

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou Arreridj Faculté  
des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم علوم المادة

## Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLOME DE : Master

Filière : physique

Option : physique des Matériaux

THÈME

**Contribution à l'étude théorique des propriétés thermoélectriques  
des matériaux (Cas : l'oxychalcogénure)**

Préparé par :

*Iratni Meriem*

Soutenu le : / / 2021

Devant le jury :

Président : *A. Bentabet*

Rapporteur : *F. Mechouma*

*Université de Bordj Bou Arreridj*

Examineur : *S. Daoudi*

**Année Universitaire 2020-2021**



## الإهداء

الى من احمل اسمه بكل افتخار  
الى من علمني العطاء دون انتظار  
الى اعز رجل في حياتي ابي حفظك الله و اطال في عمرك  
يا من دعائها سر نجاحي  
و صوتها بلسم جراحي  
الى اغلى امرأة في الكون امي حفظك الله  
الى الشخص الذي قدم لي مشورات محفزة ودعم بالإضافة إلى فرص لجعلي سعيدة وواثقة من  
نفسي لإراحة ذهني وفكري خلال مشواري هذا  
الى كل عائلة ارتتني و اخص بالشكر الى توأم روحي امال. عبد الكريم . ياسمين. دنيا  
. وياسين  
الى صديقتي مروى  
زهرة; سارة, احلام , ام الخير, نهاد, امال, اميرة, نظرة, هدى, زهية, حياة, بهية, رانيا, دنيا.  
مليكة

*Iratni meriem*

## ***Remerciement***

En premier lieu je remercie **Dieu**, le tout puissant auquel je témoigne  
Ma gratitude car il m'a donné le courage et la patience pour mener à bien

Ce travail jusqu'à la fin.

J'exprime mes profonds remerciements à mon encadreur, Monsieur  
**Mechouma Farid** professeur à l'Université de BBA, d'avoir proposé

Et dirigé mes travaux de recherche.

Je tiens avant tout à remercier du fond du cœur professeur

**Sahnoun Yacine** et **Daoudi Salim** et **Laterache Abdelhakim,**

**Kebir Hada.**

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à tous les enseignants du  
Département de physique des matériaux pour leurs conseils et leurs  
orientations durant ma carrière universitaire.

***Iratni meriem***

# LISTE DES FIGURES

## Figure chapitre I :

<b>Figure I.1</b> : Chronologie des personnages importants de la thermoélectricité.....	03
<b>Figure I.2</b> : Schéma de principe de l'effet Seebeck pour un thermocouple [7].....	04
<b>Figure I.3</b> : Schéma de principe de l'effet Peltier [9].....	05
<b>Figure I.4</b> : Schéma d'une cellule à effet Peltier.....	05
<b>Figure I.5</b> : Schéma de fonctionnement d'effet Thomson.....	06
<b>Figure I.6</b> : La figure du mérite est utilisée pour déterminer l'efficacité des thermocouples et des générateurs thermoélectriques. Dans les formules correspondantes, le facteur de mérite apparaît sous le nom de ZT.....	07
<b>Figure I.7</b> : Schéma de montage d'un thermocouple.....	08
<b>Figure I.9</b> : les types de thermocouple.....	08
<b>Figure I-10</b> : Générateur et refroidisseur thermoélectrique [15].....	09
<b>Figure I.11</b> :a) Module thermoélectrique, b) Thermocouple [18].....	10
<b>Figure chapitre II :</b>	
<b>Figure II.1</b> : les métaux.....	11
<b>Figure II.2</b> : FEM en fonction de la température de thermocouples.....	12
<b>Figure II.3</b> : Composition d'un matériau composite.....	13
<b>Figure II.4</b> : Réseau interpénétré.....	14
<b>Figure II.5</b> : Nano-composite particulaire.....	15
<b>Figure II.6</b> : Structure de cage des skutterudites [26].....	16
<b>Figure II.7</b> : Les clathrates.....	17
<b>Figure II.8</b> : les semis Heuslers.....	18
<b>Figure II.9</b> : Les polymères.....	19

<b>Figure II.10</b> : conservation de certains produits (Choisir un réfrigérateur médical pour la conservation du sang - IC Store Blog, Professional Réfrigération Equipment).....	20
<b>Figure II.11</b> : Industries alimentaires.....	21
<b>Figure II.12</b> : Radio-isotope Thermoélectrique Générateur (RTG).....	22
<b>Figure II.13</b> : utilisation l'énergie thermique pour refroidir des puces informatiques.....	23
<b>Figure II.14</b> : Le corps humain comme source d'énergie électrique.....	24
<b>Figure chapitre III:</b>	
<b>Figure III.1</b> : Diagramme de diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld de BiCuSeO à 300K.....	25
<b>Figure III.2</b> : Structure cristallographique pour BiCuChO et tétraèdre CuCh4.....	26
<b>Figure III. 3</b> : Densité d'état calculée pour BiCuSeO.....	27
<b>Figure III.4</b> : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température et du champ magnétique pour BiCuSeO.....	28
<b>Figure III.5</b> : Evolution de la conductivité thermique totale, de réseau et électronique en fonction de la température.....	29
<b>Figure III.6</b> : Evolution en fonction de la température du facteur de puissance (a) et du facteur de mérite (b).....	30

### Liste de tableau :

<b>Tableau II</b> : des domaines .....	01
<b>Tableau III</b> : Caractéristiques cristallographiques principales du composé BiCuSeO.....	02

## *Sommaire*

Dédicace.....	01
Remerciements.....	02
Liste des figures.....	03
Introduction générale .....	04

### *Chapitre I : Les effets thermoélectriques*

I.1 Historique.....	06
I.2 Introduction.....	07
I.2.1 Les effets thermoélectriques.....	07
I.2.1.1 L'effet Seebeck.....	08
I.2.1.2 L'effet Peltier.....	07
I. 2.1.3 L'effet Thomson.....	07
I.3 Les coefficients thermoélectriques.....	08
I-3.1. Coefficient de Seebeck.....	08
I.3.2 Coefficient de Peltier.....	08
I.3.3. Coefficient de Thomson.....	08
I.4. Les grandeurs physiques.....	09
I.4.1 La conductivité électrique $\sigma$ .....	09
I.4.2 La conductivité thermique k.....	09
I.4.3 Facteur de mérite (ZT).....	09
I.5 Thermocouples.....	10
I.5.1 Différents types de thermocouples.....	10
I.6 Générateur thermoélectrique.....	11
I.7 Les modules thermoélectriques.....	12
I.7.1 Configuration des modules thermoélectriques.....	12
I.8 Les avantages et les inconvénients des dispositifs thermoélectriques.....	13
I.8.1 Les avantage.....	13
I.8.2 Les inconvénients.....	13

### *Chapitre II Classification des matériaux thermoélectriques*

II.1 Généralités .....	14
II.2 Différentes catégories de matériaux .....	15
II.3 Les matériaux thermoélectriques .....	16

II.3.1 Les types des matériaux thermoélectriques .....	16
II.4.1.1 Les matériaux semi-conducteurs .....	17
a) Matériaux type PbTe, SnTe et leurs dérivés .....	17
b) Matériaux type Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> et leurs dérivés .....	17
c) Matériaux type Si-Ge.....	17
II.4.2 Les matériaux conducteurs .....	18
II.4.2.1 Caractéristiques thermoélectriques des conducteurs (thermocouples) .....	18
II.4.3 Les matériaux composites .....	19
II.4.3.1 Les types de matériaux composites .....	19
II.4.3.2 L'avantage principal des matériaux composites .....	19
II.4.4 Les matériaux organiques .....	20
II.4.5 Matériaux hybrides .....	21
II.4.5.1 Classification des matériaux hybride .....	21
II.5 Les grandes familles des matériaux .....	22
II.5.1 les matériaux classiques .....	23
II.5.2 Nouveaux matériaux .....	24
II.5.2.1 Skutterudites .....	24
II.5.2.2 Les clathrates .....	24
II.5.2.3 Les semis Heuslers .....	24
II.5.2.4. Les Oxydes .....	24
II.5.2.5. Les polymères .....	24
II.6 Utilisations des matériaux thermoélectriques (les applications) .....	25
II.6.1. Applications des générateurs thermoélectriques .....	25
II.6.2 Applications thermoélectriques de refroidissement .....	25
II.6.3. Les Applications pour l'Espace .....	25
II.6.4.Les Applications Actuelles .....	25
II.6.5. Les applications futures .....	25
<b><i>Chapitre III les oxychalcogénure</i></b>	
III.1.Introduction .....	26

III.2 .Nouveaux matériaux et concept PGEC.....	27
III.3. Structure cristallographique .....	28
III.4. Structure électronique.....	29
III.5. Propriétés de transport .....	30
III.5.1. Résistivité électrique .....	30
III.5.2.Propriétés de transport thermique.....	30
III.6. Voies d'amélioration possible .....	31
Conclusion général.....	32
Référence .....	33
Résumé.....	34

## *Introduction Générale*

Les trois effets électrothermiques développés par Seebeck, Peltier et Thomson sont apparus au début du XIXe siècle et ont révélé un nouveau phénomène physique présent dans certains matériaux, qui permet de convertir un flux de chaleur en énergie électrique et inversement.

Les développements qui ont caractérisé l'histoire de l'énergie thermique ont été classés en deux grandes périodes. La première période, entre 1821 et 1850, concerne la découverte des trois effets thermoélectriques mais aussi la compréhension de ces effets au niveau macroscopique. Les scientifiques mettent ensuite en évidence les applications potentielles des matériaux thermoélectriques dans la réfrigération, la mesure de la température et même la production d'électricité. Cependant, malgré ces nombreuses possibilités, le domaine de l'énergie thermique n'a connu un nouvel essor important qu'à la fin des années 1930. Cette seconde période de progrès dans la compréhension des phénomènes physiques, au niveau microscopique en particulier, reflète les nombreuses avancées réalisées dans le domaine des matériaux semi-conducteurs. En fait, cette période est caractérisée par la découverte et l'amélioration de nouveaux matériaux qui sont encore utilisés à ce jour dans les dispositifs thermoélectriques. Ces dispositifs thermoélectriques, contrairement aux dispositifs "traditionnels", présentent de nombreux avantages dans leur utilisation, tels qu'une longue durée de vie, l'absence de pièces mobiles ou de gaz nocifs. Cependant, malgré tous ces développements et leurs nombreux avantages, les matériaux thermoélectriques, à l'heure actuelle, sont principalement confinés à des applications spécialisées, en raison de leur coût de production élevé et de leurs faibles performances. Ainsi, ils sont utilisés, par exemple, pour refroidir des conteneurs permettant le transport d'organes, ou pour générer de l'électricité dans des sondes spatiales ; Deux domaines où la fiabilité et la durabilité priment sur les coûts de fabrication. Le nombre d'applications peut augmenter de façon exponentielle avec l'identification de nouveaux matériaux ou l'amélioration de matériaux existants afin d'améliorer significativement leurs rendements. De plus, le contexte économique et environnemental actuel tend à favoriser le développement des énergies renouvelables. En effet, avec les besoins énergétiques croissants de la population, la baisse des énergies fossiles, mais aussi la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre, il est impératif que les gouvernements et les fabricants trouvent des alternatives aux appareils traditionnels. L'une de ces alternatives peut être la thermoélectricité, car elle permet d'envisager la valorisation de grandes quantités de chaleur perdue (industrie, automobile, corps humain, etc.) en énergie électrique. L'émergence de ces nouveaux intérêts depuis les années 1990 a favorisé le

développement de nouvelles méthodes de recherche dans le domaine de la thermoélectricité. Les deux principaux axes de recherche sont d'une part le développement de matériaux connus sous de nouvelles formes de petites dimensions (nanostructures, nano-fils ... etc.) et d'autre part le développement de nouveaux matériaux avec structures complexes (skutterudites, clathrates...).

L'objectif de mon travail est l'étude des propriétés thermoélectriques des matériaux dont le choix de l'oxychalcogénure pour une étude détaillée, donc pour atteindre cet objectif le mémoire présenté est articulé autour des axes suivants :

Le premier chapitre donne un aperçu général sur les concepts de base de la thermoélectricité (effets et modules thermoélectriques), le second chapitre est consacré à la classification des matériaux thermoélectriques (types et propriétés), enfin une étude détaillée de l'oxychalcogénure sera l'objectif du troisième chapitre (propriétés structurales, électronique, thermiques et voies d'amélioration). Enfin le travail est achevé par une conclusion générale .

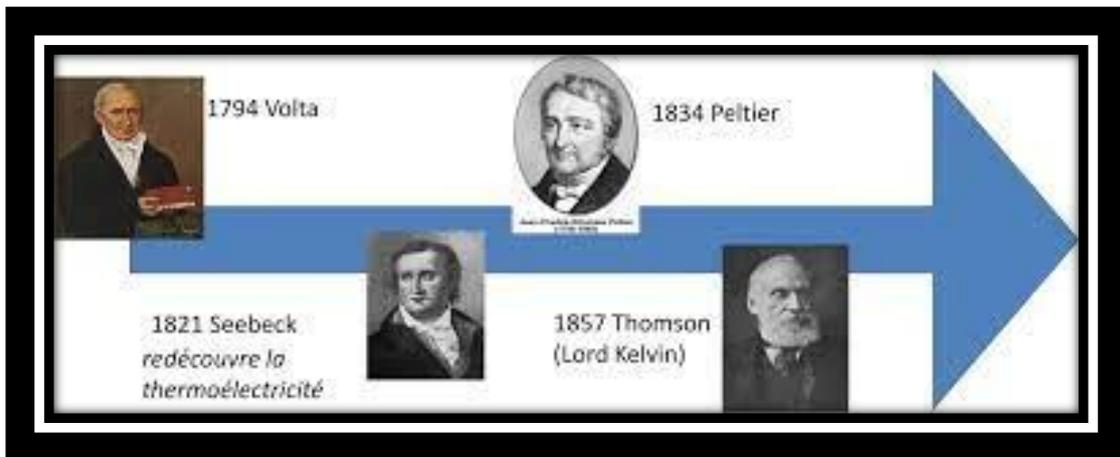
# *Chapitre I*

## *Les effets Thermoélectriques*

## I.1 Historique

- ❖ Le premier des effets thermoélectriques fut d'abord observé par le physicien Thomas Johann Seebeck en 1821. Il remarqua qu'une aiguille métallique était déviée lorsqu'elle était placée à proximité d'un circuit formé de deux conducteurs différents dont les jonctions n'étaient pas à la même température. Cependant, à cette époque l'électromagnétisme attirait principalement l'attention de l'élite intellectuelle et Seebeck s'obtient à utiliser son effet pour expliquer le magnétisme terrestre [1].
- ❖ En 1834, le physicien Français Jean Peltier montre qu'en faisant circuler un courant continu dans une succession de conducteurs différents, il s'établit une différence de température entre les jonctions de deux matériaux différents, ce qui produit un échange de chaleur entre la jonction froide qui absorbe de la chaleur et la jonction chaude qui dégage la chaleur [2].
- ❖ Vingt ans plus tard, en 1851, William Thomson (Lord Kelvin) relie les coefficients Seebeck et Peltier sur la base d'arguments empruntés à la thermodynamique classique. Il prédit également un troisième effet thermoélectrique qu'il réussit à vérifier de manière expérimentale [3].
- ❖ En 1865, Robert Bunsen et Joseph Stefan montrent que les semi-conducteurs donnent également naissance à l'effet Seebeck avec un rendement très supérieur à ceux obtenus avec les matériaux conducteurs classiques (métaux) [4].
- ❖ En 1909, Altenkirch calcule pour la première fois, de façon correcte, le rendement D'un générateur thermoélectrique fondé sur l'effet Seebeck. Il est envisagé seulement l'utilisation Des métaux pour la construction des générateurs, et l'idée d'utiliser cet effet pour produire de l'électricité fut alors rejetée à cause du faible rendement (0,1%). Altenkirch réussit cependant à montrer qu'elles devaient être les propriétés d'un bon matériau thermoélectrique, à savoir un coefficient Seebeck élevé, une faible conductivité thermique, et une faible résistance électrique pour que les pertes par effet Joule soient minimisées [5].
- ❖ En 1950, Abraham Ioffe découvre que les semi-conducteurs dopés ont un effet thermoélectrique plus élevé que les autres matériaux [4] De nos jours, la thermoélectricité vit une période d'effervescence. Le protocole de Kyoto préconise le remplacement des combustibles fossiles par des moyens plus écologiques De conversion d'énergie, dont la thermoélectricité. Actuellement, deux axes de recherche dominant le spectre d'activité scientifique : d'une part, la fabrication à l'échelle Sub-micron de matériaux connus et

d'autre part, la recherche de nouveaux matériaux ayant une complexité chimique plus importante [6].



