



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE : STITS
LABORATOIRE : INSTITUT D'ELECTRONIQUE FONDAMENTALE

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 13 décembre 2013 par

Yann APERTET

Réflexions sur l'optimisation thermodynamique des générateurs thermoélectriques

Directeur de thèse : Philippe LECOEUR

Professeur (Université Paris-Sud)

Composition du jury :

Rapporteurs :

Giuliano BENENTI

Assistant Professor (Université d'Insubria)

Stefan DILHAIRE

Professeur (Université Bordeaux-1)

Examineurs :

Agnès BARTHELEMY

Professeur (Université Paris-Sud)

Antoine GEORGES

Professeur (Ecole Polytechnique)

Christophe GOUPIL

Professeur (LIED / CRISMAT)

Henni OUERDANE

Chercheur associé (LIED / CRISMAT)

Remerciements

Je tiens à remercier tout d’abord les membres de mon jury de m’avoir fait l’honneur d’évaluer mon travail : merci à Agnès Barthélémy pour avoir présidé ce jury, merci à Giuliano Benenti et Stephan Dilhaire d’avoir accepté le rôle de rapporteur et enfin merci à Antoine Georges pour sa participation en tant qu’examinateur.

Merci à Philippe Lecoeur, mon directeur de thèse. Merci pour avoir toujours cru en moi, pour ton optimisme sans faille (heureusement que parfois tu en as eu pour deux) et pour la liberté dont j’ai pu bénéficier. Je me souviens qu’au début de ma thèse tu m’as simplement promis qu’“on ferait de la physique”. Merci d’avoir tenu parole.

Merci également à Christophe Goupil, mon co-encadrant officieux qui a su m’initier à la beauté austère de la thermodynamique. Je suis très heureux que ma thèse porte ta trace.

Je tiens à remercier tout particulièrement Henni Ouerdane avec qui j’ai eu l’immense plaisir de travailler. Au-delà de nos échanges scientifiques, tu as su m’inculquer les rudiments du métier de chercheur, ces compétences dont on ne te parle pas quand tu es petit mais qui sont l’essentiel du job : rédiger un article (qui plus est en anglais), soumettre un papier, l’auto-promotion... Si cette collaboration m’a enrichi professionnellement, elle m’a aussi enrichi humainement : plus qu’un collègue, tu es devenu un ami.

Merci aussi à Robert Megy qui m’a convaincu que *la physique, c’est l’art de maîtriser la proportionnalité*. (J’essaie de porter cette bonne parole auprès des lycéens, mais ce n’est pas gagné...)

Je remercie également les membres du groupe COMICS pour m’avoir offert le gîte pendant ces trois ans : Philippe, Jérôme SM, Arnaud, Christophe et Sylvie. Malgré mon appartenance aux “gens d’en bas”, vous avez toujours su me faire sentir comme un membre du groupe à part entière et j’ai pris beaucoup de plaisir à partager ces trois années avec vous. Un merci tout particulier à Damien Querlioz qui m’a mis le pied à l’étrier dans le domaine la recherche alors que je n’étais encore qu’en M1.

Je tiens à remercier également les doctorants et les anciens du groupe, notamment ceux de la 121bis : Jérôme L., Vincent T., Salim, Ming, Nha, Alfonso et Audrey mais aussi ceux que j’ai pu croiser sur le chemin de la machine à café : Trang, Hung, Adrien, Nicolas, Etienne, sans oublier Vincent et Fulvio, pour tous ces moments de détente, que ce soit autour du baby-foot ou au foot tout court.

Parce qu’en thèse on ne fait pas que de la recherche, c’est avec joie que je remercie chaleureusement Hugues et Sylvain pour m’avoir permis de les suivre dans leur missions pour Nano-école.

Je souhaite également remercier les membres du groupe MMS : Pascal, Thomas, Philippe G., François, Guillaume et Valérie pour m’avoir épaulé durant ces trois an-

REMERCIEMENTS

nées. Un merci tout particulier à Guillaume Agnus et Valérie Pillard qui ont pris le temps de me former et de m'aider dans la réalisation des dispositifs expérimentaux. J'ai une pensée pour la "relève", David L. et Carole, mais aussi pour les anciens, Aurélie, Mickaël et David. J'ai vraiment apprécié les longues heures passées à discuter avec Mickaël, tout autant que ma formation intensive par David, le maître suprême de la PLD.

J'aimerais remercier aussi les nombreuses personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ma thèse et qui m'ont apporté leur aide et leur savoir-faire : Andrès Santander-Syro, Franck Fortuna, Claude Fermon, Myriam Pannetier-Lecoeur, Ruben Guerrero, Frédéric Fossard, Philippe Coste ainsi que le personnel de la CTU Minerve.

Merci également à Patrick Bogdanski et Alain Pautrat d'avoir été les "bêta-testeurs" de ma soutenance.

Merci au personnel de l'Université Paris-Sud et de l'école de doctorale STITS, en particulier Laurence Stephen : leur compréhension et leur gentillesse m'a économisé un certain nombre d'aller-retour entre Caen et Paris.

Alors que j'achève mes études et que je me suis moi-même tourné vers le métier d'enseignant, j'ai une pensée pour les profs qui ont jalonné mon parcours et qui ont su me transmettre l'amour de la science. Parmi eux, j'aimerais remercier tout particulièrement Claude Michel, mon prof de maths en prépa, qui, à force de persécutions (c'est pas sympa d'envoyer toujours les mêmes au tableau), a réussi à me mettre sur la bonne trajectoire pour arriver là où je suis aujourd'hui.

Merci également à mes collègues de Physique-Chimie du lycée Jacques Prévert à Pont-Audemer : vous m'avez permis de survivre à ma première année d'enseignement (agrémentée d'une fin de thèse) grâce à votre aide et à votre soutien.

Je tiens aussi à remercier ma famille qui m'a toujours encouragé à faire des études et qui a toujours été là pour moi. Grâce à vous, j'ai eu la chance de toujours baigner dans un environnement où la curiosité était le plus beau des défauts.

Merci aux "connaissances", Swën, Laura, Nico, Tiphaine, Guénolé, Gwéna, Marc, Hélène et Bob, qui, tout comme ma famille, ont toujours été là et qui le seront encore pendant longtemps j'espère.

Merci enfin à ma moitié (la meilleure des deux assurément), Cécile, qui a su me supporter et m'épauler aux cours de ces quatre années qui n'ont pas toujours été de tout repos mais qui ont tout de même été merveilleuses à tes côtés. Cette thèse t'est dédiée.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Introduction générale	1
1 Généralités	5
1 Phénomènes physiques	5
1.1 Effets thermoélectriques	5
1.2 Relations de Kelvin	8
1.3 Détermination expérimentale des coefficients	9
1.4 Evaluation théorique du coefficient Seebeck	9
2 Conversion d'énergie	13
2.1 Générateur thermoélectrique	13
2.2 Evaluation des performances : définition du facteur de mérite .	15
2.3 Optimisation des performances et matériaux	17
3 Thermodynamique du transport couplé	22
3.1 Formalisme d'Onsager	22
3.2 Application à la thermoélectricité	23
4 Résumé du chapitre	25
2 Modélisation des modules thermoélectriques	27
1 Courant convectif au sens thermoélectrique	27
1.1 Signification physique et expression	27
1.2 Conductance thermique effective	29
1.3 Facteur de mérite et nombre de Prandtl	31
1.4 Retour sur les modes de fonctionnement	32
2 Association de générateurs thermoélectriques	33
2.1 Association en parallèle	34
2.2 Association en série	40
2.3 Retour sur le module PN	51
3 Prise en compte des contacts thermiques	54
3.1 Modèle équivalent	54
3.2 Maximisation de puissance et adaptation d'impédance	59
3.3 Maximisation du rendement	63
3.4 Compromis rendement / puissance	64
3.5 Sur la signification du facteur de mérite ZT	65
4 Résumé du chapitre	66

3	Thermodynamique à Temps Fini : Illustration thermoélectrique	67
1	Une brève introduction à la Thermodynamique à Temps Fini	67
1.1	Origines et aspects historiques	67
1.2	Efficacité vs. Puissance	69
1.3	Universalité de l'efficacité à puissance maximale ?	71
2	Du modèle endoréversible au modèle exoréversible	72
2.1	Machine thermoélectrique et sources d'irréversibilités	72
2.2	De Curzon-Ahlborn à Schmiedl-Seifert	75
3	Etude de deux générateurs thermoélectriques couplés	80
3.1	Définition du système et points de fonctionnement	80
3.2	Approche analytique	84
3.3	Etude numérique de l'efficacité à puissance maximale	86
3.4	Recycler les dissipations	88
3.5	Système sans couplage fort	91
3.6	Discussion	92
4	Résumé du chapitre	93
4	De l'importance des dissipations internes	95
1	Dissipations internes dans le formalisme d'Onsager	95
1.1	Approche macroscopique	95
1.2	De Onsager à Ioffe	96
1.3	Discussion sur le concept de modèle linéaire	98
2	Les frictions : un démon à part entière	99
2.1	Le démon de Maxwell	99
2.2	Le démon de Carnot et les frictions	101
3	Dissipations internes et thermodynamique à temps fini	102
3.1	Prise en compte des étapes adiabatiques	103
3.2	Cas des machines autonomes	104
3.3	Optimisation à temps fini en mode réfrigérateur	107
3.4	Performances sous champ magnétique	112
4	Résumé du chapitre	119
5	Au-delà de la thermoélectricité	121
1	La roue à rochet de Feynman	121
1.1	Description du dispositif	121
1.2	Modèle linéaire	124
1.3	Analogie thermoélectrique	125
1.4	Efficacité au maximum de puissance	128
2	Vers un modèle non linéaire	129
2.1	Retour sur le modèle général de la roue à rochet	129
2.2	Efficacité au maximum de puissance	130
2.3	Expression générale	132
3	Retour sur la configuration endoréversible	135
3.1	La machine de Curzon et Ahlborn thermoélectrique	135
3.2	Transition entre modèles endoréversible et exoréversible	140
4	Résumé du chapitre	142
	Conclusion générale	143

Annexe : Etudes expérimentales	147
1 Contexte	147
2 Réalisation et caractérisation des couches	148
2.1 Le substrat	148
2.2 Dépôt par ablation laser	149
3 Dispositif de caractérisation thermoélectrique	156
4 Estimation du coefficient Seebeck : Résultats préliminaires	159
5 Conclusions et perspectives	160
Contributions scientifiques associées à cette thèse	163
Bibliographie	167

Introduction générale

Les effets thermoélectriques ont été mis en évidence durant la première moitié du 19^{ème} siècle par Seebeck [1], Peltier [2] et Thomson [3]. Ils couplent le transport de charges électriques au transport de chaleur. Bien que le potentiel en termes de conversion d'énergie d'un tel couplage semble aujourd'hui évident, il s'est écoulé plus de 60 ans entre la découverte de Seebeck et la première étude rigoureuse par Lord Rayleigh des performances d'un générateur électrique reposant sur ce principe [4]. En 1909, Altenkirch a déterminé les propriétés que doivent présenter les matériaux utilisés dans la fabrication d'un générateur thermoélectrique efficace : une conductivité électrique élevée, une conductivité thermique faible et un coefficient Seebeck élevé [5]. Il a cependant fallu attendre la fin des années 1940 pour voir apparaître le premier générateur viable : Telkes a alors réussi à obtenir un rendement de 7% en utilisant des matériaux à base de PbS et de ZnSb [6]. Mais la véritable révolution pour la thermoélectricité a résidé toutefois dans l'utilisation de matériaux semi-conducteurs à la fin des années 1950. L'augmentation des performances laissait alors entrevoir une application à grande échelle grâce, d'une part, aux travaux de Ioffe [7] sur l'utilisation de la thermoélectricité comme source d'énergie et, d'autre part, aux travaux de Goldsmid sur le refroidissement [8]. L'amélioration des résultats a néanmoins rapidement été limitée et la thermoélectricité s'est cantonnée à des marchés de niche, tel que l'aérospatial. Outre le fait d'avoir été l'un des pionniers dans l'utilisation des semi-conducteurs dans le domaine de la thermoélectricité, Ioffe a également formalisé les résultats obtenus par Altenkirch : il a ainsi englobé les différentes spécifications que doivent satisfaire les matériaux dans un coefficient de performance unique, dénommé ZT , qui est depuis utilisé pour estimer les capacités thermoélectriques d'un matériau [7]. Les travaux actuels se focalisent désormais sur la recherche de matériaux dont le facteur de mérite ZT est le plus élevé possible afin d'augmenter l'efficacité des générateurs thermoélectriques [9].

