

1^{ère} Ecole thématique « Thermoélectricité » 5-9 mai 2008 Carcans-Maubuisson

Introduction à la thermoélectricité



B. Lenoir

Laboratoire de Physique des Matériaux

Ecole des Mines, Nancy

Plan

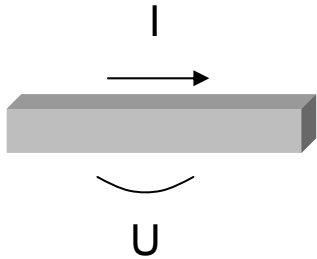
- Conduction électrique et thermique. Effets thermoélectriques (description et interprétation qualitative)
- Facteur de mérite adimensionnel ZT . Couple thermoélectrique n, p et performances des dispositifs thermoélectriques
- Critères de sélection
- Matériaux conventionnels et nouvelles orientations
- Convertisseurs d'énergie : aspects technologiques, avantages/inconvénients, applications.

Suggestion d'ouvrages :

- Thermoelectrics Handbook « Macro to Nano », Ed. M. Rowe, CRC Press (2006)
- Recent Trends in Thermoelectric Materials Research, Semiconductors and Semimetals, Academic Press, Ed. T. Tritt, Vol. 69 -71 (2001)
- Thermoelectrics : Basic Principles and New Materials Developments, G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid Springer (2001)

Conduction électrique et thermique

Conduction électrique (Ohm 1827)



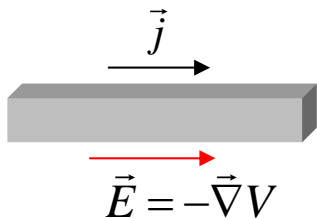
$$U = RI$$

Loi d'Ohm

U [V] : tension

I [A] : courant

R [Ω] : résistance



$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

Loi d'Ohm locale

$$\vec{E} = \rho \vec{j}$$

E [V/m] : champ électrique

V [V] : potentiel électrique

j [A/m^2] : densité de courant

ρ [$\Omega.m$] : résistivité électrique

σ [$\Omega^{-1}.m^{-1}$] : conductivité électrique

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \approx \frac{1}{ne\mu}$$

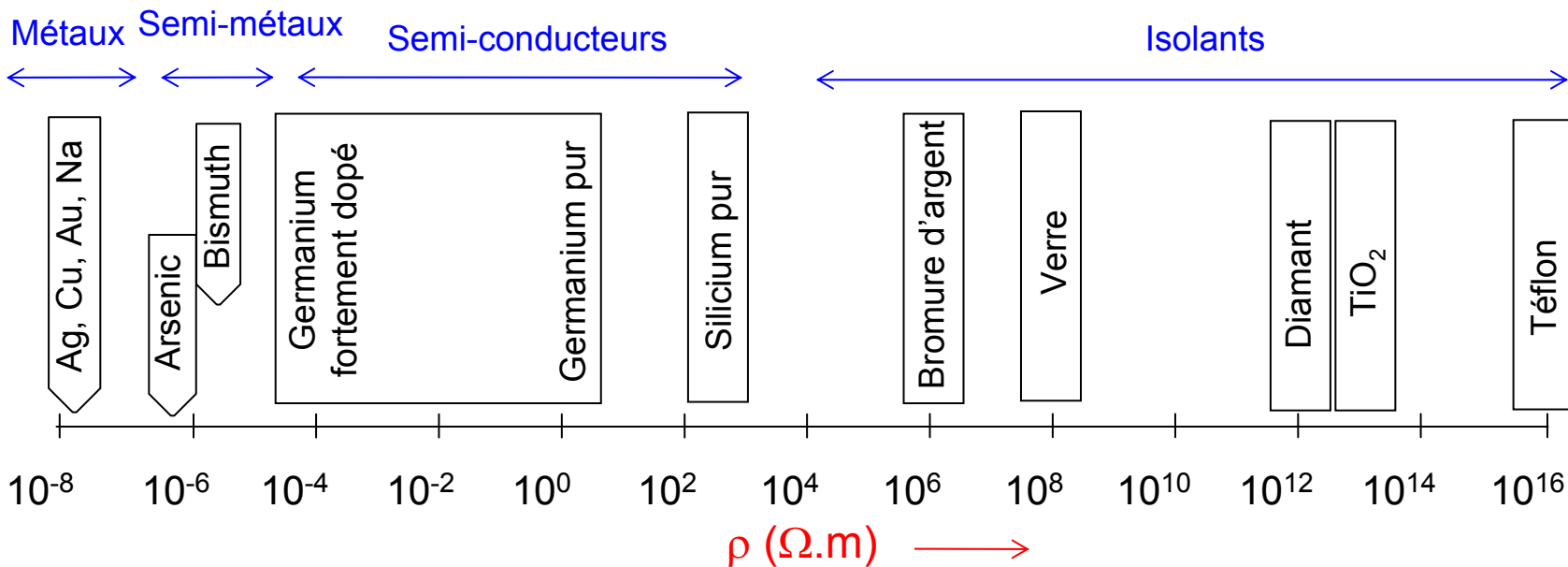
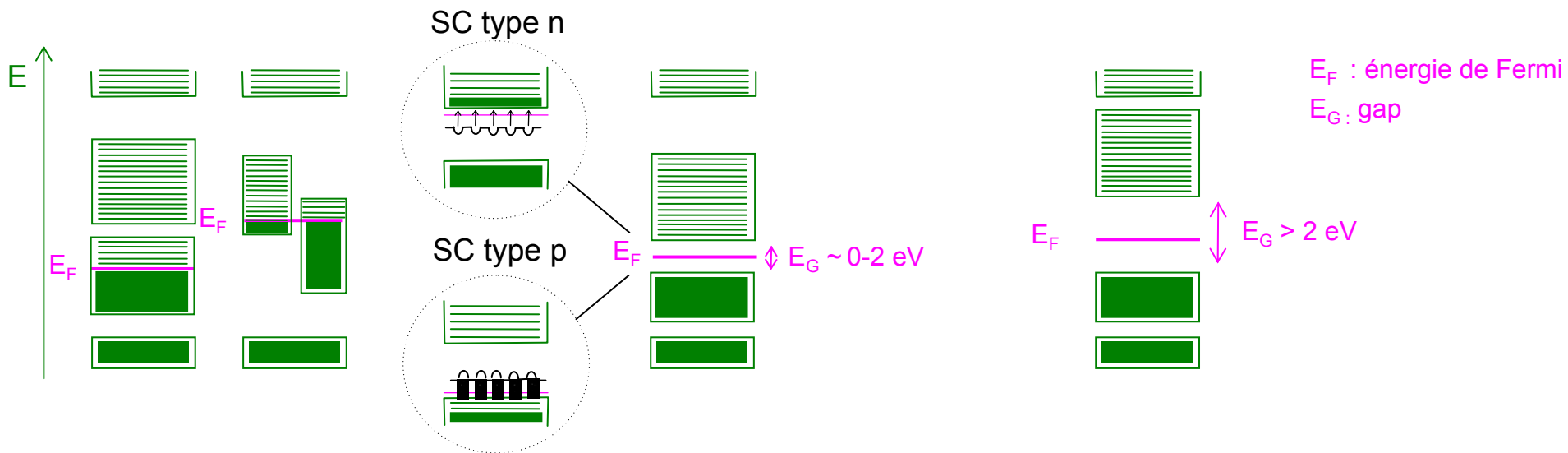
n [cm^{-3}] : densité de porteurs

e [C] : charge élémentaire

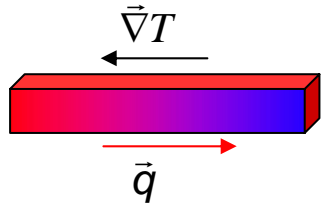
μ [$V/m^2.s$] : mobilité

Résistivité électrique : ordre de grandeur à T = 300 K

Diagramme de bandes J. Tobola



■ Conduction thermique (Fourier 1822)



$$\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla}T \quad \text{Loi de Fourier}$$

q [J/s.m²] : flux de chaleur
 T [K] : température
 λ [W/mK] : conductivité thermique

Mécanismes de conduction thermique :

Métaux → transport par les porteurs de charges (électrons)

$$\lambda_e \approx \frac{LT}{\rho} \quad (L \approx 2,510^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2) \quad \text{Loi de Wiedemann-Franz}$$

Isolant → transport par les « vibrations du réseau » (phonons)