**Figure I.1 :** Chronologie des personnages importants de la thermoélectricité

## **I.2 Introduction**

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique qui consiste en la conversion directe d'une énergie thermique en électricité, et inversement, dans des matériaux appropriés. Il existe trois effets thermoélectriques qui résultent du couplage entre les phénomènes de conduction électrique et thermique : les effets Seebeck, Peltier et Thomson. Les performances d'un matériau thermoélectrique sont caractérisées par le facteur de mérite adimensionnel.

### **I.2.1 Les effets thermoélectriques**

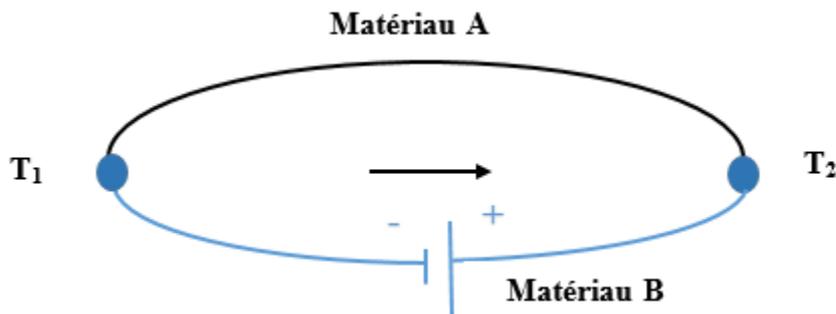
La découverte des trois effets thermoélectriques par Seebeck, Peltier et Thomson dans la première partie du XIXe siècle a mis en évidence un nouveau phénomène physique, présent dans certain matériau, qui permet de convertir un flux de chaleur en puissance électrique et réciproquement. Les différentes avancées qui ont marqué l'histoire de la thermoélectricité.

#### **I.2.1.1 L'effet Seebeck**

Découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck, en 1821, qui remarqua que l'aiguille d'une boussole est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de différente nature liés à leur extrémité par des jonctions dont elles n'ont pas la même température  $T$ .

Ce phénomène fut expliqué par l'apparition d'un champ magnétique, et crut même à fournir une explication de l'existence du champ magnétique terrestre. Ce n'est que plus tard que l'on comprit l'origine électrique du phénomène :

Soit 2 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.



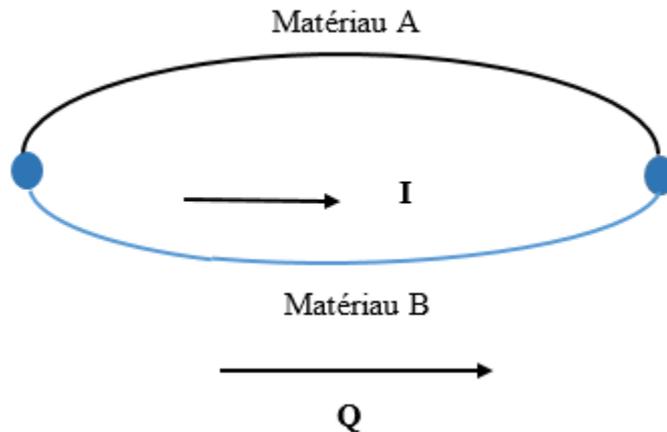
**Figure I.2 :** Schéma de principe de l'effet Seebeck pour un thermocouple [7]

Les deux jonctions sont portées à des températures différentes  $T_A > T_B$ . Une différence de potentiel  $\Delta V_{AB} > 0$  est alors observée. Celle-ci est fonction de la différence de Température  $\Delta T_{AB} = T_B - T_A$  [8].

### I.2.1.2 L'effet Peltier

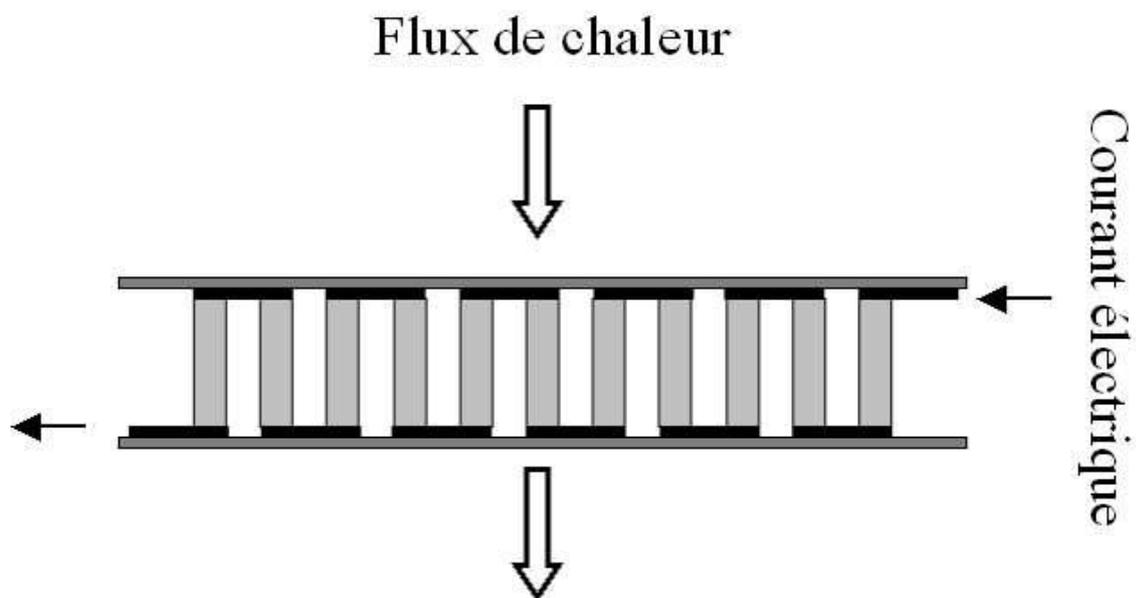
Découvert pas le physicien français Jean-Charles Peltier en 1834, qui un peut l'opposer de l'effet Seebeck, en imposant un courant électrique (une différence de potentiel) on constate l'apparition d'un flux de chaleur (une différence (ou gradient) de température).

Après avoir relié les extrémités d'un fil de bismuth à un accumulateur par l'intermédiaire de deux fils de cuivre, il a en effet constaté que l'une des jonctions cuivre/bismuth s'échauffait et que l'autre se refroidissait. Plus généralement, l'effet Peltier se manifeste lorsque l'on soumet deux types de conducteurs à une tension continue. Le sens du déplacement de la chaleur est fonction du sens de circulation du courant dans les conducteurs, ce qui assure la réversibilité du système.



**Figure I. 3** : Schéma de principe de l'effet Peltier [9].

L'effet Peltier est utilisé au cœur de modules ou cellules Peltier, un courant continu passe dans une succession de semi-conducteurs reliés entre eux, l'ensemble est pris en sandwich entre deux plaques d'un matériau conducteur de chaleur, l'une se charge positivement et s'échauffe, quant à l'autre se charge négativement et se refroidit.



**Figure I.4** : Schéma d'une cellule à effet Peltier

L'application la plus courante de ces modules est dans la réfrigération comme dans les laboratoires et hôpitaux qui les utilisent pour le refroidissement d'analyse et transport d'organes, aussi dans les systèmes de refroidissement pour les processeurs informatiques et

dans l'aéronautique et le domaine spatial exploite ce phénomène pour leur précision et fiabilité. [10]

### I. 2.1.3 L'effet Thomson

Découvert par le baron Kelvin William Thomson en 1851, il est très similaire à l'effet Peltier. La seule différence entre les deux réside dans le fait que l'effet Thomson existe pour un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction. Le matériau est soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur, ça signifie que lorsque le courant est fourni et qu'il y'a un gradient de température la chaleur est soit absorbée ou rejetée en fonction de la direction du courant fourni [11]

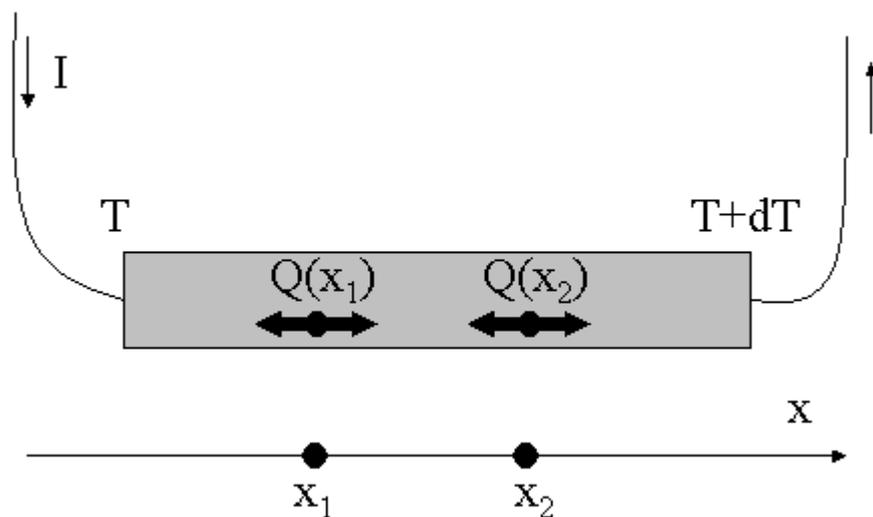


Figure I.5: Schéma de fonctionnement d'effet Thomson

## 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 :

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

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 Le coefficient Peltier

Cette fois-ci on fait passer un courant électrique  $I$  dans un circuit composé de deux matériaux qui va entraîner une libération d'une quantité de chaleur  $Q$  à une jonction et une absorption dans l'autre. [11]

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

**La chaleur :** La chaleur est une forme d'énergie (énergie de mouvement des molécules) qui va d'un point chaud (température plus élevée) vers un point froid (température moins élevée).

$$Q = m \cdot c_p \cdot T$$

avec :

$Q$  : quantité de chaleur de la matière [J]

$m$  : masse de matière [kg]

$c_p$  : chaleur massique de la matière à pression constante [J/kg/K]

$T$  : température de la matière [K]

### 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 :

$$dQdx = I\tau dTdx \quad (I.4)$$

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

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

$$S_{ab} = \pi abT \quad (I.5)$$

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

## I.4. Les grandeurs physiques

### I.4.1 La conductivité électrique $\sigma$

La conductivité électrique est une grandeur physique qui décrit dans quelle mesure une substance conduit le courant électrique. Elle détermine si une substance convient comme isolant ou comme conducteur électrique. Elle est également utilisée pour identifier les substances.

La mesure de la conductivité se fait indirectement en mesurant le courant qui s'établit à une tension donnée dans des conditions définies. [12]

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.

$$\zeta = 1/\rho = ne\mu \quad (I.7)$$

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 :

$$\mu = e\tau m^* \quad (I.8)$$

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 :

$$n = N_0 \exp \left( -\frac{EG}{2KBT} \right) \quad (I.9)$$

Où  $N_0$  est le nombre d'états possibles par unité de volume et  $EG$  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 [13].

#### **I.4.2 La conductivité thermique $k$**

La conductivité thermique (ou conductibilité thermique) d'un matériau est une grandeur physique qui caractérise sa capacité à diffuser la chaleur dans les milieux sans déplacement macroscopique de matière<sup>1</sup>. C'est le rapport de l'énergie thermique (quantité de chaleur) transférée par unité de temps (donc homogène à une puissance, en watts) et de surface au gradient de température. Notée  $\lambda$  ou  $K$  voire  $k$ , la conductivité thermique intervient notamment dans la loi de Fourier.

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.

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 :

$$k_r = C v_s l_{ph}^3 \quad (\text{I.11})$$

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 [13].

#### **I.4.3 Facteur de mérite (ZT)**

Un facteur de mérite est une grandeur utilisée pour caractériser les performances d'un dispositif, d'un système ou d'une méthode, afin de le comparer à un dispositif, système ou méthode alternatif. En ingénierie, les facteurs de mérite sont souvent définis pour certains

matériaux ou dispositifs afin de déterminer leur utilité relative. Dans le commerce, de tels facteurs sont souvent utilisés comme outils marketing afin de convaincre les consommateurs de choisir une marque particulière.

## Characterization of thermoelectric (TE) materials

A **figure of merit** is a quantity used to characterize the performance of a device, system or method, relative to its alternatives. In engineering, figures of merit are often defined for particular materials or devices in order to determine their relative utility for an application.

**Figure of merit for a thermoelectric material (temperature dependent):**

Increase of Seebeck coefficient  
(measured with LSR)

Increase of electrical conductivity  
(measured with LSR)

Aim: maximize the figure of merit

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

Direct ZT determination  
(Using Harman add-on with LSR)

Decrease of thermal conductivity  
(thermal diffusivity measured with LFA)

with

$$\lambda = \alpha \cdot c_p \cdot d$$

$\sigma$  = electrical conductivity [S/m]  
 $\lambda$  = thermal conductivity [W/mK]  
 $\bar{T}$  = mean temperature [K]  
 $\alpha$  = thermal diffusivity [mm<sup>2</sup>/s]  
 $c_p$  = specific heat [J/kgK]  
 $d$  = density [g/cm<sup>3</sup>]

www.linseis.com

LINSEIS

**Figure I.6 :**

La figure du mérite est utilisée pour déterminer l'efficacité des thermocouples et des générateurs thermoélectriques. Dans les formules correspondantes, le facteur de mérite apparaît sous le nom de ZT.

Dans l'équation de définition simple :

$$ZT = \text{coefficient Seebeck au carré} * \text{température absolue} * \text{conductivité électrique} / \text{conductivité thermique spécifique}$$

les valeurs du matériau doivent être prises en compte en fonction de la température et du temps.

Le facteur de mérite (ZT) définit si le matériau a de bonnes propriétés thermoélectriques ou non. Nous retrouvons ce facteur dans l'expression du rendement  $\eta_{th}$ . Plus le facteur de mérite est élevé plus le matériau est bon.[14]

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

voire 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 [15].

### I.5 Thermocouples

Un thermocouple, ou couple thermoélectrique, est, en physique, un couple de matériaux dont l'effet Seebeck, découvert en 1821 par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck, est utilisé pour la mesure de la température. Ils sont bon marché et permettent la mesure dans une grande gamme de températures.

Un thermocouple est un montage exploitant l'effet Seebeck pour la détermination de la température. Celui-ci est constitué de deux fils de métaux différents, soudés à l'une de leurs extrémités. Cette jonction porte le nom usuel de « soudure chaude » et sera installé dans le milieu dont la température est à mesurer. Les deux autres extrémités sont à relier aux bornes d'un voltmètre. Les deux jonctions formées aux bornes du voltmètre portent le nom usuel de « soudures de référence » ou « soudures froides ». [16]

Il apparaît une tension  $e_{AB}$  aux extrémités restées libres.

Il est possible de déterminer la température de l'extrémité chauffée à partir de la mesure d' $e_{AB}$ .

On appelle :

- ❖ **Soudure chaude** : Jonction de l'ensemble thermocouple soumis à la température à mesurer : c'est la jonction Capteur.
- ❖ **Soudure froide** : Jonction de l'ensemble thermocouple maintenu à une température connue ou à 0 °C : c'est la jonction Référence. [17]

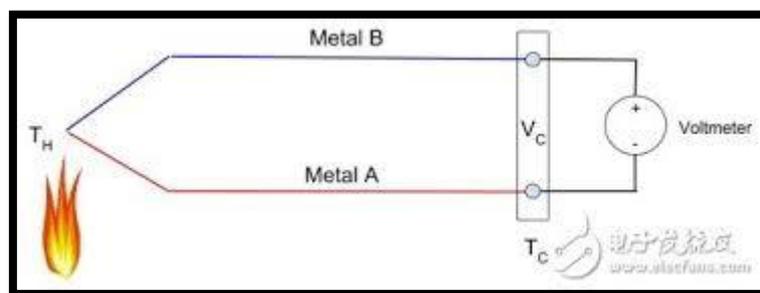


Figure I.7 : Schéma de montage d'un thermocouple.

