

# Des poudres aux dispositifs

Franck Gascoin

Institut Charles Gerhardt – Université Montpellier 2

[franck.gascoin@lpmc.univ-montp2.fr](mailto:franck.gascoin@lpmc.univ-montp2.fr)

## Introduction

C'est en 1823 que Seebeck montra que l'aiguille d'une boussole était déviée si elle était placée suffisamment près d'une spire faite de deux matériaux conducteurs différents et dont une des deux jonctions était chauffée.<sup>[1]</sup> Il assigna cette déviation à un phénomène magnétique alors qu'il venait de découvrir l'effet thermoélectrique aussi appelé effet Seebeck (noté  $\alpha$  en  $V.K^{-1}$ ). Douze années après, Peltier observa une différence de température près de la jonction entre deux matériaux différents dans lesquels il fit passer un courant, ce phénomène est appelé effet Peltier.<sup>[2]</sup> Enfin, en 1851, Thomson établit une relation entre l'effet Peltier et l'effet Seebeck en montrant que si un conducteur est soumis à un gradient de température et si un courant le traverse, alors une quantité de chaleur est émise ou absorbée par le matériau.<sup>[3]</sup> Finalement, c'est Altenkirch qui exprima une théorie de la thermoélectricité et en montrant qu'un bon matériau thermoélectrique doit avoir un fort coefficient de Seebeck (noté  $\alpha$  en  $\mu V/K$ ), une faible conductivité thermique (notée  $\kappa$  en  $W/m.K$ ) et une faible résistivité électrique (notée  $\rho$  en  $\Omega.m$ ) pour minimiser l'effet Joule.<sup>[4]</sup> Ces trois paramètres interdépendants servent encore aujourd'hui à quantifier la qualité d'un matériau thermoélectrique, ainsi la quantité  $z = \alpha^2/\kappa\rho$  est appelée facteur de mérite thermoélectrique (exprimée en  $T^{-1}$ ). Ce dernier est souvent remplacé par la quantité  $zT$ , valeur sans dimension, facilitant la comparaison entre les différents matériaux. Le facteur de puissance, égal à  $\alpha^2/\rho$  est également un paramètre qui permet de comparer les matériaux. Enfin, il faut noter que la conductivité thermique  $\kappa$  est la somme de deux termes: la conductivité thermique de réseau  $\kappa_L$  due aux phonons et la conductivité thermique électronique  $\kappa_e$  due aux déplacements des porteurs de charge.

Se focalisant d'abord sur l'étude des métaux, les chercheurs se rendirent compte qu'avec des coefficients de Seebeck avoisinant  $\pm 10 \mu V/K$ , la production d'énergie électrique ou la réfrigération utilisant des générateurs thermoélectriques dont le rendement ne dépasserait pas les 1%, n'étaient pas des solutions économiquement viables. Il fallut donc attendre le développement des

semiconducteurs (fin des années 30) pour que l'intérêt de la thermoélectricité soit relancé. En effet, avec des coefficients de Seebeck dépassant les  $100 \mu V/K$ , les rendements des générateurs ainsi obtenus avoisinaient les 5%. Enfin, la conquête spatiale et celle des zones terrestres les plus inaccessibles et inhospitalières, ainsi que la crise pétrolière de 1974, boostèrent les recherches de sources d'énergies alternatives. Aujourd'hui, avec le baril de pétrole à plus de 100 dollars et la nécessité de réduire les émissions de dioxyde de carbone, les enjeux économiques et écologiques liés à une source d'énergie renouvelable, propre, silencieuse et peu coûteuse que représente la production d'électricité utilisant des générateurs thermoélectriques, sont évidents et immenses.