M. De Boissieu

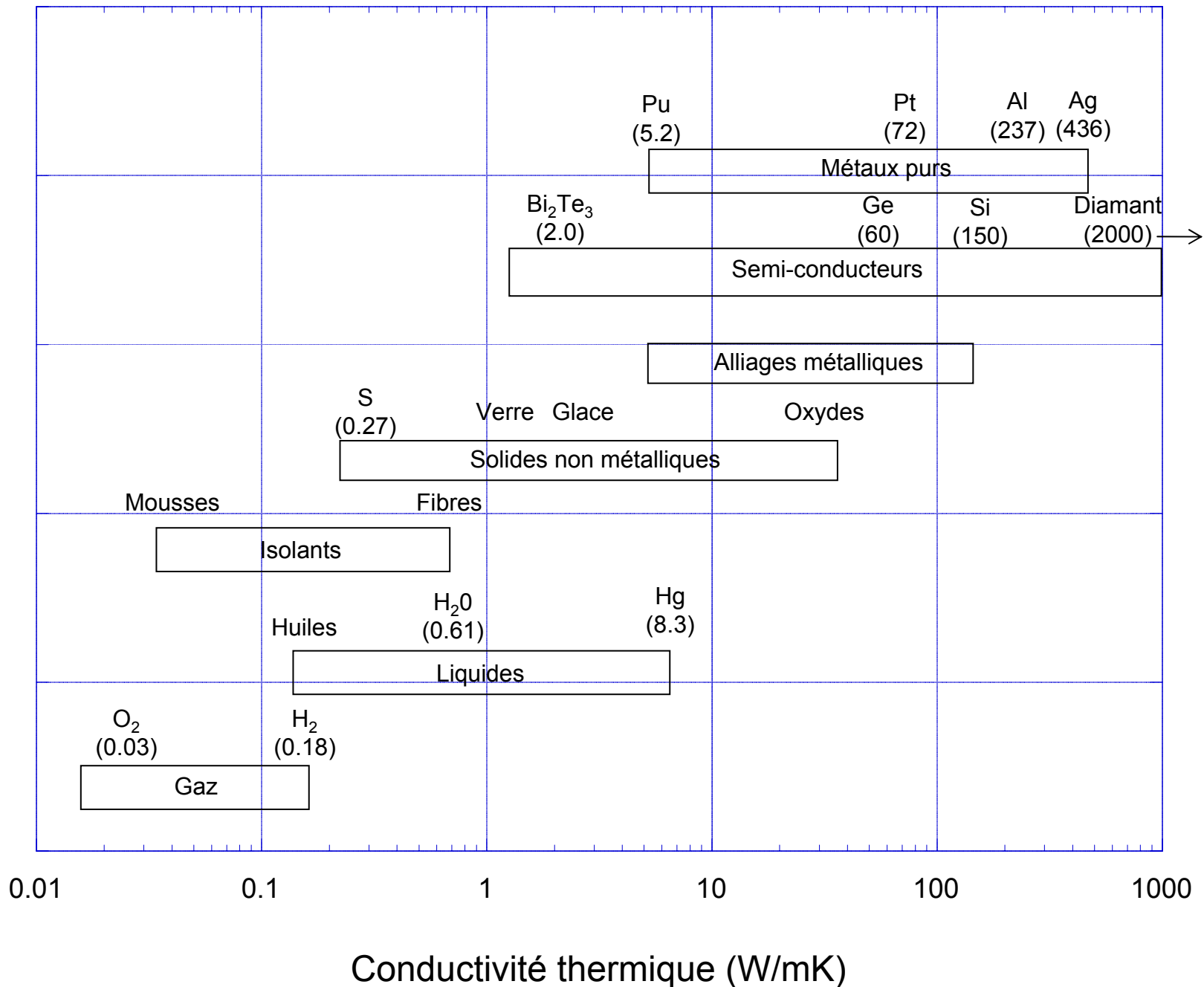
$$\lambda_r \approx \frac{1}{3} c_v l v$$

c_v [J/K.m³] : chaleur spécifique volumique
 l [m] : libre parcours moyen
 v [m/s] : vitesse du son

Semi-conducteurs :

$$\vec{q} = \vec{q}_e + \vec{q}_r \quad \Rightarrow \quad \lambda = \lambda_e + \lambda_r$$

Conductivité thermique : ordre de grandeur à T = 300 K



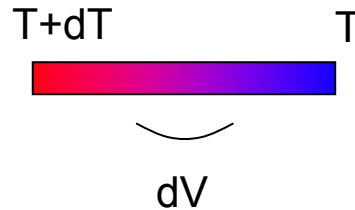
Les effets thermoélectriques

➔ Couplage entre effets (irréversibles) électriques et thermiques

- Effet Seebeck (1821)



Thomas Johann Seebeck



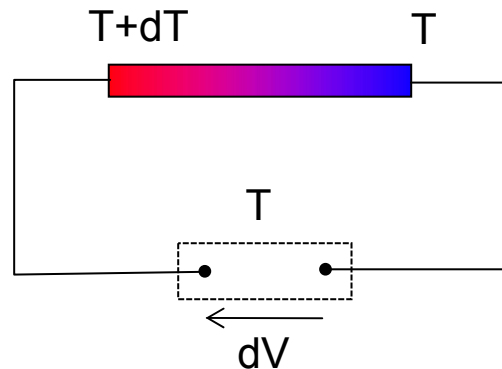
α [V/K] : coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique (PTE) absolu

$$\alpha = -\frac{dV}{dT} \quad \vec{E} = \alpha \vec{\nabla} T$$

$\alpha > 0$ ou < 0 , propriété intrinsèque



Expérimentalement on n'accède pas directement à α

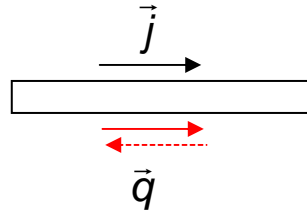


$$\alpha - \alpha_{fil} = -\frac{dV}{dT}$$

▪ Effet Peltier (1834)



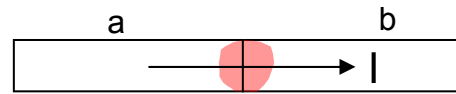
Jean Charles Athanase Peltier



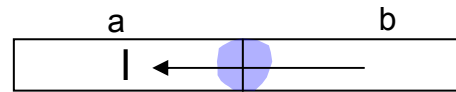
$$\vec{q} = \pi \vec{j} \quad \pi \text{ [V] : coefficient Peltier}$$

$\pi > 0$ ou < 0 , propriété intrinsèque

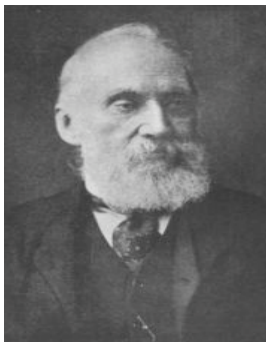
$$\pi_a > \pi_b$$



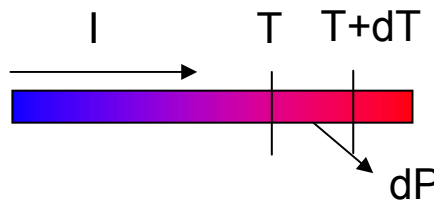
$$Q = (\pi_a - \pi_b)I = \pi_{ab} I$$



▪ Effet Thomson (1854 -1856)



William Thomson (Lord Kelvin)



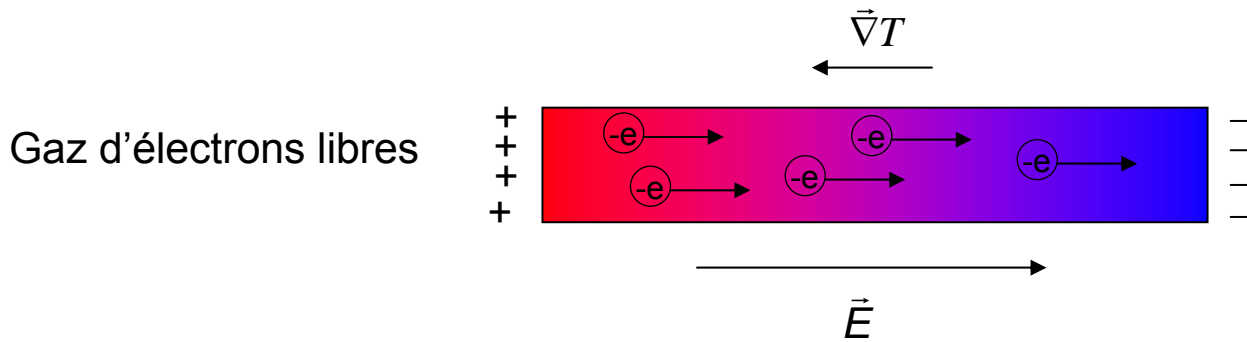
$$dP = \tau I dT \quad \tau \text{ [V/K] : coefficient Thomson}$$

$\tau > 0$ ou < 0

Relations de Kelvin :

$$\begin{cases} \pi = \alpha T \\ \tau = T \frac{d\alpha}{dT} \end{cases}$$

Effet Seebeck : interprétation qualitative



Diffusion des électrons :

- Chaud \rightarrow Froid : -e « chauds » peuvent trouver des états de + basse énergie côté froid
- Froid \rightarrow Chaud : $\vec{f} = (-e)\vec{E}$

Régime stationnaire : $\vec{j} = \vec{0}$ $\vec{E} = \alpha \vec{\nabla}T$

Mécanismes du PTE : diffusion, « phonon-drag », $\alpha = \frac{S}{q}$

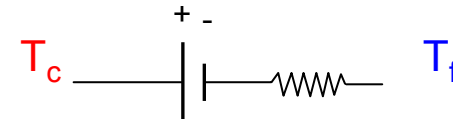
C. Goupil
C. Simon

Effet Seebeck : signe et analogie électrique

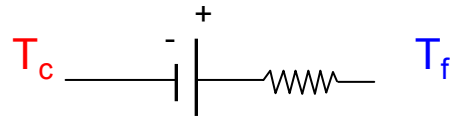
Signe : Si l'extrémité chaude est polarisée > 0 / à l'extrémité froide, $\alpha < 0$ (type n). Dans le cas contraire, $\alpha > 0$ (type p).