### I.5.1 Différents types de thermocouples

Le domaine d'utilisation et le prix d'un thermocouple dépendent des deux métaux utilisés. A chaque couple de métaux, on associe une lettre normalisée. Voici les désignations correspondant aux principaux thermocouples utilisés dans l'industrie :

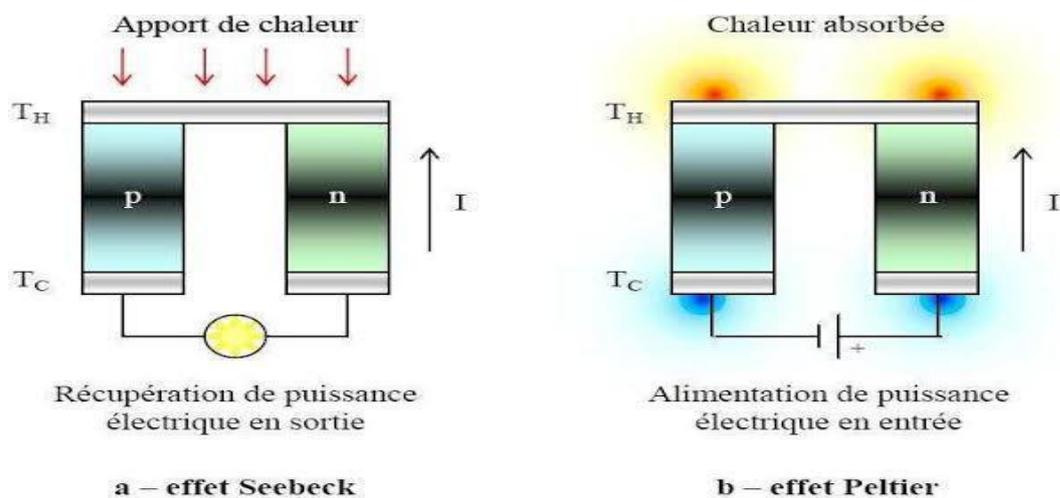
Symbole	Métaux		Domaine de Température (°C)
K	Ni-Cr	(+)	0 à +1100
	Ni-Al	(-)	
T	Cu	(+)	-185 à +300
	Cu-Ni	(-)	
J	Fe	(+)	+20 à +700
	Cu-Ni	(-)	
E	Ni-Cr	(+)	0 à +800
	Cu-Ni	(-)	
N	Ni-Cr-Si	(+)	0 à +1250
	Ni-Si	(-)	

Figure I.9 : les types de thermocouple

### I.6 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-10:** Générateur et refroidisseur thermoélectrique [15].

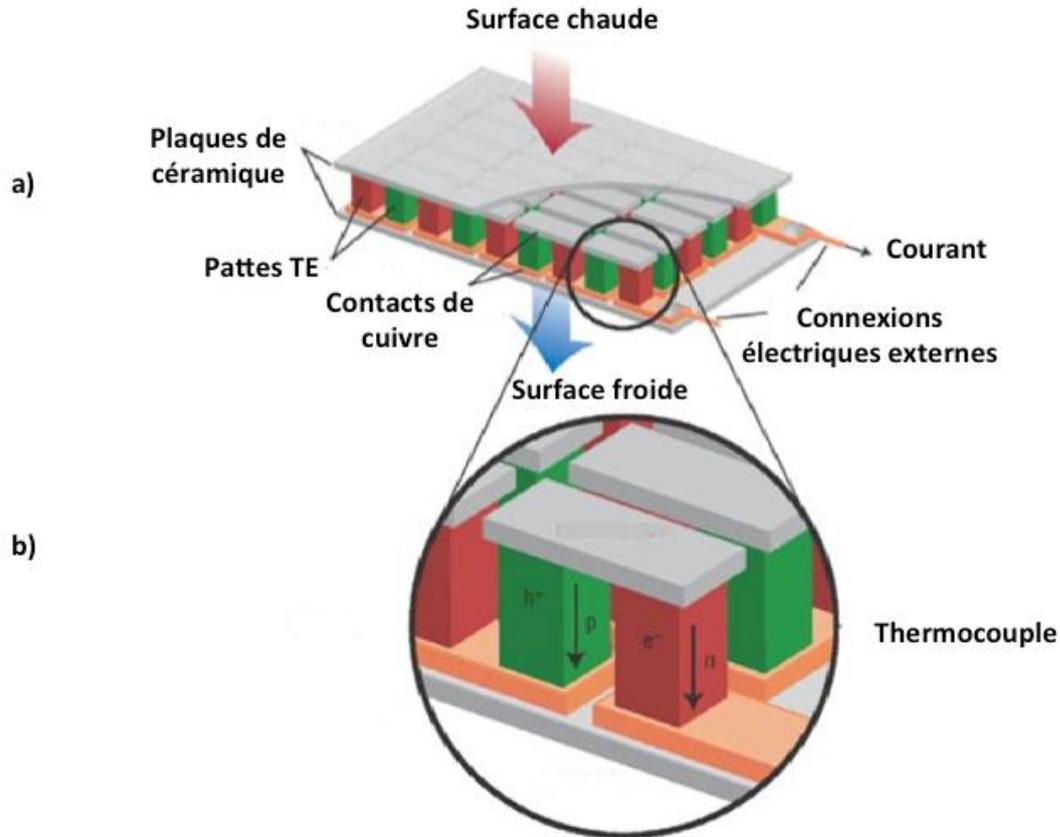
## I.7 Les modules thermoélectriques

### I.7.1 Configuration des modules thermoélectriques

Un module thermoélectrique est un dispositif composé de plusieurs thermocouples. Chaque thermocouple contient deux pattes : une patte formée par un semi-conducteur de type  $p$  et l'autre par un semi-conducteur de type  $n$ . Ces pattes sont reliées par des contacts de cuivre, qui est un bon conducteur électrique, ce qui permet de réduire l'effet Joule qui influe sur la performance du module.

L'ensemble de ces pattes est couvert par deux plaques de céramique qui permettent de maintenir en place l'assemblage des thermocouples et qui assurent une conduction de la chaleur acceptable ainsi qu'une bonne isolation électrique. Les pattes sont alors connectées thermiquement en parallèle et électriquement en série. L'alternance des pattes et des plaques de cuivre forme un circuit électrique.

La figure I-11 montre l'exemple d'un module conventionnel.



**Figure I.11:** a) Module thermoélectrique, b) Thermocouple [18]

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).

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

### I.8.1 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.

### **I.8.2 Les Inconvénients**

- ❖ Faibles performances.
- ❖ Coût

[19].

	<p><i>Chapitre II</i></p> <p><i>Les matériaux</i></p> <p><i>thermoélectriques</i></p>

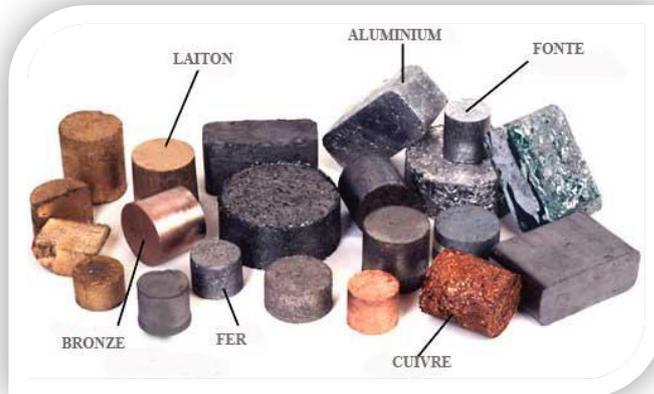
## **II.1 Généralités :**

**Qu'est-ce qu'un matériau ?**

**Les objets qui nous entourent, que nous manipulons quotidiennement,  
Sont tous constitués d'une matière choisie pour sa bonne adaptation à la  
Fonction de l'objet en question et au procédé utilisé pour conférer à  
L'objet la forme souhaitée. La notion de matériau est donc  
rigoureusement  
Indissociable de l'intérêt que peut présenter la substance en question  
Pour l'obtention d'un objet fini.**

## II.2 Différentes catégories de matériaux

Figure II.1 : les métaux.



### 2/ Les polymères

Ils sont composés de longues chaînes de monomères formant des unités qui se répètent. On distingue : les thermoplastiques, les thermodurcissables, les élastomères.

### 3/ Les nanomatériaux

Matériaux à l'échelle nanoscopique

### 1/ Les métaux

Les métaux sont en général des solides cristallins dans les conditions normales de température et de pression.

Les métaux conduisent généralement bien l'électricité et la chaleur; en tête : l'argent, le cuivre et l'or.

### 4/ Les céramiques

La céramique technique est une branche de la céramique qui traite des applications industrielles, par opposition aux créations artisanales (poterie), artistiques (céramique d'art) ou porcelaines. L'objectif de cette industrie est la création et l'optimisation de céramiques aux propriétés physiques spécifiques : mécaniques, électriques, magnétiques, optiques, piézoélectriques, ferroélectriques, supraconductrices...

### II.3 Les matériaux thermoélectriques

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

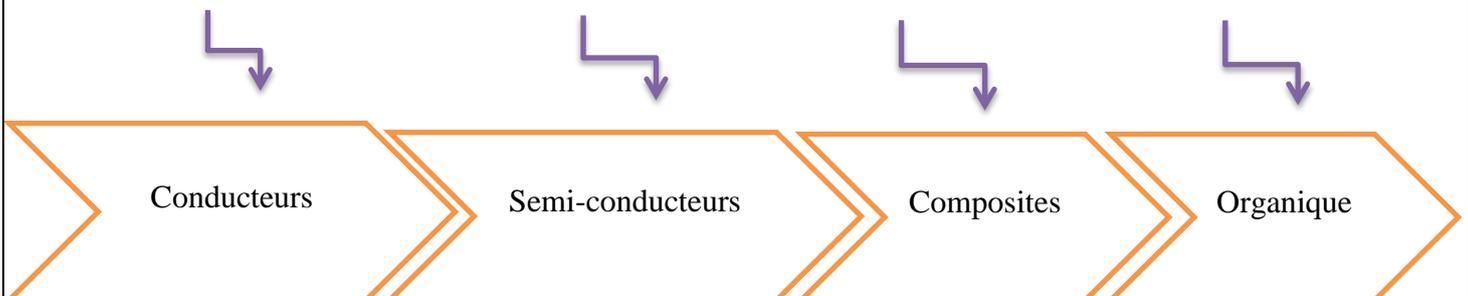
Certaines personnes peuvent demander : De quoi sont faits les matériaux thermoélectriques ?

Tout d'abord, il faut noter que la détection des matériaux thermoélectriques se fait en les exposant à la chaleur, et si la chaleur s'y propage plus vite qu'elle ne devrait l'être, il sera difficile d'obtenir une différence de température aux deux extrémités de ces matériaux, et donc ils ne sont pas à partir des matériaux requis, car la différence de températures C'est lui qui fabrique ce matériau.

Dans le même temps, les matériaux thermoélectriques doivent permettre aux électrons de se déplacer librement à travers eux, c'est-à-dire être un bon conducteur d'électricité. Lorsque la température de ces matériaux augmente, ces électrons se déplacent et se propagent rapidement du côté chaud au côté froid, ce qui est important dans les matériaux thermoélectriques, car la chaleur est transmise d'une électrode à l'autre. En concentrant une grande partie des électrons sur une électrode plus que sur l'autre électrode, ce qui double la différence de potentiel entre les électrodes, générant ainsi un circuit électrique.

#### II.4.1 Les types des matériaux thermoélectriques

Il existe de nombreux types de matériaux thermoélectriques



#### **II.4.1.1 Les matériaux semi-conducteurs**

Un semi-conducteur est un matériau qui possède les propriétés électriques d'un isolant, mais la probabilité qu'un électron contribue à un courant électrique, bien que faible, est suffisamment grande. Autrement dit, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

Les dispositifs semi-conducteurs peuvent afficher une gamme de propriétés utiles, telles que le passage du courant plus facilement dans une direction que l'autre, présentant une résistance variable et une sensibilité à la lumière ou à la chaleur. Étant donné que les propriétés électriques d'un matériau semi-conducteur peuvent être modifiées par dopage ou par application de champs électriques ou de lumière, les dispositifs fabriqués à partir de semi-conducteurs peuvent être utilisés pour l'amplification, la commutation et la conversion d'énergie.

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

##### **d) Matériaux type PbTe, SnTe et leurs dérivés**

Ces matériaux sont souvent utilisés à des températures comprises entre 200 °C et 500 °C. Ils ont des facteurs de mérite proches de l'unité autour de 420 °C. Les types p ou n du PbTe peuvent être obtenus par écart à la stœchiométrie ou bien par un dopage de ce matériau avec d'autres éléments [20].

##### **e) Matériaux type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et leurs dérivés**

Ces matériaux sont les plus répandus et sont parmi les plus rentables pour des dispositifs fonctionnant à des températures proches de l'ambiante. Ils ont des facteurs de mérite proches de 1. Ils peuvent être élaborés en type p ou n (coefficient Seebeck positif ou négatif) en modifiant légèrement leurs stœchiométries. À cause de leurs instabilités chimiques, les alliages de type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ne sont pas utilisés à hautes températures [20].

##### **f) Matériaux type Si-Ge**

Grâce à leur bonne stabilité thermique et chimique, les alliages Si-Ge sont souvent utilisés à hautes températures. L'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> permet un facteur de mérite proche de 1 à environ 870 °C [21].

### **II.4.1.2 Les matériaux conducteurs**

Physiquement, un matériau est dit conducteur (d'électricité), s'il possède des électrons libres (au moins un électron par atome). Ces électrons sont présents dans les couches éloignées du noyau. Les forces de liaison avec ce dernier sont faibles, ils ont donc tendance à se déplacer au sein de la matière conductrice d'un atome à un autre. Ce mouvement, en l'absence d'un champ électrique externe, est désordonné et n'engendre pas de courant électrique.

Les conducteurs électriques peuvent être soit solides soit liquides. Du côté des matériaux solides, les plus connus et les plus utilisés sont :

Le cuivre, l'argent, l'or, l'aluminium, le zinc, l'étain, le fer, le nickel,

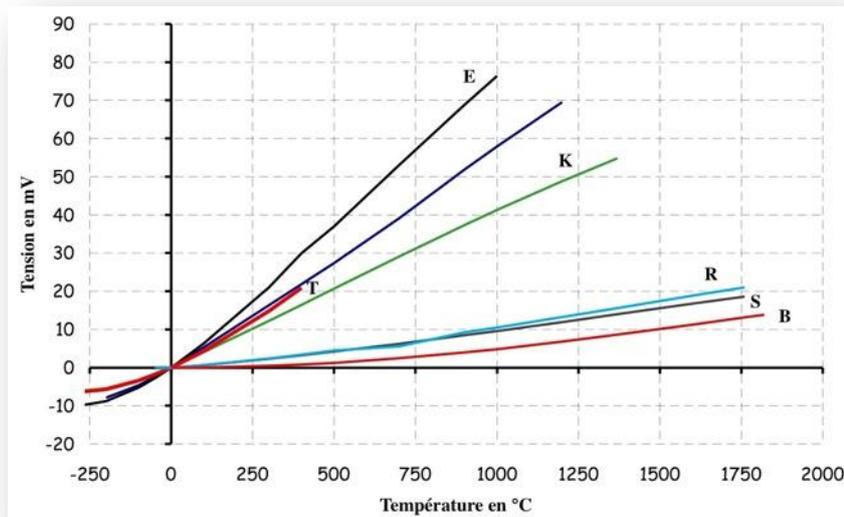
Le platine, le plomb, le graphite.

#### **II.4.1.2.1 Caractéristiques thermoélectriques des conducteurs (thermocouples)**

Les thermocouples sont des capteurs de température qui fonctionnent au moyen de deux conducteurs différents, joints à leurs extrémités. A l'intérieur se trouve un circuit électrique formé par deux conducteurs métalliques de matériaux différents soudés ensemble à leurs extrémités.

La force électromotrice délivrée par les thermocouples, à de grands intervalles de température, est une fonction non linéaire de ces derniers. Cependant, cette différence est considérée comme linéaire sur une période de température fine, dont l'amplitude dépend de la précision requise.