Parallèlement à ce développement technologique, les phénomènes thermoélectriques ont également été au cœur du développement théorique de la thermodynamique. Dès ses premiers travaux sur le sujet, Thomson a en effet considéré la thermoélectricité comme un processus modèle pour l'élaboration et la validation des théories dans ce domaine alors en pleine construction [10]. Il n'est donc pas surprenant de retrouver de nouveau la thermoélectricité à la source des travaux d'Onsager sur la thermodynamique hors équilibre, qui conduiront au formalisme qui porte son nom [11]. L'introduction du chapitre consacré à la thermoélectricité dans le livre de De Groot résume bien la relation particulière entre ces phénomènes et la thermodynamique : "*The phenomena of thermoelectricity have always served as touchstones for the various theories of irreversible phenomena*" [12]. Malgré ce lien étroit entre la thermoélectricité et les processus irréversibles, il faudra attendre

1948 pour que Callen propose la description détaillée du couplage entre le transport de charges électriques et le transport de chaleur dans le formalisme d'Onsager [13]. Par la suite, la thermodynamique à temps fini s'est développée dans la continuité de l'étude des processus irréversibles. Ce nouveau cadre de pensée, introduit dans les années 1950 [14, 15] et popularisé par Curzon et Ahlborn en 1975 [16], repose sur la prise en compte d'éléments dissipatifs lors de l'étude et de l'optimisation des systèmes thermodynamiques. La thermoélectricité a récemment de nouveau rempli son rôle de système modèle pour la thermodynamique à temps fini : Agrawal et Menon ont montré en 1997 que le générateur thermoélectrique vérifie parfaitement les résultats déjà obtenus de manière plus générale tout en permettant une analyse plus simple [17].

L'objectif initial de cette thèse était de procéder à l'étude expérimentale ainsi qu'à la modélisation des propriétés thermoélectriques de couches minces d'oxyde. Cette étude a néanmoins soulevé la nécessité de mener une réflexion sur l'influence des conditions thermodynamiques imposées par l'environnement sur le fonctionnement du système thermoélectrique. Ce problème est en effet trop souvent négligé dans la littérature. Nous nous sommes donc réorientés vers des considérations théoriques visant à comprendre l'impact des conditions de fonctionnement sur les performances du système. Les cinq chapitres de ce manuscrit présentent des travaux relatifs à l'optimisation thermodynamique des générateurs thermoélectriques. Les résultats expérimentaux concernant la réalisation de couches minces et l'étude de leurs propriétés thermoélectriques sont présentés en annexe.

Le premier chapitre présente les différents aspects de la thermoélectricité. Nous revenons tout d'abord sur les phénomènes physiques constituant le cœur du couplage entre chaleur et charges électriques, puis nous introduisons le facteur de mérite ZT en adoptant la démarche suivie par Ioffe. Le formalisme d'Onsager est également présenté.

Le second chapitre est consacré à l'optimisation des générateurs thermoélectriques en vue de leur intégration dans un environnement. Nous introduisons pour cela la notion de convection thermoélectrique. Celle-ci nous permet, d'une part, de réinterpréter le facteur de mérite ZT et, d'autre part, d'obtenir facilement le facteur de mérite équivalent pour l'association de deux générateurs dans des configurations *parallèle* ou *série*. Nous déterminons enfin les conditions de fonctionnement conduisant à une puissance électrique délivrée maximum lorsque le caractère fini des contacts thermiques du générateur est pris en compte. Nous montrons que ces conditions correspondent alors à des adaptations d'impédance électrique et thermique simultanées.

Contrairement au chapitre 2 orienté vers des applications pratiques des phénomènes thermoélectriques, les chapitres 3, 4 et 5 traitent d'aspects plus fondamentaux. Le chapitre 3 présente ainsi l'analyse du générateur thermoélectrique dans le cadre de la thermodynamique à temps fini. Nous montrons que l'utilisation de ce système modèle offre un regard nouveau sur l'interprétation de résultats récents concernant l'expression de l'efficacité au maximum de puissance.

Dans le chapitre 4, nous discutons de l'importance des dissipations internes d'un système afin de garantir sa causalité. La prise en compte de ce phénomène permet

de réinterpréter la littérature récente sur le sujet. Nous illustrons les conséquences de ces dissipations sur deux exemples : l'optimisation d'un module thermoélectrique utilisé en réfrigérateur et la détermination des performances d'un générateur soumis à un champ magnétique.

Le chapitre 5 généralise les résultats obtenus au-delà des seuls phénomènes thermoélectriques. Nous analysons pour cela un autre système de conversion d'énergie, la roue à rochet de Feynman, à la lumière des résultats des chapitres 3 et 4. Nous mettons ainsi en évidence une étonnante similitude entre ce système et le générateur thermoélectrique. Nous introduisons également un formalisme nécessaire à l'étude des systèmes non-linéaires dont fait partie la roue à rochet.

Chapitre 1

Généralités

Dans ce premier chapitre, nous présentons les différents aspects de la thermoélectricité. Nous rappelons d'abord les effets physiques de couplage entre les propriétés électriques et les propriétés thermiques. Nous détaillons brièvement les méthodes d'évaluation des coefficients associés à ces phénomènes, aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue théorique. Nous introduisons ensuite le modèle de générateur thermoélectrique qui sera utilisé comme référence dans ce manuscrit. L'évaluation et l'optimisation des performances de ce système sont en effet les points centraux de cette thèse. Pour mener à bien cette analyse, nous serons amenés à utiliser un formalisme forces-flux dont le cadre est présenté dans la troisième section.

1 Phénomènes physiques

1.1 Effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques ont été rapportés durant la première moitié du 19^{ème} siècle. Il faut noter que la thermoélectricité s'est développée en parallèle de la thermodynamique : il y a eu une véritable synergie entre la mise en place des lois de la thermodynamique et la compréhension des phénomènes thermoélectriques. Thomson symbolise à lui seul cette relation si particulière puisqu'il est à la fois celui qui a permis le premier de poser un cadre thermodynamique sur les effets thermoélectriques et on constate que sa réflexion, débouchant sur l'une des formulations de la seconde loi de la thermodynamique, fait souvent référence à ces effets [18].

Effet Seebeck

En 1821, Seebeck observe que l'aiguille d'une boussole placée au centre d'un circuit constitué de deux métaux distincts est déviée lorsque l'une des deux jonctions entre les deux matériaux est chauffée [1] (voir figure 1.1). Il en conclut qu'il s'agit d'un effet thermomagnétique mais en réalité le champ magnétique est créé par un courant provoqué par l'apparition d'une force électromotrice dans le circuit. Pour une différence de température ΔT faible, cette force électromotrice est proportionnelle à ΔT . Le coefficient de proportionnalité entre ces deux grandeurs est appelé *coefficient Seebeck*, en l'honneur de ce physicien qui a mis en évidence cet effet, et vaut :

$$\alpha_{ab} = \alpha_b - \alpha_a = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \quad (1.1)$$

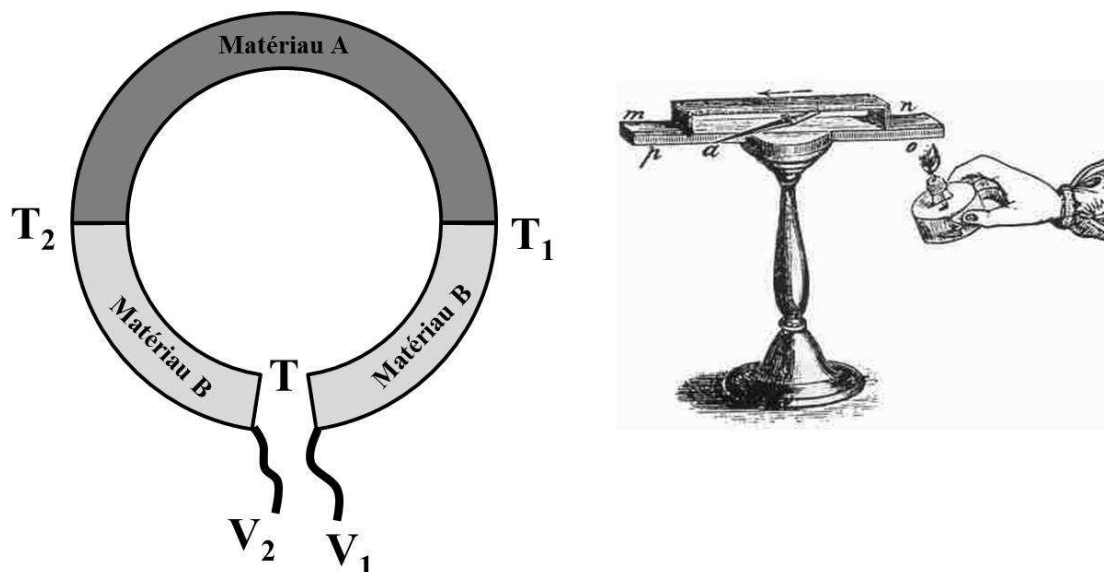


FIGURE 1.1 – Schéma de principe de l’effet Seebeck (à gauche) et illustration de l’expérience effectuée par Seebeck [19] (à droite).

où V désigne les potentiels électriques et T les températures suivant la convention présentée sur la figure 1.1. Le coefficient α_{ab} est associée au couple formé par le matériau a et le matériau b ; il n’est pas possible en effet de mesurer le coefficient Seebeck d’un matériau unique car la mesure des potentiels électriques doit être effectuée à une même température, sans quoi le coefficient Seebeck du voltmètre serait alors à prendre en compte. Dans la cas où le matériau b possède un coefficient Seebeck α_b faible devant celui du matériau a , α_a , on peut faire l’approximation :

$$\alpha_a = -\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1}. \quad (1.2)$$

Bien que Seebeck soit considéré en règle générale comme le père de la thermo-électricité, certains chercheurs ont récemment remis en cause cette paternité : la correspondance de Volta montre en effet qu’au cours de ses expériences ce dernier a, dès 1774, mis en évidence l’apparition d’une tension électrique due à un gradient de température. Pour plus de détails sur cette controverse historique, on pourra notamment consulté l’article par Anatyckuk intitulé “On the discovery of thermoelectricity by A. Volta” [20].

