

République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Bordj Bou Arreridj  
Faculté des Sciences et de la  
Technologie  
Département Sciences de la Matière

جامعة برج بوعريريج  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم علوم المادة



UNIVERSITÉ MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI  
BORDJ BOU ARRERIDJ

# Mémoire de fin d'étude

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

Filière : physique

Option : physique des Matériaux

THÈME :

*Contribution à l'étude théorique des propriétés  
thermoélectrique des matériaux et polymères  
conducteurs et leurs applications*

Préparé par :

**BELHADAD MARWA**

Soutenu le : 13/10/2020

Devant le jury :

<i>Président :</i>	<i>A. Latreche</i>	<i>MCB</i>	<i>Université de Bordj Bou Arreridj</i>
<i>Rapporteur :</i>	<i>F. Mechouma</i>	<i>MAA</i>	<i>Université de Bordj Bou Arreridj</i>
<i>Examineur :</i>	<i>N. Lebgaa</i>	<i>MCB</i>	<i>Université de Bordj Bou Arreridj</i>

Année Universitaire 2019-2020

# Remerciement

## Remerciement

*« Louange à Allah qui nous a guidés à ceci. Nous n'aurions pas été guidés, si Allah ne nous avait pas guidés »*

Je remercie mon dieu de m'avoir aidé à atteindre ce but, et de défier tout les obstacles afin de compéter ce modeste mémoire.

Ma reconnaissance, et mes sincères remerciements vont à mon encadreur Monsieur **Mechouma Farid** pour m'avoir dirigé tout au long de la réalisation de ce travail. Ses orientations, ses encouragements, sa compréhension, sa disponibilité constante m'ont été d'une précieuse aide.

Je tiens à remercier aussi les membres de jury.

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

En fin, je voudrais remercier ma familles qui n'ont jamais cessé de crois en moi et de m'encourager à continuer.

## DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes honorable mon père et ma mère puisqu'ils sont la lumière de ma  
vie.*

*Tous mes frères et mes soueurs.*

*A l'ensemble de ma famille : BELHADAD, notamment me grand-  
mère*

*A toutes la famille : BAHIH surtout à mon fiancé : ANWAR*

*Mon encadreur : Dr. Mechema F*

*Mes collègues en particulier :*

*Nahla, Somia, khalisa, Widad, khawla, Amira et Amel*

*A tous ceux qui ont été à mes cotés dans les moments difficiles*

**BELHADAD MARWA**

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I-1:</b> illustration schématique de l'effet Seebeck.....	04
<b>Figure I-2 :</b> effet Peltier entre deux matériaux.....	05
<b>Figure I-3 :</b> effet Thomson dans un matériau.....	05
<b>Figure I-4 :</b> couples thermoélectriques pour la thermo-génération (a) et pour la réfrigération (b)....	08
<b>Figure I- 5 :</b> Schéma d'un module thermoélectrique.....	09
<b>Figure I-6 :</b> Générateur et refroidisseur thermoélectrique.....	10
<b>Figure II-1 :</b> La variation de la f.e.m en fonction de la température, pour différents types de thermocouples d'un usage courant.....	12
<b>Figure II-2 :</b> La variation de la sensibilité thermique en fonction de la température, pour les différents thermocouples précédents.....	13
<b>Figure II-3 :</b> Figure de mérite pour des matériaux de type P.....	14
<b>Figure II-4 :</b> Facteur de mérite pour des matériaux de type N .....	14
<b>Figure II-5 :</b> Schéma d'un matériau composite.....	15
<b>Figure II-6:</b> Réseau interpénétré.....	16
<b>Figure II-7 :</b> Nano-composite particulaire.....	16
<b>Figure II-8 :</b> Performances des matériaux conventionnels en fonction de la température.....	17
<b>Figure II-9 :</b> Variation du facteur de mérite en fonction de la température.....	18
<b>Figure II-10 :</b> conservation des produits médicaux.....	21
<b>Figure II-11 :</b> conservation des aliments.....	21
<b>Figure II-12 :</b> liquéfaction des gaz.....	21
<b>Figure II-13:</b> machine à glace.....	21
<b>Figure II-14 :</b> climatiseur.....	21
<b>Figure II-15 :</b> conservation des produits chimiques.....	22
<b>Figure II-16 :</b> la glace carbonique.....	22
<b>Figure II-17 :</b> illustration du refroidissement de puce électronique par un module a effet Peltier d'après.....	22
<b>Figure II-18 :</b> Lampe thermoélectrique.....	23

<b>Figure II-19</b> : Radio-isotope Thermoélectrique Générateur (RTG).....	24
<b>Figure II-20</b> : Sonde spatiale Pioneer 10 alimentée par un générateur thermoélectrique à Radio-isotope SNAP-19 et le schéma de principe du générateur.....	24
<b>Figure II-21</b> : Schéma de la montre Seiko.....	25
<b>Figure II-21</b> : Détail de la partie thermoélectrique de la montre Seiko.....	25
<b>Figure II-23</b> : Montre Citizen modèle CTY66-0341.....	25
<b>Figure II-24</b> : Microprocesseur et glacière de camping équipés de modules à effet Peltier.....	27
<b>Figure II-25</b> : corps humaine transformée on chargeur thermoélectrique.....	28
<b>Figure III-1</b> : exemples des polymères isolant.....	29
<b>Figure III-2</b> : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.....	30
<b>Figure III-3</b> : Chaîne principale d'un polymère conjugué.....	32
<b>Figure III-4</b> : Représentation schématique du processus de la charge et de la décharge d'un polymère conducteur dans le cas du dopage de type n et p.....	33
<b>Figure III-5</b> : Processus de dopage d'un polymère conducteur : (a) polymère conjugué non dopé, (b) polymère conjugué dopé.....	33
<b>Figure III-6</b> : Conductivité électrique de matériaux classiques et de divers PCI.....	34
<b>Figure III-7</b> : Représentation schématique d'un polymère conducteur extrinsèque.....	34
<b>Figure III-8</b> : Conductivité électrique d'un polymère conducteur en fonction de la fraction des inclusions conductrice.....	35
<b>Figure III-9</b> : Description de la dispersion des particules dans la matrice polymère : (a) $\Phi < \Phi_c$ , (b) $\Phi = \Phi_c$ et (c) $\Phi > \Phi_c$ .....	35
<b>Figure III-10</b> : Dispositifs électroniques ou optoélectroniques à base de polymères conjugués : diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques et transistors à effet de champ (de gauche à droite).....	38
<b>Figure III-11</b> : Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.....	38
<b>Figure III-12</b> : Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.....	39
<b>Figure III-13</b> : Schéma d'une cellule typique de l'OLED.....	39
<b>Figure III-14</b> : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.....	40
<b>Figure III-15</b> : Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	40
<b>Figure III-16</b> : Fabrication des transistors à grande vitesse sur un film plastique.....	41
<b>Figure III-17</b> : Représentation schématique d'un transistor à effet de champ.....	42

# **Sommaire**

## Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre I : Panorama générale sur les propriétés thermoélectriques des matériaux</b>	
I.1. Historique.....	03
I.2. Les effets thermoélectriques.....	03
A. Effet Seebeck.....	04
A.1. Principe.....	04
A.2. Applications.....	04
B. Effet Peltier.....	04
B.1. Principe.....	04
B.2. Applications.....	05
C. Effet Thomson.....	05
C.1. Principe.....	05
I.3. Les coefficients thermoélectriques.....	05
I.3.1. Coefficient Seebeck.....	05
I.3.2. Coefficient Peltier.....	06
I.3.3. Coefficient Thomson.....	06
I.3.4. Les relations Kelvin.....	06
I.4. Les grandeurs physiques.....	06
I.4.1 Facteur de mérite .....	06
I.4.2. La conductivité électrique.....	07
I.4.3. La conductivité thermique.....	07
I.5. Le couple thermoélectrique.....	08
I.6. Les modules thermoélectriques.....	09
I.7. Générateur thermoélectrique.....	10
I.8. Les avantages et les inconvénients des dispositifs thermoélectriques.....	10



## **Chapitre II : Classification des matériaux thermoélectriques et leurs applications**

II-1. Les matériaux thermoélectriques.....	11
II-2. Les types des matériaux thermoélectriques.....	11
II-2.1. Les matériaux conducteurs.....	11
II-2.1.1. Les principaux matériaux conducteurs.....	11
II-2.1.2. Caractéristiques thermoélectriques des conducteurs.....	11
II-2.2. Les matériaux semi-conducteurs.....	13
II-2.3. Les matériaux composites.....	14
II-2.4. Les matériaux organiques.....	15
II-2.5. Matériaux hybrides.....	15
II-2.5.1. Classement des matériaux hybrides.....	15
II-3. Les grandes familles des matériaux.....	17
II-3.1. Matériaux classiques .....	17
II-3.1.1. Basses températures (100K – 200K) .....	17
II-3.1.2. Températures ambiantes (<300K) .....	17
II-3.1.3. Températures moyennes (400K – 750K).....	18
II-3.1.4. Hautes températures (+1000K).....	18
II-3.2. Nouveaux matériaux .....	18
II-3.2.1. Les Skutterudites .....	18
II-3.2.2. Les clathrates .....	18
II-3.2.3. Les Oxydes.....	19
II-3.2.4. Les semis Heuslers .....	19
II-3.2.5. Les polymères.....	19
II-4. L'optimisation des matériaux thermoélectrique.....	19
II-4.1. Optimisation des propriétés thermoélectriques.....	19
II-4.1.1. Optimisation d'un seul paramètre.....	20
A) Optimisation de la concentration de porteurs.....	20

B) Minimisation de la conductivité thermique.....	20
II-4.1.2. Optimisation synergique de différents paramètres.....	20
II-5. Les applications des matériaux thermoélectriques.....	20
II-5.1. Applications thermoélectriques de refroidissement.....	20
II-5.2. Applications de générateur thermoélectrique.....	22
II-5.3. Les applications actuelles.....	23
II-5.4. Les Applications pour l'Espace.....	24
II-5.5. Applications actuelles portables.....	24
II-5.6. Stimulateurs cardiaque.....	26
II-5.7. Module à effet Peltier.....	26
II-5.8. Les applications futures.....	27

### **Chapitre III : Etudes sur les propriétés thermoélectriques des matériaux organique conducteur**

III.1. Introduction.....	29
III.2. Généralité sur les polymères.....	29
III.3. Définition de polymère.....	30
III.4. Découverte des polymères conducteurs.....	30
III.5. Classification des polymères.....	31
III.6. Types des polymères conducteurs.....	31
III.6.1. Les polymères conducteurs intrinsèques.....	31
III.6.1.1. Dopage des polymères conducteurs intrinsèques.....	32
A. Dopage chimique.....	33
B. Dopage électrochimique.....	33
III.6.2. Les polymères conducteurs composites.....	34
III-6.2.1. Phénomène de percolation.....	35
III.6.3. Les polymères conducteurs ioniques.....	36
III.7. Propriétés des polymères.....	36

III.7.1. Propriétés physiques des polymères.....	36
III.7.2. Propriétés thermiques.....	36
III.8. Application des polymères conducteurs.....	37
III.8.1. Batteries rechargeables organiques.....	38
III.8.2. Protection des métaux contre corrosion.....	39
III.8.3. Diodes électroluminescentes organiques.....	39
III.8.4. Cellules photovoltaïques.....	40
III.8.5. Blindage électromagnétique.....	41
III.8.6. Transistor organique.....	41
III.8.7. Transistor à effet de champs.....	42
Références.....	43
<b>Conclusion général.....</b>	<b>45</b>

# **Introduction**

## **Générale**

## Introduction générale

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

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

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

Depuis le début des années 2000, le développement de matériaux thermoélectriques organiques a suscité un réel engouement. En effet, la nécessité de développer des systèmes pouvant être facilement mis en forme tout en étant plus flexibles, plus légers, moins toxiques et également moins coûteux que les matériaux inorganiques ont orienté les recherches vers les polymères conducteurs. Par simple modification de leur structure moléculaire, il est possible de moduler leurs propriétés physiques et chimiques et ainsi de les adapter à différentes applications. Les connaissances actuelles des propriétés et phénomènes de conduction dans les matériaux thermoélectriques polymères ne sont pas aussi avancées que celles acquises sur les matériaux inorganiques largement étudiés depuis les années 1950. Cependant, les travaux déjà menés sur les polymères thermoélectriques permettent déjà d'atteindre des facteurs de mérite de l'ordre de 0,5, et il semble évident que, notamment grâce à leur faible conductivité thermique, les polymères conducteurs électroniques représentent une excellente alternative aux matériaux inorganiques actuels pour des applications proches de la température ambiante.

Les applications actuelles dans les domaines d'un matériau thermoélectrique et organique représenté en refroidissements, générations, photovoltaïques, transistor et les diodes électroluminescentes organiques.

Dans ce contexte notre travail consiste en l'étude théorique des propriétés thermoélectrique des matériaux et leur application et particulièrement les matériaux organiques (polymères conducteurs). Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

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

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

**Le troisième chapitre,** une étude profonde des matériaux organiques (polymère conducteur) sera l'objectif de ce chapitre qui sera consacré pour présenter des généralités sur les polymères conducteurs, classification, types et application.

Ce mémoire s'achève par une conclusion générale sur les questions soulevées.

**Chapitre I :**  
**Panorama générale sur les propriétés**  
**Thermoélectriques des matériaux**

## I-1. Historique

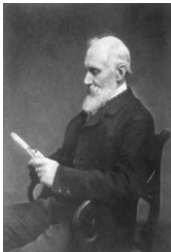
La thermoélectricité est la transformation de la chaleur en électricité. Elle fut découverte en 1821 par le physicien allemand Seebeck. On peut définir l'effet thermoélectrique comme étant un effet qui lie le flux de chaleur traversant le matériau au courant électrique qui le parcourt. On cite alors l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Cet effet ne doit pas être confondu avec l'effet pyroélectrique, qui est défini comme l'apparition d'une différence de potentiel temporaire suite à un changement de température, et qui disparaît après le temps de relaxation diélectrique [1].



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



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



En 1851 William Thomson (lord Kelvin) relie les effets Seebeck et Peltier. Un matériau, soumis à un gradient de température et parcouru par un courant électrique, échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Inversement un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur [2].

## I-2. Les Effets thermoélectriques

Les phénomènes thermoélectriques dans les chaînes de conducteurs métalliques ou semi-conducteurs mettent en évidence les conversions d'énergie qui s'opèrent en leur sein, l'effet joule mis à part, entre énergie d'agitation thermique et énergie électrique des charges en mouvement.