**Figure II.2 : FEM en fonction de la température de thermocouples.**



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

$$a_0 = 0$$

$$a_1 = -2.4674601620 \cdot 10^{-1}$$

$$a_2 = 5.9102111169 \cdot 10^{-3}$$

$$a_3 = -1.4307123430 \cdot 10^{-6}$$

$$a_4 = 2.1509149750 \cdot 10^{-9}$$

$$a_5 = -3.175800720 \cdot 10^{-12}$$

$$a_6 = 2.4010367459 \cdot 10^{-15}$$

$$a_7 = -9.0928148159 \cdot 10^{-19}$$

$$a_8 = 1.3299505137 \cdot 10^{-22}$$

-  $a_i$  des coefficients propres au thermocouple considéré.

### II.4.3 Les matériaux composites

Qu'est-ce qu'un matériau composite?

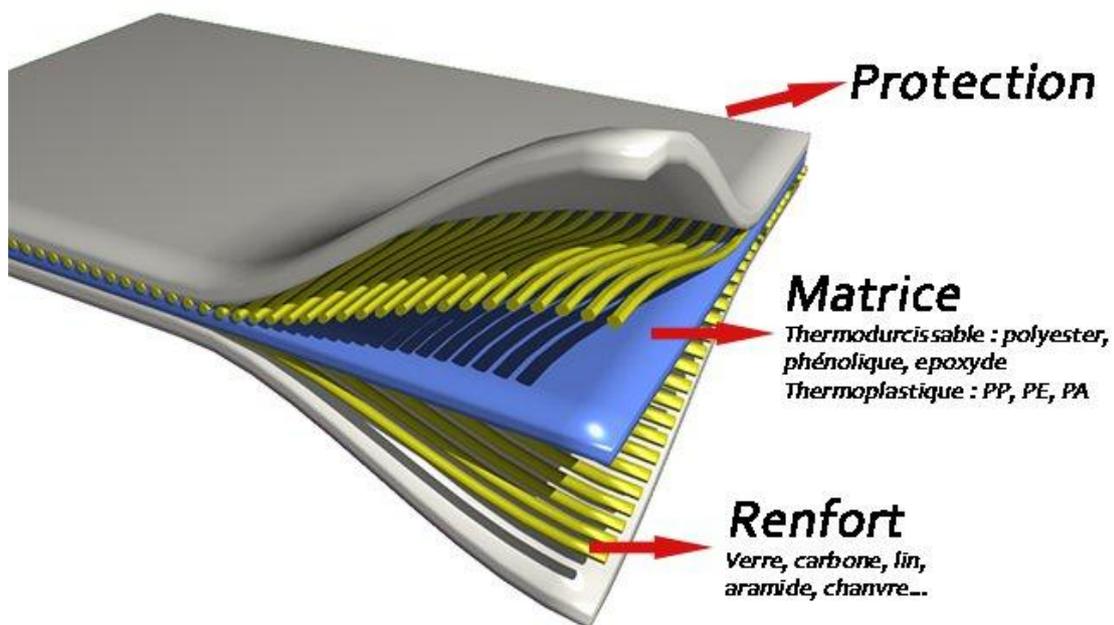
C'est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles qui possède des propriétés que les éléments constitutifs seuls n'ont pas.

Un matériau composite est constitué :

- d'une ossature appelée renfort qui assure la tenue mécanique du matériau composite. Le renfort permet aux matériaux composites d'avoir des propriétés isotropes, anisotropes ou orthotropes.

- d'une matrice : matériau constitué de plastique (Thermodurcissable ou Thermoplastique), métal ou céramique.

Les matériaux composés se démarquent par leur légèreté et leur facilité de mise en œuvre. Leur résistance mécanique, physique et chimique offre un large éventail de possibilités en termes d'utilisation, de design, de géométrie et d'intégration de fonctions. S'adaptant parfaitement à toute sorte d'environnement, même les plus hostiles, ils s'intègrent totalement à notre quotidien à tel point qu'ils peuvent passer inaperçus. [22]



**Figure II.3** : Composition d'un matériau composite.

#### II.4.3.1 Les types de matériaux composites

On distingue deux types de matériaux composites :

- Les matériaux composites de "grande diffusion" : ces propriétés mécaniques sont plus faibles mais son coût est compatible avec une production en grande série.
- Les matériaux composites de "hautes performances" qui présentent des propriétés mécaniques spécifiques élevées et un coût unitaire important. Ce type de matériaux composites est souvent employé en aéronautique et dans le domaine spatial.

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

- les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle ;
- les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme le spatial, le nucléaire et le militaire, ainsi que le freinage (freins carbone) ;
- les composites à matrices métalliques (CMM).

#### **II.4.3.2 L'avantage principal des matériaux composites**

L'avantage principal des matériaux composites est leur aptitude à être conçus à la carte. Ainsi, on peut concevoir des matériaux avec une forte anisotropie. Cet avantage permet de concevoir la pièce en tenant compte des sollicitations mécaniques qu'elle va subir. L'autre avantage des matériaux composites est leur masse volumique très faible, ils permettent ainsi un allègement des structures en industrie aéronautique et spatiale.

#### **II.4.4 Les matériaux organiques**

La matière organique est la matière fabriquée par les êtres vivants. La matière organique compose leurs tissus. Elle compose la biomasse vivante et morte au sein d'un cycle décomposition/biosynthèse où une part de cette matière est fossilisée, minéralisée ou recyclée dans les écosystèmes et agroécosystèmes.

Les matériaux organiques sont des matériaux d'avenir pour la conversion de chaleur en électricité dans des gammes de température modérées

(Type < 200°C). Par rapport aux matériaux inorganiques généralement utilisés (ex : Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), 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 débuté au début des années 2010. [23]

**Les matériaux organiques sont principalement constitués d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote (C, H, O, N).**

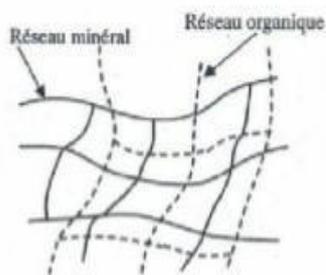
## II.4.5 Matériaux hybrides

Les matériaux hybrides sont constitués de plusieurs matériaux « élémentaires » différents, qui conjuguent leurs propriétés pour améliorer les performances d'un objet.

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques ce qui lui confère des propriétés complémentaires ou nouvelles générées. De tels matériaux peuvent trouver des applications dans différents domaines tels que le stockage de principe actif, le transfert d'énergie (magnétisme, électronique, photo-physique). Certains matériaux peuvent être amorphes (ex. polymère de coordination), d'autres au contraire cristallins.

### II.4.5.1 Classification des matériaux hybride

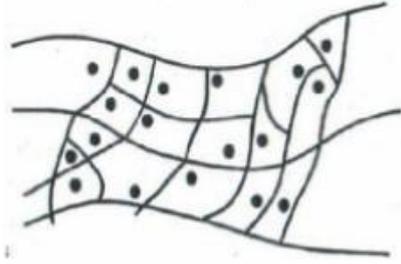
Les matériaux hybrides peuvent être classés en fonction des interactions possibles reliant les espèces inorganiques et organiques. [24] Les matériaux hybrides de classe I sont ceux qui présentent des interactions faibles entre les deux phases, des liaisons hydrogène ou des interactions électrostatiques faibles. Les matériaux hybrides de classe II sont ceux qui présentent de fortes interactions chimiques entre les composants telles que des liaisons covalentes.



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-3) sans avoir recours à de fortes interactions de liaisons covalentes.

**Figure II.4 :**

Réseau interpénétré.



**Figure II.5 :**

Nano-composite particulaire.

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-4. La synthèse de ce type de matériaux est réalisée à l'état liquide [25].

## II.5 Les grandes familles des matériaux

On a des matériaux utilisables en thermoélectricité, on peut distinguer les matériaux dits conventionnels, ceux qui ont été étudiés depuis les débuts de l'énergie thermique. Et nous avons les nouveaux matériaux qui ont émergé au fil des ans avec la découverte de nouvelles approches pour améliorer les performances récemment.

### II.5.1 les matériaux classiques

Les matériaux thermoélectriques se distinguent des autres matériaux en ce que leurs propriétés thermoélectriques s'inscrivent dans une plage de température étroite. Nous avons quatre domaines.

#### 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). Son facteur de mérite  $ZT$  passe de 0,6 à 1,1. On l'utilise donc en association avec un champ magnétique.

#### 2) Températures ambiantes (<300K)

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

#### 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 ( $Pb_3Te$ ) l'alliage entre le tellure de plomb et l'étain ( $Pb_3Sn$ ), ainsi que le tellure de sélénium ( $TeSe$ ).

#### 4) Hautes températures (+1000K)

Dans les hautes températures les alliages utilisés sont à base de silicium et de germanium (Si, Ge).

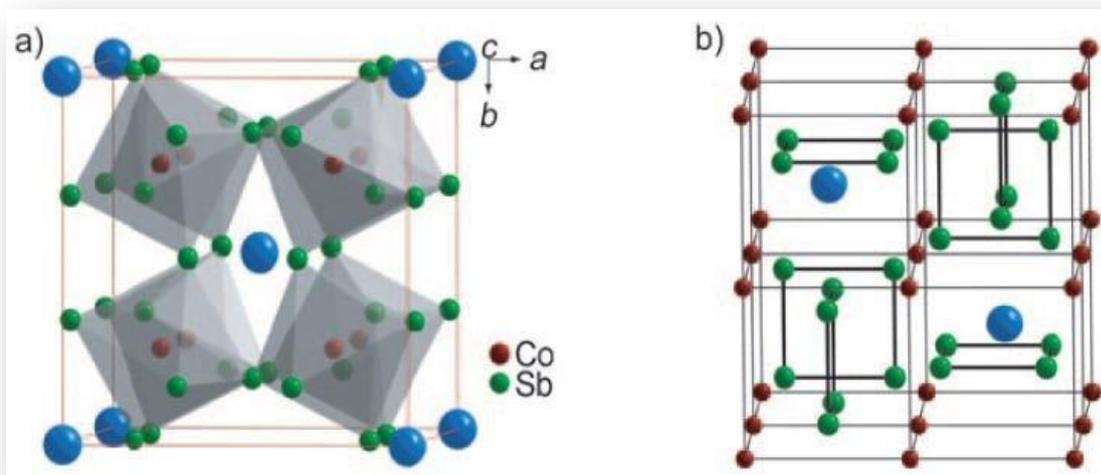
### II.5.2 Nouveaux matériaux

Ces dernières années ont vu le développement important de nouveaux matériaux suivant les axes de recherches.

#### II.5.2.1 Skutterudites

Les matériaux dites « skutterudites » prennent leur nom de leur structure moléculaire dérivant de celle du composé  $(CoNi)_3As_3$ , découvert en 1845 par l'autrichien Wilhelm Karl Ritter Von Hedingen qui lui donnera le nom de la ville minière suédoise Skutterud. La structure cristalline dans le groupe d'espace  $Im\bar{3}$  est en forme de cage, ce qui permet l'insertion d'un atome supplémentaire, comme représenté sur la Figure 1-6 [26].

L'insertion d'un atome lourd favorise alors la diffusion des phonons dans le réseau, ce qui diminue la conductivité thermique due au transport de phonons, et permet également de jouer sur la concentration des porteurs de charge [27]. Les figures de mérite actuelles pour ces types de matériaux sont légèrement supérieures à l'unité [26].



**Figure II.6** : Structure de cage des skutterudites [26] : 2 modèles de structure des skutterudites  $CoSb_3$ , où les sites interstitiels sont représentés par des sphères bleues. a)

Les atomes de Co sont au centre de l'octaèdre formé par les atomes de Sb. b) La même structure décalée des coordonnées (1/ 4, 1/ 4, 1/ 4), les atomes sont reliés entre eux par des lignes noires.

### II.5.2.2 Les clathrates

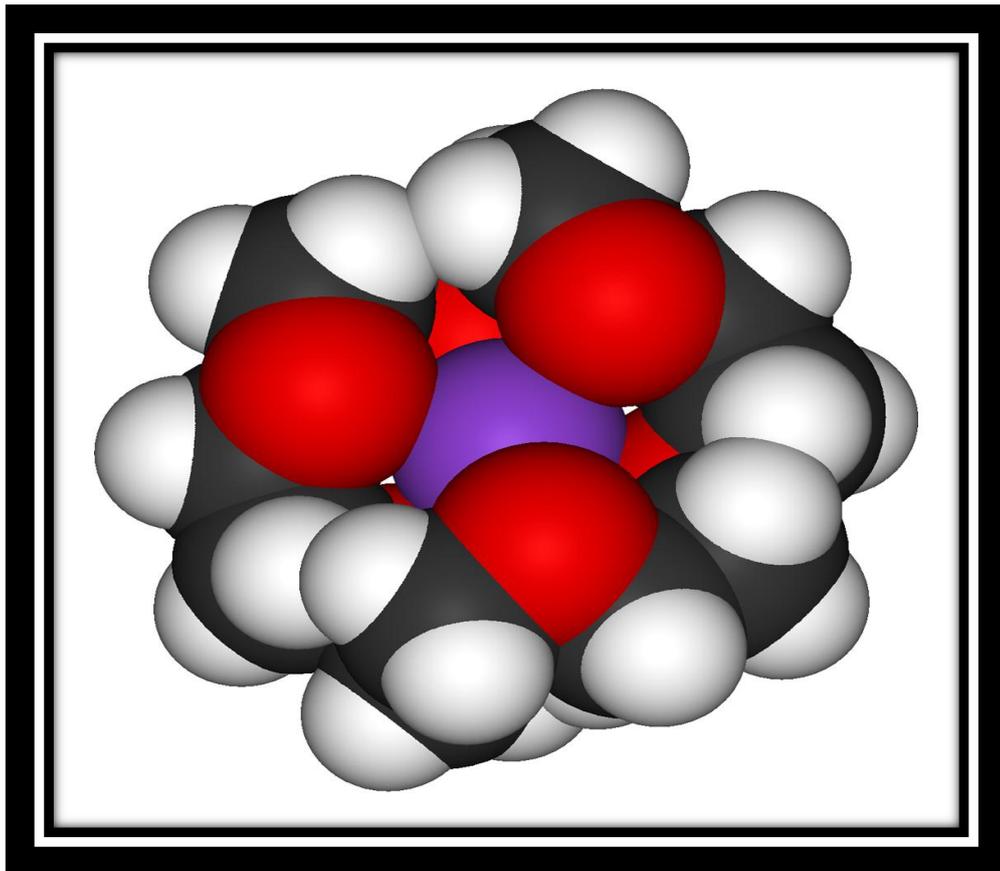
Un clathrate, qui signifie « fermeture », est un composé d'inclusion formé d'une molécule ou d'un réseau de molécules dites « molécules hôtes », qui emprisonne une autre molécule, dite « molécule incluse ».

Ces nouveaux matériaux présentent un fort potentiel thermoélectrique.

Ce sont des solides périodiques avec des nano cages dans lesquelles on peut insérer des atomes lourds.

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 clathres doivent subir des transformations avant de devenir des semis conducteurs.



**Figure II.7** : Les clathrates.

### II.5.2.3 Les semis Heuslers

Ils se composent de 4 réseaux cubiques faces centrées interpénétrés, dont un des sous réseaux est remplacé par un sous réseaux de lacunes. Ceci favorise la diffusion de phonons et donc diminue la conductivité thermique. Bien que présentant un produit  $S^2 \sigma$  très élevé que ce soit en type n ou p, sa  $K$  reste encore trop élevée [28].

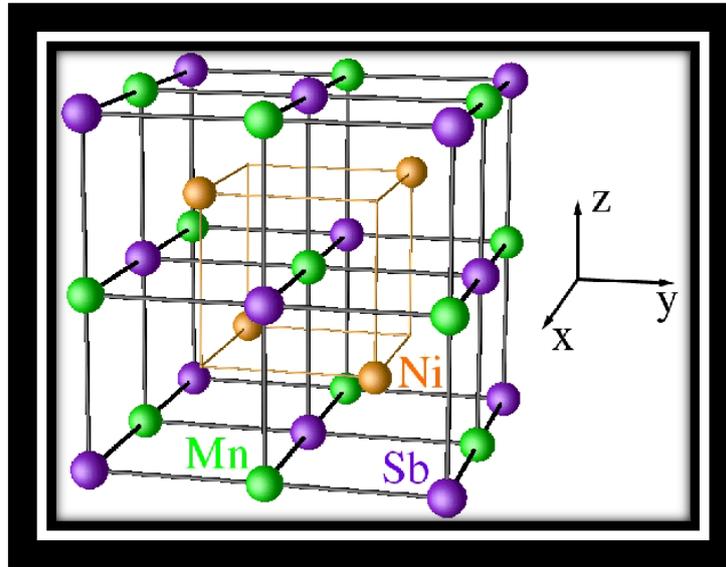


Figure II.8: les semis Heuslers.

