

Thermodynamique hors équilibre : Application thermoélectrique.

Christophe Goupil, CRISMAT ENSICAEN
6 Bd Maréchal Juin, 14000 Caen, France.
Christophe.goupil@ensicaen.fr

1 Rappels d'équilibre.

Entre deux états d'équilibres *voisins ou non l'un de l'autre* on a l'égalité,

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

qui traduit la conservation de l'énergie et sa transformation éventuelle. L'énergie interne U étant une fonction d'état, Il est clair que cette égalité est vraie quelque soit le chemin choisi pour l'évolution du système. Par contre, rien ne dit que lors du processus une fraction du travail ne se dégrade pas en chaleur, ni qu'une fraction de la chaleur ne produise du travail.

Ainsi l'égalité $dQ = TdS$ n'est vraie que dans le cas des transformations quasi-statiques. En règle générale,

$$\Delta Q \neq T\Delta S$$

$$\Delta W \neq -P\Delta V + \mu_1\Delta N_1 + \dots + \mu_n\Delta N_n$$

Ainsi il n'est pas évident que l'accroissement d'entropie ne provienne pas aussi en partie d'une contribution des $\mu_i\Delta N_i$ par entropie de mélange par exemple. Par contre, dans un processus quasi-statique, le processus est réalisé par succession d'équilibre selon une durée sera longue vis à vis des temps de relaxation internes du système. Ainsi chaque grandeur intensive reste parfaitement définie à chaque instant au cours du processus. Il en résulte que dans ce cas

$$\text{quasi-statique: } dQ = dU - dW = TdS$$

$$\text{quasi-statique: } dW = -PdV + \mu dN$$

Où μdN est la part de travail associée à la variation de la quantité de matière. Notons que la notion d'évolution quasi-statique d'un système permet de comprendre la validité de descriptions de comportements hors équilibres, donc irréversibles, dès

lors que ces derniers mettent en jeu des variations lentes des potentiels thermodynamiques du système, au regard des temps caractéristiques internes. En d'autres termes, comme nous le verrons, l'équilibre devient un cas particulier des comportements hors équilibres mais stationnaires. Ce point est précisé dans la suite.

2 Potentiel chimique et électrochimique.

2.1 Potentiel Thermodynamique.

La notion de potentiel thermodynamique est généralement comprise comme une notion définie à l'équilibre. Ainsi le liquide contenu dans un récipient fermé pourra être caractérisé par sa température et son champ de pression qui sont des grandeurs statiques aussi longtemps que l'on peut considérer ce récipient comme un système isolé. Selon le problème à étudier on considèrera le potentiel température, ou pression, ou autre grandeur intensive. Dans tous les cas il est clair que la capacité à définir, et mieux encore, à mesurer ces potentiels, ou plus exactement les différences de potentiel par rapport à une valeur de référence, garantit au sens thermodynamique du terme, que le système étudié est:

- Soit à l'équilibre, auquel cas les potentiels n'évoluent pas au cours du temps.
- Soit dans un régime stationnaire, régime pour lequel les potentiels restent définis, évoluant le cas échéant lentement au regard des temps de relaxation interne du système.

Attention, un état d'équilibre ne signifie pas nécessairement que le potentiel thermodynamique est constant partout dans le système, mais uniquement qu'aucun flux permanent n'est présent dans le système. Il peut parfaitement exister une différence de potentiel d'un potentiel thermodynamique dans le système, mais celle-ci n'induit aucun flux. Ainsi, par exemple, les différences de pression entre les niveaux de liquide dans le système précité ou encore la tension continue aux bornes d'un condensateur comportant un diélectrique parfaitement isolant. Dans ces cas il est alors aisé de construire un nouveau potentiel qui, lui,

sera constant.

Le régime stationnaire ne diffère donc de l'équilibre que par l'existence de flux induit par des différences de potentiel thermodynamique, courant électrique, flux de chaleur, écoulement de fluide...

2.2 Potentiel chimique.

Le potentiel chimique est la grandeur intensive μ_c associée au nombre de particules N dans le système. Dans le cas de particules chargées on construit la grandeur potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$ pour prendre en compte le caractère chargé des particules et sa conséquence sur la distribution des populations. Soit pour un barreau de matériau homogène soumis à une différence de potentiel électrique Φ :

$$\tilde{\mu} = \mu_c + q\Phi = \mu_c + \mu_e$$

où q est la charge éventuelle de la particule. Le premier terme est généralement oublié en présence de particules chargées car de moindre grandeur que le second. En revanche il est le seul pertinent pour des particules neutres, et contribue aux riches heures de la thermochimie! Le second terme donne la force dérivant d'un potentiel scalaire:

$$F = -\nabla\mu_e = -e\nabla\Phi.$$

Un exemple simple peut être donné avec une jonction PN à l'équilibre (figure 1), en l'absence de polarisation et avec polarisation inverse (figure 2).

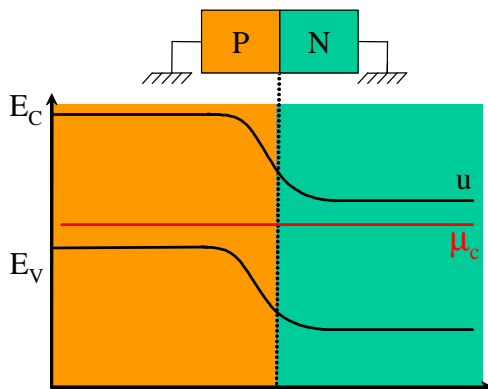


Figure 1 : Jonction PN à l'équilibre thermique.

Dans cet exemple très classique il est important de remarquer que:

- L'équilibre est signifié par la valeur constante de

μ_c à travers toute la structure à l'équilibre.

- L'énergie interne est fixée par les dopages respectifs des régions P et N.
- La variation d'énergie interne est localement donnée par μdN .
- La différence de potentiel mesurable aux bornes de la diode à l'équilibre est nulle. En effet le voltmètre mesure la variation de potentiel électrochimique $\Delta\tilde{\mu}$ qui est ici nulle, et non la variation d'énergie interne.
- Si l'on polarise la jonction sous une différence de potentiel Φ , on mesurera $\Delta\tilde{\mu} = e\Phi$.