La qualité d'un matériau étant définie par son facteur de mérite thermoélectrique  $zT$ , la recherche de bons matériaux s'oriente donc autour de matériaux ayant un grand coefficient de Seebeck, une faible résistivité électrique et une faible conductivité thermique. Les meilleurs matériaux actuels sont, pour les types p, les tellurures d'antimoine ( $Sb_2Te_3$  et TAGS) et de plomb ( $PbTe$ ), les skutterudites à l'antimoine, le plus souvent dopées au cérium comme  $Ce_xFe_4Sb_{12}$  et pour les hautes températures le manganantimoniure complexe  $Yb_{14}MnSb_{11}$  qui a remplacé le classique p-SiGe en offrant un  $zT$  plus de deux fois supérieur à celui de ce dernier (Figure 1).<sup>[5]</sup> Pour les matériaux de type n, les tellurures de bismuth, plomb, et lanthane ainsi que les skutterudites et le n-SiGe sont les matériaux à plus hauts  $zT$  (Figure 1). Il est remarquable de constater que, excepté le SiGe, tous les matériaux sont des antimoniures ou des tellurures. Cela est probablement dû aux niveaux des bandes p des pnictogènes, situées à des niveaux énergétiques idéalement placés pour former des matériaux qui possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques. Il faut aussi noter que les  $zT$  de ces matériaux ne dépassent pas 1 – 1,2.

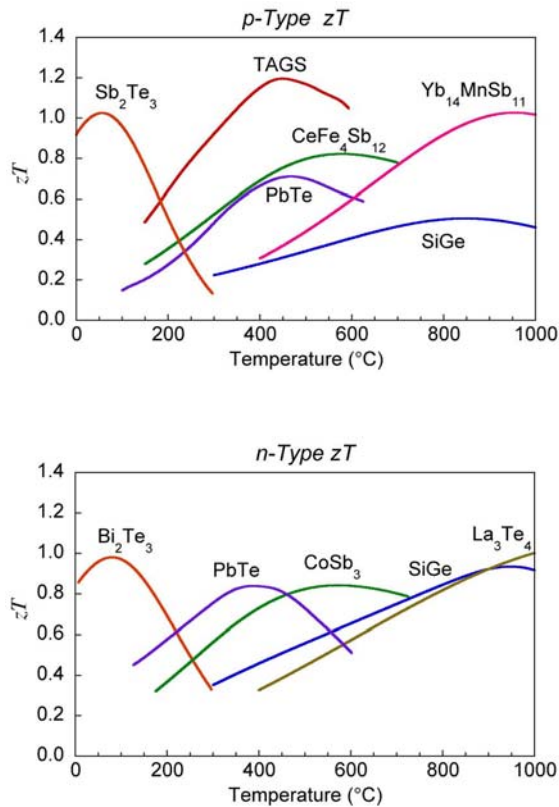


Figure 1. Variation de la figure de mérite thermoélectrique avec la température pour les meilleurs intermétalliques de type p (haut) et de type n (bas)

Malheureusement, le coefficient de Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique sont des paramètres interdépendants. Par conséquent, l'optimisation d'un des paramètres est généralement contrebalancée par la dégradation d'un autre. Par exemple,  $\kappa_c$  et  $\rho$  sont inversement proportionnels puisque reliés par la loi de Wiedemann-Franz  $\kappa_c = L_0 T / \rho$  avec  $L_0$  le facteur de Lorenz. La réduction de la résistivité électrique s'accompagne donc d'une augmentation de la conductivité thermique et n'améliore pas le facteur de mérite thermoélectrique. Cependant, plusieurs "stratégies" peuvent être mises en place pour tenter d'améliorer  $zT$ .

### Maximiser le facteur de puissance

Comme le montre la figure 2, le facteur de puissance  $\alpha^2/\rho$  est maximal dans une zone de concentration de porteurs de charge variant entre  $10^{19}$  et  $10^{21}$  porteurs par  $cm^3$ . Cette zone de concentration correspond à des matériaux semiconducteurs fortement dopés, voire des semi-métaux. Plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre pour ajuster le nombre de porteurs de charge. Une méthode consiste à doper et ajuster le taux de dopage quand cela est possible. Pour cela, la structure du matériau doit être suffisamment flexible pour accepter d'accommoder ces

impuretés. Ceci est d'autant plus vrai quand les taux de dopages sont élevés, on parle alors plutôt de substitution ou d'insertion. Dans de tels cas, il est souhaitable de choisir des systèmes possédant des domaines de solutions solides ( $Ag_xPb_{y-2x}Sb_xTe_y$ ), des structures possédant des sites interstitiels susceptibles d'accueillir un grand nombre d'éléments (phases de Chevrel) ou des squelettes très flexibles et susceptibles de se former avec un grand nombre d'éléments (Clathrates). Une autre méthode dérive du fait que la nature d'un cation de même valence peut faire varier le nombre de porteurs de charge dans des composés plus ioniques tels que les phases de Zintl ou même les oxydes.