Effet Peltier

En 1834, Peltier a constaté que le passage d’un courant électrique I , imposé par un générateur extérieur, dans le circuit constitué de deux matériaux, similaire à celui utilisé par Seebeck, provoque une absorption de chaleur à l’une des jonctions et un dégagement de chaleur à l’autre jonction [2]. Le flux de chaleur ainsi absorbé est proportionnel à la valeur du courant électrique I dans le circuit lorsque I reste faible. Le coefficient de proportionnalité est appelé le *coefficient Peltier* Π_{ab} , caractéristique du couple de matériaux. Ainsi, si on associe au matériau a le coefficient Peltier Π_a et au matériau b le coefficient Π_b , on a $\Pi_{ab} = \Pi_b - \Pi_a$. Sur le schéma de la figure 1.2,

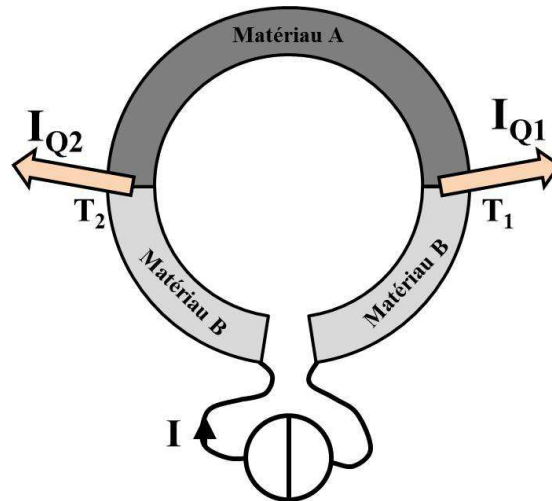


FIGURE 1.2 – Schéma de principe de l'effet Peltier.

on a alors :

$$I_{Q_1} = I_{Q_2} = \Pi_{ab}I \quad (1.3)$$

Pour un courant I positif, si $\Pi_b > \Pi_a$ alors I_{Q_1} et I_{Q_2} sont positifs. Ils sont négatifs si $\Pi_b < \Pi_a$.

Effet Thomson

En 1851, Thomson présente à la Société Royale d'Édimbourg un mémoire sur l'étude des deux effets thermoélectriques précédents intitulé *On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents* [3]¹ et dans lequel il introduit un effet supplémentaire, qui sera désigné par effet Thomson. Contrairement aux effets Peltier et Seebeck, l'effet Thomson s'observe pour un matériau unique. Ainsi, lorsque un courant électrique I parcourt un matériau homogène soumis à un gradient de température, on observe une source de chaleur au sein du matériau en plus de l'effet Joule. Pour un dispositif comme celui représenté sur la figure 1.3, si le courant électrique I et le gradient de température dT/dx sont assez faibles, on constate que le taux de production volumique \dot{Q} de chaleur issue de cette source est proportionnel à I et à dT/dx :

$$\dot{Q} = \tau \frac{I}{A} \frac{dT}{dx} \quad (1.4)$$

où A est la section du conducteur et où le coefficient de proportionnalité τ est appelé *coefficient Thomson*. La figure 1.3 illustre le cas d'un matériau avec $\tau < 0$ en (a) et $\tau > 0$ en (b). Seule la contribution Thomson est représentée. En réalité on observe également une production de chaleur due à l'effet Joule puisqu'un courant électrique est présent. L'effet Thomson est en général difficile à mettre en évidence car il est faible devant l'échauffement Joule.

1. On peut trouver ce texte dans un ouvrage en trois volumes particulièrement intéressant qui réunit la majorité du travail de Thomson [18]

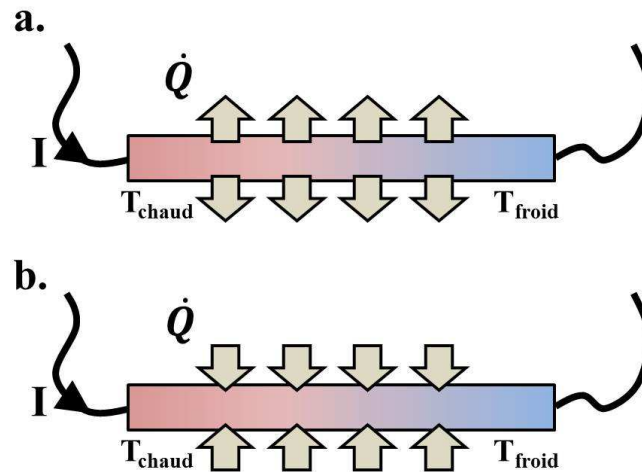


FIGURE 1.3 – Schéma de principe de l'effet Thomson pour $\tau < 0$ (a) et $\tau > 0$ (b).

Effet Joule

Bien qu'on se limite souvent aux trois effets précédents quand on parle d'effets thermoélectriques, un autre phénomène, que nous venons d'ailleurs d'évoquer, lie de manière évidente les aspects thermiques et les aspects électriques : l'effet Joule. Cette production de chaleur provoquée par le passage d'un courant électrique I ne fait pas intervenir la notion de proportionnalité comme précédemment puisque la chaleur produite par unité de temps a une dépendance quadratique vis-à-vis de I lorsque celui-ci reste faible :

$$\dot{Q} = RI^2 \quad (1.5)$$

où R est la résistance électrique du matériau traversé. Mis en évidence par Joule en 1843 [21], cet effet est en réalité une conséquence directe de la relation de proportionnalité entre la tension ΔV aux bornes du matériau et le courant qui le parcourt, c'est-à-dire la loi d'Ohm proposée en 1827 par Ohm [22].

1.2 Relations de Kelvin

Les travaux de Thomson sur la thermoélectricité, au-delà de la découverte de l'effet qui porte son nom, lui ont permis d'avoir une vision claire des phénomènes mis en jeu. Il a rapidement compris qu'un seul phénomène sous-jacent englobait les trois effets thermoélectriques décrits dans la section précédente : le courant électrique possède la faculté de transporter de la chaleur par un processus de convection (nous reviendrons sur cette notion dans le chapitre 2) [23]. Il a pu ainsi établir deux relations entre les trois coefficients, α , Π et τ , regroupée sous l'appellation *relations de Kelvin* (bien que Thomson ne prit ce nom qu'en 1892 lorsqu'il devint un Lord). La première relation de Kelvin relie τ et α :

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (1.6)$$

où T est la température locale. La seconde relation de Kelvin relie Π et α :

$$\Pi = \alpha T. \quad (1.7)$$

Cette seconde relation, établie grâce à un raisonnement de thermostatique, ne sera prouvée de manière satisfaisante que plus tard grâce aux relations de réciprocité d’Onsager [11].

1.3 Détermination expérimentale des coefficients

Il est difficile de déterminer expérimentalement le coefficient Seebeck (ou, de même, le coefficient Peltier puisque qu’ils sont liés au travers de la seconde relation de Kelvin) pour un matériau unique puisque la mesure de ce coefficient fait nécessairement intervenir deux matériaux distincts. Il existe cependant deux méthodes pour accéder à la valeur intrinsèque de α pour un matériau. La première consiste à faire passer l’un des matériaux dans sa phase supraconductrice pour laquelle $\alpha = 0$: la tension mesurée n’est alors due qu’à la contribution du second matériau. La limite de cette technique est évidemment l’obligation d’imposer une température suffisamment faible, inférieure à la température critique du matériau, qui n’excède jamais la centaine de Kelvin, pour garantir l’existence de la phase supraconductrice. Pour déterminer α à des températures supérieures, il est nécessaire d’utiliser la seconde méthode qui repose sur l’utilisation du coefficient Thomson qui est mesurable pour un matériau unique. On accède ainsi, d’après la première relation de Kelvin à la variation de α avec la température. Le coefficient Seebeck peut alors être déterminé par intégration à partir d’une température où sa valeur est connue :

$$\alpha(T) = \alpha(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\tau}{T} dT \quad (1.8)$$

La valeur de $\alpha(T_0)$ est déterminée en utilisant la première méthode ou en faisant passer le matériau lui-même dans une phase supraconductrice pour avoir $\alpha(T_0) = 0$.

La mesure de τ est la principale difficulté de cette procédure : la contribution de l’effet Thomson à la production de chaleur dans l’échantillon est relativement faible devant la contribution de l’effet Joule, de l’ordre de 1%, ce qui rend sa mesure délicate. De plus un biais systématique de la valeur de τ conduirait à des valeurs aberrantes de α à des températures élevées puisque dans la relation 1.8, τ apparaît dans une intégrale sur la température. La détermination précise de valeurs de références est donc réservée à des organismes spécialisés tels que le *National Institute of Standards and Technology* aux Etats-Unis ; il existe ainsi un étalon thermoélectrique constitué de platine pour lequel α a été déterminé pour une large plage de température [24]. En utilisant cette référence comme l’un des deux constituants du couple thermoélectrique, il est dès lors possible de mesurer d’autres matériaux. Un excellent article de revue par Martin et coll. [25] détaille l’ensemble des méthodes relatives à ces mesures.

1.4 Evaluation théorique du coefficient Seebeck

La physique de l’état solide permet d’anticiper la valeur du coefficient Seebeck à partir de la connaissance de la structure de bandes du matériau. Nous donnons ici quelques-unes des expressions générales de α pour le cas simple d’un matériau ne possédant qu’une bande de conduction parabolique. Nous distinguons la situation d’un semi-conducteur non dégénéré où le niveau de Fermi $\tilde{\mu}$, qui n’est autre que le potentiel électrochimique, se situe très en dessous du bas de la bande de conduction,

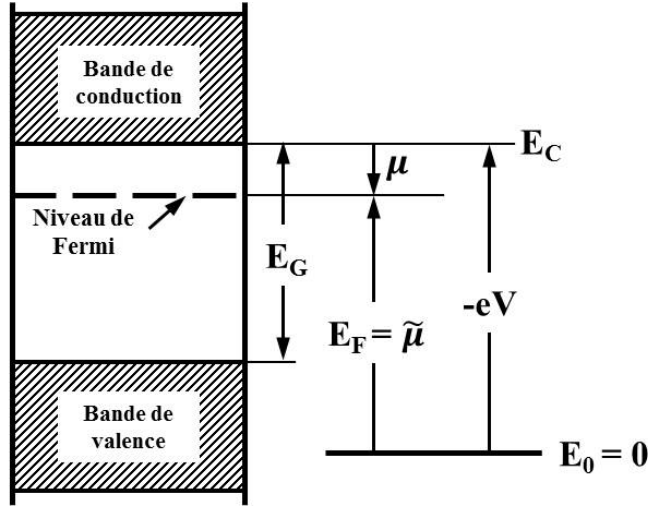


FIGURE 1.4 – Définition des différentes énergies et potentiels utilisés (d'après [26]).

dont l'énergie est notée E_C , et la situation d'un métal où le niveau de Fermi $\tilde{\mu}$ se situe très à l'intérieur de la bande de conduction. L'obtention de ces expressions pour α est l'occasion de revenir sur la signification physique de ce coefficient.

Avant de traiter spécifiquement ces deux cas, rappelons brièvement la relation entre les différents potentiels mis en jeu. Le potentiel électrochimique est ainsi la somme du potentiel chimique μ et de l'énergie électrostatique :

$$\tilde{\mu} = \mu + qV \quad (1.9)$$

où V est le potentiel électrostatique dans le matériau et q la charge électrique portée par chaque particule ($-e$ dans le cas des électrons, avec e la charge électrique élémentaire). Comme le montre la figure 1.4, le potentiel électrostatique correspond à l'énergie du bas de la bande de conduction E_C tandis que le potentiel chimique vaut $\mu = \tilde{\mu} - E_C$. Pour traiter correctement le problème, il convient de choisir une référence, E_0 , arbitraire mais constante pour les énergies.

