



# Mémoire de fin d'études

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

**Filière : Physique**  
**Option : Physique des Matériaux**

**THÈME :**

**ÉTUDE ET APPLICATIONS DES EFFETS  
THERMOÉLECTRIQUES DES MATÉRIAUX**

**Préparé par : BELAREF Hafida**

Soutenu le : 03/07/2018

**Devant le jury :**

**Président : Abdelouahab Bentabet**  
**Rapporteur: Farid Mechouma**  
**Examineur: Noudjoud Lebga**  
**Examineur : Gasmi Regaigui**  
**Invité : Kahoul Abdelhalim**

Professeur Université de BBA  
MCA Université de BBA  
MCA Université de BBA  
MAA Université de BBA  
professeur Université de BBA

**Année Universitaire 2017-2018**



# *Remerciement*

*Ont aidés de près ou de loin.*

*Merci à tous.*

*Je tiens tous d'abord à exprimer*

*Mon très grande gratitude à Allah.*

*Tous puissants qui m'est donné la force*

*et la volonté d'élaborer ce travail.*

*On tient à remercier mon encadreur M<sup>s</sup>. Mechouma.*

*qui a accepté de me diriger, qu'il trouve ici toutes expressions*

*de remerciement pour son*

*assistance et ces orientations.*

*Mes remerciements s'adressent aussi aux*

*membres du jury, pour m'avoir fait*

*l'honneur d'accepter d'examiner mon travail.*

*J'adresse mon sincère remerciement*

*à ma famille qui m'est aidé tout*

*au long de la carrière académique.*

*Sans oublier tous mes amis et collègues.*

*Merci à tous.*



# Dédicace

*Je remercie Dieu tout puissant qui me*

*Permet d'arriver à ce but.*

*Je dédie ce modeste travail à deux personnes*

*les plus chers à mon cœur*

*A mes très chers parents qui ont sacrifié de*

*leur existante pour bâtir la mienne qui par leur précieux  
conseils et contient ont sa me guider ver la voix de la réussite.*



*A mes chers frères : Kamel, Khemisti, Nabil, Ahmed, Amar.*

*A mes chère sœurs : Amel, Fatima, Aicha, Nadjet, Zolikhha, Hanan.*

*A tous mes amies : Sara, Yamina, Salma, Sabrina, Saida, Faiza.*

*A toute promotion Physique des Matériaux 2018.*

*A tous ceux que j'aime et que je respecte.*



**BELAREF HAFIDA**

## Liste des figures

Figure I.1 : premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

Figure I.2 : Illustration de l'effet Seebeck.

Figure I.3 : le circuit thermoélectrique de base.

Figure I.4 : Expérience de l'effet Seebeck.

Figure I.5: Ces matériaux sont soumis à une différence de température.

Figure I.6 : le thermocouple K.

Figure I.7: Schéma illustrant l'effet Seebeck. Deux conducteurs  $A$  et  $B$  sont soudés en deux endroits. Si une température différente est imposée au niveau de ces deux jonctions ( $T_1 = T_2 + \Delta T$ ), une différence de potentiel  $V_{12} = \alpha_{AB}\Delta T$  apparaît à l'endroit où le circuit est ouvert.

Figure I.8 : principe de l'effet Seebeck.

Figure I.9 : L'effet Peltier.

Figure I.10 : Le Récipient.

Figure I.11: Schéma illustrant l'effet Peltier. Deux conducteurs  $A$  et  $B$  sont joints en deux endroits. Si un courant  $\vec{I}$  traverse le circuit, de la chaleur est produite ou absorbée aux jonctions.

Figure I.12 : Illustration d'Effet Peltier.

Figure I.13 : principe de l'effet Peltier.

Figure I.14 : Schéma illustrant l'effet Thomson. Un conducteur unique soumis à un gradient de température est traversé par un courant  $\vec{I}$  : de la chaleur est produite ou absorbée aux jonctions.

Figure I.15 : Effet Thomson : barreau traversé par un courant électrique  $I$  et soumis à un gradient de température.

Figure I.16 : Principe de l'effet Thomson.

Figure II.1 : Représentation schématique d'un matériau composite.

FIGURE II.2 : Évolution du coefficient Seebeck  $S$ , de la conductivité électrique  $\sigma$  ainsi que de la contribution des porteurs de charges  $\kappa_e$  et du réseau  $\kappa_l$  à la conductivité thermique  $\kappa$  en fonction de la concentration des porteurs de charges  $n$  dans un matériau thermoélectrique.

Figure III.1: Montage d'un module à effet Peltier dans un ordinateur.

Figure III.2: Schéma d'un générateur de courant thermoélectrique (a) et d'un dispositif de refroidissement thermoélectrique (b).

Figure III.3: Détail de la partie thermoélectrique de la montre Seiko.

Figure III.4: Module thermoélectrique.

Figure III.5: Radio alimentée par un module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole.

# Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Introduction générale .....01

## *Chapitre I : La thermoélectricité*

I.1. Historique .....03

I.2. La Thermoélectricité.....04

I.2.1. Les effets thermoélectriques .....04

I.2.1.1. Effet Seebeck.....04

I.2.1.2. Effet Peltier.....11

I.2.1.3. Effet Thomson.....16

I.2.2. La conductivité thermique.....20

I.2.3. La conductivité électrique.....21

Conclusion

I.3. Référence.....22

## *Chapitre II : Matériaux thermoélectriques*

II.1. Historique des matériaux thermoélectriques.....24

II.2. Matériaux thermoélectrique.....27

II.2.1 Types des matériaux thermoélectriques.....27

II.2.1.1 Introduction.....27

II.2.1.2 Matériaux classiques.....27

II.2.1.3 Les matériaux composites.....28

II.2.1.4 Les matériaux nanocomposites .....29

II.2.1.5 Les matériaux non organiques.....29

II.2.1.6 Les matériaux thermoélectriques actuels .....30

II.2.1.7 Les matériaux semi conducteur .....	30
II.2.1.8 matériaux nanostructures.....	31
II.2.1.9 Les autres familles des matériaux thermoélectriques.....	33
II.2.2 Facteur de mérite.....	34
II.2.3 Caractéristiques des matériaux thermoélectriques.....	34
II.2.4 L'optimisation des matériaux thermoélectriques.....	35
Conclusion	
II.3. Reference.....	36

### ***Chapitre III : Applications thermoélectriques***

III.1 Historique.....	40
III.2. Les applications des thermocouples.....	41
III.3. Les applications des modules à effet Peltier.....	44
III.4. Le dispositif thermoélectrique.....	43
III.5. Application en mode « génération de courant ».....	45
III.6.. Application en mode « réfrigération ».....	45
III.7. Application potentielles.....	46
III.8. Applications thermoélectriques actuelles.....	47
III.9. Applications spatiales.....	48
III.10. Applications sous – marins.....	48
III.11. Applications actuelles portables.....	49
III.12. Applications pour l’Espace.....	50
III.13. La thermoélectricité demain.....	51
III.13.1 Les applications futures.....	51
III.14. Les applications futures.....	52

Conclusion	
III.15.Référence.....	55
Conclusion général.....	57
Résumé	



La découverte des trois effets thermoélectriques par Seebeck, Peltier et Thomson dans la première partie du XIX<sup>e</sup> siècle a mis en évidence un nouveau phénomène physique, présent dans certain matériaux qui permet de convertir un flux de chaleur en puissance électrique et réciproquement. Les différentes avancées qui ont marqué l'histoire de la thermoélectricité peuvent être divisées en deux grandes périodes.

La première période, comprise entre 1821 et 1850, englobe la découverte des trois effets thermoélectriques mais également la compréhension de ces effets au niveau macroscopique. Les applications potentielles des matériaux thermoélectriques à la réfrigération, la mesure de la température ou encore la production d'électricité sont alors mises en évidence par les scientifiques.

Cependant et malgré ces nombreuses possibilités, il faudra attendre la fin des années 1930 pour que le domaine de la thermoélectricité connaisse de nouveau un essor important. Cette deuxième période de progrès dans la compréhension des phénomènes physique, à l'échelle microscopique notamment, fait écho aux nombreuses avancées réalisées dans le domaine des matériaux semi-conducteurs. En effet, cette période est caractérisée par la découverte et l'optimisation de nouveaux matériaux qui sont, à l'heure actuelle, toujours utilisés dans les dispositifs thermoélectriques.

Ces dispositifs thermoélectriques, contrairement aux dispositifs «classiques», présentent de nombreux avantages lors de leur utilisation, tels qu'une durée de vie importante, l'absence de pièce mobile ou de gaz nocifs. Ce pendant, malgré tous ces développements et leurs nombreux avantages, les matériaux thermoélectriques sont, à l'heure actuelle, principalement cantonnés à des applications de niches, du fait de leur coût élevé de production et de leurs faibles performances. Ainsi, ils sont par exemple utilisés pour la réfrigération des containers permettant le transport des organes, ou encore pour la génération d'électricité dans les sondes spatiales ; deux domaines où la fiabilité et la durabilité priment sur les coûts de fabrication. Le nombre d'applications pourrait très largement augmenter avec l'identification de nouveaux matériaux ou l'optimisation des matériaux actuels dans le but d'améliorer fortement leurs rendements. Par ailleurs, le contexte économique et environnemental actuel tend à favoriser le développement des énergies renouvelables. En effet, avec l'augmentation croissante des besoins en énergies de la population, la diminution des énergies fossiles, mais

également la nécessité de réduire les émissions des gaz à effet de serre, il est essentiel pour les gouvernements et les industriels de trouver des alternatives aux dispositifs classiques.

La thermoélectricité peut être l'une de ces alternatives, puisqu'elle permet d'envisager la valorisation des importantes quantités de chaleur perdue (industrie, automobiles, corps humain. . . ) en énergie électrique. L'émergence de ces nouvelles préoccupations depuis les années 1990 a favorisé l'essor de nouvelles voies de recherches dans le domaine de la thermoélectricité. Les deux principaux axes de recherche sont d'une part le développement de matériaux connus sous de nouvelles formes de basses dimensionnalités (nano structuration, nano fils, puits quantiques. . . ) et d'autre part le développement de nouveaux matériaux à structures complexes et/ou ouvertes (skutterudites, clathrates. . . )[1].

Le but de mon travail actuel est de répondre à cette thématique en assurant une étude théorique basée sur une recherche bibliographique et sur les travaux réalisés dans le domaine de la thermoélectricité.

Pour atteindre cet objectif nous présenterons dans un premier temps, les différents principes régissant la thermoélectricité afin d'en comprendre son fonctionnement puis, dans un second temps les propriétés et types des matériaux thermoélectriques, enfin nous nous dresserons un panorama général des applications générales des matériaux thermoélectriques.

## I.1. Historique

La thermoélectricité repose sur trois principaux effets, découverts successivement dans la première partie du XIX<sup>e</sup> siècle. Le premier de ces trois effets a été mis en évidence par Thomas Seebeck en 1821 [2]. Il remarqua qu'une aiguille métallique est déviée si elle est placée entre deux matériaux conducteurs de natures distinctes, reliés par des jonctions portées à des températures différentes, formant un circuit fermé. Il pensa être confronté à un phénomène d'origine magnétique, et cru alors fournir une explication au magnétisme terrestre en s'appuyant sur la différence de température entre les pôles et l'équateur.

Une dizaine d'année plus tard, en 1834, un horloger français, Jean Charles Peltier, mit en évidence l'apparition d'un gradient de température aux jonctions de deux matériaux de natures différentes parcourus par un courant électrique. Il venait de découvrir le second effet thermoélectrique [3], réciproque de celui découvert par Seebeck. Cependant, il faudra encore attendre quelques années pour que ces deux faits expérimentaux soient reliés l'un à l'autre.

En 1851, William Thomson, qui deviendra par la suite Lord Kelvin, établit la première relation thermodynamique liant les effets Seebeck et Peltier. Les désaccords entre les résultats théoriques et expérimentaux qu'il obtient alors vont l'amener à la conclusion qu'un troisième effet thermoélectrique [4,5] existe, connu aujourd'hui sous le nom d'effet Thomson. Cet effet est présent lorsqu'un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. La démonstration faite alors par Thomson se base sur des arguments discutables, car empruntés à la thermodynamique des processus réversibles. Néanmoins, des années plus tard, avec le développement de la thermodynamique des processus irréversibles [6] et à l'aide des relations de réciprocity d'Onsager [7,8], il sera démontré que les relations établies par Thomson étaient correctes.

## I.2. La Thermoélectricité

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie.

Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération); Ainsi l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique et réciproquement [9].

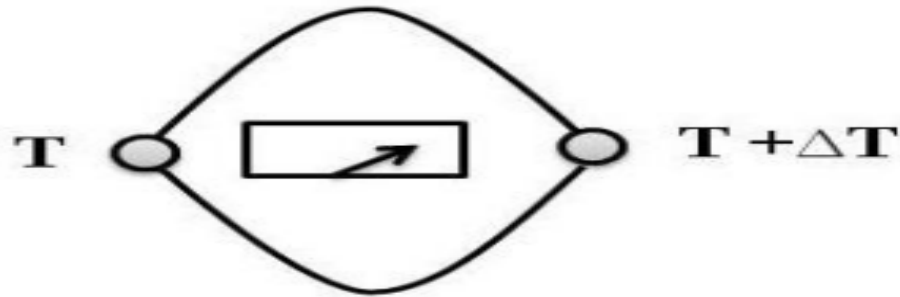
### I.2.1. Les effets thermoélectriques

Les différentes manifestations de l'effet thermoélectrique, telles que Seebeck, Peltier et Thomson et qui ont été découvertes respectivement en 1821, 1834 et 1851, lient un flux de chaleur à un flux de charges électriques circulant simultanément dans un matériau [10,11].

#### I.2.1.1. Effet Seebeck

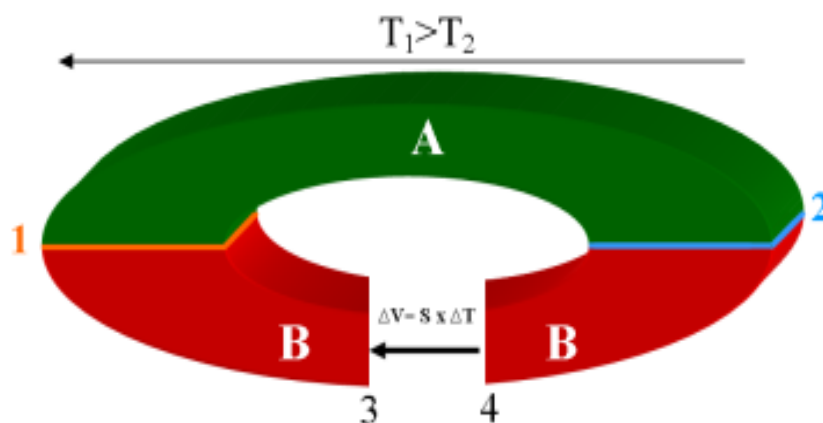
En 1821, le physicien allemand Thomas Seebeck remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumis à un gradient de température. Il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et crut ainsi trouver une explication au champ magnétique terrestre [12]. Plus tard, 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 I. 1).

Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité, l'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple [9].



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

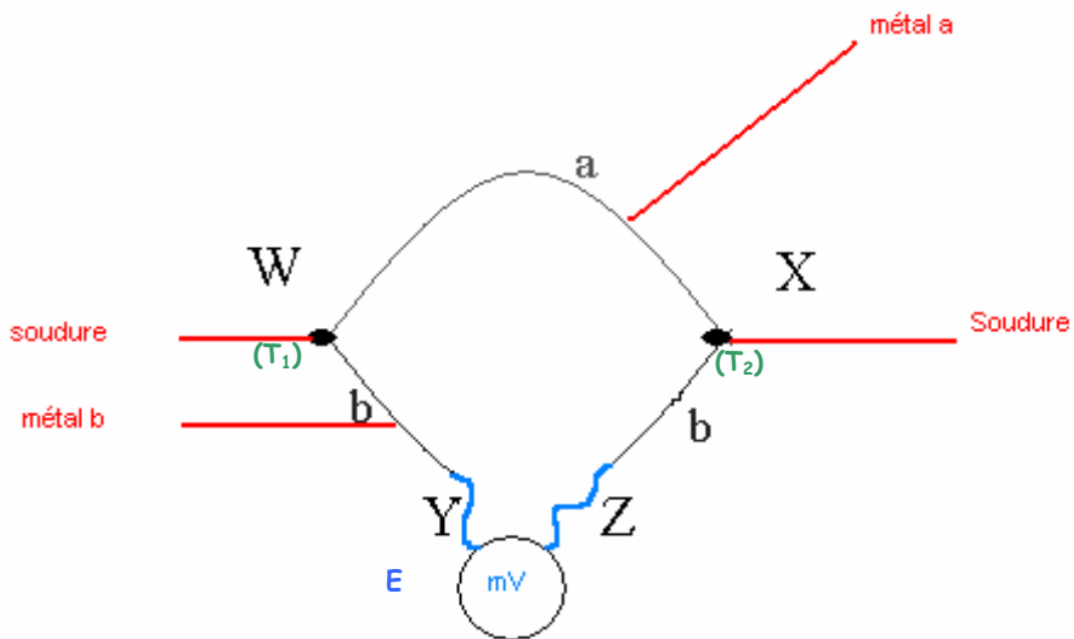
**a- Définition :** Si deux fils conducteurs de nature différente sont reliés à leurs extrémités et qu'une extrémité est maintenue à une température plus élevée que l'autre, une différence de tension apparaît et un courant électrique circule entre les jonctions froide et chaude. Pour une combinaison de matériaux donnée, la différence de tension ne dépend que de la différence de température entre les deux jonctions. Ce phénomène peut être utilisé pour une mesure précise de la température au moyen d'un thermocouple, dans lequel la jonction d'un fil électrique est maintenue à une température de référence (par exemple, dans un bain glacé), l'autre jonction étant placée à l'endroit où la température doit être mesurée [13].