### II.5.2.4. Les Oxydes

Un oxyde est un composé de l'oxygène avec un élément moins électronégatif que lui, c'est-à-dire tous sauf le fluor et lui-même. Le terme « oxyde » désigne également l'ion oxyde  $O^{2-}$ .

La recherche des oxydes remonte à 1997, année de la découverte d'un matériau thermoélectrique. Ils présentent une stabilité chimique particulièrement intéressante en atmosphère oxydante. Les oxydes de type P (à base de cobalt) présentent des performances thermiques élevées et une forme unitaire de mérite. Actuellement, les oxydes de type n ont un ZT inférieur à 1.

### II.5.2.5. Les polymères

Un polymère est un enchaînement de motifs organiques identiques appelés monomères. Un monomère est une suite d'atomes de carbone reliés entre eux et combinés à d'autres éléments (hydrogène, Azote, Fluor, Silicium, Chlore, Oxygène, etc.) [29].

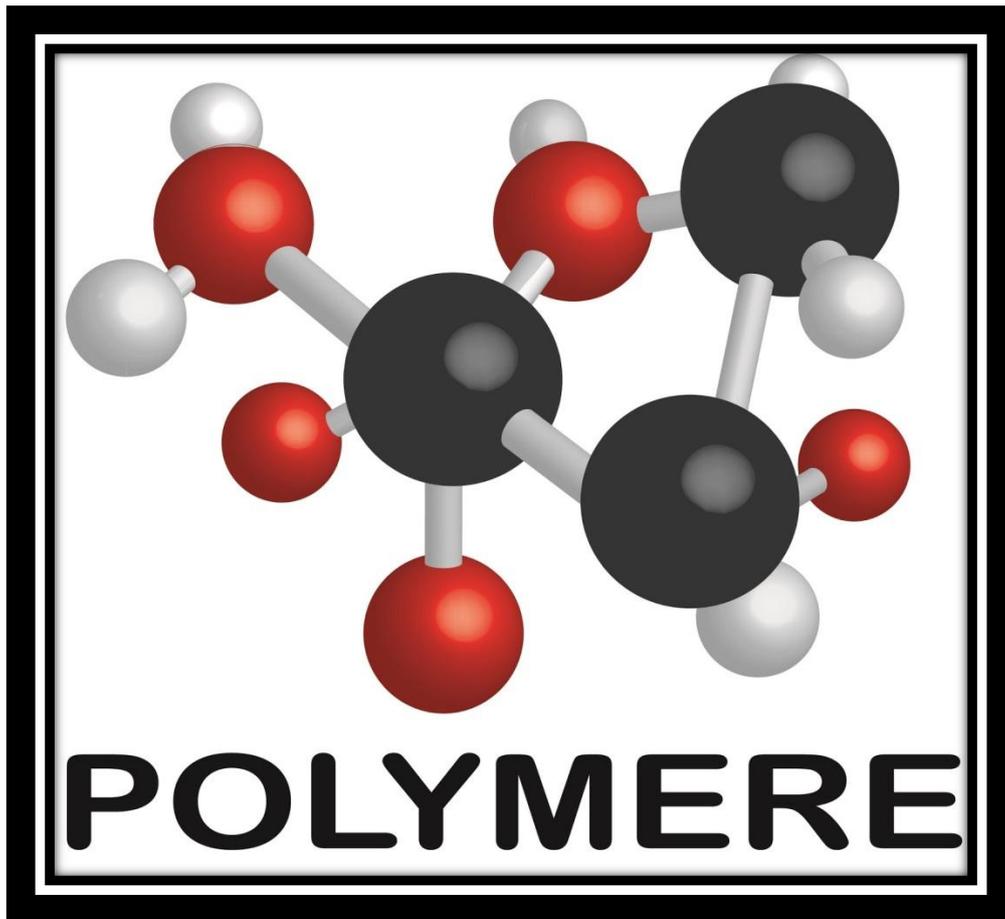
Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs.

La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison.

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques spéciales et leur aptitude au traitement. Ces traits sont étroitement liés à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire particulière, et des propriétés qui lui sont associées [30].

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.



**Figure II.9** : Les polymères.

## **II.6 Utilisations des matériaux thermoélectriques (les applications)**

Les modules thermoélectriques présentent, d'une part, certains avantages. En effet, ils sont assez fiables et peuvent fonctionner à des températures élevées, ce qui les rendent idéaux pour des applications de récupération de la chaleur inutilisée.

D'autre part, les modules TE sont connus pour leur faible efficacité (inférieure à 10 %), ce qui explique qu'ils sont destinés à des applications de faible énergie et ne sont pas capables de concurrencer les applications de génération de puissance à grande échelle.

L'application la plus importante de la thermoélectricité est celle de l'industrie spatiale. C'est grâce à la longue durée de vie des modules qu'il fut possible d'envoyer des sondes spatiales pour survoler les planètes, comme les sondes Voyager qui furent envoyées à l'espace en 1977 et qui sont fonctionnelles jusqu'à aujourd'hui.

### II.6.1. Applications de générateur thermoélectrique

TEG : thermoélectrique  
générateur

En effet certains domaines utilisent les TEG depuis plusieurs 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 d 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 dédié.
- \* 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 [31].

### II.6.2 Applications thermoélectriques de refroidissement

Les applications sont surtout observées en électronique pour le refroidissement des microprocesseurs. Ainsi, on retrouve des applications dans de nombreux domaines.

Ils sont classés dans le tableau suivant :

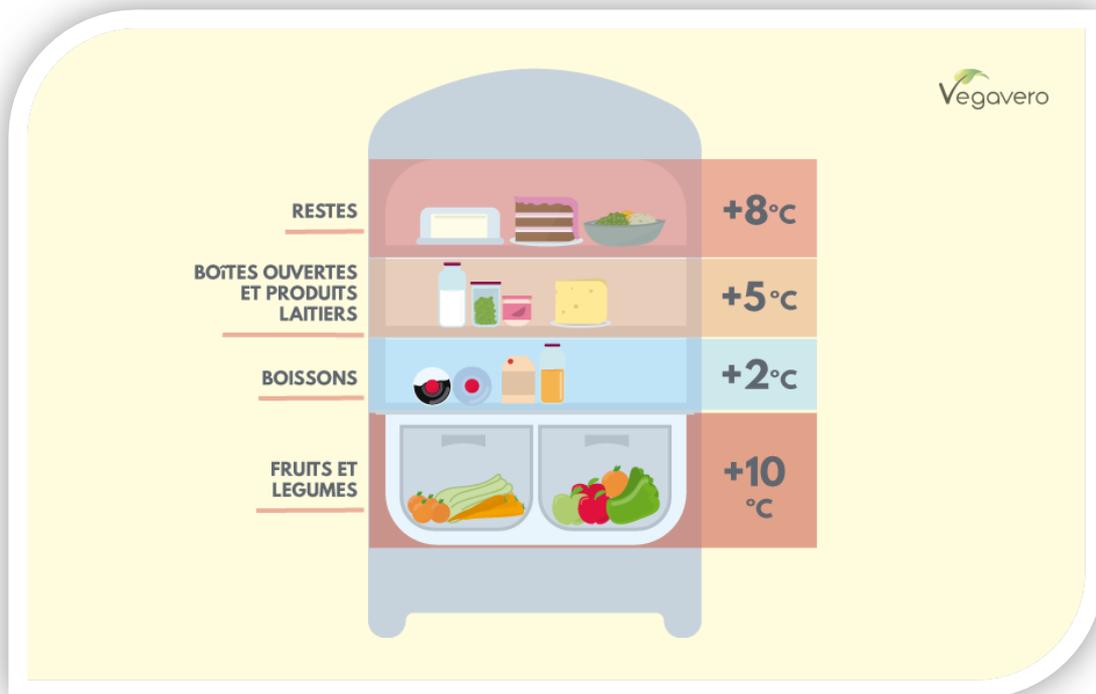
Domaines	Utilisation
1) <b>Production de neige carbonique</b>	❖ maintien du froid à basse température (-80°C).
2) <b>Laboratoires d'essai et de recherches</b>	❖ étude des matériaux et comportement de

	la matière à très basse température...
3) <b>Conditionnement des locaux</b>	❖ rafraîchissement de l'air, conditionnement des patinoires, canons à neige....
4) <b>Génie civil</b>	❖ refroidissement des bétons, congélation des sols aquifères...
5) <b>Industries chimiques et pétrochimiques</b>	❖ liquéfaction des gaz pour le transport, déparaffinage ...
6) <b>Industries alimentaires</b>	❖ conservation des aliments, pasteurisation des liquides
7) <b>Domaine médical</b>	❖ cryochirurgie, conservation de certains produits, organes...

**Tableau des domaines.**



**Figure II.10** : conservation de certains produits (Choisir un réfrigérateur médical pour la conservation du sang - IC Store Blog, Professional Réfrigération Equipment).

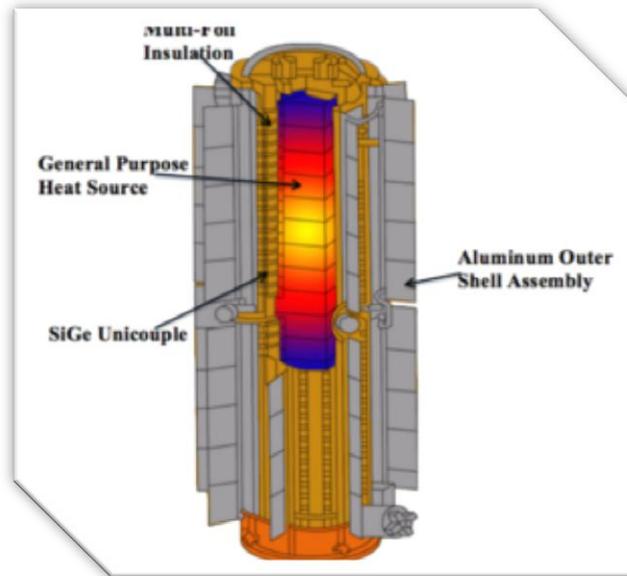


**Figure II.11** : Industries alimentaires.

### II.6.3. Les Applications pour l'Espace

L'application la plus importante de la thermoélectricité est celle de l'industrie spatiale.

C'est grâce à la longue durée de vie des modules qu'il fut possible d'envoyer des sondes spatiales pour survoler les planètes, comme les sondes Voyager qui furent envoyées à l'espace en 1977 et qui sont fonctionnelles jusqu'à aujourd'hui.

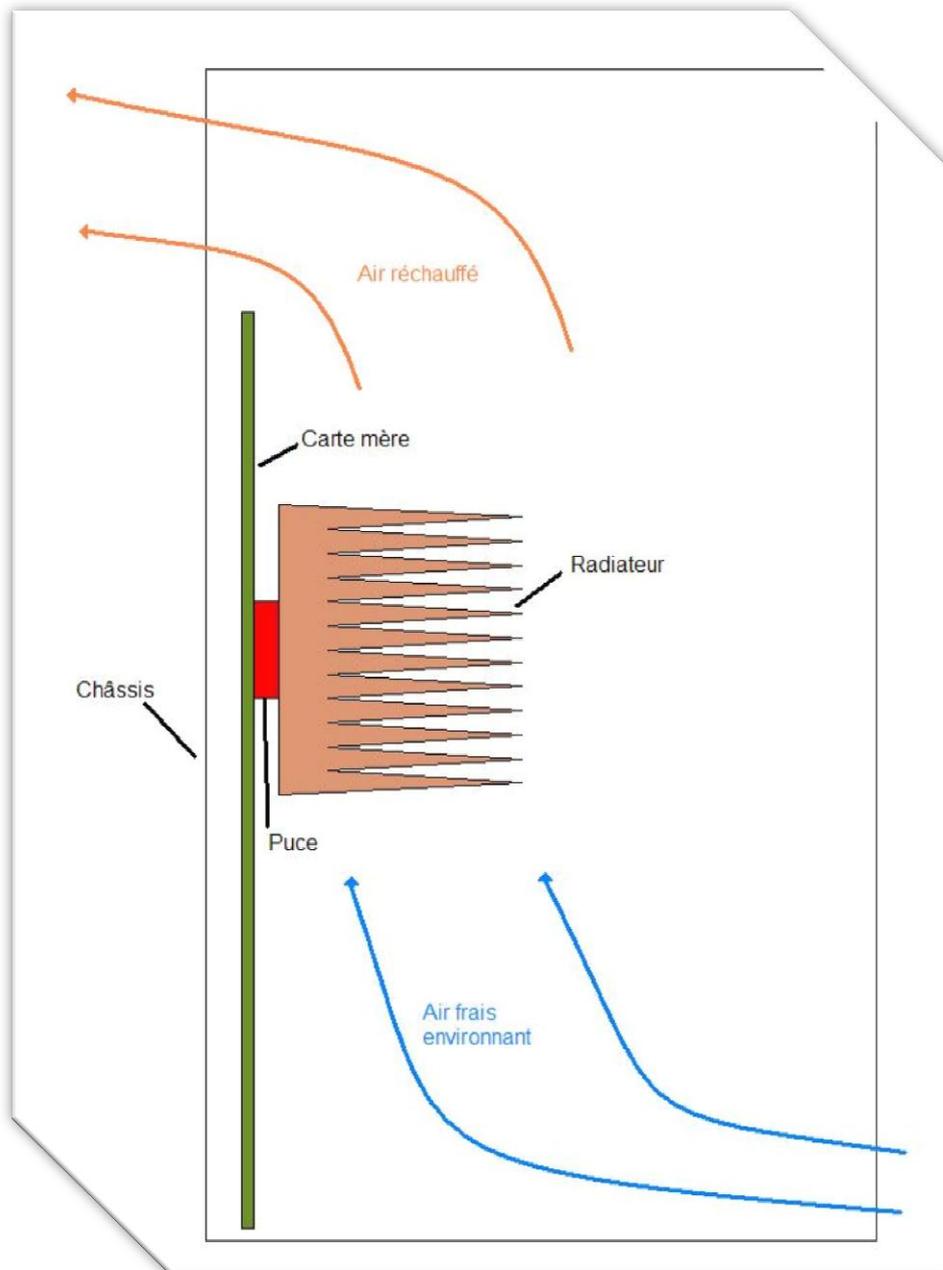


**Figure II-12:** Radio-isotope Thermoélectrique Générateur (RTG).

#### II.6.4. Les Applications Actuelles

L'application actuelle la plus importante est de refroidir des glacières portables alimentées par des prises d'allume-cigares de voiture et des réfrigérateurs de petites chambres. En effet, de tels réfrigérateurs n'ont pas de compresseur et ne font donc pas de bruit. La société américaine Amerigon a également développé un siège auto refroidi par la chaleur. Dans l'électronique, Apple utilise l'énergie thermique pour refroidir des puces informatiques, offrant une plus grande fiabilité que les ventilateurs. Les conteneurs servant au transport d'organes pour transplantation et les applications où les vibrations sont perturbatrices (systèmes de guidage laser ou circuits intégrés) utilisent également le refroidissement thermoélectrique. A noter que dans certains cas, les onduleurs sont associés à des capteurs solaires qui offrent une autonomie complète aux systèmes de refroidissement.

La première application (vers 1950) dans la production d'électricité fut sans doute une lampe à pétrole russe alimentant une station de radio.



