

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

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم علوم المادة

Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département Sciences de la Matière



# Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLOME DE : Master

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

THÈME :

Étude théorique des propriétés thermoélectriques des  
matériaux et leurs applications

Préparé par : Saida Chetrat

Encadré par : Mr. Mechouma Farid

Soutenu le : 19/09/2023

Devant le jury :

Président : Sahnoun Yassin

MCA

Université de BBA

Rapporteur : Mechouma Farid

MAA

Université de BBA

Examineur : Daoudi Salim

Pr

Université de BBA

Année Universitaire 2022-2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



# Remerciement

je tiens à dire avant d'entamer la présentation de ce travail

\*الحمد لله و الشكر لله\*

Je tiens, en premier lieu, à remercier profondément et sincèrement tous mes enseignants, pour le savoir qu'ils ont pu m'apporter durant mon passage à l'université, et je suis vraiment reconnaissant pour tous leurs conseils, Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon encadreur pour sa guidance experte, sa disponibilité, ses conseils précieux et son soutien constant tout au long de mon parcours de recherche.

Mes remerciements s'adressent aux membres du jury, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier toute ma famille pour leurs aides uniques. Ainsi que tous mes proches pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Je ne pourrais oublier de remercier M.A,Belaid de m'avoir fourni les références appropriées pour mes recherches .

Je présente aussi mes remerciements à tous mes amis pour leurs soutiens et leurs suggestions. Sans oublier tous ceux qui m'ont encouragé, de près ou de loin à réaliser mon projet.

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude*

*À tous celui qui a sacrifié pour m'offrir les conditions propices à  
ma réussite :*

*À mon encadreur mehcouma farid. À ma mère et mon père à qui  
je dois la réussite, pour l'éducation qu'elle m'a prodigué; avec  
tous les moyens et au prix de toutes les sacrifices qu'elle a  
consentis à mon égard, pour le sens du devoir qu'elle m'a enseigné  
depuis mon enfance. À tous mes enseignants qui m'ont rendu  
fier, et qui m'ont obligé d'y croire que la tristesse ne servira à rien,  
que le désespoir ne résoudra pas l'affaire. À mes sœur : Houda  
, Imen, Hakima, mon frère Ibrahim et cher tante Fatima. À les  
enfants de mes sœur: Mouad, Ahmed, Anes, Aboud. À tous  
mes collègues de l'étaplicement hassani abdel karim. À toute ma  
famille avec tous mes sentiments de respect, d'amour, de  
gratitude et de reconnaissance pour tous les sacrifices déployés  
pour m'élever dignement et assurer mon éducation dans les  
meilleures leurs encouragements et leurs soutiens. À tous mes  
amis, particulièrement : Amani, Lamiss, Wahiba, Maissa,  
Lamia, Romaina Hanan. Aichouch.*

# Liste des figures

**Figure I.1:** Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck

**Figure I.2:** Principe de l'effet Seebeck

**Figure I.3 :** Effet Peltier : si on fait passer un courant  $I$  à travers un conducteur  $a$ , à l'aide de fils  $b$ , une quantité de chaleur est émise ou absorbée aux jonctions  $a$ - $b$

**Figure I.4.** Schéma illustrant l'effet Thomson

**Figure II.1.** Evolution des propriétés thermoélectriques des matériaux en fonction du coefficient Seebeck et des conductivités électriques et thermiques

**Figure II.2.** Fonctionnement d'un thermocouple

**Figure II.3:** La variation de la f.e.m en fonction de la température, pour différents types de thermocouples d'un usage courant.

**Figure II.4.** Structure cristallographique d'une skutterudite

**Figure II.5.** Structure cristallographique d'un clathrate de type I (a) et de type II (b)

**Figure III-1** Représente l'architecture de la géométrie perpendiculaire des dispositifs Micropelt

**Figure III.2** Générateur thermoélectrique planaire

**Figure III.3** Module à effet Peltier commercial

**Figure III.4** Configuration du module peltier

**Figure III.5** Exemple de capteur thermoélectrique

**Figure III.6** Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

**Figure III.7** Influence de la température sur les cellules photovoltaïque

**Figure III.8** Dispositif thermoélectrique de refroidissement alimenté par un système photovoltaïque

**Figure III.9** Prototype d'une casquette avec éléments thermoélectriques alimenté par énergie solaire

**Figure III.10** Réfrigérateur thermoélectrique-photovoltaïque

**Figure III.11** Schéma d'un module photovoltaïque-thermoélectrique

**figure III.12** Module thermoélectrique sous concentration solaire

**Figure III.13** : Radio alimentée par un module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole(a), four à bois avec un module thermoélectrique intégré pour la production d'électricité (Philips Research) (b)

**Figure III.14** Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW)

**Figure III.15** Montre Thermique Seiko : (a) le produit ; (b) coupe transversale; (c) modules thermoélectriques ; (d) schéma d'un module thermoélectrique. (source Seiko)

**Figure III.16** Représentation et description d'un RTG

## Liste des tableaux

**Tableau II.1.**Valeurs du ZT pour deux types de skutterudites à différentes températures

**Tableau II.2.**Paramètres thermoélectriques des principales familles d'oxyde

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre I : la thermoélectricité et les effets thermoélectriques.</b>	
I.Introduction .....	06
II.Historique.....	06
III.La thermoélectricité.....	09
IV.Les effets thermoélectriques.....	09
IV.1.Effet seebeck.....	09
IV.1.1.Définition.....	09
IV.1.2.Schéma de principe.....	11
IV.1.3.Explication du phénomène.....	11
IV.2.Effet peltier .....	12
IV.2.1. Définition.....	12
IV.1.2.Schéma de principe.....	12
IV.1.3.Explication du phénomène.....	13
IV.2.Effet Thomson.....	13
IV.2.1. Définition .....	13
IV.1.2.Schéma de principe.....	14
IV.1.3.Explication du phénomène.....	15
V.1.Les avantages et les inconvénients des dispositifs thermoélectriques...	15
<b>Chapitre II : les matériaux thermoélectriques.</b>	
I.Introduction.....	21
II.Les grandeurs physiques.....	22
II.1.Le facteur de mérite.....	22
II.2.La conductivité électrique.....	22
II.3.La conductivité thermique.....	23
III.Optimisation des matériaux thermoélectriques.....	24

III.1.Optimisation de facteur de mérite.....	24
III.2.Diminution de la conductivité thermique.....	24
IV.Le choix des matériaux thermoélectriques.....	24
.Propriétés thermoélectriques des matériaux.....	25
V.Les types des matériaux thermoélectriques.....	26
V.1.Les matériaux Classiques.....	26
V.1.1. Les matériaux conducteurs.....	26
.Caractéristique thermoélectriques des conducteurs.....	27
V.1.2.Les matériaux semi-conducteur .....	28
VI.2.Nouveaux matériaux.....	29
VI.2.1.Les Skutterudites.....	30
VI.2.2.Les clathrates.....	31
VI.2.3.Les oxydes .....	32
VI.2.4.Les semis Heuslers.....	33
VI.2.5.Les polymères.....	34

### **Chapitre III : Les applications de la thermoélectricité**

I.Introduction .....	40
II.Les micro-générateurs thermoélectriques.....	40
II.1.Géométrie perpendiculaire.....	40
II.2.Géométrie planaire.....	41
III.Les micro-refroidisseurs thermoélectriques.....	42
IV.Les capteurs thermoélectriques.....	43
V.Alimentation photovoltaïque des modules thermoélectriques.....	44
V.1.Principe d'une cellule photovoltaïque.....	44
V.2.Influence de la température.....	45
V.3.Réfrigération thermoélectrique alimentée par énergie solaire.....	45
V.3.1.Une casquette alimenté par énergie solaire.....	46
V.3.2.Réfrigération alimenté par énergie solaire.....	47
V.4.Couplage thermoélectricité-photovoltaïque.....	48

.Modules thermoélectriques sous concentration solaire.....	50
VI. Les applications utilisées actuellement.....	51
VII. Les applications futures.....	52
VII.1. L'électricité à partir de la chaleur rejetée.....	53
VII.2. L'électricité à partir de la chaleur humaine.....	54
VII.3. Les application pour l'espace.....	56
VII.4. Les directions de recherche.....	57
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>61</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>62</b>

# *Introduction générale*

Actuellement, les énergies renouvelables représentent 13,1 % de l'approvisionnement mondial en énergie primaire et 17,9 % de la production mondiale d'électricité, selon l'Agence internationale de l'énergie (AIE). Selon les perspectives énergétiques mondiales de l'AIE, la part des énergies renouvelables dans la consommation mondiale d'énergie devrait rester stable aux alentours de 14 % en 2030, tandis qu'elles devraient représenter environ 25 % de la production d'électricité.

Dans l'industrie automobile, par exemple, plus de 60 % du pétrole est utilisé sous forme de pertes thermiques. C'est pourquoi les constructeurs automobiles s'engagent désormais dans de grands projets avec pour objectif de réduire de 10 % la consommation de pétrole en récupérant l'énergie thermoélectrique au cours des cinq prochaines années. À une échelle plus réduite, la récupération d'énergie thermoélectrique pour alimenter des composants électriques tels que des capteurs autonomes, des ventilateurs de refroidissement de processeurs, des microbatteries, connaît une croissance considérable. De grands projets sont également en cours de développement dans le domaine de l'informatique avec pour objectif d'atteindre des rendements énergétiques minimaux. Dans ce contexte, la miniaturisation des modules thermoélectriques est essentielle.

Ainsi, la thermoélectricité, qui consiste à convertir l'énergie thermique en énergie électrique, fait partie de ces nouvelles sources d'énergies renouvelables. L'utilisation de modules thermoélectriques a déjà été démontrée, notamment pour la production d'énergie électrique dans les sondes spatiales lointaines.

Les recherches dans le domaine des matériaux thermoélectriques se sont poursuivies, en se concentrant sur les semi-conducteurs utilisés pour la génération thermoélectrique et la réfrigération thermoélectrique en raison de leurs rendements de conversion énergétique élevés. Le facteur de mérite (ZT) est utilisé pour caractériser ces semi-conducteurs, car il permet d'aborder le problème de manière simplifiée sans se soucier de l'application spécifique visée (génération d'électricité ou réfrigération). L'objectif est de trouver des matériaux qui présentent simultanément un coefficient de Seebeck élevé, une faible conductivité thermique et une forte conductivité électrique pour obtenir de bons résultats.

L'étude et les applications des effets thermoélectriques des matériaux constituent un domaine de recherche en constante évolution, offrant des perspectives prometteuses dans le contexte de l'efficacité énergétique et de la conversion de chaleur en électricité. Les propriétés

thermoélectriques des matériaux, qui permettent de convertir directement les gradients de température en courant électrique, suscitent un intérêt croissant en raison de leur potentiel pour l'utilisation de sources d'énergie renouvelables, la récupération d'énergie perdue et la miniaturisation des dispositifs électroniques.

Ce travail se propose d'étudier les différents aspects liés aux effets thermoélectriques des matériaux, en mettant l'accent sur leur étude approfondie, leur caractérisation et leurs applications pratiques. Nous aborderons les principaux concepts théoriques sous-jacents à la thermoélectricité, en mettant en évidence les coefficients thermoélectriques qui jouent un rôle crucial dans les performances des matériaux thermoélectriques.

Nous examinerons également les avancées récentes dans le développement de nouveaux matériaux thermoélectriques, y compris les matériaux inorganiques et organiques, ainsi que les structures à l'échelle nanométrique, qui offrent des perspectives intéressantes pour améliorer les performances des dispositifs thermoélectriques, en mettant en évidence les techniques expérimentales utilisées pour évaluer leurs propriétés.

Enfin, nous mentionnerons quelques applications pratiques des matériaux thermoélectriques, telles que la conversion de chaleur résiduelle en électricité, l'alimentation autonome des capteurs et des dispositifs électroniques portables, Applications spatiales, ainsi que les systèmes de refroidissement thermoélectriques et nous avons mentionné le couplage thermoélectricité photovoltaïque soit pour le refroidissement ou bien pour une génération d'un courant ajouté au courant photovoltaïque.

Dans cette optique le premier chapitre, nous fournirons une introduction complète à la thermoélectricité, en couvrant les différents effets thermoélectriques et en étudiant les principes de base. Nous examinerons également les matériaux thermoélectriques conventionnels ainsi que ceux de nouvelle génération.

Le deuxième chapitre se concentrera spécifiquement sur les matériaux thermoélectriques. Nous discuterons de leurs propriétés et de leurs caractéristiques, ainsi que des avancées récentes dans le domaine de la recherche des matériaux thermoélectriques.

Le troisième chapitre abordera les modules thermoélectriques et le couplage entre la thermoélectricité et la photovoltaïque (TE-PV) appliquées aux cellules solaires photovoltaïques. Nous expliquerons le principe de fonctionnement de ces modules et présenterons quelques exemples de modules thermoélectriques avec leurs performances respectives. De plus, nous

## *Introduction générale*

---

décrivons les systèmes de réfrigération alimentés par des cellules solaires ainsi que l'utilisation de la combinaison TE-PV pour augmenter le rendement de génération de courant.

Enfin, Nous avons terminé notre travail par une conclusion générale

## *Chapitre I*

# *La thermoélectricité et les effets thermoélectriques*

## **I.Introduction**

La thermoélectricité est un domaine de la physique qui étudie les propriétés thermiques et électriques des matériaux thermoélectriques et leur utilisation dans divers dispositifs. Les matériaux dont comprennent les métaux, les alliages, les semi-conducteurs et les matériaux organiques.

Le principe de la thermoélectricité repose sur les effets thermoélectriques, qui se produisent lorsqu'une différence de température est appliquée à deux matériaux différents, générant ainsi une différence de potentiel électrique. Cette différence de potentiel peut être utilisée pour produire de l'électricité à partir de chaleur, ou inversement pour refroidir des systèmes électroniques de haute puissance.

Les recherches sur la thermoélectricité ont connu un essor considérable au cours des dernières décennies, avec de nombreuses études portant sur les propriétés thermiques et électriques des matériaux thermoélectriques, ainsi que leur utilisation dans des domaines tels que la production d'électricité à partir de chaleur, le refroidissement de systèmes électroniques et la mesure de température.

## **II.Historique**

La thermoélectricité est un domaine de recherche en constante évolution qui remonte à l'antiquité, avec les découvertes de la relation entre la chaleur et l'électricité. Cependant, l'histoire moderne de la thermoélectricité commence au début du XIXe siècle avec les travaux du physicien Thomas Johann Seebeck, qui a découvert l'effet thermoélectrique en 1821. Seebeck a observé qu'une différence de température entre deux métaux différents pouvait générer un courant électrique. Cette découverte a ouvert la voie à de nombreuses recherches et développements dans le domaine de la thermoélectricité.

Volta semble être le premier en 1794 à avoir mis en évidence un phénomène thermoélectrique. Le livre de Mario Glozzi « Storia della Fisica » de 1796, comporte une section « effets thermoélectriques » Il y indique que Volta avait mis une extrémité d'un conducteur en fer dans de l'eau bouillante et constate l'effet d'un courant électrique sur une grenouille. C'est donc un phénomène thermoélectrique[1].