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

**b- Schéma de principe**

La figure suivante montre le circuit thermoélectrique de base : Deux matériaux conducteurs de natures différentes a et b sont reliés par deux jonctions en X et W. Dans le cas de l'effet Seebeck, une différence de température  $\Delta T = T_1 - T_2$  est appliquée entre W et X, cela entraîne l'apparition d'une différence de potentiel **E** entre Y et Z.[14]



**Figure I.3** : le circuit thermoélectrique de base.

**c- Expérience simple mettant en évidence l'effet Seebeck.**

On relie deux métaux conducteurs différents (tels que l'aluminium, le fer, le cuivre, le nickel, l'acier...) entre eux. On relie ces deux métaux à un microvoltmètre, puis on chauffe les deux métaux reliés (avec une flamme par exemple). On mesure une tension  $e$  (appelée force électromotrice de Seebeck) de l'ordre du millivolt sur l'appareil de mesure. La différence de température entre les deux jonctions entraîne donc l'apparition d'une tension entre les 2 conducteurs.

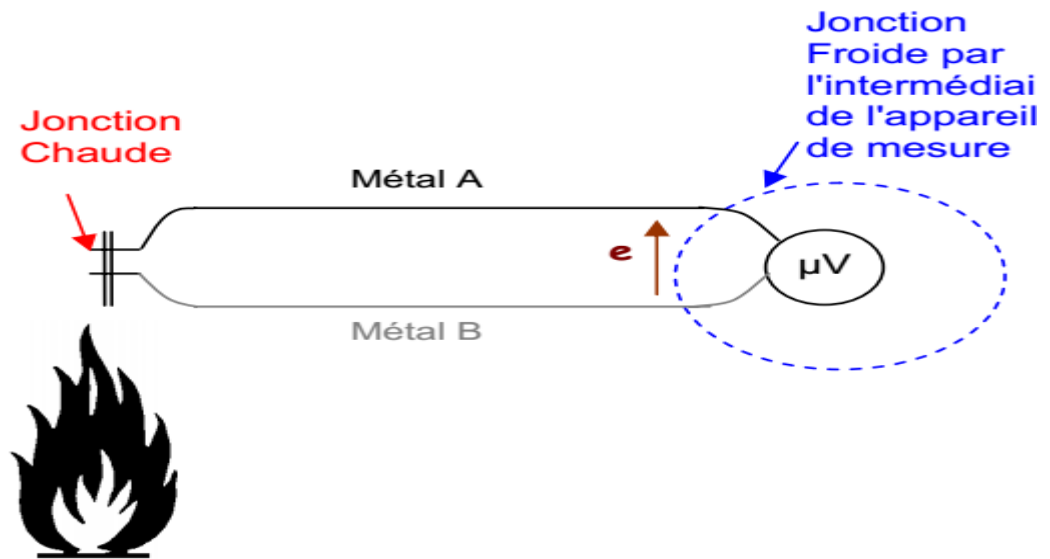


Figure I.4 : Expérience de l'effet Seebeck.

Des jonctions de métaux A et B sont reliées à deux lames d'aluminium (bon conducteur thermique). Ces matériaux sont soumis à une différence de température (entre l'eau chaude et les glaçons). Cette différence de température est communiquée au module pris en sandwich entre les lames d'aluminium. Ce module est constitué par une succession de jonctions de métaux A et B en série [15].

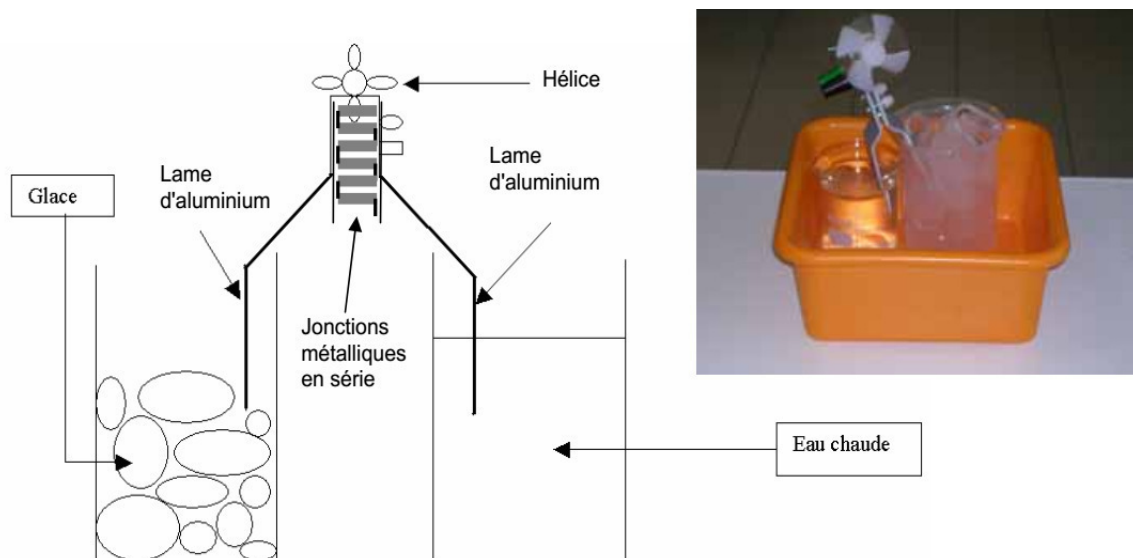


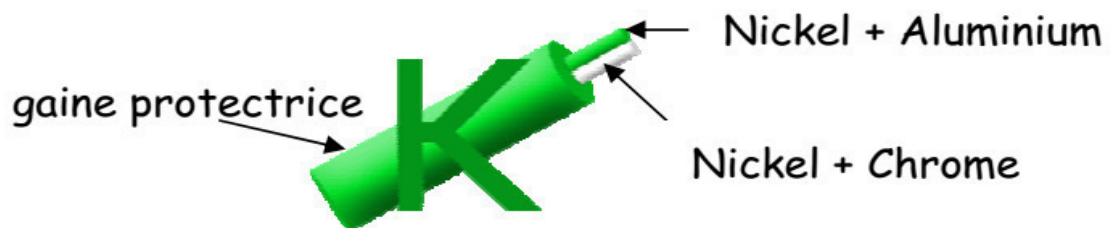
Figure I.5: Ces matériaux sont soumis à une différence de température.

**d- Les thermocouples**

En physique, les thermocouples sont utilisés pour la mesure de températures. Ils sont bon marché et permettent la mesure dans une grande gamme de températures. Leur principale défaut est leur précision : il est relativement difficile d'obtenir des mesures avec une erreur inférieure à 0,1-0,2 °C. Notons que les thermocouples ne mesurent pas à proprement parler une température mais une différence de température.

Un thermocouple est constitué de deux conducteurs de matériaux différents.

Exemple : le thermocouple K est constitué de 2 conducteurs : Un en nickel + chrome et l'autre en nickel + aluminium [15].



**Figure I.6** : le thermocouple K.

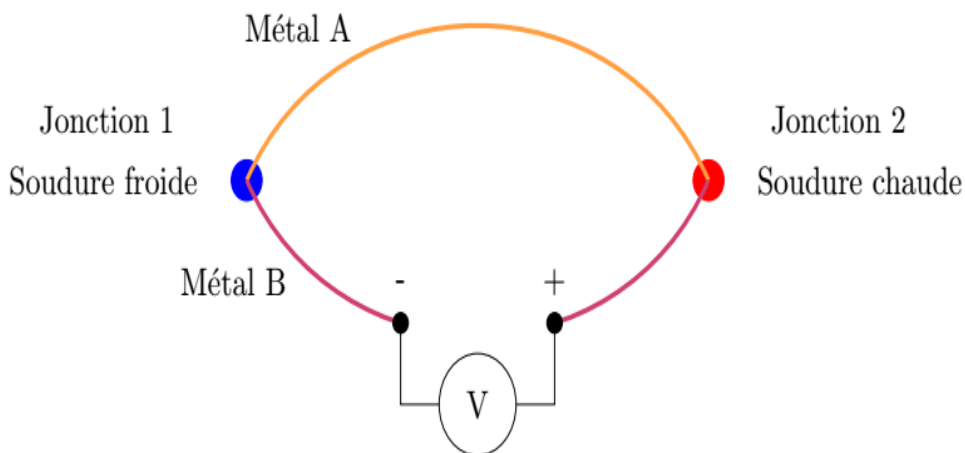
**e- Le coefficient Seebeck**

On appelle « thermoélectricité » la discipline qui traite des phénomènes qui couplent la chaleur et l'électricité. Les effets thermoélectriques ont été découverts au début du XIX<sup>e</sup> siècle. Cependant, principalement en raison de leur faible efficacité, les matériaux thermoélectriques ne commencèrent à être utiles qu'à la fin du XX<sup>e</sup> siècle. Le premier effet thermoélectrique à avoir été découvert est l'effet éponyme mis en évidence par Thomas Johann Seebeck en 1821. Il observa une différence de potentiel lorsque deux matériaux métalliques *A* et *B* sont connectés ensemble et qu'une différence de température existe entre les deux jonctions. Lorsque le circuit est ouvert comme cela est représenté sur la figure (I.7), une différence de potentiel  $\Delta V$  apparaît entre les deux jonctions. C'est l'effet Seebeck. La différence de potentiel est directement proportionnelle à la différence de température entre les deux jonctions  $\Delta T$  :



$$\Delta V = \alpha_{AB} \Delta T \quad (\text{I. 1})$$

Où  $\alpha_{AB}$  est le coefficient Seebeck, est  $\alpha_{AB}$  positif si la différence de potentiel tend à créer un courant de la jonction 1 vers la jonction 2 si  $T_1 > T_2$ .  $\alpha_{AB}$  Sera négatif dans le cas opposé. Nous verrons plus tard que ceci peut être compris en spécifiant quels sont les porteurs de charge mis en jeu [16].



**Figure I.7:** Schéma illustrant l'effet Seebeck. Deux conducteurs A et B sont soudés en deux endroits. Si une température différente est imposée au niveau de ces deux jonctions ( $T_1 = T_2 + \Delta T$ ), une différence de potentiel  $V_{12} = \alpha_{AB} \Delta T$  apparaît à l'endroit où le circuit est ouvert.

### f- Equation

La première relation fondamentale de la thermoélectricité découle de la découverte de Seebeck, et montre qu'il est possible de générer un champ électrique dans un barreau si celui-ci est soumis à un gradient de température [17]. La relation entre ces deux grandeurs s'écrit alors :

$$dV = (S_A - S_B) \quad (\text{I. 2})$$

Où  $V$  est le potentiel électrique. Le coefficient  $S$  qui intervient ici est appelé coefficient Seebeck, ou pouvoir thermoélectrique du matériau. Il peut être négatif ou positif suivant la nature des porteurs de charges majoritaires. Dans la pratique, l'accès direct au pouvoir thermoélectrique n'est pas aussi simple que le présente la relation (I.2). En effet, pour

mesurer une tension, il est nécessaire de connecter au matériau, dont le pouvoir thermo-électrique est noté  $S_A$ , des fils conducteurs (pouvoir thermoélectrique noté  $S_B$ ) [1]. La relation devient alors :

$$dV = (S_A - S_B)dT \quad (\text{I. 3})$$

### j-principe

Soit 2 matériaux a et b de nature différente reliés entre eux par 2 jonctions de température  $T$ . Une des jonctions est portée à la température  $T_1$  tel que  $T_1 > T$ . Une différence de tension apparaît alors entre les jonctions froide et chaude. Considérons maintenant a et b comme des semi-conducteurs respectivement de type n et de type p. L'effet Seebeck s'explique par la diffusion de porteur de charge,  $e^-$  (électrons) ou  $e^+$  (trou) du côté chaud vers le côté froid. Pour un circuit ouvert les  $e^-$  (électrons) se massent dans la partie froide du matériau de type n alors que les  $e^+$  (trou) se massent dans la partie froide du matériau de type p. La partie froide du semi-conducteur n sera donc polarisée négativement et celle du semi-conducteur p positivement. Nous sommes donc en présence d'une différence de charges qui a pour effet de créer une différence de potentiel entre les 2 extrémités froides de ces matériaux [18].

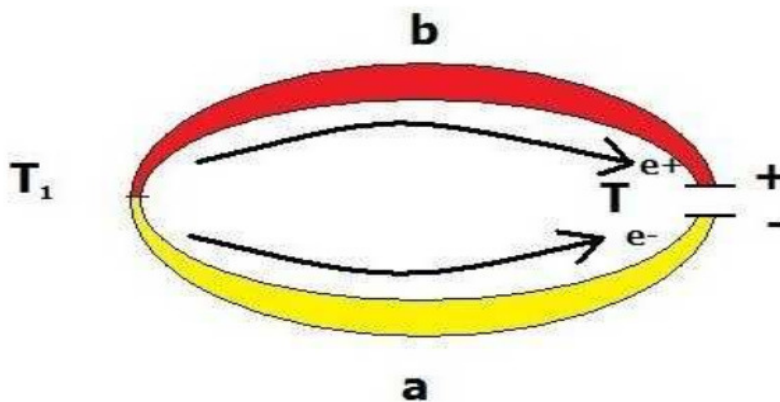


Figure I.8 : principe de l'effet Seebeck.

### h- Application

L'application principale de cet effet est la mesure de température. En effet pour 2 matériaux donnés la différence de tension ne dépend que de la différence de température. On peut donc déduire du fém.

Mesurée l'écart de température entre les 2 jonctions. La deuxième application, et non des moins intéressantes, est celle du thermo générateur, soit un générateur fonctionnant grâce à une différence de température. De telles applications sont utilisées en Russie pour alimenter,

grâce à une lampe à pétrole, un poste de radio dans les régions reculées n'ayant pas accès à l'électricité [19].

### I.2.1.2. Effet Peltier

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique: une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique [18].

#### a- définition

Cet effet a été découvert par un physicien qui se nomme Jean-Charles PELTIER en 1834. C'était un physicien français, né en 1785 et mort en 1885.

L'effet Peltier, qui peut aussi être appelé effet thermoélectrique est un phénomène physique de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique. L'effet se produit dans des matériaux conducteurs de natures différentes liés par des jonctions (contacts). Sur le schéma, on voit que la jonction **A** refroidit, pendant que **B** se réchauffe lorsque les conducteurs sont parcourus par un courant  $I$  [19].

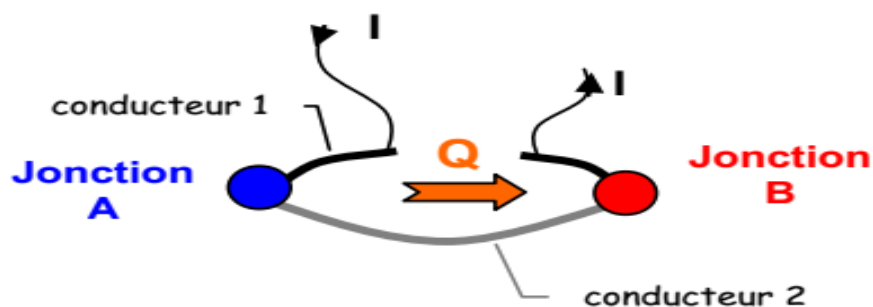


Figure I.9 : L'effet Peltier.