Semi-conducteurs : approche simple

Nous considérons par souci de simplicité un semi-conducteur non dégénéré unidimensionnel dont la répartition est décrite par la statistique de Boltzmann. Ainsi la densité d'électrons en fonction de la température T vaut :

$$n(T) = N \exp\left(\frac{\tilde{\mu} - E_C}{k_B T}\right) \quad (1.10)$$

avec

$$N = 2 \left(\frac{2\pi m_{\text{eff}} k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (1.11)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, h est la constante de Planck et m_{eff} est la masse effective des électrons.

Pour obtenir α , on détermine l'expression de la densité de courant J_x grâce à l'équation de dérive-diffusion [27] :

$$J_x = en\mu_n \mathcal{E}_x + eD_n \nabla_x n \quad (1.12)$$

avec μ_n la mobilité des électrons, D_n leur diffusivité et où la notation ∇_x indique la dérivée par rapport à la variable d'espace x . Il faut noter que le champ électrostatique \mathcal{E}_x défini par :

$$\mathcal{E}_x = -\frac{\nabla_x E_C}{q} = \frac{\nabla_x E_C}{e} \quad (1.13)$$

n'est pas un champ électromoteur contrairement au champ $\nabla_x \tilde{\mu}/e$.

Lorsque le matériau est soumis à un gradient de température le gradient de densité électronique devient :

$$\nabla_x n = \frac{3n\nabla_x T}{2T} + \frac{n}{k_B T^2} [T(\nabla_x \tilde{\mu} - \nabla_x E_C) - (\tilde{\mu} - E_C)\nabla_x T] \quad (1.14)$$

Par ailleurs la mobilité et la diffusivité des électrons sont reliées aux travers de la relation d'Einstein :

$$\frac{\mu_n}{D_n} = \frac{e}{k_B T} \quad (1.15)$$

En utilisant les deux expressions précédentes dans 1.12, puisque en circuit ouvert la densité de courant est nulle, on obtient facilement l'expression du coefficient Seebeck :

$$\alpha = \frac{\nabla_x \tilde{\mu}}{e\nabla_x T} = -\frac{k_B}{e} \left[\frac{3}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right] \quad (1.16)$$

La chaleur associée à chaque porteur est donc $-e\alpha T = 3/2k_B T - \mu$ qui correspond à l'énergie transportée par chaque électron en plus du potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$, qui n'est pas associé à de l'énergie sous forme de chaleur puisque la variation de ce paramètre permet d'extraire du travail du système. Ce résultat semble donc cohérent.

Contrairement au raisonnement présenté dans les références [28] et [7, 29], le raisonnement précédent ne fait pas apparaître de contribution α_D due aux contacts entre les matériaux. L'introduction d'un tel terme a déjà été discuté dans la référence [30] : Chambers souligne que puisque le niveau de Fermi est continu aux interfaces entre les matériaux, il est peut probable que les contacts modifient la valeur de α . En réalité, la nécessité d'invoquer α_D provient de la confusion récurrente entre le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$ et le potentiel chimique μ : comme nous l'avons déjà indiqué seul le gradient du potentiel électrochimique est associé à un champ électromoteur. De plus, il est important de rappeler que le potentiel mesuré par un voltmètre est bien le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$ et non le potentiel électrostatique uniquement.

Semi-conducteurs : conduction par *hopping*

Le cas particulier d'un semi-conducteur non dégénéré dont la bande de conduction est particulièrement étroite est un système modèle important en thermoélectricité. La masse effective des électrons est alors très importante et le transport n'est plus itinérant mais se produit par *hopping*, c'est-à-dire par déplacement successifs sur des états localisés. L'expression obtenue précédemment pour α n'est donc plus valable puisque l'énergie cinétique microscopique n'est plus donnée par $3/2k_B T$. Chaikin et Beni ont montré que le terme correspondant pour une conduction par hopping devient négligeable pour des températures élevées [31]. Avec cette hypothèse, α se réduit donc à la contribution du potentiel chimique qui d'une manière

générale s'exprime par $\mu = T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}$. Cette expression a contribué à qualifier le coefficient Seebeck d'*entropie par particule* à cause du rapport de l'entropie S et du nombre de particule N qui apparaît naturellement. En utilisant ensuite la définition de Boltzmann pour l'entropie, $S = k_B \ln \Omega$, on obtient dans le cas où les particules considérées sont des fermions sans spin et sans interactions [31] :

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \ln \frac{r}{1-r} \quad (1.17)$$

avec r le rapport entre le nombre de particules et le nombre d'états localisés dans la bande de conduction. Cette formule est connue sous le nom de formule de Heikes [26]. Une généralisation à des cas plus complexes, par exemple avec prise en compte du spin et des interactions, est donnée dans la référence [31].

Métaux

Pour les métaux, contrairement aux semi-conducteurs non-dégénérés, seuls les électrons proches du niveau de Fermi participent à la conduction. Le coefficient Seebeck est ainsi donné par la formule de Cutler et Mott [32] :

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \frac{\int_{E_C}^{\infty} \sigma(E) \frac{E-\tilde{\mu}}{k_B T} \left[\frac{\partial f}{\partial E} \right] dE}{\int_{E_C}^{\infty} \sigma(E) \left[\frac{\partial f}{\partial E} \right] dE} \quad (1.18)$$

où $\sigma(E)$ représente la conductivité des électrons en fonction de leur niveau d'énergie E et où f est la distribution de Fermi-Dirac. Il faut voir cette expression comme une moyenne pondérée de l'énergie excédentaire par rapport au niveau de Fermi, donc de la chaleur, associée à chaque électron. Cette chaleur par électron est normalisée par T puisqu'on s'intéresse ici α et non à Π . La pondération s'effectue en évaluant l'effet de *chaque électron* : la dérivée de f par rapport à l'énergie indique que seuls les électrons proches du niveau de Fermi participent à la conduction tandis que $\sigma(E)$ permet de prendre en compte la contribution au transport de chacun de ces électrons en fonction de son énergie.

Pour les métaux monovalents, Ioffe propose l'expression suivante [29] :

$$\alpha = -\pi^2 \frac{k_B}{e} \frac{k_B T}{\mu} \quad (1.19)$$

Puisque pour les métaux le potentiel chimique est très grand devant l'énergie $k_B T$ (environ un facteur 200 à température ambiante), on en déduit que le coefficient Seebeck des métaux est très faible, ce qui est vérifié en pratique. Le coefficient α peut cependant être positif pour certains métaux à cause d'autres phénomènes tels que le *phonon drag* qui est une modification de α par l'interaction entre les électrons et les phonons [33].

L'expression précédente n'est pas sans rappeler celle de la capacité calorifique électronique d'un gaz de Fermi qui vaut [34] :

$$c_{\text{el}} = N \frac{\pi^2 k_B}{2} \frac{k_B T}{\mu} \quad (1.20)$$

Cette expression, une fois ramenée par charge électrique en la divisant par $-eN$, correspond exactement à la valeur de α calculée en utilisant un développement de

Sommerfeld [35]. On constate ainsi que si une analyse dimensionnelle a conduit à voir le coefficient Seebeck comme une *entropie par particule* il serait également naturel de l'associer à une *capacité calorifique par particule*.

2 Conversion d'énergie

La thermoélectricité offre la possibilité de générer une force électromotrice à partir d'une source de chaleur : la conversion d'énergie par ce biais apparaît donc comme une évidence. Si Seebeck a découvert les propriétés thermoélectriques des matériaux en pleine révolution industrielle où la volonté de tirer partie de la chaleur était omniprésente comme le prouve entre autres la publication du livre de Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu* [36], trois ans plus tard, il fallut attendre plus d'une centaine d'années pour voir apparaître une application les utilisant. Ce constat s'explique principalement par un rendement de conversion médiocre, bien en dessous d'autres systèmes tels que la machine à vapeur. Dans cette section nous présentons un dispositif de conversion thermoélectrique simple ; après avoir analysé son fonctionnement, nous évaluons ses performances. Nous détaillons ensuite quelles sont les voies de recherches suivies à l'heure actuelle pour améliorer ces performances. Cette section n'ayant pour but que d'introduire les problématiques relatives à l'optimisation des matériaux, on pourra se référer au livre de Goldsmid [37] ou à la dernière version du *Thermoelectrics Handbook* édité par Rowe [38] pour approfondir le sujet.

2.1 Générateur thermoélectrique

L'évaluation des performances des générateurs thermoélectriques est en général attribuée à Ioffe ; son ouvrage *Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling* [7] est ainsi une référence dans le domaine. On trouve également un chapitre détaillé sur la thermoélectricité dans *Physics of Semiconductors* [29]. Nous suivons ici un raisonnement analogue au sien.

Le module thermoélectrique considéré est constitué d'un élément semi-conducteur avec un dopage de type P (conduction par les trous) et d'un élément avec un dopage de type N (conduction par les électrons). Ces deux éléments, parfois appelés *jambes*, sont placés électriquement en série mais thermiquement en parallèle comme indiqué sur la figure 1.5. Ce module est relié à une résistance de charge R_L à laquelle la puissance électrique va être transmise. Une des extrémités du système est maintenue à une température T_{chaud} tandis que l'autre extrémité est maintenue à T_{froid} , avec $T_{\text{froid}} < T_{\text{chaud}}$; ces températures sont fixées grâce à des échanges thermiques avec des réservoirs de température supposés infinis. Chaque élément n'échange de la chaleur que par ses extrémités : les pertes thermique le long de chaque élément sont négligées.

Chaque jambe du système est caractérisée par sa résistance électrique R , sa conductance thermique en absence de courant électrique K et son coefficient Seebeck α ; la section de chaque élément est désignée par S et sa longueur par l . Pour distinguer les propriétés de chacune des jambes, on utilise les indices N et P . La configuration présentée sur la figure 1.5 montre de façon évidente que les longueurs des jambes doivent être identiques : $l = l_N = l_P$. Les propriétés du système dans son ensemble sont alors données par la combinaison des propriétés de chaque élément.

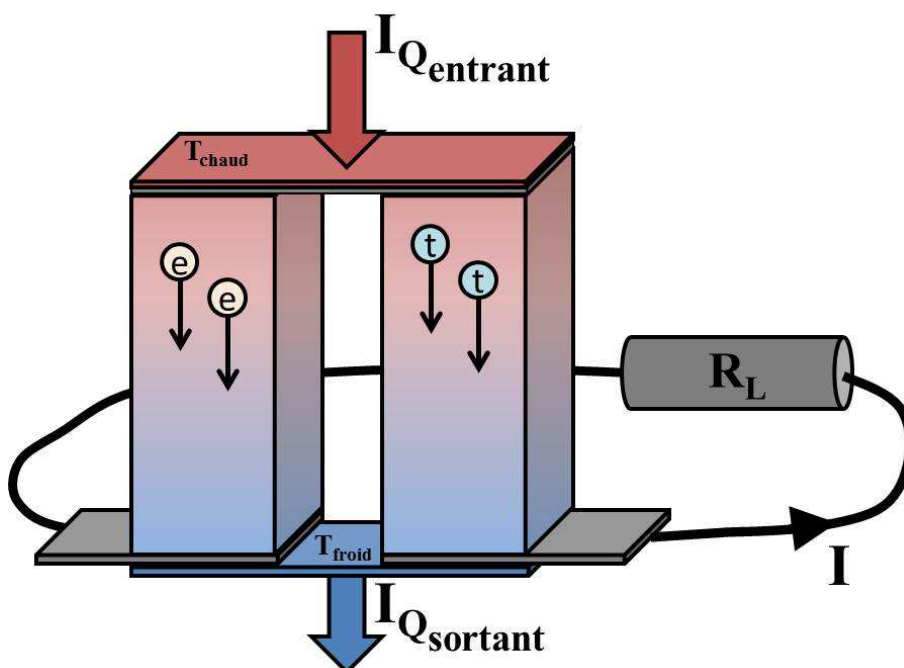


FIGURE 1.5 – Schéma de principe d'un générateur thermoélectrique constitué de deux jambes semi-conductrices et relié à une résistance de charge R_L .