**Figure II.13** : utilisation l'énergie thermique pour refroidir des puces informatiques.

### II.6.5. Les applications futures

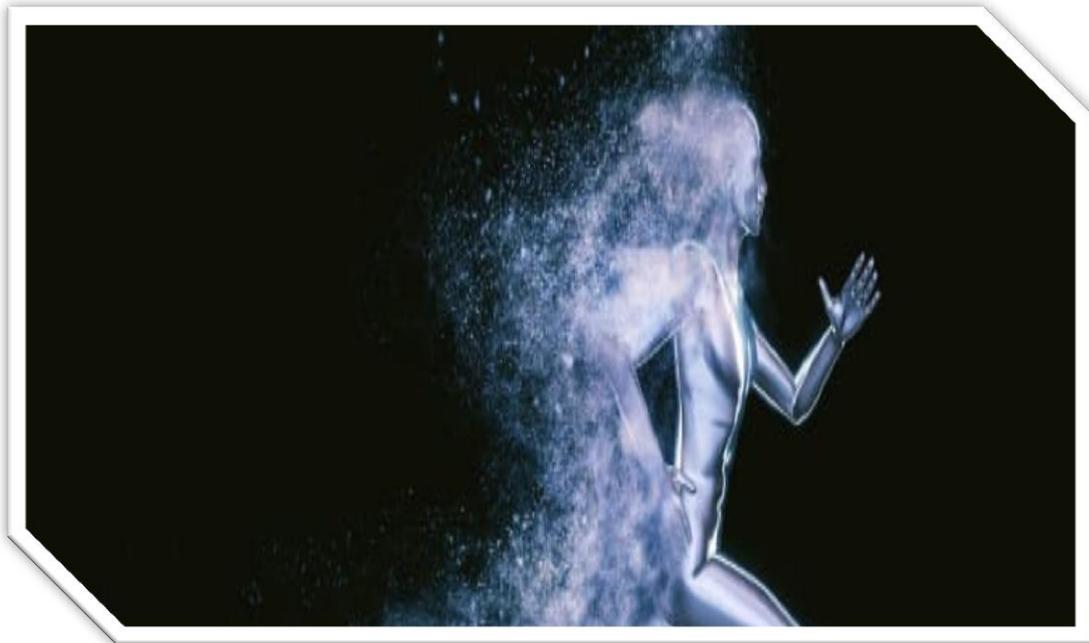
Les applications possibles de la thermoélectricité sont nombreuses. En effet, à la lumière des recherches qui ont été faites dans ce domaine, on peut imaginer récupérer l'énergie perdue sous forme de chaleur, que ce soit dans les cheminées d'incinérateurs ou les circuits de refroidissement des centrales nucléaires... Dans un moteur de voiture, 40 % de l'énergie est dissipée sous forme de Chaleur. Les matériaux thermiques offrent la possibilité de réduire la

consommation d'essence en évitant l'utilisation du générateur. Des capteurs qui réagissent au chauffage peuvent également être construits.

Un capteur fait de matériaux thermoélectriques va générer un courant qui déclenchera un système d'alerte.

Elle bénéficiera à l'efficacité des systèmes thermoélectriques et permettra d'adresser des marchés plus prometteurs [32].

La nouvelle technologie devrait transformer le corps humain en chargeur d'appareils électroniques. TEGwear est une puce qui doit recharger un accessoire, comme un casque sans fil, des batteries vides et des chargeurs oubliés, à l'avenir, votre corps suffira à recharger tous vos appareils grâce à la chaleur dégagée. Une alternative futuriste n'est pas tellement.



**Figure II.14** : Le corps humain comme source d'énergie électrique.

	<p><i>Chapitre III</i></p> <p><i>Les oxychalcogénure</i></p>

### III.1 Introduction

L'étude de nouvelles familles de matériaux pour la thermoélectricité est une des voies de recherche explorée au cours de ces dernières années. Les composés de la famille des oxychalcogénures, bien que découverts dans les années 80, n'ont jamais été étudiés comme possibles matériaux thermoélectriques. Les résultats décrits dans ce chapitre portent sur un composé particulier de cette famille, BiCuSeO. En effet, ce composé présente une résistivité électrique plus faible que les autres composés de la famille des oxychalcogénures.

Le composé est un oxychalcogénure quaternaire, de formule BiCuSeO. Il appartient à la famille « 1111 », qui a une structure de type ZrCuSiAs, rapportée pour la première fois par Johnson et Jeitschko en 1974 [34] puis par Palazzi et al. en 1980 [35].

Cette famille peut être divisée en deux sous-familles: les oxychalcogénures et les oxypnictides. Les premiers sont de formule brute  $RcuChO$  avec R un cation trivalent et un chalcogène ; dans le cas des oxypnictides de la forme  $RFePnO$ , le cuivre est remplacé par le fer et le chalcogène par un pnictogène (Pn). Synthétisés pour la première fois en 1980 par Palazzi. [35],

Les oxychalcogénures ont été principalement étudiés au début des années 2000, par le groupe d'Hideo Hosono [33], pour de possibles applications en tant que semi-conducteurs transparents.

### III.2 Nouveaux matériaux et concept PGEC

En parallèle des travaux tournés vers les structures de basse dimensionnalité, un second axe de recherche a émergé, impliquant de nouveaux composés massifs. L'identification de ces nouveaux matériaux est basée en grande partie sur le concept de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystal). L'idée globale de ce concept, énoncé par Slack [49] en 1995, consiste à fabriquer des matériaux dans lesquels seraient favorisées, simultanément, la diffusion des phonons (pour avoir une faible conductivité thermique de réseau) et la mobilité des porteurs de charges (pour avoir une faible résistivité électrique).

Trois classes principales de matériaux ont émergé suite à ce concept.

- les composés de type semi-Heusler
- les composés est celle des clathrates.
- les skutterudites.

D'autres familles de matériaux ont également suscité l'intérêt pour leurs propriétés thermoélectriques.

Pour les applications à haute température, les phases Zintl, pour la formule générale  $A_{14}MPn_{11}$  (A : élément divalent, M : métal de transition et Pn : pnictogène) telles que  $Yb_{14}MnSb_{11}$  sont placées parmi les meilleurs candidats opérant au-dessus de 1000 K [50, 51, 52, 53, 54]. Ces cristaux ternaires de type p ont une structure cristalline complexe, ce qui leur confère une faible conductivité thermique et une flexibilité de structure chimique. , ils apparaissent comme de futures alternatives aux composés SiGe au sein des RTG, toujours avec une limitation sur le niveau de coût de la matière première (ytterbium). Les différentes combinaisons de matériaux qui viennent d'être présentées s'inspirent du concept PGEC décrit par Slack et des critères de sélection. Cependant, ces critères sont théoriques, ils ne doivent pas constituer un frein à l'exploration de nouveaux composés.

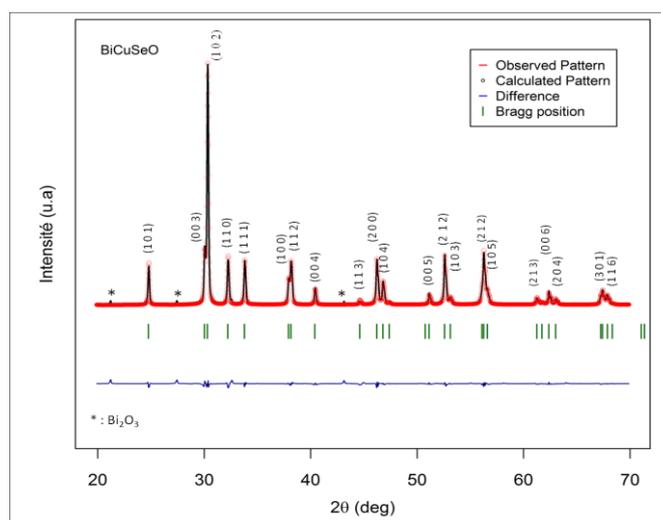
Les oxydes sont un exemple de ces nouveaux composés qui sont, a priori, classés comme de mauvais thermoélectriques. En effet, leur développement fut longtemps limité en raison de leur facteur de puissance très faible. Néanmoins, les oxydes présentent de nombreux avantages pour la thermoélectricité puisqu'ils sont, a priori, stables thermiquement, et qu'ils sont constitués d'éléments peu coûteux. Par ailleurs, la découverte dans les années 90 des cobaltites métalliques de type  $NaxCoO_2$  [55] a entraîné un regain d'intérêt pour cette classe de matériau. En effet, ces composés de type p présentent un pouvoir thermoélectrique élevé, couplé à une faible résistivité électrique ( $S = 200 \mu V.K^{-1}$  et  $= 2 \mu m$  à 300K). De plus, leur structure en couches leur confère une faible conductivité thermique ( $= 1 W.m^{-1}.K^{-1}$  à 300K). Des résultats prometteurs ont également été rapportés dans des monocristaux de  $Bi_2Sr_2Co_2O_y$  [56] ou au sein de «misfit» de type  $Ca_3Co_4O_9$  [57] qui présentent des  $ZT \sim 1$  à 1000K. Des études ont également été orientées vers l'élaboration de matériaux poly cristallins denses et parfaitement texturés. Cependant, leurs performances thermoélectriques sont moindres par rapport à celles des monocristaux avec des  $ZT$  maximum de 0,8 pour  $NaCo_2O_4$  [58] et 0,3 pour  $Ca_3Co_4O_9$  [55]. Des efforts ont aussi été réalisés dans le but d'obtenir des matériaux de type n aux performances équivalentes.  $ZnO$  et  $In_2O_3$ , des conducteurs transparents, se sont révélés être les meilleurs oxydes de ce type avec des  $ZT \sim 0,65$  à 1247K pour  $(Zn, Al, Ga)O$  [56] ou  $ZT \sim 0,45$  à 1273K pour  $In_{1,8}Ge_{0,2}O_3$  [57]. Ces derniers sont des composés à grand gap ( $Zn_{0,96}Al_{0,02}Ga_{0,02}O : E_g \sim 3,3 kT$ ) et  $In_{1,8}Ge_{0,2}O_3 : E_g \sim 3,6 kT$ ), contrairement à la grande majorité des matériaux thermoélectriques qui sont à faibles gap ( $E_g \sim 5 - 10 kT$ ).

Ces nouveaux résultats ont permis d'étendre le domaine des possibles matériaux thermoélectriques à de nouvelles familles. C'est le cas notamment des composés de type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnCh}_4$ , où Ch est un ion chalcogène (S, Se) dont le gap est d'environ 1,44 eV, et qui présentent des valeurs de ZT proches de l'unité à haute température, 0,91 à 860K pour  $\text{Cu}_{2,1}\text{Zn}_{0,9}\text{SnSe}_4$  et 0,95 à 850K  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Se}_4$ . Bien que pour cette famille les résultats soient nuancés par leur conductivité ionique élevée, il est intéressant d'explorer ces nouvelles classes de matériaux.

### III.3 Structure cristallographique

En amont de toute autre mesure ou caractérisation des propriétés physiques et chimiques des matériaux, il est important de connaître au mieux la structure du composé étudié. La figure III.1 présente le diagramme de diffraction d'un échantillon de  $\text{BiCuSeO}$  pur synthétisé en laboratoire. Par Méthode de Rietveld réalisée sur cette charte de diffraction Il permet l'indexation de presque tous les pics de la structure  $\text{ZrCuSiAs}$ . Des pics supplémentaires peuvent être observés dans certains échantillons; correspondent à la phase secondaire,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Les oxychalcogénures,  $\text{RCuChO}$ , possèdent une structure de type  $\text{ZrCuSiAs}$ , décrite dans un premier temps comme une variante remplie de la structure  $\text{PbFCl}$ . Les composés cristallisent dans le système quadratique  $P4/nmm$  et présentent une structure en couches [36, 37, 38], le long de l'axe c. Ces couches sont  $[\text{R}_2\text{O}_2]^{2+}$  et  $[\text{Ch}_2\text{Cu}_2]^{2-}$ , pour un composé de formule générale  $\text{RCuChO}$ , et sont respectivement de type  $\text{PbO}$  et anti  $\text{PbO}$ . Chaque couche est composée de tétraèdres, respectivement  $\text{RO}_4$  et  $\text{CuCh}_4$ , reliés entre eux par les arêtes.



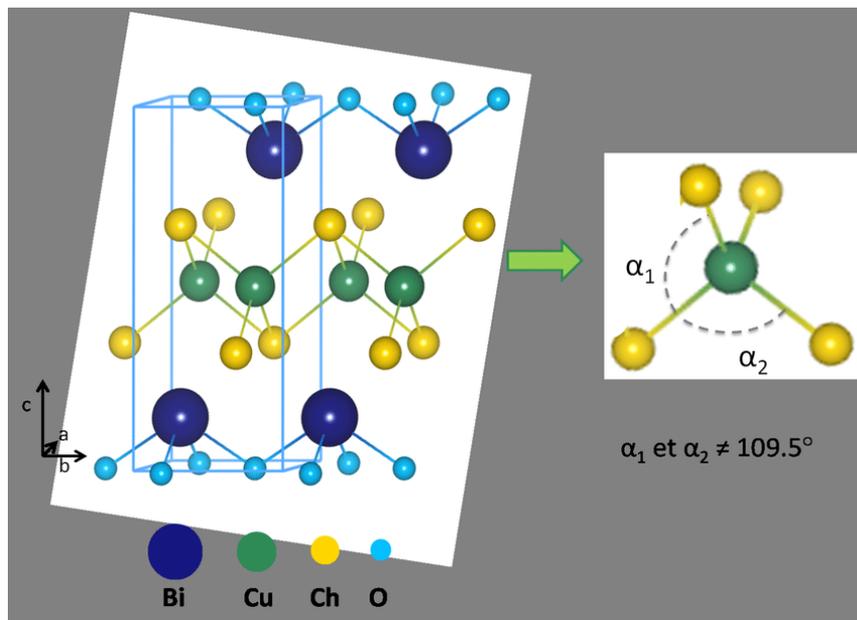
**Figure III.1:** Diagramme de diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld de  $\text{BiCuSeO}$  à 300K.

L'optimisation par la méthode de Rietveld permet d'obtenir les paramètres structuraux des plans existants, et ces paramètres sont regroupés dans le tableau.

Les grandeurs caractéristiques de cette structure - en plus des paramètres de maille et des positions atomiques - sont les différentes valeurs qui caractérisent la couche de chalcogène :

Les angles tétraédriques Se-Cu-Se et la distance Cu-Se dans le plan, c'est-à-dire la distance entre les plans formés par les atomes de cuivre et les éléments chalcogène, ici le sélénium. Une étude approfondie de cette couche est liée au fait qu'elle affecte directement le transport des charges en tant que couche conductrice figure III.2.

Les données du tableau montrent que le tétraèdre de la couche de chalcogène n'est pas régulier pour BiCuSeO : il s'agit d'une distorsion angulaire (angles  $\alpha = 109,5^\circ$ ). Cette distorsion dépend des atomes qui composent la structure, comme l'ion chalcogène, et peut être plus ou moins prononcée. En plus d'une étude théorique pour déterminer la structure électronique de ces échantillons.



**Figure III.2:** Structure cristallographique pour BiCuChO et tétraèdre CuCh<sub>4</sub>.

Comme présenté sur la figure, les positions atomiques sont :

Bi ( $1/4 ; 1/4 ; z_{\text{Bi}}$ ), Cu ( $3/4 ; 3/4 ; 1/2$ ), O ( $3/4 ; 3/4 ; 0$ ) et Ch ( $1/4 ; 1/4 ; z_{\text{Ch}}$ ).

L'une des particularités de cette structure réside dans le fait que les couches qui la composent, la couche oxyde est décrite comme une couche «isolante», qui ferait office de réservoir de charge. La couche chalcogène est dite couche «conductrice».

Cette double nature peut présenter de nombreux avantages. Du point de vue de la thermoélectricité, cette dualité de la structure peut être perçue comme l'association des qualités des intermétalliques et des oxydes. En effet, la couche chalcogène peut se rapprocher des intermétalliques, qui possèdent de très bonnes propriétés thermoélectriques. Par ailleurs, contrairement aux intermétalliques classiques, la couche oxyde peut permettre d'envisager une meilleure stabilité chimique du composé.