#### b- Expérience

Pour mettre en évidence l'effet Peltier, on réalise l'expérience liée au montage ci dessus. Une barre de fer de grosse section est reliée à deux barres de cuivre qui elles mêmes sont reliées aux deux bornes d'un générateur. On essaye d'obtenir des contacts de bonne qualité pour avoir de faibles résistances. Les jonctions fer sont chacune plongées dans un contenant un mélange d'eau et de glace donc ayant sa température égale à  $0^{\circ}\text{C}$ . Nous

faisons passer un courant du plus au moins et nous constatons que dans le récipient la glace fond alors que dans le 2 l'eau se congèle. La connaissance de l'effet joule nous aurait amené à penser que la glace fondrait dans les deux récipients du fait de la chaleur Puisqu'il n'en est pas ainsi, il est clair qu'à l'effet joule se superpose un autre Effet Peltier [20].

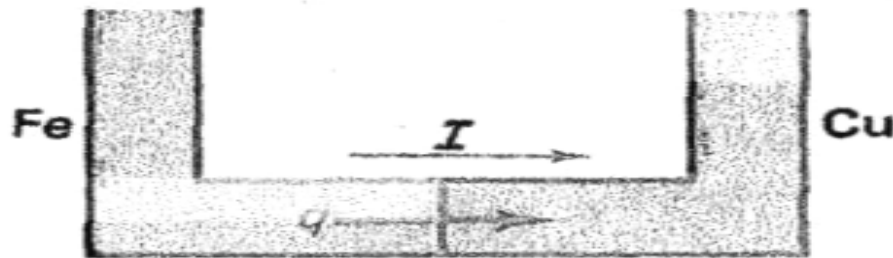


Figure I.10 : Le Récipient.

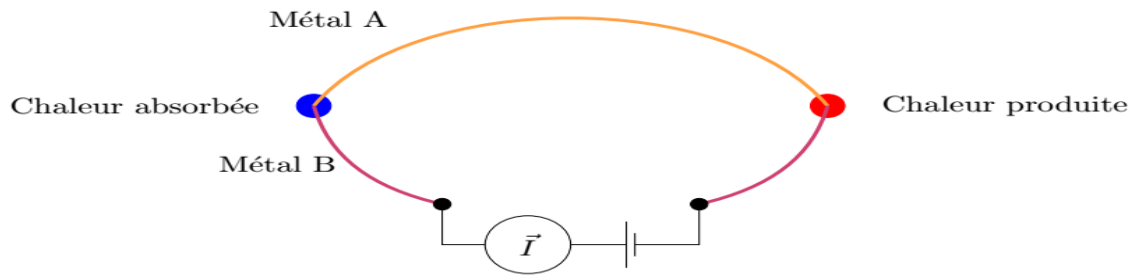
Récipient : on quantifie par  $q$  coulombs, l'électricité traversant la jonction du fer vers le cuivre. L'eau et la glace cèdent de la chaleur. celle ci reçue les  $q$  coulombs est transformée en énergie électrique, par conséquent la jonction on fer  $\rightarrow$  cuivre fonctionne comme un générateur électrique.

### C- Le coefficient Peltier

Le second effet thermoélectrique a avoir été mis en évidence est l'effet Peltier, découvert par Jean-Charles Athanase Peltier en 1834. Considérons le même système que précédemment dans le cas de l'effet Seebeck (voir figure I.10). Lorsque l'on impose une densité courant électrique  $\vec{J}_q$  traversant les jonctions entre les conducteurs A et B, et que  $T_1 = T_2$  il se produit une création ou dissipation de chaleur : c'est l'effet Peltier. Ici aussi, il existe un rapport de proportionnalité direct entre la densité de courant de chaleur induit  $\vec{J}_h$  et la densité de courant électrique  $\vec{J}_q$  :

$$\vec{J}_h = \pi_{AB} \vec{J}_q \quad (\text{I.4})$$

Où  $\pi_{AB}$  est le coefficient Peltier.  $\pi_{AB}$  est défini positif si un courant traversant le conducteur A passant de 1 à 2 fait chauffer la jonction n°1 et refroidir la jonction n°2 [16].

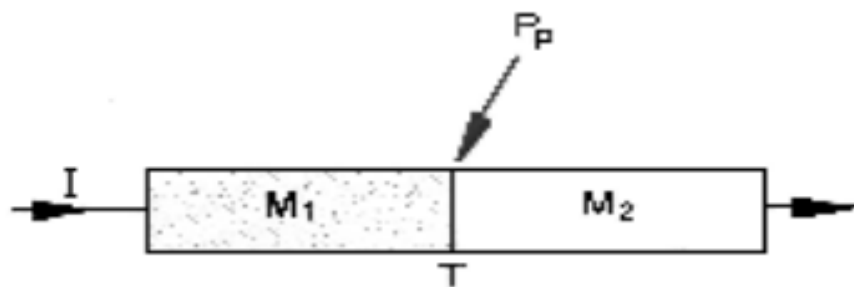


**Figure I.11:** Schéma illustrant l'effet Peltier. Deux conducteurs  $A$  et  $B$  sont joints en deux endroits. Si un courant  $\vec{I}$  traverse le circuit, de la chaleur est produite ou absorbée aux jonctions.

Si l'on fait passer un courant électrique à travers une jonction formée de deux conducteurs différents à la même température, on observe à l'interface une absorption ou un dégagement de chaleur par unité de temps  $PP$  proportionnels à l'intensité qui traverse la jonction :

$$PP = \pi_{12}(T)I \quad (\text{I.5})$$

Le coefficient de proportionnalité  $\pi_{12}(T)$  est le coefficient de Peltier de la jonction. Il dépend de la nature des matériaux et de la température de la jonction. L'unité pratique est le mV ; à 273 K, on a par exemple pour une jonction Bi/Cu :  $\pi_{12} = 21\text{mV}$  et pour une jonction Fe/Cu :  $\pi_{12} = 3\text{mV}$ .



Lorsque l'on inverse le sens du courant, l'effet thermique (absorption ou dégagement de chaleur) est lui-même inversé. L'effet Peltier est un effet réversible au sens thermodynamique du terme. Le signe du coefficient de Peltier  $\pi_{12}$ , entre deux matériaux  $M_1$  et  $M_2$ , est pris positif lorsqu'un courant électrique, circulant dans le sens de  $M_1$  vers  $M_2$ , entraîne une absorption de chaleur à la jonction. On notera l'analogie avec un changement de phase. Le passage des molécules d'alcool (par exemple) de l'état liquide à l'état gazeux (évaporation)

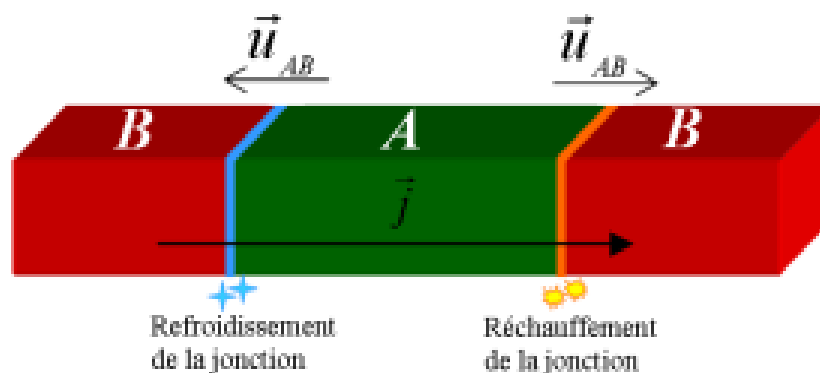
S'accompagne d'une absorption de chaleur qui refroidit le doigt sur lequel l'alcool est déposé. L'effet est inverse dans le cas de la condensation [21].

#### d- Equation

Si l'on fait circuler un courant dans un circuit conçu avec deux fils conducteurs de nature différente, et dont les raccordements sont à la même température, la chaleur est absorbée à une jonction et restituée à l'autre. Ce phénomène est l'effet Peltier, qui la découvre sur les métaux.

Les systèmes à semi-conducteurs principe de l'effet Peltier peuvent être utilisés comme des réfrigérateurs miniaturisés de faible puissance pour des applications spécifiques, en particulier en astronautique et en électronique pour le refroidissement des composants de puissance. En effet, si ces réfrigérateurs ont un rendement inférieur à celui des réfrigérateurs à compression, ils présentent de nombreux avantages :

- une longue durée de vie.
- une grande fiabilité.
- une grande précision, un encombrement minimum et ils sont totalement silencieux [22].



**Figure I.12** : Illustration d'Effet de Peltier.

$\varepsilon_A$  et  $\varepsilon_B$  sont les coefficients de Seebeck pour (A), (B), et  $T$  la température de la jonction, l'équation est donnée par :

$$Q = (\varepsilon_A - \varepsilon_B) T J \theta \alpha \quad (\text{I. 6})$$

Où  $(\varepsilon_A - \varepsilon_B) T = T \varepsilon_{AB} = \pi_{AB}$  « c'est la seconde relation de KELVIN »  $\pi_{AB}$  Telle qu'est Le coefficient Peltier est défini comme la chaleur qui doit être fournie à la jonction quand un courant d'intensité unité passe de A en B. exprime en volts, ce qui donne pour la relation (I.6) :

$$Q = \pi_{AB} J \theta a \quad (\text{I. 7})$$

Avec :  $(J \theta a)$  le courant ( $i$ ) circulant dans les conducteurs, d'où

$$Q = \pi_{AB} i \quad (\text{I. 8})$$

Nous constatons que ' $Q$ ' est proportionnel au courant  $i$ , le coefficient Peltier  $\pi_{AB}$  est donc la puissance qui correspond à l'unité de courant qui traverse la jonction [23].

Suivant le signe de  $\pi_{AB}$ , une jonction peut, par effet Peltier, fournir ou absorber de l'énergie par chaleur.

- Si  $\pi_{AB} < 0$  c'est-à-dire; si  $\varepsilon_A > \varepsilon_B$ , le passage du courant de A vers B fournit de la chaleur au milieu extérieur.
- Si  $\pi_{AB} > 0$ , c'est le contraire: le passage du courant de A vers B absorbe de la chaleur; une telle jonction peut donc servir à refroidir les corps placés dans son voisinage [24].

En remarque que; L'effet Thomson a été découvert bien plus tard que les deux autres effets thermoélectriques car il est beaucoup plus faible: la tension de Thomson n'est que de 8,4 microvolts par degré ( $8,4 \times 10^{-6}$  V/K) dans le fer, tandis que la tension de Peltier est de 3 millivolts par degré ( $3 \times 10^{-3}$  V/K) pour le couple fer / cuivre. De manière générale, les effets thermoélectriques ont été découverts très tardivement par rapport à la naissance de l'électricité [25].

### e- principe

Si l'on fait passer un courant dans un circuit avec 2 conducteurs différents ayant leur jonction à une même température, la chaleur est absorbée à une jonction et restituée à l'autre.

Considérons maintenant a et b comme des semi-conducteurs respectivement de type n et de type p. La jonction qui absorbe de la chaleur est alors celle dans laquelle le courant passe du matériau de type n (b) au matériau de type p (a) soit la jonction à la température.

Inversement celle qui la restitue est la jonction dans laquelle le courant passe du matériau de type p (a) au matériau de type n (b) soit la jonction à la température  $T$ . on a donc  $T > T_1$  [18].

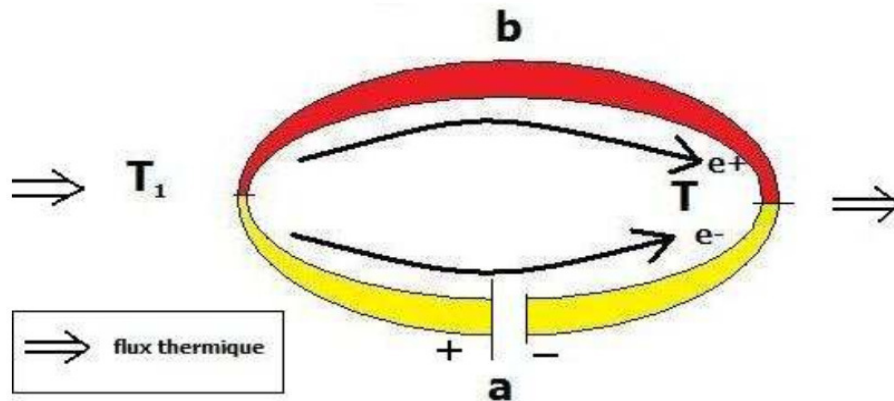


Figure I.13: principe de l'effet Peltier.

#### f- Application

Les applications les plus intéressantes de cet effet se trouvent dans le domaine de la réfrigération miniature de faible puissance et en particulier dans l'aéronautique et l'électronique. Les réfrigérateurs thermoélectriques présentent des caractéristiques pour le moins très intéressantes : longue durée de vie, précisions, fiabilité, silence. Ils ont cependant un faible rendement. Toute fois des modèles de glacières portables fonctionnant sur allume-cigares sont commercialisés par certaine entreprise [19].

#### I.2.1.3. Effet Thomson

En 1851, le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. On met cette correspondance en évidence lorsqu'on applique simultanément un gradient de température et un courant électrique, la génération ou l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est ce dernier ne concerne un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction [9].

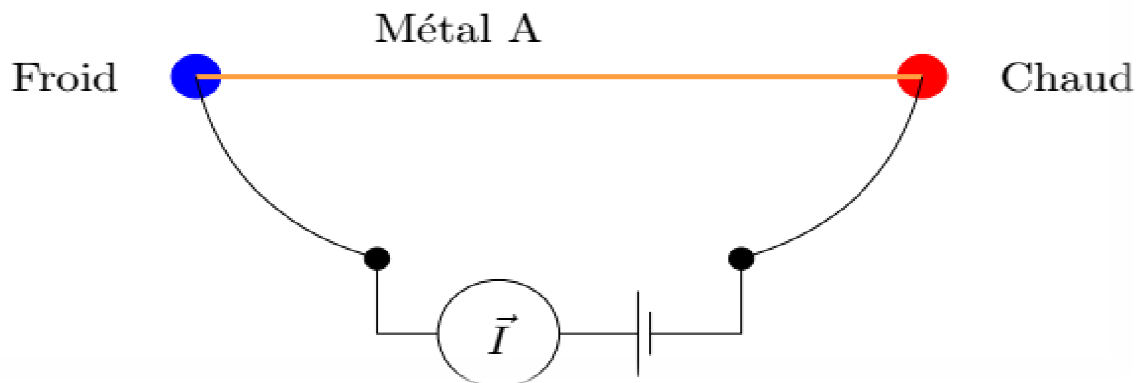


### a- Le coefficient Thomson

Dans un matériau les propriétés thermoélectriques comme le coefficient Seebeck dépendent en général de la température. L'effet « Thomson » est du à la variation du coefficient Seebeck en fonction de la température. Si un conducteur est soumis à un gradient de température  $\vec{r}_t$  et est traversé par une densité de courant  $\vec{j}_q$ , il y a alors une création ou une absorption de chaleur comme dans l'effet Peltier, voir figure I.9. C'est une manifestation continue de l'effet Peltier et la chaleur produite est différente de celle produite par l'effet Joule. La quantité de chaleur par unité de temps et par unité de volume  $QT$  émise ou absorbée est proportionnelle au produit scalaire de la densité de courant et du gradient de température :

$$QT = -\tau \vec{j}_q \cdot \vec{r}_t \quad (I.9)$$

Où  $\tau$  est le coefficient Thomson. Il existe des relations entre les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson comme l'a démontré Lord Kelvin (1854). L'effet Thomson peut être vu comme une version continue de l'effet Peltier [16].



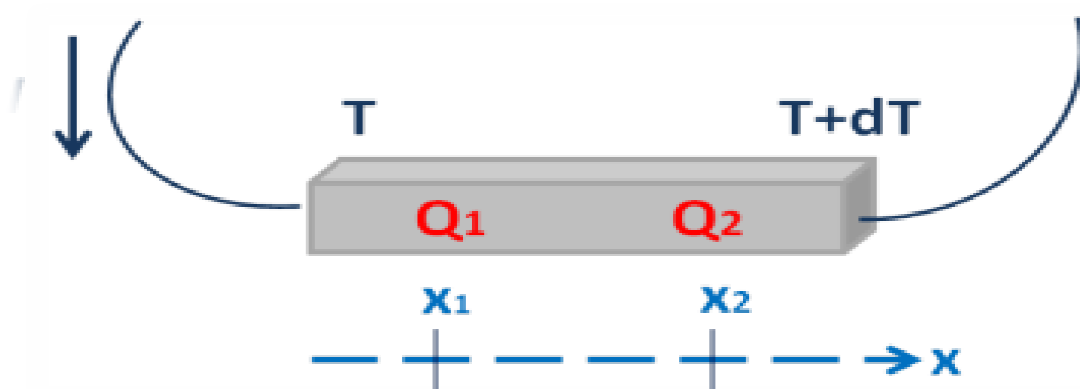
**Figure I.14 :** Schéma illustrant l'effet Thomson. Un conducteur unique soumis à un gradient de température est traversé par un courant  $\vec{I}$  : de la chaleur est produite ou absorbée aux jonctions.