Schéma électrique équivalent :

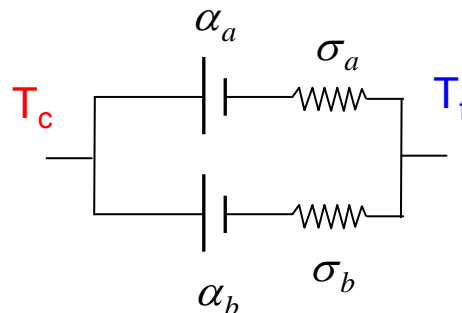
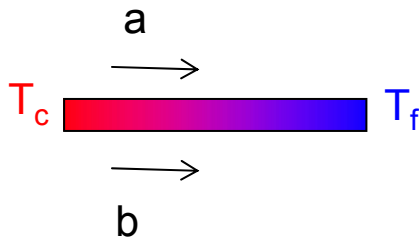
Type n



Type p

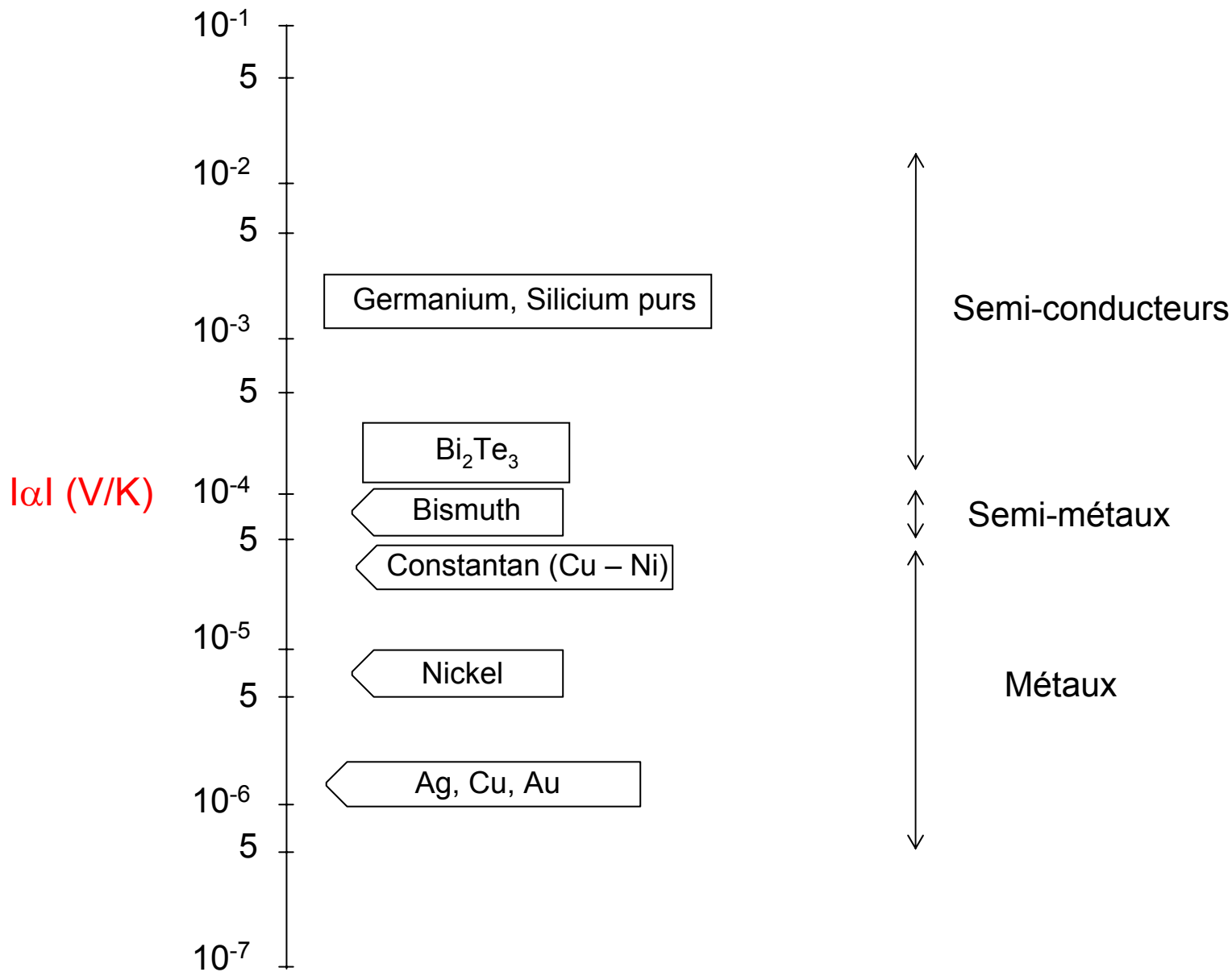


Conséquence : cas de plusieurs types de porteurs (a et b)



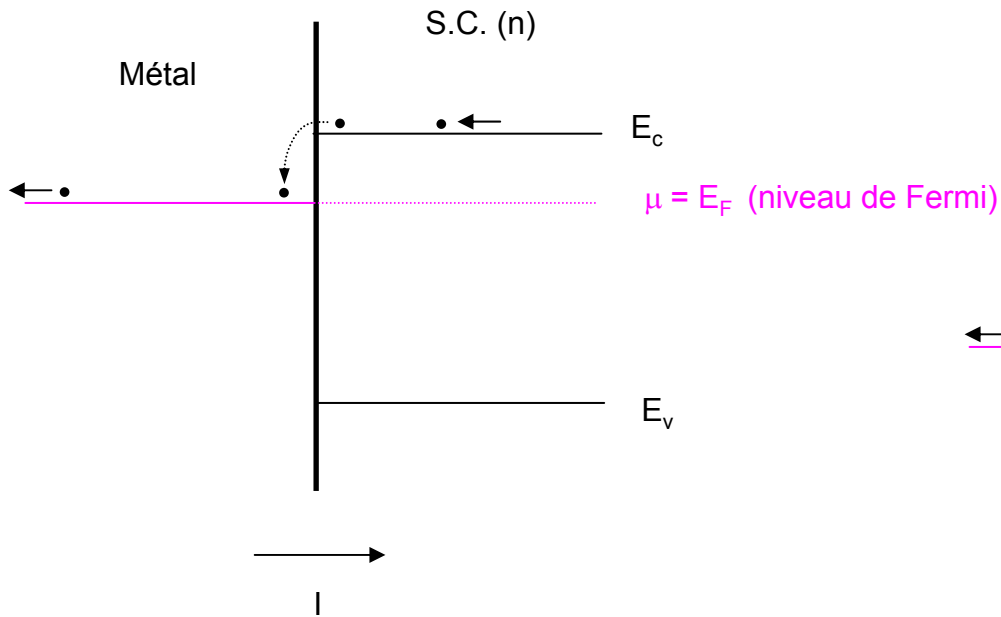
$$\alpha = \frac{\sigma_a \alpha_a + \sigma_b \alpha_b}{\sigma_a + \sigma_b}$$

Effet Seebeck : ordre de grandeur à 300 K



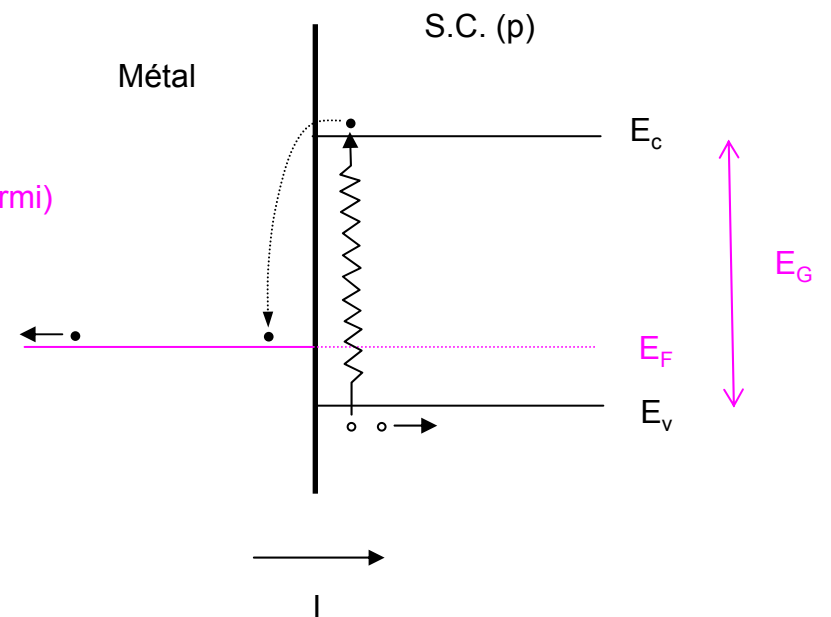
Effet Peltier : interprétation qualitative

Contact métal/semi-conducteur type n



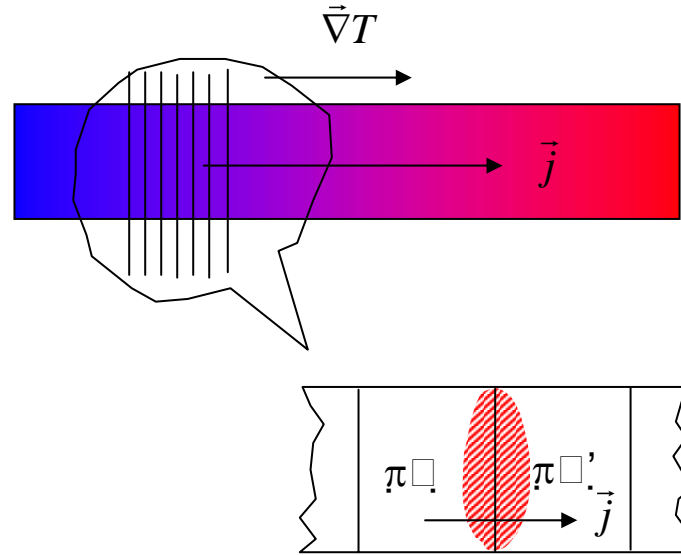
Echauffement de la jonction

Contact métal/semi-conducteur type p



Refroidissement de la jonction

Effet Thomson : interprétation qualitative



Effet Thomson ~ effet Peltier continu au sein du matériau

Equations fondamentales de la thermoélectricité

(cf. Thermodynamique des processus irréversibles)

Matériaux isotropes

C. Goupil

$$\begin{cases} \vec{E} = \rho \vec{j} + \alpha \vec{\nabla} T \\ \vec{q} = \pi \vec{j} - \lambda \vec{\nabla} T \end{cases} \quad \text{avec les relations de Kelvin :} \quad \begin{cases} \pi = \alpha T \\ \tau = T \frac{d\alpha}{dT} \end{cases}$$

B. Coqblin
R. Frésard

$$\text{Si } \vec{\nabla} T = \vec{0} \quad \begin{cases} \vec{E} = \rho \vec{j} \\ \vec{q} = \pi \vec{j} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Loi d'Ohm} \\ \text{Effet Peltier} \end{array}$$