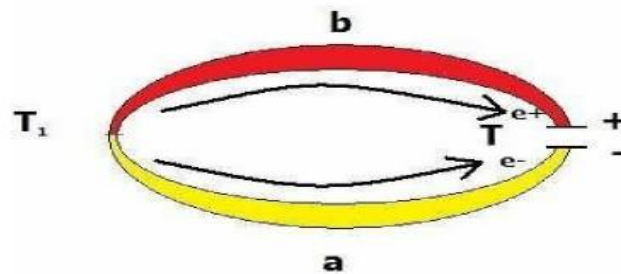


## A. Effet Seebeck

### A-1. Principe

Soit deux matériaux a et b de nature différente reliés entre eux par 2 jonctions de température T. Une des jonctions est portée à la température  $T_1$  tel que  $T_1 > T$ . Une différence de tension apparaît alors entre les jonctions froide et chaude.

Considérons maintenant a et b comme des semi-conducteurs respectivement de type n et de type p. L'effet Seebeck s'explique par la diffusion de porteur de charge,  $e^-$  (électrons) ou  $e^+$  (trou) du côté chaud vers le côté froid. Pour un circuit ouvert les  $e^-$  (électrons) se massent dans la partie froide du matériau de type n alors que les  $e^+$  (trou) se massent dans la partie froide du matériau de type p. La partie froide du semi-conducteur n sera donc polarisée négativement et celle du semi-conducteur p positivement. Nous sommes donc en présence d'une différence de charges qui a pour effet de créer une différence de potentiel entre les 2 extrémités froides de ces matériaux.



**Figure I-1:** illustration schématique de l'effet Seebeck.

### A-2. Applications

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

## B. Effet Peltier

### B-1. Principe

Si l'on fait passer un courant dans un circuit avec 2 conducteurs différents ayant leur jonction à une même température, la chaleur est absorbée à une jonction et restituée à l'autre. Considérons maintenant a et b comme des semi-conducteurs respectivement de type n et de type p. La jonction qui absorbe de la chaleur est alors celle dans laquelle le courant passe du matériau de type n (b) au matériau de type p (a) soit la jonction à la température  $T_1$ . Inversement celle qui la restitue est la jonction dans laquelle le courant passe du matériau de type p (a) au matériau de type n (b) soit la jonction à la température T. On a donc  $T > T_1$ .

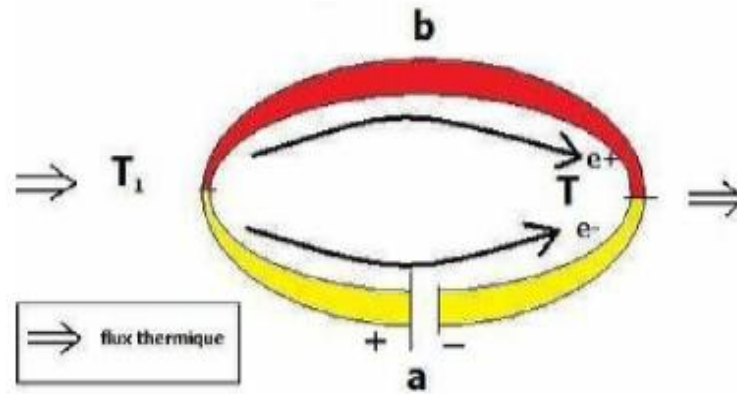


Figure I-2 : effet Peltier entre deux matériaux.

### B-2. Applications

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

### C. Effet Thomson

#### C-1. Principe

Soit une absorption de la chaleur du milieu extérieur quand le courant circule dans le sens inverse de la différence de température, et un dégagement de chaleur quand le courant circule dans le sens de la différence de température. Réciproquement un courant électrique est généré si le matériau est soumis à un gradient de température et à un flux de chaleur.

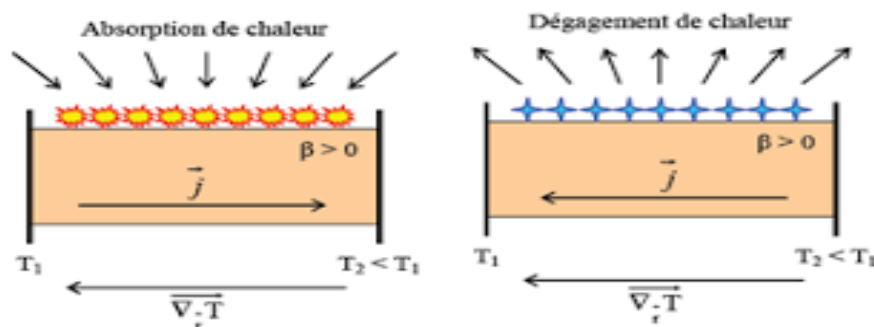


Figure I-3 : effet Thomson dans un matériau.

### I-3. Les coefficients thermoélectriques

#### I-3.1. Coefficient Seebeck

Une différence de température  $dT$  aux jonctions de deux matériaux a et b implique une différence de potentiel électrique  $dV$  selon :

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

Le coefficient Seebeck, également appelé "pouvoir thermoélectrique" s'exprime en  $V.K^{-1}$  (Ou plus généralement en  $\mu V/K$  au vu des valeurs de ce coefficient dans les matériaux usuels).

Les coefficients Seebeck des deux matériaux sont reliés au coefficient Seebeck du couple selon:

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

### I-3.2. Coefficient Peltier :

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

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

### I-3.3. Coefficient Thomson :

Le coefficient Thomson peut être défini directement pour un seul matériau. Lorsque sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique, il y a génération ou absorption de chaleur dans chaque segment de matériau pris individuellement. Le gradient de flux thermique au sein du matériau est alors donné par :

$$\frac{dQ}{dx} = I\tau \frac{dT}{dx} \quad (I.4)$$

Où  $x$  est la coordonnée spatiale et  $\tau$  est le coefficient Thomson du matériau.

### I-3.4. Les relations de Kelvin

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

$$S_{ab} = \frac{\pi_{ab}}{T} \quad (I.5)$$

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (I.6)$$

## I-4. Les grandeurs physiques

### I-4.1. Facteur de mérite (ZT)

Le facteur de mérite (ZT) définit si le matériau a de bonnes propriétés thermoélectriques ou non. Plus le facteur de mérite est élevé plus le matériau est bon.

Un matériau est bon quand il a un pouvoir thermoélectrique élevé soit une conductivité électrique haute et une conductivité thermique faible. Les meilleurs matériaux actuels présentent des ZT légèrement supérieur à 1. Les rendements de conversion des modules thermoélectriques se limitent donc à des valeurs de l'ordre de 7 voir 15% c'est-à-dire que 7 à 15 % de la chaleur traversant le module thermoélectrique est convertie en électricité ou que 7 à 15 % de l'électricité passant dans le module sert à réfrigérer [2].

Ce facteur ne dépend que de propriétés liées aux matériaux : un bon matériau pour la génération thermoélectrique est donc également un bon matériau pour réfrigération [1].

#### I-4.2. La conductivité électrique $\sigma$

La conductivité électrique mesure la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique et est l'inverse de la résistivité électrique  $\rho$ . Cette grandeur s'exprime en S/m et est définie par l'Équation 1. Pour un semi-conducteur, à température ambiante, la conductivité électrique peut varier de  $10^{-6}$  à  $10^4$  S/m.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (\text{I.7})$$

Avec  $\mu$ , la mobilité des porteurs de charge.

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

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{I.8})$$

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

$$n = N_0 \exp\left(\frac{-E_G}{2K_B T}\right) \quad (\text{I.9})$$

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

Il y a deux voies principales pour améliorer la conductivité électrique, soit en augmentant la concentration de porteurs de charge (en diminuant la largeur de la bande interdite par exemple), soit en augmentant largement la mobilité. Ces voies sont cependant contradictoires avec l'amélioration du coefficient Seebeck [3].

#### I-4.3. La conductivité thermique $k$

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

$$k = k_e + k_r \quad (\text{I.10})$$

Avec  $k_e$  et  $k_r$  respectivement les conductivités thermiques électroniques et de réseau.

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

$$k_e = L_0 \sigma T = ne\mu L_0 T \quad (\text{I.11})$$

Où  $L_0$  est une constante appelée « nombre de Lorenz » et vaut entre  $1,6.10^{-8}$  Et  $2,4.10^{-8} J^2/K^2.C^2$  Selon la dégénérescence du semi-conducteur.

Cette dernière équation montre la dépendance de la conductivité thermique électronique à la concentration de porteurs de charge.

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

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

$$k_r = \frac{C v_s l_{ph}}{3} \tag{I.12}$$

Où C est la chaleur spécifique des phonons par unité de volume,  $v_s$  est la vitesse moyenne des phonons et  $l_{ph}$  est le libre parcours moyen des phonons.

Cette composante de la conductivité thermique ne dépend pas de la concentration de porteurs de charge, mais elle est influencée par plusieurs facteurs tels que la structure cristalline et les paramètres du réseau: elle peut donc en principe être modifiée sans affecter le facteur de puissance. La plus grande partie de la chaleur est transportée par les phonons acoustiques [3].

### I-5. Le couple thermoélectrique

Pour des applications de réfrigération ou de génération d'électricité (Figures 4 a et 4 b) grâce aux effets thermoélectriques, on utilise un couple qui est usuellement constitué de semi-conducteurs de types n et p.

Le contact électrique se fait par un matériau ayant un coefficient Seebeck suppose nul d'un côté, en général du cuivre, et par un générateur de courant ou circuit électrique de résistance R d'autre part.

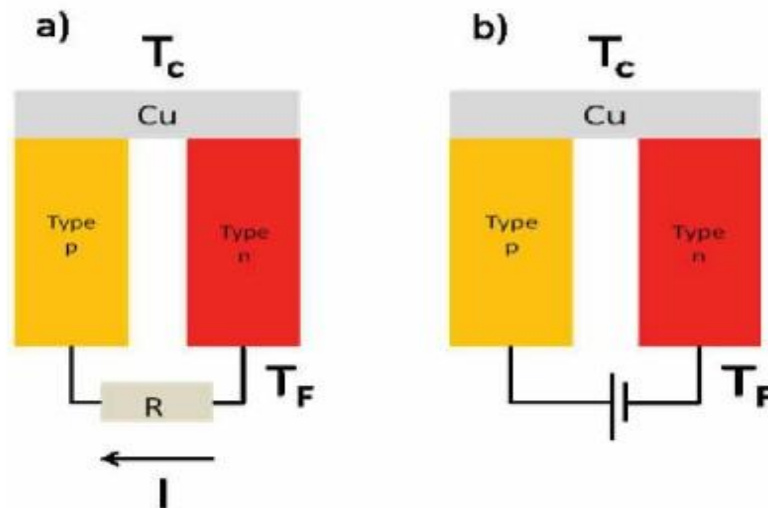


Figure I-4 : couples thermoélectriques pour la thermo-génération (a) et pour la réfrigération (b).

Dans le cas du générateur,  $E$  (V) la force électromotrice du couple est alors donnée par :

$$E = S_{ab} \Delta T \quad (I.13)$$

Avec :

$S_{ab}$  Le coefficient de Seebeck du couple ( $V.K^{-1}$ )

$\Delta T$  La différence de température entre les faces du couple (K) [4].

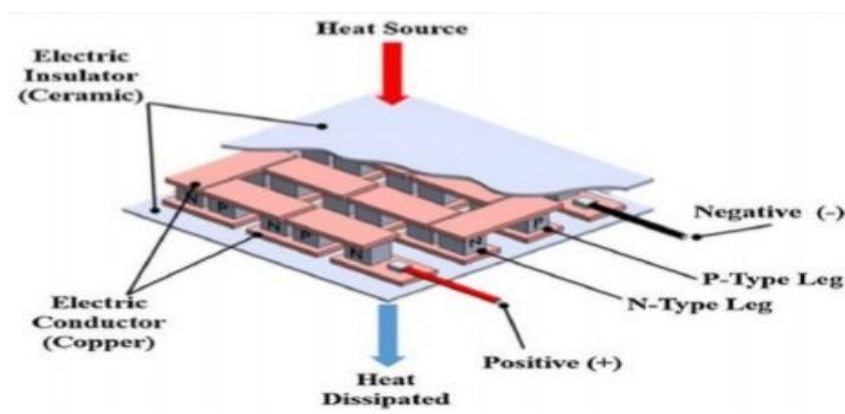
## I-6. Les modules thermoélectriques

Les principales applications des phénomènes thermoélectriques décrits précédemment sont soit la conversion directe d'un flux de chaleur en énergie électrique via l'effet Seebeck, soit la conversion d'électricité vers la création d'un flux de chaleur au travers de l'effet Peltier. Ce la est réalisé au travers d'un montage électrique appelé module thermoélectrique [5].

Un module thermoélectrique est entièrement sous forme solide et stable, c'est-à-dire que son fonctionnement ne nécessite aucun fluide, ni aucune partie mobile. Son architecture est simple et ne diffère pas selon l'utilisation qu'il en est fait (génération d'électricité ou refroidissement).

Le cas le plus simple consiste en l'association d'un seul matériau de type n avec un autre de type p appelée un thermocouple. Ces éléments sont connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Toutefois, les tensions mises en jeu par un seul thermocouple sont faibles (plusieurs centaines de microvolts par degré pour les meilleurs matériaux).

Pour pallier ceci, un module associe, en général, plusieurs thermocouples suivant l'usage qui en est fait et l'espace disponible (figure I-5). L'ensemble est complété par deux plaques isolantes électriques (une de chaque côté), le plus souvent en matériau céramique, permettant ainsi l'utilisation du module au contact de surfaces métalliques et la protection des éléments. Selon la gamme de température de l'application, d'autres facteurs sont susceptibles d'être pris en compte tels que la diffusion des éléments aux interfaces ou les coefficients de dilatation thermique.



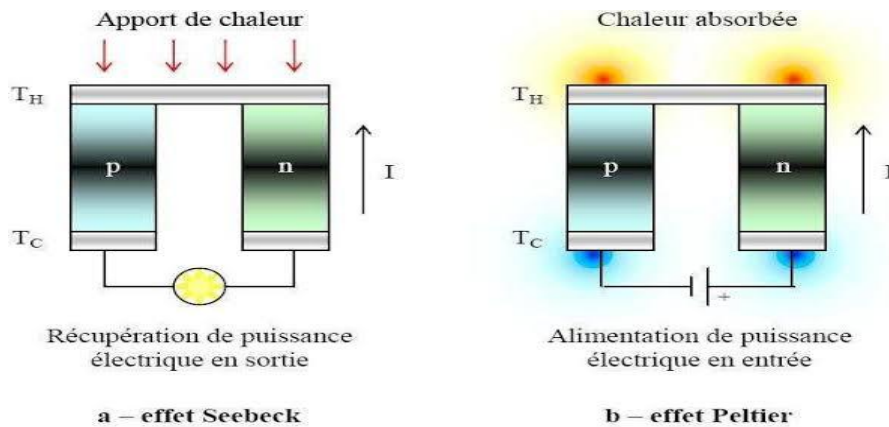
**Figure I- 5 :** Schéma d'un module thermoélectrique.