**b- Equation**

Le troisième effet thermoélectrique, l'effet Thomson [26, 27], se manifeste lorsque le matériau est simultanément traversé par un courant électrique et soumis à un gradient de température (figure I.15). Il y a alors génération ou absorption de chaleur au sein du barreau. Le gradient de flux thermique est alors donné par la relation :

$$\frac{dQ}{dx} = \tau \times I \times \frac{dT}{dx} \quad (\text{I. 10})$$

Où  $x$  est la coordonnée spatiale et  $\tau$  le coefficient de Thomson du matériau. Ces trois coefficients sont des propriétés intrinsèques du matériau, au même titre que la résistivité électrique ou la conductivité thermique.



**Figure I. 15:** Effet Thomson : barreau traversé par un courant électrique  $I$  et soumis à un gradient de température.

A partir des relations de réciprocity d'Onsager [28, 29] et de la conservation d'énergie, il est possible de relier ces trois coefficients entre eux selon les relations de Kelvin :

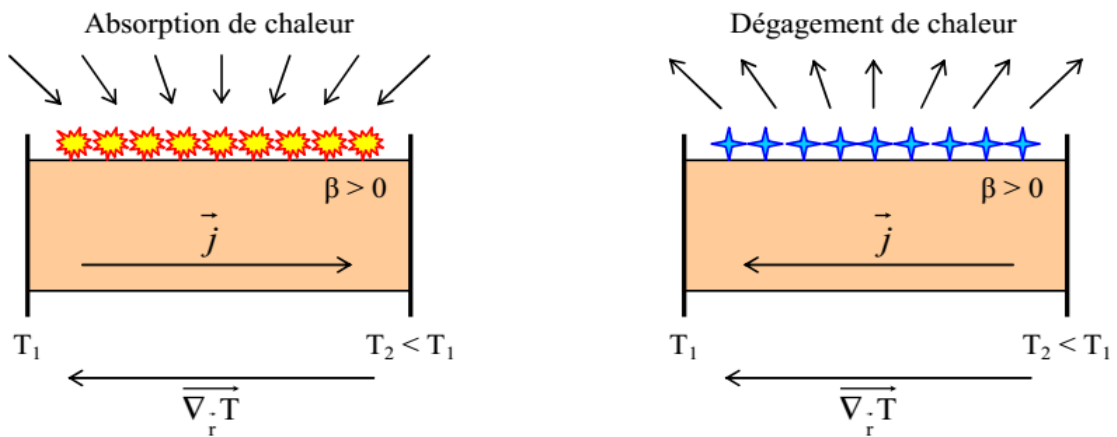
$$\pi = S \times T \quad (\text{I. 11})$$

$$\tau = T \times \frac{dS}{dT} \quad (\text{I. 12})$$

**c- Principe**

Le troisième effet thermoélectrique (l'effet Thomson) est mis en évidence lorsque sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique.

Un matériau soumis à un gradient de température et à un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. 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.



**Figure I.16:** Principe de l'effet Thomson.

Réciproquement un courant électrique est généré si le matériau est soumis à un gradient de température et à un flux de chaleur [19].

### I.2.2. La conductivité thermique

Le second facteur intervenant dans l'expression du  $ZT$  est la conductivité thermique. Une faible conductivité thermique est nécessaire à l'amélioration du facteur de mérite. Elle s'exprime, pour un matériau non magnétique, comme la somme de deux contributions, telle que :

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e \quad (\text{I. 13})$$

où  $\kappa_l$  est la contribution due aux phonons (dite de réseau) et  $\kappa_e$  la contribution électronique. Cette dernière est reliée à la conductivité électrique par la loi de Weidman-Franz :

$$\kappa_e = \sigma L T \quad (\text{I. 14})$$

$L$  le facteur de Lorentz et  $T$  la température.

Pour un gaz d'électrons libres, le facteur de Lorentz est égal à :

$$L = \frac{\pi^2}{3} \times \left(\frac{k}{e}\right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} V^{-2} \cdot k^{-2} \quad (\text{I. 15})$$

Cette valeur est généralement admise pour les semi-conducteurs étudiés en thermoélectricité, bien qu'en toute rigueur,  $L$  dépend du processus de diffusion des porteurs de charges ainsi que du niveau de Fermi.

Il est donc possible d'écrire le facteur de mérite en fonction de ces deux contributions tel que :

$$ZT = \frac{s^2}{L} \times \frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa_l}{\kappa_e}\right)} \quad (\text{I. 16})$$

Au vu de cette expression, il est clair que l'optimisation du facteur de mérite passe par la minimisation de la contribution des phonons à la conductivité thermique totale. Cependant, cela ne doit pas se faire au détriment de la conductivité électrique ; il est donc nécessaire de trouver des processus de diffusion sélectifs ayant une influence plus marquée sur la propagation des phonons que sur celle des porteurs de charges [1].

### I.2.3. La conductivité électrique

La formule suivante exprime la conductivité électrique  $\sigma$  :

$$\sigma = n e \mu = n e^2 \frac{\tau}{m^*} \quad (\text{I.17})$$

où  $n$  est la concentration en porteur de charge ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\mu$  leur mobilité ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ),  $e$  la charge élémentaire de l'électron (C),  $\tau$  le temps de relaxation des électrons (s) et  $m^*$  la masse effective.

Comme nous pouvons le déduire, la conductivité électrique dépend principalement du temps de relaxation des électrons [30].

### Conclusion

Dans ce chapitre introductif, nous avons décrit les principaux effets thermoélectriques, l'effet Seebeck liant directement le gradient de température au gradient de potentiel, l'effet Peltier liant le courant de chaleur et courant électrique ainsi que l'effet Thomson, manifestation continue de l'effet Seebeck.

### I.3. Référence

- [1] Céline BARRETEAU, Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre, 26/09/2013.
- [2] T. Seebeck Abhandlungen der Deutschen der Wissenschaften zu Berlin 265, p.1822, 1821.
- [3] J.C.Peltier Annales de Chimie 56, p. 371,1834.
- [4] W. Thomson Mathematical and physical papers 1, p.175, 1851.
- [5] W. Thomson proceedings of Royal Society of Edinburgh 91, 1851.
- [6] A.-M. Zhara and J.-C. Matthieu, “ Thermodynamique des processus irréversibles, ” Techniques de l'Ingénieur A228, p.25, 1989.
- [7] L. Onsager, “Reciprocal relations in irreversible processes I, »physical Review 37, p. 405, 1931.
- [8] L. Onsager, “Reciprocal relations in irreversible processes II,» physical Review 38,p. 2265,1931.
- [9] Djalila BOUDEMAGH, Synthèse et Etude de Matériaux Thermoélectriques du Système Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>, soutenue à Grenoble le 30 Mars 2010.
- [10] D. M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control. William Andrew, 1998.
- [11] L. I. Maissel et R. Glang, Handbook of thin film technology. McGraw-Hill, 1970.
- [12] H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 28 2 (2007).
- [13] Encyclopédie Universalise Version 9/ THERMOCOUPLE .2004.
- [14] EFFET SEEBECK, BRANCHARD Alexandre CAISSON ; Antoine CASALI Maxime CORREIA Tim ; COUTEAUX Benoit PELOURSON Aurélien, –Elèves de 1<sup>ère</sup> STL Contrôle et Régulation.
- [15] EFFET SEEBECK, BOIVINEAU Rémi ; LEITE Mickael RIGAUD ; Vincent TAN Kévin – Elèves de 1<sup>ère</sup> STL Optique -

- [16] Luc Andrea, Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques. 8 avril 2016.
- [17] T. Seebeck Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 265, p. 1822, 1821.
- [18] Claude Godart, « Thermoélectricité : une nouvelle mine « verte » ? », La revue 3EI n°52, mars 2008, page 3.
- [19] Roux-Briffaud Jonas MP1 A2, La Thermoélectricité, 26/05/2008.
- [20] STPI/P6-3/2008 – Conversion de la chaleur en électricité
- [21] L3 Physique - Plate-forme TTE - C.E.S.I.R.E. - Université Joseph Fourier – Grenoble 2007.
- [22] Encyclopédie Universalise Version 9/ THERMOCOUPLE .2004
- [23] R.KLING «Thermodynamique général est application»,1980
- [24] LUCIEN BOREL «Thermodynamique et énergétique»,1984 .
- [25] NEIL W.ASHORFT ET N.DAVIDMERMIN «Physique des solides», 2002
- [26] W. Thomson Mathematical and Physical Papers 1, p. 175, 1851.
- [27] W. Thomson Proceedings of the Royal Society of Edinburgh 91, 1851.
- [28] L. Onsager, “Reciprocal relations in irreversible processes I,” Physical Review 37, p. 405, 1931.
- [29] L. Onsager, “Reciprocal relations in irreversible processes II,” Physical Review 38, p. 2265, 1931.
- [30] Katia FAVIER, Etude de matériaux composites à base de nanosiliciures de métaux de transition pour la thermoélectricité 07 novembre.

## II.1. Historique des matériaux thermoélectriques

Volta semble être le premier à avoir mis en évidence le phénomène thermoélectrique en 1794. Mario Gozzi, dans son livre ‘Storia della Fisica’, paru en 1796, rapporte que Volta avait relevé l’effet d’un courant électrique sur une grenouille à une extrémité d’un conducteur en fer quand l’autre était plongée dans de l’eau bouillante. Il s’agit bel et bien d’un phénomène thermoélectrique.

En 1821, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck (1770-1831) remarqua la déviation d’une aiguille métallique placée près d’une spire faite de deux conducteurs de nature différente et dont les deux jonctions sont soumises à un gradient de température [31]. Il constata aussi que la magnitude de cette déviation est proportionnelle à la différence de température et dépend des propriétés de conduction des matériaux. Il assigna d’abord cette déviation à l’action du champ magnétique induit par la température [31], mais réalisa par la suite qu’elle est le résultat d’un courant électrique produit par le gradient de température présent dans le circuit fermé, qui génère une différence de potentiel proportionnelle au gradient de température ( $\Delta T = TC-TF$ ) entre les deux jonctions chaude et froide. Cette proportionnalité est traduite par le coefficient Seebeck ( $S$  [ $V.K^{-1}$ ]), souvent appelé pouvoir thermoélectrique :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (II.1)$$

Il a ensuite testé cet effet sur un grand nombre de matériaux et les a classés dans l’ordre de leur produit  $S \times \sigma$  où  $\sigma$  la conductivité électrique [ $\Omega^{-1}m^{-1}$ ]. L’application la plus fréquente de l’effet Seebeck est la mesure de température à l’aide d’un thermocouple.

Cette découverte a été suivie par celle d’un horloger et physicien français Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) en 1834, qui a mis en évidence un effet inverse et complémentaire de celui de Seebeck. Il observa des variations de température à la jonction entre deux conducteurs différents dans lesquels il faisait passer un courant électrique, ce phénomène est appelé effet Peltier[32]. Remarquons que Peltier n’a pas relevé la relation entre cet effet et les observations de Seebeck. C’est le scientifique russe, Emil Lenz (1804-1865), qui a donné, en 1838, une explication à la nature de cet effet en précisant que selon la direction du courant, la chaleur est absorbée ou dégagée au niveau de la jonction entre les deux conducteurs[33]. Le coefficient Peltier [ $v$ ] est donc donné par le rapport entre la chaleur ( $Q$  [ $J.s^{-1}$ ]) absorbée ou générée à une jonction, et le courant appliqué ( $I$  [ $A$ ]) :



$$\pi = \frac{Q}{I} \quad (\text{II.3})$$

En 1851, William Thomson établit une relation entre les coefficients Seebeck et Peltier et ajouta un troisième effet thermoélectrique, dit effet Thomson [34]. Il explique qu'un matériau parcouru par un courant électrique et soumis à un gradient de température échange de la chaleur avec le milieu extérieur, et réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient de température et parcouru par un flux de chaleur. Il en conclut donc que la chaleur, absorbée ou émise, est liée au courant électrique et au gradient thermique par la relation suivante :

$$q = \rho \cdot J^2 - \mu_T J \frac{dT}{dX} \quad (\text{II.4})$$

Avec  $\rho$  est la résistivité électrique [ $\Omega \cdot m$ ],  $J$  la densité du courant [ $A \cdot m^{-2}$ ],  $\frac{dT}{dX}$  le gradient thermique le long du matériau et  $\mu_T$  le coefficient Thomson [ $V \cdot K^{-1}$ ]. L'effet Thomson ne nécessite pas la présence d'une jonction et peut être mis en évidence à l'aide d'un seul matériau à la différence des effets Seebeck et Peltier.

En 1885, Rayleigh envisagea la possibilité d'utiliser l'effet thermoélectrique pour la génération d'électricité [35]. Finalement, c'est Altenkirch qui suggéra, en 1909 et 1911, une théorie de la thermo génération et la réfrigération thermoélectrique [36, 37] en énonçant qu'un bon matériau thermoélectrique doit avoir un fort coefficient Seebeck ( $S$ ), une faible conductivité thermique ( $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$ ) et une faible résistivité électrique. Ces trois paramètres interdépendants sont utilisés pour déterminer la qualité d'un matériau thermoélectrique, ainsi le terme  $Z [K^{-1}]$  exprimée par la relation :

$$Z = \frac{S^2}{\rho \cdot K} \quad (\text{II.5})$$

est appelé facteur de mérite thermoélectrique, et souvent remplacé par le terme sans dimension  $ZT$ , qui permet la comparaison entre les différents matériaux. Les chercheurs se sont d'abord focalisés sur l'étude des métaux et des alliages de métaux, mais ils se rendirent vite compte qu'avec des coefficients Seebeck  $S$  avoisinant  $\pm 10 \mu V \cdot K^{-1}$  et une grande conductivité thermique électronique, ces matériaux ne sont pas de bons pour la production de l'énergie électrique ou la réfrigération. En effet, le rendement des dispositifs thermoélectriques constitués des métaux ne dépassait pas 1%. Dans ces matériaux, le rapport entre les conductivités électrique et thermique est constant à une température donnée, comme

l'énonçait la loi de Wiedemann-Franz [38] ; il est donc impossible d'augmenter  $\rho$  et de diminuer  $\sigma$  simultanément dans les métaux. Andidats C'est avec le développement des semi-conducteurs à partir de la fin des années trente que l'intérêt à la thermoélectricité a repris. En effet, leurs coefficients Seebeck [35] dépassant  $100 \mu\text{VK}^{-1}$  permettraient la fabrication de dispositifs avec des rendements de l'ordre de 5%. En 1954, Goldsmid et Douglas montrèrent que les réfrigérateurs thermoélectriques permettraient d'obtenir des températures en dessous de  $0^\circ\text{C}$ . [39] Malheureusement les semi-conducteurs de large gap ont une faible conductivité électrique et ne peuvent donc être appropriés à des applications thermoélectriques. Mais deux ans plus tard, le scientifique russe, A. F. Ioffe, et ses collègues montrèrent que les semi-conducteurs, utilisés à cette époque pour des applications transistor, ont une conductivité électrique beaucoup plus grande et présentent aussi des propriétés thermoélectriques intéressantes [40]. Ensuite de nombreuses recherches, motivées par d'éventuelles applications militaires, ont été menées, notamment dans des laboratoires américains, et ont permis d'obtenir des semi-conducteurs avec des valeurs de  $ZT$  voisines de 1,5. Enfin, la conquête spatiale et la crise pétrolière de 1974 boostèrent les recherches de sources d'énergies alternatives, entre autres, les matériaux thermoélectriques. Moins étudiés, les oxydes thermoélectriques sont revenus au devant de la scène juste après la publication [41] des travaux de Terasaki en 1997 sur l'oxyde métallique lamellaire  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Pour cet oxyde, le facteur de puissance ( $\text{PF} = S^2/\rho$ ) à 300 K atteint  $50 \mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$ , valeur supérieure à celle à température ambiante du matériau de référence  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $40 \mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$ ). Cette découverte était surprenante, à tel point qu'elle a relancé l'intérêt pour les oxydes, notamment pour les cobaltites. En effet, trois ans plus tard d'autres découvertes intéressantes ont vu le jour. Les cobaltites à structure lamellaire désaccordée, découverts au laboratoire CRISMAT de Caen en France par Bouilly [42] en 1996, ont été intensivement étudiées du point de vue de leurs propriétés de transport. Il en résultait la découverte de Massent et al [43]. en 2000 d'un large pouvoir thermoélectrique de l'ordre de  $125 \mu\text{V/K}$  à 300 K coexistant avec une résistivité faible à la température ambiante dans le composé  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . Dès lors, de nombreux travaux ont été entrepris et se poursuivent actuellement dans le but de fabriquer des modules thermoélectriques fiables, avec un rendement suffisant et capables d'opérer sous air et sur de larges gammes de température.