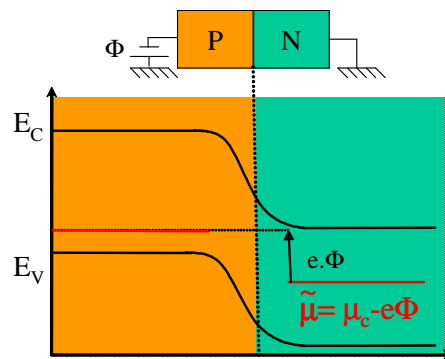


Figure 2 : Jonction PN à l'équilibre thermique et sous polarisation électrique inverse.

3 Générateur thermoélectrique...à gaz.

3.1 Présentation.

Le cycle du générateur thermoélectrique peut, en première approximation, se décrire comme un cycle de Carnot composé de deux portions isothermes et deux portions adiabatiques. Bien qu'approximative cette approche permet de comprendre les principaux mécanismes mis en jeu, nous nous en contenterons dans cette présentation. On peut alors raisonner sur une particule chargée parcourant le cycle thermoélectrique qui dans le cas idéal sera (figure 3):

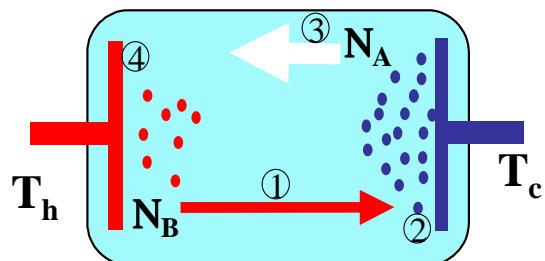


Figure 3 : Générateur thermoélectrique à « gaz d'électrons ».

- 1) Parcours adiabatique, "ballistique", depuis le réservoir "chaud" vers le réservoir "froid". Durant ce parcours, le porteur conserve son énergie totale.
- 2) "Isotherme" durant laquelle le porteur échange de l'énergie avec le réservoir "froid".
- 3) Parcours adiabatique, "ballistique", depuis le réservoir "froid" vers le réservoir "chaud". Durant ce parcours, le porteur conserve son énergie totale.
- 4) "Isotherme" durant laquelle l'électron échange de l'énergie avec le réservoir "chaud".

On retrouve bien les deux étapes isothermes et deux étapes qui seraient adiabatiques si la particule n'interagissait pas avec son environnement c'est à dire si:

- 1) La conductivité électrique était infinie, pour rendre nulle la production d'entropie par production Joule.
- 2) La conductivité thermique était nulle pour rendre nulle la production d'entropie par écoulement de chaleur.

Dans ce cas aucune irréversibilité n'est produite et le rendement du thermogénérateur est donné par le rendement de Carnot de cette machine ditherme:

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

3.2 Générateur plus réaliste.

Le raisonnement précédent basé sur le parcours d'une particule chargée, néglige le fait que les populations mises en jeu sont différentes selon les portions du cycle. Une approche plus réaliste consiste à considérer la vitesse et le nombre de particules associées aux flux adiabatiques. On peut alors construire un cycle élémentaire entre deux isothermes. Par analogie avec les cycles "Pression-Volume" des gaz, le cycle thermoélectrique se décrit comme un cycle $\mu - N$ [Cronin] . $d\mu \cdot dN$ est le travail infinitésimal produit et $dS \cdot dT$ la chaleur échangée. L'efficacité peut s'écrire:

$$\eta = \frac{-d\mu \cdot dN}{dS \cdot dT}$$

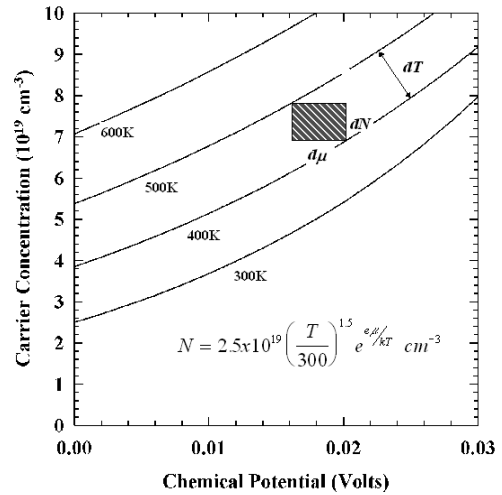


Figure 4 : Cycle μN pour un gaz d'électrons. (cf Cronin B. Vining)

A ce stade il convient de considérer plus précisément les mécanismes en jeu lors des étapes d'un tel cycle et en particulier de qualifier les effets couplés induits par les différences de potentiel thermique et électriques. La thermodynamique des états d'équilibre ne suffit alors plus, Il faut envisager les comportements hors équilibre. Ceci est l'objet de l'approche des phénomènes irréversibles qui suit.

4 Thermodynamique hors équilibre.

4.1 Présentation.

Le problème posé concerne essentiellement la définition des grandeurs thermodynamiques lorsque l'équilibre thermodynamique est rompu. Dans le cas le plus général les grandeurs thermodynamiques, en particulier les potentiels, ne sont pas définis hors équilibre. Il existe cependant un cas pour lequel il est possible d'étendre la description d'équilibre à un comportement hors équilibre. La principale condition de validité de cette démarche concerne l'évolution du système qui doit rester lente devant les temps caractéristiques de ce dernier [Callen1948]. On parle alors de comportement stationnaire. Ainsi, on peut relier les gradients de potentiels thermodynamiques avec les flux d'énergie et d'entropie. Cette démarche a été formalisée très généralement par Onsager en 1931[Onsager1931]. Bien que les relations obtenues ne soient pas nécessairement linéaires, nous limitons l'étude à ce cas. La description du processus est alors très proche de la définition d'un processus quasi-statique au sens où les grandeurs thermodynamiques restent définies durant l'évolution du système. On peut montrer qu'alors les grandeurs

thermodynamiques du système s'ajustent pour minimiser la production d'entropie, comme dans le cas de l'effet Seebeck où l'effet d'un gradient thermique est contrebalancé par celui du gradient de potentiel électrique. Au niveau microscopique la description des processus peut se faire au travers de l'étude des fluctuations microscopique que l'on associe aux processus de microréversibilité. On peut alors parler de "stabilisation générale" [Rocard1967]. En considérant le couplage des différents phénomènes irréversibles on aboutit à une forme de diffusion généralisée.

