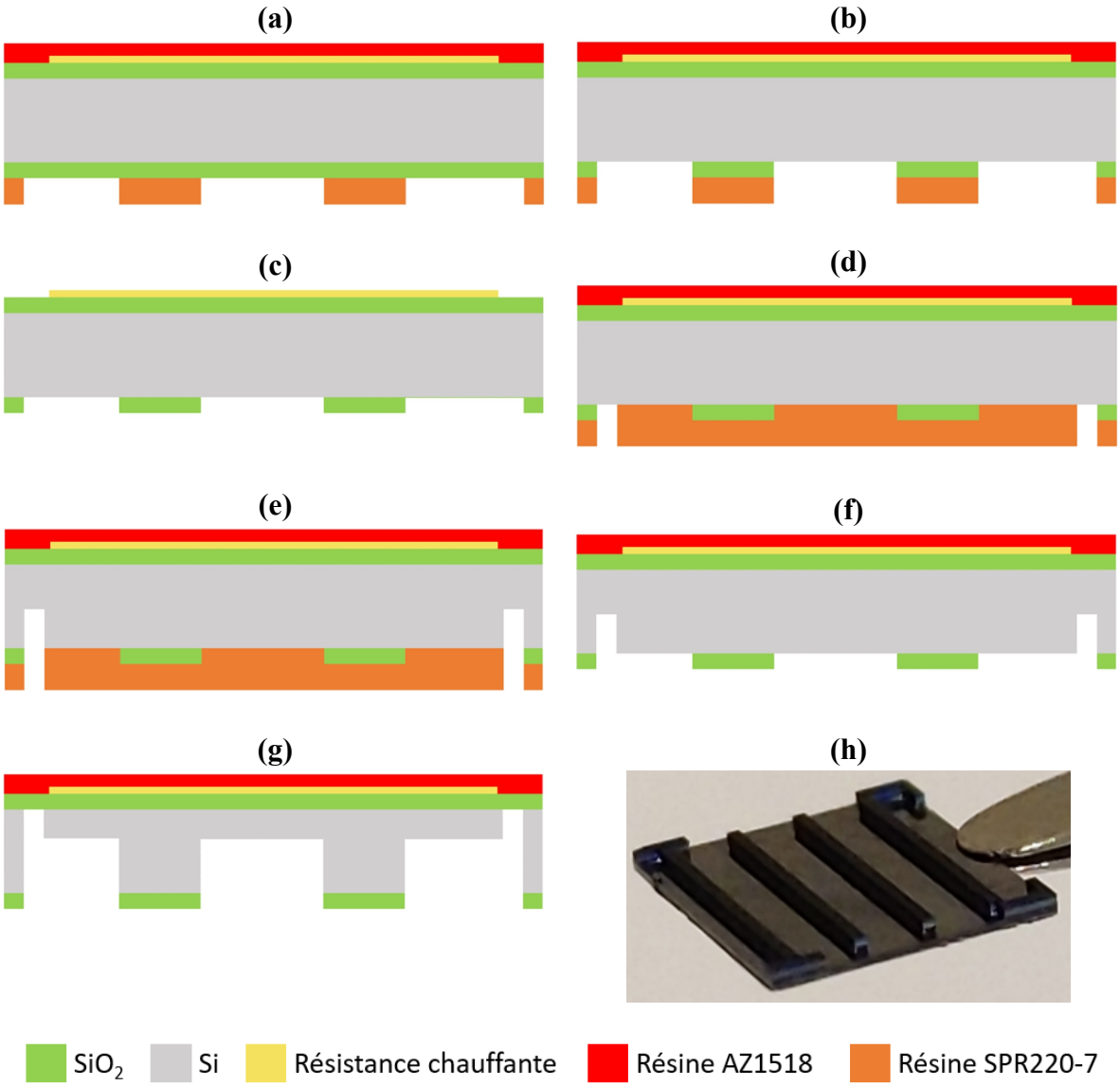


Figure 3.27 : (a)-(g) Etapes de fabrication des concentrateurs (voir tests pour la description); (h) Image d'un concentrateur à 4 piliers.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter les différents procédés et étapes technologiques mis en œuvre pour la fabrication des µTEGs 2nd génération. Nous nous sommes essentiellement concentrés sur la description de la réalisation des membranes suspendues, des techniques de dépôt et de gravure des matériaux TEs utilisés pour la mise en œuvre de la nouvelle topologie de thermopile. Nous nous sommes ensuite intéressés aux différentes étapes nécessaires à la fabrication des concentrateurs qui constituent la seconde partie des modules TEs. La description des études des propriétés thermoélectriques des matériaux Chromel et Constantan et les résultats de caractérisations des µTEGs ainsi que leurs performances sont présentées dans le dernier chapitre.

Chapitre 4 Caractérisations des dispositifs thermoélectriques

Introduction

La caractérisation des générateurs thermoélectriques consiste à évaluer les performances de ces dispositifs lorsqu'ils sont soumis soit à une différence de température (conditions aux limites de Dirichlet), soit à un flux thermique (conditions aux limites de Neumann), ou soit même les deux simultanément (condition aux limites hybrides). Ces conditions environnementales dans lesquelles le module est placé influent fortement sur ses performances de sortie. Dans le cadre de ce travail, les dispositifs thermoélectriques réalisés ont été caractérisés sous l'application d'un flux thermique injecté connu à travers la face supérieure du module (concentrateur), tandis que la face inférieure (substrat) est mise en contact avec un dissipateur de chaleur (ou puits thermique) dont la température d'équilibre est maintenue à l'ambiante. Ces conditions sont celle imposées par le dispositif expérimental de caractérisation mis en œuvre et utilisé dans ce travail. La puissance électrique maximale générée par le µTEG est la grandeur clé à caractériser et à optimiser lorsque le module est soumis aux conditions aux limites décrites précédemment. Cependant, cette grandeur n'est pas un critère suffisant pour comparer les performances des dispositifs entre elles comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 1. D'autres grandeurs comme les coefficients d'efficacité (en température et en flux) seront utilisées.

Ce chapitre est consacré en première partie à une étude matériau dans laquelle nous nous intéressons à décrire l'influence des conditions de dépôts sur la morphologie et les propriétés électriques des deux matériaux thermoélectriques utilisés, Chromel et Constantan. La deuxième partie est dédiée à la caractérisation des performances de notre nouvelle génération de µTEGs dont la fabrication a été décrite dans le précédent chapitre. La mesure de la tension Seebeck générée par les µTEGs, en fonction du flux thermique incident sur le concentrateur, permet de déduire les gradients de température entre les jonctions chaudes et froides des thermopiles. Ceci nous permet d'évaluer les résistances thermiques de contacts entre les deux parties des µTEGs (concentrateur et la partie inférieure du module) par confrontations de résultats expérimentaux avec les simulations présentées dans le chapitre 2. Dans la dernière partie de ce chapitre, les performances des µTEGs 2.5D seront comparées à celles obtenues avec notre première génération de µTEGs, ainsi qu'à celles issues des autres technologies constituant l'état de l'art des µTEGs.

4.1 Propriétés des matériaux thermoélectriques

Les principales propriétés d'un matériau thermoélectrique (TE) sont le coefficient Seebeck (ou pouvoir thermoélectrique α), la résistivité électrique (ρ) et la conductivité thermique (λ).

Ces trois propriétés permettent de définir la notion du facteur du mérite Z qui est donné, pour rappel, par :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} = \frac{PF}{\lambda} \tag{4.1}$$

où $PF = \alpha^2/\rho$ est le facteur de puissance.

L'optimisation du facteur de mérite permet de maximiser le rendement des micro-générateurs thermoélectriques comme nous l'avons déjà abordé dans le chapitre 1. Cependant, cette optimisation seule ne permet pas de garantir l'obtention d'une puissance de sortie maximale, facteur clé à optimiser dans le cas de la récupération de la chaleur perdue. En effet, la puissance de sortie délivrée par un µTEG est directement proportionnelle, d'une part, au gradient de température entre les jonctions des thermocouples (qui dépend de la thermique de l'ensemble de la structure, et pas uniquement des seules conductivités thermiques des thermoéléments), et d'autre part, du facteur de puissance (PF ci-dessus définit) qui dépend des propriétés électriques intrinsèques des thermoéléments (α et ρ).

La stratégie suivie dans ce travail pour optimiser la puissance de sortie a consisté, d'une part, à améliorer les transferts de chaleur à travers le module en optimisant sa structure géométrique d'ensemble à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics (simulation présentée dans le chapitre 2) et, d'autre part, à obtenir le meilleur PF des thermoéléments en Constantan et Chromel, en optimisant les conditions de leurs élaborations. Nous nous intéressons dans la suite de ce chapitre à la description de l'étude et l'amélioration de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique de ces thermoéléments, en fonction des conditions de dépôt et des traitements de recuits thermiques. Nous décrirons, dans un premier temps, les techniques et les dispositifs de caractérisation mis en œuvre dans ce travail pour les mesures des propriétés thermoélectriques.

4.2 Caractérisations des propriétés thermoélectriques

4.2.1 Mesure de la résistivité électrique des couches minces

Les techniques de mesures à quatre pointes sont les plus répandues pour mesurer la résistivité électrique des couches minces. Dans ce travail, la méthode utilisée pour déterminer la résistivité électrique des matériaux thermoélectriques a été proposée il y a plus de 60 ans par Van Der Pauw [141], [142]. Cette méthode consiste à placer quatre contacts sur les extrémités d'un échantillon que l'on commute pour appliquer un courant (entre deux d'entre elles) et mesurer une différence de potentiel (entre les deux autres) dans différentes configurations comme le montre la Figure 4.1. Certaines conditions doivent être remplies pour appliquer cette méthode [143], [144] :

i. L'échantillon doit être homogène et isotrope.

ii. Les quatre contacts doivent être situés sur les extrémités de l'échantillon.

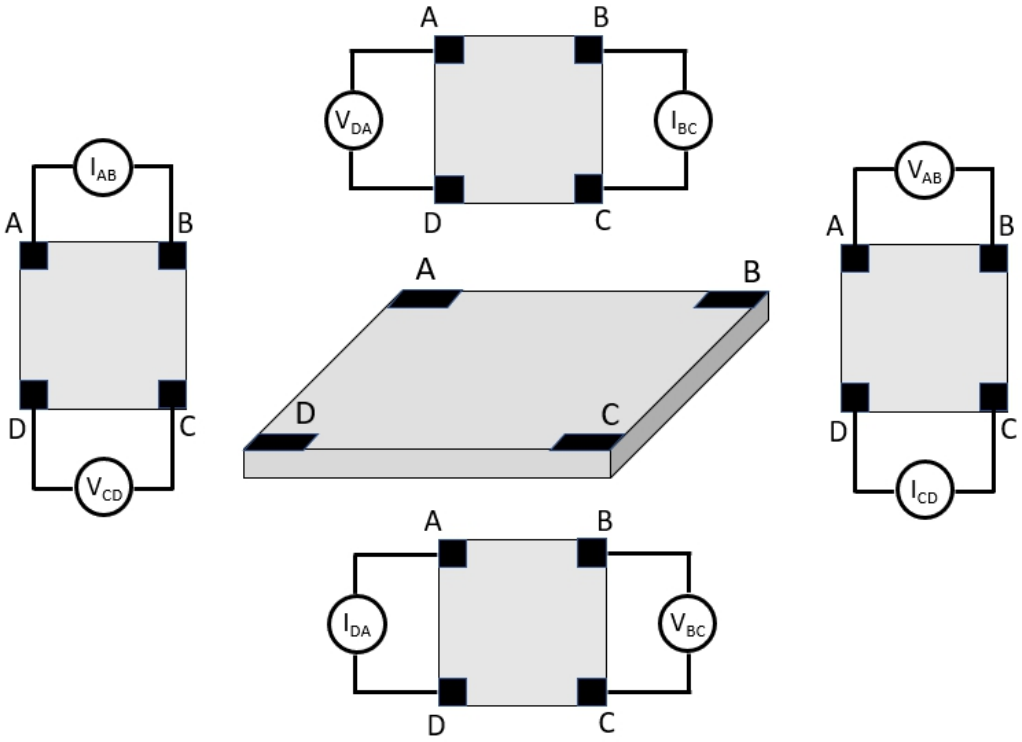


Figure 4.1 : Schémas d'un échantillon sous forme de parallélépipède illustrant la commutation des contacts pour mesurer la résistivité électrique par la méthode de Van Der Pauw.

iii. L'épaisseur de l'échantillon doit être uniforme et faible par rapport à la distance entre les contacts.

iv. Il est préférable que la forme géométrique de l'échantillon soit symétrique afin de réduire l'erreur sur la mesure.

v. La surface des contacts situés sur les bords de l'échantillon doit être plus faible par rapport à la surface de l'échantillon de mesure.

La résistivité de l'échantillon est déterminée à partir d'une série de mesure de la résistance de l'échantillon en injectant un courant électrique entre deux contacts de même coté et en mesurant la tension électrique entre les deux contacts opposés (cf. Figure 4.1). Un changement de la polarité de la source de courant permet d'éliminer les tensions parasites tel que, par exemple, les potentiels électriques dûs à l'effet Seebeck. Deux résistances moyennes dans les deux directions verticales et horizontales sont considérées parmi les huit mesurées :

$$R_{vert} = \frac{R_{AB,CD} + R_{BA,DC} + R_{CD,AB} + R_{DC,BA}}{4} \tag{4.2}$$

$$R_{hori} = \frac{R_{BC,DA} + R_{CB,AD} + R_{DA,BC} + +R_{AD,CB}}{4} \tag{4.3}$$

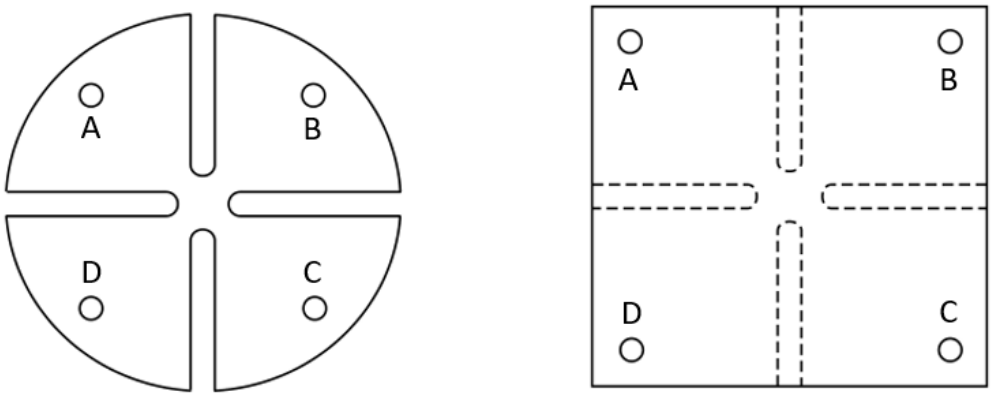


Figure 4.2 : Illustration des formes symétriques d'échantillon souvent utilisées dans la méthode de Van Der Pauw [145].

où $R_{ij,kl} = V_{kl}/I_{ij}$ est la résistance électrique correspondant aux rapports tension/courant entre les tensions mesurées entre les contacts k et l lorsque le courant est injecté entre i et j.

Les deux résistances moyennes R_{vert} et R_{hori} sont reliées par la relation établie par Van Der Pauw [142] :

$$exp\,(-\pi\, R_{vert}/R_s) + exp\,(-\pi\, R_{hori}/R_s) = 1 \qquad (4.4)$$

où R_s est la résistance carrée de l'échantillon et est définie par :

$$R_S = \frac{\rho}{e} \qquad (\Omega/\square) \qquad (4.5)$$

Avec ρ et e sont respectivement la résistivité et l'épaisseur de l'échantillon.

Dans le cas général où la forme géométrique de l'échantillon est arbitraire (ie si R_{vert} et R_{hori}, sont distincts) l'équation (4.4) ne peut être résolue que de manière itérative. Dans la pratique, nous utilisons des échantillons avec des formes géométriques spécifiques

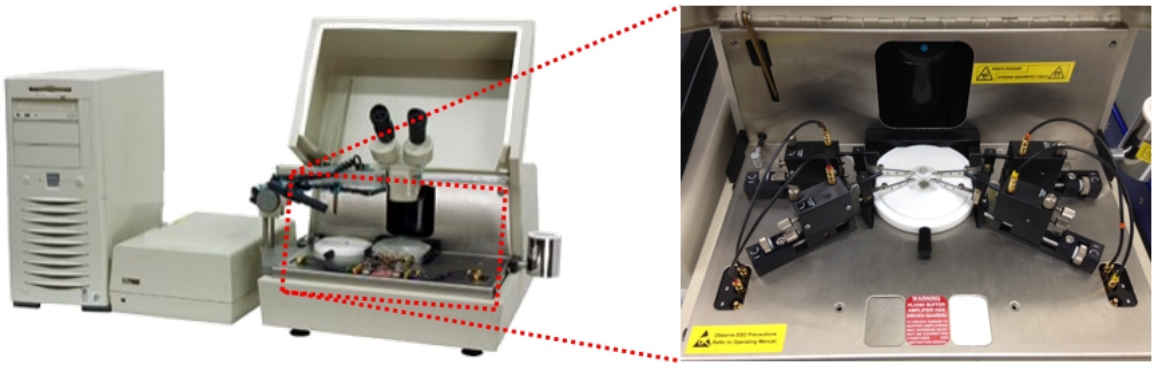


Figure 4.3 : Image du système de mesure de la résistivité électrique HL5500 PC de la société Accent® [146].

Figure 4.4 : Formes géométriques d'échantillons utilisées pour caractériser les propriétés de transport : forme en trèfle (Gauche), forme en Pont (Droite).

généralement en « forme de trèfle » (cf. Figure 4.2) dans lesquelles les contacts sont disposés de façon symétrique. Dans ce cas, s'il n'y a pas eu de problème de résistance de contact à l'une des 4 métallisations, alors les résistances R_{vert} et R_{hori} seront approximativement égales et la résistivité électrique de l'échantillon peut s'exprimer par :

$$\rho \approx \frac{\pi e}{ln\,2}\left(\frac{R_{vert} + R_{hori}}{2}\right) \qquad (4.6)$$

Dans la pratique, nous effectuons les caractérisations des résistivités électriques des matériaux thermoélectriques utilisés dans ce travail de façon semi-automatique à l'aide d'un dispositif de mesure 4 pointes « Accent® HL5500 PC » (cf. Figure 4.3). Ce dernier permet de réaliser des mesures automatiques de la résistivité électrique en se basant sur la méthode Van Der Pauw sans faire d'hypothèse sur la symétrie ou non de l'échantillon. De ce fait ρ est calculée avec la vrai relation, qui est celle donnée en (4.6) pondérée par une fonction du ratio R_{vert} / R_{hori} (<1). Nos mesures sont effectuées à température ambiante sur des échantillons sous forme de trèfle ou de pont (cf. Figure 4.4) disponibles en différents endroits de nos wafer procéssés. Les plots de contact en or, de relativement grande taille, permettent de réduire la résistance électrique de contact entre les pointes de mesure et l'échantillon.

Le système Accent® permet aussi de déterminer par effet Hall la concentration et le type de porteurs de charge (n ou p). Cette densité combinée à la résistivité permet d'accéder à la mobilité des porteurs aussi (μ~1/neρ). La méthode ne sera pas décrite ici car pour les deux alliages étudiés dans ce travail (Constantan et Chromel) qui sont de nature métallique, la densité de porteurs est tellement élevée que la tension de Hall est trop faible et n'a pas pu être déconvoluée des tensions parasites mesurées et instables (malgré les précautions d'usage avec la prise en compte de l'inversion de champ magnétique et l'inversion de courant).

4.2.2 Principe de la mesure du Pouvoir thermoélectrique

Les pouvoirs thermoélectriques des thermoéléments ont été mesurés à l'aide d'un dispositif expérimental développé à l'IEMN (cf. Figure 4.5). Le système est composé de plusieurs éléments :

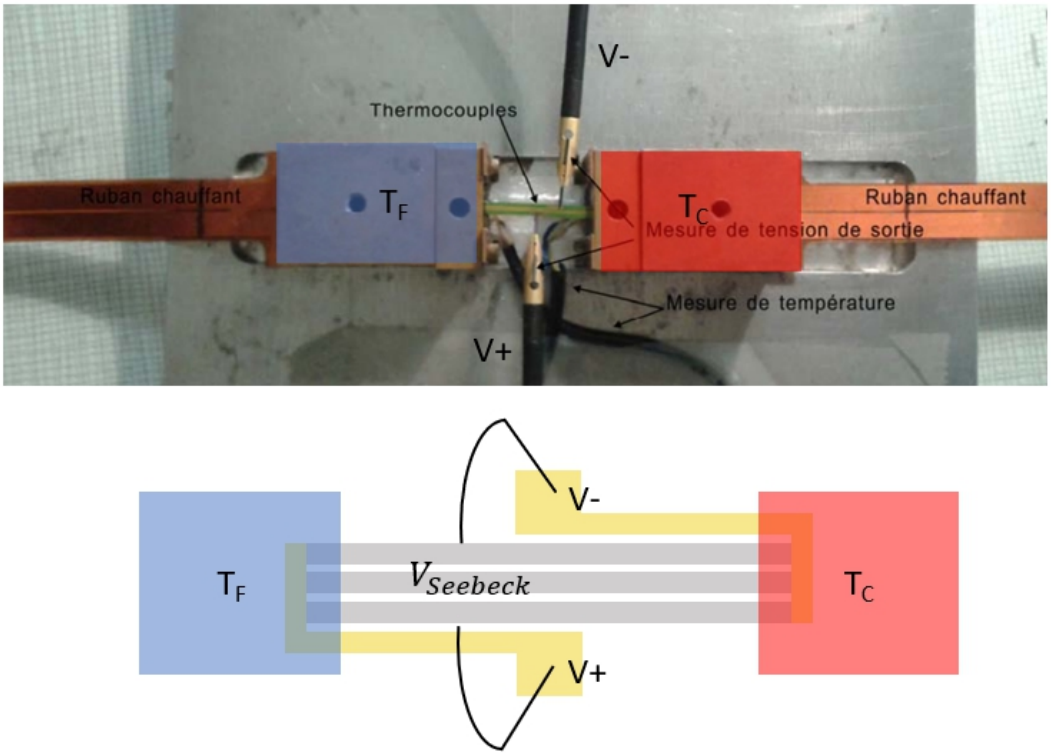


Figure 4.5 : Photographie et schéma du banc de caractérisation du pouvoir thermoélectrique.

i. Deux blocs de cuivre qui peuvent être chauffés indépendamment de manière à imposer une différence de température entre les 2 extrémités de l'échantillon à caractériser.

ii. Un module Gantner ISM111 permet piloter et d'automatiser les mesures. Celui-ci permet de contrôler assez précisément la température de chacun des blocs de cuivre (supposée homogène du fait de la forte conductivité thermique du matériau $\lambda_{Cuivre} \sim 401$ W.m^{-1}.K^{-1}) à l'aide de résistances chauffantes insérées sous chacun des blocs. Les deux blocs sont électriquement isolés. Les régulations de température sont contrôlées avec une précision d'environ 0.2 °C (jusqu'à 120°C) à l'aide de sondes de température en platine de résistance 1000 Ω (Pt1000).

iii. Deux pointes de mesures reliées à un multimètre permettent la mesure de la tension générée par effet Seebeck.

iv. Un ordinateur, connecté au module Gantner et au multimètre, permet de relever en temps réels (toutes les secondes) les températures des deux blocs de cuivre et la tension Seebeck mesurée par le multimètre et de calculer le pouvoir TE à l'aide d'une programmation développée par l'équipe sous Visual Basic.