## II.2. Matériaux thermoélectriques

La capacité de conversion de la chaleur en électricité d'un matériau thermoélectrique est reliée à la différence de température qui lui est imposée ainsi qu'à son facteur de mérite  $ZT$  :

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa_e + \kappa_p} T \quad (\text{II.1})$$

ce paramètre adimensionnel est dépendant du coefficient Seebeck  $S$  du matériau, de sa conductivité électrique  $\sigma$  et de sa conductivité thermique  $\kappa$ . Cette conductivité thermique est la somme de deux contributions :  $\kappa_e$  qui représente la contribution des porteurs de charges et  $\kappa_p$  qui représente la contribution du réseau [44].

### II.2.1. Types des matériaux thermoélectriques

#### II.2.1.1. Introduction

Ces matériaux ont été étudiés par de nombreux auteurs au cours de la fin du vingtième siècle (45-46). Ils ont été reconnus depuis longtemps comme de bons matériaux thermoélectriques à température ambiante.

#### II.2.1.2. Matériaux classiques

Les matériaux thermoélectriques n'ont de bonnes propriétés thermoélectriques que sur des intervalles de température restreints. Nous présenterons donc les différents matériaux en fonction de leurs plages d'utilisation [19]

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

Le matériau le plus utilisé dans cette plage de température est l'alliage de bismuth et d'antimoine (Bi-Sb). Actuellement cet alliage n'admet pas de bon rendement pour le type p ce qui réduit énormément le rendement de conversion du convertisseur thermoélectrique. Doublé d'un aimant son facteur de mérite  $ZT$  passe de 0,6 à 1,1. On l'utilise donc en association avec un champ magnétique [19].

**b).Températures ambiantes (<300K)**

C'est dans cette plage de température que l'on retrouve le plus d'applications commerciales surtout dans la réfrigération. Le matériau convoité est le (alliage de bismuth et de tellure). Le facteur de mérite de ce couple avoisine 1. Ceci est dû à une faible conductivité thermique de l'ordre de  $W.m^{-1}.k^{-1}$ [19].

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

Les alliages à base de plomb, d'étain, de tellure et de sélénium sont les plus couramment utilisés bien qu'il faille prendre des précautions dans les hautes températures pour assurer leurs stabilités chimiques. l'alliage entre le tellure de plomb et l'étain ((PbSn)Te) ainsi que le tellure de sélénium (TeSe). Le facteur de mérite est de l'ordre de l'unité pour les alliages de type n mais est bien inférieur pour ceux de type p. La branche p est alors assurée par un matériau de type Te-Ag-Ge-Sb (tellure, argent, germanium, antimoine)[19].

**d).Hautes températures (+1000K)**

Dans les hautes températures les alliages utilisés sont à base de silicium et de germanium (Si Ge). C'est un alliage de ce type qui fut utilisé par les sondes spatiales Voyager pour les fournir en électricité [19].

**II.2.1.3. Les matériaux composites**

Avant de préciser les deux grandes familles de polymères, il est intéressant de rappeler la définition d'un matériau composite. Le terme « matériau composite » désigne un matériau solide et hétérogène, formé de plusieurs composants distincts, dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants considéré ne possède séparément [47]. La réalisation d'un matériau composite nécessite donc l'association d'au moins deux composants : le renfort et la matrice, qui doivent être compatibles entre eux et se solidarise. Pour cela, un agent de liaison, appelé interface, est nécessaire ( Figure. II.1). Des charges et des additifs peuvent être ajoutés au composite sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquide, afin de modifier une propriété de la matière à laquelle on l'ajoute (par exemple la tenue aux chocs, la résistance aux UV, la résistance au feu...)[48].

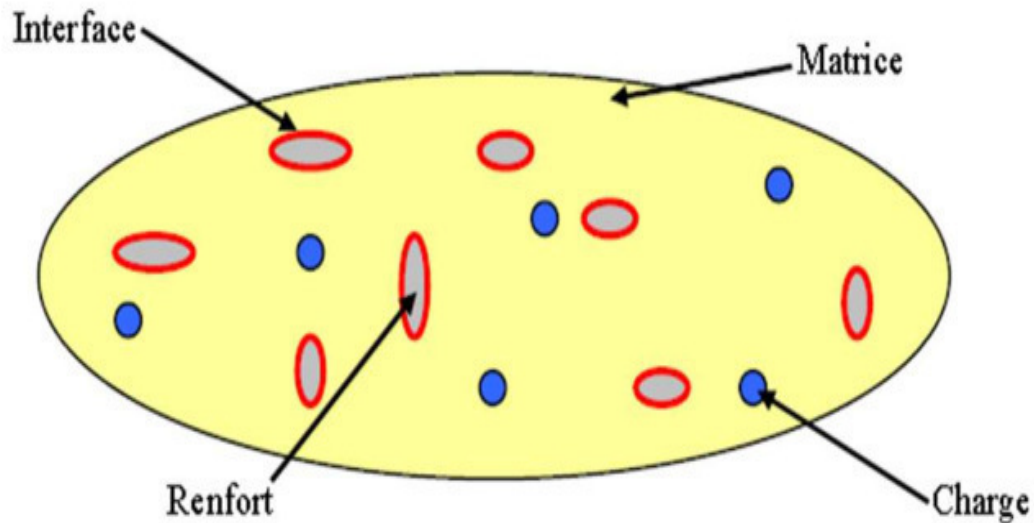


Figure II.1 : Représentation schématique d'un matériau composite.

#### II.2.1.4. Les matériaux nanocomposites

Le facteur de mérite de la plupart des échantillons étudiés plus haut ne dépasse pas 0,1 principalement à cause du fait que la conductivité électrique est trop faible. Ainsi, il est important pour augmenter l'efficacité thermoélectrique du matériau d'augmenter sa conductivité électrique, en créant de nouveaux chemins de conduction dans le matériau, ou en augmentant le nombre de porteurs libres, sans pour autant diminuer leur mobilité. Une méthode proposée récemment [49]–[50] consiste à mélanger des nanoparticules métalliques (Ag, Cu, Sn.), avec les nano cristaux semi-conducteurs.

#### II.2.1.5. Les matériaux non organiques

Malgré l'impulsion donnée par la découverte d'Abram Ioffe, les matériaux thermoélectriques peinent à s'imposer réellement dans le domaine de la génération d'électricité, leurs rendements restent faibles. Le rendement des matériaux est relié à leur facteurs de mérite [51–52].

### II.2.1.6. Les matériaux thermoélectriques actuels

Les matériaux actuels de la thermoélectricité sont le produit des études et recherches conduites au cours des deux dernières décennies du vingtième siècle. Au cours de cette période les progrès réalisés dans ces matériaux l'ont été aussi bien en Chimie (synthèse et mise en forme) qu'en Physique (transport et conductivité thermique). On peut considérer actuellement que la valeur de  $ZT$  atteinte par ces matériaux se situe autour de 1, selon la qualité du matériau et dépasse 1 pour les meilleurs. Les matériaux industriellement appliqués aujourd'hui sont des alliages de tellure de bismuth et de tellure de plomb [53].

### II.2.1.7. Matériaux semi conducteur

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant des propriétés électriques particulières se situant entre celles des métaux et des isolants. Ils sont à la base de l'électronique moderne et interviennent dans de nombreuses technologies telles que les transistors, les cellules solaires photovoltaïques ou encore les diodes électroluminescentes. Les semi-conducteurs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ils sont notamment capables de changer de conductivité sous l'effet de la température, de la lumière ou par addition d'impuretés (dopage). Cette capacité permet de construire des dispositifs permettant d'amplifier, de modifier ou de convertir une énergie incidente [54].

#### a)- Matériaux type $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ et leurs dérivés

Ces matériaux sont les plus répandus et sont parmi les plus rentables pour des dispositifs fonctionnant à des températures proches de l'ambiante. Ils ont des facteurs de mérite proches de 1. Ils peuvent être élaborés en type p ou n (coefficient Seebeck positif ou négatif) en modifiant légèrement leurs stœchiométries. À cause de leurs instabilités chimiques, les alliages de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ne sont pas utilisés à hautes températures [55].

#### b)- Matériaux type $\text{PbTe}$ , $\text{SnTe}$ et leurs dérivés

Ces matériaux sont souvent utilisés à des températures comprises entre 200 °C et 500 °C. Ils ont des facteurs de mérite proches de l'unité autour de 420 °C. Les types p ou n du  $\text{PbTe}$  peuvent être obtenus par écart à la stœchiométrie ou bien par un dopage de ce matériau avec d'autres éléments [55].

**c)- Matériaux type Si-Ge**

Grâce à leur bonne stabilité thermique et chimique, les alliages Si-Ge sont souvent utilisés à hautes températures. L'alliage  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  permet un facteur de mérite proche de 1 à environ 870 °C [56].

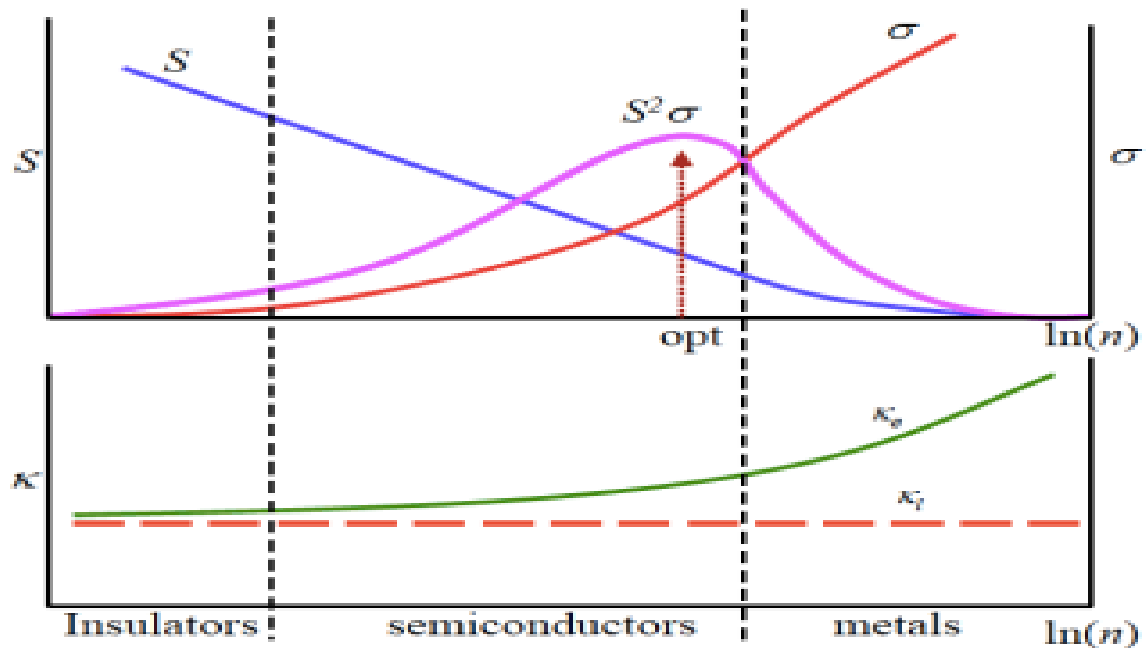
**II.2.1.8. Les matériaux nanostructures**

Cette partie propose une revue des résultats de la nano structuration sur les propriétés thermoélectriques de matériaux conventionnels et avancés. Compte-tenu du nombre important de publications dans ce domaine, nous tenterons de résumer pour chaque famille de matériaux l'état de l'art actuel en privilégiant les résultats les plus marquants [57].

**a). Les Matériaux thermoélectriques conventionnels**

Depuis la découverte de la thermoélectricité en 1821 et pendant plus d'un siècle, les seuls matériaux thermoélectriques connus et étudiés étaient des métaux. À cause de leurs faibles propriétés thermoélectriques, l'utilisation de ces matériaux étaient très limitée. Dans les années 1950, le physicien russe Abram Ioffe découvre les propriétés thermoélectriques que présentent les semi-conducteurs [58].

Ces matériaux présentent des propriétés thermoélectriques beaucoup plus intéressantes que celles des métaux. En effet, les matériaux de faible concentration en porteurs de charges (isolants) donneront les coefficients Seebeck les plus élevés et les conductivités électriques les plus faibles tandis que les matériaux à forte concentration de porteurs (métaux) donneront les conductivités électriques les plus élevées et les coefficients Seebeck les plus faibles. En conséquence, les meilleurs matériaux thermoélectriques appartiendront donc à la classe des matériaux semi-conducteurs. Ces derniers présentent des propriétés intermédiaires entre les métaux et les isolants. La figure II.1 illustre l'évolution des paramètres thermiques et électriques, dont dépend le facteur de mérite  $ZT$ , en fonction de la concentration en porteurs de charges. Le produit du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique ( $S^2\sigma$ ), appelé facteur de puissance, atteint sa valeur optimale pour des concentrations en porteurs de charges allant de  $10^{19}$  à  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  [59, 60].



Optimal range of carrier concentration ( $\sim 10^{19}$ - $10^{20}$  /cm<sup>3</sup>)

**Figure II.2:** Évolution du coefficient Seebeck  $S$ , de la conductivité électrique  $\sigma$  ainsi que de la contribution des porteurs de charges  $\kappa_e$  et du réseau  $\kappa_l$  à la conductivité thermique  $\kappa$  en fonction de la concentration des porteurs de charges  $n$  dans un matériau thermoélectrique.

### b). Nouveaux matériaux

De nombreux matériaux thermoélectriques ont été développés à partir des années 1990 pour les raisons expliquées dans le paragraphe intitulé « la naissance de nouveaux matériaux ». Il convient donc de consacrer un paragraphe à leur sujet afin de dresser une liste non exhaustive de ceux-ci[61].

#### ✓ Les Skutterudites

Ce sont les plus étudiés depuis 10 ans. Ils ont été identifiés en 1928 par Oftedahl. Les skutterudites regroupent des composants binaires de compositions où M est un atome de métal (cobalt (Co), rhodium (Rh) ou iridium (Ir)) et X un atome de type nitrogène (phosphore (P), arsenic (As) et antimoine (Sb)). Leurs structures laissent 2 emplacements vides permettant d'insérer des espèces dans le réseau. Ce remplissage favorise la modification de (conductivité électrique) et de (conductivité thermique) permettant une augmentation du facteur de puissance  $ZT$  (jusqu'à 1,4)[61].



**✓ Les clachâtes**

Ces récents matériaux présentent un fort potentiel thermoélectrique. Inorganiques, le plus souvent composés d'intermétallures, se sont des solides périodiques avec des nano cages dans lesquelles on peut insérer des atomes lourds (terres rares, alcalino-terreux). Les cages remplies ont pour effet de diminuer la conductivité thermique atteignant des valeurs proches de celles du verre ou de la silice. Cependant les clôturâtes doivent subir des transformations avant de devenir des semis conducteurs [61].

**✓ Les oxydes**

Les recherches entreprises sur les oxydes date de 1997, année de la découverte du comme matériau thermoélectrique. Ils présentent une stabilité chimique en atmosphère oxydante particulièrement intéressante. Beaucoup des oxydes ont un coefficient de Seebeck élevé ( $S > 100 \mu V$ ) et une conductivité thermique faible ( $\lambda$ ) mais leur utilisation est limitée par une résistance électrique forte.

Les oxydes de type p (à base de cobalt) présentent une performance thermoélectrique élevé et un facteur de mérite de l'ordre de l'unité. Pour l'instant les oxydes de type n ont un ZT inférieur à 1 [61].

**✓ Les semis Heuslers**

Ils se composent de 4 réseaux cubiques faces centrées interpénétrées, dont un des sous réseaux est remplacé par un sous réseaux de lacunes. Ceci favorise la diffusion de phonons et donc diminue la conductivité thermique. Bien que présentant un produit très élevé que se soit en type n ou p, sa  $\lambda$  reste encore trop élevée [61].

**II.2.1.9. Les autres familles des matériaux thermoélectriques**

Il existe, pour finir, d'autres grandes familles de nouveaux matériaux pour la thermoélectricité. Parmi ces dernières se trouvent les tellurides (composés à base de tellure Te) où figure le plus célèbre et performant des matériaux thermoélectriques, à savoir le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Mais d'autres matériaux ou alliages, tels le Bi-Sb-Te [62], l'Ag-Pb-Sb-Te [63], le Tl-Sn-Te [64] ou encore le Tl-Ge-Te [65] [66] sont également étudiés actuellement.

Une autre famille est celle des matériaux organiques conducteurs électriques [67] [68]. Bien que leur conductivité thermique soit faible et que leur pouvoir thermoélectrique soit élevé (jusqu'à  $2000 \mu V.K^{-1}$ ), leur conductivité électrique reste très faible, entraînant un ZT largement inférieur à l'unité. Enfin, les silicides [69], les sulfides [70] et autres matériaux à

base de terres rares [71] font également partie des matériaux étudiés actuellement pour leurs propriétés thermoélectriques.