En revanche, alors que l'architecture est similaire, le mode de fonctionnement est quant à lui différent [3].

### I-7. Générateur thermoélectrique

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

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



a – générateur thermoélectrique – b – refroidisseur thermoélectrique.

**Figure I-6 :** Générateur et refroidisseur thermoélectrique [2].

### I-8. Les avantages et les inconvénients des dispositifs thermoélectriques

- ❖ Les avantages
  - Conversion directe de l'énergie, dispositif à l'état solide, sans partie mobile, pas de vibration (silencieux).
  - Fiable (longue durée de vie), peu d'entretien.
  - Compact, fonctionnement indépendant de la position.
  - Installation simple.
  - Pas d'emploi de gaz nocif.
  - Contrôle précis de la température.
  - Réversibilité (« chaud » et « froid »).
  - Récupération de la chaleur perdue.
  
- ❖ Les inconvénients
  - Faibles performances.
  - Coût [6].

## **Chapitre II :**

# **Classification des matériaux thermoélectriques et leurs applications**



## II-1. Les matériaux thermoélectriques

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

Après la crise de l'énergie dans les années 70, beaucoup d'efforts ont été fournis pour pouvoir obtenir des éléments nouveaux dans la génération d'énergie pouvant remplacer le pétrole. Les changements climatiques dus au réchauffement de notre planète ont aussi incité à accentuer les efforts dans ce domaine des énergies écologiques et de la récupération de la chaleur qui était jusque là perdue par différents moteur et autres [8].

## II-2. Les types des matériaux thermoélectriques

Il ya plusieurs types des matériaux thermoélectriques :

### II-2.1. Les matériaux conducteurs

Sachant que l'association des conducteurs électriques différents permet observer un effet thermoélectrique, la liste des couples thermoélectriques métalliques possible est non exhaustive .de ce fait, il peut être utilisé aussi bien des éléments dissemblables (cuivre, fer, platine, etc.) que des alliages avec une composition différents, un exemple particulier concerne les alliages de platine avec 10 %, 13 % et 30 % de rhodium [9].

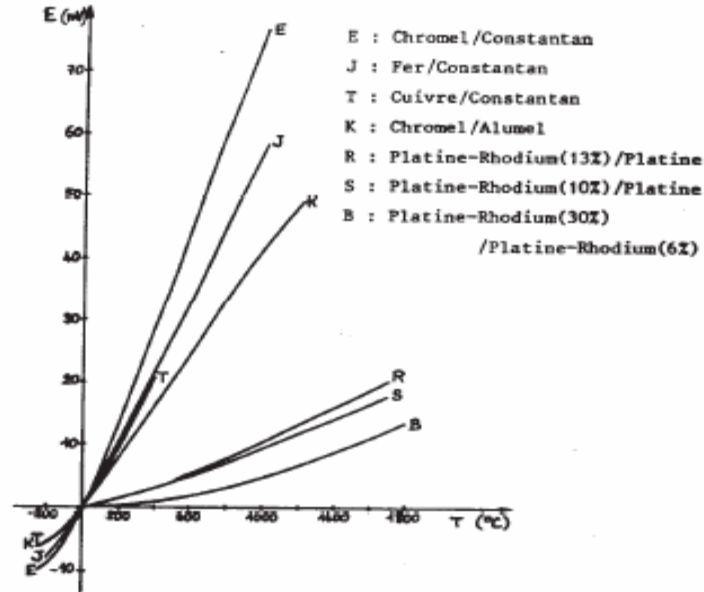
### II-2.2. Les principaux matériaux conducteurs

Les meilleurs matériaux conducteurs sont les métaux. Voici le classement des métaux les plus conducteurs, par ordre de conductivité : (Argent, Cuivre, Or, Aluminium, Zinc, Nickel, Fer, Etain, Platine, Palladium, Plomb).

Du fait de leur prix élevé, l'argent et l'or, excellents conducteurs, sont rarement utilisés à des fins de conductivité électrique [10].

### II-2.3. Caractéristiques thermoélectriques des conducteurs (thermocouples)

Le f.e.m délivrée par un thermocouple est, sur de grands intervalles de température, une fonction non linéaire de cette de dernière de cette. On considère cependant que cette variation est linéaire sur un intervalle restreint de température, dont la taille dépend de la précision recherchée.



**Figure II-1** : La variation de la f.e.m en fonction de la température, pour différents types de thermocouples d'un usage courant.

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

$$E = \sum_{i=1}^n a_i T^i \tag{II.1}$$

Avec :

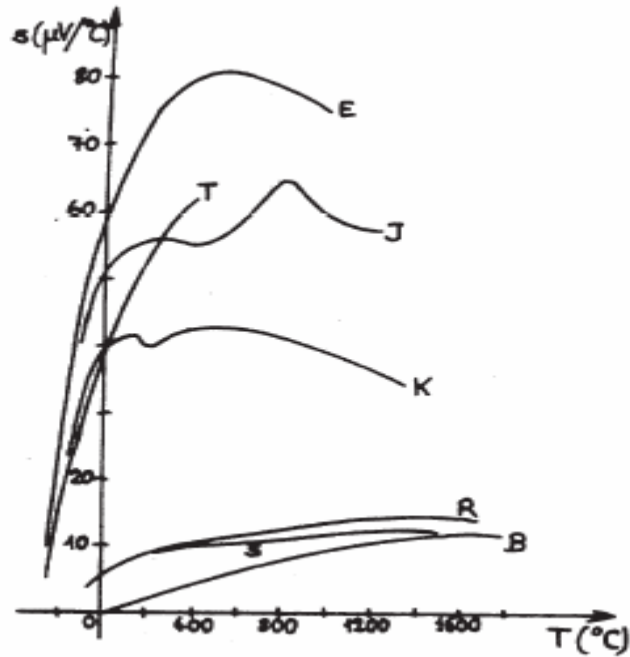
- $n$  l'ordre maximal du polynôme (généralement inférieur à 9)
- $a_i$  des coefficients propres au thermocouple considéré.

Par exemple, pour le thermocouple type B (Platine-30% Rhodium / Platine-6% Rhodium),  $n=8$  et les coefficients  $a_i$  sont les suivants :

$a_0 = 0$	$a_1 = -2.4674601620 \cdot 10^{-1}$	$a_2 = 5.9102111169 \cdot 10^{-3}$
$a_3 = -1.4307123430 \cdot 10^{-6}$	$a_4 = 2.1509149750 \cdot 10^{-9}$	$a_5 = -3.175800720 \cdot 10^{-12}$
$a_6 = 2.4010367459 \cdot 10^{-15}$	$a_7 = -9.0928148159 \cdot 10^{-19}$	$a_8 = 1.3299505137 \cdot 10^{-22}$

La sensibilité thermique  $S$  (en  $\mu V/^{\circ}C$ ) d'un thermocouple, appelée également pouvoir thermoélectrique, est définie à une température  $T$  (pour  $T_{ref} = 0^{\circ}C$ ) par :

$$S(T) = \frac{dS_{A/B}^{T0^{\circ}C}}{dT} \tag{II.2}$$



**Figure II-2 :** La variation de la sensibilité thermique en fonction de la température, pour les différents thermocouples précédents.

Par exemple, pour le thermocouple type J (Fer/Constantan)  $S(0^{\circ}\text{C}) = 52.9 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$  et

$S(700^{\circ}\text{C}) = 63.8 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ , tandis que pour le thermocouple type S (Platine-10%Rhodium / Platine)

$S(0^{\circ}\text{C}) = 6.4 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$  et  $S(700^{\circ}\text{C}) = 11.3 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ .

L'ordre de grandeur des sensibilités des thermocouples est très inférieur à celui des capteurs de température utilisant des résistances.

## II-2.2. Les matériaux semi-conducteurs

Les semi conducteurs sont utilisés pour la génération et la réfrigération thermoélectrique grâce à leurs rendements de conversion énergétique élevée. Le facteur ( $ZT$ ) est employé pour caractériser les semi-conducteurs car celui-ci permet d'aborder le problème simplement sans se préoccuper de l'application visée (génération électrique ou réfrigération). L'objectif est de trouver des matériaux possédant simultanément un coefficient Seebeck élevé : une conductivité thermique faible, et une conductivité électrique forte [9].

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

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

En observant un graphique des courbes de performance  $ZT$  en fonction de la température, il est possible d'identifier quels sont les matériaux les plus performants pour une plage de température donnée. Dans les figures (II-3) et (II-4) les performances  $ZT$  de quelques matériaux semi-conducteurs P et N, respectivement, sont montrées.

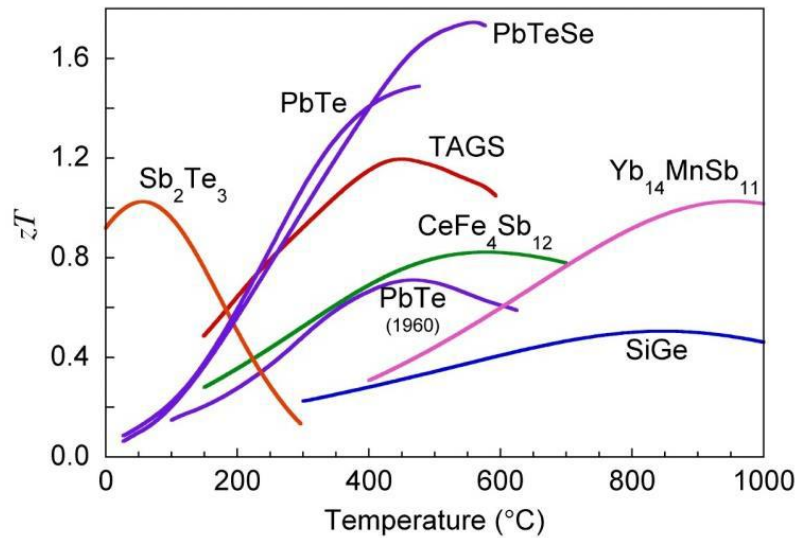


Figure II-3 : Figure de mérite pour des matériaux de type P [11].

On peut observer sur la figure (II-3) que chaque matériaux montre un pic de performance en fonction de la température; pour des températures au-dessous de 200°C, le matériau thermoélectrique de type P le plus performant est le tellure d'antimoine ( $Sb_2,Te_3$ ), alors que pour les matériaux de type N, sur la figure (II-4), on note que les plus performants sont à base de tellure de bismuth ( $Bi_2,Te_3$  ). Compte tenu que dans le projet on vise des applications à basse température, les matériaux à base de tellure de bismuth sont un bon choix pour le projet.

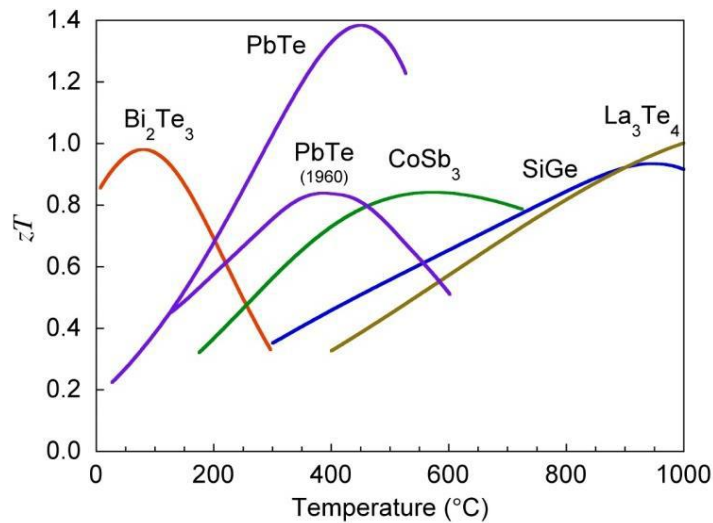


Figure II-4 : Facteur de mérite pour des matériaux de type N [11].

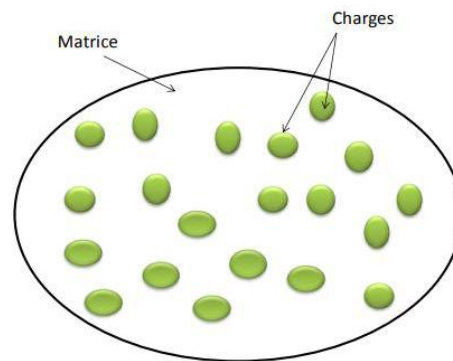
**II-2.3. Les matériaux composites**

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux ou plus de natures différentes.

Un matériau composite peut être, par exemple, un matériau composite à matrice organique (CMO), un matériau composite à matrice céramique (CMC) ou un matériau composite à matrice métallique (CMM) [12].

Se complétant et permettant d'aboutir à un matériau hétérogène dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément.

Le principal intérêt de l'utilisation des matériaux composites provient de ses excellentes caractéristiques. Ils disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels [13].



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

Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels

- légèreté
- grande résistance à la fatigue
- liberté de formes
- maintenance réduite
- Une bonne isolation électrique

#### II-2.4. Les matériaux organiques

Les matériaux organiques sont des matériaux d'avenir pour la conversion de chaleur en électricité dans des gammes de température modérées (type.  $< 200^{\circ}\text{C}$ ). Par rapport aux matériaux inorganiques généralement utilisés (ex :  $\text{Bi}_2, \text{Te}_3$ ), les matériaux organiques présentent les nombreux avantages d'être légers, flexibles, abondants, à bas coût, facilement utilisables sur de larges surfaces et avec des propriétés électroniques ajustables grâce à la chimie. Le développement des matériaux organiques pour la thermoélectricité a réellement au début des années 2010.

Il est rapidement apparu que le contrôle du dopage est crucial pour obtenir un facteur de puissance thermoélectrique le plus élevé possible [14].

#### II-2.5. Matériaux hybrides

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux [15].

##### II-2.5.1. Classement des matériaux hybrides

Le classement des matériaux hybrides se fait en considérant la nature et l'importance ou la force de l'interaction entre les phases organique (O) et inorganique (I) du matériau. Les classes principales sont au nombre de deux et regroupées dans le tableau (II-1) [16].

La structure (figures II-6 et II-7) de la classe I qui résulte essentiellement d'interactions faibles et de type électrostatique est définie par l'incorporation de l'une des deux phases dans l'autre.