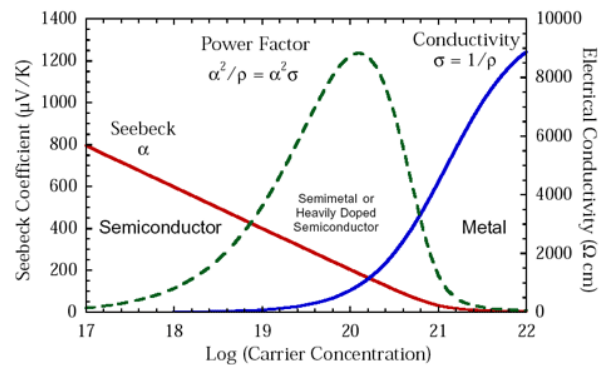


Figure 2. Evolution du coefficient de Seebeck, de la conductivité électrique et du facteur de puissance en fonction de la concentration de porteurs de charge.

Il est rarement possible de découpler le coefficient de Seebeck et la résistivité électrique. Cependant, cela a été réalisé dans le composé  $Yb_{14}Mn_{1-x}Zn_xSb_{11}$  pour lequel il est possible de substituer jusqu'à 70% de manganèse par des atomes de zinc sans pour autant faire varier la valence de l'ytterbium. Cela a pour effet de réduire la résistivité sans pour autant faire diminuer le coefficient de Seebeck car la densité de porteurs de charge n'est pas affectée. Il est d'ailleurs plutôt surprenant de constater que le coefficient de Seebeck ne varie pas jusqu'à  $x = 0,7$  (Figure 3), alors que la résistivité électrique diminue d'environ 20% en passant de  $5 m\Omega \cdot cm$  à  $4 m\Omega \cdot cm$  à 1200K pour  $Yb_{14}MnSb_{11}$  et  $Yb_{14}Mn_{0,7}Zn_{0,3}Sb_{11}$ , respectivement (Figure 4). Ce découplage permet donc d'améliorer la figure de mérite thermoélectrique  $zT$  de 10% par rapport à celle de  $Yb_{14}MnSb_{11}$ , elle atteint 1,1 à 1275K pour le composé  $Yb_{14}Mn_{0,6}Zn_{0,4}Sb_{11}$  (Figure 5). Cette amélioration est évidemment largement due à la baisse de la résistivité.<sup>[8]</sup> Bien entendu, des substitutions atomiques semblables à celles décrites ci-dessus sont envisageables dans bien d'autres systèmes mettant en jeu des métaux de transition.

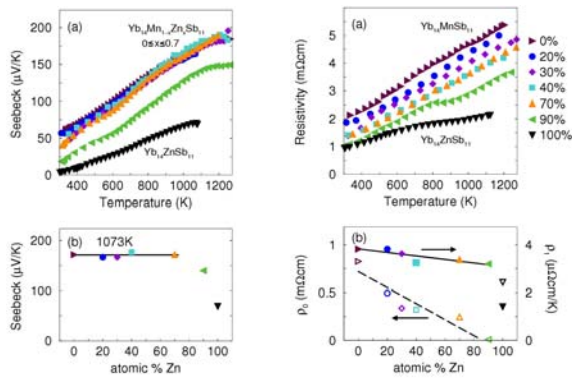


Figure 3. A gauche (a) Mesure du coefficient de Seebeck de la solution solide  $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{11}$   $x = 0,0$  à  $1,0$ . (b) Evolution du coefficient de Seebeck avec la composition à  $1073\text{ K}$ . A droite Mesure de la resistivité électrique de la solution solide  $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{11}$   $1273\text{ K}$  (excepté pour  $\text{Yb}_{14}\text{ZnSb}_{11}$  qui a été mesuré à  $1125\text{ K}$ ). (b) Paramètres  $\rho_0$  et  $\rho_1$  résultant du fit des courbes de variation linéaire avec la température ( $\rho_0 + \rho_1 T$ ).