E. Alleno
S. Dilhaire

$$\text{Si } \vec{j} = \vec{0} \quad \begin{cases} \vec{E} = \alpha \vec{\nabla} T \\ \vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Effet Seebeck} \\ \text{Loi de Fourier} \end{array}$$

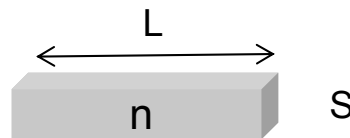
Matériaux anisotropes

$$\begin{cases} \vec{E} = \overline{\overline{\rho}} \vec{j} + \overline{\overline{\alpha}} \vec{\nabla} T \\ \vec{q} = \overline{\overline{\pi}} \vec{j} - \overline{\overline{\lambda}} \vec{\nabla} T \end{cases} \quad \overline{\overline{x}} : \text{Tenseurs de rang 2}$$

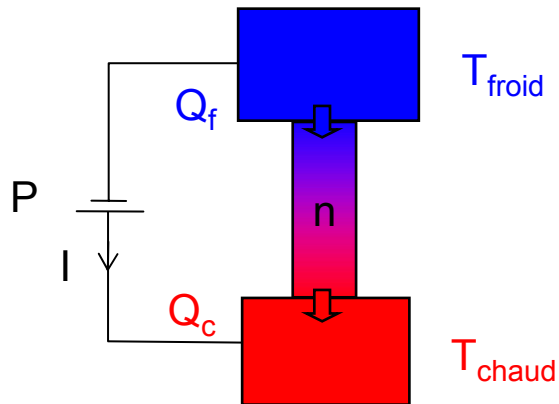
Critère de performance : facteur de mérite adimensionnel ZT

Energie électrique \rightarrow Energie thermique par effet Peltier

Energie thermique \rightarrow Energie électrique par effet Seebeck



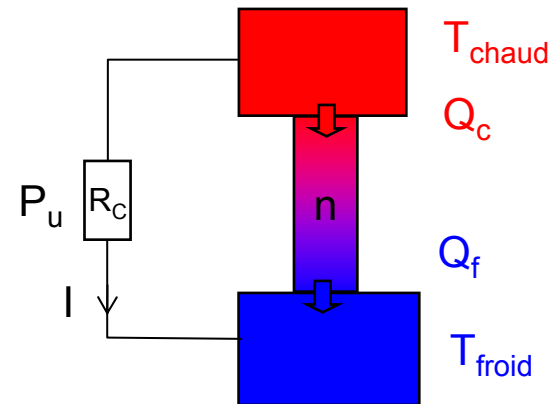
Réfrigération (effet Peltier)



$$P = Q_f + Q_c$$

$$C.O.P. = \frac{Q_f}{P}$$

Génération d'électricité (effet Seebeck)



$$Q_c = P_u + Q_f$$

$$\eta = \frac{P_u}{Q_c}$$

Calcul approché des performances

Hypothèses :

- ✓ Echanges de chaleur limités aux 2 thermostats (Cu)
- ✓ Transfert de chaleur suivant x
- ✓ α , ρ et λ indépendants de T et $|\alpha| > |\alpha_{cu}|$
- ✓ Absence de résistances de contact
- ✓ Régime stationnaire

Cas du réfrigérateur

Démarche :

$$\vec{q} = \pi \vec{j} - \lambda \vec{\nabla} T$$

$$Q_f = q(x=0) \cdot S = -\alpha T_f I - \lambda \frac{dT}{dx} S$$



$$Q_f = -\alpha T_f I - K \Delta T - \frac{1}{2} R I^2$$

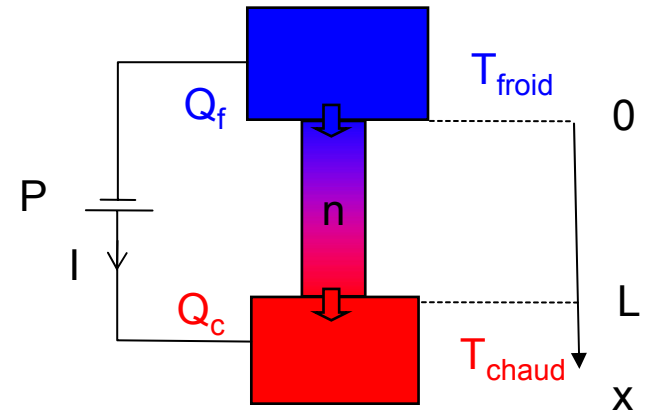
Bilan d'énergie

$$-\lambda S \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{I^2 \rho}{S} \longrightarrow T(x)$$



$$P = UI = R I^2 - \alpha \Delta T I$$

$$C.O.P. = \frac{Q_f}{P} = \frac{-\alpha T_f I - K \Delta T - \frac{1}{2} R I^2}{R I^2 - \alpha \Delta T I}$$



Cas du réfrigérateur

$$C.O.P. = \frac{Q_f}{P} = \frac{-\alpha T_f I - K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2}{RI^2 - \alpha\Delta T I}$$

Optimisation du C.O.P. : $\left(\frac{\partial C.O.P.}{\partial I}\right) = 0$

↓

$$(C.O.P.)_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + ZT_m} + 1}$$

Carnot

Cas du générateur

$$\eta = \frac{P_u}{Q_c} = \frac{R_c I^2}{K\Delta T - \alpha T_c I - \frac{1}{2}RI^2}$$

Optimisation de η : $\left(\frac{\partial \eta}{\partial R_c}\right) = 0$

↓

$$(\eta)_{\max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_c}{T_f}}$$

Carnot

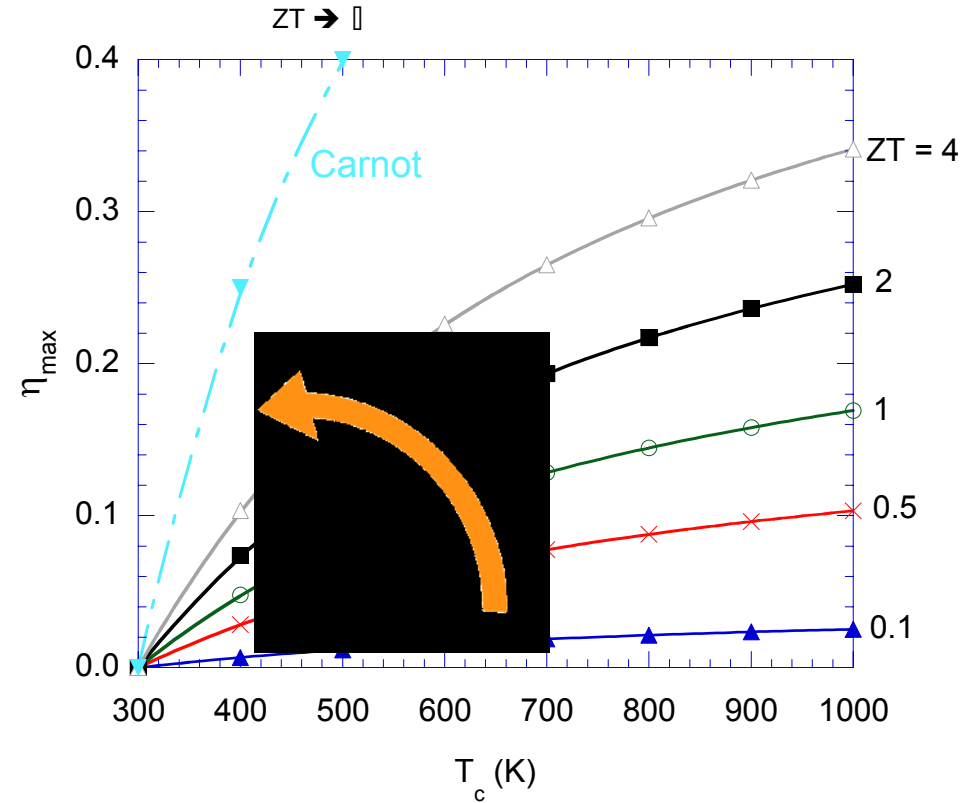
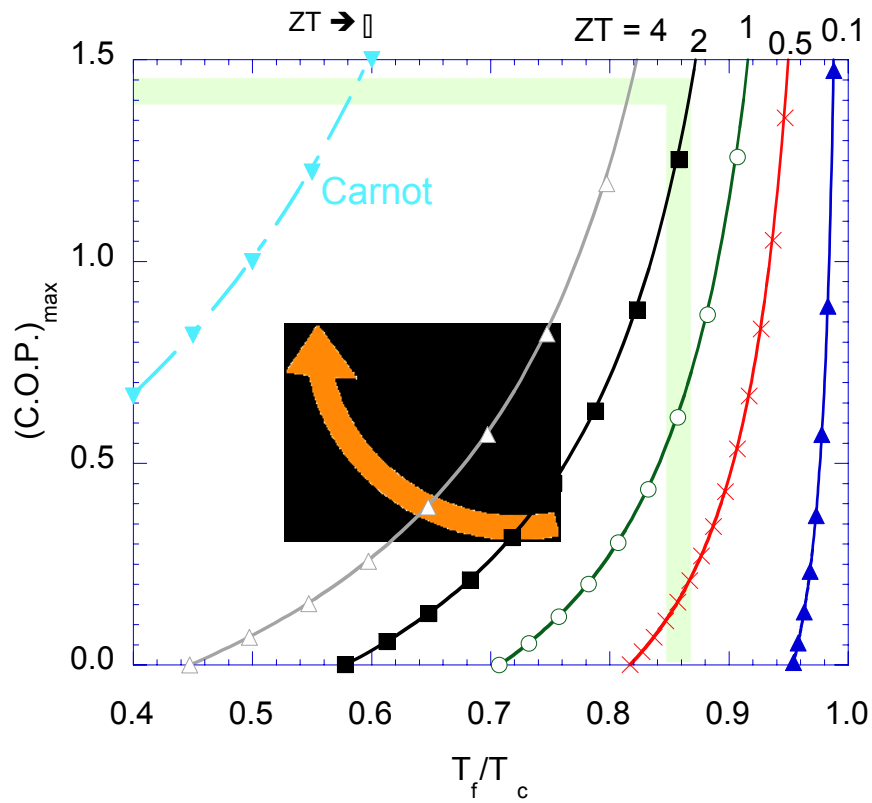
Facteur de mérite adimensionnel ZT