Ainsi la résistance électrique globale R vaut :

$$R = R_N + R_P = \left(\frac{\rho_N}{S_N} + \frac{\rho_P}{S_P} \right) l \quad (1.21)$$

où ρ désigne la résistivité électrique. La conductance thermique globale K_0 du système en l'absence de courant électrique vaut :

$$K_0 = K_N + K_P = \frac{(\kappa_N S_N + \kappa_P S_P)}{l} \quad (1.22)$$

où κ désigne la conductivité thermique. Enfin le coefficient Seebeck global α vaut :

$$\alpha = \alpha_P - \alpha_N \quad (1.23)$$

On fait l'hypothèse que les matériaux sont homogènes : ρ , κ et α sont supposés indépendants de la température. En pratique, pour garantir le respect de cette hypothèse désignée par CPM (pour *Constant Parameters Model*), on imposera la condition d'une différence de température $\Delta T = T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}$ petite devant la température moyenne $\bar{T} = (T_{\text{chaud}} + T_{\text{froid}})/2$. Cette hypothèse sera utilisée dans l'ensemble de ce manuscrit.

En utilisant la définition de l'effet Peltier et la seconde relation de Kelvin, on détermine les flux thermiques résultant des effets thermoélectriques I_{Q_c} et I_{Q_f} , échangés respectivement avec le réservoir chaud et le réservoir froid :

$$I_{Q_c} = \alpha T_{\text{chaud}} I \quad (1.24)$$

$$I_{Q_f} = \alpha T_{\text{froid}} I$$

où I désigne le courant électrique circulant dans le circuit. Il faut également prendre en compte le flux thermique I_{Q_0} associé à la conduction thermique du système qui suit la loi de Fourier :

$$I_{Q_0} = K_0 \Delta T \quad (1.25)$$

Enfin il ne faut pas oublier la contribution de l'effet Joule qui produit de la chaleur à un taux $\dot{Q} = RI^2$. Ioffe suppose que cette chaleur est répartie également entre le réservoir chaud et le réservoir froid. Ainsi les flux entrant et sortant du module thermoélectriques valent :

$$I_{Q_{entrant}} = I_{Q_c} + I_{Q_0} - \frac{\dot{Q}}{2} \quad (1.26)$$

$$I_{Q_{sortant}} = I_{Q_f} + I_{Q_0} + \frac{\dot{Q}}{2} \quad (1.27)$$

Le courant électrique résulte de l'apparition grâce à l'effet Seebeck d'une force électromotrice $\alpha \Delta T$. Ainsi, en utilisant la loi d'Ohm, on obtient l'expression suivante :

$$I = \frac{\alpha \Delta T}{R + R_L} \quad (1.28)$$

pour l'intensité du courant électrique.

2.2 Evaluation des performances : définition du facteur de mérite

En règle générale, on attend d'un système de conversion d'énergie qu'il ait une efficacité élevée, l'efficacité étant définie comme la proportion d'énergie convertie par rapport à la quantité d'énergie primaire fournie au système. Dans le cas où la source primaire est de l'énergie thermique prélevée à une température T_{chaud} et rejetée à une température T_{froid} , Carnot a montré que l'efficacité possède une borne supérieure qui est l'efficacité de Carnot $\eta_C = 1 - T_{froid}/T_{chaud}$. Le but de l'optimisation du générateur thermoélectrique est donc de maximiser son efficacité pour qu'elle approche de η_C .

Dans un premier temps il convient de définir cette efficacité η en fonction des différents paramètres du système :

$$\eta = \frac{P}{I_{Q_{entrant}}} = \frac{P}{I_{Q_c} + I_{Q_0} - \frac{1}{2}RI^2} \quad (1.29)$$

avec $P = R_L I^2$ la puissance électrique fournie à la charge.

En utilisant les expressions obtenues précédemment et en posant $m = R_L/R$, l'efficacité devient :

$$\eta = \frac{\alpha^2 \Delta T^2 \frac{m}{R(m+1)^2}}{\alpha^2 T_{chaud} \Delta T \frac{1}{R(m+1)} + K_0 \Delta T - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 \Delta T^2}{R(m+1)^2}} \quad (1.30)$$

et se simplifie en :

$$\eta = \eta_C \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{K_0 R}{\alpha^2} \frac{m+1}{T_{chaud}} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_{chaud}} \frac{1}{m+1}} \quad (1.31)$$

On voit que cette expression dépend d'une part de m , donc de la condition de fonctionnement imposée par la charge, mais également des paramètres du système qui interviennent sous la forme d'un terme unique que Ioffe a nommé Z et défini par :

$$Z = \frac{\alpha^2}{KR} \quad (1.32)$$

Optimisation géométrique

Lorsque α , κ et ρ sont fixés pour chaque jambe, il est possible de maximiser l'efficacité indépendamment de la valeur de m : il faut pour cela minimiser K_0R qui vaut

$$K_0R = (\kappa_N S_N + \kappa_P S_P) \left(\frac{\rho_N}{S_N} + \frac{\rho_P}{S_P} \right) \quad (1.33)$$

On constate que cette expression fait intervenir les sections des jambes du module. La minimisation de K_0R vis-à-vis de S_P et S_N conduit alors à définir un rapport optimal entre ces deux grandeurs :

$$\left(\frac{S_N}{S_P} \right)^2 = \frac{\rho_N \kappa_P}{\kappa_N \rho_P} \quad (1.34)$$

Le paramètre Z vaut alors

$$Z = \frac{\alpha^2}{\left[\sqrt{\kappa_N \rho_N} + \sqrt{\kappa_P \rho_P} \right]^2} \quad (1.35)$$

et est donc indépendant des dimensions des deux jambes.

Optimisation des conditions de fonctionnement

Le choix de la valeur de la résistance de charge R_L revient à choisir un point de fonctionnement pour l'ensemble {générateur + charge}. L'expression 1.31 montre que R_L , au travers du paramètre m , a une influence importante sur η . L'efficacité est maximum lorsque $d\eta/dm = 0$. Cette condition est satisfaite pour :

$$m_{\text{opt}} = M = \sqrt{1 + Z\bar{T}} \quad (1.36)$$

où \bar{T} est la température moyenne entre le réservoir chaud et le réservoir froid. En réinjectant cette valeur de m dans 1.31, on obtient l'efficacité maximum que peut atteindre le système :

$$\eta_{\text{max}} = \eta_C \left[\frac{M - 1}{M + \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}} \right] \quad (1.37)$$

qui ne dépend donc que des températures des réservoirs et du paramètre $Z\bar{T}$ qui est appelé le *facteur de mérite* du système. Ainsi plus $Z\bar{T}$ est grand plus l'efficacité maximum η_{max} est importante, la limite fixée par l'efficacité de Carnot ne pouvant être atteinte que pour $Z\bar{T} \rightarrow \infty$. Il est important de noter que l'apparition de la température moyenne \bar{T} dans le facteur de mérite n'est pas associée à une approximation mais découle naturellement du modèle utilisé.

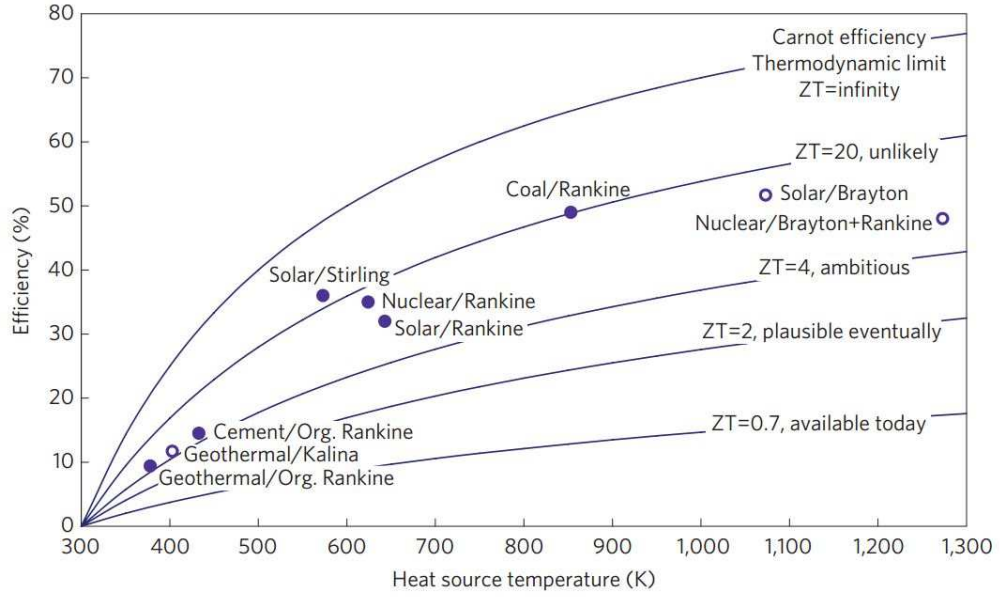


FIGURE 1.6 – Évolution de l’efficacité d’un générateur thermoélectrique en fonction de la température du réservoir chaud pour plusieurs valeurs de $Z\bar{T}$. Le réservoir froid est à une température de 300 K (extrait de [40]).

Si $Z\bar{T}$ reflète les performances des modules thermoélectriques utilisés en générateur, il caractérise également leur fonctionnement en tant que réfrigérateur. Dans ce cas, de l’énergie électrique est fournie pour extraire de la chaleur d’un réservoir froid. La différence de température maximale qu’un module peut maintenir entre deux réservoirs aux températures respectives de T_{chaud} et T_{froid} est en effet :

$$(\Delta T)_{\text{max}} = \frac{Z\bar{T}_{\text{froid}}^2}{2} \quad (1.38)$$

L’une des premières démonstrations satisfaisantes d’un refroidissement grâce aux effets thermoélectriques fut faite par Goldsmid et Douglas en 1954 [8] avec un refroidissement de 26 K autour de la température ambiante. Bien que les applications du refroidissement thermoélectriques soient intéressantes et prometteuses, nous nous focaliserons principalement sur le fonctionnement en générateur dans ce manuscrit.

Nous avons négligé dans ce modèle l’effet Thomson, c’est-à-dire la dépendance du coefficient Seebeck vis-à-vis de la température. L’impact du coefficient Thomson τ sur l’efficacité, mais également sur la puissance délivrée, est étudié dans [39]. On constate que les variations des performances engendrées par l’effet Thomson sont suffisamment faibles pour être négligées en première approximation.

2.3 Optimisation des performances et matériaux

Pourquoi augmenter $Z\bar{T}$?

Depuis son introduction par Ioffe, le facteur de mérite $Z\bar{T}$ est devenu incontournable dans le domaine de la thermoélectricité ; la maximisation de ce paramètre dans les matériaux est même devenu le “Saint Graal” pour de nombreux chercheurs [38].