Mais ce n'est qu'en 1821 que Thomas Johann Seebeck, physicien allemand, met en évidence la différence de potentiel qui se crée à la jonction entre deux matériaux lorsqu'ils

sont soumis à un gradient de température. Composé d'un simple anneau de moitié bismuth et de moitié cuivre, son expérience montra qu'en chauffant la jonction entre ses deux métaux, un courant apparaît et circule dans l'anneau, capable de dévier une aiguille aimantée [2]. Bien qu'il attribue faussement ce résultat à l'apparition d'un champ magnétique, il venait d'inventer la pile thermoélectrique utilisant un nouvel effet qui prendra plus tard son nom: l'effet Seebeck [3].

En 1834, un horloger et inventeur français installé à Genève, Jean Peltier, découvre le second effet thermoélectrique : une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de natures différentes soumis à un courant électrique. En 1838, un physicien germano balte, Heinrich Lenz, montre que de la chaleur est absorbée ou libérée à une jonction thermoélectrique suivant le sens du courant [1].

En 1851, un physicien anglais, William Thomson, (Lord Kelvin) montre que les effets Seebeck et Peltier sont liés: un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur. La différence fondamentale entre les effets Seebeck et Peltier considérés séparément et l'effet Thomson est l'existence de ce dernier pour un seul matériau et l'inutilité d'une jonction [4].

En 1909, un thermodynamicien allemand, Edmund Altenkirch, calcule pour la première fois correctement l'efficacité énergétique d'un générateur thermoélectrique fondé sur l'effet Seebeck [1].

En 1949, un académicien et chercheur russe A.F. IOFFE a développé une théorie sur les semi-conducteurs thermoélectriques. En 1956, le même auteur a conçu l'idée de l'alliage, ou former des solutions solides, semi-conducteurs isomorphes dans le but de réduire la conductivité thermique des matériaux thermoélectriques [5].

Du fait d'une absence de progrès jusque dans les années 1970, il a été postulé qu'un  $ZT$  de 1 était une sorte de barrière d'efficacité thermoélectrique. Cette limite empirique a altéré grandement l'intérêt porté aux recherches dans le domaine de la thermoélectricité, sachant qu'un  $ZT$  d'au moins 3 est nécessaire pour concurrencer les systèmes de réfrigération classiques utilisant des fluides caloporteurs [1].

Au début des années 1990, l'espoir renaît avec les travaux théoriques de Hicks et Dresselhaus qui proposent d'utiliser des matériaux présentant des structures de basse dimensionnalité. Selon leurs calculs, l'utilisation de Tellure de Bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) avec une structure de type multi-puits quantiques permettrait de multiplier par 13 le facteur de mérite du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  massif. De même, un ZT spectaculaire de 1.4 est prédit pour des fils quantiques à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [4]. De telles prédictions à l'époque même où les nanotechnologies explosent ont donc provoqué un regain d'intérêt pour la recherche en thermoélectricité. Cependant, il faut attendre le début des années 2000 pour voir apparaître les premiers matériaux thermoélectriques nanostructurés, présentant des ZT dépassant la limite empirique de 1. Venkatasubramanian et al. mettent en avant en 2001 des super réseaux constitués de couches minces de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et de Tellure d'Antimoine ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) présentant un ZT record de 2,4 à température ambiante. L'année suivante Harman et al. Présentent des super-réseaux à boîtes quantiques à base de  $\text{PbSeTe}$  comportant un ZT de 1,6 à température ambiante. Plus tard, en 2004, Hsu et al. Proposent un matériau massif à base de  $\text{AgPbmSbTe}_{2+m}$  comportant des inclusions nanométriques riches en Ag-Sb avec un  $\text{ZT} \sim 2,2$  à la température de 800K. Bien que cette température soit trop élevée pour envisager des applications en réfrigération, ce type de matériau peut tout de même être intéressant pour la génération d'énergie électrique[1].

En 2008, les chercheurs proposent de réaliser la mécano-synthèse d'alliages massifs de  $\text{BiSbTe}$  constitués d'une multitude de grains nanométriques. Les matériaux obtenus présentent alors un ZT maximum de 1,4 à la température de  $100^\circ\text{C}$ . La même année, deux travaux dévoilent des ZT de 0,6 à 300 K et de 1 à 200 K pour des nanofils de silicium, alors que le ZT du silicium massif est de l'ordre de 0,01 à 300 K [6].

Actuellement, la recherche dans ce domaine se concentre sur l'optimisation du facteur de mérite, qui a gagné en importance depuis le début des années 2000 grâce au développement rapide des nanotechnologies et, en particulier, des techniques de nanofabrication. La nanostructuration offre en effet la possibilité de moduler les propriétés des matériaux de manière indépendante, ce qui apporte un nouvel élan à la recherche dans le domaine de la thermoélectricité.

### **III .La thermoélectricité**

La thermoélectricité est un domaine de la physique qui étudie les phénomènes thermiques et électriques dans les matériaux conducteurs. Elle concerne en particulier l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson, qui sont des effets thermoélectriques bien connus

L'effet Seebeck, également appelé effet thermoélectrique, est le phénomène par lequel une différence de température entre deux matériaux conducteurs différents crée une différence de potentiel électrique (voltage) entre eux. Cette différence de potentiel est proportionnelle à la différence de température et aux propriétés thermoélectriques du matériau.

L'effet Peltier, quant à lui, est l'effet inverse de l'effet Seebeck : une différence de potentiel électrique appliquée à deux matériaux conducteurs différents crée une différence de température entre eux. Ce phénomène est utilisé dans les dispositifs de refroidissement thermoélectriques, tels que les réfrigérateurs à effet Peltier [7].

L'effet Thomson est un effet thermoélectrique qui se produit lorsque la température d'un matériau conducteur varie le long de sa longueur. Dans ce cas, une différence de potentiel électrique est générée dans la direction perpendiculaire à la variation de température .

### **IV.Les effets thermoélectriques**

#### **IV.1.Effet Seebeck**

##### **IV.1.1.Définition**

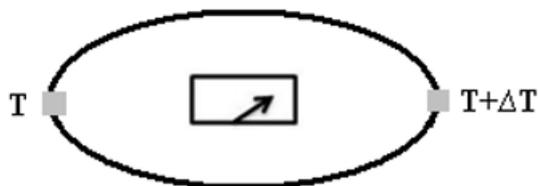
L'effet Seebeck est un phénomène thermoélectrique dans lequel une différence de température appliquée à deux matériaux différents crée une différence de potentiel électrique. Cet effet a été découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (Figure 1). Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité [8].

L'effet Seebeck est le fondement de la thermoélectricité et est utilisé dans de nombreuses applications, notamment dans la production d'énergie à partir de la chaleur, la

mesure de température et le refroidissement des dispositifs électroniques. Les matériaux les plus couramment utilisés pour exploiter l'effet Seebeck sont les semi-conducteurs, les métaux et les alliages [7].

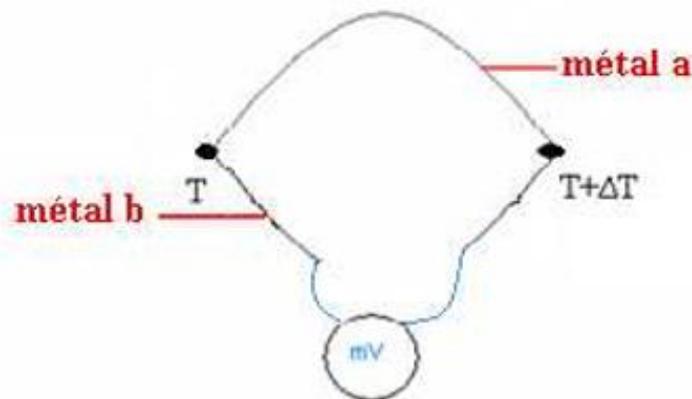
L'effet Seebeck est déterminé par le coefficient de Seebeck, qui mesure la quantité de tension générée par unité de différence de température. Le coefficient de Seebeck est déterminé par les propriétés électriques et thermiques du matériau, telles que la densité d'états électroniques et la conductivité thermique [9].

De nombreuses recherches sont actuellement en cours pour améliorer l'efficacité de la conversion thermoélectrique en utilisant des matériaux innovants et en concevant des dispositifs plus efficaces. Des progrès significatifs ont été réalisés dans la recherche sur les matériaux thermoélectriques et les applications de l'effet Seebeck, ouvrant la voie à de nouvelles avancées technologiques.



**Figure I.1:** Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck [8].

### VI.1.2.Schéma de principe



**Figure I.2:** Principe de l'effet Seebeck [8].

Lorsqu'un gradient de température ( $dT$ ) est présent le long d'un conducteur, il engendre une différence de potentiel ( $dV$ ) de manière intrinsèque, et cette différence est proportionnelle à la variation de température. Cette relation de proportionnalité est exprimée par le coefficient Seebeck, qui représente la constante de proportionnalité reliant la différence de température et la différence de potentiel électrique [8].

$$\alpha_{ab} = S_{ab} = \frac{dV}{dT} \quad \text{I.1}$$

### VI.1.3.Explication du phénomène

Lorsqu'un métal est exposé à un gradient de température  $\Delta T$ , les électrons présentent une énergie moyenne plus élevée du côté chaud par rapport au côté froid. Cette disparité énergétique crée un gradient énergétique qui génère une force, entraînant la diffusion des électrons du côté chaud vers le côté froid. Ce processus de diffusion entraîne une polarisation du matériau, avec une accumulation d'électrons majoritaires négatifs du côté froid et d'électrons majoritaires positifs du côté chaud. Cette polarisation induit la création d'un champ électrique  $E$  qui facilite la diffusion des électrons froids vers le côté chaud [

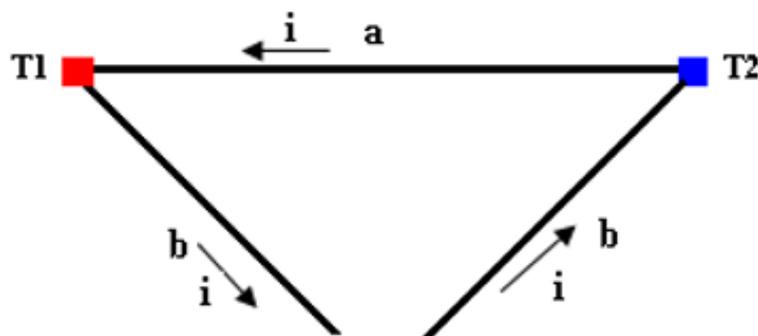
## IV.2.Effets peltier

### IV.2.1.Définition

Les effets Peltier sont des phénomènes thermiques qui se produisent lorsqu'un courant électrique traverse une jonction de deux métaux différents. Lorsque le courant traverse cette jonction, il peut soit absorber de la chaleur (effet Peltier positif), soit en produire (effet Peltier négatif), en fonction des matériaux utilisés. Ces effets ont des applications importantes dans le domaine de la thermodynamique et de l'électronique [11]

Les effets Peltier ont été découverts en 1834 par le physicien français Jean-Charles Peltier. Depuis lors, ces effets ont été étudiés en détail et leur utilisation s'est étendue à de nombreuses applications, notamment dans la mesure de température, le refroidissement de composants électroniques et la production d'électricité à partir de sources de chaleur résiduelle [12].

### IV.2.2.Schéma de principe



**Figure I. 3** : Effet Peltier : si on fait passer un courant  $I$  à travers un conducteur  $a$ , à l'aide de fils  $b$ , une quantité de chaleur est émise ou absorbée aux jonctions  $a$ - $b$  [8].

Dans l'effet Peltier, la quantité de chaleur absorbée ( $Q$ ) ou générée est directement proportionnelle au courant électrique ( $I$ ). Le coefficient Peltier, noté  $\Pi$ , est la constante de proportionnalité qui régit cette relation [8];

$$\Pi = \frac{Q}{I} \quad \text{I.2}$$

### IV.2.3.Explication du phénomène

Lorsqu'un porteur de charge se déplace d'un niveau d'énergie inférieur vers un niveau d'énergie supérieur (par exemple, lorsqu'il passe d'un matériau de type p à un matériau de type n), il absorbe de l'énergie du système avec lequel il interagit, généralement le réseau cristallin où il subit des collisions. En conséquence, le réseau cristallin cède de l'énergie aux porteurs de charge, entraînant un refroidissement de la jonction. À l'inverse, lorsque les porteurs de charge passent d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur lorsqu'ils traversent une jonction, ils perdent de l'énergie qui est transférée au réseau cristallin, provoquant un échauffement de la jonction. Ainsi, la différence de nature entre les matériaux a et b, ainsi que la direction du courant qui les traverse, sont les principales causes de l'apparition d'un gradient de température dans l'échantillon [8].

Le couplage entre les phénomènes électriques et thermiques offre deux applications potentielles : la réfrigération et la génération électrique. La réfrigération est réalisée en exploitant le flux de chaleur qui se produit lorsqu'un courant électrique est appliqué aux bornes d'un matériau. Ce flux de chaleur permet de transférer la chaleur d'un corps à refroidir vers une zone où elle est dissipée dans l'environnement. En revanche, la génération de courant peut être obtenue en créant une différence de température entre les extrémités d'un matériau à l'aide d'une source de chaleur externe. Cela génère une tension électrique qui peut être utilisée pour produire un courant dans une résistance de charge [14].

### IV.3.Effets thomson

#### IV.3.1.Définition

En 1851, le physicien William Thomson a démontré que les effets Seebeck et Peltier étaient liés. Cette relation est mise en évidence lorsqu'un gradient de température et un courant électrique sont simultanément appliqués. Contrairement aux effets Seebeck et Peltier qui nécessitent une jonction, l'effet Thomson ne concerne qu'un seul matériau. En d'autres termes, l'effet Thomson décrit la chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps lorsqu'un courant électrique  $I$  traverse une région d'un matériau ayant un gradient de température [8].

Dans chaque segment  $dX$  du matériau, le gradient du flux thermique est donné par :

$$\frac{dQ}{dX} = \tau I \frac{dT}{dX} \quad \text{I.3}$$

$dQ/dX$  est le gradient de la chaleur (ou la variation de la quantité de chaleur) par rapport à la distance  $X$ . Cela indique comment la quantité de chaleur change le long du matériau.

$I$  est l'intensité du courant électrique traversant le matériau.

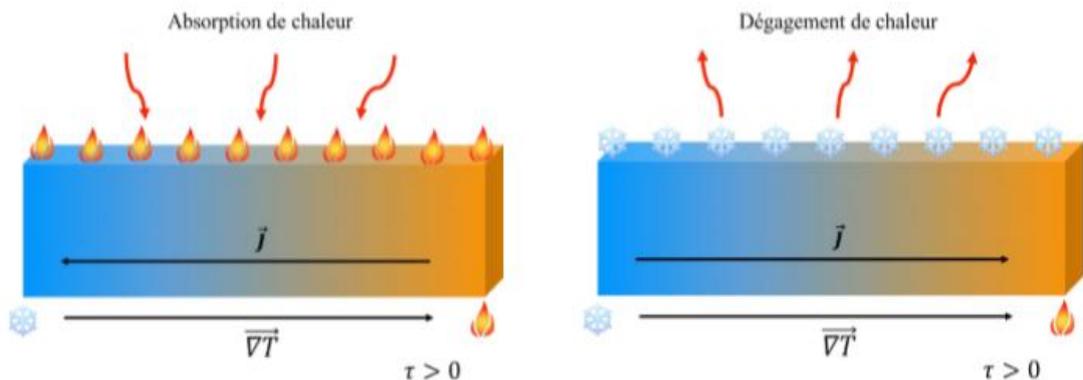
$\tau$  le facteur de Thomson.