Facteur de mérite [K⁻¹]

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} \quad T = \frac{P}{\lambda} \quad T$$

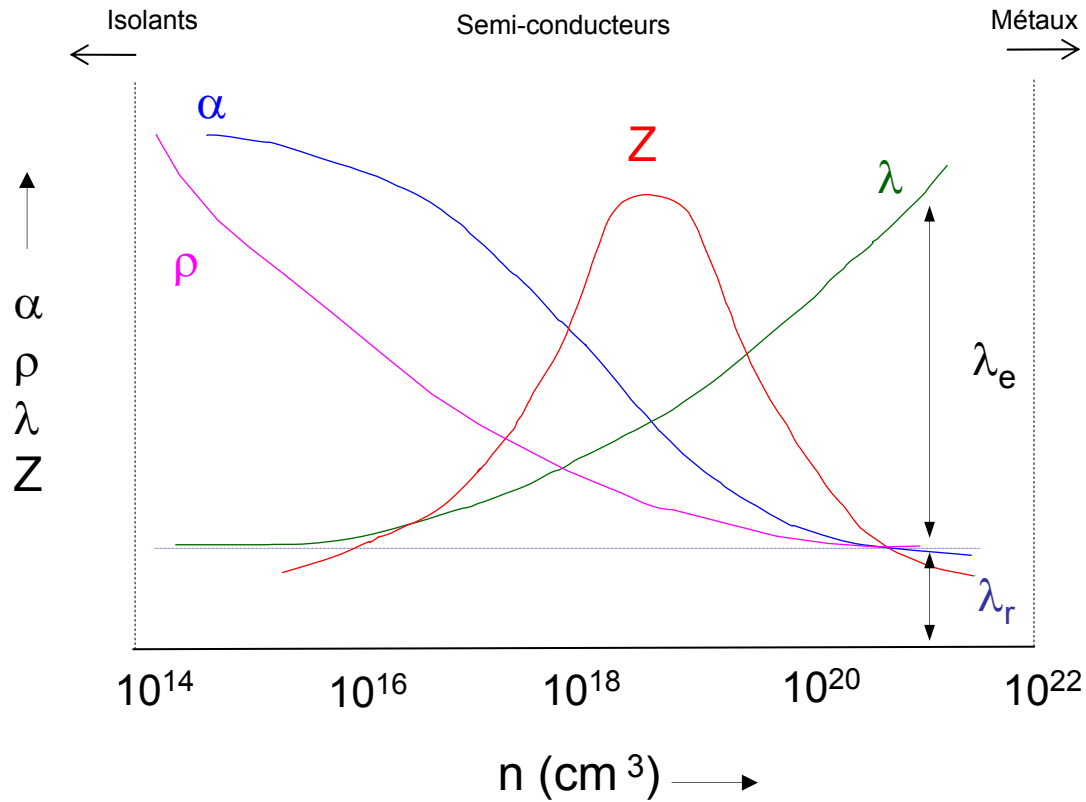
Facteur de puissance [WK⁻²m⁻¹]

Performances thermoélectriques



Performances élevées → ZT élevé
(pas de limitation sur les valeurs de ZT !)

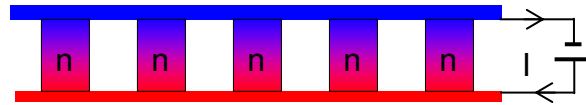
Classe de matériaux intéressants



Performances élevées ➡ semi-conducteurs

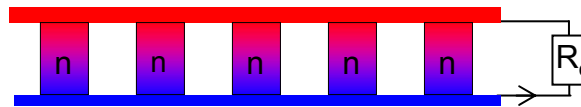
Le couple thermoélectrique n et p

Association parallèle
électrique et thermique



Réfrigération

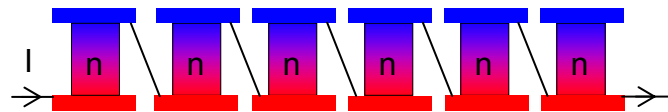
Problème avec la source de courant



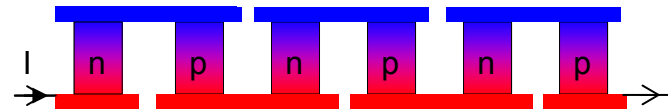
Génération

Tension de sortie faible

Association série électrique
parallèle thermique



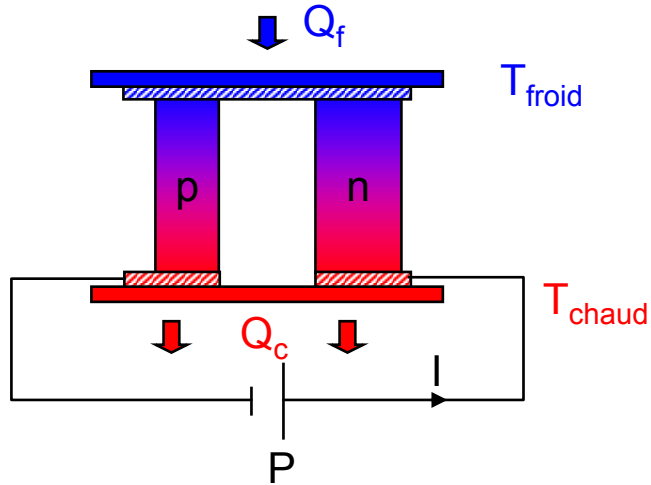
Peut marcher... mais risque de
court-circuit thermique



Solution plus réaliste

Performances des dispositifs thermoélectriques

Réfrigération (effet Peltier)

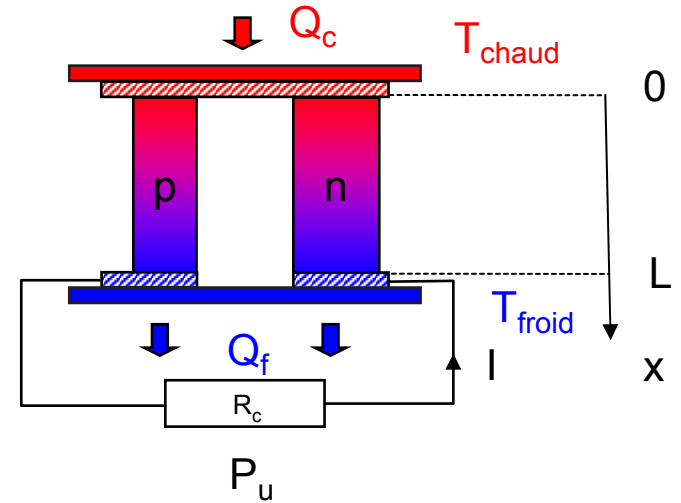


S_p, S_n
 α_p, α_n
 λ_p, λ_n
 ρ_p, ρ_n

$$P = Q_f + Q_c$$

$$C.O.P. = \frac{Q_f}{P}$$

Génération d'électricité (effet Seebeck)



$$Q_c = P_u + Q_f$$

$$\eta = \frac{P_u}{Q_c}$$



$$Q_f = q_p(x=0)S_p + q_n(x=0)S_n$$

Cas du réfrigérateur

$$C.O.P. = \frac{Q_f}{P} = \frac{\alpha_{pn} T_f I - K \Delta T - \frac{1}{2} R I^2}{R I^2 - \alpha \Delta T I}$$

Optimisation du C.O.P. : $\left(\frac{\partial C.O.P.}{\partial I} \right) = 0$

et

de la géométrie des branches : $\frac{S_p}{S_n} = \sqrt{\frac{\rho_p \lambda_n}{\rho_n \lambda_p}}$



$$(C.O.P.)_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} + 1}$$

Carnot

Cas du générateur

$$\eta = \frac{P_u}{Q_c} = \frac{R_c I^2}{K \Delta T + \alpha_{pn} T_c I - \frac{1}{2} R I^2}$$

Optimisation de η : $\left(\frac{\partial \eta}{\partial R_c} \right) = 0$

et

de la géométrie des branches : $\frac{S_p}{S_n} = \sqrt{\frac{\rho_p \lambda_n}{\rho_n \lambda_p}}$



$$(\eta)_{\max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} + \frac{T_c}{T_f}}$$

Carnot

Facteur de mérite adimensionnel du couple $Z_{np} T$

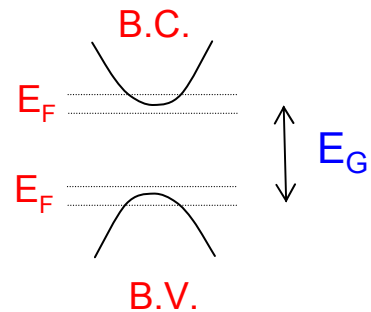
$$Z_{np} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{[(\rho_p \lambda_p)^{1/2} + (\rho_n \lambda_n)^{1/2}]} \approx \frac{Z_n + Z_p}{2} \quad \text{si propriétés voisines}$$

Matériaux thermoélectriques : des semiconducteurs, lesquels ?