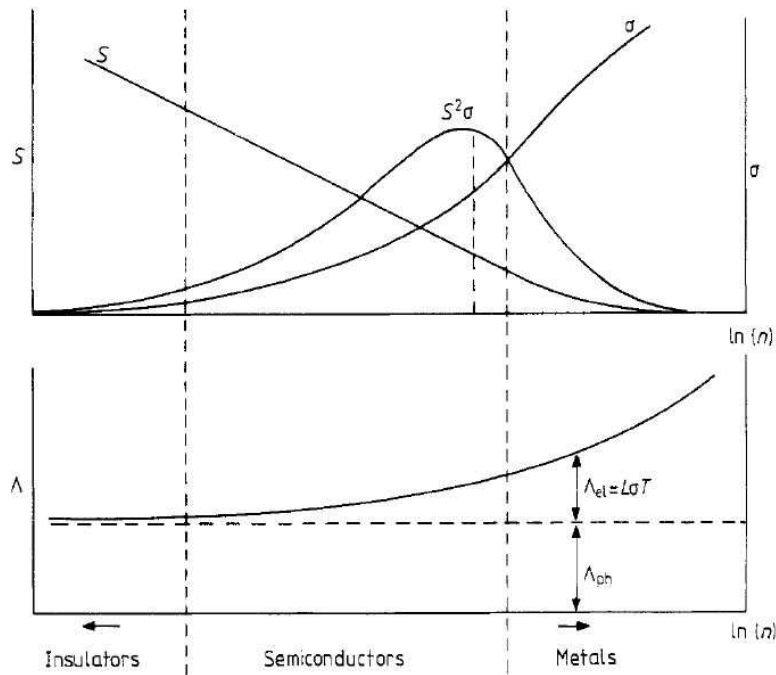


FIGURE 1.7 – Coefficient Seebeck (ici noté S), résistivité électrique σ et facteur de puissance $S\sigma^2$ en fonction de la densité de porteur n en échelle logarithmique (en haut) et conductivité thermique (notée ici Λ) décomposée en un terme électronique Λ_{el} et un terme associé aux phonons Λ_{ph} en fonction de la densité de porteur n en échelle logarithmique (en bas) (extrait de [28]).

Il faut en effet augmenter $Z\bar{T}$ pour que le rendement des modules devienne suffisamment élevé pour envisager une utilisation à grande échelle. La figure 1.6 représente l'évolution de l'efficacité maximum d'un générateur thermoélectrique en fonction de la température du réservoir chaud pour différentes valeurs de $Z\bar{T}$, ce qui correspond à l'application de la formule 1.37. On constate qu'avec des valeurs du facteur de mérite $Z\bar{T}$ qui plafonnent à l'heure actuelle autour de 1 [9] pour les matériaux massifs, les générateurs thermoélectriques ne sont pas en mesure de rivaliser avec d'autres procédés de conversion d'énergie dont le rendement est bien supérieur. Vining suggère ainsi que pour avoir un réel impact sur la "production" mondiale d'énergie, ces systèmes devraient avoir un facteur de mérite $Z\bar{T}$ au moins égal à 4 [40].

Les générateurs thermoélectriques sont donc pour l'instant confinés à des applications de niches : l'absence de pièces mécaniques mobiles rendant ces systèmes extrêmement fiables, ils sont par exemple utilisés dans les applications spatiales. Ainsi la plupart des sondes spatiales tels que Voyager I et II sont alimentées par un dispositif thermoélectrique dont la source chaude est du combustible radioactif et la source froide l'espace environnant. Un autre avantage de ces systèmes est leur capacité à conserver un rendement satisfaisant pour de faibles puissances produites et pour des dimensions réduites, ce qui n'est pas le cas des machines thermiques classiques. Cette propriété permet donc d'envisager des utilisations de type nomade [40].

Pourquoi est-il difficile d'augmenter $Z\bar{T}$?

Le paramètre $Z = \alpha^2/(RK_0)$ défini par Ioffe à partir des propriétés macroscopiques du générateur thermoélectrique s'exprime également sous la même forme avec les caractéristiques microscopiques des matériaux : $Z = \alpha^2/(\rho\kappa)$. Malheureusement pour l'optimisation des performances, ces trois paramètres sont liés. Par exemple, nous avons vu dans la section précédente que si les métaux présentent une résistivité électrique faible, qui est une propriété désirable ici, ils possèdent un coefficient Seebeck α très faible. A l'inverse, pour les semi-conducteurs non dégénérés, le coefficient α est important mais, puisque la densité de porteurs est faible dans ce type de matériau, la résistivité est assez élevée. Un autre problème qui apparaît naturellement est le lien fort entre la conduction thermique et la conduction électrique associées aux porteurs de charge ; pour les métaux, ce lien se traduit par la loi de Wiedemann-Franz [41]. La figure 1.7 représente l'évolution des trois coefficients mis en jeu dans la définition de Z en fonction de la densité de porteurs pour un matériau possédant une seule bande de conduction parabolique. Elle illustre ainsi l'interdépendance de ces coefficients. Il faut noter que la conductivité thermique du matériau provient de deux contributions distinctes : une conductivité thermique électronique liée à la densité de porteur n et une conductivité thermique due aux phonons, et donc indépendante de n en première approximation.

La valeur optimale de la densité de porteurs pour ce cas de figure simple se situe aux alentours de 10^{19}cm^{-3} , soit un semi-conducteur à la limite de la dégénérescence. Cette simple optimisation sur n n'est cependant pas suffisante pour obtenir des valeurs de $Z\bar{T}$ importantes. Il faut donc développer d'autres stratégies pour à la fois augmenter le coefficient Seebeck α tout en diminuant la résistivité électrique ρ et la conductivité thermique κ .

Quelles stratégies adopter ?

On distingue deux méthodes complémentaires pour optimiser les propriétés thermoélectriques des matériaux. La première consiste à se focaliser sur la conductivité thermique associée aux phonons. Cette contribution apparaît en effet comme une pure perte puisque ce processus n'est pas associé au transport de charges électriques. Slack a ainsi proposé le concept de *Electron crystal/Phonon Glass*, c'est-à-dire un matériau qui du "point de vue" des phonons se comporte comme du verre, qui en tant que matériau amorphe possède une conductivité thermique *phononique* faible, tandis que du point de vue des électrons, il se comporte comme un cristal, donc avec une conductivité électrique qui n'est pas dégradée [42]. En pratique, on trouve ce type de comportement dans des familles de matériaux telles les chalcogénides, les skutterudites ou encore les oxydes, où la maille unitaire du réseau est relativement large et complexe [9].

La seconde méthode est relative à l'ingénierie de la structure de bande des matériaux. Le but est alors d'assurer une conductivité électronique suffisante tout en augmentant le coefficient Seebeck α ; la réduction de la conductivité thermique électronique est également recherchée. En 1993, Hicks et coll. ont montré de manière théorique qu'une diminution de la dimensionnalité du système conduit, en négligeant la contribution des phonons, à une augmentation importante du facteur de mérite [43, 44] ; ils ont également démontré expérimentalement cette affirmation en

1996 en étudiant le transport dans des puits quantiques [45]. Ces résultats sont en grande partie à l'origine du regain d'intérêt pour les systèmes thermoélectriques depuis le milieu des années 1990.

Mahan et Sofo sont même allés plus loin en montrant que la densité d'états du système conduisant à la figure de mérite la plus élevée, en ne considérant toutefois que la contribution électronique au flux thermique, est une fonction de Dirac en énergie, ce qui correspond à un système de dimensionnalité 0 tel qu'un point quantique. Schématiquement, les deux réservoirs d'électrons à des températures différentes ne peuvent alors échanger des particules que via un canal à une énergie bien définie [46]. Ces auteurs soulignent cependant que plus le système se rapproche de cette situation "idéale", plus la contribution des phonons à la conduction thermique a un impact important sur la détérioration des performances. En effet, réduire la largeur en énergie de la plage de conduction revient à diminuer la conductivité thermique électronique : si les phonons sont négligés, $Z\bar{T}$ augmente mais, s'ils sont inclus, puisque une telle fonction de transmission tend à diminuer la conductivité électronique, $Z\bar{T}$ diminue. Une étude thermodynamique plus récente de ce système peut être trouvée dans les références [47] et [48]. En pratique, l'apparition d'une singularité dans la densité d'état permet tout de même de constater une augmentation des performances [49]. Pour plus de détails sur ce sujet, on pourra consulter l'article de revue récent de Shakouri [50].

Les performances actuelles

Pour le moment, les facteurs de mérite des matériaux massifs dépassent rarement l'unité comme on peut l'observer sur la figure 1.8. On constate également sur cette figure que les performances sont légèrement supérieures pour les matériaux avec un dopage de type p par rapport aux matériaux dont le dopage est de type n. Pour une optimisation de la structure PN présentée au début de cette section, il est cependant nécessaire d'avoir de bonnes performances pour chacun de ces deux types de dopage. Puisque les propriétés thermoélectriques de chacun des matériaux présentés dépendent de la température, celles-ci ne sont optimales que pour une plage de température précise. Ainsi, si le tellure de bismuth et le tellure d'antimoine sont les matériaux les plus performants à température ambiante, et donc majoritairement utilisés pour les modules thermoélectriques commerciaux, pour des applications à haute température on leur préférera des matériaux tels que le tellure de plomb ou le silicium-germanium. Ce dernier a été notamment utilisé dans les générateurs thermoélectriques à radioisotope équipant les sondes Voyager 1 et 2².

L'augmentation du facteur de mérite $Z\bar{T}$ grâce à l'usage de structures de basses dimensionnalités annoncée par Hicks et Dresselhaus en 1993 [43] est effectivement observée depuis le début des années 2000. Cette tendance est illustrée par l'évolution du facteur de mérite maximal au fil des années dont la courbe est présentée dans la référence [51] et reproduite sur la figure 1.8. La valeur maximal de $Z\bar{T}$, obtenue pour du tellure de plomb nanostructuré [52], est à l'heure actuelle de 2,4. Il faut cependant noter que ces performances optimales sont rarement obtenues à température ambiante. Ainsi, la valeur de 2,4 n'est atteinte que pour une température de 600°C [52].