4.2 Transport Général.

On considère un jeu de variables mesurables α_i dans un système hors équilibre:
La variation de ces grandeurs est liée à la variation d'entropie, au premier ordre, selon:

$$dS = \sum_i \gamma_i d\alpha_i$$

On définit alors une force généralisée,

$$\gamma_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i}$$

L'approche de Onsager consiste à écrire la variation temporelle des variables thermoélectriques comme résultant d'interférences entre les différents processus:

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} = \sum_j L_{ij} \gamma_j$$

où L_{ij} est une mesure des interférences du processus j sur le cours du processus i . Elle correspond à la fonction de corrélation entre les deux processus: $\langle i, j \rangle$. La difficulté est d'identifier les forces γ_j du problème. Par ailleurs Il est souvent plus facile de connaître les flux d'entropie que l'entropie elle-même. On écrira donc:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \gamma_i \frac{\partial \alpha_i}{\partial t}$$

Illustrons la description force et flux et sa production d'entropie associée dans un cas simple...

4.3 Entropie de conduction thermique.

On considère deux système R et R' de capacités calorifiques C et C' initialement aux températures T_1 et T'_1 et évoluant vers les températures finales T_2 et T'_2 . Les transferts d'énergie de l'un des systèmes vers l'autre ne sont pas réversibles, cela pourrait être le cas si l'énergie échangée était sous forme de travail...mais ce n'est évidemment pas le cas. L'entropie étant une fonction d'état, le calcul de l'entropie produite ΔS_{irr} peut s'effectuer en utilisant le chemin que l'on veut. Dans le cas réversible l'expression est connue, puisqu'alors $dS = \frac{dQ}{T}$, ce qui revient à considérer que l'échange de chaleur s'effectue sans échange de matière[Rocard] .

$$\Delta S_{irr} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} dT + \int_{T'_1}^{T'_2} \frac{C'}{T} dT$$

Le bilan des chaleurs perdues et gagnées s'écrit:

$$\int_{T_1}^{T_2} C dT + \int_{T'_1}^{T'_2} C' dT = 0$$

$$dQ = -dQ'$$

Au niveau élémentaire le long du flux, le processus revient à transférer la quantité de chaleur dQ depuis un site à la température T vers un site à la température T' . L'entropie générée ainsi par tranche de matière parcourue s'écrit donc:

$$dS_{irr} = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) dQ$$

En considérant $\frac{dQ}{dt}$ le flux de chaleur par unité de surface et de temps il vient:

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_{irr} = \frac{dQ}{dt} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right)$$

On voit directement apparaître l'expression de la force et du flux dans ce cas:

$$\text{Force : } \nabla\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\text{Flux : } \frac{dQ}{dt}$$

5 Application à la thermoélectricité.

Les différents flux pertinents dans le cas d'une application thermoélectrique sont:

$$\left| \vec{J} \right| = \frac{dN}{dt} : \text{ Flux de particules}$$

$$\left| \vec{W} \right| = \frac{dU}{dt} : \text{ Flux d'énergie totale}$$

$$\left| \vec{S} \right| = \frac{dS}{dt} : \text{ Flux d'entropie}$$

$$\left| \vec{Q} \right| = T \frac{dS}{dt} : \text{ Flux de chaleur}$$

avec pour chacun une loi de continuité du type

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{source} = 0$$

La production volumique est donnée par

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} - \text{source}$$

Des lois de conservation il vient:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 : \text{ conservation de la matière.}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{W} = 0 : \text{ conservation de l'énergie.}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{S} = \overset{0}{S} \text{ production d'entropie}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{Q} = \vec{\nabla} \cdot (T \cdot \vec{S}) \text{ production de chaleur}$$

pour chaque élément n de volume considéré à l'équilibre local¹ on a:

¹L'approche de Onsager considère des régimes dans lesquels les fonctions de distribution sont à l'équilibre, c'est à dire l'égalité entre les termes de flux et ceux de collision.

$$T_n \partial S_n = \partial U_n - \mu_n \partial N_n$$

donc

$$T \vec{S} = \vec{W} - \mu \vec{J}$$

$$\vec{Q} = \vec{W} - \mu \vec{J}$$

Le flux de chaleur est donc la différence entre le flux d'énergie total et le flux d'énergie électrochimique. il vient,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{Q} = -\vec{\nabla} \mu \cdot \vec{J}$$

La production de chaleur est directement associée à la diminution du potentiel chimique.

De même²,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{S} = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \vec{W} - \vec{\nabla} \left(\frac{\mu}{T} \right) \cdot \vec{J}$$

où l'on identifie :

courant	force
$-\vec{J}$	$\vec{\nabla} \left(\frac{\mu}{T} \right)$
\vec{W}	$\vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right)$

Il est cependant plus parlant de construire en variables

$$\left\{ -\vec{J}, \vec{Q} \right\} \text{ plutôt que } \left\{ -\vec{J}, \vec{W} \right\}.$$

La transformation est immédiate en développant :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{S} = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \vec{W} - \vec{\nabla} \left(\frac{\mu}{T} \right) \cdot \vec{J} = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \left[\vec{W} - \mu \vec{J} \right] - \frac{1}{T} \vec{\nabla}(\mu) \cdot \vec{J}$$

il vient:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{S} = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \vec{Q} - \frac{1}{T} \vec{\nabla}(\mu) \cdot \vec{J}$$

²Cette expression étant obtenue du fait de $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$ et

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{W} = 0$$

où l'on identifie :

$$\begin{array}{cc} \text{Courant} & \text{force} \\ -\vec{J} & \frac{1}{T}\vec{\nabla}(\mu) \\ \vec{Q} & \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \end{array}$$

Sous cette dernière forme il apparait clairement que la production d'entropie provient donc de deux termes:

- 1) Flux de chaleur, de pure conduction thermique, depuis les hautes vers les basses températures.
- 2) Accroissement de l'entropie dû à la dégradation du potentiel chimique.

En suivant l'approche de Onsager entre force et flux il suffit alors d'attribuer aux deux flux

$$\left\{ -\vec{J}, \vec{Q} \right\}$$

des contributions des deux forces

$$\left\{ \left(\frac{1}{T}\right)\vec{\nabla}\mu, \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \right\}, \text{ d'où}$$

$$-\vec{J} = L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{12}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\vec{Q} = L_{21}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{22}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$$

En l'absence de champ magnétique, ou de champ de Coriolis, les lois de la dynamique étant symétriques vis à vis du passé et du futur on a³,

$$L_{21} = L_{12}$$

6 Coefficients Thermoélectriques.

Les coefficients cinétiques L_{ij} sont spécifiques du milieu considéré et reliés par les processus électriques et thermiques.