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho(\lambda_e + \lambda_r)} T = ZT(E_F, \text{mécanisme de diffusion})$$

Optimisation du facteur ZT \longrightarrow ajustement du niveau de Fermi E_F (dopage)

E_F doit être proche d'un bord de bande, $\alpha \sim \pm 200 \mu\text{V/K}$

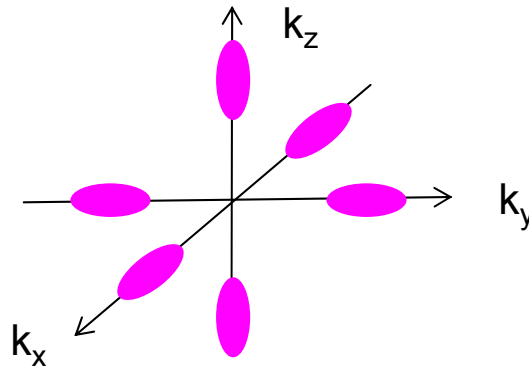


$\longrightarrow \frac{\mu}{\lambda_r} (m^*)^{3/2}$ le plus grand possible

Semiconducteurs avec une forte mobilité (μ), une forte masse effective (m^*) et une faible conductivité thermique de réseau (λ_r)

Critères de sélection

- Matériaux à liaisons plutôt covalentes (faible différence d'électronégativité entre éléments) ($\mu \uparrow$)
- Densité d'états importante au niveau de Fermi ($\alpha \uparrow$)
- Semiconducteurs à structure de bande multi-vallées ($\mu \cdot m^{* 3/2} \uparrow$) \ structures cubiques

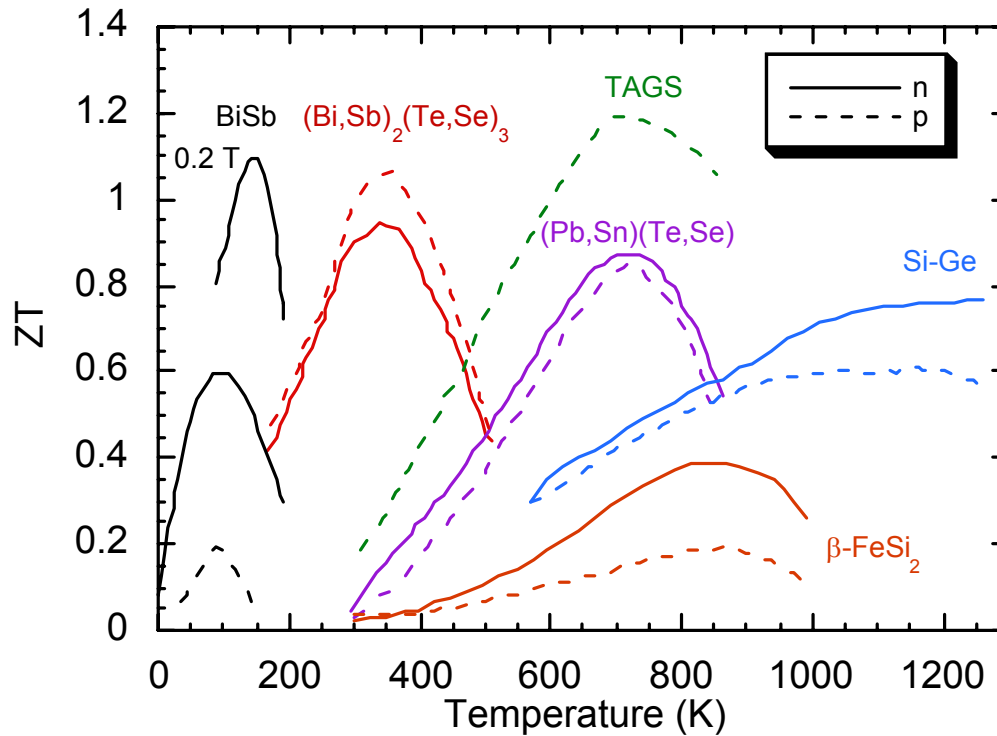


- Grand nombre d'atomes N par maille élémentaire, forte masse atomique moyenne M ($v \downarrow$) ($\lambda_r \sim M^{-1/2} v^{-2/3}$), faible température de Debye ($\lambda_r \sim \theta_D^3$) ($\lambda_r \uparrow$)
- Fluctuations de masse importantes au sein du réseau (solutions solides) ($\mu/\lambda_r \uparrow$)
- Gap (E_G) suffisant pour limiter la présence des porteurs minoritaires ($5 \text{ kT} < E_G < 10 \text{ kT}$)

2 types de porteurs (trous + électrons) :
$$\alpha = \frac{\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \Rightarrow |\alpha| < |\alpha_n|, \alpha_p \Rightarrow ZT \downarrow$$

1930 - 1995 : Matériaux conventionnels

J.C. Tedenac



TAGS : $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$

$ZT \approx 1 \rightarrow$ limitation des performances thermoélectriques

1995 - ... : Nouvelles orientations

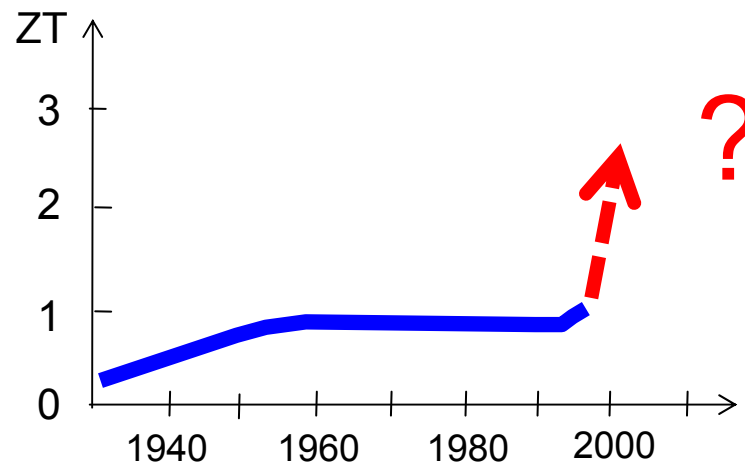
Problèmes environnementaux (Kyoto...), problèmes énergétiques (développer davantage les énergies renouvelables) → Regain d'intérêt pour la thermoélectricité (USA, Japon)

Proposition de nouvelles idées et de nouveaux concepts avec l'objectif d'identifier et de développer de nouveaux matériaux à fort potentiel ($ZT > 1$)

Thermoélectricité des systèmes de basses dimensions



Identification de nouveaux matériaux massifs

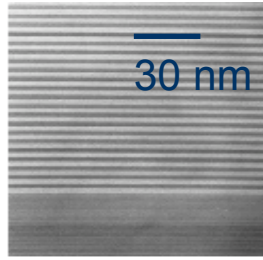


Axe 1 : Structures artificielles

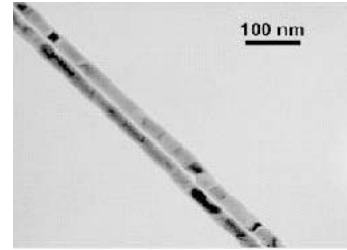
A. Dauscher
S. Volz



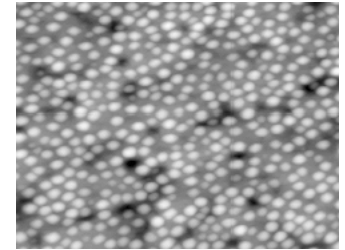
3 D



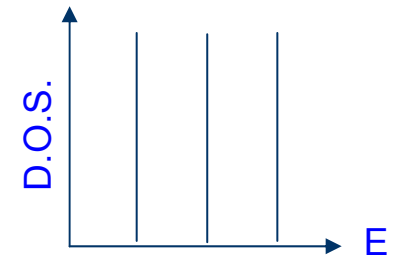
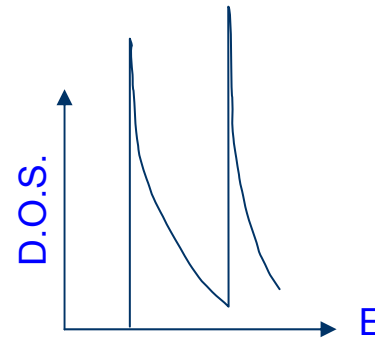
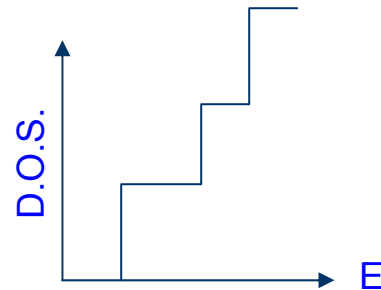
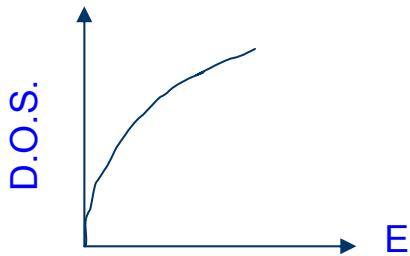
2 D



1 D



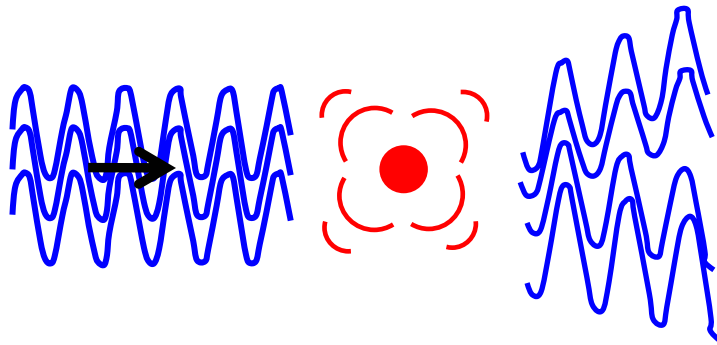
0 D



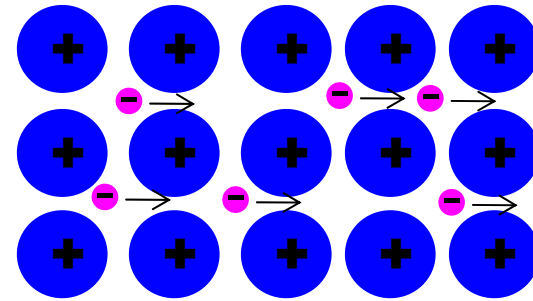
- densité d'états (D.O.S.) plus favorable : augmentation de α sans réduire $\sigma \rightarrow P \uparrow$
- degrés de liberté supplémentaires pour moduler les propriétés de transport
- opportunité d'exploiter l'anisotropie des matériaux
- possibilité de diminuer λ_r grâce à la diffusion des phonons aux interfaces
- possibilité d'induire des transitions semimétal/semiconducteur (bismuth)
- $ZT_{0D} > ZT_{1D} > ZT_{2D} > ZT_{3D}$

Axe 2 : Matériaux massifs avancés

Structures cristallines ouvertes : s'inscrivent dans la recherche d'identification de matériaux pour lesquels il existe un découplage entre propriétés électriques et thermiques (concept du «Phonon Glass Electron Crystal (PGEC)»).