Les trois coefficients absolus  $S$ ,  $\Pi$  et  $\tau$  sont liés par la relation :

$$\Pi = \tau S T \quad \text{I.4}$$

### IV.3.2. Schéma de principe

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



**Figure I.4.** Schéma illustrant l'effet Thomson [15].

Si le coefficient de Thomson est positif, cela signifie que la température augmente lorsque le courant électrique traverse une région avec un gradient de température positif ( $dT/dX > 0$ ). À l'inverse, si le coefficient de Thomson est négatif, la température diminue lorsque le courant électrique traverse une région avec un gradient de température positif.

### IV.3.3. Explication du phénomène

Si le coefficient de Thomson ( $\tau$ ) est positif, cela signifie que le matériau absorbe de la chaleur lorsqu'un courant électrique traverse une région avec un gradient de température positif ( $dT/dX > 0$ ). Dans cette situation, les porteurs de charge gagnent de l'énergie cinétique lorsqu'ils se déplacent à travers le matériau, et cette énergie supplémentaire est transférée aux autres particules environnantes, augmentant ainsi leur agitation thermique et la température locale du matériau.

En revanche, si le coefficient de Thomson ( $\tau$ ) est négatif, cela signifie que le matériau libère de la chaleur lorsqu'un courant électrique traverse une région avec un gradient de température positif ( $dT/dX > 0$ ). Dans ce cas, les porteurs de charge perdent de l'énergie cinétique lorsqu'ils se déplacent à travers le matériau, et cette énergie est transférée aux autres particules environnantes, réduisant ainsi leur agitation thermique et la température locale du matériau[16].

Ces phénomènes thermiques résultent des interactions entre les porteurs de charge et les autres particules du matériau lors du passage du courant électrique, ce qui entraîne des transferts d'énergie et des variations de température.

### **V. Les avantages et les inconvénients des dispositifs thermoélectriques**

-Les avantages

1. Conversion directe de l'énergie : Les dispositifs thermoélectriques convertissent l'énergie thermique en électricité de manière directe, sans nécessiter d'autres conversions intermédiaires. Cela les rend efficaces et permet une utilisation optimale de l'énergie thermique disponible.
2. Dispositif à l'état solide, sans partie mobile : Les dispositifs thermoélectriques sont généralement composés de matériaux solides et ne contiennent pas de parties mobiles. Cela signifie qu'ils sont silencieux, sans vibrations ils conservent leur forme et leur structure même lorsque des forces externes leur sont appliquées
3. Ils ont une durée de vie plus longue par rapport à d'autres systèmes électromécaniques, lorsqu'ils sont utilisés correctement et dans des conditions

appropriées. Avec un entretien minimal, ils peuvent continuer à fonctionner efficacement pendant de nombreuses années.

4. **Compacité et indépendance de la position** : Les dispositifs thermoélectriques sont généralement compacts et peuvent être intégrés dans des espaces restreints. De plus, leur fonctionnement n'est pas affecté par la position dans laquelle ils sont installés, ce qui offre une plus grande flexibilité d'installation.
5. **Pas d'emploi de gaz nocif** : Contrairement à certains systèmes de chauffage ou de refroidissement qui utilisent des gaz nocifs, les dispositifs thermoélectriques n'ont pas besoin de gaz pour fonctionner. Cela les rend plus sûrs et plus respectueux de l'environnement.
6. **Contrôle précis de la température** : Les dispositifs thermoélectriques permettent un contrôle précis de la température. Le contrôle précis de la température est obtenu en ajustant l'intensité et la polarité du courant électrique appliqué au dispositif thermoélectrique. En augmentant ou en diminuant le courant, il est possible de réguler la quantité de chaleur absorbée ou dissipée, ce qui permet de maintenir la température souhaitée avec une grande précision..
7. **Réversibilité** : Les dispositifs thermoélectriques peuvent fonctionner dans les deux sens, c'est-à-dire qu'ils peuvent être utilisés pour refroidir ou chauffer. Cela les rend polyvalents et adaptables à différentes applications.
8. **Récupération de la chaleur perdue** : Les dispositifs thermoélectriques peuvent être utilisés pour récupérer la chaleur perdue dans certains systèmes et la convertir en électricité. Cela permet d'améliorer l'efficacité énergétique globale.

-Inconvénients :

1. **Faibles performances** : Les dispositifs thermoélectriques ont historiquement présenté des rendements relativement faibles par rapport à d'autres méthodes de conversion d'énergie, tels que les moteurs thermiques ou les cellules solaires. Cependant, des recherches et des développements sont en cours pour améliorer les performances des dispositifs thermoélectriques.

2. Coût : Les dispositifs thermoélectriques peuvent être relativement coûteux par rapport à d'autres systèmes de chauffage, de refroidissement



***Chapitre II :***  
***Les matériaux thermoélectrique***

### **I.Introduction**

Le chapitre précédent nous a permis de comprendre les principes fondamentaux de la thermélectricité et l'importance de l'effet thermoélectrique dans la conversion de chaleur en électricité. Maintenant, nous allons nous concentrer sur les matériaux utilisés dans les dispositifs thermoélectriques. Le chapitre II explorera en détail les différents types de matériaux thermoélectriques et examinera les principaux aspects liés à leur utilisation.

Le chapitre est structuré en trois parties principales. Tout d'abord, nous examinerons les grandeurs physiques qui définissent les performances des matériaux thermoélectriques. Nous étudierons le facteur de mérite, la conductivité électrique et la conductivité thermoélectrique. Comprendre ces grandeurs est essentiel pour évaluer les performances globales des matériaux.

Ensuite, nous nous pencherons sur l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Nous explorerons les méthodes permettant d'améliorer le facteur de mérite, de réduire la conductivité thermique et d'identifier de nouveaux matériaux prometteurs. L'objectif de cette section est de présenter les différentes approches pour maximiser l'efficacité des dispositifs thermoélectriques.

Enfin, nous aborderons les différents types de matériaux thermoélectriques. Nous examinerons les matériaux conducteurs, les matériaux semi-conducteurs, les matériaux hybrides et les matériaux classiques, en mettant l'accent sur leurs caractéristiques thermiques et électriques. De plus, nous présenterons certains matériaux spécifiques qui ont récemment suscité un intérêt considérable, tels que les skutterudites, les clathrates, les oxydes métalliques, les semi Heuslers et les polymères.

Ce chapitre vise à fournir une vue d'ensemble approfondie des matériaux thermoélectriques et à éclairer les lecteurs sur les différentes options disponibles pour la conception et l'optimisation des dispositifs thermoélectriques. Commençons donc par explorer les grandeurs physiques qui régissent les performances des matériaux thermoélectriques.

### II. Les grandeurs physiques

#### II.1. Le Facteur de mérite

Les matériaux thermoélectriques sont définis par trois paramètres:

1. Le coefficient Seebeck (V/K)
2. La conductivité électrique ( $\Omega^{-1}.m^{-1}$ )
3. La conductivité thermique (W/m.K)

Pour être considéré comme de haute qualité, un matériau thermoélectrique doit posséder un coefficient de Peltier ou de Seebeck élevé afin de produire les effets recherchés. En outre, sa résistivité électrique  $\rho$  doit être faible pour réduire les pertes de chaleur résultant de l'effet Joule. Il est également nécessaire que la conductivité thermique  $k$  soit faible pour maintenir une différence de température significative à travers le matériau [17].

Le facteur de mérite ( $ZT$ ) est utilisé pour évaluer les propriétés thermoélectriques d'un matériau et déterminer s'il est performant ou non. Un facteur de mérite élevé indique un matériau de meilleure qualité. Les meilleurs matériaux actuellement disponibles ont des valeurs de  $ZT$  légèrement supérieures à 1. Par conséquent, l'efficacité de conversion des modules thermoélectriques est limitée à environ 7 à 15%. Cela signifie que 7 à 15% de la chaleur traversant le module thermoélectrique est convertie en électricité, ou que 7 à 15% de l'électricité traversant le module est utilisée pour le refroidissement [18].

#### II.2. La conductivité électrique $\sigma$

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à conduire le courant électrique. Elle indique la facilité avec laquelle les charges électriques peuvent se déplacer à travers un matériau.

Les matériaux présentant une conductivité électrique élevée, tels que les métaux, sont considérés comme de bons conducteurs électriques car ils facilitent le déplacement libre des électrons chargés négativement. En revanche, les matériaux avec une faible conductivité électrique, comme les plastiques et le bois, sont des isolants car ils entravent le flux des électrons [19].

Cette grandeur s'exprime en S/m et est définie par l'équation II.1. Pour un semi-conducteur, à température ambiante, la conductivité électrique peut varier de  $10^{-6}$  à  $10^4$  S/m.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad \text{II.1}$$

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

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

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad \text{II.2}$$

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

$$n = N_0 \exp\left(\frac{-E_G}{2K_B T}\right) \quad \text{II.3}$$

Où  $N_0$  est le nombre d'états possibles par unité de volume et  $E_G$  est la largeur de la bande interdite du semi-conducteur [20].

### II.3.La conductivité thermique $\lambda$

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à transporter la chaleur. Elle représente la facilité avec laquelle la chaleur se propage à travers le matériau [19]. Les matériaux dotés d'une conductivité thermique élevée, tels que les métaux, sont considérés comme de bons conducteurs de chaleur, permettant une transmission rapide de la chaleur à travers eux. En revanche, les matériaux ayant une faible conductivité thermique, comme les plastiques et le bois, sont considérés comme de mauvais conducteurs de chaleur, isolant efficacement la chaleur [21].

La conductivité thermique  $k$  est la somme de ces deux contributions:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_r \quad \text{II.4}$$

Avec  $\lambda_e$  et  $\lambda_r$  respectivement les conductivités thermiques électroniques et de réseau [5].

### III. Optimisation des matériaux thermoélectriques

#### III.1. Optimisation de facteur mérite

Le facteur de puissance est influencé par deux paramètres : le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique. Cependant, ces deux grandeurs varient en sens inverse, ce qui peut sembler paradoxal. En effet, les matériaux ayant une faible concentration de porteurs de charges présentent un coefficient de Seebeck élevé, tandis que les matériaux ayant une forte conductivité électrique ont une concentration élevée de porteurs de charges. Ainsi, les semi-conducteurs sont les matériaux les plus adaptés pour atteindre un facteur de puissance élevé [18].

#### III.2. Diminution de la conductivité thermique

L'augmentation de la conductivité thermique a pour effet de limiter la formation d'un gradient thermique. Par conséquent, il est important de réduire la conductivité thermique tout en préservant la conductivité électrique. La conductivité thermique est généralement composée de deux composantes principales : la conductivité électronique ( $\lambda_e$ ) et la conductivité du réseau ( $\lambda_L$ ) [18].

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L \quad \text{II.5}$$

( $\lambda_L$ ) dépend des porteurs de charges il n'est donc pas judicieux de la réduire ce qui affecterait les propriétés électriques du matériau.

( $\lambda_e$ ) dépend de la vibration du réseau et de la propagation des phonons. Elle peut donc être modifiée. La plus grande partie de la chaleur est transportée par les phonons acoustiques.

La diminution de ( $\lambda$ ) passe donc par la minimisation de la contribution de ces phonons à la conductivité thermique mais aussi par l'augmentation de la diffusion des phonons autres qu'acoustiques.

### IV. Le choix des matériaux thermoélectriques

Ce paragraphe vise à présenter les principales catégories de matériaux (métaux, semimétaux, semiconducteurs, isolants) en fonction de leurs propriétés thermoélectriques, afin de les classer et de justifier leur choix pour une utilisation ultérieure dans ce manuscrit.

De plus, il fournira un aperçu concis des orientations actuelles de la recherche mondiale concernant la sélection de nouveaux matériaux thermoélectriques, qui pourraient être des candidats potentiels pour une future intégration dans des dispositifs.

### IV.1. Propriétés thermoélectriques des matériaux

Dans les explications précédentes, nous avons identifié les trois paramètres clés qui jouent un rôle majeur dans l'obtention d'un facteur de mérite  $ZT$  élevé : un coefficient Seebeck ( $S$ ) élevé, une conductivité électrique ( $\sigma$ ) élevée et une conductivité thermique ( $\lambda$ ) faible.

Ainsi, la figure II.1 ci-dessous représente l'évolution des propriétés thermoélectriques des principales catégories de matériaux en fonction de ces trois paramètres.

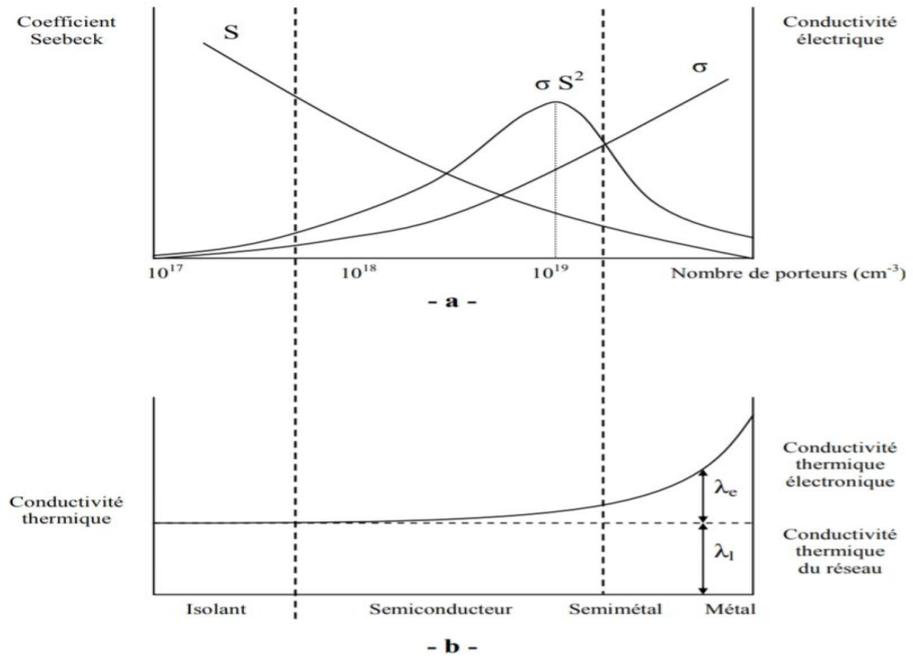
Tout d'abord, cette figure nous montre la dépendance des paramètres  $S$  et  $\sigma$  entre eux, mais également leur dépendance par rapport à la concentration en porteurs de charge (électrons et trous), tout comme pour  $\lambda$ .

De cette manière, on peut observer que le coefficient Seebeck et la conductivité électrique varient de manière opposée en fonction de la concentration en porteurs de charge. De plus, les meilleurs matériaux thermoélectriques sont généralement ceux qui ont une faible concentration en porteurs, tandis que les matériaux avec une forte concentration en porteurs présentent les meilleures conductivités électriques. En outre, la contribution électronique à la conductivité thermique augmente avec la conductivité électrique, tandis que la contribution du réseau reste constante.