2. <http://www.thermoelectrics.caltech.edu/thermoelectrics/history.html>

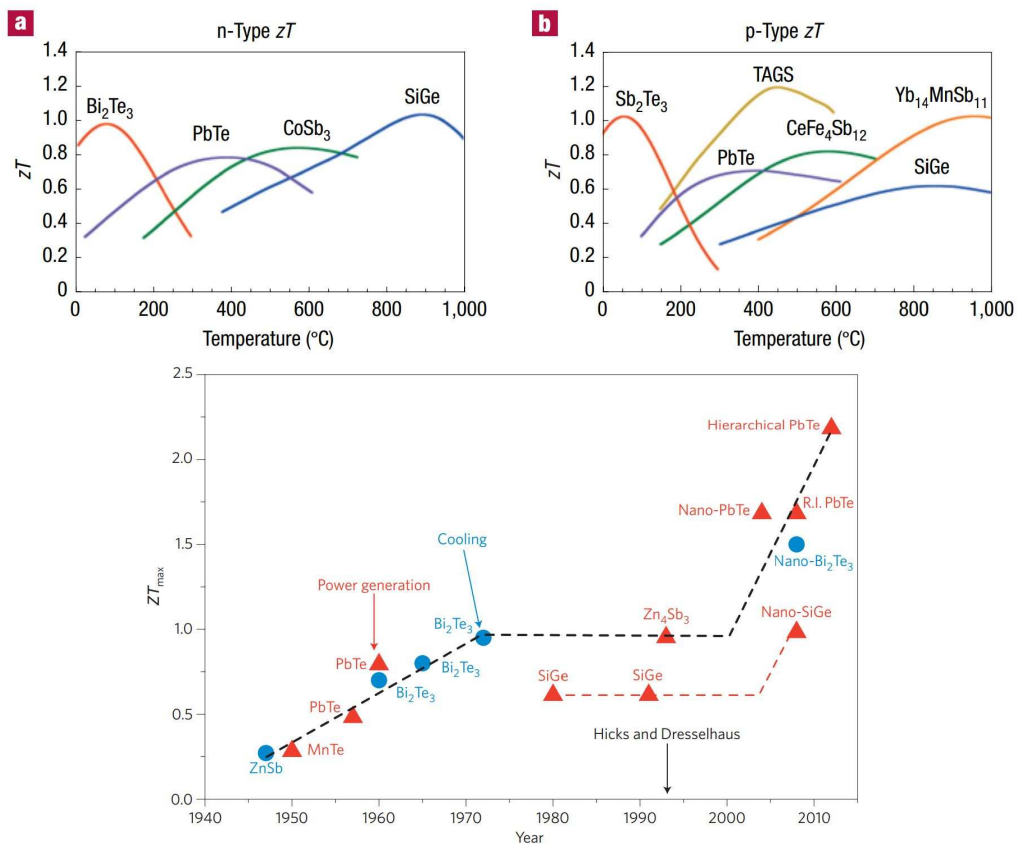


FIGURE 1.8 – En haut : facteur de mérite $Z\bar{T}$ en fonction de la température pour différents matériaux massifs avec un dopage de type n (a) et un dopage de type p (b) (extrait de [9]). En bas : évolution du facteur de mérite maximal au fil des années (extrait de [51]).

3 Thermodynamique du transport couplé

Nous terminons ce chapitre par la description du formalisme de Onsager appliqué au cas de la thermoélectricité. Ce formalisme, basé sur une hypothèse de linéarité, décrit le comportement des systèmes hors équilibre dans lesquels il peut y avoir du transport couplé. Pour introduire ce cadre théorique, Onsager a utilisé dans son article fondateur l'exemple d'un système thermoélectrique [11]. Comme l'a fait remarquer plus tard De Groot, les processus thermoélectriques sont en effet un système modèle particulièrement adapté à la compréhension des phénomènes irréversibles [12] ; il qualifie même ce système de *pièce de touche* des processus irréversibles. Nous faisons ici la démarche inverse de celle d'Onsager en partant de considérations générales que nous appliquons ensuite aux transports couplés de charges électriques et de chaleur à la manière proposée par Callen [13]. Pour une description plus générale de ce formalisme, on pourra consulter le livre de Callen [53] ou l'ouvrage plus récent de Pottier [54].

3.1 Formalisme d'Onsager

Hors équilibre mais pas trop

Le formalisme d'Onsager traite des systèmes hors équilibre mais il s'accompagne d'hypothèses restrictives afin de pouvoir définir les grandeurs thermodynamiques classiques en chaque point et à tout instant. Ainsi les variations temporelles des grandeurs thermodynamiques macroscopiques devront être *suffisamment* lentes : si le retour à l'équilibre des grandeurs macroscopiques est caractérisé par un temps de relaxation τ_{macro} , il est nécessaire que celui-ci soit très grand devant le temps de relaxation du système τ_{micro} à l'échelle microscopique :

$$\tau_{\text{micro}} \ll \tau_{\text{macro}} \tag{1.39}$$

Ainsi à chaque instant on peut considérer le système en équilibre à l'échelle microscopique et définir localement (au sens temporel) les grandeurs thermodynamiques [55].

De même, un équilibre local dans l'espace est nécessaire : le système doit pouvoir être divisé en cellules de tailles intermédiaires assez petites pour que les variations de leurs grandeurs thermodynamiques soient faibles mais assez grandes pour pouvoir être considérées comme des systèmes thermodynamiques en contact avec leur environnement [54].

Flux et Affinités

A l'échelle macroscopique, un système est caractérisé par un certain nombre de variables thermodynamiques extensives X_i . Si le système est composé de plusieurs sous-systèmes, la relaxation du système lors d'un changement de contraintes conduit à un changement de la valeur de ces variables X_i , ce qui traduit en réalité un échange entre les différents sous-systèmes. Pour chaque état d'équilibre, on définit la fonction d'état S qui est l'entropie du système ; S est une fonction positive, continue et différentiable des variables X_i . Le second principe de la thermodynamique indique que cette fonction doit être maximum dans un système à l'équilibre. La variation de

l'entropie d'un système hors-équilibre doit donc conduire à cette maximisation. La forme différentielle de S s'écrit :

$$dS = \sum_i \frac{\partial S}{\partial X_i} dX_i = \sum_i F_i dX_i \quad (1.40)$$

où F_i est la variable intensive conjuguée de la variable extensive X_i . Cette grandeur donne une indication sur la manière dont le système retourne à l'équilibre.

Dans un milieu continu, pour lequel on fait l'hypothèse d'équilibre local, on définit l'*affinité* associée à la variable X_i par :

$$\mathcal{F}_i = \vec{\nabla} F_i \quad (1.41)$$

Cette affinité agit comme une *force généralisée* qui ramène le système à l'équilibre, l'équilibre étant atteint lorsque toutes les affinités du système sont nulles.

En réponse à la force appliquée \mathcal{F}_i , la grandeur X_i va varier avec une vitesse de variation définie comme étant le flux J_i de cette grandeur :

$$J_i = \frac{dX_i}{dt} \quad (1.42)$$

Réponse linéaire

Pour de faibles écarts à l'équilibre, on exprime les flux J_i , c'est-à-dire la réponse du système, comme une combinaison linéaire des différentes affinités présentes dans le système :

$$J_i = \sum_j L_{ij} \mathcal{F}_j \quad (1.43)$$

Chaque flux J_i dépend ainsi de l'affinité qui lui est associée mais peut également dépendre des affinités associées aux autres variables extensives $X_{j \neq i}$; on parle alors de phénomènes couplés. Les coefficients de proportionnalité L_{ij} sont appelés les *coefficients cinétiques* du système.

Relation de réciprocité d'Onsager

Onsager a également montré en utilisant l'hypothèse d'une réversibilité à l'échelle microscopique (correspondant à une symétrie par renversement du temps) que les coefficients de couplage L_{ij} satisfont la relation qui porte son nom :

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (1.44)$$

Cela signifie que l'influence de l'affinité de X_1 sur J_2 est la même que celle de l'affinité de X_2 sur J_1 . L'expression précédente, malgré son apparente simplicité, a valu le prix Nobel de Chimie à Onsager en 1968.

La relation de réciprocité d'Onsager a par la suite été étendue par Casimir aux cas où la symétrie par renversement du temps est brisée (en présence de champs magnétiques ou de forces de type Coriolis) [56].

3.2 Application à la thermoélectricité

On applique maintenant ce formalisme général au cas particulier de la thermoélectricité qui couple le transport de charges électriques au transport de chaleur. On retrouve le raisonnement exposé ici dans [13, 53, 54, 57, 58]

Affinités et flux thermoélectriques

La densité de courant d'énergie J_E dans un système thermoélectrique se décompose en deux termes :

$$J_E = J_Q + \tilde{\mu} J_N \quad (1.45)$$

où J_Q est la densité de flux de chaleur, $\tilde{\mu}$ est le potentiel électrochimique local et J_N est la densité de courant de particule. On prend ainsi naturellement les deux densités J_N et J_Q comme référence pour décrire le fonctionnement du système. Les affinités associées sont respectivement $-\vec{\nabla}\tilde{\mu}/T$ et $\vec{\nabla}(1/T)$ [53]. On exprime alors la relation entre les flux et les forces généralisées en utilisant une matrice de coefficients cinétiques (L_{ij}) :

$$\begin{pmatrix} \vec{J}_N \\ \vec{J}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\vec{\nabla}\tilde{\mu}/T \\ \vec{\nabla}(1/T) \end{pmatrix}. \quad (1.46)$$

En pratique, on préfère faire intervenir la densité de courant électrique plutôt que la densité de particule. Ces grandeurs sont reliées par :

$$\vec{J} = q\vec{J}_N \quad (1.47)$$

où q est la charge électrique transportée par chaque particule. Le gradient de potentiel électrochimique peut également être remplacé par le champ électromoteur \vec{E} qui apparait naturellement dans un système électrique :

$$\vec{E} = -\frac{\vec{\nabla}\tilde{\mu}}{q} \quad (1.48)$$

Détermination des coefficients cinétiques

Nous utilisons maintenant les lois d'Ohm et de Fourier locales ainsi que la définition de l'effet Seebeck pour relier les coefficients L_{ij} aux coefficients de transports électriques et thermiques.

Conduction électrique isotherme Dans un système thermoélectrique dans lequel le gradient de température est nul, on doit retrouver la loi d'Ohm locale :

$$q\vec{J}_N = \vec{J} = \sigma\vec{E} \quad (1.49)$$

où σ est la conductivité électrique du matériau. En imposant la condition $\vec{\nabla}T = \vec{0}$ dans 1.46, on en déduit :

$$L_{11} = \frac{T}{q^2}\sigma \quad (1.50)$$

Effet Seebeck Si le circuit électrique est ouvert, donc $\vec{J}_N = \vec{0}$, d'après la définition de l'effet Seebeck on a $\alpha = \vec{E}/\vec{\nabla}T$. La condition d'une densité de courant nulle se traduit par :

$$\vec{J}_N = \vec{0} = -L_{11} \left(\frac{1}{T} \vec{\nabla}(\tilde{\mu}) \right) + L_{12} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.51)$$

En utilisant l'expression précédente, on en déduit :

$$L_{12} = L_{21} = \frac{T^2}{q} \sigma \alpha, \quad (1.52)$$

l'égalité $L_{12} = L_{21}$ traduisant la relation de réciprocity d'Onsager.

Conduction thermique en circuit ouvert En circuit ouvert, la densité de flux thermique est donnée par la loi de Fourier : $\vec{J}_{Q_{J=0}} = -\kappa \vec{\nabla}(T)$. Or, en utilisant la condition 1.51 dans l'expression générale 1.46, on trouve :

$$\vec{J}_{Q_{J=0}} = \frac{1}{T^2} \left[\frac{L_{21}L_{12} - L_{11}L_{22}}{L_{11}} \right] \vec{\nabla}(T) \quad (1.53)$$

En utilisant les expressions des coefficients cinétiques déterminées précédemment, on en déduit donc :

$$L_{22} = \frac{T^3}{q^2} \sigma \alpha^2 + T^2 \kappa \quad (1.54)$$

Matrice des coefficients cinétiques thermoélectriques

Finalement, les relations forces-flux pour un système thermoélectrique sont données par :

$$\begin{pmatrix} \vec{J} \\ \vec{J}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma & \alpha\sigma \\ \alpha\sigma T & \alpha^2\sigma T + \kappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E} \\ -\vec{\nabla}T \end{pmatrix} \quad (1.55)$$

Dans le cas de la thermoélectricité, la relation de réciprocité d'Onsager correspond à la seconde relation de Kelvin $\Pi = \alpha T$. C'est d'ailleurs l'introduction de ce formalisme qui a permis de justifier de manière satisfaisante cette égalité.