### II.2.2. Facteur de mérite

Le facteur de mérite ( $ZT$ ) définit si le matériau a de bonnes propriétés thermoélectriques ou non. Nous retrouvons ce facteur dans l'expression du rendement  $\eta$ . Plus le facteur de mérite est élevé plus le matériau est bon. Un matériau est bon quand il a un pouvoir thermoélectrique élevé soit une conductivité électrique haute et une conductivité thermique faible. Les meilleurs matériaux actuels présentent des  $ZT$  légèrement supérieur à 1 [19].

### II.2.3. Caractéristiques des matériaux thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par 3 paramètres,  $\rho$  et  $\lambda$

$\alpha$  : Coefficient Seebeck (v/k)

$\rho$  : Résistivité électriques ( $\Omega \cdot m$ )

$\lambda$  : Conductibilité thermique (w/ (m, k))

Il y a toujours deux matériaux, l'un de type n (excès d'électrons), chaque matériaux a ses propres caractéristiques, nous nous intéressons à leur demi- somme.

Ces trois paramètres sont groupés en vue de formes avec la température absolue  $T$  un nombre sans dimension ou appelle coefficient de mérite  $Z$  :

$$Z = \alpha^2 / (\rho \lambda) K^{-1} \quad (II.4)$$

Associée à  $T$ , on obtient le coefficient  $ZT$  qui sans dimension.

Aujourd'hui les meilleurs matériaux ont un  $ZT=1$  En production de froid, on parle surtout de  $Z$ . A Température ambiante, comme  $T$  voisin de  $300^\circ K$  ( $27^\circ C$ ) on obtient :

$$Z = 3.310^{-3} K^{-1}$$

Les paramètres  $\rho$  et  $\lambda$  sont associés au facteur géométrique  $GF$  des éléments thermoélectriques.  $GF = S/L$  c'est à dire le rapport de la section à la longueur de l'élément thermoélectriques. Ainsi :

- ❖ La résistance électrique  $R = \rho / GF$
- ❖ La conductance thermique  $C = \lambda GF$

Les paramètres  $\alpha$ ,  $R$  et  $C$  caractérisent les effets thermoélectriques dans les équations de la thermoélectricité [72].

#### II.2.4. L'optimisation des matériaux thermoélectriques

L'optimisation des matériaux thermoélectriques passe par l'amélioration de leur facteur de mérite  $ZT$ . Ainsi, le matériau thermoélectrique idéal doit posséder une bonne conductivité électrique, un pouvoir thermoélectrique élevé, et la conductivité thermique la plus faible possible. Ces termes pouvant chacun varier sur plusieurs ordres de grandeur, il est possible de conclure aux possibilités d'amélioration quasi infinie du  $ZT$ . Cependant, il est évident que l'alliance, pour un même matériau, d'une conductivité thermique faible (comme dans le cas d'un verre) à une conductivité électrique élevée (comme pour un métal) est un défi important. Ces observations sont reprises dans les critères proposés par Slack [73], qui prédisent qu'un bon matériau thermoélectrique aura un comportement de PGEC (Phonon-Glass and Électron Crystal).

#### Conclusion

Un matériau thermoélectrique transforme directement la chaleur en électricité, ou déplace des calories par l'application d'un courant électrique. Un grand nombre des matériaux possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes.

### II.3. Reference

- [31] T. J. Seebeck, Magnetic Polarization of metals and minerals, Abhand. Deut. Akad. Wiss, Berlin, (1822).
- [32] J. C. Peltier, Ann. Chem. 1834, LVI, 371.
- [33] A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch, London, (1957).
- [34] W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 91, (1851).
- [35] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995).
- [36] E. Altenkirch, Phis. Z., 10, (1909) 560.
- [37] E. Altenkirch, Phis. Z., 12, (1911) 920.
- [38] H. J. Goldsmid, Thermoelectric Refrigeration, Plenum Press, New York, NY, (1964).
- [39] H. J. Goldsmid, R. W. Douglas, Br. J. Appl. Phys., 5, (1954) 386.
- [40] A. F. Ioffe, S. V. Airapetyants, A. V. Ioffe, N. V. Kolomoets, L. S. Stilbans, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 106, (1956) 931.
- [41] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Phys. Rev. B, 56, (1997) R12685-12687.
- [42] P. Boullay, B. Domenges, M. Hervieu, D. Groult, B. Raveau, Chem. Mater., 8, (1996) 1482.
- [43] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, Phys. Rev. B, 62, (2000) 166-175.
- [44] Karim TOUATI, Photo thermoélectricité : Modélisation en régime harmonique et caractérisation de matériaux thermoélectriques solides et liquides, 12 décembre 2016.
- [45] Rosi, F.D., Abeles, B., and Jensen, R.V., J. Phys. Chem. Solids, 10, 191, 1959.
- [46] Satterthwaite, C.D. and Ure, R.W., Phys. Rev., 108, 1164, 1957.
- [47] R.M. Jones. Mechanics of composite materials, Mc Graw-Hill Company, 1975.

- [48] Jérémie AUCHER, Etude comparative du comportement de composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable, le 8 décembre 2009.
- [49] Y. Liu et al., "Thermoelectric properties of semiconductor-metal composites produced by particle blending", *APL Mater.*, vol. 4, no. 10, p. 104813, Oct. 2016.
- [50] M. Ibáñez et al., "High-performance thermoelectric nanocomposites from nanocrystal building blocks", *Nat. Commun.*, vol. 7, no. May 2015, p. 10766, Mar. 2016.
- [51] Rowe, D. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* 1014. isbn: 9780849322648 (CRC Press, 2006) (cf. p. 12).
- [52] GORSSE, S. *Matériaux thermoélectriques nanostructures et architecturés. Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents* (2016) (cf. p. 12).
- [53] Jean-Claude Tédénac, *Les matériaux actuels de la thermoélectricité*, Ecole thématique "Thermoélectricité" - Printemps 2008 - Carcans-Maubuisson.
- [54] Anthony BARBOT, *Dopage par co-sublimation de semi-conducteurs organiques pour la conversion en énergie ; applications aux cellules photovoltaïques* le 1er octobre 2014.
- [55] GODART, C. *Matériaux à effets thermoélectriques. Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents* (2016) (cf. p. 2, 12, 14–16).
- [56] Fleurial, J. P. *Design and Discovery of Highly Efficient Thermoelectric Materials*. International Union of Materials Research Society, Florence, Italy (1998) (cf. p. 12, 18).
- [57] Caroline CHUBILLEAU, *Influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propriétés thermoélectriques de matériaux skutterudites*, 4 novembre 2010.
- [58] Ioffe, A. *Semiconductor thermoelements, and thermoelectric cooling* (Infosearch, ltd., 1957) (cf. p. 11).
- [59] Maurice Gerl, J.-P. Issi. *Physique des Matériaux*, 701 (1997) (cf. p. 6, 7, 12, 14).
- [60] Rosi, F. *Thermoelectricity and thermoelectric power generation*. *Solid State Electronics* 11, 833 (sept. 1968) (cf. p. 11, 12).

- [61] David Bérardan, « Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type  $RM_4Sb_{12}$  : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité. », Thèse, Université Paris XII Val de Marne (2004).
- [62] W. J. Xie, X. F. Tang, G. Chen, Q. Jin, Q. J. Zhang Nanostructure and thermoelectric properties of p-type  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  compound prepared by melt spinning technique The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).
- [63] M. Zhou, J. Li, H. Wang, T. Kita Compositional optimization of Ag-Pb-Sb-Te thermoelectric materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).
- [64] E. Dichi, G. Kra, R. Eholie, B. Legendre Système ternaire thallium-étain-tellure I. Triangulation du système ternaire thallium-étain-tellure et étude des coupes isoplèthes  $SnTe-TlTe$  et  $Te-Tl_2SnTe_3$  J. Alloys. Comp., Vol.194, pp.147, (1993).
- [65] A. Abba-Touré, G. Kra, R. Eholié Description du système ternaire Ge-Tl-Te J. Less Common Met., Vol.170, pp.199, (1991).
- [66] K. Kurosaki, A. Kosuga, H. Muta, S. Yamanaka  $Tl_8GeTe_5$ : a new thermoelectric material with extremely low thermal conductivity The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).
- [67] A. Casian Thermoelectric properties of organic semiconductors J. Thermoelectric., Vol.3, pp.5, (1996).
- [68] A. Shakouri, L. Sukan Thermoelectric power factor for electrically conductive polymers The 18th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Baltimore, MD, pp.402, (1999).
- [69] H. Lange Electronic properties of semiconducting silicides Phys. Stat. Sol. B, Vol.201, pp.3, (1997).

[70] M. Ohta, S. Hirai Synthesis and thermoelectric properties of ternary rare-earth sulfides  $\text{LnGdS}_3$  and  $\text{LnCuS}_2$  (Ln: Nd, and Sm) the 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).

[71] T. Mori, T. Nishimura, S. Budnyk, A. Leithe-Jasper, U. Burkhardt, Y. Grin Origin of the n-type behaviour in rare earth boron carbonitrides The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).

[72] La thermoélectricité, applications et perspectives. J.G. Stockholm, sciences, 95-3 Juillet 1995. PP 3-11 (in french).

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

### III.1. Historique

D'après l'origine scientifique date de 1822. L'application courante, est alors et est toujours restée celle de mesurer la température, c'est le thermocouple. L'application à la génération d'électricité a été pour la première fois proposée par Rayleigh en 1885.

Altenkirch en 1911 [74] a développé une théorie satisfaisante sur la génération d'électricité et la réfrigération. Il a montré que des bons matériaux thermoélectriques devaient avoir un Seebeck élevé et une conductibilité thermique faible. C'est lui qui a proposé le  $Z$  pour caractériser les matériaux thermoélectriques et le  $ZT$  qui est sans dimensions. La thermoélectricité fut de nouveau étudiée à la fin des années 1930 avec le développement de semi-conducteurs synthétiques avec des effets Seebeck supérieurs à 100 microvolt/K. En 1947 Telkes [75] a construit un générateur avec un rendement de 5 % En 1949 Ioffe[76] a développé une théorie sur les semi-conducteurs thermoélectriques. Ses travaux classés secrets militaires ont été peu diffusés.

En 1957 il a publié un livre en anglais [77] qui aujourd'hui est toujours intéressant à lire. Il montre une photo d'une lampe thermoélectrique qui alimente une radio. Les Etats Unis se rendant compte des applications militaires ont lancé dans les années 1950 un grand programme de développement, l'une des applications étant des générateurs pour les sous-marins. La période de 1956 à 1972 est parfaitement décrite dans l'article de Lynch [78] « The breakthrough That Never came » La percée qui n'a jamais abouti. On prévoyait un marché énorme. Le Dr. Clarence Zener (connu pour la diode qui porte son nom) a travaillé à partir de 1951 sur la thermoélectricité. Il a cru à l'existence de matériaux à haute performance permettant des rendements de l'ordre de celui du cycle de vapeur d'eau. Il a reconnu en 1972 s'être trompé, les rendements atteignant au mieux 10 %. Les seules application furent surtout pour l'espace, puis le fond des mers et des endroits très hostiles à l'homme. Ces générateurs avaient comme source de chaleur des radio-isotopes, on les appelle des « radio-isotope thermoélectriques generators » d'où le sigle RTG. On développa également des générateurs fonctionnant au fuel ou au gaz.



### III.2. Les applications des thermocouples

Le principal domaine d'application des thermocouples est la mesure des températures. Si l'une des soudures du thermocouple est maintenue à température constante par exemple à la température ambiante, et dans le cas de mesures plus précises, à la température de glace fondante la température de référence ( $T_{ref}$ ), la f.é.m. thermoélectrique du thermocouple ne dépendra que de la température de l'autre soudure. Après graduation d'un thermocouple, ce qui revient à établir une relation exacte entre la f.é.m. thermoélectrique et la différence des températures des deux soudures, on pourra déterminer les températures d'un corps mis en contact avec la soudure chaude en mesurant la f.é.m. thermoélectrique développé par le thermocouple.

La prise d'information se faisant au niveau d'une jonction dont les dimensions peuvent être très réduites:

- ✓ Le thermocouple permet des mesures de température ponctuelles.
- ✓ La capacité calorifique du capteur peut être très réduite assurant une vitesse de réponse élevée.

Les thermocouples utilisés pour la mesure des températures présentent de sérieux avantages en comparaison avec les thermomètres. Ils permettent de mesurer des températures très élevées (jusqu'à 2000°C et même au-delà), i.e. là où les thermomètres à liquide sont inutilisables.

On peut les utiliser pour la mesure de température très basses aux quelles tous les liquides thermométriques se solidifient. La précision des mesures de la température à l'aide de thermocouples, étant déterminée par la précision de la mesure des f.é.m. thermoélectriques, est notablement meilleure que celle que permettent d'obtenir les thermomètres à liquide.

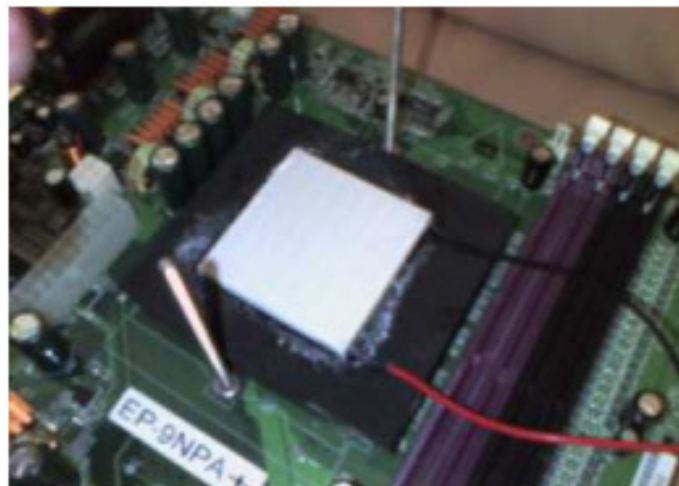
Une propriété essentielle des thermocouples est leur grande vitesse de réaction aux variations de température; il importe beaucoup pour les applications industrielles des thermocouples qu'on puisse mesurer la température à distance; le galvanomètre peut se trouver à grande distance (à quelques kilomètres) du thermocouple. C'est pour cela qu'on utilise souvent les thermocouples dans les postes de mesure et de contrôle et dans les installations de contrôle automatiques (thermomètres enregistreurs, signalisation d'incendie, etc.), ainsi que dans la recherche scientifique. Dans ce dernier domaine, c'est la mesure de très petites différences de température qui présente un intérêt particulier.

En utilisant des instruments très sensibles pour la mesure de petites différences de potentiel, on arrive à mesurer à l'aide de thermocouples des différences de température aussi petites que quelques millièmes de kelvin.

L'inconvénient du thermocouple, la mesure de température exige que la température de la jonction de référence soit parfaitement connue: Toute incertitude sur  $T_{\text{réf}}$  entraîne une incertitude du même ordre sur l'autre jonction [79].

### III.3. Les applications des modules à effet Peltier

Les modules à effet Peltier sont alimentés par un courant et présente par un effet thermoélectrique une face chaude et une face froide. Ses applications dans la vie de tous les jours ont donc en général pour but de refroidir un objet de manière peu encombrante et silencieuse. Son utilisation la plus courante se situe dans le milieu de l'informatique où la plaque froide est en contact avec le circuit intégré de manière que celui-ci soit maintenu à une température inférieure à 40°C. De l'autre côté du module, un ventilateur se charge de refroidir la plaque chaude pour éviter toute surchauffe. Il peut également être utilisé pour refroidir des enregistreurs magnétiques ou des disques durs.



**Figure III.1:** Montage d'un module à effet Peltier dans un ordinateur

Une seconde application des modules à effets Peltier réside dans la modification de l'humidité de l'air. En effet, il peut être monté dans un système d'assèchement réchauffeur d'air où la plaque froide sert de condenseur. On trouve également des systèmes similaires d'assèchements dans les bateaux.

En effet, les cellules à effet Peltier permettent de créer une atmosphère sèche pour certains appareils tout en résistant à l'environnement salin. Dans le milieu industriel, on retrouve les modules dans toutes sortes d'étalonnages de températures. Par exemple une caméra infrarouge pour être étalonnée utilise comme cible optique une cellule à effet Peltier dont la température évolue selon un modèle programmé. Ce genre de variation de la température trouve également plusieurs applications dans l'industrie chimique afin de pouvoir changer rapidement et précisément la température d'une réaction ou de stockage de produits.