Le banc de mesure a été développé pour la caractérisation du coefficient Seebeck α de matériaux en couches minces (caractérisation de la grandeur dans le plan de l'échantillon) et pour une plage de température allant de 25 °C à 105 °C. La caractérisation du pouvoir thermoélectrique peut être réalisée sur différentes forme d'échantillon (cf. Figure 4.6) : De longues thermopiles multipistes avec 3 thermocouples de type matériau TE/métal (Figure 4.6.a), des barrettes mono-piste avec 3 thermocouples (Figure 4.6.b) ou des barrettes

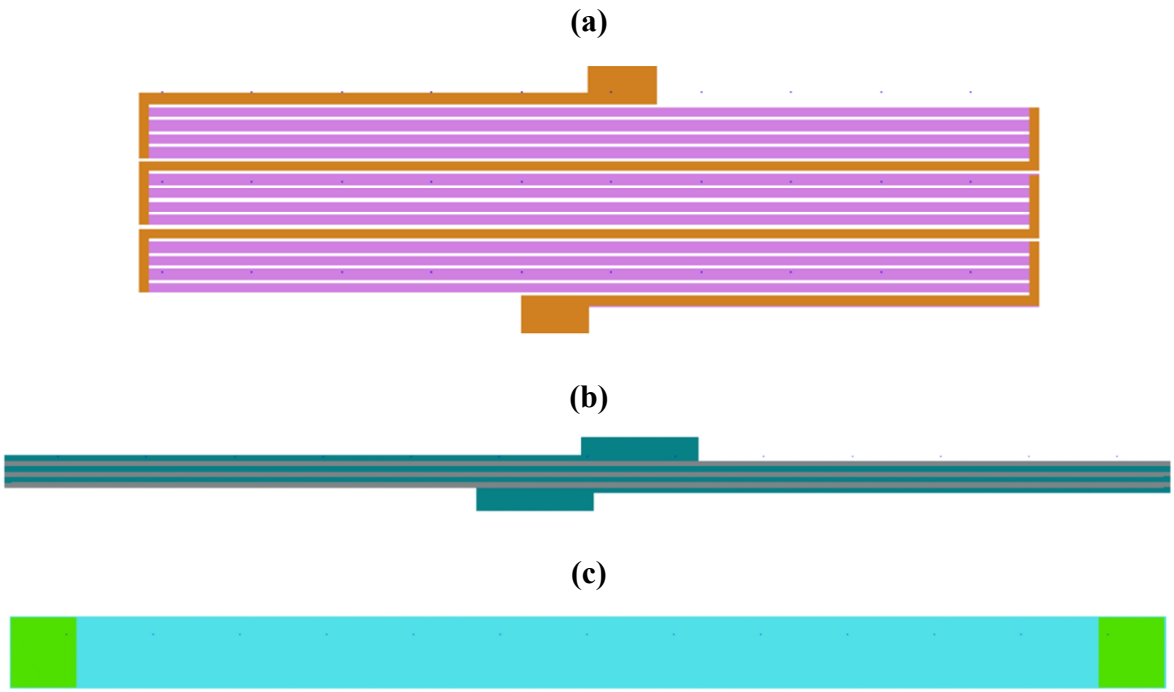


Figure 4.6 : Thermopiles ou thermoéléments utilisés pour les caractérisations du pouvoir TE : (a) Thermopile multipiste avec 3 thermocouples; (b) Barrette mono-piste avec 3 thermocouples; (c) Barrette constituée par un seul matériau TE.

« élémentaires » constituées par un seul ruban du matériau TE (Figure 4.6.c). La longueur des échantillons peut être comprises entre 1 et 4 centimètres. Dans les deux premiers types de thermopiles, les plots de contacts utilisés pour mesurer la tension Seebeck sont disposés de part et d'autre de la thermopile et le différentiel de température est imposé entre ces extrémités (chaque extrémité étant disposée dans l'un des blocs de cuivre). Dans ce cas de figure, la tension de sortie de la thermopile peut être mesurée à l'aide des micro-pointes disposées sur les plots de contact. En revanche, la mesure de la tension Seebeck dans le cas de la barrette présentée sur la Figure 4.6.c nécessite de relier les plots de contact présents aux extrémités de l'échantillon avec le multimètre à l'aide de fils soudés sur ces dernières. Pour assurer un bon contact thermique, les extrémités des échantillons sont disposées dans les deux blocs de cuivre amovibles avec des contacts humides utilisant de la graisse thermique.

Le principe de mesure du pouvoir thermoélectrique repose sur la mesure simultanée de la tension Seebeck délivrée par l'échantillon lorsque ses extrémités sont soumises à un différentiel de température. Deux protocoles de mesure, utilisant le dispositif décrit précédemment, ont été développés en se basant sur deux modes de calcul différents :

- **Protocole 1**

Ce premier protocole, historiquement utilisé dans notre équipe depuis une vingtaine d'années, consiste à relever la tension Seebeck $V_{Seebeck}$ générée par la thermopile en fonction de sa température moyenne ($T_{moy} = T_C + T_F/2$) pour une différence de température $\Delta T = T_C - T_F$ fixe (généralement comprise entre 2 et 10 °C) appliquée entre les jonctions des

thermocouples (Figure 4.7.a). Dans ce cas, le pouvoir TE est donné en fonction de la température moyenne par :

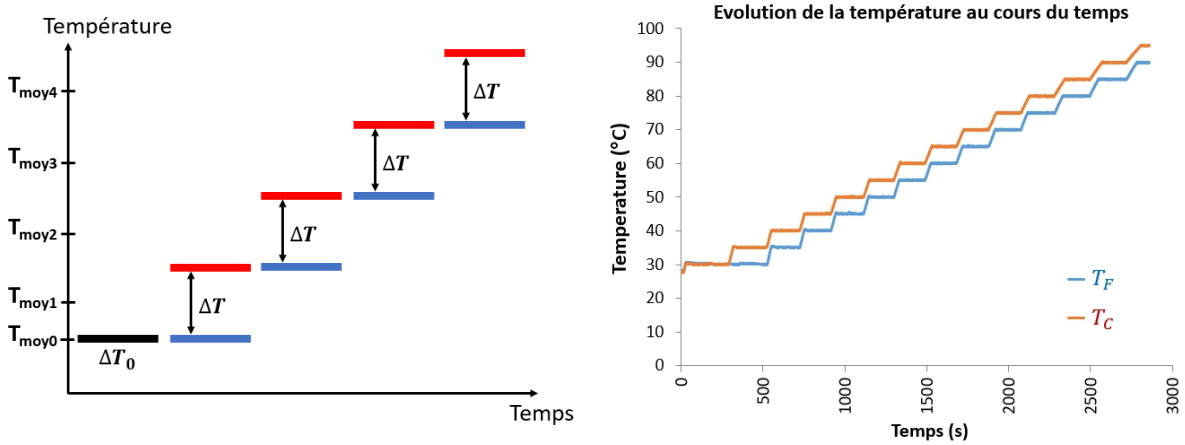
$$\alpha(T_{moy}) = \frac{1}{N}\frac{V_{Seebeck}}{\Delta T} \qquad (4.7)$$

où N et le nombre de TC constituant la thermopile ($N = 3$ dans le cas des thermopiles présentées sur les Figure 4.6.a et Figure 4.6.b et $N = 1$ dans le cas de la barrette présentée sur la Figure 4.6.c). Afin de réduire l'erreur liée à la précision de mesure des Pt_{1000}, pour chaque pallier de température quelques centaines de mesures sont effectuées et les valeurs moyennes de $V_{Seebeck}$, T_C et T_F sont calculées à partir des centaines de points de mesures relevés.

- **Protocole 2**

Ce second protocole, plus récent et plus fiable, consiste à appliquer une différence de température entre les extrémités de la thermopile $\Delta T_i = T_{Ci} - T_{Fi}$ que l'on fait varier autour d'une valeur de température moyenne $T_{moy,i}$ (cf. Figure 4.7.b) et à relever la tension Seebeck

(a) : Différentiel de température fixe



(b) : Différentiel de température variable

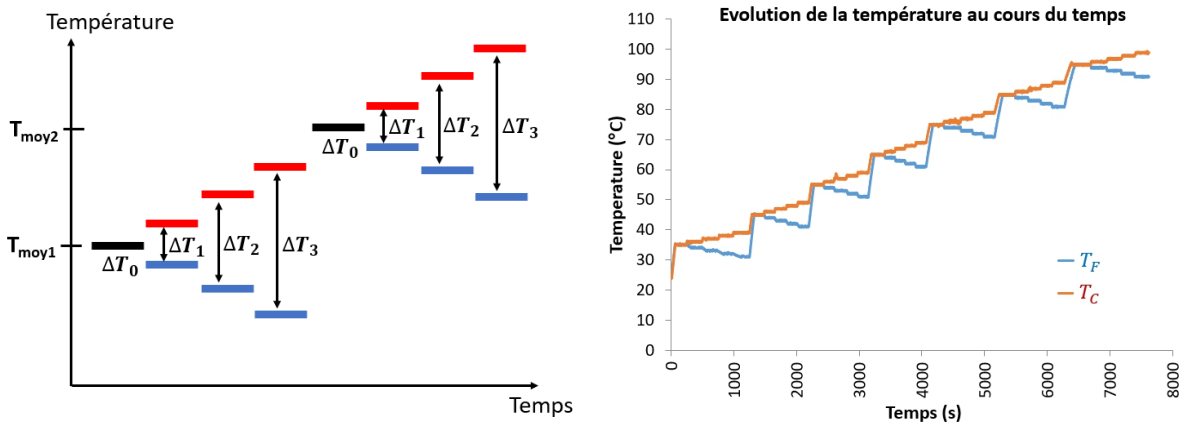


Figure 4.7 : Les deux protocoles de mesures : (a) différentiel de température ΔT fixe et T_{moy} variable et (b) différentiel de température ΔT et T_{moy} variables.

générée $V_{Seebeck}$ pour chaque valeur de ΔT_i. Le pouvoir TE peut alors être calculé pour différentes $T_{moy,i}$ et déduit de la pente de la droite donnant $V_{Seebeck} = f(\Delta T_i)$ pour chaque température moyenne :

$$\alpha(T_{moy}) = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial V_{Seebeck}}{\partial \Delta T_i}\right)_{T_{moy,i}} \qquad (4.8)$$

Pour nos mesures, les gradients de températures ΔT_i est choisi dans la gamme 2 à 12 K, avec des pas entre mesures i et i+1 ajustable (typiquement entre 2 et 10 K).

Les nombreuses caractérisations effectuées depuis plusieurs années pour différents matériaux montrent clairement que le protocole n°2 permet des mesures plus précises et reproductibles et c'est ce que nous avons utilisé dans ce travail. Ce protocole permet d'une part de minimiser les erreurs liées à l'imprécision des mesures de températures délivrées par les sondes de températures utilisées (Pt_{1000} de classe A), mais aussi d'autre part de s'affranchir de l'influence des grandeurs parasites qui peuvent entraîner l'apparition de tensions parasites notamment avec les matériaux semi-conducteurs (influence de la lumière par exemple).

4.2.3 Elaboration du Chromel

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précèdent (chap. 3), la pulvérisation cathodique est la méthode de dépôt généralement préférée pour les dépôts d'alliages et c'est celle que nous avons employé pour le Chromel qui représente le premier matériau thermoéléments utilisé dans la fabrication des thermopiles des µTEGs. Les premiers essais de dépôts réalisés avec ce dernier ont montré une mauvaise qualité de la couche déposée avec des propriétés électriques dégradées (par rapport au valeurs publiées de l'état de l'art), ce qui a nécessité d'adapter nos conditions de dépôt du bâti utilisé. Pour cela, nous avons étudié l'influence des paramètres de dépôt et des traitements de recuits thermiques (post-dépôt), sur les microstructures élaborées et sur leurs propriétés électriques. Ces études sont présentées dans ce qui suit.

4.2.3.1 Analyse de la microstructure

Tous les dépôts présentés dans cette étude ont été effectués sur la bicouche SiO_2/Si_xN_y (800nm/600nm) déposée sur un substrat de Si(100) par LPCVD. Quelles que soient les conditions de dépôt, les couches sont polycristallines. Une première analyse au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface des premiers dépôts effectués a révélé l'apparition de contraintes mécaniques excessives relaxées sous forme de microfissures comme le montre la Figure 4.8.a. Les contraintes en tension de la bicouche SiO_2/Si_xN_y (sur laquelle est effectué le dépôt Chromel) impactent les forces d'adhérences entre cette dernière et la couche déposée. Pour remédier à ce problème, un dépôt d'une couche d'accroche très fine en Titane (au plus 20 nm) permet la disparition de ces microfissures (cf. Figure 4.8.b), ce qui garantit la stabilité (évite les contraintes extrinsèques qui peuvent apparaitre dans le temps) et la bonne tenue mécanique des couches déposées.

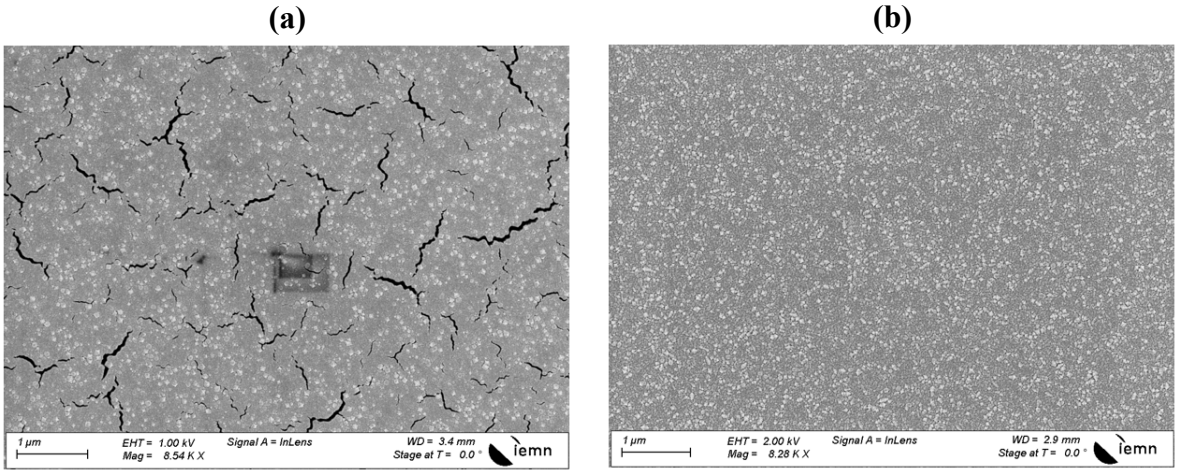


Figure 4.8 : Images de la microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface d'un dépôt de Chromel sans (a) et avec (b) la couche d'accroche en Ti.

La Figure 4.9.a présente une image obtenue par MEB du profil transverse ('tilté' de 20°) d'une couche de Chromel d'environ 500 nm d'épaisseur. Celle-ci montre une microstructure colonnaire dont les caractéristiques sont associées aux conditions de dépôt choisies (correspondant au dépôt D_2, cf. Tableau 4.1), avec une taille de grains observable à la surface du dépôt de l'ordre de quelques dizaines de nm (voir Figure 4.9.b).

En fait la microstructure des couches minces obtenues par pulvérisation dépend de la cinétique de croissance qui est gouvernée par plusieurs paramètres [147] : la nature chimique du substrat, l'énergie cinétique des espèces incidentes, les débits et pression totale des gaz réactifs, et la température de substrat pendant le dépôt. La première description du mécanisme de croissance des couches minces déposées par pulvérisation cathodique est décrite par le diagramme à zones (cf. Figure 4.10) proposé par Movchan et Demchishin [148] et complété par Thornton [149]. Ce dernier décrit, d'une manière qualitative et schématique, la dépendance de la morphologie de croissance en fonction de la température normalisée T/Tm (où T est la

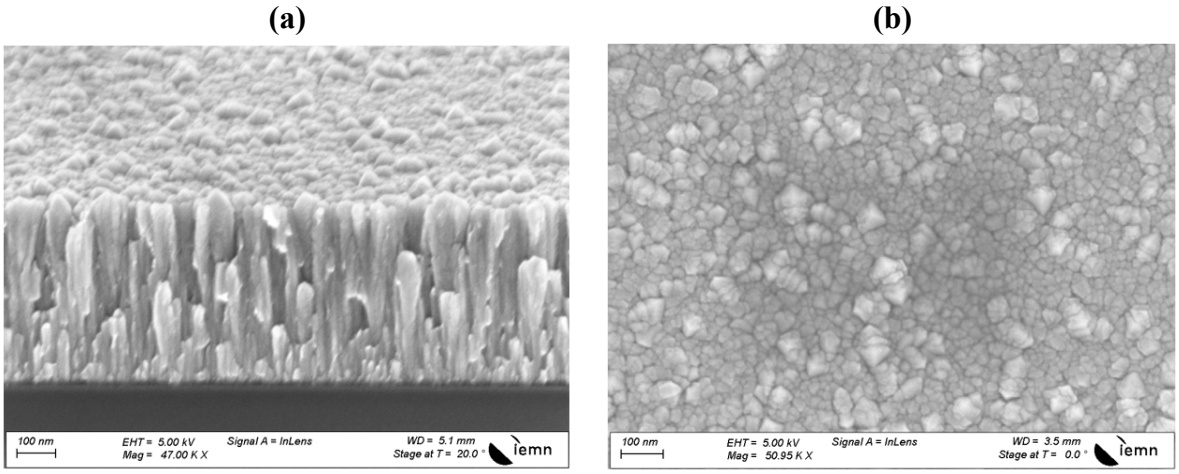


Figure 4.9 : Images MEB d'un dépôt de Chromel (conditions expérimentales correspondant au dépôt D_2 présenté dans le Tableau 4.1) : (a) vue en section transverse; (b) vue plane.

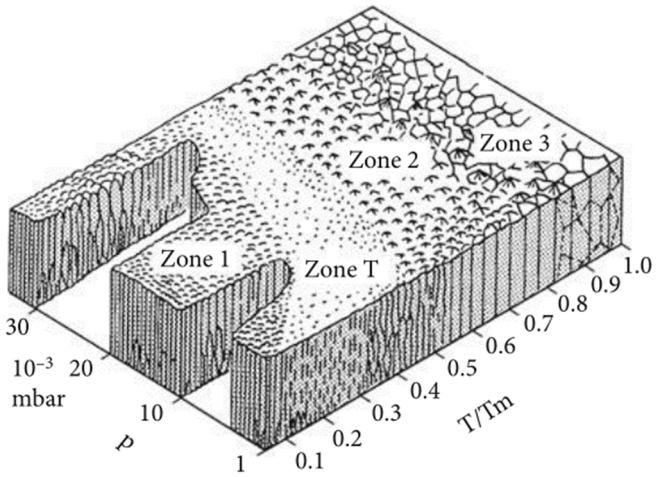


Figure 4.10 : Diagramme de zones proposé par Thornton en fonction de la température de dépôt normalisée T/Tm (Tm est la température de fusion de la cible) et la pression de dépôt (p) [151].

température du substrat pendant la croissance et Tm est la température de fusion de la cible, m=melting) et de la pression de dépôt. Dans son modèle, Thornton a distingué quatre zones caractérisant la morphologie de croissance en fonction du rapport T/Tm et la pression de dépôt (cf. Figure 4.10) [150] :

i. **Zone 1 (T/Tm < 0.3)** : la couche a une structure colonnaire avec une faible compacité.

ii. **Zone T (0.3 < T/Tm < 0.5)** : est une zone de transition (entre la zone 1 et la zone 2) correspondant à une couche à la surface lisse de faible rugosité avec des grains fibreux denses.

iii. **Zone 2 (0.5 < T/Tm < 0.75)** : les grains colonnaires se forment de manière quasi épitaxiale avec un début de recristallisation de surface.

iv. **Zone 3 (0.75 < T/Tm < 1)** : la haute température favorise des processus de diffusion massique conduisant à la recristallisation et l'accroissement de la taille des grains colonnaires.