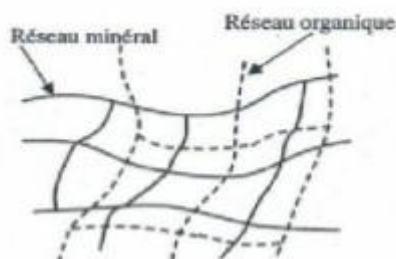
Dans la classe II, les interactions peuvent être aussi bien faibles que fortes. La structure résultante présente deux types de configurations issues soit d'une greffe soit d'une greffe et une incorporation d'une phase dans l'autre.

Classe	Interactions entre O et I	Structure
Classe I	- Faibles : interactions électrostatiques	- Incorporée : O dans I ou I dans O
Classe II	- Fortes : liaisons covalentes - Fortes et faibles : liaisons covalentes, ioniques ou de coordination et interactions électrostatiques	- Greffée: O-I - Greffée et Incorporée : I et/ou O dans O-I

**Tableau II-1** : Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques.

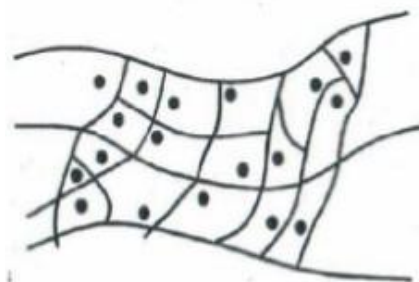
Pour préparer un matériau hybride de classe I, deux méthodes sont utilisées:

➤ La première méthode consiste en une dispersion d'un réseau minéral à travers un réseau organique. Les réactions de formation de chaque réseau doivent se faire simultanément sans amener d'inhomogénéité. Le résultat est un réseau interpénétré (figure II-6) sans avoir recours à de fortes interactions de liaisons covalentes.



**Figure II-6**: Réseau interpénétré.

➤ La deuxième possibilité consiste à introduire la partie minérale ou organique sous forme de particules colloïdales (tailles de quelques dizaines de nanomètres). Il y a formation d'un nano-composite particulaire avec une liaison matrice-particule faible. Ce cas est illustré par la figure II-7. La synthèse de ce type de matériaux est réalisée à l'état liquide [16].



**Figure II-7** : Nano-composite particulaire

### II-3. Les grandes familles des matériaux

Il existe de nombreux matériaux capables d'être utilisés pour la thermoélectricité. D'un côté, nous pouvons distinguer les matériaux dits conventionnels, ceux qui sont étudiés depuis les débuts de la thermoélectricité. De l'autre, nous avons les nouveaux matériaux apparus au fil des années suite à la découverte de nouvelles approches pour améliorer les performances et récemment suite à des restrictions d'utilisation de certains éléments comme le plomb.

Les matériaux sont souvent classés par catégories en fonction de leur gamme de température optimale. La Figure (II-8) donne les performances atteintes en fonction de la température pour les matériaux conventionnels. Trois gammes de température peuvent être distinguées : basse température et température ambiante ( $< 450$  K), température intermédiaire ( $450/500 - 800/900$  K) et haute température ( $> 850$  K). Les matériaux conventionnels selon ces gammes de température sont abordés dans les sous-parties suivantes [3] :

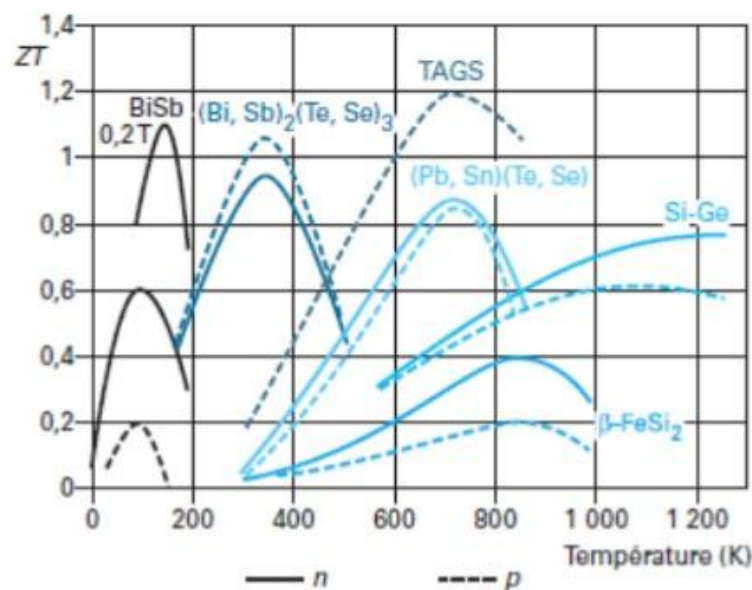


Figure II-8 : Performances des matériaux conventionnels en fonction de la température.

#### II-3.1. Matériaux classiques

Les matériaux thermoélectriques n'ont de bonnes propriétés thermoélectriques que sur des intervalles de température restreints. Nous présenterons donc les différents matériaux en fonction de leurs plages d'utilisation.

##### II-3.1.1. Basses températures (100K – 200K)

Le matériau le plus utilisé dans cette plage de température est l'alliage de bismuth et d'antimoine (Bi-Sb). Actuellement cet alliage n'admet pas de bon rendement pour le type p ce qui réduit énormément le rendement de conversion du convertisseur thermoélectrique. Doublé d'un aimant son facteur de mérite  $ZT$  passe de 0,6 à 1,1. On l'utilise donc en association avec un champ magnétique.

##### II-3.1.2. Températures ambiantes ( $< 300$ K)

C'est dans cette plage de température que l'on retrouve le plus d'applications commerciales surtout dans la réfrigération. Le matériau convoité est le  $Bi_2Te_3$  (alliage de bismuth et de tellure). On obtient de bonnes performances quand il est allié à du  $Sb_2Te_3$  (alliage d'antimoine et de tellure) de

même structure cristalline. Le facteur de mérite de ce couple avoisine 1. Ceci est dû à une faible conductivité thermique de l'ordre de  $K = 1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

### II-3.1.3. Températures moyennes (400K – 750K)

Les alliages à base de plomb, d'étain, de tellure et de sélénium sont les plus couramment utilisés bien qu'il faille prendre des précautions dans les hautes températures pour assurer leurs stabilités chimiques. On y retrouve donc le tellure de plomb ( $(P_b, T_e)$ ) l'alliage entre le tellure de plomb et l'étain ( $(P_b, S_n), T_e$ ) ainsi que le tellure de sélénium ( $(T_e, S_e)$ ). Le facteur de mérite est de l'ordre de l'unité pour les alliages de type n mais est bien inférieur pour ceux de type p. La branche p est alors assurée par un matériau de type Te-Ag-Ge-Sb (tellure, argent, germanium, antimoine). Cependant ces alliages sont appelés à être remplacés par les matériaux, aux performances plus élevées, de structure skutterudite.

### II-3.1.4. Hautes températures (+1000K)

Dans les hautes températures les alliages utilisés sont à base de silicium et de germanium (Si, Ge). C'est un alliage de ce type qui fut utilisé par les sondes spatiales Voyager pour les fournir en électricité.

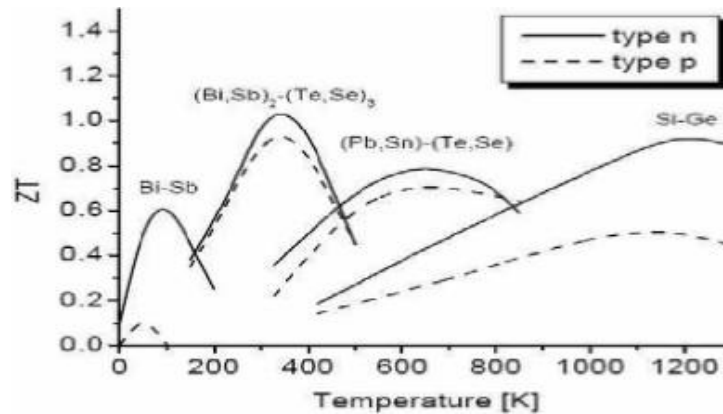


Figure II-9 : Variation du facteur de mérite en fonction de la température.

## II-3.2. Nouveaux matériaux

De nombreux matériaux thermoélectriques ont été développés à partir des années 1990 pour les raisons expliquées dans le paragraphe intitulé « la naissance de nouveaux matériaux ». Il convient donc de consacrer un paragraphe à leur sujet afin de dresser une liste non exhaustive de ceux-ci [2].

### II-3.2.1. Les Skutterudites

Ce sont les plus étudiés depuis 10 ans. Ils ont été identifiés en 1928 par Oftedahl. Les skutterudites regroupent des composants binaires de compositions  $\text{MX}_3$  où M est un atome de métal (cobalt (Co), rhodium (Rh) ou iridium (Ir)) et X un atome de type pnictogène (phosphore (P), arsenic (As) et antimoine (Sb)). Leurs structures laissent 2 emplacements vides permettant d'insérer des espèces dans le réseau. Ce remplissage favorise la modification de (conductivité électrique) et de (conductivité thermique) permettant une augmentation du facteur de puissance ZT (jusqu'à 1,4).

### II-3.2.2. Les clathrates

Ces récents matériaux présentent un fort potentiel thermoélectrique. Inorganiques, le plus souvent composés d'intermétallures, se sont des solides périodiques avec des nano cages dans les quelles on



peut insérer des atomes lourds (terres rares, alcalino-terreux). Les cages remplies ont pour effet de diminuer la conductivité thermique atteignant des valeurs proches de celles du verre ou de la silice.

Cependant les clathrates doivent subir des transformations avant de devenir des semis conducteurs.

### II-3.2.3. Les Oxydes

Les recherches entreprises sur les oxydes date de 1997, année de la découverte du comme matériau thermoélectrique. Ils présentent une stabilité chimique en atmosphère oxydante particulièrement intéressante. Beaucoup des oxydes ont un coefficient de Seebeck élevé ( $S > 100 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) et une conductivité thermique faible ( $K \approx 1 \text{w} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) mais leur utilisation est limitée par une résistance électrique forte. Les oxydes de type p (à base de cobalt) présentent une performance thermoélectrique élevé et un facteur de mérite de l'ordre de l'unité. Pour l'instant les oxydes de type n ont un ZT inférieur à 1.

### II-3.2.4. Les semis Heuslers

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

### II-3.2.5. Les polymères

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent. Ce chapitre a pour objet une présentation des principales générales sur les polymères, et en particulier le polystyrène [17].

Dans le cadre d'un usage en thermoélectricité, l'intérêt se porte sur les polymères avec de bonnes propriétés de conduction électronique.

De plus, les polymères sont connus pour posséder de faibles conductivités thermiques. De par leur nature, ces matériaux ciblent un usage autour de la température ambiante. Parmi les différents polymères conducteurs, le PEDOT est l'objet de nombreuses études. Il présente de bons coefficients Seebeck et des conductivités thermiques faibles.

Cependant la conductivité électrique est faible également, pondérant les performances de ces matériaux [18].

## II-4. L'optimisation des matériaux thermoélectrique

Les matériaux sont à la base des applications thermoélectriques. La recherche de meilleurs rendements thermoélectriques passe donc par une optimisation des matériaux utilisés. Ce paragraphe présentera les différents aspects qu'il faut améliorer pour optimiser les matériaux électriques.

Précédemment nous avons vu que le rendement d'un convertisseur thermoélectrique dépendait du facteur de mérite des matériaux utilisés. Ce facteur de mérite dépendant lui même de la conductivité thermique ainsi qu'électrique et du coefficient de Seebeck [2].

### II-4.1. Optimisation des propriétés thermoélectriques

Différentes voies d'amélioration des propriétés thermoélectriques ont été mises en œuvre. Les changements dans ce domaine étant permanents, ce qui était nouveau il y a quelques années peut

paraître classique aujourd'hui. Nous exposerons donc les voies d'amélioration en évoquant d'abord les méthodes se basant sur l'amélioration d'un paramètre et dans un second temps sur des stratégies cherchant à maximiser le facteur de mérite global.

#### II-4.1.1. Optimisation d'un seul paramètre

##### A) Optimisation de la concentration de porteurs

La concentration de porteurs pourra être optimisée via le dopage, pour ainsi se rapprocher du maximum du facteur de puissance. Cette constatation découle directement des expressions du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique, et est graphiquement visible sur la figure 7, puisque l'on voit que c'est dans la zone des semi-conducteurs fortement dopés que le facteur de puissance est le plus élevé.

Cette voie d'amélioration est l'une des plus classiques utilisées dans l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Il est toutefois important de noter que comme le rappelle A. Zunger, le dopage ambipolaire des matériaux semi-conducteurs n'est ni toujours aisé ni toujours possible expérimentalement : le dopage du semi-conducteur Ga, As avec du silicium est limité par la formation de lacunes de gallium  $V_{Ga}$  chargées négativement ce qui compense le dopage par le silicium [4].

##### B) Minimisation de la conductivité thermique

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

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

#### II-4.1.2. Optimisation synergique de différents paramètres

L'ensemble des stratégies présentes jusqu'à présent s'attache principalement à optimiser soit l'un des deux termes du facteur de puissance, en évitant parfois la dévalorisation du second terme, soit à améliorer la conductivité thermique [4].

### II-5. Les applications des matériaux thermoélectriques

#### II-5.1. Applications thermoélectriques de refroidissement

Les applications de refroidissement par effet Peltier représentent la majorité des applications : près de 88 % des 364 millions de dollars du marché des thermoélectriques en 2014.

Les applications sont surtout observées en électronique pour le refroidissement des microprocesseurs, (figure II-17). Ainsi, on retrouve des applications dans de nombreux domaines :

- **Domaine médical** : cryochirurgie, conservation de certains produits, organes.....



**Figure II-10** : conservation des produits médicaux.

- **Industries alimentaires** : conservation des aliments, pasteurisation des liquides.....



**Figure II-11** : conservation des aliments.

- **Industries chimiques et pétrochimiques** : liquéfaction des gaz pour le transport, déparaffinage, débenzolage...



**Figure II-12** : liquéfaction des gaz.

- **Génie civil** : refroidissement des bétons, congélation des sols aquifères.....



**Figure II-13**: machine à glace.

- **Conditionnement des locaux** : rafraichissement de l'air, conditionnement des patinoires, canons à neige....



**Figure II-14** : climatiseur.

- **Laboratoires d'essai et de recherches** : étude des matériaux et comportement de la matière à très basse température...