Groupe d'espace	P4/nmm
Densité	8.86
Paramètre de maille <b>a</b>	3.928 Å
Paramètre de maille <b>c</b>	8.933 Å

Position atomique	/
Bi	( $\frac{1}{4}$ , $\frac{1}{4}$ , 0,141)
O	( $\frac{3}{4}$ , $\frac{3}{4}$ , 0)
Cu	( $\frac{3}{4}$ , $\frac{3}{4}$ , $\frac{1}{2}$ )
Se	( $\frac{1}{4}$ , $\frac{1}{4}$ , 0,674)

Paramètres du tétraèdre CuSe <sub>4</sub>
---

$a_1(\text{Se-Cu-Se})$	103.2°
$a_2(\text{Se-Cu-Se})$	112.6°
$d(\text{Cu-Se})$	2.505 Å
$d_{\text{plan}}(\text{Cu-Se})$	3.110 Å

**Tableau:** Caractéristiques cristallographiques principales du composé BiCuSeO.

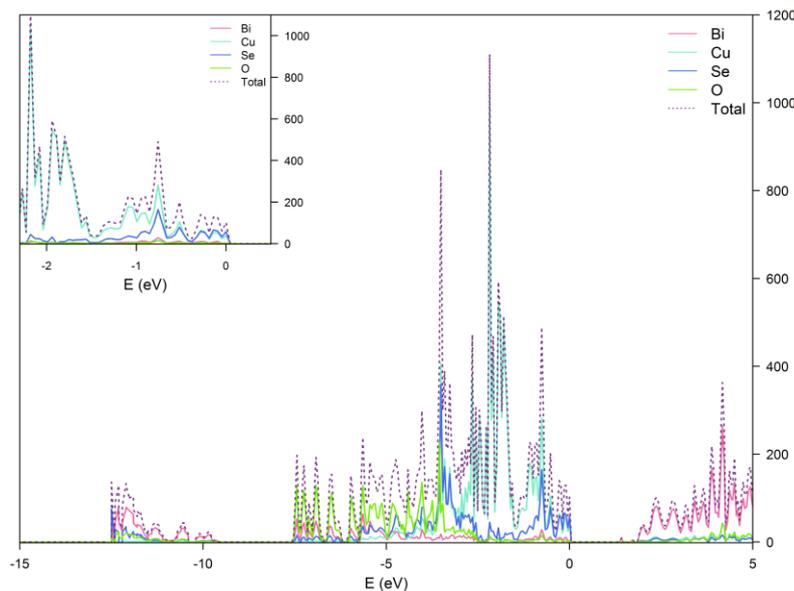
### III.4 Structure électronique

En quantique, la structure électronique est l'état de mouvement des électrons dans un champ électrostatique créé par des noyaux stationnaires. Le terme comprend à la fois les fonctions

d'onde des électrons et leurs énergies associées. La structure électronique est obtenue en résolvant les équations de la mécanique quantique du problème des noyaux fixes.

La figure III.3 montre la contribution de chaque orbitale à la structure électronique. Les niveaux de sélénium et de bismuth se situent profondément dans la bande de valence (BV) (-12 à -10 eV par rapport au niveau le plus élevé de BV), et ne sont donc pas impliqués dans la conduction. Livraison. Les niveaux d'oxygène 2p sont très éloignés du pic de la BV (-7 à -5 eV). La partie inférieure de la bande de conduction (BC) est principalement constituée des niveaux 6p de bismuth, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un écart de 1,34 eV. Cette valeur de gap est supérieure à celle obtenue à l'aide des mesures de propriétés optiques (absorption et transmission) par Hiramatsu [62]

Pour les composés de type  $MCuChO$ . En effet, dans le cas de  $BiCuSeO$ , notre méthode de calcul surestime le gap de 0,54 eV, et la valeur attendue est de 0,8 eV. Étant donné que ce type de déviation est un problème courant avec cette méthode de calcul, la valeur de l'écart sera réduite à 0,8 V dans le reste de la discussion.



**Figure III. 3:** Densité d'état calculée pour  $BiCuSeO$ .

Le haut de la bande de valence est constitué des niveaux hybrides Cu/Se : états de liaison Cu 3d-Se 4p (-7 à -5 eV), états Cu 3d non liant (-3 à -1 eV) et Cu 3d- anti -états d'adhérence Se 4p (-1 à 0 eV). Une étude plus approfondie de la bande de valence la plus élevée permet de montrer qu'au voisinage du niveau de Fermi, malgré la faible contribution du bismuth, celle-ci

est constituée principalement d'orbitales Cu 3d et de sélénium 4p. En fait, ces deux composants contribuent de manière presque identique à la densité, d'environ un état. eV<sup>-1</sup>.

La couche de chalcogène constituée des éléments cuivre et sélénium contribue principalement à la conduction électronique. Ce type de matériau est généralement décrit comme un «natural multiple quantum wells» [43, 42] possédant une forte densité d'état au voisinage du niveau de Fermi associée à une forte anisotropie, comme c'est le cas dans les super-réseaux [44]. Cependant, les différents résultats présentés ici montrent que cette description est fautive. Bien que la structure cristallographique soit celle d'un composé en couche, les propriétés de transport électriques du matériau sont plus proches de celles d'un matériau «3D classique», avec une densité d'état de type parabolique. Ainsi, bien que les matériaux BiCuSeO soient décrits comme des oxydes de type semi-conducteurs transparents, leur structure électronique. Les démarque des oxydes «classiques» et les rapprochent des intermétalliques et des alliages métal-chalcogène.

### **III.5 Propriétés de transport**

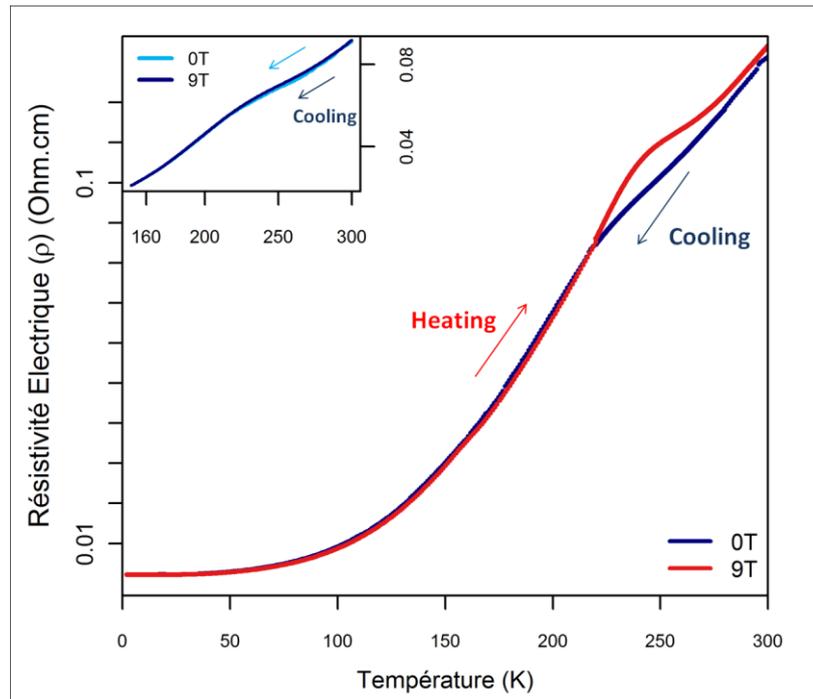
Les études sur BiCuChO sont moins nombreuses, car ce composé ne présente pas d'intérêt du point de vue des applications d'optoélectroniques du fait de son plus faible gap [62]

Néanmoins, les premiers résultats obtenus ont montré que la conductivité électrique, à température ambiante, est plus grande d'environ un ordre de grandeur pour BiCuOS/Se en comparaison à ses homologues LaCuOS/Se

[39, 40, 41]. Ils possèdent donc une plus grande concentration de porteurs de charges et une plus forte mobilité de ces porteurs.

#### **III.5.1 Résistivité électrique**

En comparé à d'autres composés chalcogéniques, le BiCuSeO a une résistance électrique relativement faible, un ordre de grandeur inférieur à celui du CuSeO [39]. Cette différence est liée à la concentration des porteurs de charge et à une mobilité plus élevée des porteurs lorsque le cation trivalent est le bismuth. De plus, avec un gap de 0,8 eV qui minimise toute activation de porteurs de charge, BiCuSeO devrait présenter un comportement semi-conducteur, comme pour les autres chalcogénures. Cependant, il montre également la dépendance à la température de la résistance électrique (Figure III.4)



**Figure III.4:** Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température et du champ magnétique pour BiCuSeO.

### III.5.2 Propriétés de transport thermique

#### Les phonons :

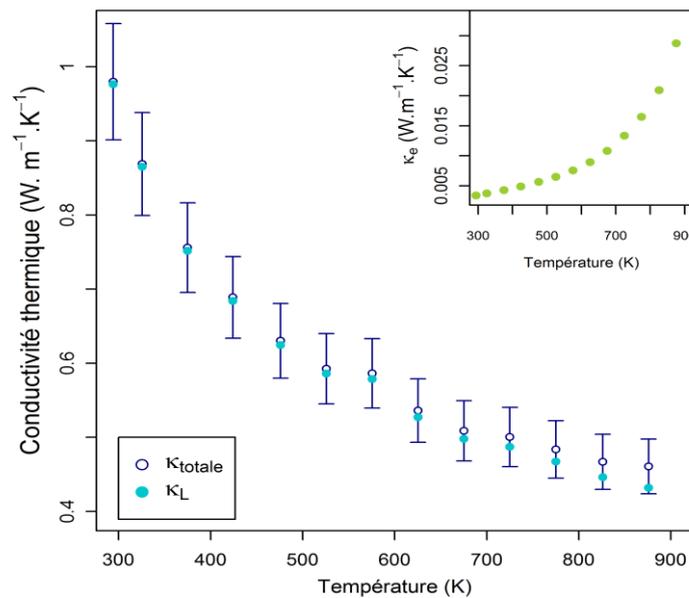
En physique de la matière condensée, un phonon désigne un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin : lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence définie  $\nu$  cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie  $h\nu$ ,  $h$  étant la constante de Planck.

Le dernier facteur important en vue d'applications thermoélectriques est

La conductivité thermique. Les mesures de conductivité thermique pour BiCuSeO, présentées sur la figure III.5, montrent qu'elle décroît en  $1/T$  avec l'augmentation de la température, de  $0,98 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  à  $295\text{K}$  à  $0,46 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  à  $873\text{K}$ . Ces valeurs très faibles sont comparables à celles des meilleurs thermoélectriques [45], voire même plus faibles que dans Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [46] ou PbTe [47] à hautes températures. La conductivité thermique se décompose en deux contributions : la contribution des phonons (dite de réseau) et la contribution électronique.

Cette dernière pouvant être estimée avec la loi de Wiedemann-Franz. Pour BiCuSeO, les valeurs relativement modérées de la conductivité électrique permettent de dire que la contribution électronique à la conductivité thermique sera elle aussi relativement faible.

En effet, les calculs montrent que la contribution électronique ne représente que 0,35% de la conductivité thermique totale (figure III.5), celle-ci étant donc presque exclusivement due à la contribution du réseau. Ces conclusions sont cohérentes avec la dépendance en  $1/T$  de la conductivité thermique, caractéristique d'un matériau cristallin et indiquant une contribution prédominante des phonons.



**Figure III.5 :** Evolution de la conductivité thermique totale, de réseau et électronique en fonction de la température.

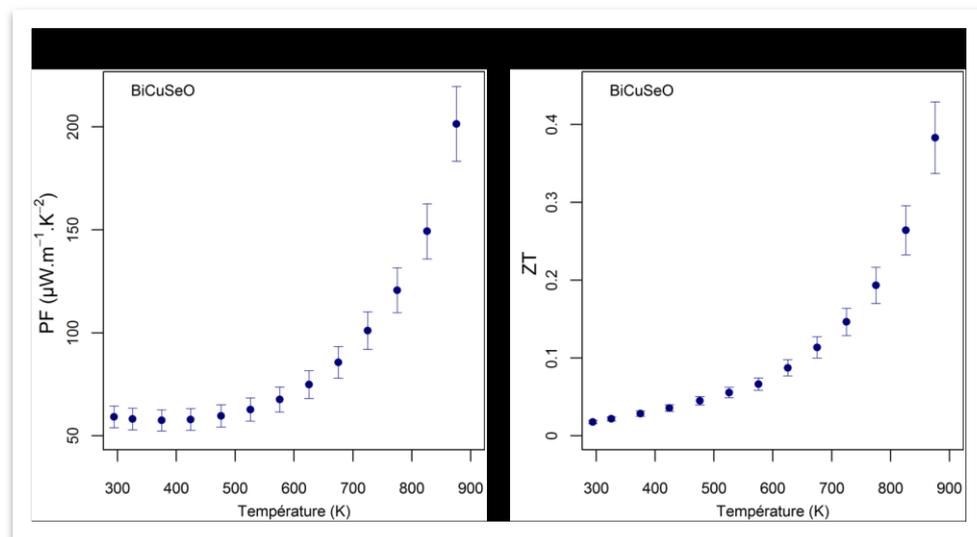
La faible conductivité thermique du BiCuSeO peut s'expliquer par plusieurs facteurs tels que la structure en couches du composé. Cependant, les valeurs de conductivité thermique mesurées dans notre échantillon sont bien inférieures, plus d'un ordre de grandeur, à celles mesurées dans d'autres composés stratifiés comme le Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> « non stœchiométrique » par exemple [48]. Il semble donc qu'il existe d'autres facteurs qui peuvent expliquer ces faibles valeurs.

### III.6 Voies d'amélioration possibles

Contrairement aux propriétés de transport thermique, les propriétés électriques du composé BiCuSeO sont plutôt modérées. En effet, son facteur de puissance, représenté dans la figure

3.11, varie entre  $60 \mu\text{W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-2}$  à 295K et  $200 \mu\text{W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-2}$  à 873K, ces valeurs étant relativement faibles en comparaison de celles obtenues au sein des meilleurs thermoélectriques.

Le composé BiCuSeO présente donc un facteur de mérite compris entre 0,06 à 300K et 0,4 à 873K (Figure III.5). Bien que ces valeurs soient assez éloignées de l'unité, ce composé semble prometteur pour des applications thermoélectriques, principalement pour la gamme de température comprise entre 600K et 900K. D'autant plus que ces résultats sont obtenus pour un matériau non optimisé et qu'il existe plusieurs voies d'amélioration possibles.



**Figure III.6:** Evolution en fonction de la température du facteur de puissance (a) et du facteur de mérite (b).

La faible valeur du facteur de puissance de BiCuSeO est principalement due à la résistance électrique élevée due à la faible concentration de porteurs de charge dans le matériau. L'un des moyens préférés pour augmenter cette concentration de porteurs de charge est l'utilisation de stéroïdes. Bien qu'il existe de très nombreux sites de dopage BiCu-SeO, nous nous sommes intéressés à un site en particulier, bismuth; En effet, le dopage au site de bismuth semble être un moyen efficace pour augmenter la concentration en porteurs de charge sans affecter directement la structure de la couche de chalcogène.

Une autre voie d'optimisation possible est l'amélioration du pouvoir thermoélectrique.

En effet, bien que BiCuSeO soit un matériau multibande dégénéré, sa masse effective relativement faible lui confère un coefficient Seebeck modéré. Une modulation précise de sa structure de bande électronique et cristalline pourrait permettre d'augmenter le facteur de puissance. Dans ce cas, il semble plus pertinent d'intervenir directement dans la couche chalcogène, puisque celle-ci influence plus fortement la densité d'état au niveau de Fermi. D'autre part, une diminution de la distorsion des tétraèdres CuSe<sub>4</sub> pourrait permettre d'augmenter la mobilité des porteurs. Une des voies possibles est d'étudier l'influence de l'ion chalcogène sur la couche conductrice. De plus, des travaux précédents ont montré que la conductivité électrique augmente avec l'ion chalcogène. Bien que les voies d'amélioration proposées précédemment portent principalement sur le facteur de puissance, il peut être intéressant de réduire la conductivité thermique. Dans cette optique, la substitution de Se par Te peut permettre d'envisager un effet d'alliage qui pourrait s'avérer bénéfique.

## *Conclusion générale*

Les matériaux thermoélectriques, qui peuvent convertir la chaleur en électricité et vice versa, ont des applications essentielles dans la production d'électricité, les thermocouples, les capteurs et le refroidissement. Au cours de la dernière décennie, de nombreuses recherches ont été consacrées au développement de divers matériaux thermoélectriques à base d'oxyde, pour des applications à température moyenne et élevée, garantissant une robustesse, longue durée de vie et faibles coûts de production. Parmi ces matériaux d'oxyde, une classe populaire est celle des oxychalcogénures. Une discussion complète sur les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des oxychalcogénures est présentée dans ce mémoire. Les couches conductrices et isolantes empilées alternativement dans ces oxychalcogénures combinées à un réseau de liaison unique conduisent à des propriétés électroniques intéressantes et à une conductivité thermique intrinsèquement faible. Mon travail s'est concentré principalement sur les oxychalcogénures de BiCuSeO qui ont montré des performances thermoélectriques (conductivité électrique et thermique, transport électronique et porteurs de charges.....) relativement bonnes dans la plage de températures moyennes et élevées.