³Les relations de Onsager s'appliquent à des processus dits irréversibles. Pour autant la symétrie des relations impose que le renversement du temps reste possible dans les processus microscopiques. La microréversibilité est donc affirmée.

6.1 Conductivité thermique.

Par définition,

$$\left[\vec{Q} \right]_{J=0} = -\kappa \vec{\nabla}T$$

avec κ en $W.K^{-1}.m$.
donc,

$$\kappa = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{T^2L_{11}} = \frac{D}{T^2L_{11}}$$

avec $D = (L_{11}L_{22} - L_{12}^2)$ qui a les dimensions d'un coefficient de diffusion ($K^2m^{-2}sec^{-2}$).

En écrivant κ en deux termes,

$$\kappa = \frac{L_{22}}{T^2} - \frac{L_{12}^2}{T^2L_{11}}$$

On fait apparaître:

- $\frac{L_{22}}{T^2}$ le terme de pure origine thermique sans transport de matière
- $-\frac{L_{12}^2}{T^2L_{11}}$ la contribution à la conductivité due au transport de matière.

6.2 Conductivité électrique isotherme.

\vec{J} étant un flux de particules, $e\vec{J}$ est une densité surfacique de courant électrique. En régime isotherme, l'égalité de Onsager donne:

$$\left[e\vec{J} \right]_{\nabla T=0} = eL_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu$$

par ailleurs l'expression de la loi d'ohm donne

$$e\vec{J} = \sigma \vec{E} \text{ où } \vec{E} = -\vec{\nabla}\left(\frac{\mu}{e}\right) \text{ donc:}$$

$$\left[e\vec{J} \right]_{\nabla T=0} = e^2L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\left(\frac{\mu}{e}\right)$$

d'où,

$$\sigma = \frac{e^2 L_{11}}{T}$$

Remarque: On considère le cas isotherme donc $\nabla\mu = \nabla\mu_e$ qui est une véritable force électromotrice, sans aucune contribution $\nabla\mu_c$ du potentiel chimique...donc pas de contribution de type thermocouple.

6.3 Entropie générée par le transport d'une particule.

De ce qui précède on peut écrire, $\vec{J} = -\sigma \frac{\vec{\nabla}\mu_e}{e^2}$ donc

$$\vec{\nabla}\mu_e = -e^2 \frac{\vec{J}}{\sigma} = -\frac{T}{L_{11}} \vec{J}$$

donc

$$\vec{S} = \frac{\vec{Q}}{T} = L_{21} \frac{1}{T^2} \vec{\nabla}\mu_e + \frac{1}{T} L_{22} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\vec{S} = -\frac{L_{21}}{TL_{11}} \vec{J} + \frac{L_{22}}{T} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$$

Le flux d'entropie apparaît constitué de deux contributions:

- $\frac{L_{22}}{T} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$: générée par le flux de chaleur.
- $-\frac{L_{21}}{TL_{11}} \vec{J}$: générée par le flux de particules.

Il faut noter ici que le flux de chaleur $\vec{Q} = T \vec{S}$ contient donc à la fois la chaleur transportée par conduction et la chaleur transportée par les particules, convection, au travers d'une entropie par particule S_J . Il apparaît alors,

$$\vec{Q} = T \vec{S} = TS_J \vec{J} + L_{22} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$$

S_J est alors appelée *Entropie transportée par particule*,

$$S_J = -\frac{L_{21}}{TL_{11}}$$

ce qui est fondamental pour la thermoélectricité, en effet le coefficient Seebeck s'écrit $\frac{S_J}{e}$.

Résumé

$$\begin{aligned} L_{11} & \frac{T}{e^2} \sigma \\ L_{12} & -\frac{T^2}{e^2} \sigma S_J \\ L_{22} & \frac{T^3}{e^2} \sigma S_J^2 + 1 \end{aligned}$$

7 Effet Peltier.

On considère une jonction isotherme constituée de deux matériaux A et B . On a:

$$\vec{W} = \vec{Q} + \mu \vec{J}$$

Comme dans le cas de la jonction PN μ et \vec{J} sont constants à la traversée de la jonction⁴. Or les deux matériaux étant dissemblables il existe une discontinuité de \vec{W} à la jonction due à la marche de potentiel à franchir. La conservation de l'énergie est alors préservée par un échange de chaleur Q entre les matériaux. $Q_A - Q_B = U_A - U_B$.

$$\vec{Q}_A - \vec{Q}_B = T \cdot (S_J^B - S_J^A) \cdot \vec{J}$$

Il apparaît que le flux de chaleur échangé au niveau de la jonction dépend de la différence des entropies portées par la particule au franchissement de la jonction.

$$\Pi_{AB} = \frac{T}{e} (S_J^B - S_J^A)$$

qui a les dimensions d'une force électromotrice.

⁴ μ est constant car la jonction est isotherme. En présence d'un gradient thermique la situation serait assez semblable du fait de la faible dépendance en température.

Le flux de chaleur Peltier peut être vu comme un flux suppléant la discontinuité dans le flux d'entropie par particules au passage de la jonction soit:

$$\begin{aligned}\vec{S}_B - \vec{S}_A &= (S_J^B - S_J^A) \cdot \vec{J} \\ \vec{Q}_B - \vec{Q}_A &= \Pi_{AB} \cdot e \cdot \vec{J}\end{aligned}$$

Le flux Peltier est donc proportionnel au courant électrique appliqué. La dissipation Joule étant proportionnelle au carré du courant, il apparaît immédiatement que le Coefficient de Performance (COP) d'une machine fonctionnant par effet Peltier est une fonction non monotone du courant appliqué. L'illustration de l'effet Peltier est parfaitement rendu si l'on observe le comportement d'une jonction PN polarisée [Pipe2002]:

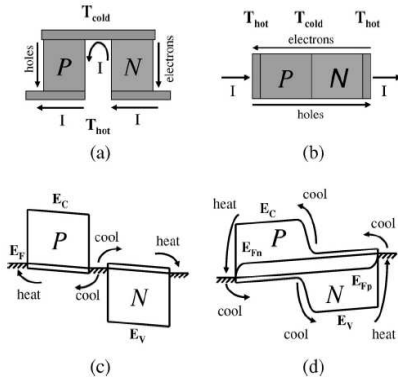


FIG. 3. Illustration and band structure of (a),(c) conventional Peltier cooler and (b),(d) p-n junction diode. Note that the direction of current to achieve the same cooling profile is different in the two cases.