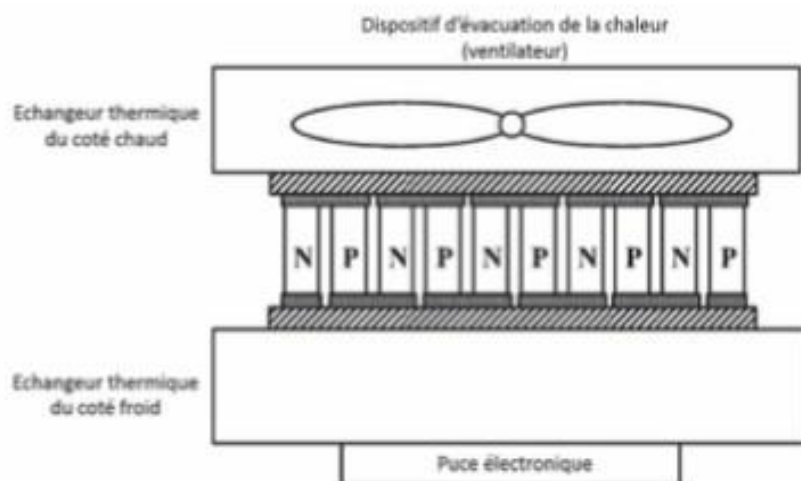
**Figure II-15** : conservation des produits chimiques.

- **Production de neige carbonique** : maintien du froid à basse température ( $-80^{\circ}\text{C}$ ).



**Figure II-16** : la glace carbonique [19].

Le second domaine d'application pour le refroidissement à effet Peltier est le domaine du bâtiment en associant des modules à effet Peltier avec des panneaux solaires afin de refroidir l'air en chauffant de l'eau pour l'usage domestique en parallèle.



**Figure II-17** : illustration du refroidissement de puce électronique par un module à effet Peltier d'après [4].

## II-5.2. Applications de générateur thermoélectrique

L'utilisation de la thermoélectricité pour la génération électrique remonte à plusieurs décennies. Le premier usage commercial apparaît à la fin des années 40, en URSS, avec une radio alimentée par un générateur dont la source de chaleur est une lampe à kérosène.

Le concept de générateur thermoélectrique venant d'être expliqué précédemment, nous sommes maintenant en mesure de présenter les applications où il peut être utilisé. Les secteurs concernés par la génération thermoélectriques sont nombreux mais le niveau de maturité de cette technologie reste très hétérogène dans l'ensemble des secteurs.

En effet certains domaines utilisent les TEG depuis plusieurs dizaines d'années alors que d'autres, poussés par des motivations environnementales ou d'efficacité énergétique commencent tout juste à mettre en service leurs prototypes. De plus chaque secteur ayant des spécificités et des contraintes qui lui sont propres, nous avons décidé de classer les TEG en six catégories différentes définies comme suit :

- \* La production d'électricité en milieu extrême, avec des sources de chaleur dédiées.
- \* La récupération de chaleur perdue, l'objectif ici est de convertir l'énergie thermique perdue en électricité de manière à augmenter le rendement du système global.
- \* La micro production, avec des puissances de l'ordre du mW.
- \* La production d'électricité décentralisée.
- \* La production solaire thermoélectrique [20].

### II-5.3. Les applications actuelles

L'application actuelle la plus importante concerne la réfrigération de glacières portatives alimentées par la prise allume cigarette d'une voiture et les petits frigos de chambre. En effet ces frigos n'ont pas de compresseur et ne font donc aucun bruit. La société américaine Amerigon a par ailleurs développé un siège de voiture à refroidissement thermoélectrique. Dans le domaine de l'électronique, Apple utilise la thermoélectricité pour refroidir ces puces d'ordinateurs, apportant une fiabilité plus importante que les ventilateurs. Les containers utilisés pour le transport d'organes à transplanter, les applications dans lesquelles les vibrations sont gênantes (les systèmes de guidage laser ou les circuits intégrés) ont eux aussi recours au refroidissement par thermoélectricité. Notons que dans certains cas les convertisseurs sont couplés à des capteurs solaires procurant une autonomie totale aux systèmes de refroidissement.

La première application (vers 1950) en génération d'électricité est sans doute la lampe à pétrole russe alimentant un poste de radio (voir photo ci contre).



**Figure II-18** : Lampe thermoélectrique.

Quelques montres thermoélectriques (se rechargeant grâce à la chaleur dégagée par le poignet) ont été commercialisées mais sans grand succès. L'union soviétique a produit des pacemakers jusqu'au début des années 1980 fonctionnant grâce à des capsules de plutonium 238. L'industrie spatiale est sans doute celle qui utilise le plus les générateurs thermoélectriques. Les sondes Voyager utilisent la chaleur produite par la radioactivité naturelle du dioxyde de plutonium pour fournir l'énergie électrique nécessaire aux instruments et autres systèmes embarqués.

### II-5.4. Les Applications pour l'Espace

Les premières applications des RTG (Radio-isotope Thermoélectrique Générateur) étaient militaires et pour l'espace en particulier les missions : Apollon, Pioneer, Viking, Voyager, Ukysses et Galileo. Pour la majorité de ces programmes, les RTG alimentaient les instruments. Les puissances électriques étaient entre 25 et 70 mW avec 5 V.

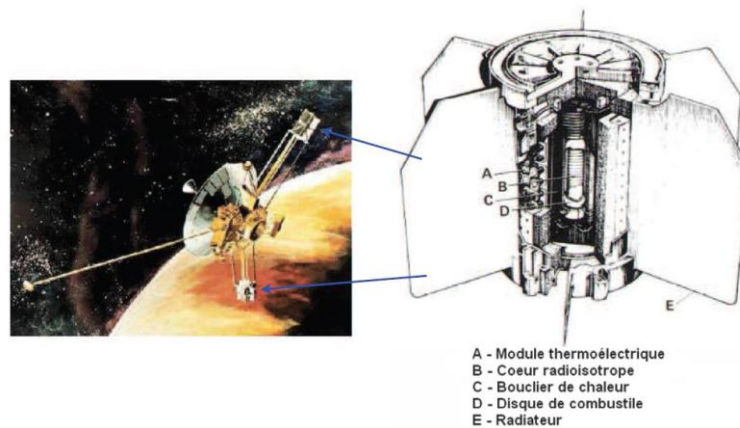


**Figure II-19 :** Radio-isotope Thermoélectrique Générateur (RTG).

Aujourd'hui on travaille avec une source thermique de 1 W au plutonium 238 appelé Light weight radio-isotope heater unit RHU utilisé depuis la Mission Galileo, qui est devenu le standard certifié. On cherche à perfectionner le générateur TE avec un matériau à base de Bi-Te-Sb-Se.

Ce même type de générateur est encore utilisé pour les très récentes sondes spatiales de la NASA comme, par exemple, la sonde New Horizon, lancée en 2006, alimentée par un RTG qui peut fournir une puissance électrique stable de 200 W sur plus de 50 ans.

L'utilisation des modules thermoélectriques dans des secteurs spécifiques repose sur les avantages uniques des générateurs thermoélectriques tels que la grande fiabilité, l'autonomie et la longévité.

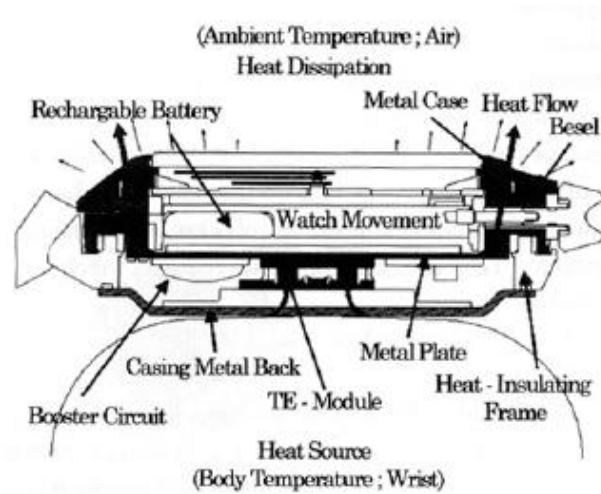


**Figure II-20 :** Sonde spatiale Pioneer 10 alimentée par un générateur thermoélectrique à Radio-isotope SNAP-19 et le schéma de principe du générateur [21].

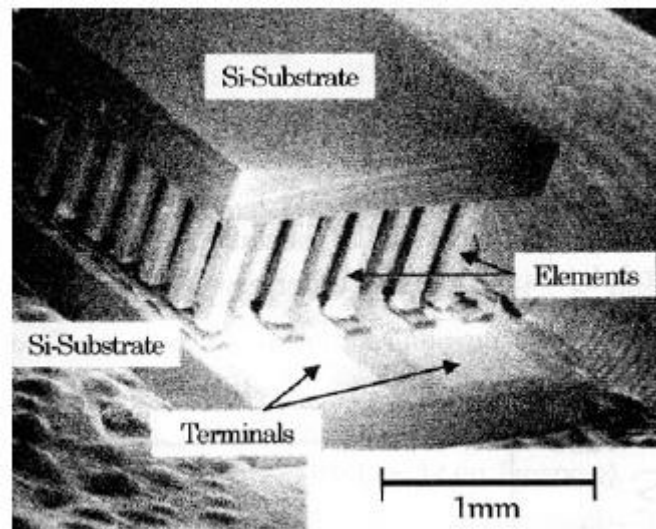
### II-5.5. Applications actuelles portables.

L'Institut Phonon, en 1985, devenu en 1990, l'Institut de Thermoélectricité a développé un micro-générateur monté dans le couvercle arrière d'une montre. Une société horlogère de Moscou a trouvé que le micro-générateur était trop cher et le projet a été abandonné [22].

Aujourd'hui la seule application qui a débouché est celle des montres. La première société à publier est Seiko. Le schéma de la montre est donné à la Figure II-21. Et une image SEM (scanning électronique microscope) de la partie thermoélectrique est donnée Figure II-22.



**Figure II-21** : Schéma de la montre Seiko.



**Figure II-22** : Détail de la partie thermoélectrique de la montre Seiko.

Ce module thermoélectrique est composé d'éléments de 120 en tellurure de bismuth. Cette montre a été fabriquée et commercialisée en 1998. 1000 exemplaires ont été vendus à un prix de € 1100.

En 2001 le Dr. Kin ichi Uemura a tiré, de la sortie d'une montre thermoélectrique Citizen, de l'Institut Technologique thermoélectrique du Japon.



**Figure II-23** : Montre Citizen modèle CTY66-0341.

### II-5.6. Stimulateurs cardiaque.

La première application a été le générateur pour stimulateur cardiaque. Nous le présentons car il donne des idées, mais les progrès énormes dans les piles font qu'il n'est plus utilisé. Cette activité thermoélectrique en France a été ensuite arrêtée. En 1969 M. Alais et al de CIT Alcatel avaient publié « Générateur isotopique au plutonium 238 pour stimulateur implantable électrosystolique ». En 1972 la société Siemens a publié un article sur un micro-générateur [22].

L'article décrit l'appareil. Le micro-générateur comporte 316 couples de quelques micromètres d'épaisseur sur un support de Kapton. La source de chaleur est une capsule de plutonium 238. Température de la face chaude 120 °C. Température de la face froide 35 °C. Puissance électrique de 143 micro-watt sous 4.5 V. Rendement 0.16 % donc la puissance thermique est de 90 mW.

L'Institut Phonon en Union soviétique (Ukraine) a fabriqué jusqu'au début des années 1980 des stimulateurs cardiaques avec un micro générateur dont la source thermique est également au plutonium 238. La puissance électrique était de 50 mW sous 6 V.

### II-5.7. Modules à effet Peltier

Les performances actuelles des dispositifs thermoélectriques sont bien adaptées à leur utilisation en réfrigération (réfrigérateurs alimentaires (figure II-24), conteneurs utilisés pour le transport d'organes).

Les modules à effet Peltier disponibles dans le commerce sont très utilisés pour le refroidissement de composants et systèmes électroniques (microprocesseurs sur-cadencés (figure II-24), diode laser,...) afin de limiter l'échauffement des composants et ainsi augmenter leurs performances et durée de vie. Ces dispositifs thermoélectriques sont également utilisés pour le refroidissement de systèmes électroniques où la génération de vibrations doit être évitée (autodirecteur de missiles air-air infrarouges).

Les industriels travaillent actuellement à l'utilisation de l'effet Peltier pour créer des systèmes de climatisations. Dans le secteur automobile, cette technologie particulièrement fiable conduirait à la réalisation de systèmes climatiseurs réversibles plus performants que ceux actuellement utilisés.

De plus, ces systèmes thermoélectriques sont plus compacts et plus simples à fabriquer que les systèmes actuels. Enfin, ceux-ci n'utilisent aucun gaz réfrigérant (impact sur l'effet de serre) [34]. Dans ce domaine, la société Amerigon commercialise depuis 1999 un modèle de siège automobile chauffant ou refroidissant basé sur l'utilisation de dispositifs thermoélectriques.

D'autres groupes de recherche travaillent également à l'intégration de micro-dispositifs à effet Peltier à des fibres textiles, voire à la fabrication de textiles thermoélectriques, afin de réaliser des vêtements intelligents, capables de réchauffer (ou refroidir) la peau. Ces recherches intéressent beaucoup les militaires afin d'équiper de systèmes de climatisation portables de faible masse les soldats intervenant dans des milieux désertiques ou polaires. Ces vêtements intelligents pourraient être également utilisés par des personnes travaillant dans des zones de fortes températures (pompiers mais également ouvriers sidérurgistes, artisans verriers, .....).

Enfin, les modules offrant un contrôle très précis de la température (thermo-stabilisation), ils sont donc utilisés dans certains appareils de mesure où la température doit être parfaitement ajustée et stabilisée (polarimètre par exemple) [23].





**Figure II-24** : Microprocesseur et glacière de camping équipés de modules à effet Peltier.

### II-5.8. Les applications futures

Aujourd'hui la plupart des matériaux ont un  $ZT$  proche de 1. Cependant si nous voulions fabriquer un réfrigérateur thermoélectrique concurrentiel il nous faudrait un  $ZT$  proche de 3. De plus pour que les générateurs thermoélectriques soient économiquement rentables nous devons approcher un  $ZT > 2$ . Ainsi dans cette partie nous ferons un point sur les applications existantes, sur les recherches engagées ainsi que sur les applications imaginables de la thermoélectricité.

\*Les applications possibles de la thermoélectricité sont très nombreuses. En effet, au vu des recherches engagées dans ce domaine on peut imaginer la récupération de toute énergie perdue sous forme de chaleur que ce soit dans les cheminées d'incinérateurs, les circuits de refroidissement des centrales nucléaires ou dans les pots d'échappements des véhicules... Dans un moteur de voiture 40% de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur. Les matériaux thermoélectriques offrent la possibilité de réduire la consommation d'essence en évitant l'usage de l'alternateur. Des capteurs réagissant à un échauffement pourraient aussi être créés. Le capteur à base de matériaux thermoélectriques produirait un courant qui déclencherait un système d'alerte.