En considérant un compromis, les matériaux thermoélectriques les plus performants se trouvent donc dans une plage de concentration en porteurs comprise entre

$$10^{18} \text{ et } 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$$

Dans le but d'obtenir des matériaux ayant à la fois un fort pouvoir thermoélectrique, une forte conductivité électrique et une faible conductivité thermique, deux catégories de matériaux se démarquent : les semimétaux et les semiconducteurs fortement dopés (dégénérés) [22].



**Figure II.1.** Evolution des propriétés thermoélectriques des matériaux en fonction du coefficient Seebeck et des conductivités électriques et thermiques [22].

## V. Les types des matériaux thermoélectriques

### V.1. Les matériaux classiques

#### V.1.1. Les matériaux thermoélectriques conducteurs

Les matériaux thermoélectriques conducteurs sont des matériaux qui peuvent convertir la chaleur en électricité grâce à l'effet thermoélectrique. L'effet thermoélectrique est un phénomène dans lequel une différence de température appliquée à un matériau crée un courant électrique. Les matériaux thermoélectriques conducteurs sont des conducteurs électriques qui présentent également une conductivité électrique élevée [23].

Les meilleurs matériaux conducteurs sont les métaux. Le classement des métaux les plus conducteurs, par ordre de conductivité, est le suivant : Argent, Cuivre, Or, Aluminium, Zinc, Nickel, Fer, Étain, Platine, Palladium, Plomb. En raison de leur coût élevé, l'argent et l'or, qui sont d'excellents conducteurs, sont rarement utilisés à des fins de conductivité électrique [24].

### V.1.1.1. Caractéristiques thermoélectriques des conducteurs (thermocouples)

Les thermocouples sont basés sur l'effet Seebeck, c'est-à-dire qu'un petit courant thermoélectrique est généré lorsque deux fils métalliques différents sont mis en contact aux deux extrémités avec des jonctions ayant des températures différentes. Si une jonction est ouverte, une force électromotrice de contact est générée. Le courant, ou la force électromotrice, est approximativement proportionnel à la différence de température  $\Delta T$  entre les deux jonctions[25].



Figure II.2. fonctionnement d'un thermocouple

La variation de la f.e.m en fonction de la température, pour différents types de thermocouples d'un usage courant sont rapportées dans la figure II.3

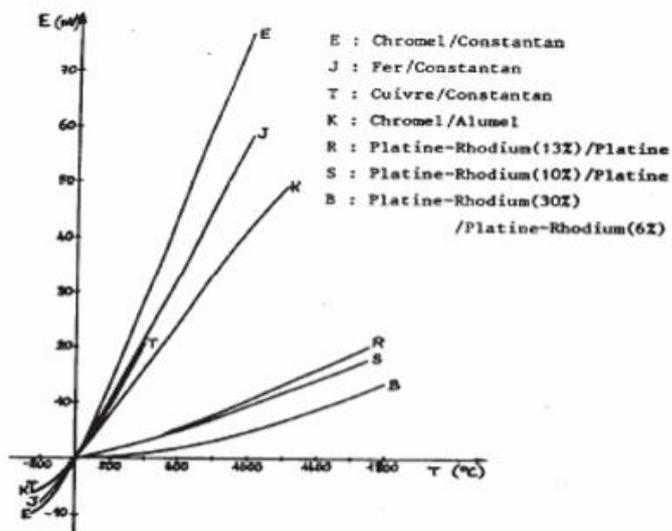


Figure II.3: La variation de la f.e.m en fonction de la température, pour différents types de thermocouples d'un usage courant.

Les jonctions les moins coûteuses, plutôt que les métaux généralement utilisés pour résister aux températures élevées, offrent les forces électromotrices les plus élevées [25].

Les thermocouples à base de métaux ont des plages de mesure allant de -40 à +750 °C (type J), de -200 à +1200 °C (type K) et de -200 à +350 °C (type T). Les thermocouples à base de métaux nobles peuvent être utilisés à des températures encore plus élevées, jusqu'à 1700 °C. L'un des avantages majeurs des thermocouples réside dans la facilité de fabrication de nouvelles sondes en soudant ou en soudobrasant les extrémités de deux fils ensemble [26].

### V.1.2. Les matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau qui se situe entre un conducteur, tel que le cuivre, et un isolant, comme le plastique, en termes de conductivité électrique. À l'état pur ou intrinsèque, le semi-conducteur n'est ni un bon conducteur ni un bon isolant. Cependant, ses propriétés peuvent être modifiées en dopant le matériau avec des impuretés spécifiques .

Les propriétés des semi-conducteurs sont principalement influencées par la présence et la concentration de porteurs de charge, à savoir les électrons et les trous. Les semi-conducteurs dopés, c'est-à-dire ceux qui contiennent des impuretés, peuvent présenter une conductivité électrique améliorée en augmentant la concentration de porteurs de charge [1].

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

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

Les propriétés thermoélectriques des matériaux thermoélectriques ne sont optimales que dans des plages de température limitées. Nous allons donc présenter ces différents matériaux en fonction de leurs plages d'utilisation optimales.

#### **.Basses températures (100K – 200K)**

L'alliage de bismuth et d'antimoine (Bi-Sb) est le matériau le plus couramment utilisé dans cette plage de température. Cependant, son rendement pour le type p est actuellement faible, ce qui réduit considérablement l'efficacité de conversion des

convertisseurs thermoélectriques. Lorsqu'il est associé à un aimant, son facteur de mérite  $ZT$  passe de 0,6 à 1,1. Il est donc utilisé en combinaison avec un champ magnétique [18].

### **.Températures ambiantes (<300K)**

Cette plage de température est celle où l'on trouve le plus d'applications commerciales, en particulier dans le domaine de la réfrigération. Le matériau recherché est l'alliage de bismuth et de tellure. Il offre de bonnes performances lorsqu'il est associé à l'alliage d'antimoine et de tellure, qui possède la même structure cristalline. Le facteur de mérite de ce couple est proche de 1, grâce à une faible conductivité thermique de l'ordre :  $\lambda = 1 \text{ W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$  [18].

### **.Températures moyennes (400K – 750K)**

Les alliages à base de plomb, d'étain, de tellure et de sélénium sont les plus couramment utilisés dans cette plage de température. Cependant, des précautions doivent être prises à haute température pour assurer leur stabilité chimique. Parmi ces alliages, on trouve le tellure de plomb, l'alliage entre le tellure de plomb et l'étain ((PbSn)Te), ainsi que le tellure de sélénium (TeSe). Le facteur de mérite de ces alliages est d'environ 1 pour les alliages de type n, mais il est bien inférieur pour les alliages de type p. La branche p est alors assurée par un matériau de type Te-Ag-Ge-Sb (tellure, argent, germanium, antimoine). Cependant, ces alliages devraient être remplacés à terme par des matériaux à structure skutterudite offrant des performances supérieures [18].

### **.Hautes températures (+1000K)**

Dans les hautes températures, les alliages utilisés sont principalement à base de silicium et de germanium (SiGe). C'est un alliage de ce type qui a été utilisé pour fournir de l'électricité aux sondes spatiales Voyager [18].

## **V.2.Nouveaux matériaux**

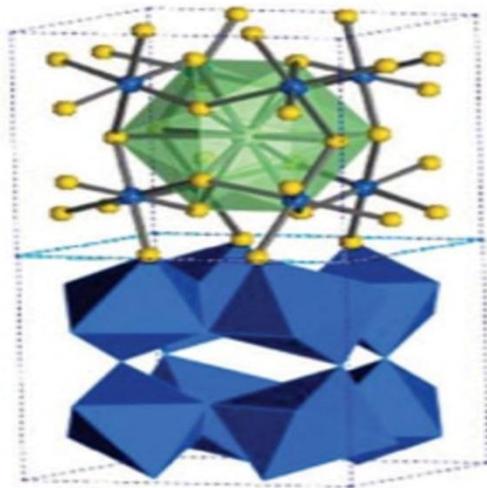
Les recherches intensives menées dans le monde entier au cours des dernières décennies ont conduit à des découvertes fructueuses en termes de matériaux et de leurs propriétés. Ces avancées ont largement contribué au renouveau actuel de la thermoélectricité.

### VI.2.1. Les skutterudites

Les skutterudites tirent leur nom de l'endroit où ils ont été découverts pour la première fois, à Skutterud en Norvège. Ils ont été identifiés par Oftedal en 1928 [30].

Le nom de skutterudites, originaire d'une petite ville minière Skutterud, en Norvège, regroupe des composants binaires de composition  $MX_3$ , où M est un atome métal comme le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir) ; et X est un atome pnictogène comme le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb) [6] qui sont liés entre eux par les sommets. Les vibrations de l'atome inséré dans le site vacant va permettre de diminuer la conductivité thermique du matériau par diffusion des phonons et permet d'améliorer ainsi les performances thermoélectriques du matériau. Plus l'atome inséré est petit et lourd, plus les amplitudes de vibration de l'atome seront importantes et conduiront à une diminution significative de la conductivité thermique de réseau.

La facture de mérite  $ZT$  atteint une valeur proche de 1,4 pour des températures supérieures à  $900^{\circ}\text{C}$ . L'inconvénient majeur de ces composés demeure leur instabilité en raison de la sublimation de l'élément Sb à haute température) [1].



**Figure II.4.** Structure cristallographique d'une skutterudite [1].

L'atome hôte est positionné au sein de la structure verte, entouré par des atomes jaunes, qui peuvent être des éléments tels que le Bismuth (Bi), l'Antimoine (Sb), l'Arsenic (As), le Phosphore (P) ou l'Azote (N). Les sites métalliques sont indiqués en bleu. Dans la

partie inférieure dans la figure, l'environnement de ces sites est représenté sous forme d'une structure octaédrique également en bleu[1].

Matériaux	Type	ZT (300K)	ZT (900K)
CeFeCoSb <sub>3</sub>	p	0.2	1.4
Ba <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,05</sub> Co <sub>3,95</sub> Sb <sub>12</sub>	n	0.08	1.25

Tableau II.1.Valeurs du ZT pour deux types de skutterudites à différentes températures[22]

### VI.2.2.Les clathrates

Les clathrates sont des solides périodiques qui se caractérisent par la formation d'un réseau de cages, dans lesquelles des atomes tels que le Silicium (Si), le Germanium (Ge) ou l'Étain (Sn) sont liés les uns aux autres sous forme de tétraèdres. Ces cages peuvent accueillir d'autres types d'atomes [17] Ces matériaux présentent une conductivité thermique très faible, et il est possible d'insérer des atomes supplémentaires dans leur structure, que ce soit de manière partielle ou complète. Cette capacité d'insertion permet de contrôler le taux de dopage et d'ajuster ainsi le facteur de puissance du matériau.

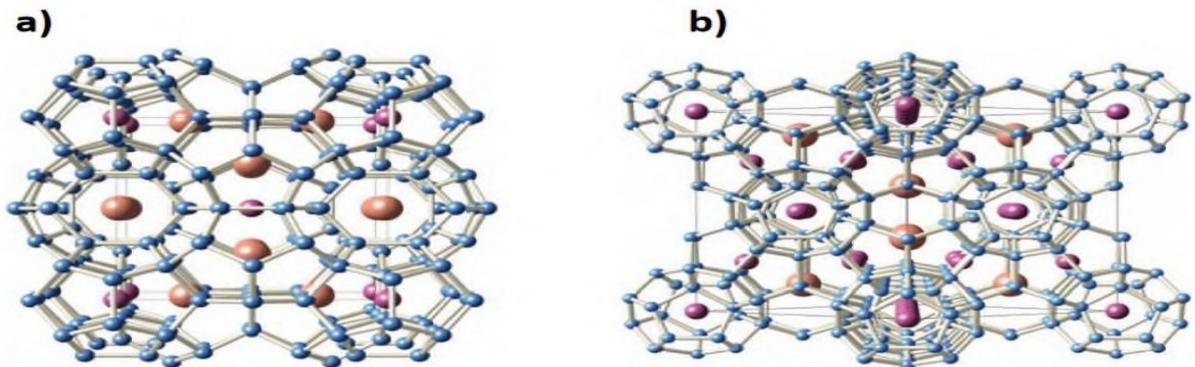


Figure II.5.Structure cristallographique d'un clathrate de type I (a) et de type II (b) [1].

Dans la représentation, le réseau atomique est indiqué en bleu, tandis que les atomes hôtes occupant différentes cages sont représentés en orange et violet, en fonction de leur position dans la structure.

En conséquence, la chimie de ces composés offre une grande diversité, car il est possible de moduler les propriétés thermoélectriques de ces matériaux en fonction des atomes d'insertion utilisés. De plus, il est possible d'optimiser les propriétés de transport électrique en effectuant des substitutions atomiques. Un exemple notable est le composé  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ , qui présente l'une des valeurs de ZT les plus élevées observées dans ce type de matériau ( $ZT = 1,35$  à 900 K).

Cependant, la stœchiométrie de ces composés est difficile à contrôler, ce qui peut entraîner l'apparition de phases secondaires indésirables. De plus, les clathrates présentent une résistance à la corrosion insuffisante dans l'air, et leur point de fusion est relativement bas[1].

### VI.2.3. Les oxydes

Les recherches sur les oxydes thermoélectriques ont commencé en 1997, année de la découverte du comme matériau thermoélectrique. Ces oxydes présentent une stabilité chimique intéressante en atmosphère oxydante. De nombreux oxydes ont un coefficient de Seebeck élevé ( $S > 100 \mu\text{V}$ ) et une faible conductivité thermique ( $\lambda$ ), mais leur utilisation est limitée par une forte résistance électrique. Les oxydes de type p, à base de cobalt, présentent des performances thermoélectriques élevées et un facteur de mérite d'environ 1. Pour l'instant, les oxydes de type n ont un ZT inférieur à 1 [18].

Les oxydes sont considérés comme des candidats prometteurs pour les futures applications de la thermoélectricité, en raison de plusieurs avantages qu'ils offrent, tels que leur non-toxicité, leur stabilité thermique et leur forte résistance à l'oxydation. Pendant longtemps, les oxydes ont été largement ignorés, mais la découverte en 1997 du composé  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  comme un matériau thermoélectrique solide a suscité un grand intérêt dans la recherche sur les matériaux oxydes à haut rendement.

Plus spécifiquement, les composés à base d'oxyde de cobalt et leurs dérivés, tels que  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  et  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , ont été développés en tant que matériaux thermoélectriques de type p, présentant des performances thermoélectriques élevées. Ces composés peuvent atteindre une valeur maximale de ZT qui approche l'unité, à des températures d'environ 870K [22].

En revanche, les matériaux thermoélectriques de type n (tels que  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Zn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}$ ...) montrent de faibles coefficients de mérite ( $ZT < 1$ ) et doivent encore être

améliorés ,Par exemple, le titanate de strontium SrTiO<sub>3</sub> (abrévié STO) et ses composants dérivés en couches (SrO)(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>m</sub> ont montré récemment des performances thermoélectriques prometteuses, pour des températures supérieures à 500K [22] .

