

Des poudres aux dispositifs

Franck Gascoin

Institut Charles Gerhardt – Université Montpellier 2

franck.gascoin@lpmc.univ-montp2.fr

Introduction :

La thermoélectricité étant par définition tournée vers l'application, il est nécessaire de se pencher sur les problèmes rencontrés lors de la fabrication de modules ou générateurs thermoélectriques.

Quelque soit la méthode de synthèse choisie, les produits sont généralement obtenus sous forme de poudre ou de lingots au formes diverses et variées (on ne parlera pas ici de monocristaux dont la fabrication est longue et souvent fastidieuse et couteuse, et inapplicable dans le cadre de la fabrication d'un dispositif). Ainsi, la première chose à faire est de broyer ces produits avant de les densifier. Ensuite, une fois mis en forme, les matériaux sont manipulables et on peut alors envisager de les couper aux dimensions choisies afin de pouvoir les utiliser pour finaliser la fabrication d'un générateur thermoélectrique. Ces différents points vont donc être développés maintenant.

Densification des matériaux

Cette étape de mise en forme est cruciale. En effet, la densité requise pour assurer que les propriétés du matériau sont respectées est au moins 95% de la densité théorique (donnée par la cristallographie) puisqu'elle va déterminer les propriétés physiques du matériau ou plutôt elle va assurer la bonne reproductibilité des propriétés. Il faut pouvoir garantir les (bonnes) propriétés du matériau et cela sur une large gamme d'échantillons poly-cristallins.

Même si une densification à froid suivie d'un traitement thermique (frittage) suffit parfois (cas des oxydes en particulier), la densification à chaud est la technique de choix pour obtenir une bonne densité géométrique. Parmi les techniques de pressage à chaud, relevons l'émergence de la SPS (pour Spark Plasma Sintering) ou frittage flash en français. Cette technique, déjà éprouvée au Japon, est assez récente en France (Plateforme Nationale de Frittage Flash, CNRS, www.pnf2.dr14.cnrs.fr). L'intérêt de cette technique est double, d'une part le fait que le chauffage de la matrice (graphique haute

densité) soit réalisé directement par effet joule grâce au passage d'un fort courant, permet des vitesses de chauffe allant jusqu'à 1000°C/min, d'où un gain considérable de temps. D'autre part, cette grande vitesse permet de limiter la croissance des grains et donc la densification de nanopoudres ou de composés nanostructurés peut être réalisée sans pour autant perdre ce caractère "nano". Il faut toutefois noter que l'utilisation de la SPS pour des matériaux plus conducteur que le graphite implique que le courant passe à travers les matériaux (et non plus à travers la graphite) avec des effets possibles qui doivent absolument être étudiés ou en tout cas qui ne doivent pas être oubliés (Figure 1).

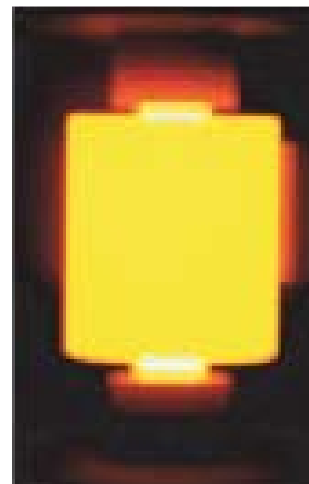


Figure 1: matrice de graphite haute densité utilisée en SPS. On remarque les différences notoires de température entre les pistons ("plus blancs") et le corps de la matrice ("plus jaune").

Dans tous les cas, il est généralement admis que pour densifier un matériau à chaud, la température de densification doit être comprise entre 2/3 et 3/4 de sa température de fusion ou de décomposition si celle-ci intervient avant la liquéfaction. De plus, ce paramètre température est beaucoup plus important que le paramètre pression appliquée.