De plus en électronique les refroidissements à air et à eau sont devenus insuffisants et pas assez précis. Ainsi nous pourrions refroidir, comme commence à le faire Apple, les ordinateurs grâce à la thermoélectricité ce qui, par ailleurs, réduirait la nuisance sonore de ceux-ci, et permettrait d'améliorer leurs performances. Pourquoi ne pas aussi récupérer la chaleur produite par ces mêmes circuits électriques afin de recharger les batteries de nos appareils portables, permettant de la sorte d'accroître leurs autonomies.

Sera bénéfique aux rendements des systèmes thermoélectriques et permettra d'adresser des marchés plus porteurs [24].

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

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



**Figure II-25** : corps humaine transformée on chargeur thermoélectrique.

## **Chapitre III :**

# **Etudes sur les propriétés thermoélectriques des matériaux organiques conducteurs**

### III-1. Introduction

Les polymères conducteurs sont au cœur de développement d'une nouvelle génération des dispositifs thermoélectriques. Ces matériaux peuvent présenter des caractéristiques électriques relativement similaires aux conducteurs classiques avec un poids plus léger, un faible coût, et une bonne stabilité environnementale. Au cours des dernières décennies, plusieurs travaux de recherche de conception de matériaux thermoélectriques à base de polymères conducteurs ont été réalisés pour bénéficier les avantages qu'offrent ces matériaux par rapport aux matériaux classiques.

### III-2. Généralité sur les polymères

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

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

Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

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

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.

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

Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les polyesters (PES), les polycarbonates (PC), les polysiloxanes, les polyimides(PA)..... (Figure III-1) [25].

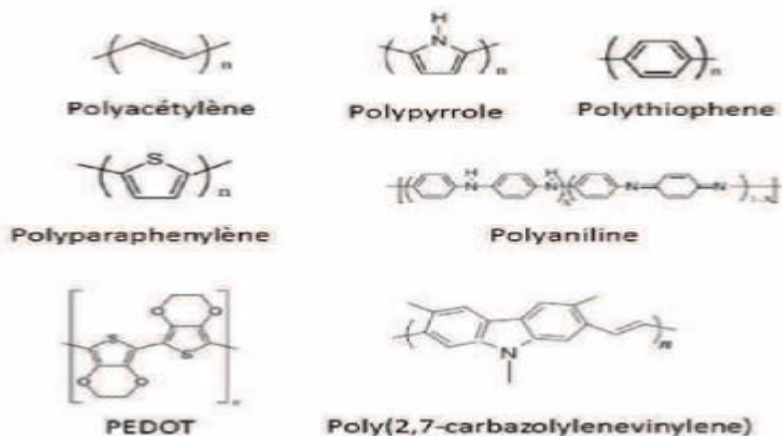


Figure III-1 : exemples des polymères isolant

### III-3. Définition de polymère

Le terme polymère (du grec *polus* qui signifie « nombreux, plusieurs » et *mèros* qui signifie « unité, partie ») ; qui sont typiquement regroupés toute matériau formées par la répétition d'un très grand nombre  $n$  de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachent que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités).

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants. (Figure III-2).

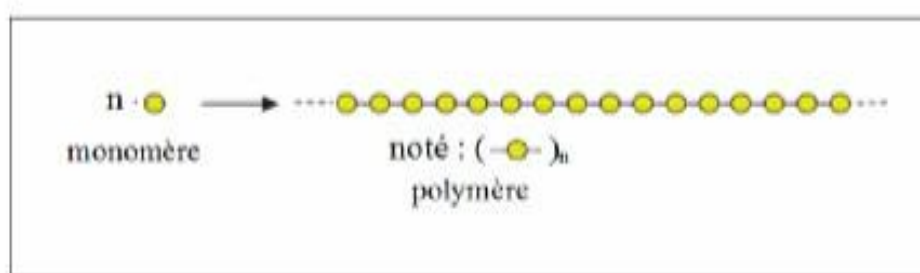


Figure III-2 : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

La lettre  $n$  est appelée « degré de polymérisation » ou « indice de polymérisation », pour des valeurs élevées de  $n$  ( $n > 100$ ), on parle de macromolécules. La plupart des macromolécules synthétiques se présentent de façon semblable, sous forme de fils longs et souple.

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

### III-4. Découverte des polymères conducteurs

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués de polymères possédant une conductivité électrique importante, sont nommés « polymères conducteurs ».

C'est en 1974 que le chimiste Hideki Shirakawa, de l'université Métropolitaine de Tokyo, a découvert par accident le premier polymère conducteur intrinsèque (PCI). Il s'agissait d'un film de Polyacétylène (PAC) de couleur argentée. Pour polymériser son matériau, Hideki Shirakawa avait utilisé une quantité mille fois trop importante de catalyseur.

En 1977 Hideki Shirakawa, Alan G. Mac Diarmid et le physicien A. J. Heeger de l'université de Pennsylvanie aux Etats-Unis, ont montré qu'un polymère isolant peut devenir conducteur d'électricité par un simple dopage, et ils ont réussi à augmenter la conductivité électrique du Polyacétylène dopé de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^2$  S/cm.

En 2000, Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid et le Japonais Hideki Shirakawa ont reçu le prix Nobel de chimie pour leur découverte et leur étude des polymères conducteurs [26].

### III-5. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés différemment :

➤ Selon leurs usages technologiques :

-Les élastomères sont des polymères présentant les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc.

-Les thermoplastiques se déforment et sont façonnables sous l'action de la chaleur, reprennent leur forme initiale en refroidissant sauf dans le cas de réchauffements répétés.

-Les thermodurcissables prennent leur forme définitive au premier refroidissement, la réversibilité est impossible.

➤ Selon la structure :

-Polymères linéaires

-Polymères ramifiés

-Polymères réticulés.

➤ Selon le plan chimique

-Produits de polyaddition

-Produits de polycondensation.

➤ Selon leur origine

-Polymères naturels

-Polymères synthétiques [27].

### III-6. Types des polymères conducteurs

Suivant la nature et la conductivité, il existe trois types de polymère conducteurs :

- polymère conducteur extrinsèques (composites).

- polymère conducteur intrinsèques (conjugués).

- polymère conducteur ionique.

#### III-6.1. Les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI)

La caractéristique électronique commune des polymères conducteurs intrinsèques (PCI) est la présence d'une alternance de simples et doubles liaisons le long de squelette du polymère.

Les liaisons simples incluent une forte liaison chimique  $\sigma$ . De plus, chaque double liaison contient également une liaison  $\pi$  plus faible. Les électrons dans les doubles liaisons se déplacent le long de la chaîne du polymère (les orbitales Pz se chevauchent de manière continue et les électrons des liaisons se déplacent le long de la chaîne moléculaire) [28].

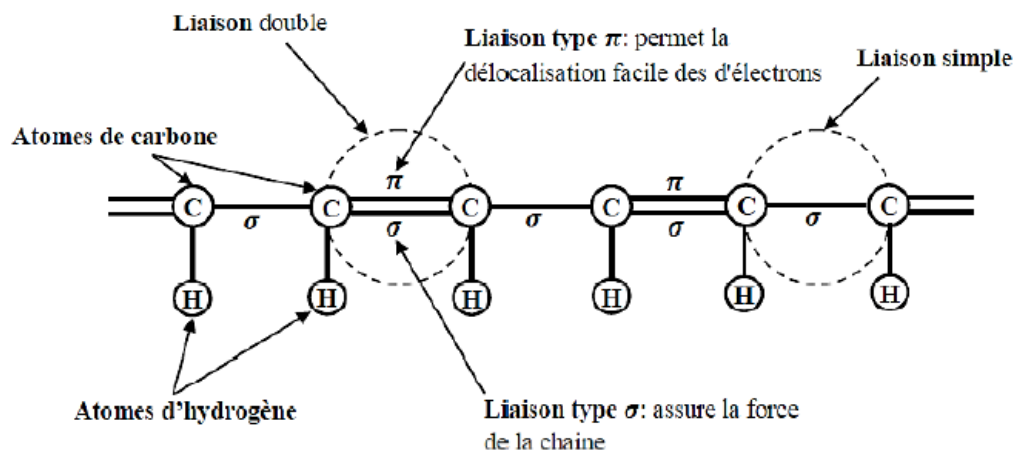
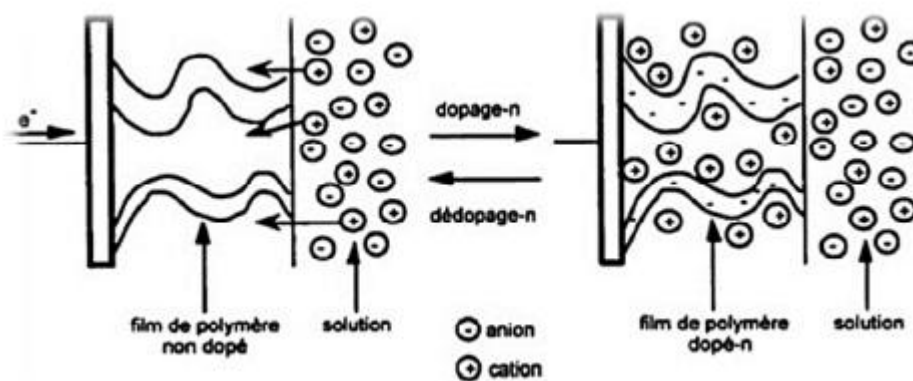


Figure III-3 : Chaîne principale d'un polymère conjugué.

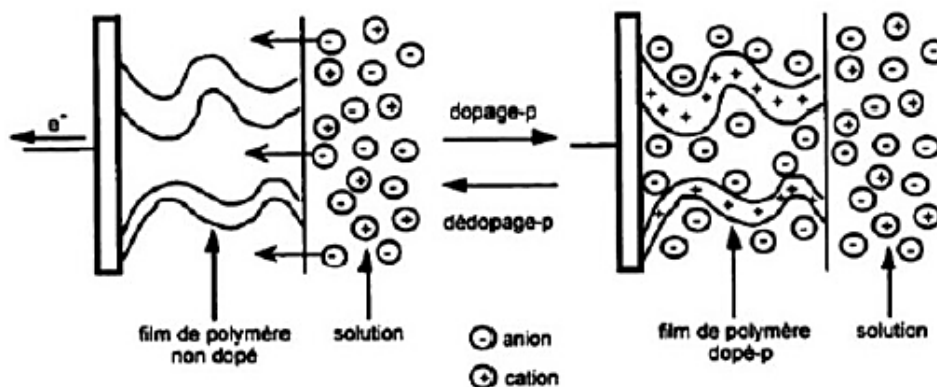
### III-6.1.1. Dopage des polymères conducteurs intrinsèques

Le dopage des polymères conjugués est une véritable réaction d'oxydo-réduction du polymère. Il consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes, et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux. Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères et assurent l'électro neutralité de l'ensemble.

Dopage de type n



Dopage de type p



**Figure III-4 :** Représentation schématique du processus de la charge et de la décharge d'un polymère conducteur dans le cas du dopage de type n et p.

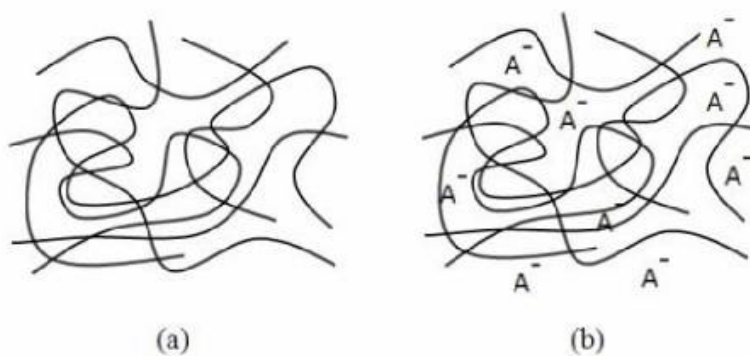
Le dopage de type p d'un semi-conducteur organique, consiste à introduire des espèces accepteurs réalisé par les oxydants, par contre le dopage du type n, est une réaction partielle du polymère réalisé par des réducteurs.

Il existe deux principales méthodes de dopage de polymères conducteurs intrinsèques : dopage chimique et dopage électrochimique.

#### A). Dopage chimique

Au cours de dopage chimique, la solution de monomères est mélangée à un agent oxydant.

Il consiste à insérer dans la chaîne du polymère des molécules ou des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les oxydants utilisés sont le plus souvent des vapeurs d'halogène ou le penta fluorure d'arsenic. D'une manière générale, il s'agit de réactions d'oxydation ou de réduction via l'interaction des chaînes de polymères avec des molécules ou des atomes donneurs (ou accepteurs). Ces interactions créent des états nouveaux dans les chaînes des polymères, et le dopant maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de Contre-ions.



**Figure III-5 :** Processus de dopage d'un polymère conducteur : (a) polymère conjugué non dopé, (b) polymère conjugué dopé.

#### B). Dopage électrochimique

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique).



Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode [29].

La figure (III-6), représente les conductivités électriques de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques matériaux conducteurs classiques.

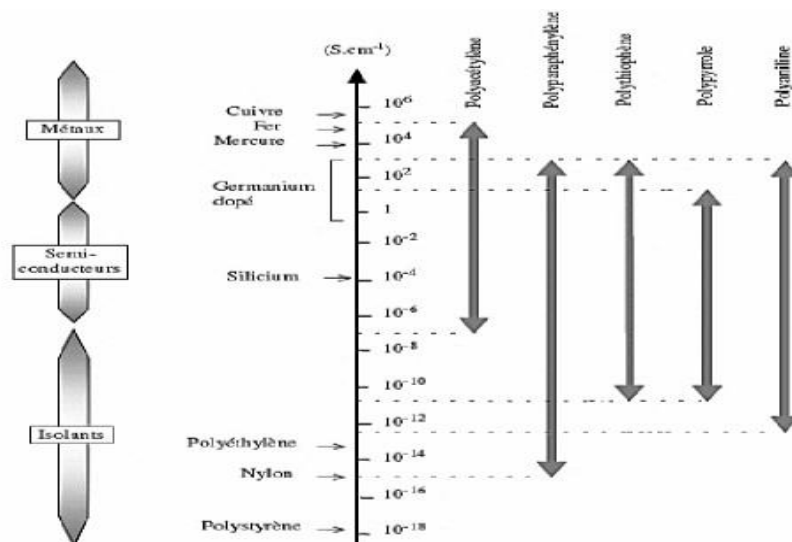


Figure III-6 : Conductivité électrique de matériaux classiques et de divers PCI.

### III-6.2. Les Polymères Conducteurs Composites (CPC)

Les polymères conducteurs extrinsèques ou composites (CPC), sont constitués d'une matrice de polymères isolante dans laquelle nous dispersons des particules conductrices (tel que le noir de carbone, des particules métalliques comme le cuivre et l'aluminium ou un polymère conducteur intrinsèque comme la Pania).