Notre étude sur l'oxychalcogénure nous a permis de conclure que ce dernier présente des propriétés résumées comme suit:

- résistivité électrique faible due à la concentration des charges et mobilité des porteurs.
- Une faible conductivité thermique qui peut s'expliquer par la structure en couches des composés.
- Les performances des composés peuvent être améliorées, tel que le coefficient de Seebeck par la modélisation précise de sa structure de bande.
- Le dopage du composé au site de bismuth sera efficace pour améliorer la concentration des charges.

En perspectives j'envisage d'étudier profondément les propriétés thermoélectriques du composé et d'assurer une modélisation précise des différents paramètres à fin d'atteindre des performances thermoélectriques optimales.

# Référence

- [1] Maurice Gerl, Jean-Paul Issi. Physique des matériaux, Cours, PPUR presses polytechniques, 1997, P701.
- [2] J.G Stockholm, La thermoélectricité applications et perspectives, Sciences, 1995, P3-11.
- [3] Jean-Baptiste Vaney, Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de vitrocéramiques et verres de chalcogénures. Autre, Université de Lorraine, 2014.
- [4] Roux-Briffaud Jonas., La Thermoélectricité : Etude bibliographique, 2008, P6.
- [5] V. Da Ros, thèses de doctorat, Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type  $RxCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$  ( $R = Nd, Yb$  et  $In$ ), Institut polytechnique national de lorraine, 2008.
- [6] Hayriye Gidik, Réalisation d'un fluxmètre thermique à gradient tangentiel de température à paroi auxiliaire textile intégrant des fils thermoélectriques
- [7] Bendenia Chahrazed, Etude et simulation des propriétés électriques et optiques des cellules photovoltaïques Organiques multicouches, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Thèse de doctorat, 2019
- [8] Blundell SJ, Blundell KM. Concepts in Thermal Physics. Oxford University Press; 2009. doi:10.1093/acprof:oso/9780199562091.001.0001.
- [9] Etienne.Y, Développement de modules thermoélectriques imprimés et flexibles pour des applications à température ambiante, Thèse de doctorat , Université Grenoble Alpes, 2016.
- [10]<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-effet-peltier-16151/>
- [11] <http://dictionnaire.sensagent.leparisien.fr/Effet%20thomson/fr-fr/>
- [12] <https://www.linseis.com/fr/grandeurs-mesurees/resistivite-electrique/>
- [13] R. Bude, Synthèse et Caractérisation De Matériaux Thermoélectrique Nano-structurés, Université Paris-Saclay Préparée a Centrale Supélec, 16 Avril 2018
- [14] <https://www.linseis.com/fr/grandeurs-mesurees/zt-figure-de-merite/>
- [15] La thermoélectricité, Etude bibliographique, Roux-Briffaud jonas MP1 A2, 26/05/2008.

- [16] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Thermocouple#Montage\\_d'un\\_thermocouple](https://fr.wikipedia.org/wiki/Thermocouple#Montage_d'un_thermocouple)
- [17] <http://aviatechno.free.fr/thermo/thermo01.php> . MESURE de TEMPERATURE par THERMOCOUPLE Daret - Elodie Collombat Elèves de 1ère Sciences et Techniques de Laboratoire.
- [18] D. Yan, « Modeling and application of a thermoelectric generator », M.Sc.A, University
- [19] B. Lenoir, Introduction à la thermoélectricité, Université de lorraine, 6 Juillet 2012.
- [20] GODART, C. Matériaux à effets thermoelectriques. Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents (2016) (cf. p. 2, 12, 14–16).
- [21] Fleurial, J. P. Design and Discovery of Highly Efficient Thermoelectric Materials. International Union of Materials Research Society, Florence, Italy (1998) (cf. p. 12,18).
- [22] Dossier créé avec la collaboration de Marc Marzano - Action Composite Pascal Celle – GNFA
- [23] Boudmagh, Synthèse et Etude de Matériaux thermoélectriques du système  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , Université de Grenoble, 29 Mars 2010.
- [24] *The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials*, Knut Rurack, Ramon Martinez-Manez, Eds., Wiley 2010 ISBN 978-0-470-37621-8 <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470552704>.
- [25] O.Trabelsi, Etude des Matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé Sol-gel Université de Reims champgne-Ardenne, 12/12/2001.
- [26] J. R. Sootsman, D. Y. Chung et M. G. Kanatzidis, "New and Old Concepts in Thermoelectric Materials," *Angew. Chem. Int. Ed.* vol. 48, no . 46, p. 8616-8639, 2009
- [27] D. W. Song et al., "Thermal conductivity of skutterudite thin films and superlattices," *Appl. Phys. Lett.* vol. 77, no . 23, p. 3854-3856, Dec 2000.
- [28] La thermoélectricité, Etude bibliographique, Roux-Briffaud jonas MP1 A2, 26/05/2008.
- [29] <http://thesis.univ-biskra.dz/2433/3/chapitre%201.pdf>.
- [30] Thi thanh xuan vo, nanomatériaux pour applications thermoélectriques, thèse de doctorat, université paris-sud, 2015.

- [31] 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.
- [32] L. Andriea, Modélisation du transport thermique dans des Matériaux thermoélectriques. 8 Avril 2016.
- [33] K. Ueda, S. Inoue, M. Hirose, H. Kawazoe, and H. Hosono, "Transparent p-type semiconductor: LaCuOS layered oxysulfide," *Applied Physics Letters* 77(17), p. 2701, 2000.
- [34] V. Johnson and W. Jeitchko, "ZrCuSiAs a "filled" PbFCl type," *Solid State Chemistry* 11, p. 161, 1974.
- [35] M. Palazzi, C. Carcaly, and J. Flahaut, "Un nouveau conducteur ionique (LaO)AgS," *Journal of Solid State Chemistry* 35, p. 150, 1980.
- [36] M. Palazzi and S. Jaulmes, "Structure du conducteur ionique (LaO)AgS," *Acta Crystallographica B* 37, p. 1337, 1981.
- [37] A. M. Kusainova, P. S. Berdonosov, L. G. Akselrud, L. N. Kholodkovskaya, V. A. Dolgikh, and B. A. Popovkin, "New layered compounds with the general composition (MO)(CuSe), where M = Bi, Nd, Gd, Dy and BiCuOS : syntheses and crystal structure," *Journal of Solid State Chemistry* 112, p. 189, 1994.
- [38] P. S. Berdonosov, A. M. Kusainova, L. N. Kholodkovskaya, V. A. Dlogikh, L. G. Akselrud, and B. A. Popovkin, "Powder X-Ray and IR studies of the new oxyselenides MOCuSe (M = Bi, Gd, Dy)," *Journal of Solid State Chemistry* 118, p. 74, 1995.
- [39] H. Hiramatsu, H. Yanagi, T. Kamiya, K. Ueda, M. Hirano, and H. Hosono, "Crystal structures, optoelectronic properties and electronic structures of layered oxychalcogenides MCuOCh (M = Bi, La ; Ch = S, Se, Te) ; effects of electronic configurations of M<sup>3+</sup> ions," *Chemistry of Materials* 20, p. 326, 2008.
- [40] I. Shein and A. Ivanovskii, "Electronic band structure and inter-atomic bonding in tetragonal BiOCuS as a parent phase for novel layered superconductors," *Solid State Communications* 150, p. 640, 2010.
- [41] L. D. Zhao, D. Berardan, Y. L. Pei, C. Byl, L. Pinsard-Gaudart, and N. Dragoë, "Bi<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuOSe oxyselenides as promising thermoelectric materials," *Applied Physics Letters* 97(9), p. 092118, 2010.

[42] K. Ueda, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, "Singleatomic-layered quantum wells built in wide-gap semiconductors  $\text{LnCuOCh}$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide,  $\text{Ch}$  = chalcogen)," *Physical Review B* 69(15), p. 155305, 2004.

[43] H. Hiramatsu, Y. Kamihara, H. Yanagi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Layered mixed-anion compounds : epitaxial growth, active function exploration, and device application," *Journal of the European Ceramic Society* 29(2), p. 245, 2009.

[44] H. Ohta, Y. Mune, K. Koumoto, T. Mizoguchi, and Y. Ikuhara, "Critical thickness for giant thermoelectric seebeck coefficient of  $2^\circ$  confined in  $\text{SrTiO}_3/\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$  superlattices," *Thin Solid Films* 516, p. 5916, 2008.

[45] G. J. Snyder and E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Nature Materials* 7, pp. 105–114, 2008.

[46] X. B. Zhao, X. H. Ji, Y. H. Zhang, T. J. Zhu, J. P. Tu, and X. B. Zhang, "Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotubecontaining nanocomposites," *Applied Physics Letters* 86, p. 062111, 2005.

[47] J. He, J. R. Sootsman, L. Xu, S. Girard, J.-G. Zheng, M. G. Kanatzidis, and V. P. Dravid, "Anomalous electronic transport in dual-nanostructured lead telluride," *Journal of the American Chemical Society* 133, p. 8786, 2011.

[48] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, S. Sodeoka, and H. Yamada, "Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide materials  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 < x < 0.75$ )," *Chemistry of Materials* 12, 2000.

[49] G. A. Slack, "New material and performance limits for thermoelectric cooling," in *CRC Handbook on Thermoelectrics*, D. M. Rowe, ed., p. 407, CRC Press, 1995.

[50] E. S. Toberer, C. Cox, S. R. Brown, S. Ikeda, A. May, S. M. Kauzlarich, and G. J. Snyder, "Traversing the metal-insulator transition in a zintl phase : Rational enhancement of thermoelectric efficiency in  $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ ," *Advanced Functional Materials* 22, p. 2795, 2008.

[51] E. S. Toberer, A. May, and G. J. Snyder, "Zintl chemistry for designing high efficiency thermoelectric materials," *Chemistry of Materials* 22, p. 624, 2010.

[52] C. Cox, E. S. Toberer, S. Levchenko, S. R. Brown, G. J. Snyder, A. Navrotsky, and S. M. Kauzlarich, "Structure, heat capacity, and high-temperature thermal

properties of  $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ ,” *Chemistry of Materials* **21**, p. 1354, 2009.

[53] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, and G. J. Snyder, “Zintl phases for thermoelectric devices,” *Dalton Transactions* , p. 2099, 2007.

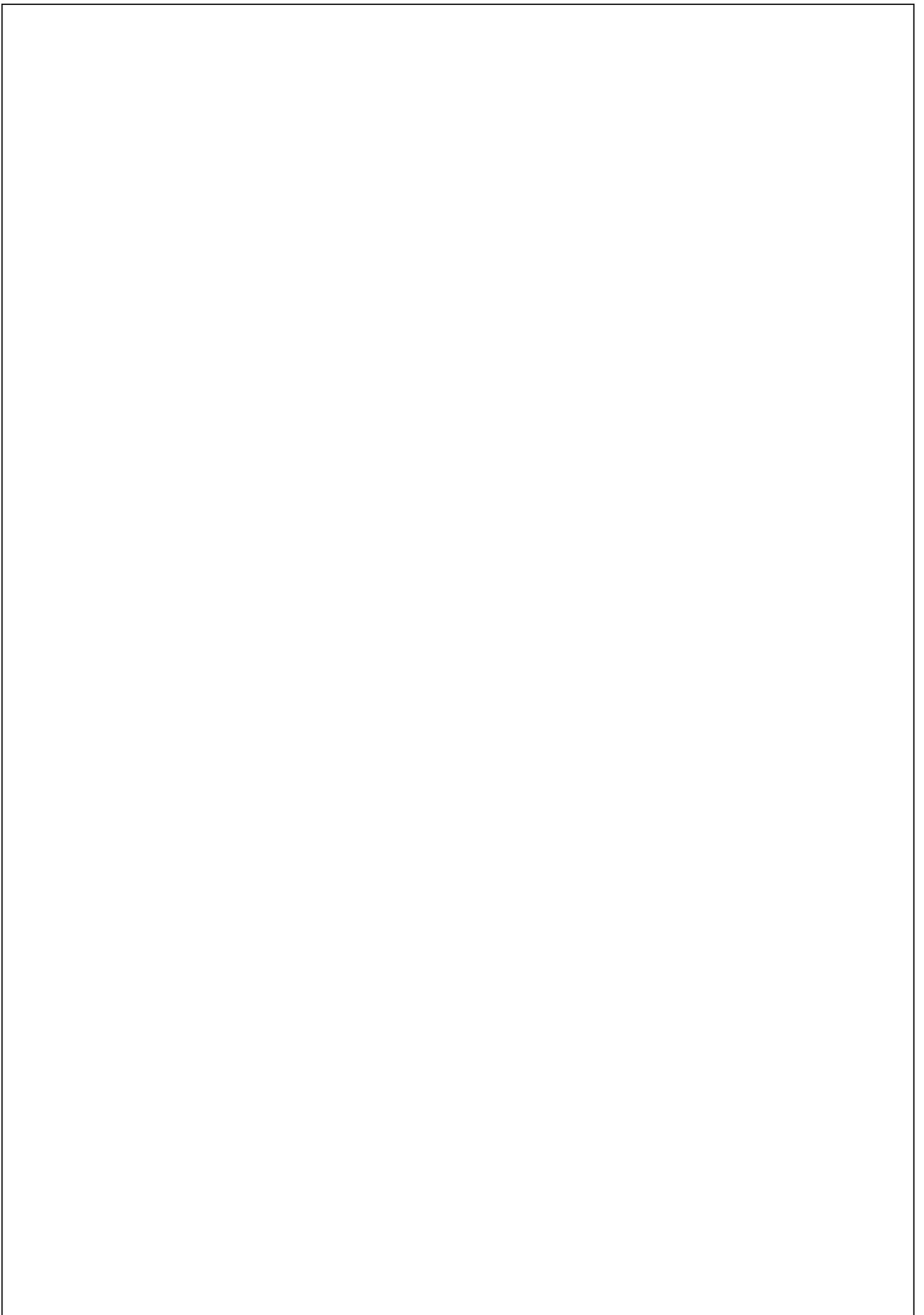
[54] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, and G. J. Snyder, “ $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  : New high efficiency thermoelectric material for power generation,” *Chemistry of Materials* **18**, p. 1873, 2006.

[55] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, “Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals,” *Physical Review B* **56**, p. R12686, 1997.

[56] R. Funahashi, I. Matsubara, and S. Sodeoka, “Thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  polycrystalline materials,” *Applied Physics Letters* **76**, p. 2385, 2000.

[57] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, and H. Yamada, “High temperature thermoelectric properties of oxide  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ ,” *Journal of Materials Chemistry* **9**, p. 1659, 1999.

[58] M. Ohtaki and E. Maeda, “Microstructures and thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  prepared by double-step sintering,” *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **47**(11), p. 1159, 2000.



## ***Résumé***

L'objectif de mon travail consiste à réaliser une étude théorique sur la thermoélectricité des matériaux, propriétés et applications.

Pour se faire trois grandes parties théoriques ont été bien étudiées :

- La première concerne les propriétés des effets thermoélectriques.
- La deuxième est consacrée aux matériaux thermoélectriques propriétés et types.
- La troisième nous avons vu un type de matériau composite (les oxychalcogénure).

Notre travail peut être considéré comme référence bibliographique concernant la

Thermoélectricité dans les prochaines études.

## ***Abstract***

The objective of my work is to carry out a theoretical study on the thermoelectricity of materials, properties and applications.

To do this, three main theoretical parts have been well studied:

- The first concerns the properties of thermoelectric effects.
- The second is devoted to thermoelectric materials properties and types.
- The third that we have seen a type of composite material (oxychalcogenide).

Our work can be considered as a bibliographical reference concerning the

Thermoelectricity in the next studies.

## **ملخص**

الهدف من عملي هو إجراء دراسة نظرية حول الكهرباء الحرارية للمواد والخصائص والتطبيقات

للقيام بذلك، تمت دراسة ثلاثة أجزاء نظرية رئيسية جيداً

الأول يتعلق بخصائص التأثيرات الكهرو حرارية .

والثاني مخصص لخصائص وأنواع المواد الحرارية .

الثالثة أننا رأينا نوعاً من المواد المركبة (أوكسي كالكوجين ) .

يمكن اعتبار عملنا كمرجع ببليوغرافي يتعلق بالكهرباء الحرارية في الدراسات المستقبلية.

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

:الكلمات المفتاحية

بوليمار , تومسون , النواقل , بييلتي,سيبك, المواد الكهرو حرارية