Découpage, mise aux dimensions des matériaux

La mise aux dimensions des matériaux sous forme de jambe thermoélectrique semble triviale. En effet, des outils de découpage tels que scie à disque ou scie à fil peuvent très simplement être utilisés afin de découper les matériaux thermoélectriques sélectionnés. Cependant, dans le cadre d'une production de masse, l'électroérosion ou la découpe au jet d'eau semblent plus indiquées et adaptées. Il faut tout de même noter que si le but est de fabriquer des milliers (et plus) de jambes thermoélectriques, il pourrait être très intéressant de densifier directement les poudres dans des moules ou des matrices qui fourniraient directement les dimensions voulues, ce qui éviterait l'étape supplémentaire de la découpe. Toujours dans un souci de gain de temps et d'énergie, le pressage à froid suivi d'un recuit pourrait alors être envisagé. Il semblerait qu'aucune étude de ce type n'ait été effectuée sur les matériaux thermoélectriques actuels.

Fabrication des modules

La fabrication des modules thermoélectrique se réduit en fait à associer et assembler les thermoéléments, les matériaux d'électrodes, ainsi que les matériaux isolants. La première étape étant de sélectionner les différents matériaux, les problèmes rencontrés ensuite se situent évidemment aux interfaces entre ces différents matériaux.

Le choix du matériaux d'électrode est peut être le plus simple. Il faut d'abord rappeler que ce matériau doit être un très bon conducteur électronique, par conséquent, en se basant sur la conductivité des métaux, nous pouvons restreindre notre choix aux éléments suivants : Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Nb, Ta, Mo, W, Al. Bon nombre de ces métaux sont excessivement cher et donc à proscrire d'office. Il nous reste donc Cu, Ag, Nb, Mo, W et Al. Ensuite, il faut bien évidemment que le matériaux soit adapté à la température d'utilisation choisie, qu'il ait une bonne robustesse mécanique, qu'il n'occasionne pas de réaction parasite avec son environnement, qu'il ne diffuse pas (problème avec le cuivre et l'argent à haute température sous fort courant (?)), et finalement que son coefficient de dilatation thermique soit comparable à ceux des matériaux avec lesquels il sera en contact. Toutes ses conditions sont rarement remplies et certains compromis sont inévitables. A titre d'exemple, l'assemblage de la skutterudite (CoSb_3) sur du molybdène ne peut pas se faire directement (il faudrait utiliser une température bien plus élevée que la température que peut "supporter" la skutterudite). Il est cependant possible de l'assembler à du titane et d'assembler le titane sur le

molybdène. La première étape est le pressage à chaud (1000°C) d'une feuille de titane sur le molybdène, la seconde étape consiste à presser à chaud la skutterudite sur la feuille de titane (le CoSb_3 est densifié en même temps qu'il est "collé" au titane).

Le deuxième assemblage qui pose problème est le "collage" d'un matériau qui va isoler électriquement le module, dans son ensemble, à son environnement. Comme précédemment, adhésion, robustesse, réactions parasites, dilatation thermique, et barrière thermique sont les paramètres qui vont déterminer notre choix. Le problème principal des isolants électrique est qu'ils sont aussi souvent des isolants thermique ce qui engendre donc une barrière thermique supplémentaire et donc une perte certaine au niveau de rendement du générateur thermoélectrique essentiellement due à la réduction du ΔT , donc à la diminution du rendement de Carnot). Si on se réfère aux conductivités thermiques des matériaux existants, il est clair que l'idéal serait d'utiliser du nitrure d'aluminium (AlN). En effet, après le diamant, le saphir, le carbure de silicium et l'oxyde de béryllium, c'est le non métal le plus conducteur (environ 200 W/mK). Bien que plus onéreux que la classique alumine, le nitrure d'aluminium est le matériaux de choix pour isoler électriquement les modules thermoélectriques. Le problème suivant est la jonction céramique – métal. Alors que l'on peut facilement métalliser l'AlN par différentes techniques (PVD, ...), il faut aussi considérer la possibilité d'utiliser des ciments haute température, des Cermet, ou alors pas de jonction mais un système de ressorts qui viennent écraser les matériaux les uns sur les autres (c'est d'ailleurs comme cela qu'étaient fabriqués les premiers thermogénérateurs du type RTG).

En plus de ces problèmes d'assemblage, il faut aussi tenir compte des pertes de chaleurs du au rayonnement, qui vont encore une fois détériorer le ΔT . Il semble que le meilleur moyen de prévenir ces déperditions est d'enrober les jambes dans de l'aérogel de silice rendu opaque par l'ajout de noir de carbone ou de TiO_2 . Ce moyen a aussi l'avantage de faire office de barrière de sublimation, nécessaire afin d'assurer la longue durée de vie des générateurs qui utilisent un grand ΔT . Une autre solution est de métalliser toute la surface des jambes (par du titane par exemple pour des jambes de skutterudite).