Enfin, les cellules à effet Peltier sont utilisées pour usiner des pièces sur machine-outil. Afin d'être usinées, les pièces sont immobilisées sur le plateau (la face froide de la cellule) par une fine couche de glace. La libération des pièces s'obtient par un cycle de dégel. On utilise également fréquemment les modules Peltier dans les laboratoires dans des rôles de maintien ou de baisse de la température (analyse à basse température, refroidissement d'éprouvettes...). Les cellules peuvent comme dans l'industrie servir à étalonner les chromatographes par différents cycles de températures. Son rôle réfrigérant trouve également son utilité dans les milieux médicaux et agro-alimentaires. Les cellules à effets Peltier servent aussi dans des applications bien plus complexes comme par exemple la détection du point de rosée.

Le principe de mesure à injecter un courant électrique périodique afin de produire une oscillation thermique, en utilisant la réversibilité de l'effet Peltier. La tension Seebeck aux bornes du générateur permet de mesurer l'écart de température et de détecter les flux thermiques liés aux changements de phase qui apparaissent sur la jonction dès que sa température devient inférieure à la température de point de rosée. La fréquence d'oscillation varie alors en fonction du niveau d'humidité.

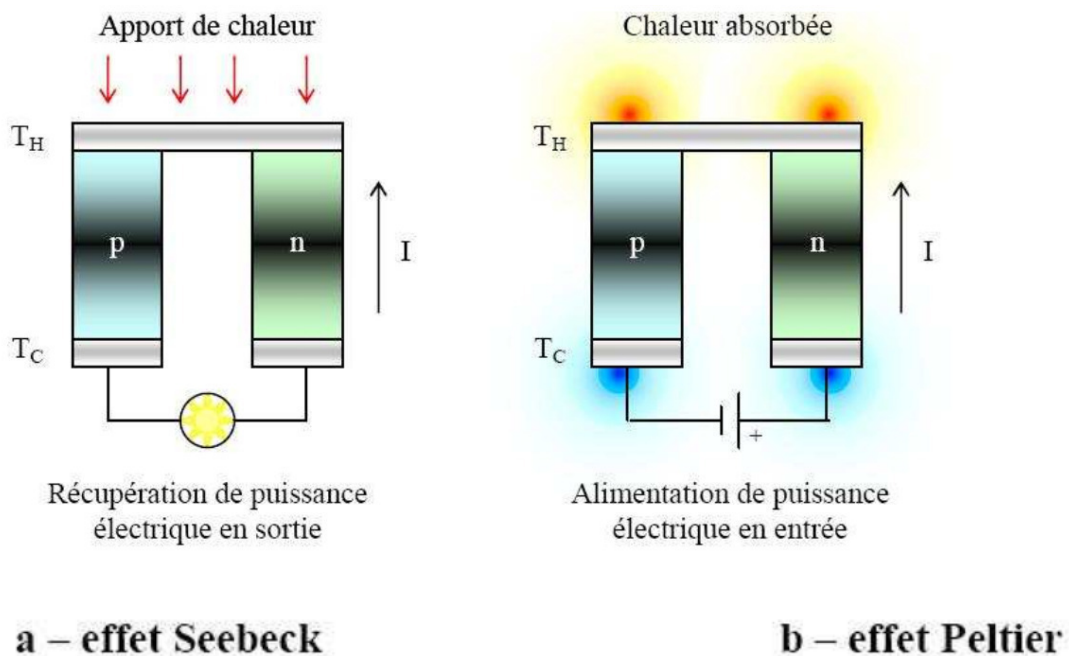
Les cellules à effet Peltier possèdent donc de nombreuses utilités pour leur capacité réfrigérante, on en trouve dans les réfrigérateurs de voiture, les containers pour le transport d'organes, refroidissement des systèmes laser et infrarouges des missiles... Mais son utilité ne se limite pas qu'à ça puisqu'il existe bien d'autres applications plus complexes comme nous l'avons vu avec la détection du point de rosée [20].

### III.4. Le dispositif thermoélectrique

La conversion thermoélectrique de la chaleur en électricité ou inversement se fait par l'intermédiaire de branches thermoélectriques mises en série. Une branche n est mise en série avec une branche p. La nécessité de mettre en série une branche n et une branche p s'explique puisque la jonction électrique (qui est métallique donc un très bon conducteur thermique) entre deux branches ne doit pas pouvoir servir de pont thermique entre les faces froide et chaude (ce qui casserait le gradient thermique). Cette jonction doit donc se faire sur une même face du module. Il faut donc que le courant circule du froid vers le chaud dans une branche et dans le sens opposé dans l'autre d'où l'utilisation de semi-conducteurs de type n et p. La conversion d'énergie s'effectue avec un rendement dépendant des caractéristiques propres du circuit et des caractéristiques des matériaux. La Figure III.2 montre le schéma de deux modes d'applications des dispositifs thermoélectriques :

- ◆ un générateur de courant thermoélectrique (a).
- ◆ un dispositif de refroidissement thermoélectrique (b).

Ils utilisent respectivement l'effet Seebeck et l'effet Peltier [79].



**Figure III.2:** Schéma d'un générateur de courant thermoélectrique (a) et d'un dispositif de refroidissement thermoélectrique (b)

- (a) : En imposant un gradient de température, les porteurs de charge se déplacent de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide créant ainsi un courant électrique.
- (b) : En imposant le sens du courant par le générateur, un gradient de température est créé par effet Peltier [80].

### **III.5. Application en mode « génération de courant »**

La génération d'électricité a trouvé ses premières applications dans l'espace. Ces générateurs avaient comme source de chaleur des radio-isotopes : « Radio-isotope Thermoelectric Generators » ou RTG. Les sondes spatiales Galileo et Ulysse, par exemple, utilisent ce type de dispositif pour l'alimentation électrique de leurs instruments. L'utilisation de la thermoélectricité pour convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager de nombreuses applications prometteuses en matière économique et environnementale.

En effet, la chaleur perdue par de nombreux systèmes pourrait être utilisée en tant que source d'énergie : par exemple, dans le secteur automobile, la conversion de la chaleur perdue en sortie de pots d'échappement permettrait de soulager partiellement l'alternateur et ainsi de réduire sensiblement la consommation de carburant. Cette application donne lieu, depuis plusieurs années, à de nombreuses recherches insufflées pas de grands groupes automobiles [81].

### **III.6. Application en mode « réfrigération »**

De nombreux systèmes de réfrigération portables utilisent d'ores et déjà des modules thermoélectriques. Le principal avantage par rapport aux systèmes classiques est l'absence de pièces mobiles qui garantit une plus grande fiabilité des dispositifs. De plus, l'absence de gaz nuisible contribue à la préservation de l'environnement. Malheureusement, les systèmes de réfrigération ou de génération thermoélectrique présentant des rendements trop faibles, leurs coûts ne les rendent pas attractifs d'un point de vue commercial. Une recherche importante doit donc être envisagée afin de trouver des matériaux thermoélectriques performants capables de concurrencer les systèmes actuels [82].

### III.7. Application potentielles

Bien que les effets thermoélectriques aient été découverts au XIX<sup>e</sup> siècle, ce n'est que bien des années plus tard que les premières applications de matériaux thermoélectriques virent le jour. Elles reposent sur l'exploitation des effets Seebeck et Peltier, dans le but de convertir une énergie thermique en énergie électrique et réciproquement. Au cours des années 50, les deux principaux domaines d'utilisation des matériaux thermoélectriques, qui sont la réfrigération et la production d'électricité, ont rencontré un essor nouveau, notamment grâce au développement des matériaux semi-conducteurs.

Les matériaux thermoélectriques constituent des alternatives intéressantes dans plusieurs dispositifs du fait de leurs nombreux avantages. Des applications de réfrigération peuvent ainsi être envisagées lorsque le passage d'un courant électrique au sein d'un matériau thermoélectrique soumis à un gradient de température permet l'établissement d'un flux de chaleur. Ce dispositif, contrairement à un système classique, permet de s'affranchir de toute pièce mobile, puisqu'il n'y a pas de cycles compression-détente. Le dispositif possède donc une meilleure fiabilité, couplée à l'absence de vibration ou de bruit. Ces caractéristiques expliquent que des dispositifs de réfrigération thermoélectrique soient présents dans les containers utilisés pour le transport d'organes à transplanter, ou au sein des systèmes de guidage laser et détecteurs à infrarouge. Il est également important de souligner que ces dispositifs thermoélectriques reposent sur la conversion directe du courant électrique en flux thermique et ne nécessitent donc pas l'emploi de gaz nocifs tels que les gaz de type fréon.

D'autre part, la production d'électricité à partir d'un flux thermique permet d'envisager des dispositifs de production d'électricité « propre ». Il est en effet possible de générer un courant à partir de sources de chaleur perdue comme les pots d'échappement, les circuits de refroidissement des centrales nucléaires, etc. L'utilisation de matériaux thermoélectriques dans le secteur automobile pourrait ainsi permettre de diminuer la production de gaz à effet de serre. En effet, en supplément de l'alternateur, un générateur thermoélectrique ayant une efficacité proche de 4-5% pourrait produire jusqu'à 500W d'énergie électrique, ce qui correspondrait à une réduction de 6-7g/km de CO<sub>2</sub> émis [83].

La grande fiabilité des générateurs thermoélectriques, associée à leur longévité, font également de ces dispositifs des systèmes de choix pour l'alimentation en électricité des sondes spatiales. En effet, à grande distance du Soleil, les panneaux solaires étant peu efficaces, ils sont alors remplacés par des générateurs thermoélectriques à radio-isotope

(RTG). La source de chaleur provient alors de la décroissance radioactive de matériaux riches en un ou plusieurs isotopes instables, comme le plutonium 238. La chaleur ainsi émise est transformée par les matériaux thermoélectriques en tension électrique continue pouvant atteindre 30V. Depuis le début des années 1960, de nombreuses sondes spatiales de la NASA (Voyager I et II, Cassini, Galileo. . . ) sont équipées de ces dispositifs ; certaines comme les sondes Voyager étant en service depuis plus de 35 ans. En dépit de leurs nombreux avantages, les dispositifs thermoélectriques sont, à l'heure actuelle, encore cantonnés à des applications de niches où leurs mérites permettent de compenser leurs coûts élevés et leur relative faible performance [17].

### III.8. Applications thermoélectriques actuelles

Pour les basses températures, le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique, est à base de bismuth et de tellure  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  qui cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace  $R\ 3\ m$ . De meilleures performances sont obtenues lorsqu'il est combiné à  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  qui possède la même structure cristalline [84]. Des faibles variations de compositions permettent l'obtention de matériau de type p et de type n avec des valeurs de facteurs de mérite  $ZT$  proches de 1 au voisinage de la température ambiante [85], la conductivité thermique  $\sigma$  est alors proche de  $1\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ . Un autre matériau thermoélectrique présente des propriétés thermoélectriques relativement moyennes ( $ZT = 0,6$ ), de type n dans le domaine de températures 150-200 K. De manière intéressante, le facteur de mérite est doublé par application d'un champ magnétique [86].

Pour les températures intermédiaires (550-750 K), le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb et ses dérivés (Pb, Sn) Te. Les matériaux PbTe et SnTe forment une solution solide ce qui permet d'optimiser le gap semi conducteur vers la valeur désirée. Les meilleurs matériaux obtenus ont des valeurs proches de l'unité autour de 700 K [87]. Cependant, ces valeurs sont obtenues uniquement dans les matériaux de type n. Le PbTe ne peut donc à l'heure actuelle constituer à lui seul les deux branches d'un thermo-élément. Alors, la branche p est donc généralement constituée d'un matériau de type TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent), qui lui permet d'obtenir des facteurs de mérite supérieurs à l'unité à 700 K uniquement en type p [88]. Il apparaît donc crucial de développer un nouveau matériau qui puisse être utilisé à la fois en type p et en type n dans cette gamme de température ce qui permettrait aussi d'éliminer le tellure fortement toxique.

Pour les hautes températures, les alliages à base de silicium et germanium [89,90] possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K et sont conçus pour des applications de génération d'électricité dans le domaine spatial. Cependant ces matériaux coûtent très cher à cause du germanium.

### III.9. Applications spatiales

Historique des générateurs thermoélectriques, l'exploration spatiale a permis aux TEG de se développer rapidement. Le système de production électrique est appelé générateur thermoélectrique à radio-isotopes (RTG) [91].

Historiquement, ce sont ces types de générateurs qui ont été les premiers générateurs thermoélectriques à se développer.

Le premier datant de 1961 avec des modules thermoélectriques au PbTe pour le satellite de navigation Transit de l'U.S. Navy. Ce générateur a fourni environ 2,7 W pendant plus de 15 ans.

Pour ces applications, on souhaite avant tout garantir une alimentation électrique stable sur une période la plus longue possible, typiquement 14 ans. Le rapport énergie/poids doit être élevé car le moindre kilo supplémentaire se paye très cher. De plus, la taille des modules thermoélectriques est facilement ajustable et ils possèdent une caractéristique tension/courant linéaire ce qui rend leur contrôle plus simple [92].

Première utilisation d'un générateur thermoélectrique (Pb -Te) : 1961 satellites de navigation Transit (1961) de la U.S. Navy.

SNAP-3 (Space Nuclear Auxiliary Power) générateur auxiliaire nucléaire spatial Puissance électrique ~ 2,7 watts a fonctionné pendant plus d'une quinzaine d'années [93].

### III.10. Applications sous – marins

Pour que l'application soit valable, il faut qu'un ou plusieurs de ses avantages justifient son utilisation. La thermoélectricité règne lorsqu'il s'agit de produire moins de 50 W de froid. Tous les appareils électroniques nécessitant une source de froid utilisent la thermoélectricité. Il existe un très grand nombre d'applications. L'accord de Montréal a décidé qu'à partir de janvier 1995 on ne fabriquerait plus, mais seulement des substituts qui sont moins dangereux pour la couche d'ozone. Cela crée un intérêt considérable pour la thermoélectricité [72].



En production de froid, sa limite économique supérieure se situe vers 300 w. Au-delà elle ne peut être envisagée que pour des applications très spéciales : la seule qui existe aujourd'hui concerne les sous-marins, où il faut une discrétion acoustique.

Le conditionnement d'air pour les avions au sol est en développement. Un prototype fonctionne dans l'Utah aux Etats- Unis.

Nous pensons que le conditionnement d'air des cabines de conduite des trains et métros peut être une application. Les avantages étant la fiabilité, l'absence de bruit.

### III.11. Applications actuelles portables

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

Aujourd'hui la seule application qui a débouché est celle des montres. La première société à publier est Seiko [94] . et une image SEM (scanning électronique microscope) de la partie thermoélectrique est donnée Figure. III.3. Reproductions autorisées par Matsuo Kishi.

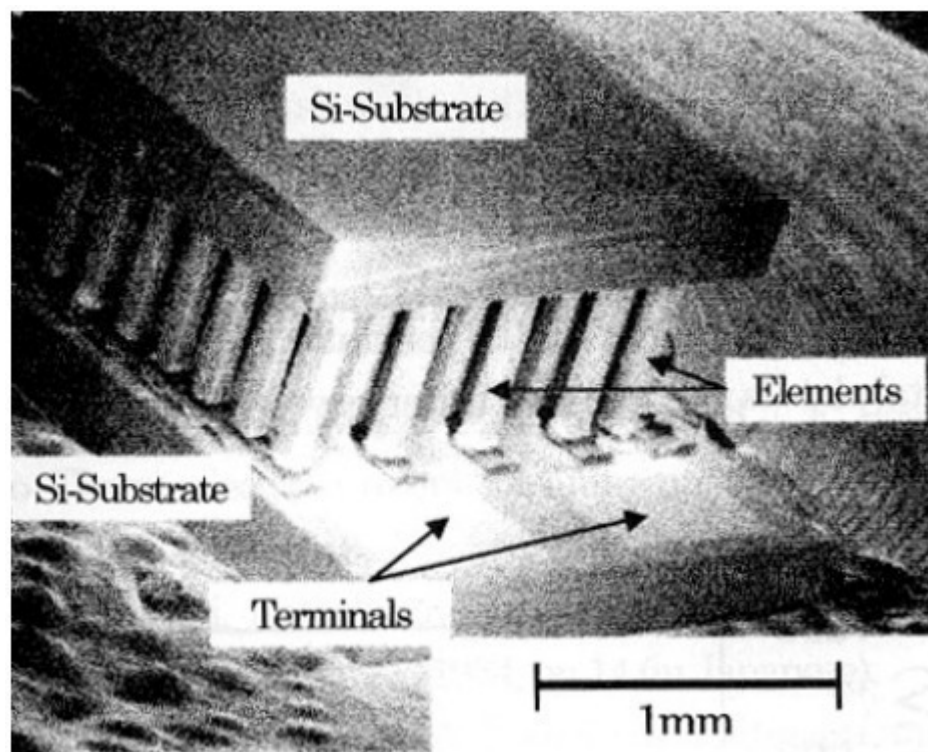


Figure III.3: Détail de la partie thermoélectrique de la montre Seiko

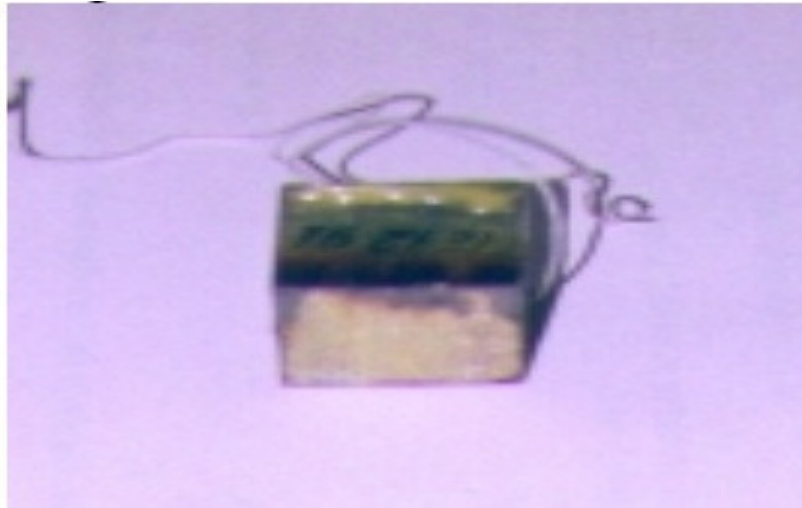
Ce module thermoélectrique est composé d'éléments en tellure de bismuth. Cette montre a été fabriquée et commercialisée en 1998. Ensuite j'ai eu connaissance en 2001 par le Dr. Kin ichi Uemura, de l'Institut Technologique thermoélectrique du Japon, de la sortie d'une montre thermoélectrique Citizen.