Figure 5 : Effet Peltier sur une jonction PN.
Cf [Pipe2002]

8 Effet Thomson.

Il s'agit ici de décrire le comportement des flux électriques et de chaleur en présence d'un gradient de température. On est ici en présence d'un matériau homogène et non d'une jonction comme dans le cas précédent. En appliquant l'expression de la conservation de l'énergie $\vec{\nabla} \cdot \vec{W} = 0$ on va pouvoir extraire les termes de source volumique:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{W} = 0 &= -\vec{\nabla} \cdot \left(\frac{L_{12}}{L_{11}} \right) \cdot \vec{J} - \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{D}{L_{11}} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \right) \\ &- \frac{T}{L_{11}} J^2 - \frac{TL_{12}}{L_{11}} \vec{J} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{\partial \rho}{\partial t} - source\end{aligned}$$

$$\text{or } \frac{L_{12}}{L_{11}} = TS_J \text{ donc}$$

$$\vec{\nabla} \left(\frac{L_{12}}{L_{11}} \right) = T \vec{\nabla} (S_J) + S_J \vec{\nabla} (T)$$

donc

$$\begin{aligned}\left[\vec{J} \cdot S_J \vec{\nabla} (T) + \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{D}{L_{11}} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \right) + \frac{TL_{12}}{L_{11}} \vec{J} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \right] \\ + \left[T \vec{J} \cdot \vec{\nabla} (S_J) + \frac{T}{L_{11}} J^2 \right] = \frac{\partial \rho}{\partial t} + source\end{aligned}$$

$$\vec{J} \cdot S_J \vec{\nabla} (T) + \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{D}{L_{11}} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \right)$$

or

$$+ \frac{TL_{12}}{L_{11}} \vec{J} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{D}{L_{11}} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \right)$$

donc,

$$\left[\vec{\nabla} \cdot \left(\frac{D}{L_{11}} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \right) \right] + \left[T \vec{J} \cdot \vec{\nabla} (S_J) + \frac{T}{L_{11}} J^2 \right] = \frac{\partial \rho}{\partial t} + source$$

On identifie le premier terme de transfert de chaleur par conduction thermique :

Il reste donc les termes de source:

$$source = T \left[\vec{J} \cdot \vec{\nabla} (S_J) + \frac{J^2}{L_{11}} \right]$$

Du point de vue de l'entropie produite, on considère l'entropie totale générée et on lui soustrait les termes de conduction de chaleur. Il reste alors les deux termes:

- Entropie Joule: $\frac{J^2}{L_{11}}$
- Entropie Thomson: $\vec{\nabla} (S_J) \cdot \vec{J}$

La contribution Joule extrait l'entropie produite par le flux de courant électrique. La contribution Thomson injecte ou extrait de l'entropie pour fournir le flux d'entropie par particule S_J . On voit donc apparaître deux termes de source volumique. Le premier terme

correspond à la dissipation Joule, cf $\sigma = \frac{e^2 L_{11}}{T}$. Le second terme correspond à la dissipation Thomson. On définit le coefficient Thomson par rapport au gradient

thermique et au courant électrique appliqué. En posant

$$\Pi = \frac{S_J}{e} T \text{ il vient, } \tau = \frac{d\Pi}{dT} - \frac{S_J}{e}$$

Il est important de noter que le coefficient Thomson s'écrit comme une chaleur spécifique. De fait il est parfois nommé "chaleur spécifique de l'électricité". Il faut noter que le terme Thomson n'est pas nécessairement positif. Il peut correspondre à une production ou une absorption de chaleur selon le sens de variation de $S_J(T)$. En termes simples, l'effet Thomson est une généralisation de l'effet de pompage induit par une variation de l'énergie interne. Dans le cas Peltier, la variation d'énergie interne est directement imposée par la courbure des bandes au passage de la jonction. Dans le cas de l'effet Thomson,

le terme $\frac{dS_J}{dT}$ traduit lui aussi une variation de l'énergie interne, donc une "courbure" des bandes qui entraîne tout naturellement une production-absorption volumique de chaleur.

9 Effet Seebeck.

On se place en condition de courant électrique nul et en présence d'un gradient de température. On considère deux fils de matériaux A et B soudés en boucle. Les deux soudures sont respectivement aux températures $T_1 < T_2$. On ouvre la branche B et on y place un voltmètre en série, en un point où la température vaut T' . On considère le voltmètre électriquement isolant et thermiquement totalement conducteur. On a,

$$-\vec{J} = L_{11} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu + L_{12} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = \vec{0}$$

On trouve immédiatement,

$$\vec{\nabla} \mu = -S_J \vec{\nabla} T$$

La seconde équation de Onsager s'écrit inchangée selon ses deux écritures équivalentes,

$$\vec{Q} = L_{21} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu + L_{22} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\vec{Q} = TS_J \vec{J} + L_{22} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right)$$

qui se réduit donc à,

$$\vec{Q} = L_{22} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{L_{22}}{T^2} \vec{\nabla} (T)$$

où l'on peut comparer à l'expression de la conductivité thermique calculée précédemment,

$$\left[\vec{Q} \right]_{J=0} = -\kappa \vec{\nabla} T$$

$$\kappa = \frac{L_{22}}{T^2} - \frac{L_{12}^2}{T^2 L_{11}}$$

On vérifie bien que dans ce cas le terme de conductivité induit par le couplage avec le transport de matière (L_{12}) est ici naturellement absent.

Si on intègre maintenant sur le circuit précédent on trouve,

$$\mu_2 - \mu_1 = -\int_{T_1}^{T_2} S_J^A dT$$

$$\mu_2 - \mu_{right} = -\int_{T'}^{T_2} S_J^B dT$$

$$\mu_{left} - \mu_1 = -\int_{T_1}^{T'} S_J^B dT$$

donc,

$$\mu_{right} - \mu_{left} = \int_{T_1}^{T_2} (S_J^B - S_J^A) dT$$

La tension mesurée par le voltmètre est donc simplement:

$$V = \frac{1}{e} (\mu_{right} - \mu_{left})$$

$$= \frac{1}{e} \int_{T_1}^{T_2} (S_J^B - S_J^A) dT$$

Par définition le pouvoir thermoélectrique du Thermocouple est donné par,

$$\mathcal{E}_{AB} = \frac{\partial V}{\partial T_2} = \frac{S_J^B(T_2)}{e} - \frac{S_J^A(T_2)}{e}$$

où $\frac{S_J^i(T)}{e}$ est appelé pouvoir thermoélectrique (TEP) du matériau i.