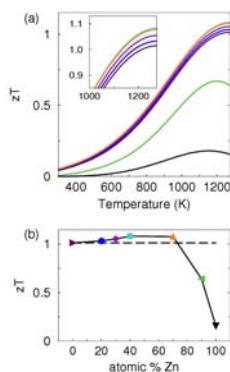


Figure 5. a) Variation des valeurs de  $zT$  avec la température pour  $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{11}$ . Le cadre montre l'agrandissement de la zone où les  $zT$  atteignent leur maximum pour les valeurs de  $x$  comprises entre  $0,4$  et  $0,7$ . (b) Toutes les compositions contenant plus de  $30\%$  de manganèse ont des  $zT$  supérieures à  $1,0$  à  $1275\text{ K}$  avec un maximum de  $1,1$  pour  $x = 0,4$ .

### Minimiser la conductivité thermique de réseau

La conductivité thermique de réseau, due à la diffusion de phonons, est la seule variable rentrant en compte dans le calcul de la figure de mérite thermoélectrique qui ne dépend pas des autres propriétés de transport. Réduire la conductivité thermique revient donc à réduire le libre parcours moyen des phonons. Ce paramètre est d'autant plus faible que la structure d'un matériau est complexe (maille volumineuse, nombre élevé d'atomes dans la maille) ou présente

du désordre dû à une occupation mixte des sites cristallographiques ou bien à la présence de positions interstitiels, comme dans les phases de Chevrel (Figure 6).

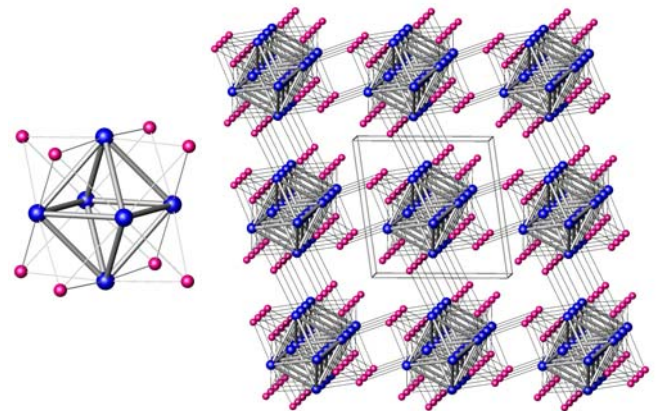


Figure 6 a) le building block  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . b) la structure tri-dimensionnelle des phases de Chevrel, on notera les nombreuses cavités susceptibles d'accueillir des atomes interstitiels.

Ainsi, comme le montre la figure 7, la présence d'atomes interstitiels A et ce, quelque soit la nature de A (lanthanides, alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition), la conductivité thermique est abaissée de plus d'un facteur deux. Cependant, la qualité des phases de Chevrel pour des applications thermoélectriques est limitée par la faible valeur de leur coefficient de Seebeck.<sup>[9]</sup>

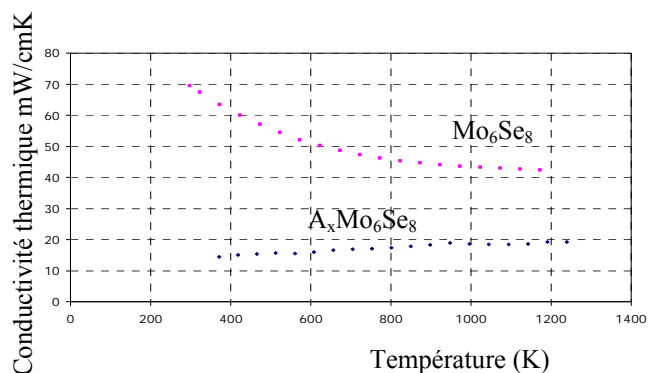


Figure 7. Variation de la conductivité thermique avec la température pour une phase de Chevrel qui ne contient pas d'éléments interstitiels ( $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  en rose) et pour une phase de Chevrel qui contient des éléments interstitiels A ( $\text{A}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$  en bleu).