En se basant sur ce diagramme, la morphologie colonnaire du dépôt de Chromel présentée sur la Figure 4.9.a est conforme à celle décrite en zone 1 dans le diagramme de Thornton (correspond à des dépôts élaborés à basse température T/Tm < 0.3 ; la température de fusion, Tm, du Chromel est d'environ 1420 °C).

De nombreuses études rapportées dans la littérature, énoncent que les traitements thermiques post-dépôt, à des températures supérieures à la température de dépôt, ont également la capacité de modifier la microstructure et la morphologie et de ce fait aussi les propriétés physiques des couches déposées.

4.2.3.2 Influence des conditions de dépôt sur les propriétés électriques et thermoélectriques

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés électriques et thermoélectriques du Chromel (résistivité électrique et coefficient

Seebeck). Les paramètres pris en compte dans cette étude sont : le mode et la puissance de polarisation (DC ou RF), le débit d'Argon, la pression et la température de substrat pendant le dépôt. Le Tableau 4.1 résume les résultats obtenus avec une série de dépôts réalisés avec des conditions de dépôt différents. Dans cette étude, nous avons visé des épaisseurs approximativement égales pour ignorer l'influence de cette dernière sur la morphologie et les propriétés des couches déposées.

Nous constatons à partir des deux premiers dépôts présentés dans le Tableau 4.1 (D_1 et D_2) qu'il n'y a pas de différence notable entre les propriétés électriques d'un dépôt de Chromel réalisé en utilisant une source d'alimentation à courant continu (DC) ou à radiofréquence (RF). En revanche, la vitesse de dépôt obtenue en mode DC est environ deux fois supérieure à celle obtenue en mode RF, et ce avec des conditions de dépôts (température/pression/flux) similaires. Une même observation a été faite par d'autres auteurs [152]–[156]. Pour la suite de l'étude, nous avons donc choisi d'effectuer les dépôts en mode DC.

Une autre voie permettant d'accroître les vitesses de dépôt est d'augmenter l'énergie des ions incidents par application d'une puissance plus élevée. Cependant, une puissance trop importante et donc un bombardement ionique trop intense peut entraîner une distribution singulière d'échauffement et d'état de contrainte qui impactent la qualité du dépôt (ie. non équivalent à augmenter la température). Ainsi, les dépôts de Chromel effectués à des puissances significativement supérieures à 150W (ex. 250 et 350W) résultaient en des couches qui

Référence de dépôt	**D_1**	**D_2**	**D_3**	**D_4**	**D_5**	**D_6**	**D_7**	**D_8**
Source d'alimentation	DC	RF	DC	DC	DC	DC	DC	DC
Puissance (W)	150	150	150	150	150	250	350	250
Débit d'Argon (sccm)	40	40	32	64	40	40	40	32
Pression (mbar)	0,008	0,008	0,005	0,01	0.008	0,008	0.008	0.005
Température de substrat (°C)	T_{amb}	T_{amb}	T_{amb}	T_{amb}	200	350	420	500
Temps de dépôt (s)	641	1176	641	641	641	326	326	303
Epaisseur (nm)	~ 500	~ 490	~ 480	~ 510	~ 510	~ 430	~ 610	~ 410
Vitesse de dépôt (nm/s)	~ 0,78	~ 0,42	~ 0,75	~ 0,8	~ 0,8	~ 1,32	~ 1,87	~ 1,35
Résistivité électrique (ρ) à 25 °C (μΩ.cm)	66	79	79,2	104	66,3	68,8	67,1	67,7
Coefficient Seebeck (α) à 25 °C (μV/K)	16,7	15	16,7	17,4	14,4	15,6	17	17,5
Facteur de puissance (α^2/ρ) ($\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$)	4,2	2,8	3,5	2,9	3,1	3,5	4,3	4,5

Tableau 4.1 : Propriétés électriques et thermoélectriques du Chromel pour différentes conditions de dépôt.

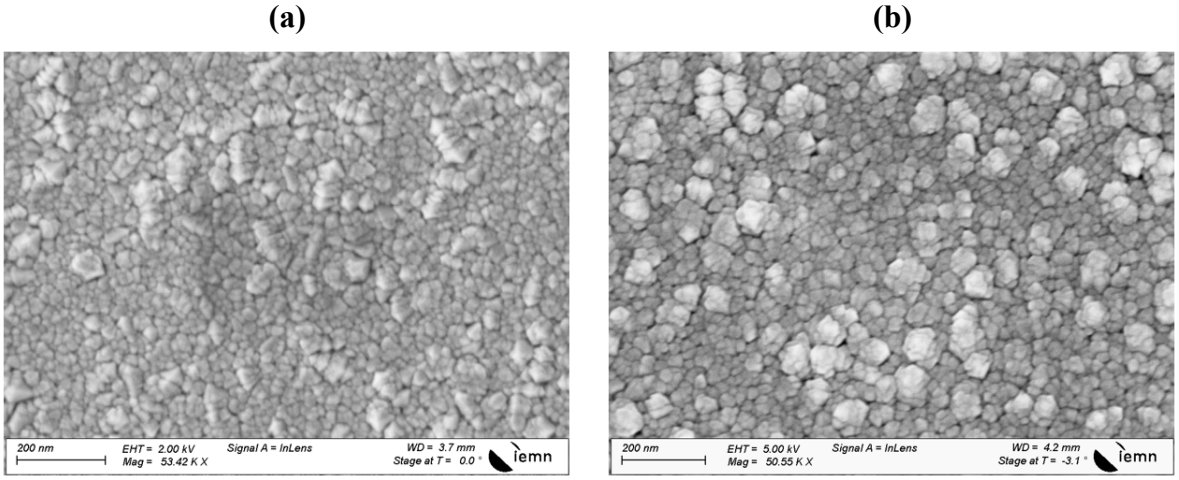


Figure 4.11 : Images MEB de la surface de couches de Chromel : (a) cas d'un dépôt réalisé à température ambiante (D_1); (b) cas d'un dépôt réalisé avec une température de substrat de 200 °C (D_5).

délaminaient quelques minutes après déchargement. En revanche, les dépôts de Chromel effectués à haute température (>200°C) avec des puissances supérieures à 150 W sont très stables mécaniquement et n'ont pas délaminé.

Comme en attestent les résultats résumés dans le Tableau 4.1, les dépôts effectués avec un substrat chauffé (D_5-D_8) permettent une réduction de leur résistivité électrique. L'augmentation de la température du substrat entraîne une augmentation de la taille des grains comme le montrent les images MEB de la surface des dépôts présentées sur la Figure 4.11. Cette croissance de la taille des grains permet de réduire la résistivité électrique par diminution de la diffusion des porteurs sur les joints de grains. Le modèle de diffusion aux joints de grains de Mayadas-Shatzkes [157] peut décrire une telle situation. Les plus faibles résistivités mesurées pour les dépôts effectués à haute température sont comprises entre 66 µΩ.cm et 69 µΩ.cm, et sont légèrement inférieures à celle du matériau massif (~ 70 µΩ.cm) [158].

Par ailleurs, l'augmentation de la température du substrat pendant le dépôt a permis une légère amélioration du coefficient Seebeck (à température ambiante) : il passe de 14,5 µV/K pour un dépôt à 200 °C à 17,5 µV/K pour 500 °C. Cette valeur reste, néanmoins, inférieure aux valeurs du coefficient Seebeck du Chromel présentées dans la littérature (entre 20 µV/K et 40 µV/K) [159]–[161]. Ceci laisse penser que les températures de dépôt ne conduisent pas à la bonne microstructure pour améliorer le coefficient Seebeck. Malheureusement les impondérables intervenus durant la thèse (évoqués plus tôt) ne nous ont pas permis de finaliser cette étude en testant d'autres conditions de dépôt notamment pour améliorer davantage le coefficient Seebeck.

La variation des autres paramètres de dépôt (pression et débit d'argon) n'a quant à elle permis qu'une amélioration modique du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique (voir exemples D_3 et D_4 du Tableau 4.1) comparée à celle obtenues avec les dépôts effectués à haute température.

Au final, le meilleur facteur de puissance, 4,5 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$, est obtenu avec les conditions du dépôt D_8 effectué à 500°C. Les études de recuits thermiques post dépôt ont aussi permis d'améliorer davantage le facteur de puissance même avec les couches élaborées à basse température mais uniquement sur des couches plus fines que 0,4µm et qui étaient sous forme de rubans (dimension latérale limitée) ; sinon, une délamination se produisait (si pleine plaque). Ces études seront présentées dans le prochain paragraphe.

4.2.3.3 Influence des recuits thermiques post dépôt sur les propriétés électriques et thermoélectriques

Comme nous venons de le voir, les dépôts de Chromel effectués avec un porte substrat chauffé à haute température ont permis une amélioration sensible des résistivités électriques mais avec un trop faible impact sur le pouvoir TE. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence des recuits thermiques après dépôt sur ces propriétés. Les recuits ont été effectués dans un four RTA à basse pression et sous une atmosphère azotée afin d'éviter toute oxydation. Les températures pendant les recuits ont été contrôlées et mesurées à l'aide d'un pyromètre calibré et d'un thermocouple en contact avec le porte substrat. Les premiers essais de recuits « pleine plaque », c'est-à-dire sur des échantillons de grande surface (plusieurs cm²) ayant systématiquement délaminés soit dans la première heure suivant la sortie du four RTA, soit lors du clivage en rubans de l'échantillon, nous avons contourné le problème en réalisant cette analyse avec des recuits RTA de rubans Chromel de largeur limitée de 200 µm (constituant des barrettes Seebeck avec TC multipiste, cf. Figure 4.6.a) et des mini trèfles de Van Der Pauw de taille réduite.

Les températures de recuit étudiées sont dans la plage comprise entre 250 et 650 °C. Au-delà de 650°C, les recuits entraînent une dégradation des propriétés électriques. Les temps de recuit sont dans la gamme 15s à 60s.

Les recuits présentés ici sont réalisés à partir d'une couche de Chromel de 0,26µm déposée à température ambiante dans des conditions de dépôt noté D_2 du Tableau 4.1. Les résistivités électriques, coefficients Seebeck et facteurs de puissance obtenus avant et après une série de recuits sont résumés dans le Tableau 4.2.

Il est constaté que les recuits effectués à des températures suffisamment élevées (>400°C) permettent une amélioration significative du facteur de puissance : il atteint un optimum à 13,3 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$ pour un recuit de 30 sec à 600°C et ce grâce à un coefficient Seebeck significativement élevé, quasi doublé par rapport à un échantillon brut : 30µV/K, tandis que la conductivité électrique de 67,6 µΩ.cm, est elle aussi 'améliorée' (légèrement réduite). L'échantillon ayant la meilleure résistivité est obtenu pour un recuit plus court :15 sec à 600 °C, mais l'avantage est minime (67,3 µΩ.cm) et de plus l'échantillon présente un PF moindre : 11,6 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$ (α = 27,9 µV/K). Ainsi donc un recuit à 600°C d'une demi-minute permet l'obtention d'un facteur de puissance presque 5 fois plus élevé que celui du Chromel brut de dépôt.

Température de recuit (°C)	Post-dépôt	250	350	400	450	500	550	600	600	650
Temps de recuit (s)	-	60	60	30	30	30	30	15	30	30
Résistivité électrique (ρ) à 25 °C (μΩ.cm)	78	77,8	75,2	80	71,5	75,4	73,8	67,3	67,7	72,8
Coefficient Seebeck (α) à 25 °C (μV/K)	15,4	13,8	14	16,3	24,5	27	28,1	27,9	30	29,8
Facteur de puissance (α^2/ρ) ($\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$)	3	2,4	2,5	3,3	8,4	9,7	10,7	11,6	13,3	12,2

Tableau 4.2 : Propriétés électriques d'une couche de Chromel (0,26μm) mesurées avant et après recuit à différentes températures et temps de recuits (Conditions expérimentales de dépôt correspondant au dépôt D_2 présenté dans le Tableau 4.1).

(a) Dépôt avant recuit **(b) Dépôt après recuit à 600 °C**

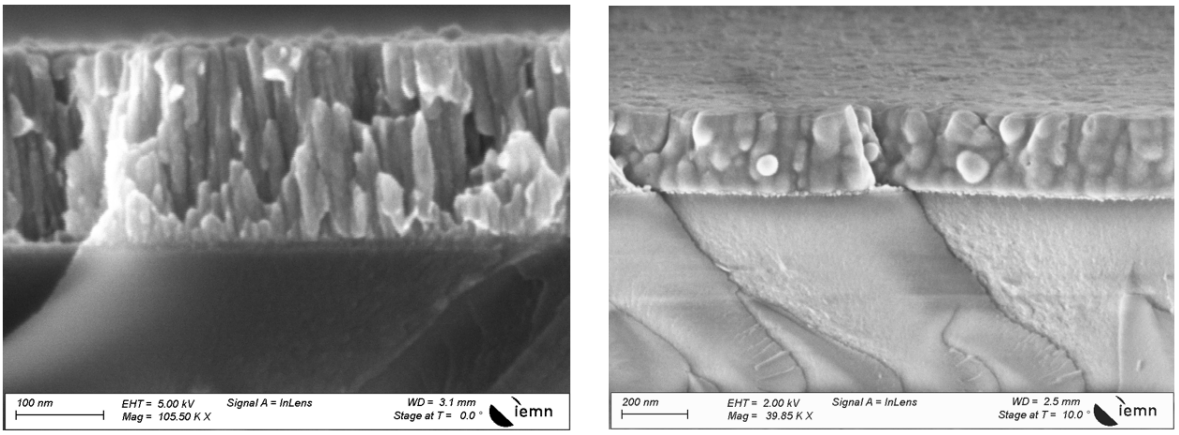


Figure 4.12 : Images MEB vues en section transverse d'un dépôt de Chromel : (a) avant recuit; (b) après recuit à 600 °C pendant 30s.

Des observations au MEB de la couche de Chromel, avant et après recuit à 600 °C pendant 30 secondes (voir Figure 4.12), montrent une modification de la microstructure colonnaire caractérisant la couche de Chromel. Les grains de la structure colonnaire semblent avoir changé de forme en fusionnant, s'arrondissant, voire se densifiant, après le recuit à 600 °C. Cette densification des grains après le recuit correspond à une réduction sensible de la concentration de joints de grains, ce qui peut avoir contribué à une augmentation de la mobilité des porteurs de charge (ici trous) expliquant la diminution de la résistivité électrique. L'augmentation du coefficient Seebeck serait alors normale : en effet la mobilité est proportionnelle au coefficient Seebeck (cf. équations (1.32) et (1.33)).

4.2.4 Elaboration du Constantan

Le Constantan est déposé par pulvérisation cathodique qui, pour rappel, permet d'une part de respecter la stœchiométrie de l'alliage ($Cu_{55}Ni_{45}$) mais aussi garantit un meilleur recouvrement de la marche du thermoélément en Chromel. Les premiers essais de dépôt

effectués avec une cible de Constantan, dans le même bâti de pulvérisation que celui utilisé pour le Chromel, ont donné des couches avec des propriétés dégradées. Comme pour le Chromel, les conditions de dépôt telle que la température de substrat pendant le dépôt ou les recuits thermiques après dépôt ont eu une influence significative sur la morphologie et les propriétés électriques et TEs. Les résultats des études d'optimisation sont décrits dans ce qui suit.

4.2.4.1 Influence des recuits thermiques post dépôt sur les propriétés électriques et thermoélectriques

Les évolutions de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck du Constantan déposé par pulvérisation cathodique ont été étudiées en fonction d'une série de recuits thermiques effectués après les dépôts. Ces recuits ont été réalisés à partir d'un dépôt de Constantan de 400nm réalisé à température ambiante dans des conditions de dépôt décrites dans le Tableau 4.4 (noté D_9) : puissance modérée de 150W et flux d'Argon et pression standards. Le Tableau 4.3 présente l'évolution des résistivités électriques, des coefficients Seebeck et des facteurs de puissance obtenus en fonction de différentes températures et temps de recuits.

Nous remarquons une amélioration de la résistivité électrique après recuit, passant de 82,4 µΩ.cm pour l'échantillon brut avant le recuit, à une valeur minimale de 62,1 µΩ.cm obtenue pour un recuit à 600°C pendant 30s : ainsi la résistivité minimale du Constantan que nous obtenons s'approche de celle du matériau sous forme massive (environ 49 µΩ.cm [162]). En revanche, nous constatons une dégradation notable du coefficient Seebeck pour des températures de recuit supérieures à 350 °C, passant de – 23,1 µV/K avant recuit à – 9,6 µV/K pour un recuit à 600 °C. Contrairement au cas du Chromel, les recuits de Constantan à des températures très élevées ne permettent pas d'obtenir des propriétés améliorées (sans doute par ce que l'on démarre avec des propriétés relativement bonnes). Le meilleur coefficient Seebeck mesuré avec la série de recuit présentée est de – 26,3 µV/K et est obtenu pour un court recuit (1 min) pour une température voisine de 350 °C. Cela permet d'obtenir un facteur de puissance de 9,2 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$.

Température de recuit (°C)	Post-dépôt	250	350	350	350	400	550	600
Temps de recuit	-	60s	60s	3min	30min	30s	30s	30s
Résistivité électrique (ρ) à 25 °C (µΩ.cm)	82,4	75	75	75	66,4	70,8	71	62,1
Coefficient Seebeck (α) à 25 °C (µV/K)	– 23,1	– 23,6	– 26,3	– 23,6	– 22	– 19,6	– 11,6	– 9,6
Facteur de puissance (α^2/ρ) ($\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$)	6,5	7,4	9,2	7,4	7,3	5,4	1,9	1,5

Tableau 4.3 : Propriétés électriques d'une couche de Constantan de 0,4µm, mesurées avant et après recuit à différentes températures et temps de recuits (dépôt de type D_9, Tableau 4.4).

(a) Dépôt non recuit **(b) Dépôt recuit à 600 °C**

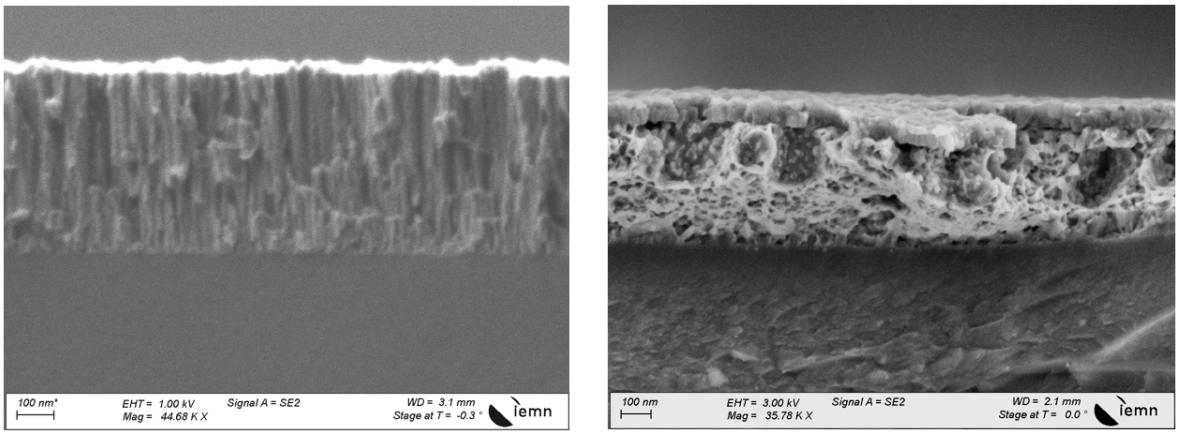


Figure 4.13 : Images MEB vues en section transverse d'un dépôt de Constantan : (a) non recuit; (b) recuit à 600 °C.

Nous avons aussi essayé de comprendre l'origine de la dégradation du coefficient Seebeck pour des recuits à haute température (>350 °C). Une analyse de la microstructure du dépôt avant et après recuit à 600 °C a été effectuée en analysant les coupes transverses des échantillons au MEB. Les images présentées sur la Figure 4.13 révèlent que le recuit effectué à 600 °C a provoqué une « porosification » de la couche de Constantan initialement colonnaire (avant le recuit). Cette porosification peut signifier une dégradation de la composition de l'alliage et expliquer la diminution du coefficient Seebeck, sans toutefois dégrader la conductivité électrique, au contraire.

Ainsi le recuit thermique post-dépôt effectué sur une couche de Constantan ne semble pas permettre une amélioration significative du facteur de puissance. Pour ce matériau, nous allons voir que les propriétés électriques et thermoélectriques seront améliorées en optimisant les paramètres de dépôts.

4.2.4.2 Influence des conditions de dépôt sur les propriétés électriques et thermoélectriques

Le Tableau 4.4 donne les résistivités électriques, coefficients Seebeck et facteurs de puissance (PF) obtenus avec une série de dépôts de Constantan réalisés avec des conditions différentes au niveau température de dépôt (T), puissance, pression (p) et flux d'Argon (f). Une augmentation de la puissance de polarisation (de 150 W à 300 W) permet de doubler la vitesse de dépôt, passant de de 0.9 nm/s à 1,74 nm/s avec en parallèle un gain en PF. Cela donc nous a amené à doubler la puissance dans tous les dépôts ce qui permet ainsi de réduire le temps et le coût d'élaboration. L'amélioration de la résistivité électrique est significative : on passe de 87,4 µΩ.cm pour le dépôt D_9 (couche standard de référence) à 63,2 µΩ.cm pour D_{10}, tandis que le coefficient Seebeck passe de – 24,6 µV/K à – 28,8 µV/K.