Matériaux	$S$ ( $\mu V.K^{-1}$ )	$\rho$ ( $\mu\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	$\lambda$ ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	$ZT$ (300K)
Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>	100	200	-	4 à 5	0.3
Ca-Co-O	110 à 150	15000	13	1	0.03 à 0.04
STO	-100	-	10	8	0.08

**Tableau II.2.** Paramètres thermoélectriques des principales familles d'oxyde [22]

### VI.2.4. Les semis Heuslers

La structure de ces matériaux se compose de quatre réseaux cubiques à faces centrées qui sont intercalés les uns dans les autres. L'un de ces sous-réseaux est remplacé par un sous-réseau de lacunes. Cette configuration favorise la diffusion des phonons, ce qui réduit la conductivité thermique du matériau. Malgré le fait que ces matériaux présentent un produit élevé, que ce soit en tant que type n ou p, leur conductivité thermique demeure encore relativement élevée [18].

La principale différence entre un semi-conducteur classique et un semi-conducteur Heusler réside dans leur structure cristalline et leur composition chimique.

Un semi-conducteur classique, tel que le silicium (Si) ou le germanium (Ge), est généralement un matériau pur à base d'un seul élément. Il présente une bande interdite, c'est-à-dire une plage d'énergies où les électrons ne sont pas autorisés à se trouver. La conductivité électrique d'un semi-conducteur classique peut être modulée en ajoutant des impuretés (dopage) pour créer des régions de type N (excès d'électrons) ou de type P (excès de trous).

En revanche, les semi-conducteurs Heusler sont des alliages ternaires composés d'éléments métalliques de transition, tels que le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le fer (Fe), associés à un élément semi-conducteur, comme le germanium (Ge) ou le silicium (Si).

Les semi-conducteurs Heusler présentent plusieurs caractéristiques avantageuses pour la thermoélectricité :

1. Bonne performance thermoelectrique : Les Heuslers peuvent exhiber une combinaison de propriétés électriques et thermiques favorables pour une bonne performance thermoélectrique. Ils peuvent présenter une conductivité électronique élevée et une faible conductivité thermique, ce qui est essentiel pour un rendement élevé dans la conversion thermoelectrique.
2. Large gamme de propriétés ajustables : En modifiant la composition chimique des Heuslers, il est possible de régler les propriétés électroniques et thermiques pour optimiser la performance thermoélectrique. Cela permet de s'adapter à différentes conditions de température et de concevoir des matériaux adaptés à des applications spécifiques.
3. Stabilité thermique : Les Heuslers sont généralement stables à des températures élevées, ce qui est un critère important pour les applications de récupération de chaleur.
4. Compatibilité avec des éléments abondants : Certains semi-conducteurs Heusler peuvent être composés d'éléments abondants et peu coûteux, ce qui favorise leur applicabilité à grande échelle.

### **VI.2.5. Les polymères**

Un polymère est une molécule de grande taille composée d'unités fondamentales appelées monomères, qui sont reliées entre elles par des liaisons covalentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle, provenant d'animaux ou de végétaux, ou d'origine synthétique. Parmi les polymères naturels, on retrouve des matériaux tels que les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN et les protéines. Les macromolécules synthétiques incluent des matériaux tels que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), le Polytétrafluoroéthylène (PTFE), les polyesters (PEs), les polycarbonates (PC), les polysiloxanes, les polyimides (PA), et bien d'autres [32].

Les polymères sont généralement connus pour leur bonne isolation électrique, et toute conductivité électrique dans ces matériaux était souvent considérée comme indésirable. Cependant, à partir des années 1950, certaines applications spécifiques ont nécessité la conception de nouveaux matériaux combinant les propriétés mécaniques des polymères classiques avec les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués de polymères présentant une conductivité électrique élevée, sont appelés "polymères conducteurs" [33].



***Chapitre III Les applications de la  
thermoélectricité***

## **I.Introduction**

Le principal inconvénient des cellules photovoltaïques réside dans leur faible rendement, c'est-à-dire la quantité limitée d'énergie du rayonnement solaire qui peut être convertie en électricité. De plus, une partie de l'énergie non convertie se transforme en chaleur, ce qui contribue à la surchauffe des panneaux photovoltaïques et diminue encore davantage leur rendement. C'est pourquoi l'idée de combiner des systèmes photovoltaïques et thermoélectriques a émergé. Cette combinaison présente deux avantages majeurs : d'une part, elle permet de refroidir les cellules photovoltaïques, évitant ainsi la perte de rendement électrique, et d'autre part, elle permet de récupérer une partie de l'énergie thermique dissipée et de la convertir en électricité à l'aide de modules thermoélectriques fonctionnant selon le principe de l'effet Seebeck.

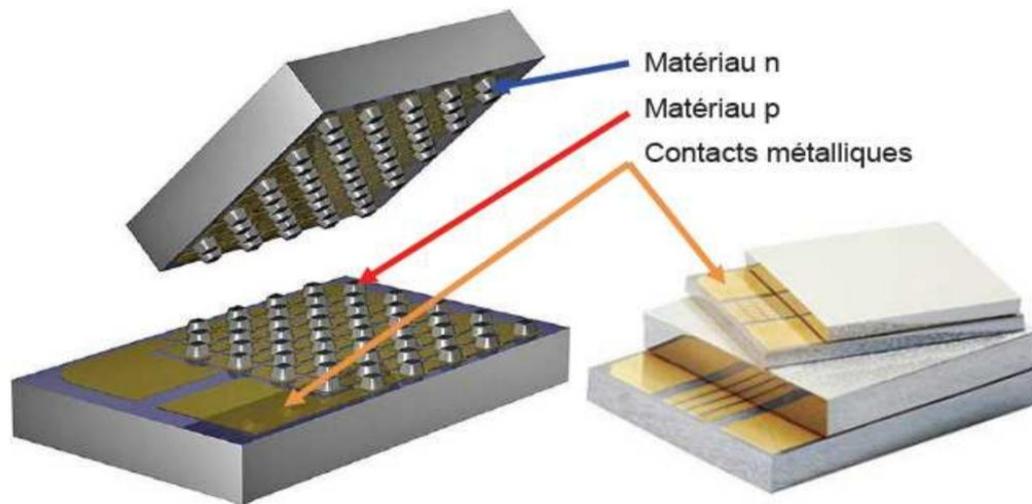
Dans notre étude, nous commencerons par examiner les micro-générateurs et micro-refroidisseurs thermoélectriques. Ensuite, nous nous intéresserons aux possibilités de couplage entre la thermoélectricité et la technologie photovoltaïque. Enfin, nous aborderons les applications futures prometteuses de la thermoélectricité.

## **II-Les micro-générateurs thermoélectriques**

Les microgénérateurs thermoélectriques peuvent être conçus selon deux géométries principales : la géométrie perpendiculaire et la géométrie plane. Ces deux approches présentent des différences dans leur structure et leur mode de fonctionnement, représentent de nouvelles sources potentielles d'énergie pour les appareils électroniques portables. Un exemple bien connu d'application de micro-génération thermoélectrique est la montre Thermatron, qui utilise la chaleur corporelle pour alimenter son fonctionnement. Toutefois, ces micro-générateurs, autrefois intégrés dans les montres, peuvent être adaptés à l'avenir pour être utilisés dans d'autres équipements portables. De plus, ils peuvent être couplés à des panneaux photovoltaïques afin d'augmenter la production d'électricité [34].

### **II.1.Géométrie perpendiculaire**

Les dispositifs Micropelt incarnent la miniaturisation de la thermoélectricité. L'approche consiste à fabriquer des matériaux de type n  $Bi_2Te_3$  sur un substrat et des matériaux de type p  $Bi_2Te_3$  sur un autre substrat. Les puces sont ensuite découpées individuellement avant d'être assemblées [35].



. La figure III-1 représente l'architecture de la géométrie perpendiculaire des dispositifs Micropelt [8].

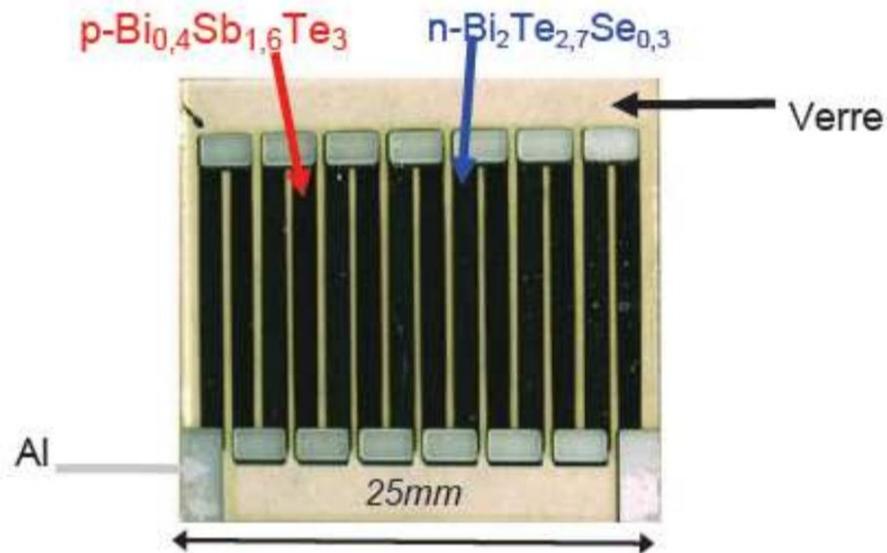
Lorsqu'il est utilisé en mode génération de puissance, un système avec environ 450 jonctions thermoélectriques peut produire une tension d'environ 1,5V et une puissance de 1mW pour une différence de température de 15K [8].

Les microgénérateurs thermoélectriques à géométrie perpendiculaire sont souvent utilisés dans des applications où la différence de température est élevée, comme les systèmes de refroidissement électronique ou les systèmes d'échappement de véhicules.

## II.2.Géométrie planaire

Afin de maintenir les performances thermoélectriques tout en réduisant la taille des dispositifs, un générateur thermoélectrique planaire a été fabriqué en utilisant des couches de p-  $Bi_2Sb_{1.5}Te_3$  et n-  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ [3].les matériaux thermoélectriques sont disposés en couches minces et plates. Les matériaux P et N sont superposés en formant des jonctions entre eux.

Quinze jonctions de type n-p ont été déposées sur un substrat en verre, comme illustré dans la Figure III-2. Lors de tests, une tension maximale de sortie de 83.3 mV a été mesurée pour une différence de température de 30 K, ce qui a généré une puissance de 0.21  $\mu$ W [8].



La figure III.2 générateur thermoélectrique planaire [35].

### III-Les micro-refroidisseurs thermoélectriques

Outre la génération thermoélectrique, il existe d'autres applications possibles de la thermoélectricité. La réfrigération thermoélectrique est en effet largement utilisée et exploitée commercialement grâce aux modules à effet Peltier. On les retrouve dans de nombreux domaines, tels que le domaine médical où ils sont utilisés pour refroidir les solutions dans les laboratoires d'analyses biologiques et médicales, ainsi que dans les systèmes de refroidissement des conteneurs utilisés pour le transport d'organes destinés à la transplantation. Grâce à la miniaturisation des refroidisseurs thermoélectriques, il est désormais possible de refroidir des zones de plus en plus restreintes, avec des vitesses et des niveaux de contrôle thermique de plus en plus précis [8].

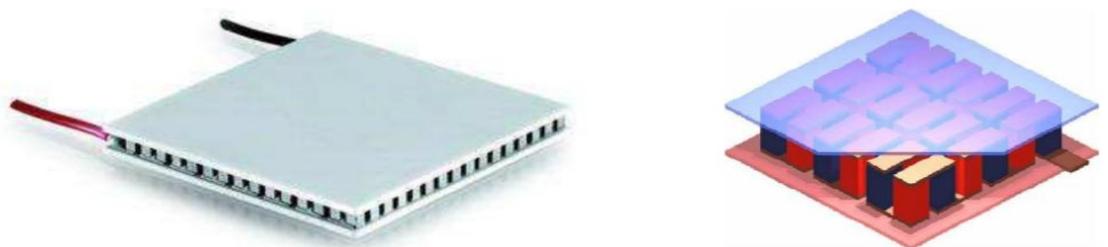
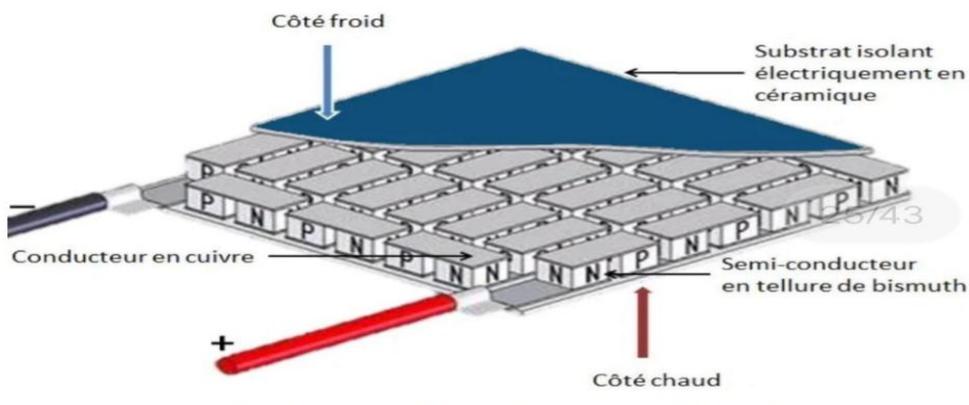


Figure III.3 Module à effet Peltier commercial [8].

Une configuration courante consiste à utiliser un thermocouple composé d'un matériau de type n et d'un matériau de type p, connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle.

Cependant, en raison des faibles tensions générées par un seul thermocouple (quelques centaines de microvolts par degré pour les meilleurs matériaux).

il est souvent nécessaire d'utiliser plusieurs thermocouples regroupés dans un module en fonction de l'application et de l'espace disponible (**figure III.4**). Ce module est complété par deux plaques isolantes électriques, généralement en céramique, qui permettent l'utilisation du module en contact avec des surfaces métalliques et assurent la protection des éléments. Selon la plage de température de l'application, d'autres facteurs tels que la diffusion des éléments aux interfaces ou les coefficients de dilatation thermique peuvent également être pris en compte [36].



**figure III.4** Configuration du module peltier

## IV. Les capteurs thermoélectrique

L'application la plus courante des matériaux thermoélectriques est en tant que capteurs. En effet, la mesure de température à l'aide de thermocouples est largement répandue et repose sur l'effet Seebeck de la thermoélectricité. Cependant, l'utilisation de couches minces comme capteurs n'est pas très répandue. Une architecture spécifique a été développée pour

détecter l'échauffement causé par des radiations, comme illustré dans la figure III.5 suivante:

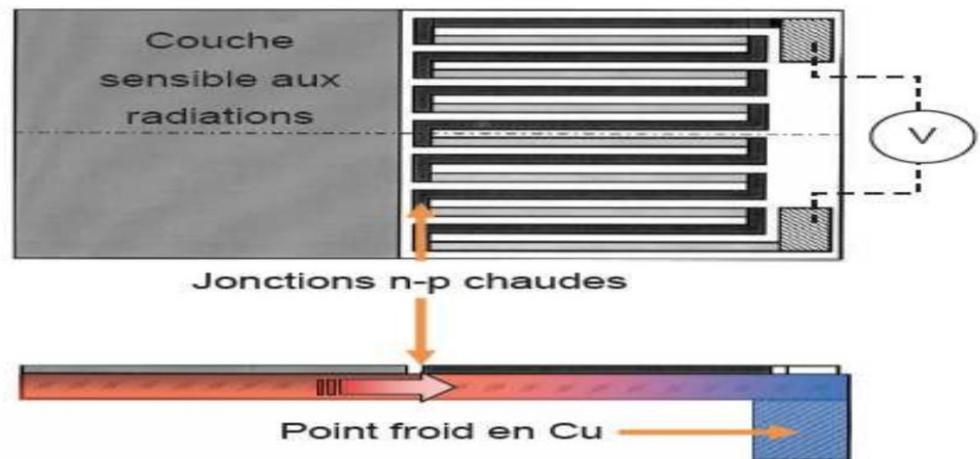


Figure III.5 exemple de capteur thermoélectrique [37].