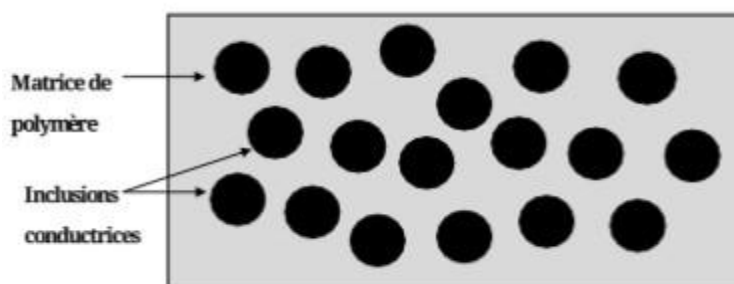
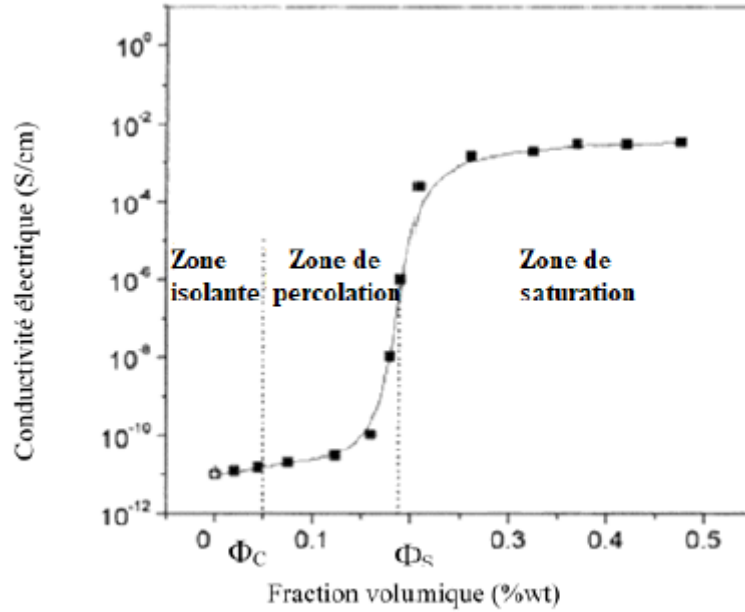


Figure III-7: Représentation schématique d'un polymère conducteur extrinsèque [30].

Dans les polymères conducteurs composites (CPC), La conductivité électrique est assurée par la formation des chemins conducteurs à partir des charges conductrices. La transition de l'état isolant à l'état conducteur est interprétée par la théorie de percolation comme le montre la figure (III-8).

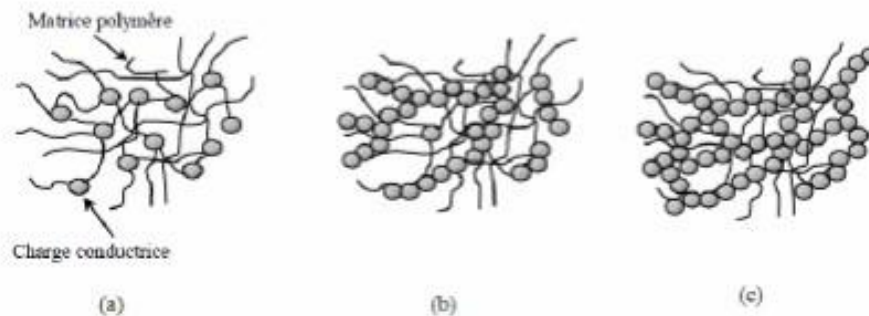


**Figure III-8 :** Conductivité électrique d'un polymère conducteur en fonction de la fraction des inclusions conductrices.

### III-6.2.1. Phénomène de percolation

Au-dessous de la fraction volumique critique ( $\Phi < \Phi_c$ ), les inclusions conductrices sont suffisamment éloignées les unes par rapport aux autres (figure III-13 a), et ne peuvent pas former des chemins conducteurs continus, la conductivité électrique est alors donnée par celle de polymère. Au niveau d'une certaine concentration critique dite seuil de percolation ( $\Phi = \Phi_c$ ), correspond à la formation du premier chemin conducteur au sein du polymère conducteur composite (figure III-13 b), le matériau passe de l'état isolant à l'état conducteur.

Au-dessus de seuil de percolation ( $\Phi > \Phi_c$ ), les inclusions conductrices sont assez proches les unes des autres et le nombre de chemins conducteurs augmente (figure III-9 c) ce qui provoque une augmentation de la conductivité électrique. Au seuil de saturation ( $\Phi = \Phi_s$ ), le nombre maximal des chemins conducteurs au sein de matériau composite est formé et la conductivité électrique du composite reste presque constante. Une augmentation supplémentaire de la concentration des particules conductrices, ne peut provoquer qu'une augmentation de volume des conducteurs sans augmentation significative des voies pour les électrons [31].



**Figure III-9 :** Description de la dispersion des particules dans la matrice polymère : (a)  $\Phi < \Phi_c$ , (b)  $\Phi = \Phi_c$  et (c)  $\Phi > \Phi_c$  [30].

### III-6.3. Les polymères conducteurs ioniques

Il existe un moyen d'assurer la conduction électrique par des ions mobiles. En pratique, les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [32].

### III-7. Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation,.....), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées).

#### III-7.1. Propriétés physiques des polymères

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

La masse volumique : La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

#### III-7.2. Propriétés thermiques :

La température :

La température de transition vitreuse "T<sub>g</sub>" et la température de fusion "T<sub>f</sub>" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température.

### III-8. Applications des polymères conducteurs

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part à maîtriser la mise en œuvre de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles. Même si du point de vue électrique les performances du PAC restent encore en dessous de celles des métaux, de nouvelles applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent de nos jours.

Les polymères  $\pi$ -conjugués ont trouvé un vaste champ d'application dans leur forme semi-conductrice et dans leur forme conductrice comme montre le Tableau (III-1).

Applications utilisant les polymères à l'état dopé (conducteur) :	Applications utilisant le dopage et dédopage des polymères	Applications utilisant les polymères à l'état non-dopé (semi-conducteur) :
Matériaux électrostatiques Adhésifs conducteurs Blindage électromagnétique Revêtements antistatiques Peintures conductrices Matrices polymères pour catalyse hétérogène	Electrochromisme Nerfs, muscles artificiels Sen-sors chimiques, biochimiques, thermiques Batteries rechargeables	Electronique moléculaire et organique (ex. FET, PV) Displays électriques (ex. LED) Membranes d'échange d'ions Câble haute tension à isolation synthétique

**Tableau III-1 :** Domaines d'application des polymères  $\pi$ -conjugués.

A l'état non-dopé, ils constituent des analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques. A ce titre, ils peuvent remplacer ces derniers dans différents dispositifs en électronique et optoélectronique (Figure III-10), notamment comme matériaux actifs dans des diodes électroluminescentes, des transistors à effet de champ, des cellules photovoltaïques ou encore dans des lasers polymères. Leurs avantages proviennent essentiellement de leur facilité de mise en œuvre combinée à leur grande flexibilité (électronique plastique, systèmes optiques flexibles), ainsi que de la possibilité de moduler aisément leurs propriétés optiques par l'introduction de substituants.

A l'état dopé, on distingue deux types d'applications pour les polymères conjugués : dans le premier cas ils changent leur état d'oxydation comme par exemple dans les électrodes de batteries ou les détecteurs (biologiques ou chimiques). Dans le deuxième cas, aucun changement d'état d'oxydation n'a lieu. Des exemples sont l'utilisation comme transporteurs de charge (anode transparente dans les diodes électroluminescentes, cathode dans les condensateurs électrolytiques ou revêtement antistatique) ou le blindage électromagnétique [33].



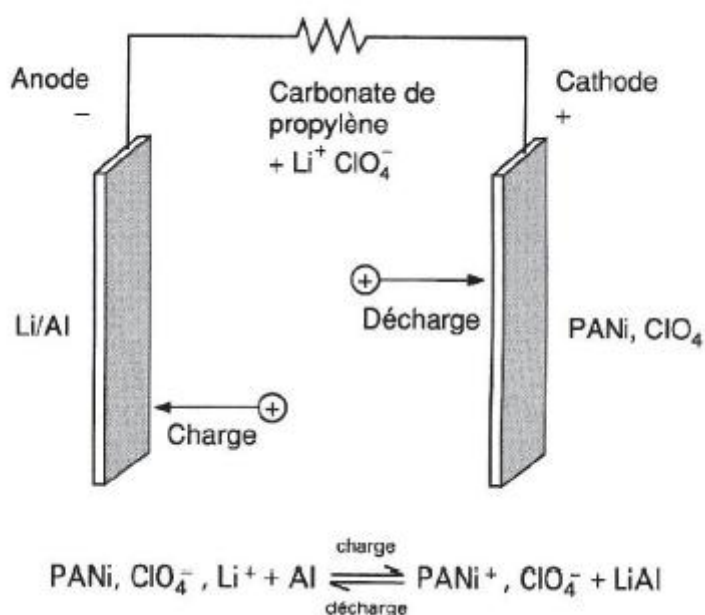
**Figure III-10 :** Dispositifs électroniques ou optoélectroniques à base de polymères conjugués : diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques et transistors à effet de champ (de gauche à droite).

Nous allons présenter en détail seulement les applications des polymères conducteurs qui sont potentiellement intéressantes pour les matériaux hybrides, sujet de cette thèse. Plus particulièrement, il s'agit des applications (optoélectroniques).

### III-8.1. Batteries rechargeables organiques

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes.

Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la figure (III-11). Une des électrodes est réalisée à partir de PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions  $\text{Li}^+$ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion  $\text{Li}^+$  redevient du lithium et se dépose sur Li/Al. La capacité d'une telle batterie est de l'ordre de 150 Ah/kg. Cela est tout à fait honorable en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg.



**Figure III-11 :** Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.

### III-8.2. Protection des métaux contre la corrosion

Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anti-corrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la figure (III-12).

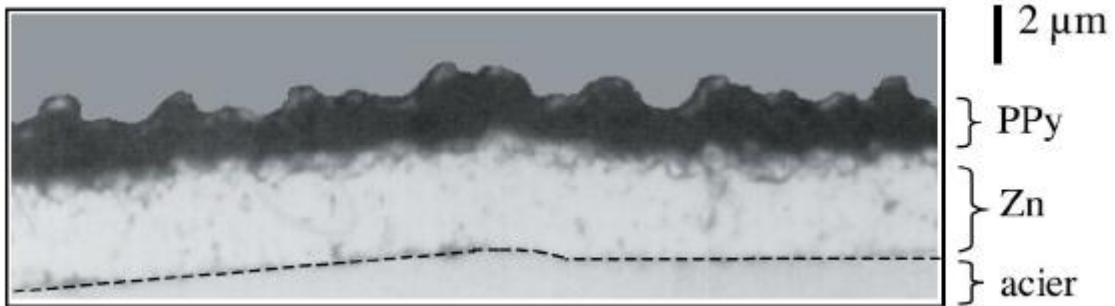


Figure III-12 : Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.

### III-8.3. Diodes électroluminescentes organiques (OLED)

L'OLED est une technologie d'affichage lumineux qui vise à remplacer peu à peu les affichages à cristaux liquides (LCD). Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique est montrée dans la figure (III-13), elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons, et une couche émettrice. Ces couches sont prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière.

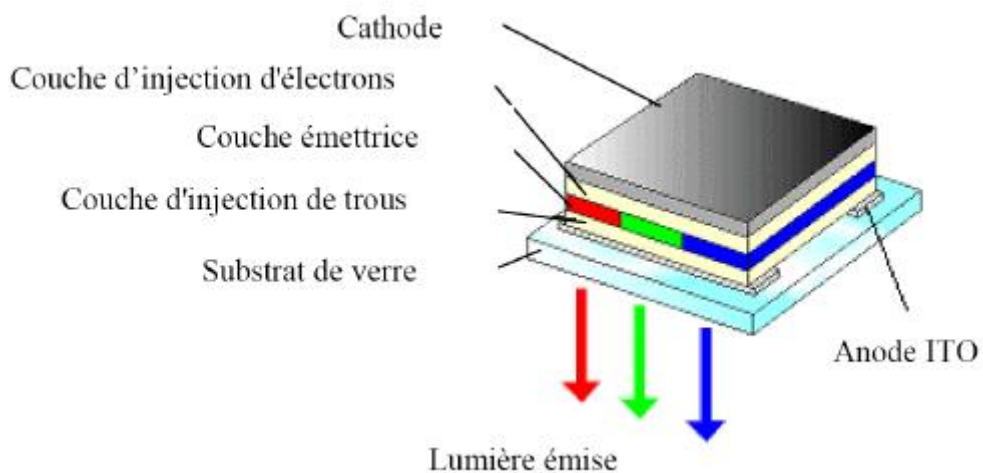


Figure III-13 : Schéma d'une cellule typique de l'OLED.

Le plus grand intérêt des OLED à base de polymères conducteurs est de pouvoir produire des écrans flexibles. La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable et présentée par SONY pendant le CES 2009 (Consumer Electronics Show) à Las Vegas. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur (Figure III-14).



Figure III-14 : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.

### III-8.4. Cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque (cellule solaire PV) utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière.

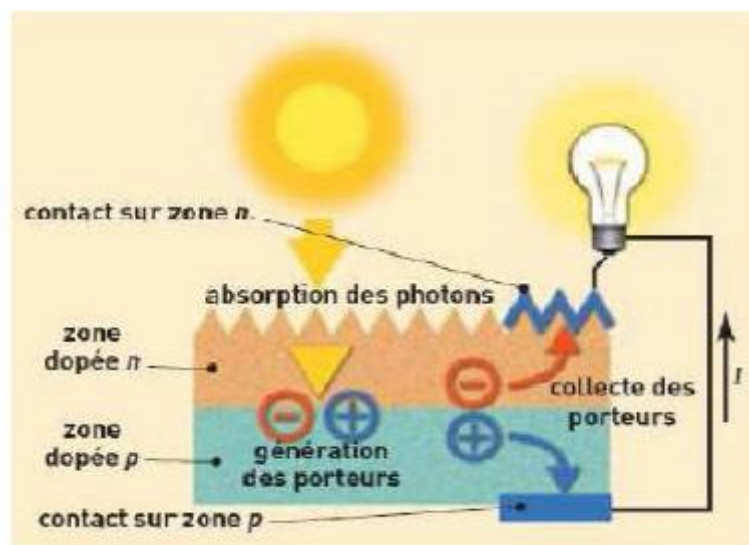


Figure III-15 : Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Le principe de l'effet photovoltaïque est le suivant :

1. Les "grains de lumière"- les photons - heurtent la surface du matériau photovoltaïque disposé en cellules ou en couche mince,
2. Ils transfèrent leur énergie aux électrons présents dans la matière, qui se mettent alors en mouvement dans une direction particulière,
3. Le courant électrique continu qui se crée est alors recueilli par des fils métalliques très fins connectés les uns aux autres et acheminé à la cellule suivante.