En ce qui concerne la pression et le débit d'Argon, nous constatons une diminution de la résistivité électrique avec la diminution de la pression et du débit d'Argon jusqu'à une valeur minimale de 50,6 µΩ.cm lorsqu'on diminue de moitié le produit p.f (couche D_{12}, par rapport

Référence de dépôt	D_9	D_{10}	D_{11}	D_{12}	D_{13}	D_{14}	D_{15}	D_{16}
Source d'alimentation	DC	DC	DC	DC	DC	DC	DC	DC
Puissance (W)	150	300	300	300	300	300	300	300
Débit d'Argon (sccm)	40	40	80	32	64	40	32	40
Pression (mbar)	0,008	0,008	0.008	0.005	0.01	0.004	0,005	0.008
Température de substrat (°C)	T_{amb}	T_{amb}	T_{amb}	T_{amb}	T_{amb}	T_{amb}	300	350
Temps de dépôt (s)	534	527	267	267	267	267	267	534
Epaisseur (nm)	~ 400	~ 930	~ 440	~ 450	~ 490	~ 410	~ 460	~ 1000
Vitesse de dépôt (nm/s)	~ 0,9	~ 1,74	~ 1,65	~ 1,68	~ 1,84	~ 1,54	~ 1,61	~ 1,87
Résistivité électrique (ρ) à 25 °C (μΩ.cm)	87,4	63,2	61,6	50,6	68,1	57,4	48,8	50
Coefficient Seebeck (α) à 25 °C (μV/K)	– 24,6	– 28,8	– 29,2	– 29,5	– 28,8	– 29,7	– 31,5	– 34
Facteur de puissance (α^2/ρ) ($\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$)	6,9	13,1	13,8	17,2	12,2	15,4	20,3	23,1

Tableau 4.4 : Propriétés électriques du Constantan pour différentes conditions de dépôt.

au standard D_9), ie avec un débit f=32 sccm et une pression p=0.005 mbar. Comme la résistivité électrique minimale du Constantan correspond au matériau sous sa forme massive et vaut ~ 49 μΩ.cm, cela signifie que nous nous rapprochons d'une bonne qualité électrique. Par ailleurs, on constate (cf. Tableau 4.4, couches D_{10} à D_{14}) que la pression et le débit d'Argon n'ont qu'un effet modéré sur le coefficient Seebeck qui stagne dans la gamme –28,8 μV/K à –29,7 μV/K. Le meilleur PF étant 17,2 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$ pour la couche D_{12} évoquée plus tôt.

Les coefficients Seebeck obtenus sont inférieurs aux valeurs présentées dans la littérature, comprises entre –35 μV/K et –40 μV/K à température ambiante [160], [161], [163]–[165]. Les études précédentes réalisées sur le Chromel avaient permis de constater que le coefficient Seebeck est une propriété qui dépend de la microstructure du matériau. La microstructure colonnaire caractérisant les dépôts de Constantan à température ambiante (voir Figure 4.14.a) ne permet pas d'avoir des coefficients Seebeck proches de ceux de la littérature. D'après le diagramme de Thornton (cf. Figure 4.10), la modification de la microstructure est gouvernée principalement par la température du substrat pendant le dépôt. Il est donc ici aussi nécessaire d'analyser la microstructure et les propriétés électriques et TE du Constantan pour des dépôts à haute température.

En effet, toutes choses étant égales par ailleurs, les deux dépôts de Constantan effectués à 300 °C et à 350 °C (cf. Tableau 4.4, couches D_{15} et D_{16}) présentent les meilleurs caractéristiques avec notamment une augmentation du coefficient Seebeck qui atteint –34 μV/K (dépôt à 350 °C), ce qui correspond à un facteur de puissance optimum de 23,1 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$.

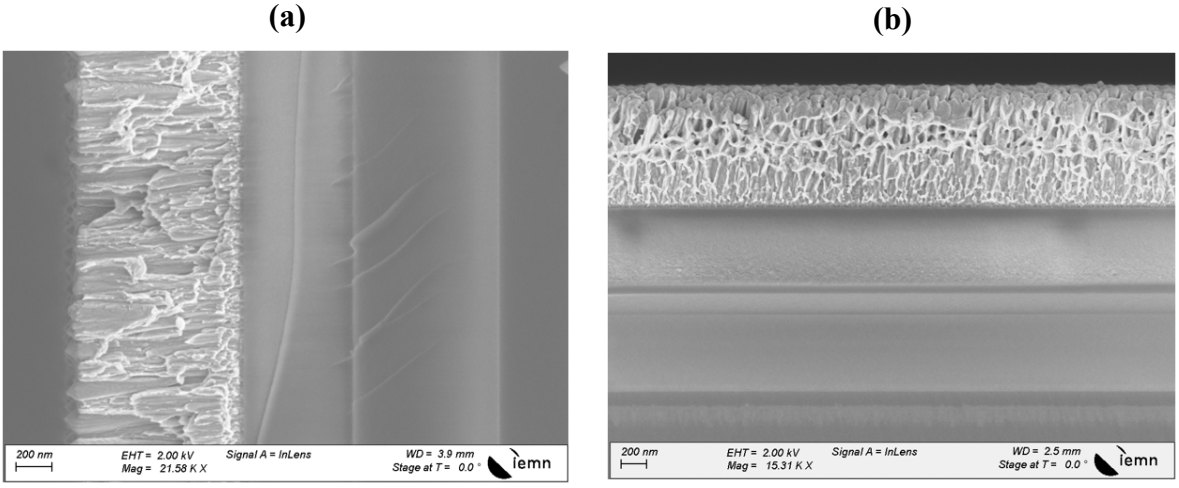


Figure 4.14 : Images MEB vues en section transverse de couches de Chromel : (a) cas d'un dépôt réalisé à température ambiante (D_{10}); (b) cas d'un dépôt réalisé avec une température de substrat de 350 °C (D_{16}).

La Figure 4.14.b présente une image MEB en coupe transversale du dépôt de Constantan effectué à 350 °C. Nous observons un début de changement de la microstructure colonnaire avec une morphologie des grains différente qui ressemblent à ceux de la zone de transition décrite dans le diagramme de Thornton. Nous aurions donc une densification des grains qui aurait résulté par une augmentation de la mobilité des porteurs de charge (ici électrons), ce qui peut expliquer la faible résistivité et l'augmentation du coefficient Seebeck constatés avec le dernier dépôt.

4.2.5 Synthèse

En conclusion des études matériaux ci-dessus, il est vu que l'amélioration du facteur de puissance des thermoéléments peut être gouvernée par deux facteurs principaux : la température du substrat pendant l'élaboration des matériaux et les recuits thermiques post-dépôt. Les autres paramètres de dépôt (puissance, débit d'Argon et pression) ont également un effet qui permet d'affiner l'optimum.

Dans le cas du Chromel, les recuits thermiques post-dépôt réalisés à haute température ont montré une amélioration significative du facteur du puissance avec une valeur qui passe de 3 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$ avant recuit à 13,7 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$ après recuit à 600 °C pendant 30s. En revanche l'élévation de la température du substrat pendant les dépôts du Chromel (entre 200 °C et 500°C) n'a que très peu d'influence sur les propriétés du matériau et un problème de délamination existe.

Dans le cas du Constantan, les meilleures performances ont été obtenues en chauffant le substrat pendant l'élaboration du matériau. Ainsi, un dépôt réalisé à une température de substrat de 350 °C, a permis d'améliorer le facteur de puissance à 23,1 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$, soit environ deux fois supérieur à celui obtenu avec un dépôt à température ambiante (13,1 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$). Par contre, contrairement à ce qui a été observé dans le cas du Chromel, les recuits thermiques post-dépôt à haute température dégradent nettement le facteur de puissance du matériau.

Malheureusement, les études d'optimisations des matériaux TE effectuées sur des couches séparées (pleines plaque ou rubans) n'ont pas pu être exploitées, ie. intégrées (avec adaptation) dans le process multi-étapes de la fabrication des µTEGs. En effet certaines contingences technologiques ne permettent pas, par exemple, l'utilisation de résines à des températures élevées. Il n'a ainsi donc pas été possible de faire les dépôts de Constantan à température élevée, la résine utilisée pour le lift off du Constantan ne supportant pas les températures excédant les 150°C. La technique de gravure chimique, pour la réalisation des pistes de Constantan, est envisageable pour la suite des travaux, mais n'a cependant pas encore pu être mise en œuvre. Par ailleurs, nous avons constaté que le post-recuit du Chromel à haute température entraîne une dégradation thermomécanique de la bicouche SiO_2/Si_3N_4 et la rupture des membranes suspendues après l'ouverture du substrat Si par la face arrière (dernière étape de fabrication des µTEGs).

C'est ainsi que dans la suite de ce manuscrit, nous ne présentons que les résultats des µTEGs réalisés avec les couches thermoélectriques à facteurs de puissance optimisés à température ambiante, qui elles n'ont pas créés de surprise technologique délétère. L'implémentation d'adaptations dans le process pour l'intégration des couches *TE optimales qui nous avons développés (emploi de hautes températures) fait partie des perspectives*.

4.3 Caractérisations des µTEGs

La caractérisation des µTEGs consiste à évaluer leur performance en thermogénération, à savoir, mesurer l'évolution des grandeurs de sortie (Tension Seebeck et puissance de sortie) en fonction des flux thermiques injectés dans les composants. Les modules µTEGs 2.5D dont nous présentons les caractérisations ici ont été élaborés selon le protocole décrit au précédent chapitre.

De façon générale pour les µTEGs planaires de l'équipe, le report du concentrateur sur les membranes suspendues a par le passé exploité la mise en place d'une technique de scellement par thermocompression. Cependant cette technique est coûteuse et technologiquement compliquée, pouvant entraîner la rupture mécanique des membranes (cas fréquent). Ceci dit, son avantage est d'assurer un collage avec un alignement quasi parfait entre les deux parties des µTEGs de première génération (précision ~ quelques microns) et a été présentée dans [114]. Une autre technique sans collage mais avec alignement assisté est décrite en détails dans le mémoire de thèse de Zheng Yuan [109] (système mécanique usiné à la dimension des µTEGs avec un positionnement précis à 5µm près et pointes électriques assurées par des pogo-pins). Pour des raisons pratiques, dans ce travail, les alignements entre le concentrateur et les membranes suspendues sont réalisés sans la technique de scellement ni celle employant le micro-dispositif à pogo-pins. En fait l'alignement est effectué sous microscopie optique à l'aide de cales d'alignement. De la graisse thermique est utilisée pour assurer un contact humide (entre piliers de concentrateur et membranes) permettant de minimiser la résistance thermique de contact. Par ailleurs, chaque µTEG est caractérisé plusieurs fois avec ajustement de l'alignement entre le concentrateur et la partie inférieure du module (partie thermopile sur multi-membrane). Le principe de la mesure et les résultats des caractérisations sont présentés dans ce qui suit.

4.3.1 Description du banc de caractérisation

La Figure 4.15 présente le banc de caractérisation utilisé dans ce travail pour la caractérisation des µTEGs. Ce setup artisanal a été réalisé et adapté pour la caractérisation de nos µTEGs (usiné au département Génie Mécanique et Productique de l'IUT). Il est équipé d'un système à quatre pointes (micro-positionnables) permettant, d'une part, d'injecter une puissance thermique par effet Joule directement à partir de la résistance Au réalisée à la surface du concentrateur du µTEG, à l'aide de deux des pointes, et d'autre part de relever avec les deux autres pointes, la tension Seebeck générée entre les bornes de la thermopile du µTEG. Le µTEG repose sur un bloc d'Aluminium volumineux utilisé comme un puits thermique pour évacuer la chaleur et maintenir la face arrière du µTEG à une température proche de l'ambiante (celle-ci est mesurée à proximité du µTEG à l'aide d'une sonde de température). De la graisse thermique est utilisée entre le bloc d'Aluminium et le µTEG pour assurer une meilleure évacuation de chaleur (contact humide qui permet de réduire sensiblement la résistance de contact sur le puits en Aluminium).

La résistance chauffante du concentrateur est connectée à une source de courant continu permettant d'injecter une intensité électrique et ainsi dissiper une puissance thermique directement dans le concentrateur. *La puissance thermique dissipée est déduite à partir des mesures du courant traversant la résistance chauffante et de la tension à ses bornes*. Le courant injecté dans la résistance chauffante est ajusté entre 0 et 0.3 A avec un pas d'environ 25 mA, ce qui correspond une puissance thermique dissipée par effet Joule variant de 0 et 1.3 W. on note que la résistance de l'élément chauffant varie entre 10 et 14,5 Ω en fonction de la température. Du fait que le µTEG est exposé à l'environnement ambiant, une partie de la puissance dissipée dans la résistance chauffante sera donc échangée par convection et rayonnement avec l'environnement extérieur. Une évaluation de ces pertes sera présentée dans la suite de ce chapitre.

A la sortie du µTEG, la tension Seebeck délivrée par la thermopile (V_S) est relevée, à l'aide d'un voltmètre à haute impédance, et est répertoriée en fonction de la puissance thermique injectée dans le concentrateur. Cette mesure de la tension V_S permet de déduire le différentiel

(a) **(b)**

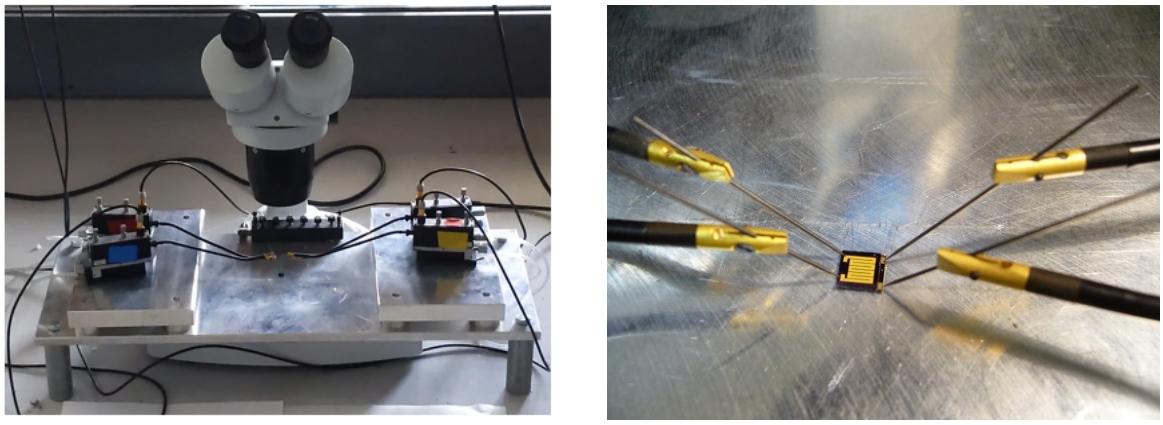


Figure 4.15 : (a) Banc de caractérisation des µTEGs; (b) Zoom sur un µTEG positionné sous 4 pointes (deux pour chauffage concentrateur et deux pour mesurer la tension Seebeck).

de température entre les jonctions des thermocouples mais aussi la puissance électrique maximale délivrée par le module TE à partir de sa résistance électrique interne.

4.3.2 Evaluation des différentiels de température générés entre les jonctions

Les caractéristiques des six configurations µTEGs réalisées dans ce travail (cf. chapitre 3) sont présentées dans le Tableau 4.5. Tous ces modules présentent des surfaces identiques pour leur empreinte au sol (~ 5,7×6 mm^2) et leur collecteur. Seul diffère leur nombre de TCs et de membranes (et nombre de piliers du concentrateur en vis-à-vis) par variation des longueur et largeur des pistes de thermoéléments. Au niveau des deux TEs constituant les thermopiles : tous les modules disposent de 150 nm de Chromel et 450 nm de Constantan. Les résultats des simulations numériques présentés dans le chapitre 2 montrent que les configurations µTEGs présentées dans le Tableau 4.5 sont celles qui permettent de générer le maximum de puissance. La première colonne du Tableau 4.5 donne un nom d'identification compact pour chacun des 6 µTEGs.

µTEG (S~ 5,7×6 mm^2)	**N_m**	**Longueur des TCs (µm)**	**Largeur des pistes (µm)**		**N_s**	**N_{TC}**
			1er thermoélément	**2nd thermoélément**		
2m-200µm	2	1060	200	150	25	100
3m-200µm	3	670	200	150	25	150
4m-100µm	4	495	100	55	49	392
4m-200µm	4	495	200	150	25	200
5m-100µm	5	390	100	55	49	490
5m-200µm	5	390	200	150	25	250

Tableau 4.5 : Caractéristiques géométriques des six configurations de µTEGs réalisés et caractérisés dans ce travail. $\boldsymbol{N_m}$: Nombre de membranes; $\boldsymbol{N_s}$: Nombre de thermocouples connectés en série; $\boldsymbol{N_{TC}}$: Nombre total de thermocouples ($\boldsymbol{N_{TC} = 2N_mN_s}$).

La Figure 4.16 présente l'évolution de la tension Seebeck générée par chacune des 6 configurations µTEG en fonction du flux thermique injecté (ϕ_i) dans la surface de concentrateur. Afin d'éviter un excès d'échauffement des modules, nous avons limité la puissance thermique maximale injectée dans le concentrateur à 1.3 W. Pour chaque caractérisation, la température du puits thermique est mesurée en continu à proximité des µTEGs ; celle-ci montre un échauffement quasi nul du puits sur toute la durée de la mesure. Les caractéristiques $V_S(\phi_i)$ sont quasi linéaires et atteignent quelques centaines de mV pour une énergie injectée supérieure à 1W.

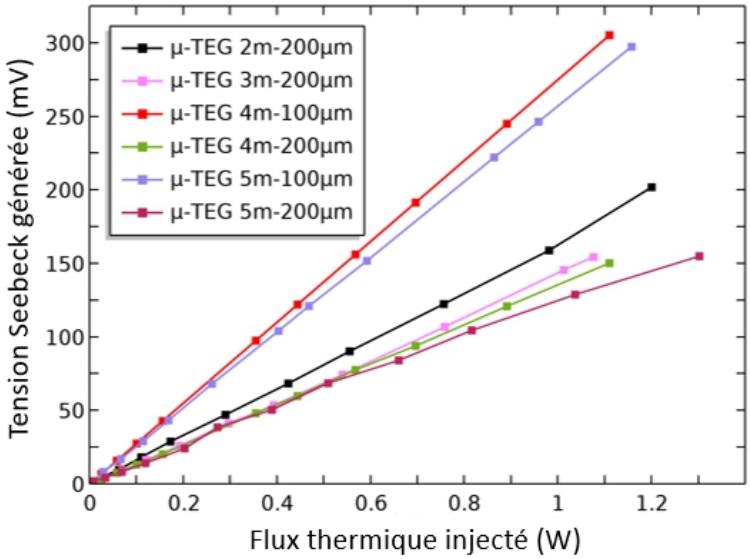


Figure 4.16 : Evolutions de la tension Seebeck générée à la sortie du µTEG en fonction du flux thermique injecté dans la surface du concentrateur et ce pour les configurations µTEGs citées dans le Tableau 4.5.

Nous avons supposé que pour chaque caractérisation, la puissance chauffante était intégralement injectée dans le concentrateur et était dissipée vers le puits thermique à travers le µTEG. Chaque module est caractérisé plusieurs fois afin de réduire l'erreur liée à tout éventuel désalignement du concentrateur. Les meilleurs résultats reproductibles obtenus sont présentés sur la Figure 4.16.

Les caractéristiques linéaires de la tension Seebeck délivrée en fonction du flux thermique injecté dans le concentrateur s'expliquent naturellement par l'équation :

$$V_S = N_s \alpha_{TC} \Delta T_{cf} = N_s \alpha_{TC} R_i^{th} \phi_i \qquad (4.9)$$

où N_s est le nombre de thermocouples connectés en série ($N_s = 25$ dans le cas d'une largeur des pistes de 1er thermoélément de 200µm et $N_s = 49$ dans le cas d'une largeur des pistes de 1er thermoélément de 100µm), $\alpha_{TC} = \alpha_{NiCr} - \alpha_{CuNi}$ est le pouvoir TE équivalent d'un TC, $\Delta T_{cf} = R_i^{th}\phi_i$ est la différence de température entre les jonctions chaudes et froides de la thermopile, R_i^{th} est la résistance thermique interne du µTEG et ϕ_i est le flux thermique injecté dans le concentrateur.

La relation (4.9) montre que la tension Seebeck est liée au nombre de TCs connecté en série N_s (fixé par la largeur des pistes de 1er thermoélément), mais aussi à R_i^{th} la résistance thermique du µTEG qui dépend du nombre de membranes (fixé par la longueur des TCs (Tableau 4.5)). Cela explique les différences entre les tensions Seebeck délivrées par chaque configuration de µTEGs, comme le montre la différence des pentes des courbes expérimentales de la Figure 4.16.

Pour cette série de mesures, la tension Seebeck maximale délivrée est d'environ 305 mV obtenue pour une structure µTEG à 4 membranes avec une largeur des pistes de 100µm ($N_s = 49$ pour la puissance thermique maximum injectée (~1,1 W). Nous constatons que pour la

configuration 4 membranes mais à largeur de piste de 200µm ($N_s = 25$), la tension délivrée par le µTEG chute d'environ d'un facteur 2, ce qui est en accord avec l'équation (4.9).