Dans ce système, une couche sensible aux radiations est placée à proximité d'une jonction n-p. Lorsque cette couche est chauffée par les radiations, elle transmet la chaleur à la jonction n-p par conduction à travers le substrat. À l'extrémité opposée, un bloc de cuivre est utilisé pour maintenir une température constante sur les jonctions n-p, agissant ainsi comme un point froid et générant ainsi une tension électrique[8].

## V. Alimentation photovoltaïque des modules thermoélectriques

### V.1. Principe d'une cellule photovoltaïque

une cellule photovoltaïque convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique en utilisant des matériaux semi-conducteurs pour générer des porteurs de charge et les séparer, créant ainsi un courant électrique exploitable.

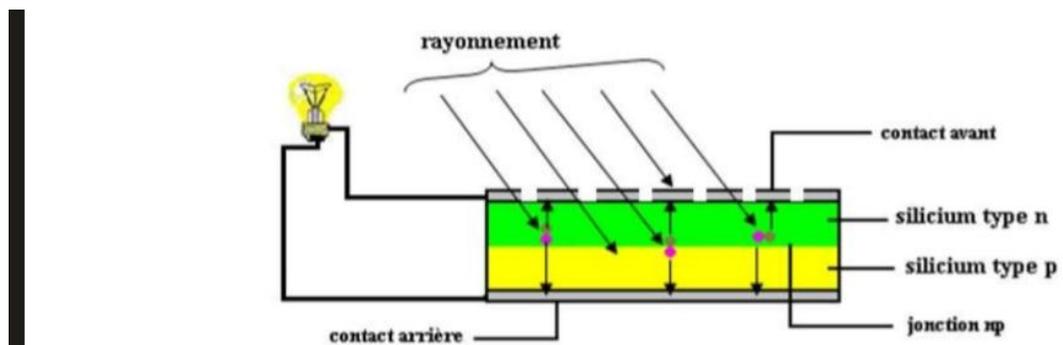


Figure III.6 le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [8]

## V.2. Influence de la température

La température a un impact significatif sur le rendement d'une cellule photovoltaïque. Nous observons que le courant de court-circuit présente une faible variation avec la température, tandis que la tension à vide est beaucoup plus sensible. Ainsi, la température joue un rôle non négligeable dans le rendement d'une cellule photovoltaïque, entraînant une perte de puissance d'environ 9 à 15% pour une augmentation de 30°C. De plus, pour un même éclairement, les courbes I(V) des cellules varient en fonction de la température présenté dans la figure III.7

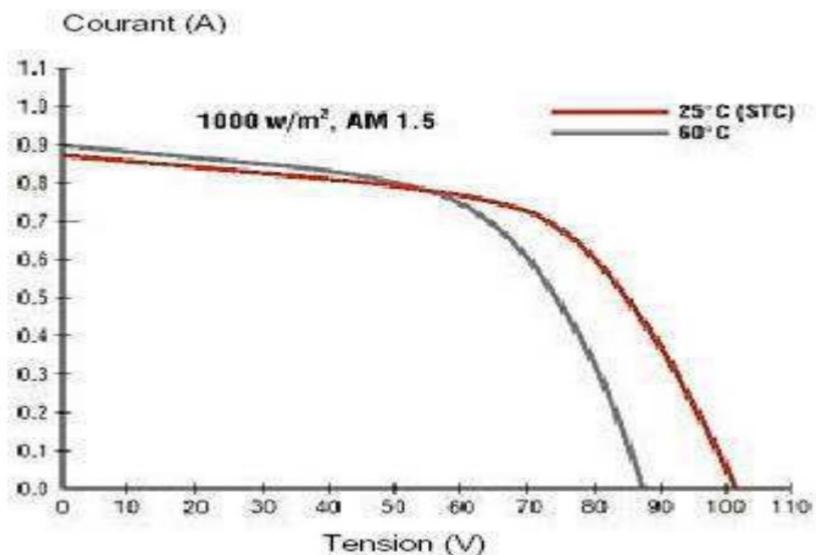
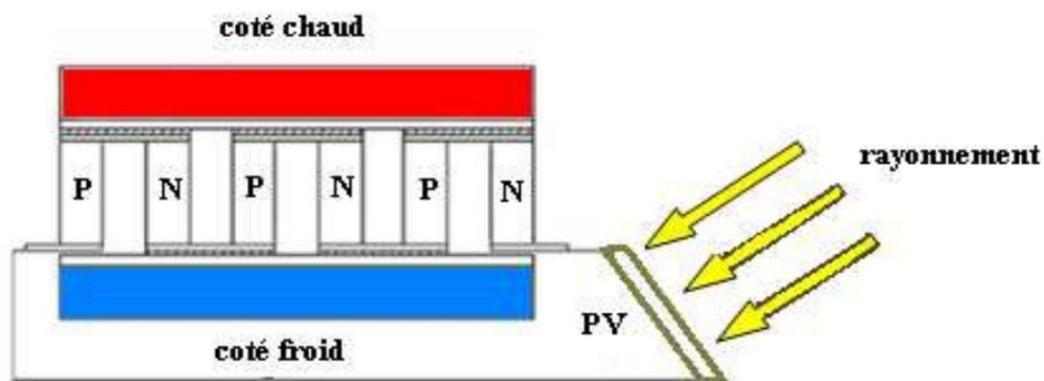


Figure III.7 influence de la température sur les cellules photovoltaïque [37].

## V.3. Réfrigération thermoélectrique alimentée par énergie solaire

L'utilisation des matériaux thermoélectriques basés sur l'effet Peltier pour la réfrigération a connu un développement significatif grâce à la découverte de nouveaux matériaux à haute performance, notamment ceux ayant un facteur de mérite ZT élevé. Des avancées récentes dans la recherche sur le refroidissement par effet Peltier ont conduit à l'intégration de panneaux solaires comme source d'alimentation pour les modules thermoélectriques.

La Figure III.8 illustre un dispositif thermoélectrique fonctionnant en mode de refroidissement, alimenté par un petit panneau solaire [38].

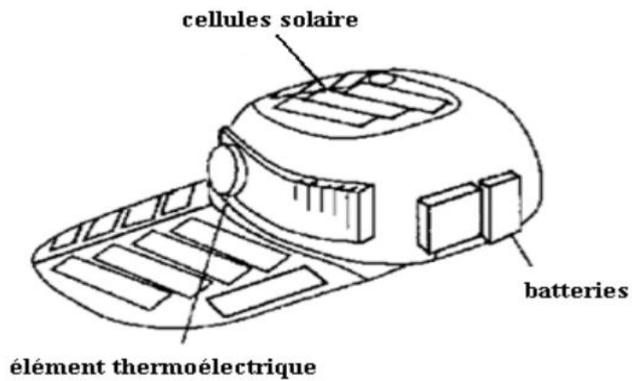


**Figure III.8** dispositif thermoélectrique de refroidissement alimenté par un système photovoltaïque [8].

Le fonctionnement du système est basé sur un principe simple : le panneau solaire génère un courant  $I$  qui traverse le dispositif thermoélectrique. Selon le principe de l'effet Peltier (décrit dans le chapitre I), lorsque le courant traverse deux matériaux thermoélectriques de natures différentes (type n et type p), une jonction se refroidit si les porteurs de charges passent d'un niveau d'énergie bas à un niveau d'énergie élevé (de p à n), ou elle se réchauffe si les porteurs de charges passent d'un niveau d'énergie élevé à un niveau d'énergie bas (de n à p). Pendant les journées ensoleillées, le dispositif Peltier est alimenté directement par le panneau solaire qui produit un courant continu. Tout excès de courant produit par le panneau solaire est stocké et utilisé pendant la nuit [39].

### V.3.1.une casquette alimenté par énergie solaire

Les systèmes thermoélectriques utilisent du courant continu, ce qui les rend compatibles avec l'intégration de panneaux solaires photovoltaïques. Un exemple concret de cette combinaison est illustré dans la Figure III.9, où l'on peut observer un prototype de casquette thermoélectrique alimentée par l'énergie solaire photovoltaïque pour fonctionner selon le principe de l'effet Peltier.

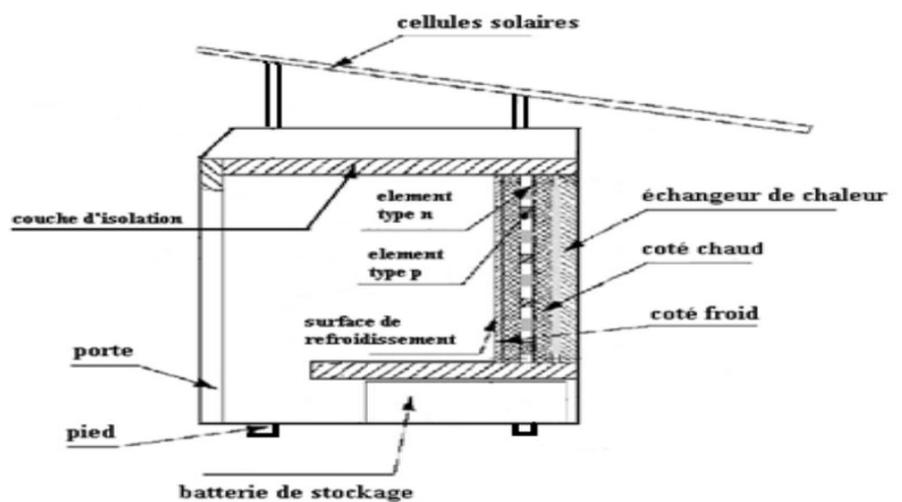


**Figure III.9** prototype d'une casquette avec éléments thermoélectriques alimenté par énergie solaire [40]

La visière de la casquette est revêtue de matériaux photovoltaïques souples, lesquels fournissent de l'énergie à un module thermoélectrique situé en dessous [40].

### V.3.2. Réfrigérateur alimenté par énergie solaire

La figure suivante représente un prototype de réfrigérateur utilisant l'effet Peltier alimenté par un panneau photovoltaïque.



**Figure III.10** réfrigérateur thermoélectrique-photovoltaïque [39]

Le panneau photovoltaïque, d'une surface de 0.4 m<sup>2</sup> et avec un rendement de 13%, fournit une puissance de 45 watts à une tension de 12 volts pour alimenter le réfrigérateur

thermoélectrique. Ce réfrigérateur maintient une température de refroidissement entre 5°C et 10°C avec un rendement de 0.3% [8].

Les avantages de ce type de refroidisseur sont les suivants :

- Absence de fluide de fonctionnement et de pièces mobiles.
- Compact et léger.

Les inconvénients sont les suivants :

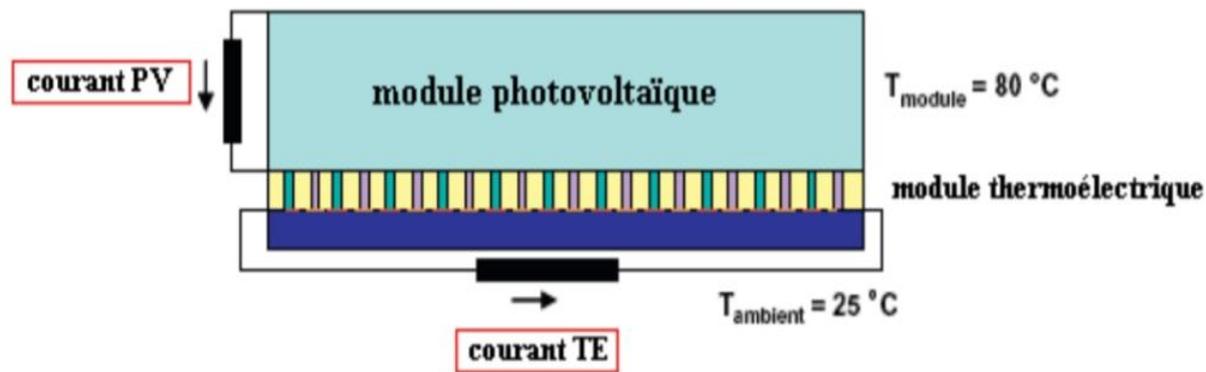
- Un coefficient de performance COP bas (COP Il est défini comme la quantité d'énergie thermique (ou de refroidissement) produite par unité d'énergie électrique consommée).
- Difficulté à atteindre de très basses températures.

#### **V.4.Couplages thermoélectricité-photovoltaïque**

Les panneaux photovoltaïques subissent une diminution de leur efficacité lorsque soumis à des niveaux élevés d'irradiation solaire, car la température de leur surface peut atteindre 60 à 80°C. Des systèmes de refroidissement sont utilisés pour réduire cette température, mais ils consomment une partie de l'énergie produite par les panneaux photovoltaïques [41].

Des recherches récentes ont exploré l'intégration de modules thermoélectriques à l'arrière des panneaux solaires dans le but d'augmenter la production d'énergie. Ces modules permettent de récupérer une partie de la chaleur générée par les panneaux et de la convertir en électricité supplémentaire.

La figure III.11 illustre un exemple de couplage thermoélectrique-photovoltaïque



**Figure III.11** schéma d'un module photovoltaïque-thermoélectrique[8]

La température élevée de la surface des panneaux photovoltaïques, pouvant atteindre 80°C, entraîne une diminution du rendement des cellules solaires. Une approche consiste à exploiter cette haute température en installant des modules thermoélectriques à l'arrière des panneaux photovoltaïques. Ainsi, la différence de température entre la haute température des panneaux et la température ambiante de 25°C peut être utilisée pour générer un courant électrique grâce à l'effet Seebeck .

De cette manière, le système produit un courant total qui résulte de la combinaison du courant électrique généré par les cellules solaires et celui généré par les modules thermoélectriques [42]:

$$I_{total}=I_{PV}+I_{TE} \quad \text{III.1}$$

$I_{PV}$ : courant photovoltaïque

$I_{TE}$  : courant thermoélectrique.

La puissance totale générée est la somme des deux puissances générées par le panneau solaire et le module thermoélectrique.

$$P_{PVTE} = P_{PV} + P_{TE} \quad \text{III.2}$$

### V.4.1. Modules thermoélectriques sous concentration solaire

La production d'électricité à partir du rayonnement solaire est généralement réalisée de manière directe. Cependant, en raison de la faible densité de l'énergie solaire, il est souvent nécessaire de la concentrer afin d'atteindre des températures propices à la production d'électricité. Des recherches récentes ont donc exploré la possibilité de générer de l'électricité à partir de rayonnements solaires concentrés sur des modules thermoélectriques.

Dans cette approche, les rayonnements solaires sont concentrés sur un module thermoélectrique, permettant ainsi d'obtenir des températures plus élevées. Le module thermoélectrique convertit alors cette chaleur en électricité grâce à l'effet Seebeck [11]. La figure III.12 illustre un exemple de module thermoélectrique fonctionnant sous concentration solaire.