La mesure du TEP est donc bien une mesure du flux d'entropie par particule.

10 Cas des semiconducteurs simples.

Comme nous pouvons le voir dans les expressions précédentes la connaissance de l'entropie transportée par particule permet de déterminer complètement les différents coefficients thermoélectriques. Le problème général est donc de déterminer, pour un matériau donné, l'expression de S_J en fonction des potentiels thermodynamiques pertinents, principalement T et μ : Si l'on considère le cas d'un semiconducteur simple illustré au début de ce cours on peut écrire l'énergie libre de Gibbs:

$$g = \mu = h - Ts \simeq u - Ts$$

$$s = \frac{u - \mu}{T} = S_J$$

On peut alors montrer que,

$$S_J \simeq k \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu - E_c}{kT} \right]$$

En utilisant l'expression qui relie la densité de porteurs libres et la différence d'énergie $n \simeq N_C \exp\left(\frac{\mu - E_c}{kT}\right)$ il vient

$$S_J \simeq k \left[\frac{5}{2} - \ln\left(\frac{n}{N_C}\right) \right]$$

il vient alors⁵ pour les coefficients:

$$\Pi_{AB} = \frac{T}{e} (S_J^B - S_J^A) = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{n^A}{n^B}\right)$$

$$= \frac{kT}{e} \left[\frac{5}{2} - \frac{E_{c_B} - E_{c_A}}{kT} \right]$$

$$\varepsilon_{AB} = \frac{k}{e} \ln\left(\frac{n^A}{n^B}\right) = \frac{k}{e} \left[\frac{5}{2} - \frac{E_{c_B} - E_{c_A}}{kT} \right]$$

⁵Le calcul est ici mené pour le passage d'une jonction composée du même matériau, dopé différemment. La densité d'état N_C est inchangée de part et d'autre de la jonction.

11 Efficacité et Coefficients de performance des Dispositifs thermoélectriques.

11.1 Présentation.

On considère un échantillon placé dans une enceinte globalement isotherme à T_{ambiante} . Il est parcouru par un courant I et ses extrémités sont à deux températures différentes. Cette configuration générale permet de décrire à la fois le comportement Peltier, production du gradient de température, et le comportement générateur thermoélectrique si on se concentre sur les flux de chaleur [Ioffe] (figure 6).

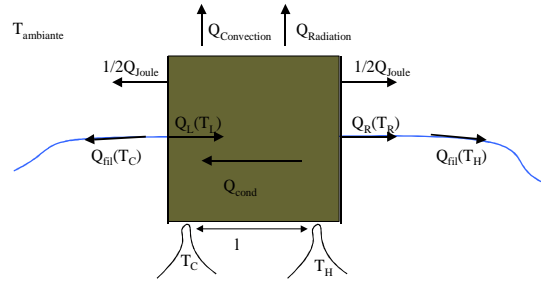


Figure 6 : Bilan énergétique sur un élément thermoélectrique.

On considère négligeables les flux de chaleur dus à la convection, $Q_{\text{convection}}$ et au rayonnement $Q_{\text{radiation}}$. Il en résulte que le problème devient 1D. On néglige aussi la contribution Thomson. Les différents flux de chaleur sont alors:

$$Q_L(T_L) = \alpha T_L I : \text{flux Peltier absorbé}$$

$$Q_R(T_R) = \alpha T_R I : \text{flux Peltier généré}$$

$$Q_J = R_{\text{in}} I^2 : \text{flux Joule matériau.}$$

$$Q_{JS} = \alpha \Delta T : \text{puissance Seebeck.}$$

$$Q_{\text{cond}}(\Delta T) = \kappa \frac{A}{L} \Delta T : \text{conduction dans l'échantillon.}$$

$$Q_{\text{fil}}(T_i) = \kappa_{\text{fil}} \frac{S_{\text{fil}}}{l_{\text{fil}}} (T_{\text{amb}} - T_i) : \text{fuite par les fils.}$$

$$\text{avec } \Delta T = |T_L - T_R| = T_h - T_c.$$

Le coefficient $\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ est ici le coefficient Seebeck associé au passage de la jonction.

On pose:

$$K = \kappa \frac{A}{L}$$

$$K_0 = \kappa_{fil} \frac{S_{fil}}{l_{fil}}$$

11.2 Mode Peltier: Thermoelectric Cooler TEC.

Le bilan aux deux extrémités s'établit selon:

Face gauche et face droite, chaude et froide:

Face gauche

$$Q_L(T_L) - \frac{Q_J}{2} - Q_{cond}(\Delta T) = Q_{fil}(T_L)$$

$$\alpha T_L I - \frac{1}{2} R_{in} I^2 - K \Delta T = K_0 (T_{amb} - T_L) = Q_{cooling}$$

$$\frac{\partial Q_{cooling}}{\partial I} = \alpha T_c - R_{in} I \Rightarrow I_{opt} = \frac{\alpha T_c}{R_{in}}$$

Face droite

$$Q_R(T_R) + \frac{Q_J}{2} - Q_{cond}(\Delta T) = -Q_{fil}(T_R)$$

$$\alpha T_R I + \frac{1}{2} R_{in} I^2 - K \Delta T = K_0 (T_R - T_{amb}) = Q_{warming}$$

$$\frac{\partial Q_{warming}}{\partial I} = \alpha T_h + R_{in} I \Rightarrow I_{opt} = -\frac{\alpha T_h}{R_{in}}$$

donc

$$R_{in} I^2 + \alpha I \Delta T = 2K_0 (\bar{T} - T_{amb})$$

$$\alpha I \bar{T} = (K + \frac{K_0}{2}) \Delta T$$

$$\bar{T} = \frac{T_R + T_L}{2}$$

Bilan électrique :

Le bilan électrique est donné par la tension aux bornes:

$$V_{Sample} = V_{Seebeck} + V_{ohm} = \alpha \Delta T + R_{in} I$$

Puissance reçue :

$$P_{received} = V_{Sample} I = \alpha \Delta T I + R_{in} I^2$$

On retrouve bien

$$Q_{warming} - Q_{cooling} = P_{received} = \alpha I \Delta T + R_{in} I^2$$

La puissance Seebeck $Q_{JS} = \alpha I \Delta T$ apparaît ici très naturellement par la soustraction des flux.