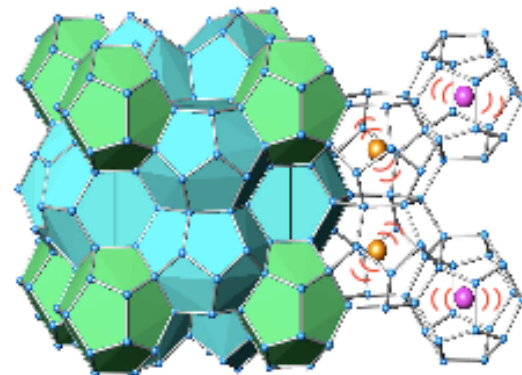
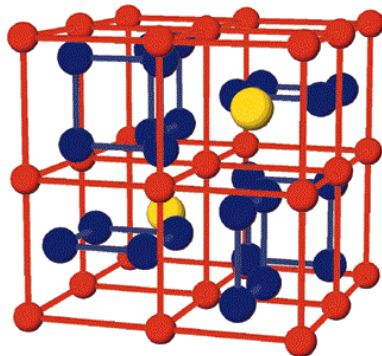


« Phonon Glass » $\rightarrow \lambda$ faible



« Electron crystal » $\rightarrow \rho$ faible

Matériaux émergents : skutterudites, clathrates



M. Pouchard

F. Gascoin
C. Godart

Autres familles :

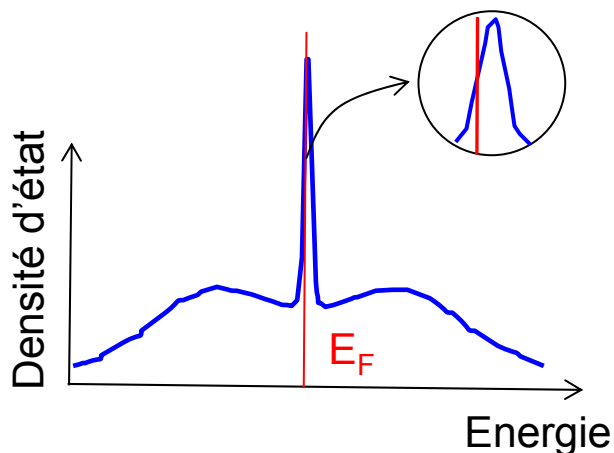
F. Gascoin

C. Godart

- ✓ Phases de Zintl : $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$
- ✓ Composés chalcogènes à base de plomb (« LAST – m materials ») : $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$
- ✓ CsBi_4Te_6
- ✓ Composés pentatellurures ($\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Te}_5$)...

Intermétalliques :

- ✓ Semi-Heusler : $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{Ni}(\text{Sn,Sb})$
- ✓ Composés à fermions lourds : Ce_3Pd_3 , $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$,...



B. Chevalier

B. Coqblin

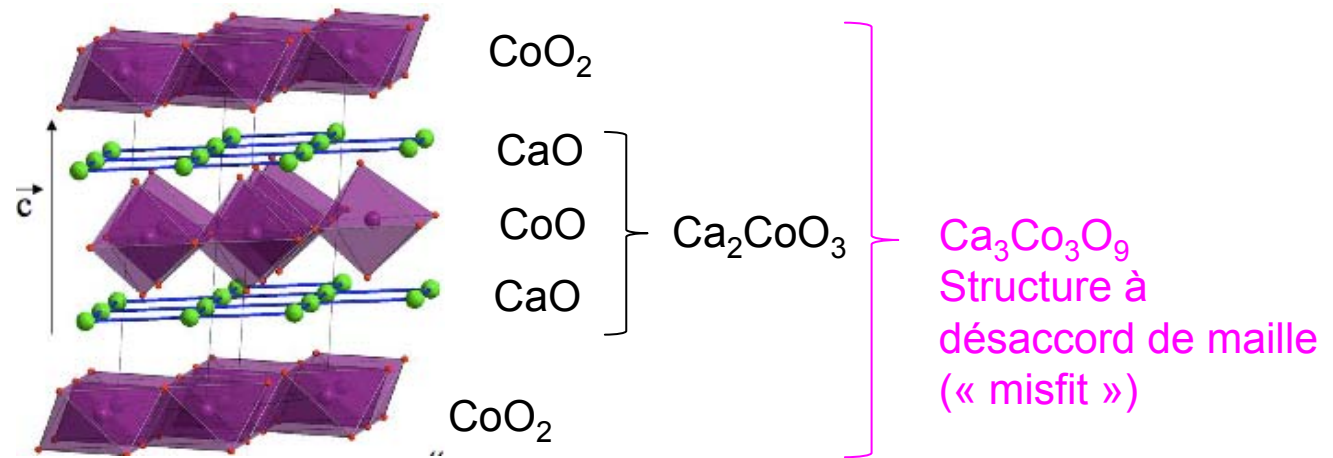
Variation importante de la D.O.S.
au niveau de $E_F \rightarrow \alpha$ élevé

Oxydes : Stables thermiquement et vis à vis de l'oxydation, composés d'éléments non toxiques et peu chers, mais $ZT < 0,2$! Reviennent sur le devant de la scène en 1997 avec Na_xCoO_2 ($P = 50 \mu\text{W.K}^{-2}\text{cm}^{-1}$ à 300 K $> 40 \mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$ Bi_2Te_3)

✓ oxydes métalliques lamellaires : Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_3\text{O}_9, \dots$

S. Hébert

✓ SrTiO_3 , In_2O_3

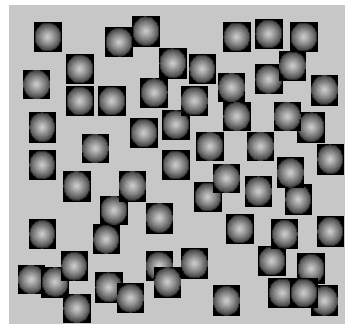


Matériaux nano-structurés (matériaux à microstructure nanométrique ou nanocomposites) : introduction de nombreuses interfaces : $\lambda \searrow$, $\alpha \nearrow$ (filtrage de l'énergie des porteurs, confinement quantique) mais $\rho \nearrow$

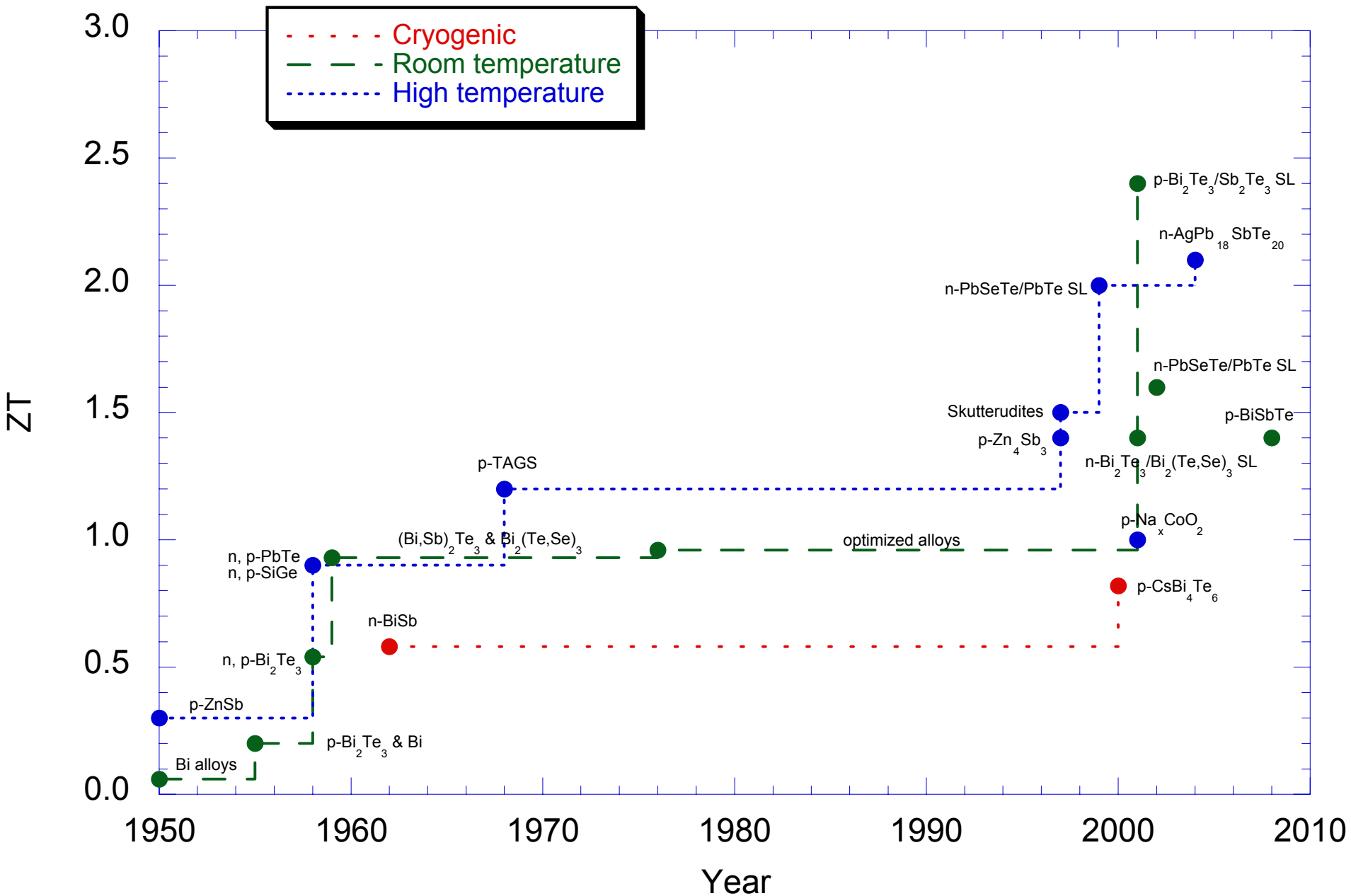
✓ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (Si, Ge)

✓ Bi_2Te_3

✓ PbTe (Ag, Pb)...