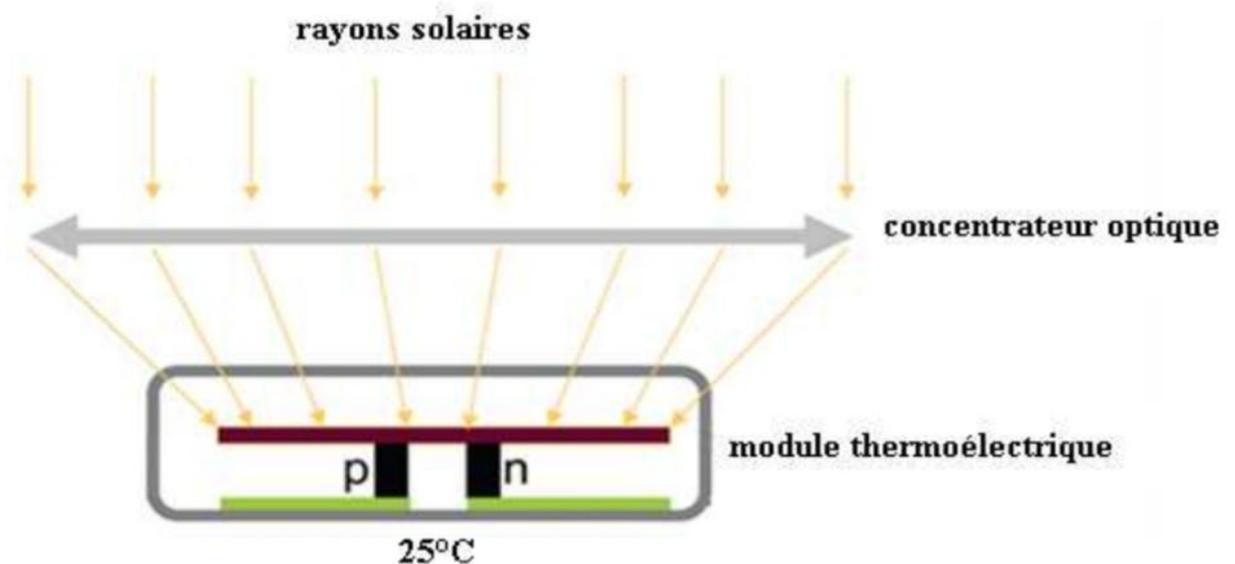


figure III.12 Module thermoélectrique sous concentration solaire[8]

## **VI. Les applications utilisées actuellement**

La thermoélectricité trouve des applications importantes dans divers domaines, notamment :

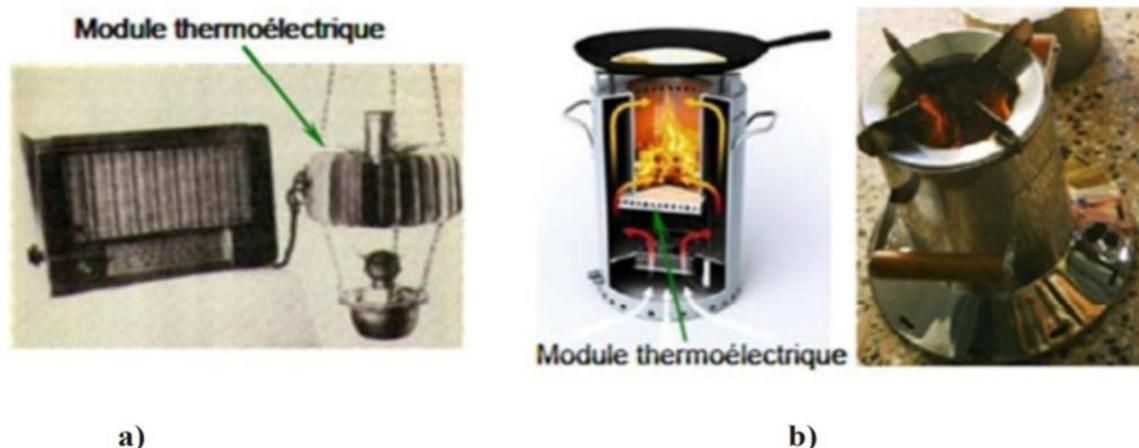
**Réfrigération portable** : Les dispositifs thermoélectriques sont largement utilisés pour la réfrigération de glacières portatives et de petits réfrigérateurs de chambre. Ils fonctionnent sans compresseur, ce qui les rend silencieux et pratiques pour une utilisation dans des espaces restreints.

**Refroidissement électronique** : La thermoélectricité est utilisée par des entreprises comme Apple pour le refroidissement des puces d'ordinateurs. Cette approche offre une fiabilité accrue par rapport aux systèmes de refroidissement traditionnels utilisant des ventilateurs.

**Transport médical** : Les containers utilisés pour le transport d'organes destinés à des transplantations bénéficient du refroidissement par thermoélectricité. Cela garantit des conditions de température optimales pour la conservation des organes pendant le transport.

**Autonomie énergétique** : Dans certains cas, les dispositifs thermoélectriques sont couplés à des capteurs solaires pour assurer une autonomie énergétique complète aux systèmes de refroidissement. Cela permet une utilisation continue et fiable, même dans des environnements éloignés ou isolés.

L'utilisation de la thermoélectricité dans ces applications présente des avantages tels que l'absence de pièces mobiles, une faible consommation d'énergie et un fonctionnement silencieux. Cela en fait une technologie attrayante pour diverses industries cherchant des solutions de refroidissement efficaces et fiables.



**Figure III.13** : Radio alimentée par un module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole(a), four à bois avec un module thermoélectrique intégré pour la production d'électricité (Philips Research) (b) [44].

La lampe à pétrole russe alimentant un poste de radio, vers 1950, peut être considérée comme l'une des premières applications de génération d'électricité à partir de thermoélectricité. Bien que quelques montres thermoélectriques aient été commercialisées, qui se rechargeaient grâce à la chaleur du poignet, elles n'ont pas connu un grand succès. Jusqu'au début des années 1980, l'Union soviétique a fabriqué des stimulateurs cardiaques fonctionnant à l'aide de capsules de plutonium 238. Cependant, c'est dans l'industrie spatiale que l'utilisation des générateurs thermoélectriques est la plus répandue. Par exemple, les sondes Voyager utilisent la chaleur générée par la radioactivité naturelle du dioxyde de plutonium pour fournir l'énergie électrique nécessaire aux instruments et autres systèmes embarqués. [18]

## VII. Les applications futures

Actuellement, la plupart des matériaux présentent un coefficient de performance thermoelectrique ( $ZT$ ) proche de 1. Toutefois, pour fabriquer un réfrigérateur thermoélectrique compétitif, il serait nécessaire d'atteindre un  $ZT$  proche de 3. De plus, afin que les générateurs thermoélectriques soient économiquement rentables, il est nécessaire d'approcher un  $ZT$  supérieur à 2. Dans cette partie, nous examinerons les applications

existantes de la thermoélectricité, les recherches en cours ainsi que les applications potentielles qui pourraient être envisagées.

### **VII.1.L'électricité à partir de la chaleur rejetée**

Les applications possibles de la thermoélectricité sont très nombreuses. En effet, au vu des recherches engagées dans ce domaine on peut imaginer la récupération de toute énergie perdue sous forme de chaleur que ce soit dans les cheminées d'incinérateurs, les circuits de refroidissement des centrales nucléaires ou dans les pots d'échappements des véhicules... Dans un moteur de voiture 40% de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur.

Les matériaux thermoélectriques offrent la possibilité de réduire la consommation d'essence en évitant l'usage de l'alternateur. Des capteurs réagissant à un échauffement pourraient aussi être créés. Le capteur à base de matériaux thermoélectriques produirait un courant qui déclencherait un système d'alerte [18].

L'effet Seebeck, exploité à travers l'utilisation de générateurs thermoélectriques, offre une opportunité prometteuse de convertir la chaleur perdue en énergie électrique. Des efforts considérables sont déployés à travers le monde pour permettre la récupération de l'énergie thermique perdue dans les véhicules automobiles. Dans ce domaine, environ deux tiers de l'énergie produite lors de la combustion du carburant sont dissipés sous forme de chaleur au niveau des pots d'échappement, du moteur et d'autres points chauds du véhicule, tandis qu'un tiers seulement est utilisé pour la propulsion. Malgré leur efficacité encore insuffisante, les générateurs thermoélectriques peuvent être compétitifs pour exploiter des sources de chaleur aussi importantes. En effet, ils peuvent récupérer l'énergie thermique rejetée et fournir une puissance électrique pour recharger la batterie, par exemple, ce qui permet de soulager ou même de se passer de l'alternateur[45].

Un projet mené par le constructeur automobile allemand BMW, dans le cadre du programme "EfficientDynamics" lancé en 2005, vise à équiper la ligne d'échappement d'un générateur thermoélectrique ou d'un ensemble de générateurs (Figure) capable de produire suffisamment d'électricité à une vitesse de 125 km/h pour alimenter le véhicule sans recourir à l'alternateur. L'intégration de réfrigérateurs thermoélectriques pour la climatisation est également envisagée, avec une économie totale de carburant attendue de 10%..



**Figure III.14** Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW) [45].

La génération d'énergie à faible puissance, de l'ordre du Watt, est largement utilisée dans le secteur de l'électronique portable, tels que les micro-ordinateurs et la téléphonie, ainsi que pour alimenter des systèmes mécaniques miniaturisés tels que les petits robots, les robots d'exploration, les avions, et bien d'autres. Quant à la génération d'énergie dans la plage de mWatt, elle est principalement consacrée aux composants de la microélectronique, tels que les détecteurs et les émetteurs, entre autres [45].

En outre, les méthodes traditionnelles de refroidissement à air et à eau utilisées en électronique sont devenues insuffisantes et peu précises. C'est pourquoi certaines entreprises, comme Apple, commencent à explorer l'utilisation de la thermoélectricité pour refroidir leurs ordinateurs. Cette approche présente plusieurs avantages, tels que la réduction du bruit généré par les ordinateurs et l'amélioration de leurs performances. De plus, il serait possible de récupérer la chaleur produite par ces circuits électriques pour recharger les batteries de nos appareils portables, ce qui augmenterait leur autonomie. Cette combinaison serait bénéfique pour l'efficacité des systèmes thermoélectriques et ouvrirait la voie à des marchés plus prometteurs [44].

### **VII.2.L'électricité à partir de la chaleur humaine**

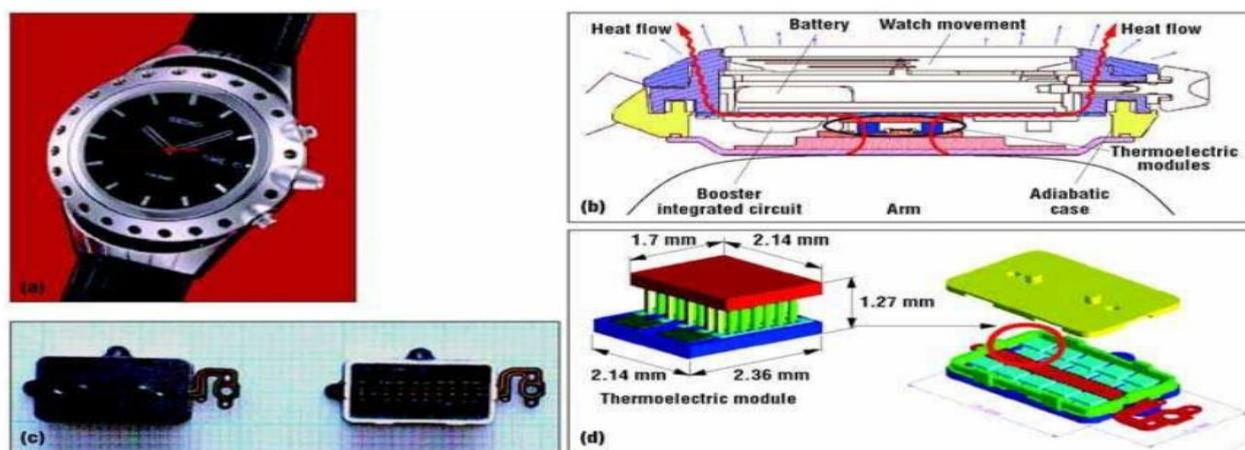
TEGwear est une puce révolutionnaire qui vise à exploiter la chaleur corporelle humaine pour recharger des accessoires électroniques tels que les casques sans fil. Cette technologie prometteuse permettrait aux utilisateurs de transformer leur corps en une source

d'énergie portable, éliminant ainsi le besoin de chargeurs traditionnels ou de batteries externes.

Dites adieu aux batteries déchargées et aux chargeurs oubliés ! Dans un avenir proche, il sera possible de recharger tous vos appareils électroniques en utilisant simplement la chaleur dégagée par votre corps. Cette idée futuriste n'est pas si lointaine, car des dispositifs ont déjà été développés et ont démontré la possibilité de recharger un appareil en utilisant la chaleur corporelle

Une utilisation notable des générateurs thermoélectriques se trouve dans les montres de marque Seiko Thermic15 (Figure 4a). Ces montres sont équipées de 10 modules thermoélectriques fabriqués à partir de tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ). Le système exploite le gradient thermique entre l'air ambiant et le corps humain pour générer suffisamment d'énergie électrique afin de maintenir le mouvement mécanique de la montre[45].

Le schéma présenté dans la figure III.15 illustre le fonctionnement du générateur thermoélectrique utilisé dans ces montres. En utilisant cette technologie, la montre Seiko Thermic15 peut produire une puissance électrique de  $22 \mu\text{W}$ . Avec un gradient de température de  $1,5 \text{ K}$  à travers les modules thermoélectriques, la tension du circuit ouvert est de  $300 \text{ mV}$  et l'efficacité de conversion atteint  $1\%$ .



**Figure III.15** Montre Thermique Seiko : (a) le produit ; (b) coupe transversale; (c) modules thermoélectriques ; (d) schéma d'un module thermoélectrique. (source Seiko) [45].

Ces chiffres indiquent la capacité de la montre Seiko Thermic15 à convertir efficacement la différence de température entre l'air ambiant et le corps humain en énergie électrique utilisable. Bien que la puissance générée soit relativement faible, elle suffit à alimenter le mouvement mécanique de la montre, évitant ainsi la nécessité de remplacer régulièrement la pile.

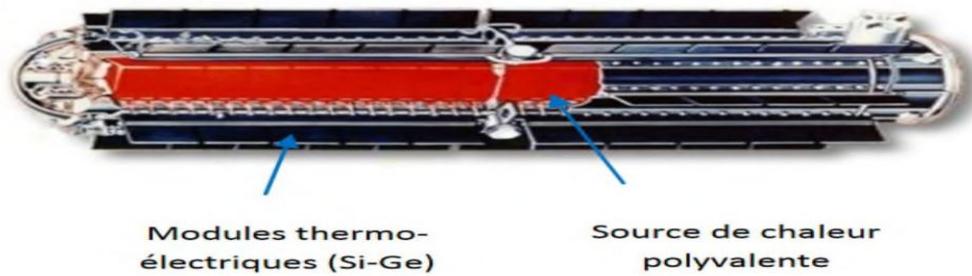
Il est important de noter que les valeurs et les spécifications mentionnées ici sont basées sur les informations fournies dans la figure 4a et peuvent varier selon les modèles de montres utilisant des générateurs thermoélectriques.