Connaissant le nombre de thermocouples connectés en série N_s et le pouvoir TE équivalent d'un thermocouple α_{TC}, la relation (4.9) permet de déduire pour chaque configuration µTEG la différence de température ΔT_{cf} entre jonctions chaudes et froides de chaque thermopile selon :

$$\Delta T_{cf} = \frac{V_S}{N_s \alpha_{TC}} \tag{4.10}$$

La détermination du coefficient Seebeck équivalent α_{TC} nécessite la mesure du coefficient Seebeck de chaque thermoélément. Pour ces mesures, comme évoqué plus tôt dans ce chapitre, nous avons intégré dans nos masques de fabrication des motifs tests adaptés à notre setup de caractérisation Seebeck, disposés au plus près des motifs µTEGs : ces « barrettes » de test sont donc issues du même wafer et des mêmes couches de Chromel ou Constantan. Les coefficients Seebeck de chaque thermoélément (Chromel et Constantan) sont mesurés en fonction de leur température moyenne à l'aide du dispositif décrit dans la section 4.2.2, dans une plage de température allant de 35 °C à 95°C comme illustrés sur la Figure 4.17.a (la température moyenne la plus basse de 35°C a été imposée par la température ambiante et les gradients thermiques imposés entre les deux jonctions des thermoéléments). Pour chaque matériau, plusieurs mesures de $\alpha(T_{moy})$ ont été effectuées sur plusieurs barrettes situées dans différentes zones du wafer afin de déduire la marge de variation du pouvoir thermoélectrique sur tout le wafer.

Dans la plage de température de travail, n'excédant pas les 100 °C, nous mesurons une valeur quasi constante du pouvoir TE du Chromel (couche de 150nm pour rappel) avec un écart moyen entre les mesures inférieur à 1µV/K. En revanche, le pouvoir TE du Constantan (d'épaisseur 450nm) augmente légèrement (en valeur absolue) en fonction de la température moyenne avec une variation moyenne inférieur à 3 µV/K (entre les valeurs à 35°C et celles à 95°C). Les valeurs

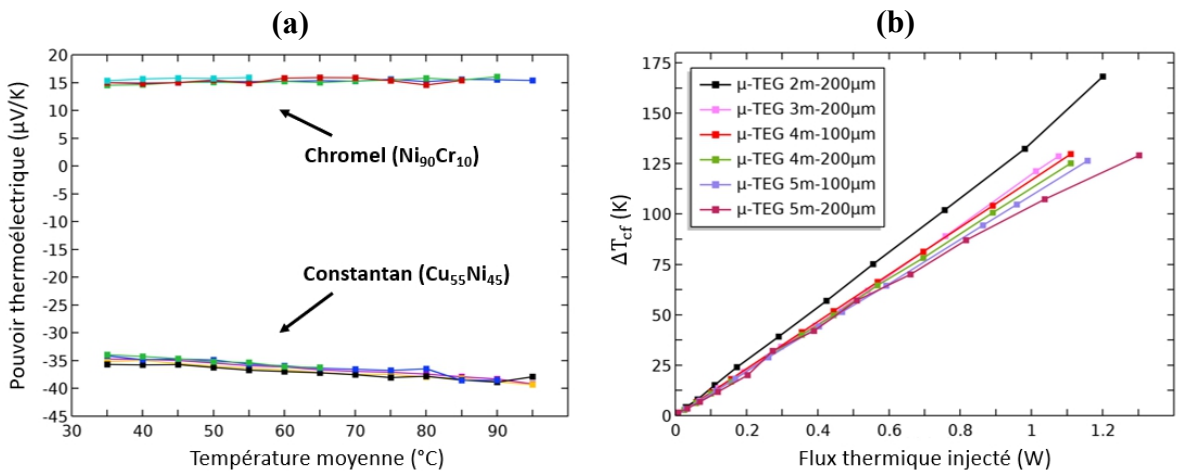


Figure 4.17 : (a) Dépendance du pouvoir TE des thermoéléments (Chromel et Constantan) en fonction de la température moyenne; (b) Evolution de la différence de température ΔT_{cf} pour chaque configuration µTEG en fonction du flux thermique injecté dans le concentrateur.

des coefficients Seebeck moyens à température ambiante (25°C), extrapolés à partir de plusieurs mesures sont d'environ α_{NiCr} = +15 µV/K pour le Chromel et α_{CuNi} = –33 µV/K pour le Constantan, ce qui représente des valeurs cohérentes avec nos études de calibration (première partie de ce chapitre). *Ceci résulte en un pouvoir thermoélectrique équivalent d'un thermocouple α_{TC} d'environ 48 µV/K.*

Cette connaissance de α_{TC} permet de déduire la différence de température effective ΔT_{cf} pour chaque configuration de µTEG en fonction du flux thermique injecté dans la surface de concentrateur ; ces six évolutions $\Delta T_{cf}(\phi_i)$ sont représentées sur la Figure 4.17.b.

Comme prévu par la simulation sous COMSOL présentée au chapitre 2, la configuration de µTEG à 2 membranes présente les ΔT_{cf} les plus élevés du fait de sa résistance thermique planaire plus grande, celle-ci étant liée à la longueur des thermocouples plus importantes (cf. première ligne du Tableau 4.5, µTEG 2m-200µm). Un différentiel de température maximal moyen d'environ 167 K est obtenu entre les jonctions de thermocouples lorsque la puissance thermique injectée dans le concentrateur est de 1,2 W. Comme les évolutions expérimentales $\Delta T_{cf}(\phi_i)$ sont linéaires (sur la plage des ϕ_i explorée) on peut définir une résistance thermique unique pour chacune des 6 configurations ($R_i^{th} = \Delta T_{cf}/\phi_i$). La résistance thermique interne la plus élevée, ie celle du µTEG à 2 membranes, est d'environ 139 K/W (les résistances thermiques du concentrateur et du dissipateur fabriqués en Silicium peuvent être négligées). Les résistances thermiques des 5 autres configurations varient dans la gamme 103 – 120 K/W.

Il est important de noter, que les différentiels de températures obtenus pour chaque configuration permettent a priori d'estimer les résistances thermiques de contact entre les concentrateurs et les parties inférieures des différents modules, et ce en confrontant les résultats expérimentaux à la simulation numérique sous le logiciel COMSOL Multiphysics® décrite dans le chapitre 2.

4.3.3 Mesure des puissances de sortie maximale

Les puissances électriques maximales par unité de surface générées par chaque µTEG peuvent être déterminées à partir des tensions Seebeck mesurées précédemment et en mesurant la résistance électrique interne de chacun de ces µTEGs :

$$\mathcal{P}_{max} = \frac{V_S^2}{4A_{\mu TEG}R_i^e} \qquad (4.11)$$

où V_S est la tension Seebeck, $A_{\mu TEG}$ est la surface totale du µTEG (~ 0.34 cm^2) et R_i^e est la résistance électrique interne du module.

Le Tableau 4.6 résume les valeurs des résistances électriques internes calculées et mesurées à l'aide d'un multimètre pour chaque configuration µTEG. La valeur théorique est calculée à partir de l'équation (2.40) en mesurant la résistivité de chaque thermoéléments par la méthode de Van Der Pauw à l'aide de plusieurs motifs tests réalisés à différents endroits sur le wafer dont sont issues les thermopiles. Ces mesures donnent des résistivités moyennes d'environ 100 µΩ.cm dans le cas du Chromel et 60 µΩ.cm dans le cas du Constantan. Nous constatons une

Configuration µTEG	2m-200µm	3m-200µm	4m-100µm	4m-200µm	5m-100µm	5m-200µm
R_i^e (Ω) (Calculée)	280	118	273	65	172	41
R_i^e (Ω) (Mesurée)	305	140	311	90	235	60

Tableau 4.6 : Résistances électriques internes calculées et mesurées pour chaque configuration de µTEG.

valeur de résistivité pour la couche de Chromel utilisée dans les µTEGs supérieure à celle obtenue dans la partie caractérisations pour le dépôt de type D_2 auquel elle est apparentée (ρ = 100 µΩ.cm *versus* 78 µΩ.cm, cf. dépôt Tableau 4.1). Cela s'explique par la faible épaisseur de la couche de Chromel intégrée dans les µTEGs (150 nm) comparée à celle utilisée dans la partie caractérisation (~ 490 nm, cf. ρ est inversement proportionnel à l'épaisseur [132]) et par une microstructure du matériau qui peut évoluer en fonction de l'épaisseur déposée.

L'écart entre les résistances électriques calculées et celle expérimentalement mesurées résulte de l'existence de résistances électriques de contact à l'interface de recouvrement entre les thermoéléments. Ces résistances sont difficiles à maitriser dans les réalisations technologiques malgré le dépôt d'une couche métallique en Or entre les thermoéléments pour minimiser ces contacts.

De façon globale, il apparait clairement que les résistances électriques internes R_i^e de cette nouvelle génération µTEGs à thermopile tout-métal périodiquement repliée, sont nettement inférieures à celles de la première génération de µTEG à base de thermopile polySi périodiquement plaquées, qui sont de l'ordre de la centaine de kΩ, pour des modules de type 10m-200µm, voire de quelques MΩ pour des modules de type 2m-50µm. Cette réduction drastique des résistances résulte d'une part, de l'utilisation des matériaux TE métalliques (Chromel et Constantan) pour lesquels les résistivités électriques sont très faibles, et d'autre part, de la nouvelle topologie de la thermopile dans laquelle les TCs sont associés en série et en parallèle mais aussi en 2.5D. Pour rappel, la puissance électrique de sortie générée par une association série/parallèle reste la même que celle d'une association purement série comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1 (avec le même nombre de thermocouples).

La Figure 4.18.a présente l'évolution de la densité de puissance électrique maximale $\mathcal{P}_{max}$ pour les 6 configurations de µTEGs en fonction du flux thermique injecté dans la surface de concentrateur. Ces *résultats expérimentaux montrent que la configuration µTEG à 5 membranes avec une largeur de piste de 100µm* (µTEG 5m-100µm) présente les meilleures performances. La plus grande valeur expérimentale est d'environ 275 µW/cm^2 pour une puissance thermique injectée de ~1,15 W. Normalisé à 1W de puissance thermique injectée, cela correspond à la thermogénération de 207µW/cm² (en valeur absolue cela correspond à une puissance de sortie maximale générée d'environ 70,5 µW). Le second module fonctionnant le mieux est également à 5 membranes : µTEG 5m-200µm avec 193 µW/cm². Viennent ensuite

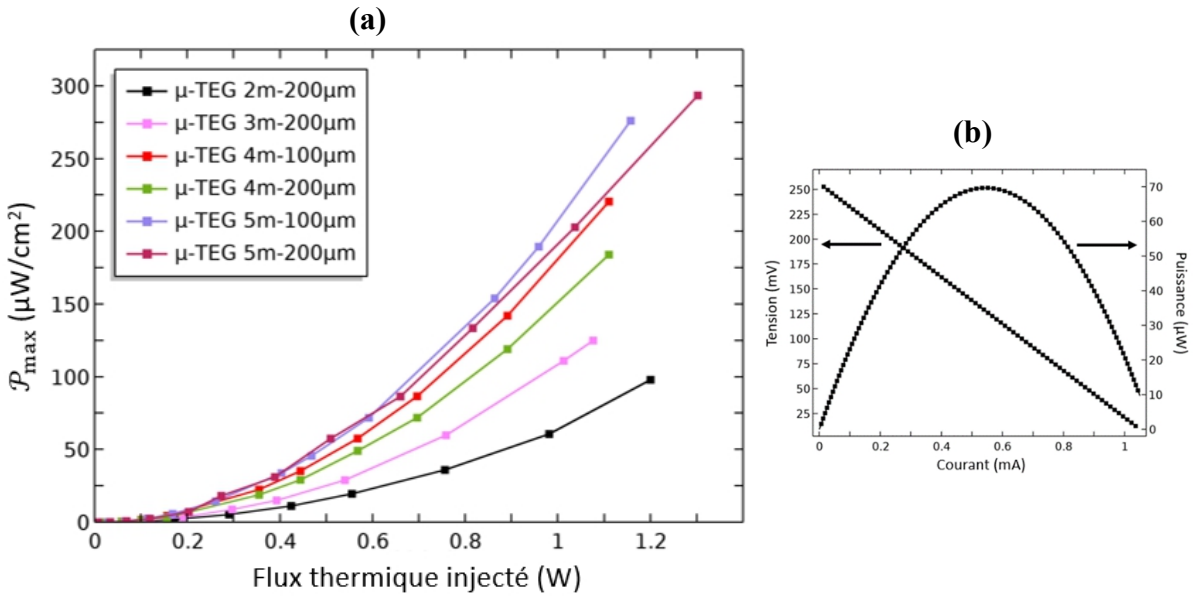


Figure 4.18 : (a) Evolution de la densité de puissance électrique maximale $\mathcal{P}_{max}$ pour chaque configuration μTEG en fonction du flux thermique injecté dans le concentrateur; (b) Schématisation de la caractéristique courant-tension idéale aux bornes d'un μTEG 5m-100μm pour un flux thermique injecté de 1W.

les deux μTEGs à 4 membranes (~181μW/cm² et ~151μW/cm²) et en dernier ceux à 3 et 2 membranes (respectivement ~108μW/cm² et ~63,5 μW/cm²).

Même si ces résultats sont supérieurs à ceux obtenus avec la première filière de μTEG de l'équipe, comme on pouvait s'y attendre, ils restent inférieurs à ceux prédits par les simulations numériques, résumés sur la Figure 2.25, dans lesquelles nous avons utilisé les propriétés des thermoéléments (coefficient Seebeck et la résistivité électrique) données dans la littérature (propriétés bulk nettement meilleures que celles obtenues en couche mince sans recuit d'optimisation). Par ailleurs, les contingences technologiques ne nous ont pas permis d'utiliser dans les modules les épaisseurs optimales des thermoéléments déterminées par modélisation. Enfin la réduction des pertes thermiques à travers les bossages à l'aide de Silicium poreux n'a pas pu aboutir. *En fait les impondérables liés à la situation sanitaire ayant bousculé les échéances de la thèse,* il a été difficile de résoudre toutes les contraintes micro-technologiques : l'amélioration du facteur de puissance (abordée précédemment), la recherche de maîtrise de dépôts TE plus épais (impossible avec notre technologie actuelle) auraient pu permettre d'améliorer davantage les performances obtenues.

Les différentiels de températures ΔT_{cf} déterminés à partir des caractérisations expérimentales permettent aussi d'estimer les résistances thermiques de contact entre, d'une part la partie concentrateur et la partie membranes, et d'autre part entre les piliers du substrat inférieur et le puits thermique. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, ces résistances de contact, ont un impact significatif sur la différence de température entre les jonctions chaudes et froides ΔT_{cf}. Pour ce faire, *nous avons ajusté en fonction des résistances thermiques de contact les différentiels de température ΔT_{cf} calculés par le modèle COMSOL avec ceux déterminés à partir des caractérisations expérimentales*, et ce *pour chacune des 6 configurations de μTEG*. La mise en concordance entre les ΔT_{cf} numériques et expérimentaux

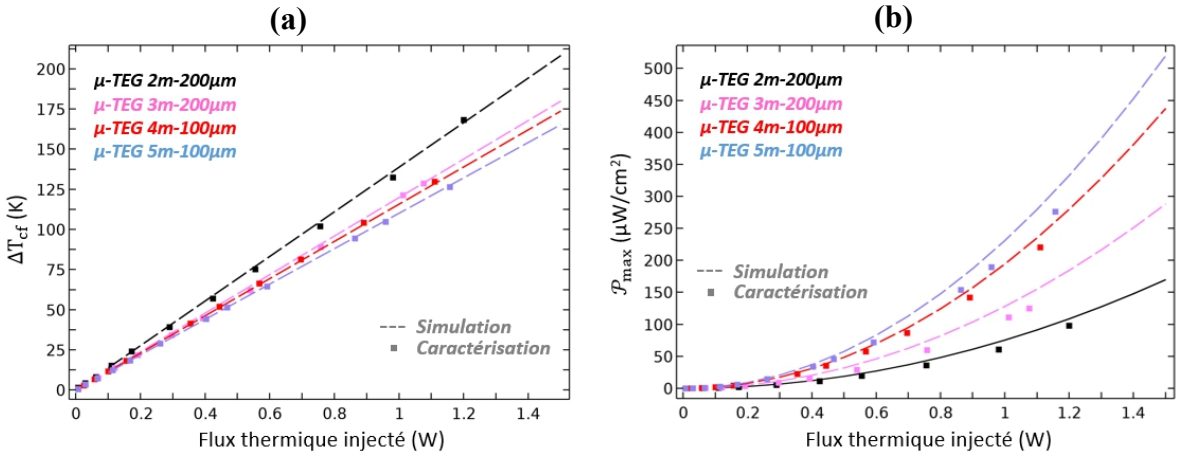


Figure 4.19 : Fit par modélisation des évolutions expérimentales de ΔT_{cf} (a) et de $\mathcal{P}_{max}$ (b) pour chaque configuration µTEG en fonction du flux thermique injecté dans le concentrateur.

nous a permis d'estimer la valeur des résistances thermiques de contact suivantes : 3,5 K.cm^2/W pour la configuration µTEG à 2 membranes, 4 K.cm^2/W pour la configuration µTEG à 3 membranes, 7 K.cm^2/W pour la configuration µTEG à 4 membranes, et 10 K.cm^2/W pour la configuration µTEG à 5 membranes. Ces valeurs permettent d'avoir un écart inférieur à 5 % entre la simulation et l'expérimentation, comme le montre la Figure 4.19.a.

La Figure 4.19.b donne les évolutions des densités de puissances électriques maximales $\mathcal{P}_{max}$ en fonction du flux thermique obtenues expérimentalement et à l'aide de la modélisation numérique (déduite à partir des différentiels de températures calculés par le modèle COMSOL) en ayant utilisé les résistances thermiques de contact données ci-dessus. Nous constatons une assez bonne corrélation entre les résultats de caractérisation et de simulation. Le faible écart entre ces courbes s'explique d'une part, par le léger décalage obtenu entre les différentiels de température ΔT_{cf} calculés et déduits des mesures (cf. Figure 4.19.a) mais aussi d'autre part, par les résistances électriques de contact aux interfaces entre les thermoéléments (négligées dans le calcul théorique de la puissance). Par ailleurs, les prédictions numériques montrent que la configuration µTEG à 5 membranes est bien celle la plus performante, ce qui est en bonne adéquation avec les résultats obtenus expérimentalement. La bonne concordance des résultats permet de valider l'approche dans notre exemple.

4.3.4 Influence des conditions environnementales

Comme nous l'avons expliqué précédemment, les conditions de caractérisation des µTEGs se font en régime établi à l'équilibre avec l'environnement ambiant. Une partie de la puissance dissipée dans la résistance chauffante du concentrateur est donc échangée par convection et rayonnement avec l'environnement extérieur. Le flux réellement injecté dans le µTEG est donc moindre. L'objectif de cette partie est d'estimer par les simulations numériques le pourcentage de flux thermique perdu par convection et rayonnement, et ainsi étudier l'influence de ces conditions environnementales sur les performances des µTEGs.

Nous rappelons tout d'abord les expressions analytiques des flux thermiques échangés par convection ϕ_C et rayonnement ϕ_R :

$$\phi_C = h_{ext}(T_{con} - T_{amb})A_{con} \tag{4.12}$$

$$\phi_R = \varepsilon\sigma(T_{con}^4 - T_{amb}^4)A_{con} \tag{4.13}$$

où h_{ext} est le coefficient d'échange thermique de l'air (en W.m^{-2}.K^{-1}), T_{con} est la température de surface de concentrateur, T_{amb} est la température ambiante (~ 298 K), A_{con} est la surface de concentrateur (~ 0.3 cm^2), ε est l'émissivité de la surface de concentrateur, σ est la constante de Stefan-Boltzmann (5.67 × 10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}).

Les flux perdus par convection et rayonnement sont estimés en fonction du coefficient h_{ext} pour la convection et l'émissivité ε pour le rayonnement. Nous rappelons que le coefficient d'échange thermique de l'air en convection naturelle se trouve dans la gamme 2-25 W.m^{-2}.K^{-1} [121] et l'émissivité est un nombre adimensionnel compris entre 0 et 1. (a) et (b) donnent respectivement les évolutions des flux perdus par convection et rayonnement pour les configurations µTEGs à 2 et 5 membranes, et ce en fonction du coefficient d'échange h_{ext} pour la perte par convection et en fonction de l'émissivité ε pour la perte par rayonnement. *Ces résultats montrent que les pertes par convection et rayonnement sont plus importantes pour un µTEG à 2 membranes que pour un µTEG à 5 membranes*. Ce qui s'explique par le fait que la résistance thermique du µTEG étant beaucoup plus élevée dans le cas du module 2 à membranes ce qui entraîne une température de surface de concentrateur plus importante que dans le cas du µTEG à 5 membranes. A titre d'exemple, pour une puissance thermique de 1 W injectée à travers la surface de concentrateur, les températures de surface T_{con} calculées sont de 443 K et 414 K respectivement pour les configurations µTEGs à 2 et 5 membranes. Les pourcentages de flux totaux perdus par convection et rayonnement *peuvent donc dépasser les 15 % dans le cas le plus défavorable où le coefficient d'échange thermique par convection est pris égale à 25 W.m^{-2}.K^{-1} et avec une émissivité de surface de 1*, comme le montre la Figure 4.20.