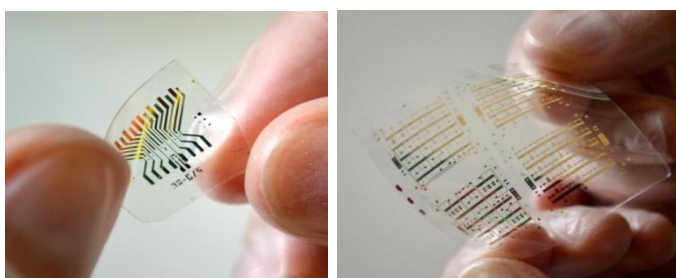
### III-8.5. Blindage électromagnétique

La multiplication d'appareils électroniques voit émerger la nécessité de réaliser des blindages de protection contre les interférences électromagnétiques. Cette fonction est généralement assurée par des métaux comme le cuivre. Cependant avec la miniaturisation des dispositifs, il est parfois difficile de déposer du cuivre entre les composants. De plus, les blindages métalliques sont peu flexibles et surtout ont une masse assez élevée. Les polymères conducteurs peuvent présenter une bonne conductivité et une bonne permittivité électrique tout en possédant des propriétés mécaniques intéressantes. Ils peuvent de ce fait répondre à ce besoin tout en étant moins dense, plus flexible et moins sujet à la corrosion.

On peut également citer d'autres applications en cours de développement comme par exemple, les OFET (Transistors à effet de champ organique), les super-condensateurs ou encore les capteurs de gaz etc. Ces matériaux innovants qui combinent à la fois les propriétés du plastique classique et celles du métal ont déjà ouvert la voie à une multitude d'applications et s'introduisent peu à peu dans notre vie quotidienne [26].

### III-8.6. Transistor organique

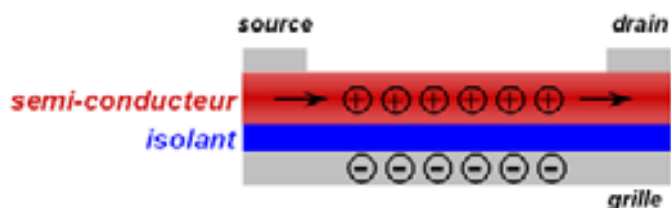
L'idée de réaliser des transistors organiques est née à la fin des années. Depuis, les transistors élaborés à partir de polymères ou de petites molécules organiques sont envisagés comme une alternative aux transistors inorganiques classiques pour certaines applications telles que les matrices actives d'écrans. Bien évidemment, à cause des faibles mobilités des matériaux organiques, ce type de transistors ne peut rivaliser avec les performances des transistors à effet de champ à base de Si ou de Ge qui possèdent des mobilités 1000 fois plus importantes. Les transistors à effet de champ organiques ne sont pas adaptés pour un usage à hautes fréquences. Toutefois, ils se placent comme de très bons candidats pour des applications peu coûteuses à faible complexité technologique, avec de basses températures de réalisation et sur de grandes surfaces. La souplesse de ces matériaux est aussi exploitable. On pense à des matrices actives d'écrans à cristaux liquides ou à base de diodes organiques mais on peut aussi évoquer la réalisation de capteurs, de circuits intégrés, de papiers électroniques, de badges d'identification électronique.



**Figure III-16 :** Fabrication des transistors à grande vitesse sur un film plastique.



### II-8.7. Transistors à effet de champs



**Figure III-17** : Représentation schématique d'un transistor à effet de champ.

La dernière application des polymères conjugués qui sera traitée ici un peu plus en détail concerne les transistors à effet de champs, très utilisés dans les microprocesseurs et les puces électroniques. Ce type de transistor est un dispositif constitué d'une couche semi-conductrice (composée en l'occurrence par le polymère conjugué) sur laquelle sont déposées deux électrodes, la source et le drain, séparé d'une troisième électrode, la grille, par une couche mince d'isolant (Figure III-21).

Si aucune tension n'est appliquée sur la grille, le transistor est dit « OFF » et il n'y a pas de courant entre la source et le drain. L'application d'une tension entre la grille et la source conduit à la formation d'un champ électrique par l'injection de charges contrôlée dans la couche semi-conductrice. Le transistor est alors à l'état « ON » (état conducteur) et on mesure un courant entre la source et le drain. La concentration de porteurs de charges dépend de la tension [32].

Les caractéristiques limitantes pour des transistors à base de polymère sont la mobilité des porteurs de charges, ainsi que le rapport des courants ON/OFF (idéalement  $> 10^6$ ). Ces facteurs sont plus faibles que pour des transistors à base de silicium (monocristallin), ce qui restreint leur application à la fabrication de composants électroniques flexibles à bas coût.

## Références

- [1] B. Aroua, Analyse Expérimentale De La Performance Thermoélectrique Des Modules Générateurs, Université De Montréal, **Avril 2015**.
- [2] La thermoélectricité, Etude bibliographique, Roux-Briffaud jonas MP1 A2, **26/05/2008**.
- [3] R. Bude, Synthèse et Caractérisation De Matériaux Thermoélectrique Nano-structurés, Université Paris-Saclay Préparée a Centrale Supélec, **16 Avril 2018**.
- [4] R. Pothin, Synthèse, Caractérisation et mise en forme de nouveaux matériaux thermoélectrique à base de ZnSb, Université Montpellier, **20/06/2016**.
- [5] Etienne YVENOU, Développement de modules thermoélectriques imprimés et flexibles pour des applications à température ambiante, Université Grenoble Alpes, **25 Octobre 2017**.
- [6] B. Lenoir, Introduction à la thermoélectricité, Université de lorraine, **6 Juillet 2012**.
- [7] Georges Asch et coll, Les capteurs en instrumentation industrielle (Livre).
- [8] R. Zermi, Etude et élaboration du siliciure de manganèse semi-conducteur pour application thermoélectrique, Université de Mouleud Mammeri de Tizi-Ouzou, **10/06/2013**.
- [9] H. Gidik, Réalisation d'un fluxmètre thermique a gradient tangentiel de température à paroi auxiliaire textile intégrant des fils thermoélectrique : application à la mesure des transferts thermiques, Université des sciences et thermologies de lillei, **14 Décembre 2015**.
- [10] A. Luc, Modélisation du transport thermoique dans des matériaux thermoélectriques, thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie-Paris VI, **2016**.
- [11] Prieto Vargas Lurdez, Optimisation du rendement thermoélectrique de modules Générateurs à parttes Segmentées, Université de Montréal, **Aout 2015**.
- [12] <http://www.Futura.Sciences.Com>.
- [13] Y. Djebbloum, Généralité sur les matériaux composites, **2004**.
- [14] D. Boudmagh, Synthèse et Etude de Matériaux thermoélectriques du système  $Mg_2 Si_{1-x} Sn_x$ , Université de Grenoble, **29 Mars 2010**.
- [15] S. Ferhat, Générateurs thermoélectriques imprimés sur substrat souples à base de matériaux hybrides des applications autour de la température ambiante, Université de Limoges, **12 Juin 2018**.
- [16] O.Trabelsi, Etude des Matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé Sol-gel Université de Reims champgne-Ardenne, **12/12/2001**.
- [17] Thi thanh xuan vo, nanomatériaux pour applications thermoélectriques, thèse de doctorat, université paris-sud, **2015**.
- [18] B, Le noir, J.P.Michenaud et A.Dauscher, Thermoélectricité des principes aux applications, Technique de l'ingénieur, **2010**.
- [19] O. Midegue, production du froid par effet Peltier dans une salle informatique, Uninversité Saad Dahlab Blida, **2016**.

- [20] C. Favarel, Optimisation de générateurs thermoélectriques pour la production d'électricité, thèse de doctorat, L'université De Pau Et Des Pays De L'Adour, 2 juillet 2014.
- [21] M. Zouak, Etude et réalisation d'un dispositif hybride photovoltaïque-Thermoélectrique, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, **02/09/2019**.
- [22] J.G. Stockholm, Génération Thermoélectrique, Marvel Thermoelectrics -11 rue Joachim du Bellay, Marsinval F-78540 Vernouillet, France. **22 Mars 2002**.
- [23] M. Zoui, Etude expérimentale d'un module thermoélectrique avec réalisation d'une application à effet Peltier, Mai **2017**.
- [24] L. Andriea, Modélisation du transport thermique dans des Matériaux thermoélectriques. **8 Avril 2016**.
- [25] P. Weiss, La chimie des polymères, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires [Umvf.univnantes.fr/odontologie/enseignement/chap.3/site/.../cour.pdf](http://Umvf.univnantes.fr/odontologie/enseignement/chap.3/site/.../cour.pdf), **2009-2010**.
- [26] L. Chenghura, Caractérisation électriques de polymères conducteurs intrinsèques polyaniline / polyuréthane dans une large gamme de fréquences (DC à 20 GHz), Université de littoral cote d'opale Ecole Doctorale SPI, **02/07/2010**.
- [27] Y.Hattab, Etude de l'évolution des propriétés électrique et thermique de nanocomposites polymères-Argiles en milieux agressifs, Thèse de doctorat, Université des sciences et de technologie d'Oran.
- [28] Thanh-Hai Le, Yukyung Kim, and Hyeonseok Yoon, Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. Inherent molecular structure, **2017**.
- [29] M. Bouziane, Élaboration d'un composite Polyaniline/polystyrène destiné à l'emballage antistatique, Mémoire de master, Université Dr. Moulay Tahar De Saida, **2015**.
- [30] L. Dai, Intelligent macromolécules for Smart devices : From Materials Synthesis to Device Applications, Springer-Verlag London Limited, **2004**.
- [31] Benhamou, Contribution à l'étude théorique de l'efficacité du blindage électromagnétique multicouche à base de polymères conducteurs : Cas d'une incidence oblique. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, **2016**.
- [32] C.Querner, thèse de doctorat, Synthèse et inorganiques à base d'architectures  $\pi$ -conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI Université du Joseph Fourier, **2005**.

# **Conclusion générale**

## Conclusion général

L'utilisation de la thermoélectricité en thermométrie connaît un grand succès depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle et en réfrigération portable depuis les années 2000, mais des recherches scientifiques se poursuivent dans cette discipline jusqu'à leur arrivée sur les La thermoélectricité organique est un champ qui est encore à ses débuts et présente beaucoup d'opportunité d'exploration. L'émergence récente des technologies d'objets connectés et de communication machine à machine, ainsi que les problèmes énergétiques et la menace du réchauffement climatique pourraient faire des dispositifs thermoélectriques organiques un marché important. Pour que les produits thermoélectriques trouvent leur place dans ce contexte d'émergence de nouvelles technologies, encore faut-il surmonter des barrières liées aux performances et aux procédés de fabrication des dispositifs thermoélectriques.

Le travail présenté dans ce mémoire s'est focalisé sur l'étude théorique des propriétés thermoélectrique des matériaux, en particulier les matériaux organiques (polymères conducteurs) après cette étude théorique on peut conclure que les matières plastiques ou en langage de chimie « les polymères » sont des éléments constitués de macromolécules elles-mêmes constituées de nombreux enchaînements répétés d'un même motif, c'est-à-dire le monomère, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. A la différence des matériaux conducteurs, les polymères de types organiques (constitués principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène) résident en leur faible poids à volume donné et leurs bonnes propriétés mécaniques (élasticité, ductilité, résistance à la rupture.

Ces matériaux peuvent présenter des caractéristiques électriques relativement similaires aux conducteurs classiques avec un poids plus léger, un faible coût, et une bonne stabilité environnementale. Au cours des dernières décennies, plusieurs travaux de recherche de conception de matériaux thermoélectriques à base de polymères conducteurs ont été réalisés pour bénéficier les avantages qu'offrent ces matériaux par rapport aux matériaux classiques.

Dans les perspectives j'envisage d'étudier profondément les propriétés thermoélectriques d'1 polymère conducteur afin d'améliorer son facteur de mérite dont l'objectif est son utilisation optimale dans le milieu industriel.

## ملخص

المواد الكهروحرارية هي سبائك من المعادن أو المركبات الكيميائية التي يمكن أن تحول الطاقة الحرارية إلى طاقة كهربائية والعكس صحيح, حاليا يتم استخدامها لتبريد الحالة الصلبة والحرارة المهدرة وكذلك إنتاج الطاقة الكهربائية في الفضاء السحيق. ووجد أن للمعادن عدة مساوئ مما اجبر الخبراء للبحث عن بدائل أفضل للمعادن حيث وجد و أن البوليمرات الموصولة لها دور كبير ومهم في توصيل الكهرباء و أن أهم ما يميز استعمالها هو كلفة التصنيع المنخفضة وسهولة الطي, وقد ظهرت تطبيقاتها التكنولوجية في الخلايا الضوئية والتدريج الإلكتروني

**الكلمات المفتاحية :** المواد الكهروحرارية, سبياك, بالتنيه, تومسن, البوليمرات الموصولة.

## Résumé

Les matériaux thermoélectriques sont des alliages des métaux ou des composés chimiques qui peuvent transformer l'énergie thermique en énergie électrique et vice versa. Actuellement sont utilisé pour le refroidissement à l'état solide, la chaleur résiduelle et la production d'électricité dans l'espace lointain.

Les scientifiques ont continué à rechercher des meilleurs alternatives aux métaux, car ils ont constaté que les polymères connectés ont un grand rôle important dans la conduite de l'électricité et que la caractéristique la plus importante de leur utilisation est le faible cout de fabrication et la facilité de pliage.

Les polymères conducteurs sont des matériaux prometteurs pour des applications technologiques telles que les cellules photovoltaïques, blindage électronique, ect.....

**Mots clés :** les matériaux thermoélectriques, Seebeck, Peltier, Thomson, les polymères conducteurs.

## Abstract

The thermoelectricity of materials are alloys of metals or chemical compounds which can transform thermal energy into electrical energy. Nowadays, they are used for solid state cooling. Residual heat and electrical pollution in deep space scientists continued to research for better alternatives to metals because they found that the polymers connected have a large (big) and important role in the conduct of electricity and that the most important feature of their use and ease of folding. Conductive polymers are promising materials for technological applications such as photovoltaic electronic shielding cells, ect.....

**Key words :** thermoelectricity of materials, Seebeck, Peltier, Thomson, conducting polymers.