### **VII.3.Applications pour l'espace**

Les Radio-isotopes Thermoélectrique Générateurs (RTG) sont parmi les thermo générateurs les plus connus. Ces dispositifs exploitent le rayonnement naturel résultant de la décomposition d'un élément radioactif (comme le  $^{238}\text{Pu}$ , le  $^{90}\text{Sr}$  ou le  $^{210}\text{Po}$ ) en tant que source de chaleur, atteignant des températures élevées (jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$ ). Les RTG ont été développés pour fournir une alimentation électrique stable et fiable à des équipements nécessitant une source d'énergie à long terme, sans nécessiter de maintenance) [1].

Ces générateurs sont utilisés dans diverses applications, notamment pour alimenter en électricité des systèmes situés dans des environnements isolés ou inaccessibles, tels que les phares et balises de navigation , les stations météo , et même certains pacemakers , ce qui peut être surprenant.

L'utilisation la plus connue des RTG concerne les sondes spatiales (figure 6) . En effet, lorsqu'une sonde est envoyée au-delà de Mars, les panneaux solaires ne reçoivent plus suffisamment de rayonnement solaire pour alimenter les instruments de la sonde. Dans de tels cas, les thermogénérateurs RTG sont indispensables. Leur utilisation a prouvé la grande fiabilité des dispositifs thermoélectriques. Par exemple, la sonde spatiale américaine Voyager, lancée en 1967, continue de transmettre des informations depuis les confins du système solaire, plus de 40 ans après son lancement) [1]



**figure III.16** Représentation et description d'un RTG[1]

ces dispositifs se sont avérés extrêmement durables et efficaces pour fournir une alimentation électrique dans des conditions extrêmes, où d'autres sources d'énergie, telles que les panneaux solaires, ne sont pas viables.

#### **VII.4. Les voies de recherche**

Les efforts de recherche se concentrent sur la découverte de nouveaux matériaux afin d'améliorer le rendement de conversion des modules thermoélectriques et de faciliter une application à grande échelle de la thermoélectricité, ce qui contribuerait à réduire les coûts de production. Parmi ces recherches, un domaine en plein essor concerne les matériaux à dimensions réduites tels que les couches minces (structure 2D), les nanofils (structure 1D) et les nanopoudres (structure 0D), où l'effet des puits quantiques prédomine. Le développement dans cette voie a été initié par le professeur Millie Dresselhaus du MIT.

Selon ses estimations, il faudra encore 7 à 10 ans avant que ces avancées ne se concrétisent dans l'industrie. Les structures à dimensions réduites présentent généralement

des propriétés différentes de celles des matériaux massifs de même composition. Des améliorations du facteur de mérite ont été prédites théoriquement pour ces matériaux, et ces prédictions ont été confirmées par des observations expérimentales.

Les études ont révélé plusieurs phénomènes intéressants : les joints de grains provoquent une forte diffusion des phonons, ce qui entraîne une réduction de la conductivité thermique, et des phénomènes de nature quantique modifient les propriétés de transport électrique. Des facteurs de mérite allant jusqu'à 2,5 ont été observés à température ambiante [18].

Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses pour l'amélioration des performances des générateurs thermoélectriques grâce à l'utilisation de ces nouveaux matériaux à dimensions réduites

## **Les réafférences bibliographique**

[1] Zoui,M,A. (2017). Etude expérimentale d'un module thermoélectrique avec réalisation d'une application à effet Peltier [Mémoire de Master, spécialité physique énergétique et énergie renouvelable, Université Africaine Ahmed draya –adrar- Faculté des Sciences et de la technologie].

[2] Heremans,J.P., & Dresselhaus, M. S. (2013). Low-dimensional thermoelectricity. *Materials Today*, 16(12), 521-537

[3] - Thomas Seebeck, Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperaturdifferenz, 1895disponible en version numérisée sur [[http://libcoll.mpiwg-berlin.mpg.de/libview?url=/mpiwg/online/permanent/einstein\\_exhibition/sources/7X568YX0/index.meta&pn=1&mode=textto](http://libcoll.mpiwg-berlin.mpg.de/libview?url=/mpiwg/online/permanent/einstein_exhibition/sources/7X568YX0/index.meta&pn=1&mode=textto)]

[4] William Thomson, la théorie dynamique de la chaleur. Sér. I, 17, (1852), page 209-252Disponible on version numérisée [<http://visualiseur.bnf.fr/ConsulterElementNum?O=NUMM16396&Deb=217&Fin=260&E=PDF>]

[5] A. F. Ioffe, Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling, Info search London (1957)

[6] J.S Heron, T. Fournier, N. Mingo and O. Bourgeois, 'Mesoscopic size effects on the thermal conductance of silicon nanowires', *Nano Letters*, 2009, 6, 1861-1865.

[7] Rowe, D. M. (2006). *CRC handbook of thermoelectrics*. CRC press.

[8] ZOUAK, B. (2012). Etude de l'évolution des caractéristiques des matériaux thermoélectriques des anciennes et nouvelles générations et applications photovoltaïque-thermoélectricité [Mémoire de Magister, spécialité électronique, option micro-électronique, Université Mouloud Mammerie DE Tizi-Ouzou].

[9] Rowe, D. M. (2019). *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. CRC Press.

[10] A.LINDER « la Thermoélectricité » presse universitaire de France n°1381, 1970

[11] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Physical Review B*, vol. 47, no. 24, pp. 16631-16634, 1993.

[12] A. I. Hochbaum et al., "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires," *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 163-167, 2008.

[13] Snyder, G. J. (2013). *Introduction to thermoelectricity*. Springer Science & Business Media

[14] Dresselhaus, M. S. (2003). The history of thermoelectricity. In *Thermoelectric Materials: New Directions and Approaches* (pp. 1-13).

[15] Zianni, X., Christodoulou, C., Chroneos, A., & Brinkman, A. W. (2017). Advances in nanoscale thermoelectrics. *Journal of Electronic Materials*, 46(6), 3488-3497.

[16] J.G.Stockholm « La thermoélectricité applications et perspectives », matériaux 2006,13-17 novembre, Dijon, France, 2008.

[17] Zouak, B. *Etude et réalisation d'un dispositif hybride Photovoltaïque-Thermoélectrique* [Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou]. 2019.

[18] Roux-Briffaud, J. *La Thermoélectricité: Etude bibliographique*. IUT de Saint Nazaire. 2008.

[19] Çengel, Y. A., & Cimbala, J. M. *Fluid mechanics: Fundamentals and applications*. McGraw-Hill Education. 2017.

[20] R. Bude, *Synthèse et Caractérisation De Matériaux Thermoélectrique Nanostructurés*, Université Paris-Saclay Préparée a Centrale Supélec, 2018.

[21] Incropera, F. P., DeWitt, D. P., Bergman, T. L., & Lavine, A. S. *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons. 2011

[22] Guillaume Savelli. *Etude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces*. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français.

[23] Xu, S., Shi, X.-L., Dargusch, M., Di, C., Zou, J., & Chen, Z.-G. Conducting polymer-based flexible thermoelectric materials and devices: From mechanisms to applications. *Progress in Materials Science*, 121, 100840. 2021.

[24] A. Luc, Modélisation du transport thermoique dans des matériaux thermoélectriques, thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2016.

[25] Camuffo, D. Measuring Temperature. In D. Camuffo (Ed.), Microclimate for Cultural Heritage (2nd ed., pp. 395-432). Elsevier. 2014.

[26] Siren, K., Rosén, G., Vad, J., & Nielsen, P. V. Experimental Techniques. In H. Goodfellow & E. Tähti (Eds.), Industrial Ventilation Design Guidebook (pp. 1105-1195). Academic Press, 2001.

[27] Sanchez C., Ribot F., Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry, J. Mater. Chem., 9:35-44, 1999.

[28] Daniel M. C., Astruc D., Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, Chem. Rev., 104: 293-346, 2004.

[29] O.Trabelsi, Etude des Matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé Sol-gel Université de Reims champgne-Ardenne, 2001.

[30] I.Oftedal, Zeitschrift für Krisrallographie.A66,1928.

[31] J.S. Kaspar, P. Hagemuller, M.Pouchard and al.,Intermetallic clathrates, Science, 150 (1965) 1713

[32] P. WEISS. La chimie des polymères, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires [umvf.univnantes.fr /odontologie/enseignement /chap 3 /site/.../cours.pdf](http://umvf.univnantes.fr/odontologie/enseignement/chap_3/site/.../cours.pdf), 2009-2010.

[33] L.Chenghua,thèse de doctoat, Caractérisation électrique de polymères conducteurs intrisèques Polyaniline/Polyuréthane dans une large gamane de fréquence (DC à20 GHZ)Université du Littoral Côte D'opale, 2010,p: 8, 9, 10,11

[34] G.SAVELLI « Etude et développement de composant thermoélectriques à base de couches minces ». Thèse de doctorat à l'université JOSEPH Fourier de Grenoble, France, 2007.

[35] A. JACQOUT « Ingénierie des matériaux et des microgénérateurs thermoélectriques planaires ». Thèse de doctorat à l'institut national polytechnique de Lorraine, France, 2003.

[36] BELHADAD, M. Contribution à l'étude théorique des propriétés thermoélectrique des matériaux et polymères conducteurs et leurs applications [Mémoire de Master, spécialité physiques, physique des Matériaux, Université Bordj Bou Arreridj], (2020).

[37] H. Y. CHEN « Procédés de microfabrication des modules thermoélectriques à base des alliages (Bi, Sb)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub> », mémoire pour l'obtention du diplôme de maîtrise des sciences appliquées à l'université de Montréal, Canada, 2010.

[38] S.K.Chou, W.M.Yang « Development of micro power generators ». Applied Energy 88, 1-16, 2011.

[39] J.G.HERNANDEZ « Thermal-photovoltaic solar energy conversion ». Solar Energy 80, 170-176, 2006.

[40] G.Fraise, L.Luo « developpement and applications of solar based thermoelectric technologies » Energy Reviews 11, 923-936, 2007

[41] R. Sillman, L.PODLOWSKI « PV-hybrid and thermoelectric collectors » Solar Energy Vol 6, pp 227-237, 1999.

[42] W.G.J.H.M Van Sark « Feasibility of photovoltaic –thermoelctric hybrid moduls » Applied Energy 88, 2785-2790, 2011.

[43] G. Chen « Theorical effeciency of solar thermoelectric energy generators ». Journal de physique, 109, 2001.

[44] BELAREF, H. étude et application des effets thermoélectriques des materiaux [Mémoire de Master, spécialité physiques, physique des Matériaux, Université Bordj Bou Arreridj], (2018).

[45] Driss Kenfaui. Étude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> texturés pour la conversion d'énergie. Matériaux. Université de Caen, 2010.

## ***Conclusion général***

En conclusion, notre travail de mémoire a porté sur les bases et les propriétés de la thermoélectricité, en mettant en évidence les effets thermoélectriques tels que l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson, et en expliquant leur fonctionnement physique.

Nous avons souligné l'importance des coefficients à optimiser pour obtenir des matériaux thermoélectriques performants, En d'autres termes, pour obtenir des matériaux thermoélectriques performants, il est essentiel de rechercher une combinaison de faible résistivité électrique, faible conductivité thermique et fort pouvoir thermoélectrique, représenté par le coefficient Seebeck. Le facteur de mérite  $ZT$  permet d'évaluer et d'optimiser ces propriétés afin d'obtenir des matériaux thermoélectriques de haute qualité.

Dans le cadre des applications thermoélectriques, nous avons abordé les couplages photovoltaïques-thermoélectriques comme une solution prometteuse pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques et pour la réfrigération thermoélectrique alimentée par l'énergie solaire.

Les matériaux thermoélectriques jouent un rôle clé dans la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique et offrent des possibilités de récupération de l'énergie perdue sous forme de chaleur dans de nombreuses industries et activités humaines, ainsi que de production de froid efficace et silencieuse.

L'étude et les applications des effets thermoélectriques des matériaux constituent un domaine de recherche passionnant et en constante évolution, offrant des possibilités de contribution significative à l'efficacité énergétique et à la transition vers des sources d'énergie plus durables. En continuant à étudier les propriétés des matériaux thermoélectriques, à développer de nouvelles technologies et à promouvoir leur adoption dans divers domaines, nous pouvons contribuer à un avenir énergétique plus propre et plus efficace.

Dans les perspective je envisage d'étudier profondiment les propriétés des matériaux thermoélectrique afin d'améliorer leur performance et pouvoir thermoélectrique dans l'objectif de les adapté enveloplement avec les application actuelle



### Résumé

La thermoélectricité est l'étude des propriétés thermiques et électriques des matériaux thermoélectriques. Elle repose sur les effets thermoélectriques: effet seebeck , effet peltier, effet thomson . Les propriétés thermoélectriques font référence à la capacité d'un matériau à convertir la différence de température en une tension électrique ou viceversa ceci concerne la valeur de facteur de mérite  $ZT$  pour l'évaluation et l'optimisation de ses propriétés.

Dans le domaine des applications thermoélectriques, une approche prometteuse a été explorée, notamment les couplages photovoltaïques-thermoélectriques, visant à améliorer le rendement des cellules photovoltaïques et à développer des systèmes de réfrigération thermoélectriques alimentés par l'énergie solaire. Il a été démontré que les matériaux thermoélectriques jouent un rôle central dans la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique, dans la récupération de la chaleur perdue et dans la création de systèmes de refroidissement efficaces et silencieux

### Abstract

Thermoelectricity is the study of the thermal and electrical properties of thermoelectric materials. It is based on thermoelectric effects: Seebeck effect, Peltier effect, Thomson effect. Thermoelectric properties refer to the ability of a material to convert temperature difference into an electrical voltage or viceversa this relates to the figure of merit value  $ZT$  for the evaluation and optimization of its properties.

In the field of thermoelectric applications, a promising approach has been explored, notably photovoltaic-thermoelectric couplings, aimed at improving the efficiency of photovoltaic cells and developing thermoelectric refrigeration systems powered by solar energy. Thermoelectric materials have been shown to play a central role in converting thermal energy into electrical energy, recovering waste heat, as well as creating efficient and quiet cooling systems.

### ملخص

الطاقة الحرارية هي دراسة الخواص الحرارية والكهربائية للمواد الكهربائية الحرارية. يعتمد على التأثيرات الحرارية: تأثير سيببك، تأثير بلتيير، تأثير طومسون. تشير الخواص الكهروحرارية إلى قدرة المادة على تحويل فرق درجة الحرارة إلى جهد كهربائي أو العكس، ويتعلق هذا بقيمة الجدارة  $ZT$  لتقييم خصائصها وتحسينها.

في مجال التطبيقات الكهروضوئية، تم استكشاف نهج واعد، ولا سيما أدوات التوصيل الكهروضوئية الكهروضوئية، التي تهدف إلى تحسين كفاءة الخلايا الكهروضوئية وتطوير أنظمة التبريد الكهروضوئية التي تعمل بالطاقة الشمسية. لقد ثبت أن المواد الكهروحرارية تلعب دورًا مركزيًا في تحويل الطاقة الحرارية إلى طاقة كهربائية، واستعادة الحرارة المهدرة، وإنشاء أنظمة تبريد فعالة وهادئة.