Enfin, et cela est plus un problème d'ingénierie, des échangeurs thermiques performants et adaptés sont nécessaires à chaque application pour limiter les pertes thermiques entre les modules thermoélectrique et les sources de chaleurs (froide et chaude) disponibles selon le type d'applications visées.

Nous avons vu jusqu'ici les problèmes liés à la maximisation de ΔT et donc du rendement de Carnot $\Delta T/T$. Il faut donc maintenant s'attacher à maximiser le ZT moyen dans ce ΔT . Or si cela ne dépend que des matériaux (puisque ZT est un facteur qui ne dépend que des propriétés des matériaux), il est possible d'augmenter le ZT moyen par différentes méthodes, par différents designs.

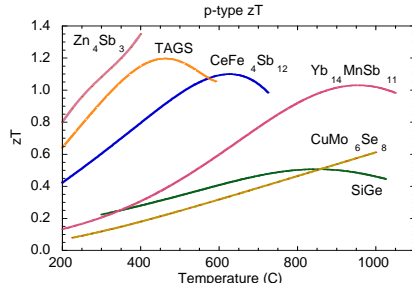


Figure 2

Comme nous pouvons le voir sur la figure 2 ci-dessus, aucun matériau n'a un ZT constant sur une large gamme de température. Il est donc possible de "segmenter" plusieurs matériaux pour pouvoir utiliser chacun d'eux dans la gamme de température à laquelle ils ont le plus haut ZT. Les matériaux segmentés sont donc thermiquement et électriquement en série. Par exemple (avec les matériaux de type p ci-dessus) la skutterudite de 400 à 600°C, et les $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ entre 600 et 1000°C pour maximiser le ZT moyen d'un générateur placé dans un ΔT de 600°C en 400 et 1000°C. Même si théoriquement cela fonctionne, il semble aujourd'hui que le design "segmenté" est délaissé car trop compliqué à mettre en œuvre à cause de la multiplication des interfaces entre matériaux. Plus simple, le design "cascadé" est aussi un moyen de maximiser le ZT moyen, cette fois les matériaux sont thermiquement en série et électriquement en parallèle, chacun étant dans un circuit électrique indépendant. Même si un design segmenté apparaît comme une bonne solution il faut toutefois prendre en compte une autre valeur thermoélectrique, la compatibilité thermoélectrique qui fournit une indication quant aux possibles associations de différents matériaux.

Compatibilité Thermoélectrique

Que ce soit en mode génération thermoélectrique (Seebeck) ou réfrigération (Peltier), les effets thermoélectriques sont en compétition avec les pertes thermiques dues à l'effet joule. Par conséquent, puisque les effets thermoélectriques sont proportionnels au courant électrique et l'effet Joule proportionnel au carré du courant, il existe forcément une valeur du courant qui maximise le rendement thermoélectrique et ce, pour chaque matériaux.^[11] Il a été montré que le

rendement réduit η_r , défini comme étant le rapport entre la puissance produite et la puissance fournie, est fonction de la densité de courant réduite u (le rapport entre la densité de courant et le flux thermique) de la figure de mérite thermoélectrique z , du coefficient de Seebeck ainsi que de la température suivant la relation :

$$\eta_r = \frac{1 - u\alpha / z}{1 + 1/u\alpha T}$$

Ainsi, la valeur de u qui donne le meilleur rendement réduit est le facteur de compatibilité thermoélectrique S exprimé en V^{-1} , qui est égal à :

$$S = \frac{\sqrt{1 + zT} - 1}{\alpha T}$$

Comme le montre la figure 3, les valeurs de S sont évidemment toutes différentes et peuvent largement varier d'un matériau à un autre.