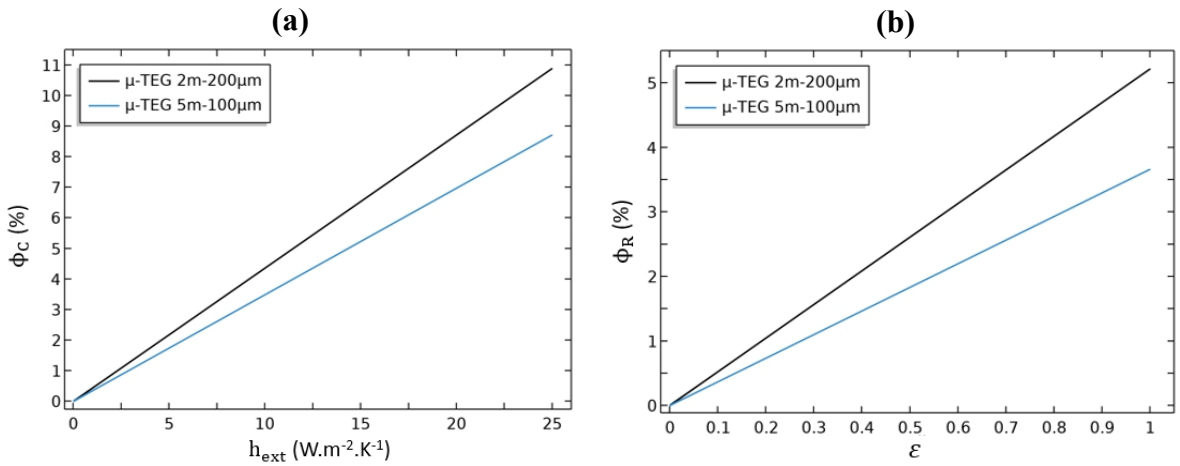


Figure 4.20 : (a) Pourcentage de flux perdu par convection entre la surface de concentrateur et l'environnement ambiant en fonction du coefficient d'échange thermique de l'air; (b) Pourcentage de flux perdu par rayonnement thermique entre la surface de concentrateur et l'environnement ambiant en fonction de l'émissivité de la surface de concentrateur.

Ces simulations montrent que *les performances de nos µTEGs sont sous-évaluées* avec des puissances de sortie qui doivent en réalité être supérieures à celles données dans ce mémoire (ie pour un flux incident donné et intégralement utilisé pour la thermogénération). Une estimation des conditions réelles de caractérisation et donc du flux perdu nécessite une étude numérique du différentiel de température entre les jonctions ΔT_{cf} en fonction du coefficient d'échange thermique de l'air, de l'émissivité et des résistances thermiques de contact. Le modèle décrit au chapitre 2 a été adapté en fonction des résistances thermiques de contact tout en fixant les valeurs de h_{ext} et ε au maximum (25 W.m^{-2}.K^{-1} et 1 respectivement). Ce choix est justifié car les résistances thermiques de contact ont une plus forte influence sur les différentiels de température (cf. Figure 2.16).

4.3.5 Comparaison des performances avec l'état de l'art

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, deux facteurs permettent de comparer les performances des µTEGs : les facteurs d'efficacité en température F_e (µW.cm^{-2}.K^{-2}) et en flux F_e^* (W^{-1}.cm^{-2}) définis respectivement par :

$$F_e = \frac{P_{max}}{A_{\mu TEG}\Delta T_{ext}^2} \tag{4.14}$$

$$F_e^* = \frac{P_{max}}{A_{\mu TEG}\phi_i^2} = F_e R_{\mu TEG}^{th^2} \tag{4.15}$$

avec pour rappel : P_{max} est la puissance de sortie générée par le µTEG (en µW), $A_{\mu TEG}$ est la surface totale du module (cm^2), ΔT_{ext} est la différence de température externe à laquelle le µTEG est soumis (en K) et $\phi_i = \Delta T_{ext}/R_{\mu TEG}^{th}$ le flux thermique net traversant le µTEG (en W), $R_{\mu TEG}^{th}$ étant la résistance thermique du µTEG (en K/W).

Dans la littérature, le facteur F_e est le plus souvent utilisé pour comparer les performances des thermogénérateurs. Dans la plupart des cas les systèmes de caractérisations décrits fonctionnent en condition de température et non en condition de flux injectés comme détaillé dans ce travail. Pourtant, seules les caractérisations en condition de flux permettent de tenir compte de la résistance thermique des µTEGs, caractéristique essentielle qui ne peut pas être négligée dans des conditions réelles de fonctionnement (condition de flux). L'adaptation de la résistance thermique du µTEG à l'environnement extérieur est primordiale pour permettre de collecter le maximum de chaleur et ainsi augmenter les performances du dispositif. C'est d'ailleurs l'une des particularités de la topologie de nos générateurs qui permet d'ajuster la résistance thermique en fixant le nombre de membranes (ie. leur longueur). Ainsi, des µTEGs à 10 membranes présentent théoriquement des résistances thermiques faibles permettant une meilleure captation des flux thermiques extérieurs (faibles pertes par les bossages). Un exemple de réalisation fait par l'équipe avec la 1ère filière de µTEG planaires [115] est donné dans la colonne 4 du Tableau 4.7 : sa résistance thermique est d'environ ~11 K/W. Incidemment cet exemple permet d'illustrer l'équivoque du facteur F_e : ce µTEG 10m200µm possède un

	1ère génération polySi non recuit		1ère génération améliorée par fort dopage		2nd génération 2.5D (Ce travail)	
N_m	2 2m-50µm	5 5m-70µm	5 5m-70µm	10 (*) 10m-200µm	4 4m-100µm	5 5m-100µm
N_{TC}	288	560	560	460	392	490
Matériaux TEs	n-polySi(P)/Au		p-polySi(B)/Al +RTA	n-polySi-codopé/Al +RTA (*)	$Ni_{90}Cr_{10}/Cu_{55}Ni_{45}$	
V_S (V)	6,6	8,5	6,6	1	0.275	0.257
ΔT_{cf} (K)	88	58	71	11,5	117	109
ΔT_{CP} (K)	~ 94	~ 74	~ 91	~ 17	128	121
$R^{th}_{\mu TEG}$ (K/W)	94	74	91	17	128	121
R^e_i (kΩ)	290	1730	192	23	0,311	0,235
$\mathcal{P}_{max}$ (µW/cm^2)	11	31	165	35	181	207
F_e (µW.cm^{-2}.K^{-2})	0,0013	0,0056	0,02	0.117	0,011	0,014
F^*_e (W^{-1}.cm^{-2})	0,11×10^{-4}	0,31×10^{-4}	1,65×10^{-4}	0,35×10^{-4}	1,81×10^{-4}	2,07×10^{-4}

Tableau 4.7 : Comparaison de performances obtenues avec la 1ère et la 2nd génération du µTEG IEMN planaire, pour une puissance thermique de 1W injectée dans le concentrateur. (*) : exemple pour illustrer l'effet d'un bon PF sur F_e alors même que F^*_e est très bas.

excellent facteur F_e grâce à la singularité du polySi employé (codopage induisant un très bon PF) alors même qu'il a une conductivité thermique trop élevée, qui a contribué à en faire un piètre thermogénérateur avec un F^*_e très faible.

En fait, ce Tableau 4.7 présente une comparaison des meilleures performances expérimentales de cette nouvelle génération de µTEGs 2.5D, à thermopiles tout-métal, avec celles de la 1ère génération développée dans l'équipe et intégrant des thermopiles à base soit du polySi standard (non recuit) soit du polySi amélioré par recuit (et à fort PF, Facteur de Puissance) [89], [115], [116]. Les résultats donnés dans le Tableau 4.7 sont obtenus pour une puissance thermique de 1W injectée dans le concentrateur. Les tensions Seebeck obtenues avec la nouvelle famille de µTEGs sont relativement faibles, comparée à celle de la première génération, en raison du pouvoir TE des thermoéléments plus faible que celui du polySi, et en dépit de la forte résistance thermique de la thermopile. En revanche, les résistances électriques sont très significativement réduites d'environ un facteur 1000 comparées aux résistances de module de première génération intégrant du polySi. Cela résulte en une amélioration en termes de puissance générée et facteur d'efficacité en flux F^*_e : pour la configuration µTEG à 5

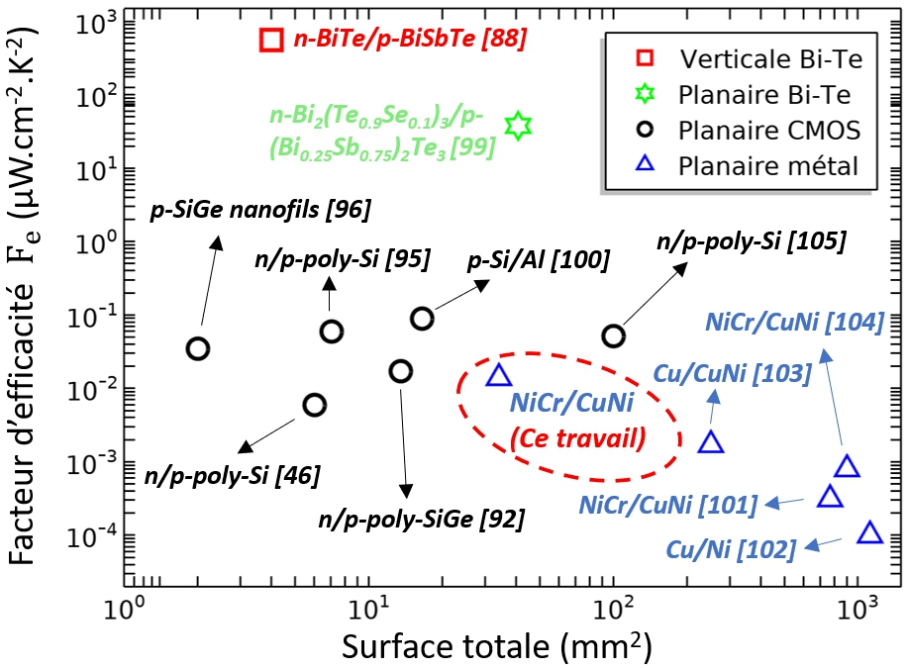


Figure 4.21 : Comparaison des facteurs d'efficacité en fonction de la surface des µTEGs.

membranes (avec une largeur de piste de 100µm) nous obtenons une densité de puissance de sortie de 207 µW/cm^2 correspondant à un facteur F_e^* de 2,07×10^{-4}/cm^2/W.

Par ailleurs les meilleures performances obtenues dans ce travail ont été confrontées à celle de l'état de l'art pour situer notre µTEG 2.5D. La Figure 4.21 présente le facteur d'efficacité d'une variété de µTEGs rapportés dans la littérature, verticaux ou planaires, et nous y avons inclus celui du meilleur µTEG réalisé dans ce travail. Les µTEGs à base d'alliages (Bi-Te) restent bien entendu les plus performants. Si on compare le facteur d'efficacité de notre µTEG à ceux des µTEGs issus de la même famille technologique (ie. CMOS) avec configuration planaire et matériaux TEs métalliques, les performances de notre module sont nettement meilleures aux performances obtenues par des µTEGs réalisés à partir des matériaux (Cu, Ni, CuNi, NiCr) et sont comparables avec ceux des µTEGs à base des matériaux TEs compatibles CMOS (Si, SiGe, polySi, polySiGe).

Compte tenu de ce que nous avons dit sur les facteurs d'efficacité en température F_e (µW.cm^{-2}.K^{-2}) et en flux F_e^* (W^{-1}.cm^{-2}) il eut été intéressant de faire le même type de comparaison de nos résultats par rapport à l'état de l'art. Cependant dans la majorité des cas il manque l'information sur le flux thermique. Nous pouvons néanmoins comparer avec la première génération de µTEGs (dernière ligne du Tableau 4.7) : il y a manifestement un gain significatif et ce le sera davantage lorsque le problème de la maîtrise des épaisseurs des thermoéléments sera résolu. La comparaison avec les quelques autres valeurs présentes dans la littérature et que nous avions reporté sur le Tableau 1.8 du chapitre 1, ne permet pas de conclusion : les valeurs (surtout les ordres de grandeurs) sont très disparates et quelquefois sujet à caution.

Nous pouvons aussi noter que le coût des matériaux thermoélectriques métalliques et leurs méthodes de fabrication sont moindres comparés aux matériaux semi-conducteurs. Un bon compromis entre le coût d'élaboration et les performances est un facteur essentiel à prendre en

compte dans la fabrication des µTEGs notamment pour des applications commerciales. Par ailleurs, ces nouveaux matériaux permettent d'envisager le développement de nouvelles structures suspendues en tout Polyimide (matériau très peu contraint mécaniquement et thermiquement meilleur que la bicouche SiO_2/Si_3N_4). Une nouvelle génération « tout Polyimide » est d'ailleurs en cours de fabrication et sera terminée après ce travail de thèse (perspective).

Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons présenté les différentes campagnes de caractérisations des propriétés thermoélectriques et des performances en thermogénération des µTEGs 2nd génération réalisés dans ce travail. Nous avons d'abord décrit les techniques et les dispositifs de caractérisation utilisés pour la mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique. Ensuite, la microstructure et les propriétés électriques de chaque thermoélément ont été présentées en fonction de leurs conditions d'élaboration et des traitements thermiques. Ces études montrent que la température de substrat pendant le dépôt et/ou les recuits thermiques après le dépôt ont une influence significative sur la morphologie et les propriétés électriques des thermoéléments. Enfin, après avoir décrit le banc de caractérisation des modules mis en œuvre, nous avons présenté les résultats de caractérisation des six configurations de µTEG de la nouvelle génération de module. Expérimentalement les meilleures performances ont été obtenues avec une structure µTEG à 5 membranes qui a délivré une densité de puissance électrique maximale d'environ 207 $\mu W/cm^2$ et un facteur d'efficacité en flux de $2{,}07\times10^{-4}/cm^2/W$ pour une puissance thermique de 1 W injectée dans le concentrateur du module, ce qui est supérieur aux meilleur µTEG tout-Silicium de 1ère génération de l'équipe. Le facteur d'efficacité en température, d'environ 0.014 $\mu W/cm^{-2}.K^{-2}$, permet de placer notre µTEG 2.5D parmi les meilleurs présents dans la littérature utilisant des matériaux thermoélectriques métalliques.

Conclusion générale & Perspectives

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse de doctorat ont permis la conception et la **fabrication d'une nouvelle génération de micro-générateurs thermoélectriques** (µTEGs) planaires pour la récupération d'énergie thermique ambiante. Ces µTEGs innovants intègrent une architecture originale de thermopile en 2.5D distribuée sur multi-membranes, qui permet d'augmenter la densité d'intégration des thermocouples dans une surface identique à la première génération de modules de l'équipe (~1/3 cm²), et ce grâce à une topologie périodiquement « repliée ». En supplément, nous avons combiné une intégration électrique à la fois « série et parallèle » des TCs, permettant de réduire la résistance électrique interne des µTEGs. Cette résistance est également davantage minimisée par l'emploi des matériaux TEs à base d'alliages métalliques qui possèdent des résistivités nettement plus faibles que celles des semiconducteurs jusqu'alors utilisés (entre autres polySilicium). Ces alliages sont le Constantan $Cu_{55}Ni_{45}$ et le Chromel $Ni_{90}Cr_{10}$. Cette diminution drastique de la résistance électrique interne des µTEGs 2.5D résulte en une puissance électrique thermogénérée supérieure à celle des µTEGs de première génération, en dépit d'un coefficient Seebeck de thermocouple modéré (48 µV/K) et devrait permettre d'adresser un nombre important de nouvelles applications. Les dispositifs réalisés sont développés en technologie Silicium compatible CMOS à faible coût avec des matériaux non polluants, abondants, et respectueux de l'environnement. Ceci confère un bon compromis entre le coût de fabrication et les performances obtenues.

De façon pratique, dans ce manuscrit, nous avons **dans un premier temps** présenté différentes méthodes et dispositifs de récupération d'énergie ambiante, suivi d'une étude bibliographique décrivant le fonctionnement des générateurs thermoélectriques ainsi qu'un état de l'art détaillé sur le développement des µTEGs, ce qui nous a permis de situer les travaux de cette thèse.

Nous avons ensuite présenté, **dans un second chapitre**, la conception et la modélisation de la nouvelle architecture singulière du µTEG 2.5D. Les simulations numériques réalisées sous COMSOL 3D® ont permis de trouver les paramètres structuraux optimaux de ces µTEGs (thermopile, membranes et cap concentrateur de chaleur) ainsi que les performances théoriques optimales. Nous avons montré numériquement que les résistances thermiques de contact entre, d'une part, le concentrateur et les membranes suspendues, et d'autre part, le substrat et le puits thermique, ont une incidence importante sur la différence de température entre les jonctions chaudes et froides de la thermopile (ΔT_{cf}), et que leur négligence n'est pas une hypothèse réaliste. Les résultats de simulation ont, par ailleurs, montré que la puissance électrique maximale générée par les µTEGs admet un optimum qui est fonction de l'épaisseur des thermoéléments, mais aussi du nombre de membranes (évaluation de 1 à 10 membranes). Avec les conditions optimales (notamment une épaisseur de thermoéléments supérieure à 1µm et des bossages poreux), la densité de puissance électrique maximale estimée atteindrait les 2 mW/cm^2 avec des facteurs d'efficacité en température et en flux respectivement de 0.19 $\mu W.cm^{-2}.K^{-2}$ et $2\times10^{-3}/W/cm^2$, pour 1W de puissance thermique injectée dans le concentrateur (cas µTEG à 3 membranes).

Les différents procédés technologiques nécessaires à la fabrication des µTEGs ont été décrits de manière détaillée et ont fait l'objet du **troisième chapitre** de thèse. Les configurations de µTEGs optimales correspondant à des modules de 2, 3, 4 et 5 membranes (et ayant 100 à 490 TCs) ont été sélectionnées pour la conception des masques optiques utilisés pour la mise en œuvre technologique.

Les propriétés électriques et thermoélectriques des alliages utilisés pour la conception de la thermopile, ie. Chromel et Constantan, ont été optimisées sur des substrats test séparés. Une synthèse en est présentée **dans le dernier chapitre**. L'optimisation de l'élaboration par pulvérisation cathodique, a montré qu'il était nécessaire de procéder soit à un dépôt à haute température, soit à des recuits de type RTA post-dépôt, afin d'obtenir des matériaux TE aux propriétés microstructurale, électrique et TE optimales (optimum du facteur de puissance). Dans le cas du Chromel, le meilleur facteur de puissance est de 13,7 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$ obtenu pour un recuit thermique à 600 °C pendant 30s, tandis que le dépôt de Constantan réalisé à une température de substrat de 350 °C, permet d'obtenir son meilleur facteur de puissance : 23,1 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$.

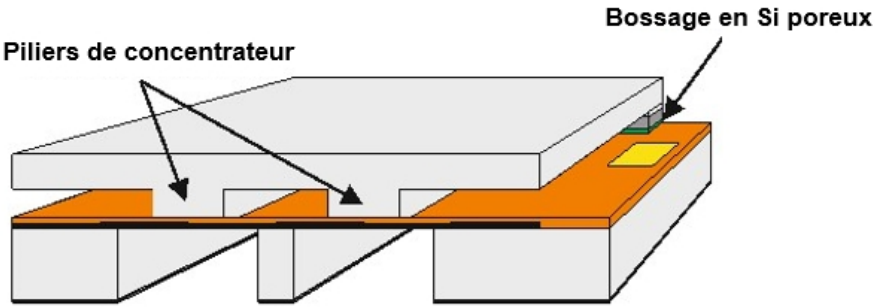
Cependant, les échéances de la thèse et la crise sanitaire ne nous ont pas permis l'intégration de ces versions optimisées des alliages dans le process de fabrication de la nouvelle génération de µTEGs 2.5D (incompatibilité du budget thermique des étapes haute température avec d'autres étapes de microtechnologie). Aussi ce sont des dépôts Chromel et Constantan à température ambiante qui ont été employés. Malgré cela, les performances en thermogénération électrique de ces µTEGs 2.5D à thermopile tout-alliage sont excellentes : elles ont été **présentées à la fin de ce manuscrit.** Les mesures expérimentales montrent qu'il est possible d'avoir une densité de puissance maximale de sortie atteignant 207 $\mu W/cm^2$ pour une puissance thermique de 1W injectée dans un µTEG optimum à 5 membranes. Les facteurs d'efficacité en température et en flux correspondant à ce cas, sont respectivement de 0.014 $\mu W/cm^{-2}.K^{-2}$ et $2{,}07\times10^{-4}/cm^2/W$. Les résistances électriques des modules vont de quelques dizaines à quelques centaines de ohms (fonction des dimensions), c'est-à-dire qu'elles sont jusqu'à 1/1000 inférieures à celles dans les travaux antérieurs. Quant à la résistance thermique expérimentale des nouveaux modules, elle varie dans la gamme 103-139 K/W (fonction du nombre de membranes).

Ces performances, en termes de densité de puissance et de facteur d'efficacité en flux sont, malgré toutes les contraintes technologiques, supérieures à celles des meilleurs µTEGs tout-Silicium de 1ère génération de l'équipe. Par ailleurs, le meilleur facteur d'efficacité en température obtenu classe cette 2nd génération de µTEG 2.5D parmi les meilleurs modules présents dans la littérature utilisant des matériaux TE métalliques.

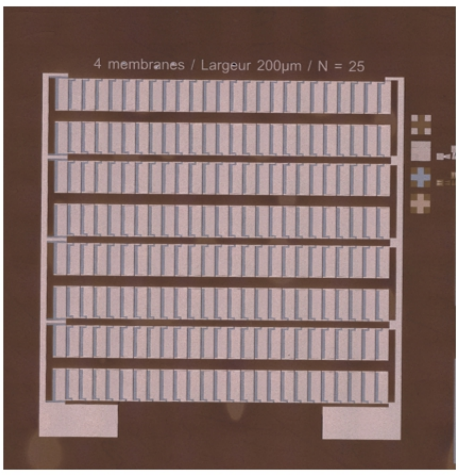
Pour la suite des travaux, de nombreuses pistes d'optimisation et d'amélioration peuvent être envisagées, offrant des **perspectives à ce travail de thèse**.