Les composés à cages comme les clathrates (figure 8) ou les skutterudites ont aussi l'avantage de posséder de larges cavités dans lesquelles se trouvent des atomes qui se comportent comme de

véritables centres résonnants et augmentent la diffusion des phonons.<sup>[10]</sup>

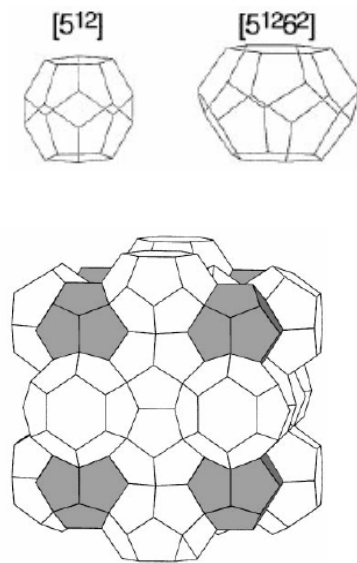


Figure 8. a) Représentation de la structure cubique des clathrates de type I. b) détail des deux types de cages formant leur structure :  $5^{12}$  pour une cage constituée de 12 faces pentagonales (en gris), et  $5^{12}6^2$  pour une cage constituée de 2 faces hexagonales et 12 pentagonales.

### Satisfaire le concept Phonon-Glass-Electron-Crystal (PGEC)

Le concept PGEC a été proposé par Slack et définit un bon matériau thermoélectrique conduisant les électrons comme un cristal parfait et diffusant les phonons comme un verre.<sup>[10]</sup> Bien entendu, minimiser la conductivité thermique et maximiser le facteur de puissance vont dans ce sens. Par contre, le matériau idéal nous offrirait la possibilité d'ajuster l'un sans pour cela faire varier ou dégrader l'autre. Pour cela, il serait préférable que la conduction électronique et la conduction phononique soient régies par deux réseaux ou sous réseaux distincts. On peut raisonnablement penser que ce cas de figure parfait n'existe pas mais que la structure de certains composés s'approche de ce cas de figure, en particulier celle de certaines phases de Zintl. Un exemple approchant de ce concept peut être trouvé dans la solution solide  $\text{CaZn}_2\text{Sb}_2 - \text{YbZn}_2\text{Sb}_2$ . En effet, la substitution Ca – Yb, crée du désordre puisque les sites cationiques sont occupés en même temps par ces deux cations. La première conséquence est la minimisation de la conductivité thermique pour un taux de substitution de 50%, (composition  $\text{Ca}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ), comme prévu par la théorie. De plus, dans le cas d'occupation mixte, la conductivité thermique est quasiment

indépendante de la température, comme dans le cas des verres (Figure 9).<sup>[12]</sup>

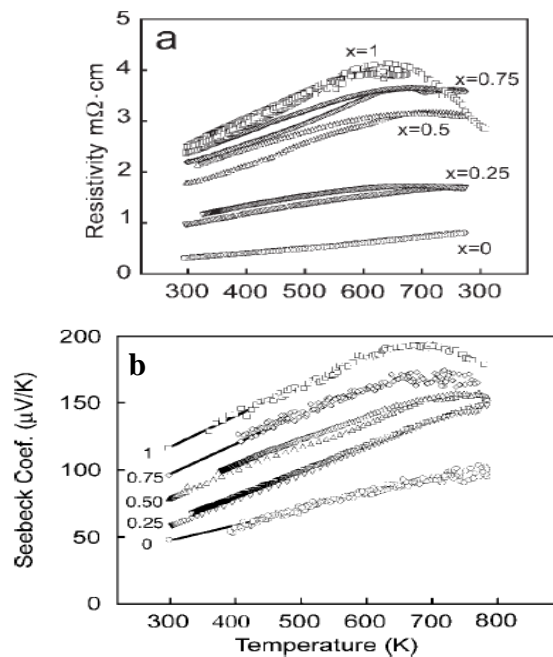


Figure 10. Variation de la résistivité électrique (haut) et variation du coefficient de Seebeck (en bas) avec la température pour  $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ .

La deuxième conséquence, sur laquelle nous reviendrons plus loin dans ce manuscrit, est la variation quasi linéaire de la résistivité électrique et du coefficient de Seebeck avec le taux de substitution (Figure 10). Ainsi, la simple substitution cationique fait à la fois baisser la conductivité thermique et permet d'ajuster le taux de porteurs de charge.<sup>[11]</sup>

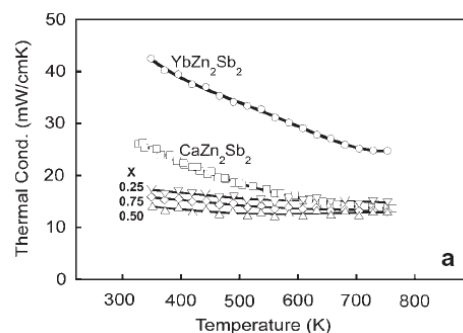


Figure 11. variation de la conductivité thermique total en fonction de la température pour  $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$

Outre l'optimisation de la figure de mérite thermoélectrique de chaque matériau, il faut également prendre en compte les problèmes liés à la

fabrication d'un générateur thermoélectrique et essayer d'en maximiser le rendement global.

## Conclusion

Aujourd'hui, les enjeux économiques et écologiques liés au développement de sources d'énergie alternatives comme conversion thermoélectrique n'ont jamais été aussi grands. Les activités de recherche focalisées autour de ce mot clé n'ont d'ailleurs jamais été aussi nombreuses en terme de publications, projets ou création de consortium. La découverte de nouveaux matériaux encore plus performants et couvrant toutes les gammes de température reste un objectif de taille. Pour cela, de nombreux systèmes comme les siliciures de métaux de transition, clathrates, skutterudites, antimoniures et tellures divers, ou oxydes, sont en cours d'investigation. De même, les matériaux de basse dimensionnalité font l'objet de nombreuses études même s'il faut pondérer l'intérêt des nanomatériaux pour des applications à moyenne ou haute température. Toujours dans le but d'améliorer les propriétés thermoélectriques, des études sur les nanocomposites ont aussi débutées récemment.

Parallèlement, à la recherche de matériaux, des problèmes relevant plus de l'ingénierie et même de la métallurgie ont été adressés pour répondre aux besoins que nécessite le passage à l'application, c'est-à-dire à la fabrication de thermogénérateurs. En effet, l'incorporation de thermoéléments dans un dispositif électrique doit être réalisée de façon à préserver leurs performances thermoélectriques. Aussi, les pertes dues aux interfaces entre les différents éléments de fabrication doivent être minimisées (résistances de contact, échanges thermiques...). La résolution de ces véritables verrous technologiques passe par la modélisation des systèmes, par des études systématiques des différents systèmes brasures/thermoéléments, par des études de vieillissement des thermoéléments ainsi que des dispositifs complets.

## Références et lectures conseillées

- [1] Nature Materials 2008, 7, 105-114  
Snyder G.J., Toberer E.S.
- [2] Dalton Transactions 2007, 21, 2099  
Kauzlarich S.M., Brown S.R., Snyder G.J.
- [3] Chemistry of Materials **2008**, 20, 3412.  
Brown SR, Toberer E, Okeda T., Cox C.,  
Gascoin F., Kauzlarich S.M., Snyder G.J.
- [4] Journal of Alloys and Compounds, **2007**,  
431, 262.  
Schmidt A.M., McGuire M.A., DiSalvo  
F.J., Gascoin F., Snyder G.J.

- [5] Advanced Functional Materials, **2005**, 15,  
1860.  
Gascoin F., Ottensmann S., Stark D., Haile  
S.M., Snyder G.J.
- [6] Journal of Materials Chemistry **2008**, 18,  
842.  
Beekman M, Nolas G.S.
- [7] Journal of Applied Physics 2007, 102  
103719  
Martin J., Nolas G. S., Wang, H., Yang, J.