1995 - 2008 : Des avancées significatives

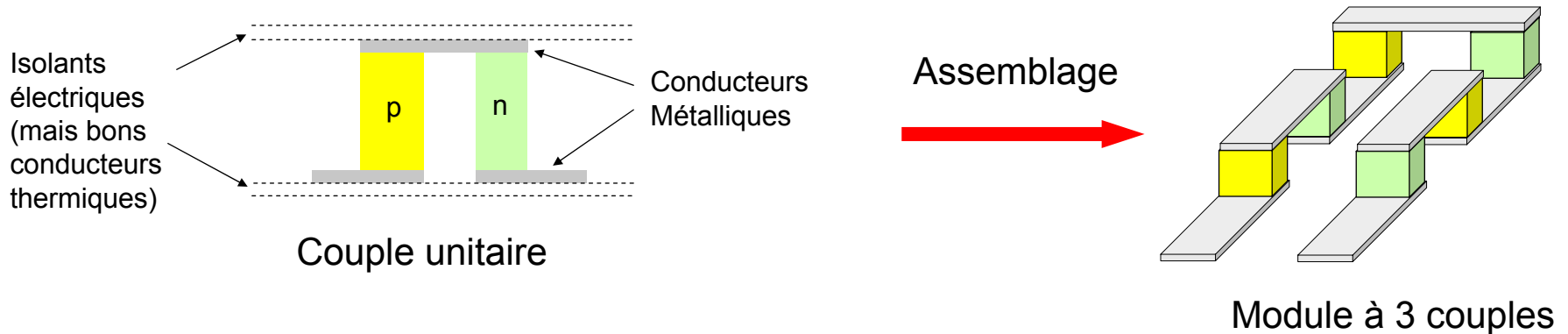


Convertisseurs : aspects technologiques

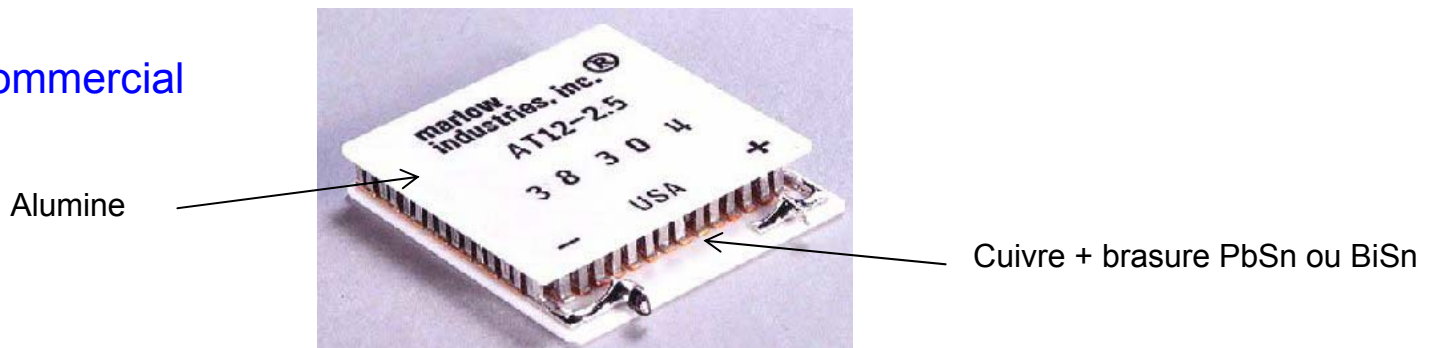
F. Gascoin
L. Luo

Matériaux : types n et p avec ZT élevés et propriétés physiques similaires (géométrie voisine), Conditions matériaux auxiliaires : stabilités chimique et thermique, bonne tenue mécanique, faible coût, synthèse aisée J.C Tedenac

Assemblage : identification d'un conducteur métallique (faible résistance, coefficient de dilation thermique compatible, maîtrise des interfaces → faibles résistances de contact électrique et thermique, diffusion), éventuellement identification d'un isolant électrique

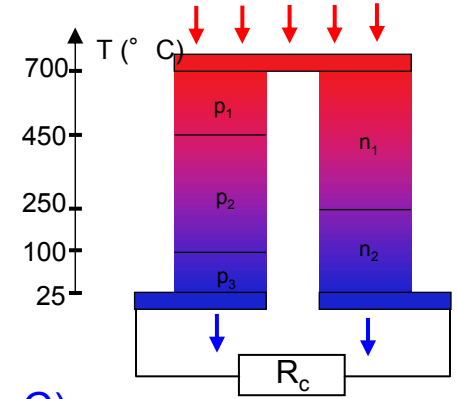
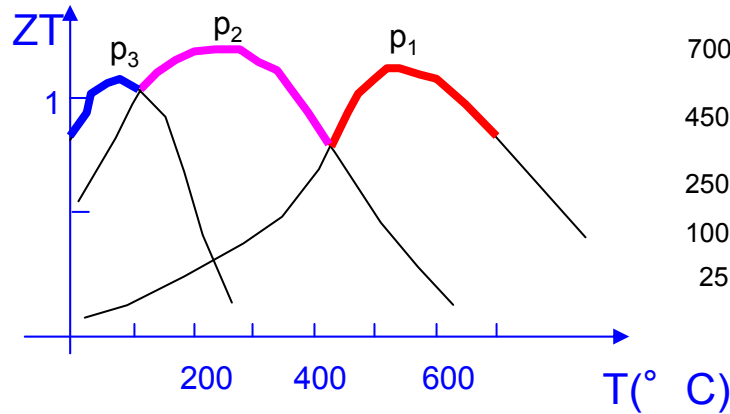


Module commercial

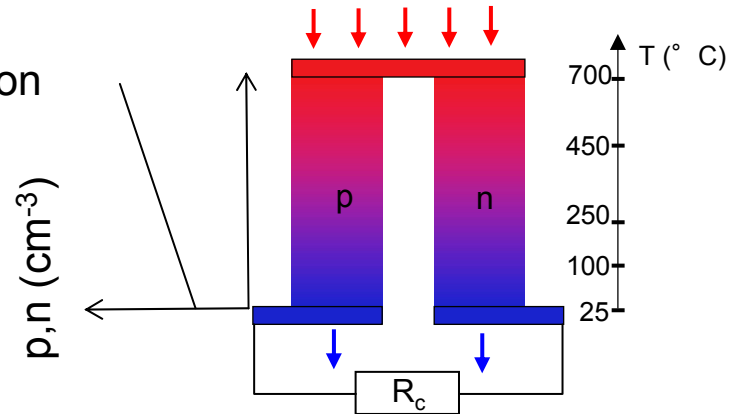


Architectures possibles :

✓ matériaux segmentés



✓ matériaux à gradients de concentration



✓ Cascade



Echangeurs thermiques : dimensionnement, résistance thermique propre,...

➔ Nombreuses interfaces : $\Delta T_{\text{utile}} < \Delta T_{\text{matériau}}$ (réfrigération)
 $\Delta T_{\text{utile}} > \Delta T_{\text{matériau}}$ (génération)

➔ Performances dégradées

Avantages/inconvénients des dispositifs thermoélectriques

- Dispositif à l'état solide, sans partie mobile
- Silencieux, pas de vibrations
- Fiable, pas de maintenance
- Longue durée de vie
- Compact, faible taille
- Stabilité de fonctionnement
- Installation simple
- Pas d'emploi de CFC
- Contrôle précis de la température pour:
 - refroidir
 - réchauffer
 - stabiliser en température
- Faibles performances
- Coût

Applications/refroidissement

L. Luo

Faibles/moyennes puissances (1 – 100 W)

Electro-optique (refroidissement localisé-stabilisation en température)

Diodes laser, détecteurs I.R., caméras CCD

Télescopes dans l'espace

Caméras I.R., vision de nuit

Equipement laser médical...



Electronique (refroidissement)

Circuits intégrés

Amplis paramétriques

Photodiodes...

Refroidissement de petits volumes

Déshumidificateurs

Frigo de camping, minibars

Glacières médicales

Ordinateurs (iMac)

Voiture (siège, Amerigon)



Fortes puissances (> 1000 W)

Climatisation (SNCF, sous-marins)

Applications/génération



Bouées/ Stations météo



médical | Spatial
(1961-...)

micro chip

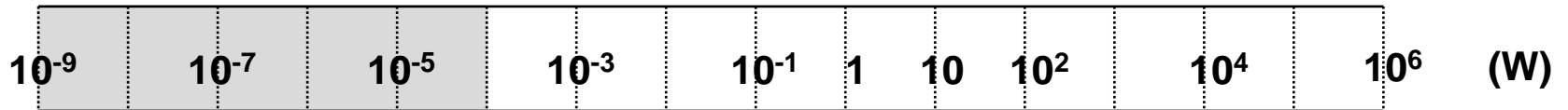
stimulateur cardiaque



militaire

OTEC

SP-100



Générateurs faibles puissances

Energie perdue

Réacteur

Isotopes (Pu, Sr)

Énergie fossile