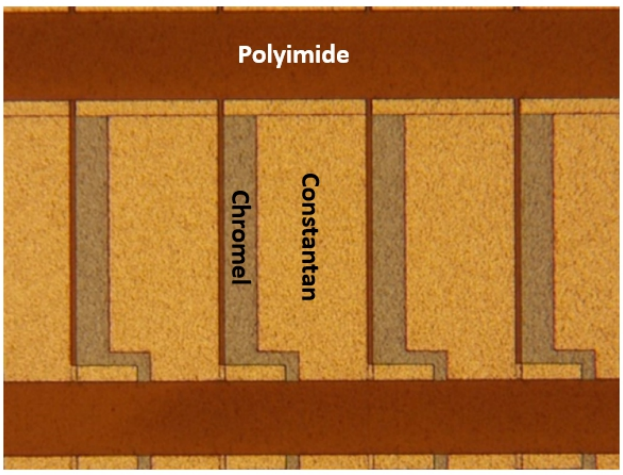
Comme nous l'avons montré par les simulations numériques, il est possible d'améliorer davantage la différence de température ΔT_{cf} et donc la puissance électrique maximale des µTEGs 2.5D en réduisant, notamment, les pertes thermiques latérales du flux de chaleur capté à la surface de concentrateur, par une porosification locale du Si constituant les bossages (image ci-dessous). Cette technique efficace permet de réduire drastiquement la conductivité thermique

du Si d'environ un facteur 100. La fabrication de concentrateurs avec des bossages en Si poreux a commencé durant cette thèse et devra s'achever dans l'année.



Par ailleurs, la mauvaise tenue mécanique des couches de Chromel sur la bicouche (SiO_2/Si_xN_y) ne permet pas de déposer des épaisseurs importantes, qui est une voie essentielle pour améliorer de façon sensible la puissance thermogénérée par les µTEGs. Or l'emploi de thermopiles métalliques est compatible avec la substitution de la bicouche (SiO_2/Si_xN_y) par de nouveaux matériaux support. Ainsi, le développement d'une nouvelle structure suspendue sur multi-membranes en Polyimide (matériau très peu contraint mécaniquement) comme couche support entre la thermopile et le substrat (Si), devrait permettre une meilleure stabilité mécanique des membranes. Cela autorisera le dépôt de couches métalliques plus épaisses et ainsi une amélioration de la puissance de sortie. La faible conductivité thermique du Polyimide (0.2 $W.m^{-1}.K^{-1}$) permettra, par ailleurs, une augmentation de la résistance thermique planaire des membranes mais aussi de la résistance thermique verticale au niveau des bossages ce qui réduira davantage les pertes thermiques latérales (double bénéfice sur les gradients thermiques entre les jonctions des thermocouples). La fabrication d'une nouvelle génération « tout Polyimide » a commencé durant la fin de thèse mais n'a pas pu être terminée dans ce cadre. Nous avons réalisé récemment des thermopiles sur Polyimide avec les procédures technologiques similaires à celles utilisées dans le cas des membranes à base de bicouche (SiO_2/Si_xN_y) montrant la compatibilité de cette nouvelle technologie avec les procédures technologiques décrites dans ce travail (cf. image en dessous).





Enfin, l'emploi de thermoéléments en Constantan et Chromel aux propriétés TEs optimisées au moyen de dépôts et/ou de recuits à haute température deviendra possible à la suite de futurs travaux où seront mis en œuvre des techniques de gravures chimique ou RIE pour la fabrication des thermoéléments. Ces techniques seront utilisées, en remplacement de la technique lift-off, qui utilise des résines qui limitent nos fabrications, tant en terme d'épaisseur métallique qu'en terme d'emploi d'étapes haute température.

Bibliographie

[1] J. H. Nord, A. Koohang, and J. Paliszkiewicz, “The Internet of Things: Review and theoretical framework,” *Expert Systems with Applications*, vol. 133, pp. 97–108, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.eswa.2019.05.014.

[2] T. J. Seebeck, “Ueber den Magnetismus der galvanischen Kette.,” *Abh. K. Akad. Wiss Berlin*, pp. 290–346, 1821.

[3] “Statistical Review of World Energy 2021.” [Online]. Available: https://www.bp.com/content/dam/bp/country-sites/de_de/germany/home/presse/broschueren/bp-stats-review-2021-full-report.pdf

[4] H. Sun, M. Yin, W. Wei, J. Li, H. Wang, and X. Jin, “MEMS based energy harvesting for the Internet of Things: a survey,” *Microsyst Technol*, vol. 24, no. 7, pp. 2853–2869, Jul. 2018, doi: 10.1007/s00542-018-3763-z.

[5] R. Vullers, R. Schaijk, H. Visser, J. Penders, and C. Hoof, “Energy Harvesting for Autonomous Wireless Sensor Networks,” *IEEE Solid-State Circuits Mag.*, vol. 2, no. 2, pp. 29–38, 2010, doi: 10.1109/MSSC.2010.936667.

[6] H. J. Visser and R. J. M. Vullers, “RF Energy Harvesting and Transport for Wireless Sensor Network Applications: Principles and Requirements,” *Proc. IEEE*, vol. 101, no. 6, pp. 1410–1423, Jun. 2013, doi: 10.1109/JPROC.2013.2250891.

[7] Y. Luo and L. Pu, “Practical Issues of RF Energy Harvest and Data Transmission in Renewable Radio Energy Powered IoT,” *IEEE Trans. Sustain. Comput.*, pp. 1–1, 2020, doi: 10.1109/TSUSC.2020.3000085.

[8] H. Jaffe, “Piezoelectric Ceramics,” *J American Ceramic Society*, vol. 41, no. 11, pp. 494–498, Nov. 1958, doi: 10.1111/j.1151-2916.1958.tb12903.x.

[9] H. Liu, J. Zhong, C. Lee, S.-W. Lee, and L. Lin, “A comprehensive review on piezoelectric energy harvesting technology: Materials, mechanisms, and applications,” *Applied Physics Reviews*, vol. 5, no. 4, p. 041306, Dec. 2018, doi: 10.1063/1.5074184.

[10] T. Ikeda, *Fundamentals of piezoelectricity*, Corrected pbk. ed. Oxford ; New York: Oxford University Press, 1996.

[11] Y. B. Jeon, R. Sood, J. -h. Jeong, and S.-G. Kim, “MEMS power generator with transverse mode thin film PZT,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 122, no. 1, pp. 16–22, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.sna.2004.12.032.

[12] S.-J. Jeong, M.-S. Kim, J.-S. Song, and H. Lee, “Two-layered piezoelectric bender device for micro-power generator,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 148, no. 1, pp. 158–167, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.sna.2008.07.007.

[13] H.-B. Fang *et al.*, “Fabrication and performance of MEMS-based piezoelectric power generator for vibration energy harvesting,” *Microelectronics Journal*, vol. 37, no. 11, pp. 1280–1284, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.mejo.2006.07.023.

[14] D. Shen, J.-H. Park, J. Ajitsaria, S.-Y. Choe, H. C. Wikle, and D.-J. Kim, “The design, fabrication and evaluation of a MEMS PZT cantilever with an integrated Si proof mass for vibration energy harvesting,” *J. Micromech. Microeng.*, vol. 18, no. 5, p. 055017, May 2008, doi: 10.1088/0960-1317/18/5/055017.

[15] S. Roundy, P. K. Wright, and K. S. J. Pister, "Micro-Electrostatic Vibration-to-Electricity Converters," in *Microelectromechanical Systems*, New Orleans, Louisiana, USA, Jan. 2002, pp. 487–496. doi: 10.1115/IMECE2002-39309.

[16] G. Despesse *et al.*, "Fabrication and characterization of high damping electrostatic micro devices for vibration energy scavenging," in *Proceedings of Design, Test, Integration and Packaging of MEMS and MOEMS*, 2005, pp. 386–390.

[17] S. Meninger, J. O. Mur-Miranda, R. Amirtharajah, A. Chandrakasan, and J. Lang, "Vibration-to-electric energy conversion," in *Proceedings of the 1999 international symposium on Low power electronics and design - ISLPED '99*, San Diego, California, United States, 1999, pp. 48–53. doi: 10.1145/313817.313840.

[18] I. Kuehne, A. Frey, G. Eckstein, U. Schmid, and H. Seidel, "Design And Analysis Of A Capacitive Vibration-To-Electrical Energy Converter With Built-In Voltage," in *2006 European Solid-State Device Research Conference*, Montreux, Sep. 2006, pp. 138–141. doi: 10.1109/ESSDER.2006.307657.

[19] M. Faraday, "On a Peculiar Class of Acoustical Figures; and on Certain Forms Assumed by Groups of Particles upon Vibrating Elastic Surfaces," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 121, pp. 299–340, 1831.

[20] T. J. Kaźmierski and S. Beeby, Eds., *Energy harvesting systems: principles, modeling and applications*. New York: Springer, 2011.

[21] C. R. Saha, T. O'Donnell, H. Loder, S. Beeby, and J. Tudor, "Optimization of an Electromagnetic Energy Harvesting Device," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, no. 10, pp. 3509–3511, Oct. 2006, doi: 10.1109/TMAG.2006.879447.

[22] N. N. H. Ching, H. Y. Wong, W. J. Li, P. H. W. Leong, and Z. Wen, "A Laser-micromachined Vibrational to Electrical Power Transducer for Wireless Sensing Systems," in *Transducers '01 Eurosensors XV*, E. Obermeier, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001, pp. 38–41. doi: 10.1007/978-3-642-59497-7_8.

[23] S. P. Beeby *et al.*, "A micro electromagnetic generator for vibration energy harvesting," *J. Micromech. Microeng.*, vol. 17, no. 7, pp. 1257–1265, Jul. 2007, doi: 10.1088/0960-1317/17/7/007.

[24] P. Glynne-Jones, M. J. Tudor, S. P. Beeby, and N. M. White, "An electromagnetic, vibration-powered generator for intelligent sensor systems," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 110, no. 1–3, pp. 344–349, Feb. 2004, doi: 10.1016/j.sna.2003.09.045.

[25] P. Spies, L. Mateu, and M. Pollak, Eds., *Handbook of energy harvesting power supplies and applications*. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2015.

[26] L.-G. Tran, H.-K. Cha, and W.-T. Park, "RF power harvesting: a review on designing methodologies and applications," *Micro and Nano Syst Lett*, vol. 5, no. 1, p. 14, Dec. 2017, doi: 10.1186/s40486-017-0051-0.

[27] A. P. Sample, D. J. Yeager, P. S. Powledge, A. V. Mamishev, and J. R. Smith, "Design of an RFID-Based Battery-Free Programmable Sensing Platform," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 57, no. 11, pp. 2608–2615, Nov. 2008, doi: 10.1109/TIM.2008.925019.

[28] D. Masotti, A. Costanzo, M. Del Prete, and V. Rizzoli, "Genetic-based design of a tetra-band high-efficiency radio-frequency energy harvesting system," *IET Microwaves, Antennas & Propagation*, vol. 7, no. 15, pp. 1254–1263, Dec. 2013, doi: 10.1049/iet-map.2013.0056.

[29] M. Stoopman, S. Keyrouz, H. J. Visser, K. Philips, and W. A. Serdijn, "Co-Design of a CMOS Rectifier and Small Loop Antenna for Highly Sensitive RF Energy Harvesters," *IEEE J. Solid-State Circuits*, vol. 49, no. 3, pp. 622–634, Mar. 2014, doi: 10.1109/JSSC.2014.2302793.

[30] H. J. Visser and R. J. M. Vullers, "Wireless sensors remotely powered by RF energy," in *2012 6th European Conference on Antennas and Propagation (EUCAP)*, Prague, Czech Republic, Mar. 2012, pp. 1–4. doi: 10.1109/EuCAP.2012.6206234.

[31] "National Renewable Energy Laboratory (NREL)." https://www.nrel.gov

[32] "Solaronix." https://www.solaronix.com/

[33] "IXYS." https://ixys.com/ProductPortfolio.aspx

[34] "PowerFilm Solar." https://www.powerfilmsolar.com/

[35] "Konarka." https://www.konarka.com

[36] A. Vossier, B. Hirsch, E. A. Katz, and J. M. Gordon, "On the ultra-miniaturization of concentrator solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 4, pp. 1188–1192, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2010.12.053.

[37] S. B. Lang, "Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool," *Physics Today*, vol. 58, no. 8, pp. 31–36, Aug. 2005, doi: 10.1063/1.2062916.

[38] R. W. Whatmore and R. Watton, "Pyroelectric Materials and Devices," in *Infrared Detectors and Emitters: Materials and Devices*, P. Capper and C. T. Elliott, Eds. Boston, MA: Springer US, 2001, pp. 99–147. doi: 10.1007/978-1-4615-1607-1_5.

[39] S. Pandya *et al.*, "Pyroelectric energy conversion with large energy and power density in relaxor ferroelectric thin films," *Nature Mater*, vol. 17, no. 5, pp. 432–438, May 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0059-8.

[40] G. Sebald, D. Guyomar, and A. Agbossou, "On thermoelectric and pyroelectric energy harvesting," *Smart Mater. Struct.*, vol. 18, no. 12, p. 125006, Dec. 2009, doi: 10.1088/0964-1726/18/12/125006.

[41] D. Briand, E. Yeatman, and S. Roundy, Eds., *Micro energy harvesting*. Weinheim: Wiley-VCH, 2015.

[42] H. Bottner, J. Nurnus, A. Schubert, and F. Volkert, "New high density micro structured thermogenerators for stand alone sensor systems," in *2007 26th International Conference on Thermoelectrics*, Jeju Island, South Korea, Jun. 2007, pp. 306–309. doi: 10.1109/ICT.2007.4569484.

[43] R. Venkatasubramanian, C. B. Watkins, C. Caylor, and G. Bulman, "Microscale thermoelectric devices for energy harvesting and thermal management," presented at the The Sixth International Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications, Berkeley, U.S.A, Dec. 2006.

[44] G. J. Snyder, J. R. Lim, C.-K. Huang, and J.-P. Fleurial, "Thermoelectric microdevice fabricated by a MEMS-like electrochemical process," *Nature Mater*, vol. 2, no. 8, pp. 528–531, Aug. 2003, doi: 10.1038/nmat943.

[45] I. Stark and M. Stordeur, "New micro thermoelectric devices based on bismuth telluride-type thin solid films," in *Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99 (Cat. No.99TH8407)*, Baltimore, MD, USA, 1999, pp. 465–472. doi: 10.1109/ICT.1999.843432.

[46] M. Strasser, R. Aigner, M. Franosch, and G. Wachutka, “Miniaturized thermoelectric generators based on poly-Si and poly-SiGe surface micromachining,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 97–98, pp. 535–542, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0924-4247(01)00815-9.

[47] M. Haras and T. Skotnicki, “Thermoelectricity for IoT – A review,” *Nano Energy*, vol. 54, pp. 461–476, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.10.013.

[48] D. K. Sah and T. Amgoth, “Renewable energy harvesting schemes in wireless sensor networks: A Survey,” *Information Fusion*, vol. 63, pp. 223–247, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.inffus.2020.07.005.

[49] N. S. Shenck and J. A. Paradiso, “Energy scavenging with shoe-mounted piezoelectrics,” *IEEE Micro*, vol. 21, no. 3, pp. 30–42, Jun. 2001, doi: 10.1109/40.928763.

[50] M. Lee *et al.*, “A Hybrid Piezoelectric Structure for Wearable Nanogenerators,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 13, pp. 1759–1764, Apr. 2012, doi: 10.1002/adma.201200150.

[51] A. J. Bandodkar *et al.*, “Soft, stretchable, high power density electronic skin-based biofuel cells for scavenging energy from human sweat,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 7, pp. 1581–1589, 2017, doi: 10.1039/C7EE00865A.

[52] S. Khalid, I. Raouf, A. Khan, N. Kim, and H. S. Kim, “A Review of Human-Powered Energy Harvesting for Smart Electronics: Recent Progress and Challenges,” *Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech.*, vol. 6, no. 4, pp. 821–851, Aug. 2019, doi: 10.1007/s40684-019-00144-y.

[53] H. Liu, H. Fu, L. Sun, C. Lee, and E. M. Yeatman, “Hybrid energy harvesting technology: From materials, structural design, system integration to applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 137, p. 110473, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110473.

[54] J. C. A. Peltier, “Nouvelles expériences sur la caloricité des courans électriques,” *Ann. Chim. Phys*, vol. 56, pp. 371–386, 1834.

[55] W. Thomson, “Account of Researches in Thermo-Electricity,” *Philos. Mag. [5], 8, 62*, 1854.

[56] W. Thomson, “On a mechanical theory of thermo-electric currents,” *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, pp. 91–98, 1857.

[57] S. R. De Groot and S. R. De Groot, “Thermodynamics of irreversible processes,” *Amsterdam : North Holland Publishing*, 1952.

[58] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials,” *Nature Mater*, vol. 7, no. 2, pp. 105–114, Feb. 2008, doi: 10.1038/nmat2090.

[59] H. S. Leff, “Reversible and irreversible heat engine and refrigerator cycles,” *American Journal of Physics*, vol. 86, no. 5, pp. 344–353, May 2018, doi: 10.1119/1.5020985.

[60] C. B. Vining, “An inconvenient truth about thermoelectrics,” *Nature Mater*, vol. 8, no. 2, pp. 83–85, Feb. 2009, doi: 10.1038/nmat2361.

[61] O. Caballero-Calero, J. R. Ares, and M. Martín-González, “Environmentally Friendly Thermoelectric Materials: High Performance from Inorganic Components with Low Toxicity and Abundance in the Earth,” *Adv. Sustainable Syst.*, p. 2100095, Jun. 2021, doi: 10.1002/adsu.202100095.

[62] M. Lossec, B. Multon, H. Ben Ahmed, and C. Goupil, "Thermoelectric generator placed on the human body: system modeling and energy conversion improvements," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 1, p. 11103, Oct. 2010, doi: 10.1051/epjap/2010121.

[63] D. M. Rowe, Ed., *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. Boca Raton, Fla.: CRC/Taylor & Francis, 2006.

[64] M. Cutler, J. F. Leavy, and R. L. Fitzpatrick, "Electronic Transport in Semimetallic Cerium Sulfide," *Phys. Rev.*, vol. 133, no. 4A, pp. A1143–A1152, Feb. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.133.A1143.

[65] A. F. Ioffe, L. S. Stil'bans, E. K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya, A. Gelbtuch, and G. Vineyard, "*Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*," *Physics Today*, vol. 12, no. 5, pp. 42–42, May 1959, doi: 10.1063/1.3060810.

[66] Z.-G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, and J. Zou, "Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, no. 6, pp. 535–549, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.pnsc.2012.11.011.

[67] G. A. Slack and V. G. Tsoukala, "Some properties of semiconducting $IrSb_3$," *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 3, pp. 1665–1671, Aug. 1994, doi: 10.1063/1.357750.

[68] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 19, pp. 12727–12731, May 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.12727.

[69] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 24, pp. 16631–16634, Jun. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.16631.

[70] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Use of Quantum-Well Superlattices to Obtain a High Figure of Merit from Nonconventional Thermoelectric Materials," *MRS Proc.*, vol. 326, p. 413, Jan. 1993, doi: 10.1557/PROC-326-413.

[71] B. Poudel *et al.*, "High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys," *Science*, vol. 320, no. 5876, pp. 634–638, May 2008, doi: 10.1126/science.1156446.

[72] X. Yan *et al.*, "Experimental Studies on Anisotropic Thermoelectric Properties and Structures of n-Type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. 3373–3378, Sep. 2010, doi: 10.1021/nl101156v.

[73] K. Biswas *et al.*, "High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures," *Nature*, vol. 489, no. 7416, pp. 414–418, Sep. 2012, doi: 10.1038/nature11439.

[74] Y. Pei, J. Lensch-Falk, E. S. Toberer, D. L. Medlin, and G. J. Snyder, "High Thermoelectric Performance in PbTe Due to Large Nanoscale Ag2Te Precipitates and La Doping," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 241–249, Jan. 2011, doi: 10.1002/adfm.201000878.

[75] A. T. Duong *et al.*, "Achieving ZT=2.2 with Bi-doped n-type SnSe single crystals," *Nat Commun*, vol. 7, no. 1, p. 13713, Dec. 2016, doi: 10.1038/ncomms13713.

[76] X. W. Wang *et al.*, "Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 19, p. 193121, Nov. 2008, doi: 10.1063/1.3027060.

[77] J. Yang and T. Caillat, “Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation,” *MRS Bull.*, vol. 31, no. 3, pp. 224–229, Mar. 2006, doi: 10.1557/mrs2006.49.

[78] D. M. Rowe, “Applications of nuclear-powered thermoelectric generators in space,” *Applied Energy*, vol. 40, no. 4, pp. 241–271, Jan. 1991, doi: 10.1016/0306-2619(91)90020-X.

[79] L. Chen, R. Liu, and X. Shi, *Thermoelectric materials and devices*. Amsterdam: Elsevier, 2021.

[80] *Novel materials and device design concepts.* Place of publication not identified: SPRINGER, 2019.

[81] N. M. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre, and A. Maske, *Thermoelectrics: Fundamentals, Materials Selection, Properties, and Performance*. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-319-96341-9.

[82] R. Basu *et al.*, “Improved thermoelectric performance of hot pressed nanostructured n-type SiGe bulk alloys,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 19, pp. 6922–6930, Apr. 2014, doi: 10.1039/C3TA14259K.

[83] K. Ziouche, I. Bel-Hadj, and Z. Bougrioua, “Thermoelectric properties of nanostructured porous-polysilicon thin films,” *Nano Energy*, vol. 80, p. 105553, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105553.

[84] J. Boor *et al.*, “Thermoelectric properties of porous silicon,” *Appl. Phys. A*, vol. 107, no. 4, pp. 789–794, Jun. 2012, doi: 10.1007/s00339-012-6879-5.