Coefficient de performance.

$$COP = \frac{Q_{cooling}}{P_{received}} = \frac{\alpha T_c I - \frac{1}{2} R_{in} I^2 - \kappa \frac{A}{L} \Delta T}{\alpha \Delta T I + R_{in} I^2}$$

$$= \frac{\alpha T_c - \frac{1}{2} V - \frac{1}{V} \kappa \frac{A}{L} \Delta T R_{in}}{\alpha \Delta T + V} \text{ avec } V = R_{in} I$$

COP maximal :

On cherche $\frac{\partial COP}{\partial V} = 0$ d'où,

$$\frac{\partial (\frac{\alpha T_c - \frac{1}{2} V - \frac{1}{V} \kappa \frac{A}{L} \Delta T R_{in}}{\alpha \Delta T + V})}{\partial V} = 0$$

donc

$$V_{opt} = \frac{\alpha \Delta T}{M - 1} \text{ avec } M = \sqrt{1 + Z \bar{T}}$$

$$\bar{T} = \frac{T_h + T_c}{2}$$

$$COP_{max} = \frac{T_c}{\Delta T} \frac{M - \frac{T_h}{T_c}}{M + 1}$$

Le terme $\frac{T_c}{\Delta T}$ étant le terme réversible de Carnot,

$\frac{M - \frac{T_h}{T_c}}{M + 1}$ contient donc les sources d'irréversibilité.

ΔT Maximale.

La différence de température maximale accessible est donnée par $COP = 0$, d'où,

$$M = \frac{T_h}{T_c}$$

$$\Delta T_{\max} = \frac{1}{2} Z T_c^2$$

On a alors,

$$V_{opt} = \alpha T_c$$

$$P_{received} = \frac{\alpha^2 T_c^2}{R_{in}} = \kappa \frac{A}{L} Z T_c^2$$

11.3 Mode Peltier: Thermoelectric Heater TEH.

Dans le cas présent la moitié de la chaleur Joule transférée à la jonction froide va réduire le COP. La fraction transférée à la jonction chaude va augmenter le flux Peltier.

Coefficient de performance.

$$COP = \frac{Q_{war \min g}}{P_{received}} = \frac{\alpha T_h I + \frac{1}{2} R_{in} I^2 - \kappa \frac{A}{L} \Delta T}{\alpha \Delta T I + R_{in} I^2}$$

$$= \frac{\alpha T_c + \frac{1}{2} V - \frac{1}{V} \kappa \frac{A}{L} \Delta T R_m}{\alpha \Delta T + V} \text{ avec } V = R_{in} I$$

COP maximal.

On cherche $\frac{\partial COP}{\partial V} = 0$ d'où,

$$V_{opt} = \frac{\alpha(T_c - T_h)}{M - 1} \text{ avec } M = \sqrt{1 + ZT}$$

$$COP_{\max} = \frac{T_c}{(T_c - T_h)} \left(1 - 2 \frac{M - 1}{ZT_c} \right)$$

Attention, pour des raisons de notation on a gardé les mêmes noms pour les sources de température que dans le cas précédent. Dans le cas présent la source qui reçoit de la chaleur est la source chaude. Sa température est naturellement considérée inférieure à celle de la source froide donc $T_c - T_h > 0$.

Le terme $\frac{T_c}{(T_c - T_h)}$ étant le terme réversible de Carnot, $\left(1 - 2 \frac{M - 1}{ZT_c} \right)$ contient donc les sources d'irréversibilité.

Exemples.

	TEC	TEH
α (VK^{-1})	200×10^{-6}	200×10^{-6}
Z (K^{-1})	3×10^{-3}	3×10^{-3}
T_h (K)	310	298
T_c (K)	298	310
COP_{Carnot}	28.9	25.8
M	1.38	1.38
COP_{Max}	3.57	4.42
V_{opt} par jambe (mV)	6.3	6.3

11.4 Mode Seebeck: Générateur Thermoélectrique: TEG.

On considère une jonction de deux barreaux soumis à une différence de température $T_h - T_c$. Le bilan des flux s'établit comme suit
On pose

$$K = (\kappa_1 S_1 + \kappa_2 S_2) l$$

$$R_{in} = \left(\frac{\rho_1}{S_1} + \frac{\rho_2}{S_2} \right) l$$

- Chaleur par conduction: $Q_{cond} = \kappa \frac{A}{L} \Delta T$.
 - Chaleur Peltier reçue coté chaud: $Q_h = \alpha_h I T_h$
 - Chaleur Peltier ressortant coté froid: $Q_c = -\alpha_c I T_c$
 - Chaleur Thomson générée dans le barreau: $Q_{Th} = \pm \int_{T_c}^{T_h} T \frac{d\alpha}{dT} I dT$
 - Chaleur Joule générée dans la barreau: $Q_J = R_{in} I^2$ dont on répartira la moitié sur chaque jonction.
 - Puissance produite par le TEG: $W = R_{load} I^2$
On pose $m = \frac{R_{load}}{R_{in}}$
 - Courant dans le TEG: $I = \frac{\alpha \Delta T}{R_{in} + R_{load}}$
- Donc

$$Q_h + Q_{cond} - Q_c - Q_{Th} - Q_J = W$$

$$Q_h = \alpha_h^2 T_h \Delta T \frac{1}{R_{in} (1+m)}$$

$$W = \frac{\bar{\alpha}^2 \Delta T^2}{R_{in}} \frac{m}{(m+1)^2}$$

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_h + \alpha_c}{2}$$

Efficacité:

$$\eta = \frac{W}{Q_h + Q_{cond} - \frac{1}{2} I^2 R_{in}}$$

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \frac{m}{m+1 + \frac{(m+1)^2}{Z T_h} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_h}}$$

$$\text{avec } Z^{-1} = \frac{\kappa \frac{A}{L} R_{in}}{\alpha^2} = \frac{\kappa \rho}{\alpha^2}$$

Puissance Maximale:

Elle est obtenue quand $m = 1$.