Nous constatons qu'en deux ans le prix de vente d'une montre thermoélectrique a diminué de moitié. Nous ne savons pas aujourd'hui quel va être l'avenir de cette application. Néanmoins ces sociétés ont ouvert la voie à une application de la thermoélectricité pour le portable. Le Dr. Kin ichi Uemura m'a indiqué qu'une étude en l'an 2000 pour alimenter les téléphones cellulaires n'a pas conduit à une réalisation. L'acquis technique avec les montres est résumé ci-dessous. Une montre consomme entre 1 et 2 microwatt. Le gradient de température disponible du poignet est seulement de 1 K. Seiko annonce que son générateur produit au maximum 22 microwatt sous 300mV. Un amplificateur de tension augmente la tension à 1,5 V Cette solution est plus économique que de produire thermo électriquement 1,5 V. La méthode de fabrication utilisée par Seiko consiste à utiliser du matériau fritté et ensuite de créer les éléments par enlèvement de matière. Procédé très onéreux, mais permettant de réaliser des prototypes pour voir l'ensemble des difficultés et de connaître les observations des utilisateurs. Nous ne savons pas le procédé de fabrication retenu par Citizen. Il est préférable pour un générateur d'électricité thermoélectrique d'avoir des éléments hauts (des centaines de micromètres) et de faible section [95].

### III.12. Applications pour l'Espace

Les premières applications des RTG étaient militaires et pour l'espace en particulier les missions : Apollon, Pioneer, Viking, Voyager, Ukysses et Galileo. Pour la majorité de ces programmes, les RTG alimentaient les instruments. Les puissances électriques étaient entre 25 et 70 mW avec 5 V [96].

Aujourd'hui on travaille avec une source thermique de 1 W au plutonium 238 appelé Light weight radio-isotope heater unit RHU utilisé depuis la Mission Galileo, qui est devenu le standard certifié. On cherche à perfectionner le générateur TE avec un matériau à base de Bi-Te-Sb-Se. L'objectif est de recharger une pile à l'ion Li. Les dimensions du générateur sont diamètre 85 mm longueur 130 mm. La partie thermoélectrique est composée de 400 éléments. La température de la face chaude est un peu supérieure à 100 °C. Avec une source RHU de 1 W on peut produire 22 mW sous 3,2 V.



**Figure III.4:** Module thermoélectrique

Ce module thermoélectrique a été photographié chez le fabricant Biapos à Moscou en 2000. Il est composé de 20 par 20 éléments. Malheureusement on ne peut pas distinguer les éléments individuels sur cette photo [97].

### **III.13. La thermoélectricité demain**

#### **III.13.1. Les applications futures**

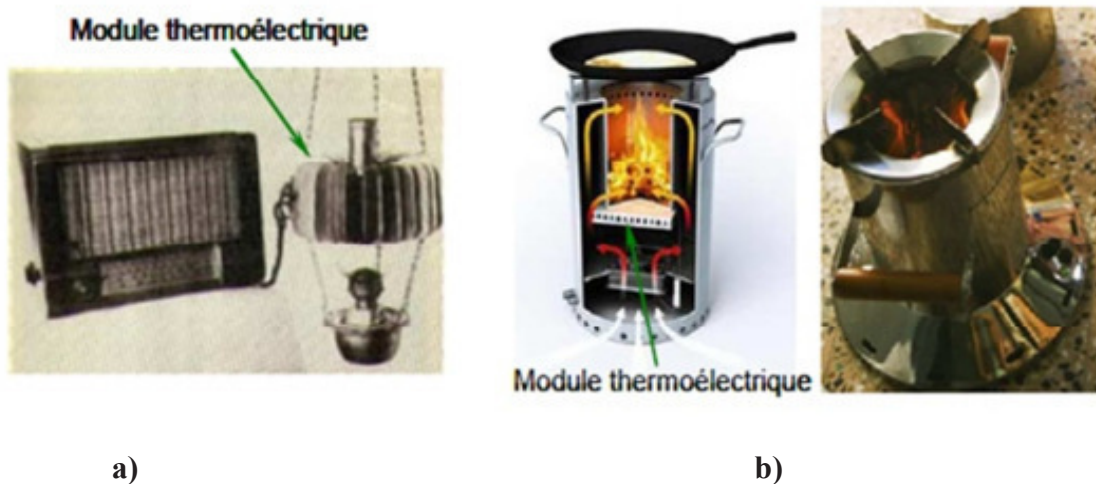
Aujourd'hui la plupart des matériaux ont un  $ZT$  proche de 1. Cependant si nous voulions fabriquer un réfrigérateur thermoélectrique concurrentiel il nous faudrait un  $ZT$  proche de 3. De plus pour que les générateurs thermoélectriques soient économiquement rentables nous devons approcher un  $ZT > 2$ . Ainsi dans cette partie nous ferons un point sur les applications existantes, sur les recherches engagées ainsi que sur les applications imaginables de la thermoélectricité [19].

#### **a). Le point sur les applications actuelles**

L'application actuelle la plus importante concerne la réfrigération de glacières portatives alimentées par la prise allume cigare d'une voiture et les petits frigos de chambre. En effet ces frigos n'ont pas de compresseur et ne font donc aucun bruit. La société américaine Amerigon a par ailleurs développé un siège de voiture à refroidissement thermoélectrique.

Dans le domaine de l'électronique, Apple utilise la thermoélectricité pour refroidir ces puces d'ordinateurs, apportant une fiabilité plus importante que les ventilateurs. Les containers utilisés pour le transport d'organes à transplanter, les applications dans lesquelles les vibrations sont gênantes (les systèmes de guidage laser ou les circuits intégrés) ont eux

aussi recours au refroidissement par thermoélectricité. Notons que dans certains cas les convertisseurs sont couplés à des capteurs solaires procurant une autonomie totale aux systèmes de refroidissement.



**Figure III.5:** 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).

La première application (vers 1950) en génération d'électricité est sans doute la lampe à pétrole russe alimentant un poste de radio (voir photo). Quelques montres thermoélectriques (se rechargeant grâce à la chaleur dégagée par le poignet) ont été commercialisées mais sans grand succès. L'union soviétique a produit des pacemakers jusqu'au début des années 1980 fonctionnant grâce à des capsules de plutonium 238. L'industrie spatiale est sans doute celle qui utilise le plus les générateurs thermoélectriques. Les sondes Voyager utilisent la chaleur produite par la radioactivité naturelle du dioxyde de plutonium pour fournir l'énergie électrique nécessaire aux instruments et autres systèmes embarqués [19].

**b). Les voies de recherche**

La recherche s'oriente, vers la découverte de nouveaux matériaux. Ces nouveaux matériaux doivent améliorer le rendement de conversion des modules thermoélectriques mais aussi permettre une application à grande échelle de la thermoélectricité et donc de faire baisser son prix de production. Parmi ces recherches, un domaine est en plein essor, se sont les matériaux à dimensions réduites : les couches minces (structure 2D), les nano fils (structure 1D) et les nano poudres (structure 0D), où l'effet des puits quantiques prédomine. Cette voie de développement a été lancée par le professeur Millie Dresselhaus du MIT.

Selon lui il faudra 7 à 10 ans avant que les débouchés n'atteignent l'industrie. Ces structures possèdent généralement des propriétés assez différentes des matériaux massifs de même composition. Des améliorations du facteur de mérite ont été prédites théoriquement pour ces matériaux puis confirmées par observation.

Ces études ont montré plusieurs phénomènes : les phonons sont fortement diffusés par les joints de grains ce qui induit une baisse de la conductivité thermique, et des phénomènes de type quantique modifient les propriétés de transport électrique. Des facteurs de mérite allant jusqu'à 2,5 ont été observés à la température ambiante [19].

**III.14. Les applications futures**

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

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

De plus en électronique les refroidissements à air et à eau sont devenus insuffisant et pas assez précis. Ainsi nous pourrions refroidir, comme commence à le faire Apple, les ordinateurs grâce à la thermoélectricité ce qui, par ailleurs, réduirait la nuisance sonore de ceux-ci, et permettrait d'améliorer leurs performances. Pourquoi ne pas aussi récupérer la

chaleur produite par ces mêmes circuits électriques afin de recharger les batteries de nos appareils portables, permettant de la sorte d'accroître leurs autonomies [19].

### **Conclusion**

La thermoélectricité a été pendant longtemps une curiosité limitée à des applications de faibles puissances depuis quelques années, grâce aux progrès de la connaissance de la physique. En effet, elle devient une science à part entière, tant du point de vue des matériaux que du point de vue technique d'utilisation avec les calculs d'optimisation, la science des matériaux thermoélectrique et des possibilités d'utilisation.

**III.15. Reference**

- [74] E. Altenkirch “Electrotehrmische kalteerzeugung und reversible elektrische Heizung”. Physikalische Zeitschrift, 12 (1911) 920-4.
- [75] M. Telkes “The efficiency of thermoélectrique generators”. International journal of Applied Physics 18, (1947) 1116-27.
- [76] A. I. Ioffe. “Energeticheskie osnovi termoelektricheskikh batarey iz poluprovodnikov”. Academy of Science of the USSR Moscow 1949.
- [77] A. F. Ioffe “Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling”. Infosearch London 1957.
- [78] C. J. Lynch. “The Breakthrough that never came”. 7 Even 1972 M.I.IT. Press p 47-57.
- [79] G. LANDSBERG «cours élémentaire de physique», 1987
- [80] D.M. ROWE, CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D. M. Rowe, CRC Press, Introduction, (1995).
- [81] A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek, Phys. Rev.B62, 166(2000).
- [82] H. Goldsmid, Thermoelectric refrigeration, 1964
- [83] G. SAVELLI, "Étude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces", Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2007).
- [84] T. Seebeck Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin **265**, p. 1822, 1821.
- [85] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, Japanese Journal of Applied Physics 42 (2003) 492.
- [86] H. J Goldsmid, Thermoelectric Refrigeration; Plenum Press (1964).
- [87] W. M. Yim and A. Amith, Solid-State Electron 15 10 (1972) 1141.
- [88] Z. H. Dughaish, Physica B 322 (2002) 205.
- [89] J. W. Sharp, Some properties of Ge-Te based thermoelectric materials, Proc 22nd International Conference on Thermoelectrics, La Grande Motte; France (2003) 267.

- [90] B. Abeles; D. S. Beers, G. D. Cody, J. P. Dismukes, Physical Review 125 (1962) 44.
- [91] O. Yamashita, N. Sadatomi, Journal of Applied Physics 88 1 (2000) 245.
- [92] R. L. Cataldo and G. L. Bennett, U.S. Space Radioisotope Power Systems and Applications: Past, Present and Future, Radioisotopes - Applications in Physical Sciences. 2011.
- [93] L. I. Schwartz and H. J. Shure, "Survey of electric power plants for space applications," presented at the Fifty-Eight National Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, Philadelphia, Pennsylvania, 1965.
- [94] Daniel CHAMPIER, Thermoélectricité : généralités, applica4ons et concep4on des générateurs thermoélectriques, 30 octobre 2015.
- [95] M. Kishi et al "Micro-thermoelectric wmodules and their application to wristwatches as an energy source"; Proceedings 18 th International conference on thermoelectrics Baltimore 1999. IEEE Catalog N° 99TH8407 p 301-307.
- [96] Uemura K.I. private communication Dec 2001.
- [97] A. Pustovalov, V Gusev, "Experimental confirmation of milliwatt power source concept". Proceedings 18 th International conference on thermoelectrics Baltimore 1999. IEEE Catalog N° 99TH8407 p 500-504.



Le travail effectué dans le cadre de cette thèse porte sur les bases et propriétés de la thermoélectricité. Découverte au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle, présentée différentes notions générales sur la thermoélectricité telles que les effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier, Thomson). Cette thématique mêlant flux de chaleur et courant électrique est aujourd'hui un domaine en plein développement aussi bien d'un point de vue recherche fondamentale que technologique, avec l'exploitation des effets thermoélectriques pour la conversion d'énergie ou plus communément pour la conception des thermocouples.

Une présentation générale des effets et notions de base de la thermoélectricité, passant également en revue les propriétés physiques et chimiques des matériaux thermoélectriques et les applications thermoélectriques actuelles.

Les matériaux thermoélectriques ont ensuite été « classés » selon leur nature et leur performance thermoélectrique (conductivité électrique, pouvoir thermoélectrique, conductivité thermique). Les matériaux thermoélectriques sont des matériaux capables de convertir l'énergie thermique en énergie électrique en exploitant l'effet Seebeck et vice-versa, en exploitant l'effet Peltier. Grâce à ces deux effets, il est possible de récupérer l'énergie perdue sous forme de chaleur dans la plupart des activités humaines industrie, automobile, ... ou bien de produire du froid de manière efficace et silencieuse. Pour une efficacité optimale, il faut se tourner vers des matériaux qui possèdent simultanément une faible résistivité électrique, une faible conductivité thermique et un fort pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck. En d'autres termes, on peut montrer que le facteur à optimiser est le facteur de mérite  $ZT$  une valeur de  $ZT$  élevée est considérée comme élevée. Les verres d'halogénures, grâce à leurs structures désordonnées, présentent naturellement un  $ZT$  bas mais sont trop résistifs (à l'opposé des matériaux thermoélectriques classiques dont on cherche à diminuer la conductivité thermique). Les matériaux thermoélectriques incluant les composés dits conventionnels et les nouveaux matériaux, en insistant plus particulièrement sur les matériaux nanostructures.

Mon travail peut constituer une plate forme théorique de base pour les prochains travaux sur la thermoélectricité.

Dans les perspectives j'envisage de réaliser un travail de simulation sur un nouveau matériau afin d'optimiser ses propriétés thermoélectriques.

## Résumé

L'objectif de mon travail consiste à réaliser une étude théorique sur la thermoélectricité des matériaux, propriétés et applications qui peut être considérée comme une première référence réalisée au niveau de notre département dans le domaine de la thermoélectricité.

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

- La première concerne les propriétés des effets thermoélectriques.
- La deuxième est consacrée aux matériaux thermoélectriques propriétés et types.
- La troisième repose sur les applications de la thermoélectricité.

Notre travail peut être considéré comme référence bibliographique concernant la thermoélectricité dans les prochaines études.

**Mots clés** : thermoélectricité, Seebeck, Thomson, Peltier, matériaux thermoélectriques

## ملخص

الهدف من عملي هو إجراء دراسة نظرية على الكفاءة الحرارية للمواد والخواص والتطبيقات التي يمكن اعتبارها المرجع الأول في قسمنا في مجال الطاقة الكهروحرارية. لجعل ثلاث أجزاء نظرية كبيرة قد درست جيدا:

• يتعلق الأول بخصائص التأثيرات الكهروحرارية.

• الثانية مكرسة لخصائص وأنواع المواد الحرارية الكهربائية.

• يستند الثالث على تطبيقات الحرارية الكهربائية.

يمكن اعتبار عملنا مرجعا بيبليوغرافيا للكهرباء الحرارية في الدراسات المستقبلية.

**الكلمات المفتاحية:** الحرارية الكهربائية ، السيب ، تو هومسون ، بيلتييه ، المواد الحرارية الكهربائية