[85] G. Gadea Díez *et al.*, “Enhanced thermoelectric figure of merit of individual Si nanowires with ultralow contact resistances,” *Nano Energy*, vol. 67, p. 104191, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104191.

[86] T. Zhang, S. Wu, J. Xu, R. Zheng, and G. Cheng, “High thermoelectric figure-of-merits from large-area porous silicon nanowire arrays,” *Nano Energy*, vol. 13, pp. 433–441, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.03.011.

[87] K. V. Selvan, M. N. Hasan, and M. S. Mohamed Ali, “Methodological reviews and analyses on the emerging research trends and progresses of thermoelectric generators,” *Int J Energy Res*, vol. 43, no. 1, pp. 113–140, Jan. 2019, doi: 10.1002/er.4206.

[88] M. Kishi *et al.*, “Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source,” in *Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT’99 (Cat. No.99TH8407)*, Baltimore, MD, USA, 1999, pp. 301–307. doi: 10.1109/ICT.1999.843389.

[89] Z. Yuan, K. Ziouche, Z. Bougrioua, P. Lejeune, T. Lasri, and D. Leclercq, “A planar micro thermoelectric generator with high thermal resistance,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 221, pp. 67–76, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.sna.2014.10.026.

[90] J. Yan, X. Liao, D. Yan, and Y. Chen, “Review of Micro Thermoelectric Generator,” *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 27, no. 1, pp. 1–18, Feb. 2018, doi: 10.1109/JMEMS.2017.2782748.

[91] Y. Li, K. Buddharaju, N. Singh, G. Q. Lo, and S. J. Lee, “Chip-Level Thermoelectric Power Generators Based on High-Density Silicon Nanowire Array Prepared With Top-Down CMOS Technology,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 32, no. 5, pp. 674–676, May 2011, doi: 10.1109/LED.2011.2114634.

[92] Y. Li, K. Buddharaju, B. C. Tinh, N. Singh, and S. J. Lee, "Improved Vertical Silicon Nanowire Based Thermoelectric Power Generator With Polyimide Filling," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 33, no. 5, pp. 715–717, May 2012, doi: 10.1109/LED.2012.2187424.

[93] Z. Wang, Y. van Andel, M. Jambunathan, V. Leonov, R. Elfrink, and R. J. M. Vullers, "Characterization of a Bulk-Micromachined Membraneless In-Plane Thermopile," *Journal of Elec Materi*, vol. 40, no. 5, pp. 499–503, May 2011, doi: 10.1007/s11664-010-1402-2.

[94] D. M. Rowe, D. V. Morgan, and J. H. Kiely, "Miniature low-power/high-voltage thermoelectric generator," *Electron. Lett.*, vol. 25, no. 2, p. 166, 1989, doi: 10.1049/el:19890120.

[95] M. Strasser, R. Aigner, C. Lauterbach, T. F. Sturm, M. Franosch, and G. Wachutka, "Micromachined CMOS thermoelectric generators as on-chip power supply," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 114, no. 2–3, pp. 362–370, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.sna.2003.11.039.

[96] I. Donmez Noyan *et al.*, "SiGe nanowire arrays based thermoelectric microgenerator," *Nano Energy*, vol. 57, pp. 492–499, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.12.050.

[97] D. Tainoff *et al.*, "Network of thermoelectric nanogenerators for low power energy harvesting," *Nano Energy*, vol. 57, pp. 804–810, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.01.006.

[98] G. Hu, H. Edwards, and M. Lee, "Silicon integrated circuit thermoelectric generators with a high specific power generation capacity," *Nat Electron*, vol. 2, no. 7, pp. 300–306, Jul. 2019, doi: 10.1038/s41928-019-0271-9.

[99] S. El Oualid *et al.*, "Innovative design of bismuth-telluride-based thermoelectric micro-generators with high output power," *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 10, pp. 3579–3591, 2020, doi: 10.1039/D0EE02579H.

[100] H. Glosch, M. Ashauer, U. Pfeiffer, and W. Lang, "A thermoelectric converter for energy supply," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 74, no. 1–3, pp. 246–250, Apr. 1999, doi: 10.1016/S0924-4247(98)00298-2.

[101] Q. Chen, J. P. Longtin, S. Tankiewicz, S. Sampath, and R. J. Gambino, "Ultrafast laser micromachining and patterning of thermal spray multilayers for thermopile fabrication," *J. Micromech. Microeng.*, vol. 14, no. 4, pp. 506–513, Apr. 2004, doi: 10.1088/0960-1317/14/4/010.

[102] K. V. Selvan and M. S. M. Ali, "Design, fabrication, and characterization of lateral-structured Cu-Ni thermoelectric devices," in *2018 IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, Jan. 2018, pp. 665–668. doi: 10.1109/MEMSYS.2018.8346642.

[103] Y. Shimizu, M. Mizoshiri, M. Mikami, J. Sakurai, and S. hata, "Fabrication of Copper/Copper-Nickel thin-film thermoelectric generators with energy storage devices," *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1052, p. 012032, Jul. 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1052/1/012032.

[104] Y. Iwasaki and M. Takeda, "Development of flexible thermoelectric device: Improvement of device performance," in *2006 25th International Conference on Thermoelectrics*, Vienna, Aug. 2006, pp. 562–565. doi: 10.1109/ICT.2006.331376.

[105] J. Xie, C. Lee, and H. Feng, "Design, Fabrication, and Characterization of CMOS MEMS-Based Thermoelectric Power Generators," *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 19, no. 2, pp. 317–324, Apr. 2010, doi: 10.1109/JMEMS.2010.2041035.

[106] R. Roth, R. Rostek, K. Cobry, C. Kohler, M. Groh, and P. Woias, "Design and Characterization of Micro Thermoelectric Cross-Plane Generators With Electroplated Bi2Te3, SbxTey, and Reflow Soldering," *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 23, no. 4, pp. 961–971, Aug. 2014, doi: 10.1109/JMEMS.2014.2303198.

[107] W. Zhang, J. Yang, and D. Xu, "A High Power Density Micro-Thermoelectric Generator Fabricated by an Integrated Bottom-Up Approach," *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 25, no. 4, pp. 744–749, Aug. 2016, doi: 10.1109/JMEMS.2016.2565504.

[108] Y. Yu, W. Zhu, Y. Wang, P. Zhu, K. Peng, and Y. Deng, "Towards high integration and power density: Zigzag-type thin-film thermoelectric generator assisted by rapid pulse laser patterning technique," *Applied Energy*, vol. 275, p. 115404, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115404.

[109] Z. Yuan, "Étude et réalisation de microgénérateurs thermoélectriques planaires en technologie silicium," These de doctorat, Université de Lille, 2012.

[110] C. Sion, P. Godts, K. Ziouche, Z. Bougrioua, T. Lasri, and D. Leclercq, "Unpackaged infrared thermoelectric microsensor realised on suspended membrane by silicon technology," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 175, pp. 78–86, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.sna.2011.12.051.

[111] K. Ziouche, "Contribution au développement de dispositifs thermoélectriques planaires en technologie silicium compatible CMOS," HDR, Université de Lille, 2015.

[112] M. Boutchich, K. Ziouche, M. A.-H. Yala, P. Godts, and D. Leclercq, "Package-free infrared micro sensor using polysilicon thermopile," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 121, no. 1, pp. 52–58, May 2005, doi: 10.1016/j.sna.2005.01.016.

[113] K. Ziouche *et al.*, "Thermoelectric infrared microsensors based on a periodically suspended thermopile integrating nanostructured Ge/SiGe quantum dots superlattice," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 4, p. 043701, Jul. 2014, doi: 10.1063/1.4891020.

[114] K. Ziouche, Z. Yuan, P. Lejeune, T. Lasri, D. Leclercq, and Z. Bougrioua, "Silicon-Based Monolithic Planar Micro Thermoelectric Generator Using Bonding Technology," *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 26, no. 1, pp. 45–47, Feb. 2017, doi: 10.1109/JMEMS.2016.2633442.

[115] Z. Bougrioua, P. Lejeune, D. Leclercq, and K. Ziouche, "Performance of planar µTEG as a function of polySi properties and device membrane-based topology," presented at the ECT-2016 - 14th European Conference on Thermoelectrics, 2016.

[116] Z. Bougrioua, I. Bel-hadj, and K. Ziouche, "Optimizing heat harvesting in a membrane based planar µTEG: modelling and fabrication, & vice versa," presented at the ECT 2019 – 17th European Conference on Thermoelectrics, 2019. [Online]. Available: https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02906736

[117] "COMSOL : Logiciel Multiphysique pour l'Optimisation des Designs," *COMSOL*. https://www.comsol.fr/

[118] K. E. Goodson, M. I. Flik, L. T. Su, and D. A. Antoniadis, "Annealing-temperature dependence of the thermal conductivity of LPCVD silicon-dioxide layers," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 14, no. 10, pp. 490–492, Oct. 1993, doi: 10.1109/55.244740.

[119] X. Zhang and C. P. Grigoropoulos, "Thermal conductivity and diffusivity of free-standing silicon nitride thin films," *Review of Scientific Instruments*, vol. 66, no. 2, pp. 1115–1120, Feb. 1995, doi: 10.1063/1.1145989.

[120] B. Sundqvist, “Thermal diffusivity and thermal conductivity of Chromel, Alumel, and Constantan in the range 100–450 K,” *Journal of Applied Physics*, vol. 72, no. 2, pp. 539–545, Jul. 1992, doi: 10.1063/1.351885.

[121] T. L. Bergman, A. Lavine, and F. P. Incropera, *Fundamentals of heat and mass transfer.* 2017.

[122] J. R. Howell, M. P. Mengüç, K. J. Daun, and R. Siegel, *Thermal radiation heat transfer*, Seventh edition. Boca Raton: CRC Press / Taylor & Francis Group, 2021.

[123] C. V. Madhusudana, *Thermal contact conductance*, Second edition. Cham ; New York: Springer International, 2014.

[124] F. P. Incropera and D. P. DeWitt, *Fundamentals of heat and mass transfer*, 3rd ed. New York: Wiley, 1990.

[125] K. Ziouche, Z. Bougrioua, P. Lejeune, T. Lasri, and D. Leclercq, “Probing technique for localized thermal conductivity measurement,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 8, p. 087003, Jul. 2015, doi: 10.1088/0957-0233/26/8/087003.

[126] S. Fakiri, A. Montagne, K. Rahmoun, A. Iost, and K. Ziouche, “Mechanical properties of porous silicon and oxidized porous silicon by nanoindentation technique,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 711, pp. 470–475, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2017.11.013.

[127] K. A. Reinhardt and W. Kern, Eds., *Handbook of silicon wafer cleaning technology*, 2nd ed. Norwich, NY: William Andrew, 2008.

[128] R. A. Levy and North Atlantic Treaty Organization, Eds., *Microelectronic materials and processes*. Dordrecht ; Boston: Kluwer Academic, 1989.

[129] M. Boutchich, “Microcapteurs de rayonnement infrarouge en technologie silicium,” These de doctorat, Lille 1, 2002. [Online]. Available: https://www.theses.fr/2002LIL10132

[130] “LPCVD System Manuals | Micro/Nano Fabrication Center.” https://mfc.arizona.edu/node/82

[131] “Low Pressure Chemical Vapor Deposition - an overview | ScienceDirect Topics.” https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/low-pressure-chemical-vapor-deposition

[132] A. Richardt and A.-M. Durand, *Le vide: les couches minces, les couches dures*. Neuilly, Francia: In Fine, 1994.

[133] “Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD),” *Oxford Instruments*. https://plasma.oxinst.com/technology/pecvd

[134] “Reactive Ion Etching (RIE),” *Oxford Instruments*. https://plasma.oxinst.com/technology/reactive-ion-etching

[135] K. A. Olver, “A New Procedure for the Application and Curing of Polyimide Film on Gold Coated Silicon Wafers,” U.S. Army Research Laboratory, Nov. 2009. [Online]. Available: https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD1090494

[136] M. T. Guler and İ. Bilican, “A NEW METHOD FOR THE MEASUREMENT OF SOFT MATERIAL THICKNESS,” *Turkish Journal of Engineering*, Apr. 2020, doi: 10.31127/tuje.636350.

[137] HD Microsystems, “PRODUCT BULLETIN. HD-4100 Series.” [Online]. Available: https://web.mit.edu/scholvin/www/nt245/Documents/resists.HD-4100_ProcessGuide.pdf

[138] F. Laermer and A. Schilp, “Method of anisotropically etching silicon,” US5501893A, Mar. 26, 1996 [Online]. Available: https://patents.google.com/patent/US5501893A/en

[139] “Introduction to Si DRIE.” [Online]. Available: https://www.spts.com/assets/media/si-drie-us-feb-2021.pdf

[140] C.-K. Chung, “Plasma Etching,” in *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, D. Li, Ed. Boston, MA: Springer US, 2014, pp. 1–18. doi: 10.1007/978-3-642-27758-0_1251-5.

[141] V. D. Pauw and L. J, “A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape,” *Philips Technical Review*, vol. 20, pp. 220–224, 1958.

[142] V. D. Pauw and L. J, “A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape,” *Philips Res. Repts.*, vol. 13, pp. 1–9, 1958.

[143] “Van der Pauw method,” *Wikipedia*. Jan. 29, 2021. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Van_der_Pauw_method&oldid=1003592144

[144] J. G. Webster, *The Measurement, Instrumentation, and Sensors: Handbook*. Springer Science & Business Media, 1999.

[145] D. M. Rowe, Ed., *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006.

[146] “NANOMETRICS / BIO-RAD / ACCENT HL5500 PC.” https://caeonline.com/buy/mask-wafer-inspection/nanometrics-bio-rad-accent-hl5500-pc/9077209

[147] K. Wasa, I. Kanno, and H. Kotera, Eds., *Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nanomaterials and MEMS*, 2nd ed. Waltham, MA: William Andrew, 2012.

[148] B. A. Movchan and A. V. Demchishin, “STRUCTURE AND PROPERTIES OF THICK CONDENSATES OF NICKEL, TITANIUM, TUNGSTEN, ALUMINUM OXIDES, AND ZIRCONIUM DIOXIDE IN VACUUM.,” *Fiz. Metal. Metalloved. 28: 653-60 (Oct 1969).*, Jan. 1969, [Online]. Available: https://www.osti.gov/biblio/4181669

[149] J. A. Thornton, “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings,” *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, no. 4, pp. 666–670, Jul. 1974, doi: 10.1116/1.1312732.

[150] J. A. Thornton, “High Rate Thick Film Growth,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 7, no. 1, pp. 239–260, 1977, doi: 10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.

[151] H. Frey and H. R. Khan, Eds., *Handbook of thin-film technology*. Berlin Heidelberg: Springer, 2015.

[152] K. Kim, M. Park, W. Lee, H. W. Kim, J. G. Lee, and C. Lee, “Effects of sputtering power on mechanical properties of Cr films deposited by magnetron sputtering,” *Materials Science and Technology*, vol. 24, no. 7, pp. 838–842, Jul. 2008, doi: 10.1179/174328407X185893.

[153] A. Nyaiesh and L. Holland, “The dependence of deposition rate on power input for dc and rf magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 31, no. 7, pp. 315–317, Jan. 1981, doi: 10.1016/S0042-207X(81)80503-9.

[154] M. W. Park, W. W. Lee, J. G. Lee, and C. M. Lee, "A Comparison of the Mechanical Properties of RF- and DC- Sputter-Deposited Cr Thin Films," *Materials Science Forum*, vol. 546–549, pp. 1695–1698, 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.546-549.1695.

[155] N. Maréchal, E. Quesnel, and Y. Pauleau, "Silver thin films deposited by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 241, no. 1, pp. 34–38, Apr. 1994, doi: 10.1016/0040-6090(94)90391-3.

[156] K. Ellmer and R. Wendt, "D.c. and r.f. (reactive) magnetron sputtering of ZnO:Al films from metallic and ceramic targets: a comparative study," *Surface and Coatings Technology*, vol. 93, no. 1, pp. 21–26, Aug. 1997, doi: 10.1016/S0257-8972(97)00031-5.

[157] A. F. Mayadas, M. Shatzkes, and J. F. Janak, "ELECTRICAL RESISTIVITY MODEL FOR POLYCRYSTALLINE FILMS: THE CASE OF SPECULAR REFLECTION AT EXTERNAL SURFACES," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 345–347, Jun. 1969, doi: 10.1063/1.1652680.

[158] "Chromel," *Wikipedia*. Aug. 28, 2021. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Chromel&oldid=1041017304

[159] R. V. Wilhelm and J. P. Roland, "Seebeck measurements of rf sputtered nickel-chromium films," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 5, pp. 2086–2088, May 1977, doi: 10.1063/1.323923.

[160] N. Sato and M. Takeda, "Fabrication and evaluation of a flexible thermoelectric device using metal thin films," in *ICT 2005. 24th International Conference on Thermoelectrics, 2005.*, Clemson, SC, USA, 2005, pp. 175–178. doi: 10.1109/ICT.2005.1519912.

[161] P. K. Sharma, V. K. Sharma, T. D. Senguttuvan, and S. Chaudhary, "Design, fabrication and calibration of low cost thermopower measurement set up in low- to mid-temperature range," *Measurement*, vol. 150, p. 107054, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.measurement.2019.107054.

[162] "Constantan," *Wikipedia*. Jul. 05, 2021. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Constantan&oldid=1032120108

[163] A. Kumar, A. Patel, S. Singh, A. Kandasami, and D. Kanjilal, "Apparatus for Seebeck coefficient measurement of wire, thin film, and bulk materials in the wide temperature range (80–650 K)," *Review of Scientific Instruments*, vol. 90, no. 10, p. 104901, Oct. 2019, doi: 10.1063/1.5116186.

[164] F. Cougnon and D. Depla, "The Seebeck Coefficient of Sputter Deposited Metallic Thin Films: The Role of Process Conditions," *Coatings*, vol. 9, no. 5, p. 299, May 2019, doi: 10.3390/coatings9050299.

[165] E. Castaño, E. Revuelto, M. C. Martín, A. García-Alonso, and F. J. Gracia, "Metallic thin-film thermocouple for thermoelectric microgenerators," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 60, no. 1, pp. 65–67, May 1997, doi: 10.1016/S0924-4247(96)01435-5.

Résumé

L'essor considérable des applications liées aux récents progrès de l'internet des objets (IoT) nécessite de développer de nouvelles solutions de collecte de l'énergie environnante pour alimenter les microsystèmes. L'abondance de la chaleur dans notre environnement permet aux dispositifs de récupération de l'énergie thermique d'être une des solutions. Dans ce travail, nous avons développé une famille de micro-générateurs thermoélectriques planaires (µTEG), intégrant une topologie originale de thermopile en 2.5D périodiquement repliée et distribuée sur multi-membrane, capable de convertir de manière directe la chaleur en énergie électrique utile. Cette thermopile, à grande densité d'intégration, emploie des thermocouples à base de matériaux thermoélectriques métalliques (Chromel et Constantan), associés électriquement soit en série, soit en parallèle, permettant de réduire drastiquement la résistance électrique interne de ces µTEGs (jusqu'à la centaine de Ohms). Pour obtenir de ces modules une puissance de sortie maximale, des modélisations numériques 3D sous COMSOL Multiphysics®, au niveau thermique, ont permis d'optimiser leur dimensionnement. La fabrication de ces dispositifs a été réalisée par des procédés compatibles CMOS, à faible coût, utilisant des matériaux non polluants, abondants, et respectueux de l'environnement. Elle a employé la technique de gravure profonde DRIE de wafers de Silicium pour libérer des membranes de longueurs ajustables permettant d'adapter la résistance thermique des µTEGs à leur environnement. Les dispositifs réalisés en centrale de technologie ont été caractérisés à l'aide de bancs de mesure spécifiques développés à cette fin. La récupération d'un Watt de chaleur permet d'atteindre des puissances électriques thermogénérées de quelques centaines de µWatts. Cela classe ces nouveaux µTEGs 2.5D parmi les meilleurs µ-modules de l'état de l'art utilisant des matériaux thermoélectriques métalliques.

Mots-clés : *récupération d'énergie, thermoélectricité, micro-générateurs, modélisation thermique, micro-nanotechnologie CMOS, caractérisations*.

Abstract

The tremendous growth of applications related to recent advances in the Internet of Things (IoT) requires the development of new solutions for harvesting/scavenging the environmental energy to power microsystems. The abundance of heat in our environment allows thermal energy harvesting devices to be one of the solutions. In this work, we have developed a family of planar micro-thermoelectric generators (µTEG), integrating a novel 2.5D thermopile topology periodically folded and distributed on multi-membrane, capable of converting heat directly into useful electrical energy. This thermopile, with high integration density, uses thermocouples based on metallic thermoelectric materials (Chromel and Constantan), electrically associated either in series or in parallel, allowing to reduce drastically the internal electrical resistance of these µTEGs (down to a hundred Ohms). A 3D thermal modelling in COMSOL Multiphysics® was used to design the optimal dimensions of the modules so they would deliver the maximum output power. The fabrication of these devices is made by low-cost CMOS-compatible processes, using non-polluting, abundant and environmentally friendly materials. Deep reactive ionic etching (DRIE) of Silicon wafers is used to release membranes with adjustable lengths allowing to adapt the thermal resistance of these µTEGs to their environment. The devices realized in IEMN clean room, have been characterized using specific measurement benches developed for this purpose. The harvesting of one Watt of heat leads to thermo-generated electrical powers of a few hundred microwatts. This ranks these new 2.5D µTEGs among the best state-of-the-art µ-modules using metallic thermoelectrics.

Key-words: *energy harvesting, thermoelectricity, micro-generators, thermal modeling, CMOS micro-nanotechnology, characterization.*