$$\eta_{\max \text{ power}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_h + \frac{2}{Z} - \frac{\Delta T}{4}}$$

Efficacité maximale:

On peut estimer l'efficacité maximale en cherchant

$$\frac{\partial \eta}{\partial m} = 0. \quad \text{On trouve}$$

$$m_{opt} = \sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T_h + T_c)} = \sqrt{1 + \frac{1}{2} Z \bar{T}}$$

D'où,

$$\eta_{\max \text{ efficiency}} = \frac{\Delta T}{T_h} \times \frac{m_{opt} - 1}{m_{opt} + \frac{T_c}{T_h}}$$

$$\eta_{\max \text{ efficiency}} = \frac{\Delta T}{T_h} \frac{m_{opt} - 1}{m_{opt} + 1} \text{ si dissipation Joule négligée}$$

Le premier terme donne l'efficacité réversible de Carnot, le second contient toute l'irréversibilité,

$$IRR = \frac{m_{opt} - 1}{m_{opt} + \frac{T_c}{T_h}} = \frac{\sqrt{1 + Z \bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z \bar{T}} + \frac{T_c}{T_h}}$$

$$\bar{T} = \frac{(T_h + T_c)}{2}$$

Cas d'une jonction, compatibilité.

Pour deux barreaux de sections S_1 et S_2 la compatibilité vient directement de la minimisation

$$\kappa \frac{A}{L} R_{in} = (\kappa_1 S_1 + \kappa_2 S_2) \left(\frac{\rho_1}{S_1} + \frac{\rho_2}{S_2} \right) \quad \text{La dérivation}$$

par rapport à $d\left(\frac{S_1}{S_2}\right)$ donne zéro pour:

$$\left(\frac{S_1}{S_2} \right)^2 = \frac{\rho_1 \kappa_2}{\kappa_1 \rho_2}$$

$$\kappa \frac{A}{L} R_{in} = \left(\sqrt{\kappa_1 \rho_1} + \sqrt{\kappa_2 \rho_2} \right)^2$$

$$Z = \frac{\alpha^2}{\left(\sqrt{\kappa_1 \rho_1} + \sqrt{\kappa_2 \rho_2} \right)^2}$$

11.5 Point de vue électrique du TEG.

Tension à vide.

$$E_0 = \alpha \Delta T$$

Tension et courant en charge.

La résistance de charge est notée R_{load} .

$$V_{generator} = E_0 \frac{1}{m+1}$$

$$I_{generator} = \frac{E_0}{(m+1)R_{in}}$$

Puissance émise, puissance reçue dans la charge.

Le générateur délivre donc la puissance

$$W = V_{generator} I_{generator} = \frac{\alpha^2 \Delta T^2}{R_{in}} \frac{m}{(m+1)^2}$$

Introduction des non-idéalités thermiques et électriques.

On introduit facilement les non idéalités électriques et thermiques en modifiant respectivement la résistance interne R_{in} et le terme de conductivité thermique

$\kappa \frac{A}{L}$ selon:

$$R_{in\ ideal} = \rho \frac{L}{A} \text{ cas idéal}$$

$$R_{in\ réel} = \rho \frac{L + L_{cE}}{A} \text{ cas non idéal}$$

où L_{cE} est le terme de non-idéalité électrique, et:

$$\kappa \frac{A}{L} \text{ cas idéal}$$

$$\kappa \frac{A}{L + L_{c\theta}} \text{ cas non idéal}$$

où L_{cE} est le terme de non-idéalité thermique.
Extension au cas d'un module complet.

Les grandeurs moyennes pour un couple P-N dans un module sont:

Coefficient Seebeck moyen :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_p - \alpha_n}{2} (VK^{-1})$$

Résistivité Moyenne :

$$\langle \rho \rangle = (\rho_n + \rho_p)/2$$

- Résistance électrique d'un couple :

$$R_{ec} = 2 \langle \rho \rangle \frac{L}{A} (\Omega)$$

- Résistance électrique d'un module:

$$R_{em} = 2 \langle \rho \rangle N \frac{L}{A} (\Omega)$$

N est le nombre de couple du module = Nombre de jambes/2

Conductance thermique moyenne

$$\kappa = (\kappa_n + \kappa_p)/2$$

Conductance thermique d'un couple :

$$K = 2\kappa \frac{A}{L} (WK^{-1})$$

Conductance thermique d'un module :

$$K = 2N\kappa \frac{A}{L} (WK^{-1})$$

11.6 Tensions, Courants, Puissances.

(fait ici dans le cas adapté et idéal.)

Tension à vide.

$$E_0 = (\alpha_p - \alpha_n)N\Delta T = 2 \langle \alpha \rangle N\Delta T$$

Tension de sortie. Courant de sortie

Dans le cas d'une adaptation de la charge électrique,

$$R_{load} = R_{in} = 2 \langle \rho \rangle N \frac{L}{A}$$

il vient que la tension de sortie sera la moitié de la tension à vide:

$$V_{generator} = \langle \alpha \rangle N\Delta T$$

Courant de sortie

$$I_{generator} = \frac{E_0}{2R_{interne}} = \frac{2 \langle \alpha \rangle N\Delta T}{4 \langle \rho \rangle N \frac{L}{A}} = \frac{\langle \alpha \rangle A\Delta T}{2 \langle \rho \rangle L}$$

Puissance du générateur :

$$P_{generator} = V_{generator} I_{generator} = \frac{\langle \alpha \rangle^2 NA}{2 \langle \rho \rangle L} \Delta T^2$$

On peut vérifier que ce résultat est *rigoureusement* identique au calcul précédent que nous redonnons ici dans le cas adapté $R_{load} = R_{in}$:

$$P_{generator} = \frac{(\alpha\Delta T)^2}{4R_{in}}$$

Bibliographie :

- H. B. Callen, Phys Rev **73** (11) 1349-1358 (1948).
- K. P. Pipe, R. J. Ram, A. Shakouri Phys. Rev. B. **66** 123316, (2002).
- Rocard, Y. Thermodynamique, 2ème edition. Paris: Masson, 1967.
- Phys. Rev. **37**, 405 - 426 (1931), Phys. Rev. **38**, 2265 - 2279 (1931)
- C. B Cronin, "The Thermoelectric Process".
- C.A. Domenicali, Rev. Mod. Phys. **26**, 237-275, (1954).
- A.F Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. Edition Infosearch ldt 1957.