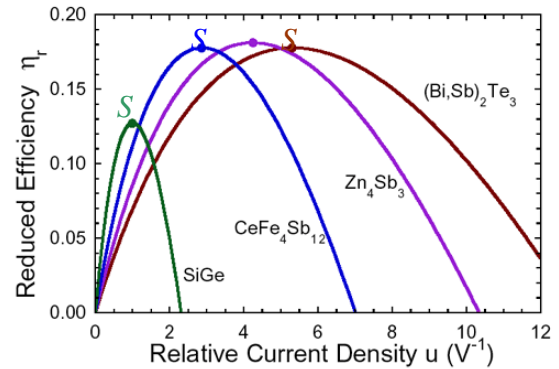


Figure 3

Deux conditions doivent être prises en compte pour la fabrication d'un générateur thermoélectrique :

- u ne doit pas être très éloignée de S
- quand plusieurs matériaux sont connectés électriquement, leurs S respectifs doivent être proches

Tout comme le facteur de mérite thermoélectrique, le facteur de compatibilité S est un paramètre déterminant quant à la sélection des matériaux à utiliser pour la fabrication d'un générateur segmenté. En effet, dans ce type de design, tous les matériaux étant électriquement connectés, ils sont tous soumis au même courant. Ainsi, le calcul montre que des matériaux dont les facteurs de compatibilité S diffèrent par plus d'un facteur deux, ils ne peuvent pas être utilisés ensemble pour la fabrication d'une jambe thermoélectrique. En effet, si cela était le cas, il n'y aurait pas de valeur de u appropriée pour que chaque segment opère efficacement et cela nuirait donc au rendement global du générateur. Par

exemple, et comme le montre la figure 4, à cause d'un S beaucoup plus petit que ceux des autres matériaux, SiGe ne peut pas être utilisé dans un design segmenté. La figure 14 montre aussi que pour $u \approx 4$, Bi_2Te_3 , Zn_4Sb_3 et $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ peuvent être segmentés idéalement. De plus, puisque S est une fonction de T , il faut aussi tenir compte de sa variation, qui peut être très marquée, c'est ce que montre la figure 4 notamment pour Bi_2Te_3 et SnTe dont le facteur de compatibilité varie d'un facteur 6 entre les basses et les hautes températures. Il est bien entendu évident que le problème de compatibilité thermoélectrique ne se pose pas dans le cas d'un module cascadié puisque les matériaux constituant le module ne sont pas électriquement connectés.

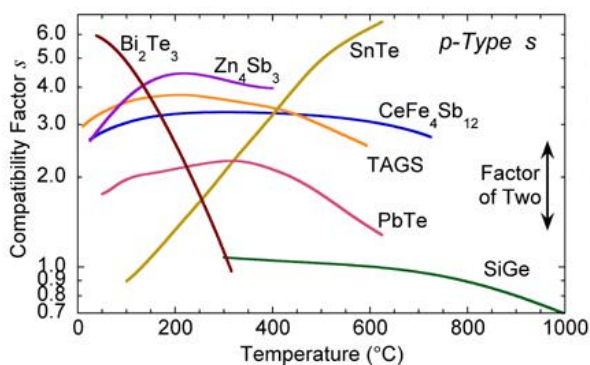


Figure 4. Variation de facteur de compatibilité thermoélectrique avec la température pour les meilleurs matériaux de type p.

Conclusion

Il est important, ici de noter que le rendement théorique d'un générateur utilisant les meilleurs matériaux thermoélectriques existant aujourd'hui est d'environ 20%. Cependant, nous sommes encore incapable de fabriquer un tel dispositif car les pertes liées à l'assemblage des différents constituants d'un tel générateur sont telles que le rendement est environ de 10%. En somme, des progrès restent à faire en terme d'ingénierie des générateurs thermoélectriques. Il est aussi à noter que le design segmenté semble avoir aujourd'hui été abandonné car jugé trop compliqué.

Références et lectures conseillées

- [1] "Thermoelectric handbooks : Macro to nano", edited by D.M. Rowe, CRC Press, 2006.
- [2] Physica Status solidi RRL **2007**, *1*, 250-252
Seifert W., Muller E., Snyder G. J., Walczak S.

- [3] Physical Review letters **2003**, *91*, 148301
Snyder GJ, Ursell TS
- [4] Applied Physics Letters **2004**, *84*, 2436
Snyder GJ
- [5] "Modern Thermoelectrics" edited by Rowe & Bhandari, Reston Publishing Company, Inc. Reston, Virginia; 1983