4 Résumé du chapitre

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté les effets qui constituent la base de la thermoélectricité. Nous avons ensuite introduit le facteur de mérite ZT servant à évaluer l'efficacité de conversion d'un générateur thermoélectrique en utilisant l'exemple simple d'un générateur constitué de l'assemblage d'une jambe dopée N et d'une jambe dopée P. Ce système néglige cependant les contraintes liées à l'environnement telles que les résistances thermiques de contact entre le générateur et les réservoirs thermiques ; leur prise en compte, qui conduit à une modification de l'expression de l'efficacité, sera l'objet du chapitre suivant. Nous avons enfin présenté le formalisme d'Onsager et nous l'avons appliqué au cas particulier de la thermoélectricité pour donner la correspondance entre les coefficients cinétiques L_{ij} et les propriétés thermoélectriques du matériau.

Chapitre 2

Modélisation des modules thermoélectriques

Dans ce chapitre nous présentons une modélisation des générateurs thermoélectriques développée au cours de cette thèse et basée sur l'utilisation du concept de courant thermique convectif utilisé en mécanique des fluides et en thermique. Nous montrons que ce modèle permet une compréhension physique accrue des phénomènes mis en jeu. Après avoir développé dans un premier temps ce concept, nous utilisons le modèle qui en découle pour discuter plusieurs points relatifs à l'optimisation des générateurs thermoélectriques. Nous examinons tout d'abord les propriétés des matériaux composites en nous concentrant sur deux cas simples : le cas de deux matériaux électriquement et thermiquement en parallèle, puis le cas de deux matériaux en série. Cette dernière configuration est l'occasion de revenir sur le concept de compatibilité thermoélectrique. Enfin nous étendons le modèle classique du générateur pour prendre en compte la présence de contacts thermiques non parfaits entre le système et les réservoirs de température. L'utilisation du courant thermique convectif nous permet d'obtenir de manière simple les conditions d'obtention de la puissance électrique délivrée maximum. Nous montrons en particulier que les conditions d'adaptation d'impédance électrique vis-à-vis de la charge sont modifiées et qu'il existe également des conditions d'adaptation d'impédance thermiques.

1 Courant convectif au sens thermoélectrique

La notion de flux thermique convectif est empruntée au langage de la thermique. Il s'agit de l'une des formes de transfert de chaleur avec la conduction et le rayonnement. Nous insistons dans cette première partie sur la définition d'une telle quantité dans le cadre de la thermoélectricité et également sur son intérêt pédagogique pour une approche intuitive des phénomènes mis en jeu.

1.1 Signification physique et expression

Pour bien distinguer les contributions conductive et convective au flux thermique total, il convient de rappeler les définitions de ces deux notions¹ :

Conduction : La chaleur correspondant à une agitation thermique des particules qui

1. <http://www.larousse.fr/encyclopedie>

constituent la substance peut se transmettre de proche en proche par des chocs au cours desquels les particules situées en un point à température élevée cèdent une partie de leur énergie cinétique à celles qui se trouvent en un point à température plus basse.

Convection : Transfert de chaleur accompagné d'un transport de matière à l'état de fluide.

Ainsi la différence majeure entre ces deux modes de transfert de chaleur est l'existence ou non d'un transfert de matière associé. Puisque la thermoélectricité est définie comme le transport couplé de chaleur et de charges électriques, via le déplacement à l'échelle microscopique de porteurs de charges électriques (trous, électrons ou ions pour les milieux liquides), il semble pertinent d'associer ce phénomène à la notion de transport convectif. Cependant, outre la propagation de chaleur via ce fluide chargé électriquement, il existe également pour un module thermoélectrique un transfert de chaleur même lorsque le courant électrique est nul. Il n'y a pas par conséquent de mouvement global des charges. Ce transfert existant en marge du processus de conversion d'énergie est reflété par la conductance thermique à courant nul K_0 . Ce coefficient reliant le flux thermique conductif à la différence de température ΔT appliquée au module possède une double contribution : d'une part les phonons, électriquement neutres, qui existent indépendamment du "fluide électrique" et d'autre part le transport thermique de proche en proche, comme souligné dans la définition de la conduction thermique, des porteurs de charge. Cette contribution peut être évaluée dans le cas des métaux grâce à la loi de Wiedemann-Franz [41].

Quantifions maintenant la contribution du transport convectif et du transport conductif au flux thermique total à l'intérieur d'un module thermoélectrique. Nous rappelons pour cela les lois phénoménologiques régissant le comportement de ce module :

$$I = \frac{1}{R}\Delta V + \frac{\alpha}{R}\Delta T \quad (2.1)$$

$$I_Q = \frac{\alpha\bar{T}}{R}\Delta V + \left(\frac{\alpha^2\bar{T}}{R} + K_0\right)\Delta T \quad (2.2)$$

En combinant ces deux équations, nous obtenons une expression du flux thermique moyen I_Q traversant le module thermoélectrique comme la somme d'une contribution dépendante du courant électrique I et d'une contribution conductive ne dépendant que de la conductance thermique à courant électrique nul :

$$I_Q = \alpha\bar{T}I + K_0\Delta T \quad (2.3)$$

A partir de cette expression il devient évident que la contribution convective est donnée par $\alpha\bar{T}I$. D'un point de vue microscopique nous pouvons considérer que chaque porteur de charge emmène avec lui une quantité de chaleur $\alpha\bar{T}/q$ où q est la charge électrique par porteur [54]. On peut noter que cette quantité est toujours positive puisque lorsque la charge q est négative, α est également négatif.

Chaleur par particule et effet Peltier Le coefficient Seebeck α est souvent désigné comme étant l'entropie par particule [53]. Nous lui préférons ici la notion d'énergie thermique par particule qui est une quantité physique plus tangible. A

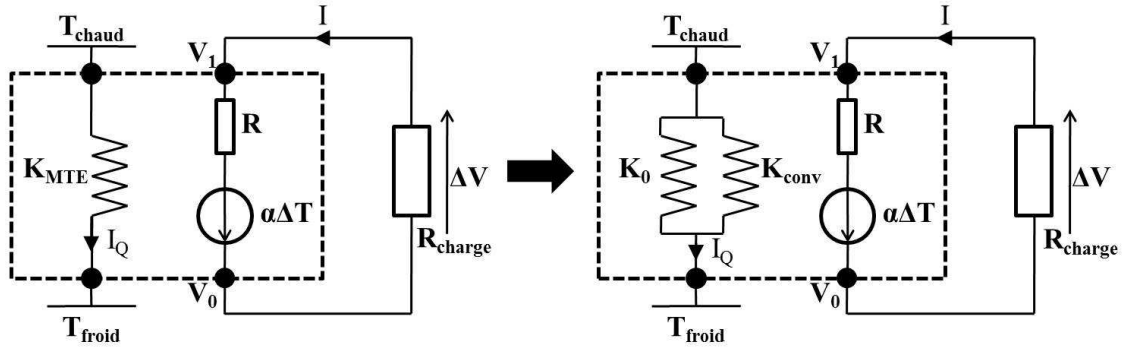


FIGURE 2.1 – Schémas équivalents implicite (gauche) et explicite (droite) d’un module thermoélectrique.

partir de son expression on retrouve facilement les caractéristiques de l’effet Peltier qui est une conséquence du changement de chaleur par particule d’un matériau à l’autre. Ainsi, si les porteurs de charges sont capables de transporter une quantité de chaleur $\alpha_a \bar{T}/q$ dans un premier matériau mais qu’ils ne peuvent transporter qu’une quantité de chaleur $\alpha_b \bar{T}/q < \alpha_a \bar{T}/q$ dans le second matériau composant la jonction alors chaque porteur de charge relâchera une quantité de chaleur égale à $(\alpha_a - \alpha_b) \bar{T}/q = (\Pi_a - \Pi_b)/q$ à la jonction (où Π est le coefficient Peltier). Il s’agit de l’effet Peltier caractérisé par le coefficient Peltier Π . Il est intéressant de constater que cette vision des phénomènes thermoélectriques avait déjà été mise en évidence par Thomson dès les années 1850 [23].

1.2 Conductance thermique effective

Comme nous venons de le montrer la notion de chaleur transportée de manière convective est fondamentale dans la description de l’effet Peltier. Cependant il est rare de voir cette composante convective prise en compte dans la détermination du flux thermique à l’intérieur d’un module thermoélectrique. On peut citer par exemple un article de Stevens dans lequel le module thermoélectrique est modélisé thermiquement par une résistance thermique équivalente [59]. On obtient ainsi le schéma de gauche de la figure (2.1), avec K_{MTE} la conductance thermique équivalente (et non la résistance comme dans le cas de Stevens). Ce modèle est très intéressant puisqu’il permet une approche simple de type “pont diviseur de tension” lorsque des résistances thermiques de valeurs finies sont associées aux contacts entre le module et les réservoirs de température. Nous reviendrons d’ailleurs sur ce cas dans la section 3 de ce chapitre. Le choix de la valeur de cette résistance thermique équivalente est cependant discutable puisque Stevens la définit comme étant uniquement le fruit d’une contribution conductive, négligeant totalement la partie convective. Nous montrerons dans la sous-section suivante que cette approximation peut toutefois être justifiée si les performances thermoélectriques du module sont limitées, c’est-à-dire lorsque le facteur de mérite $Z\bar{T}$ est faible.

En ne nous limitant pas à cette approximation, nous désirons obtenir une expression plus générale de la conductance thermique équivalente du module où la convection serait prise en compte. Pour cela il nous faut exprimer le flux thermique comme étant proportionnel à la différence de température ΔT appliquée. Considé-

rons dans un premier temps le cas d'un module fonctionnant en mode générateur, c'est-à-dire que la charge est une résistance R_{charge} . Nous pouvons donc exprimer le courant électrique I circulant dans le circuit comme :

$$I = \frac{\Delta V + \alpha \Delta T}{R} = \frac{\alpha \Delta T}{R_{\text{charge}} + R} \quad (2.4)$$

Nous substituons maintenant I par l'expression précédente dans l'équation (2.3) afin d'exprimer la proportionnalité entre le flux thermique I_Q et la différence de température ΔT :

$$I_Q = \left(\underbrace{\frac{\alpha^2 \bar{T}}{R_{\text{charge}} + R}}_{K_{\text{conv}}} + K_0 \right) \Delta T = K_{\text{MTE}} \Delta T, \quad (2.5)$$

Nous avons ainsi obtenu la grandeur que nous recherchions : la conductance thermique effective du générateur K_{MTE} qui s'exprime sous la forme d'une somme d'un terme de conduction, généralement le seul pris en compte dans la littérature, et d'un terme de convection dépendant des conditions électriques de charge (R_{charge}) : $K_{\text{MTE}} = K_0 + K_{\text{conv}}$. Il est possible de simplifier cette expression pour ne faire intervenir que la conductance thermique à courant nul, le facteur de mérite et le paramètre caractéristique des conditions de fonctionnement électriques $m = R_{\text{charge}}/R$ [29] :

$$K_{\text{MTE}} = K_0 \left(1 + \frac{Z\bar{T}}{1+m} \right) \quad (2.6)$$

Le schéma équivalent du générateur thermoélectrique peut ainsi être modifié pour faire apparaître de manière explicite chacune des deux contributions convective (K_{conv}) et conductive (K_0). On aboutit ainsi au schéma de droite sur la figure 2.1.

Pour étendre la définition de la conductance thermique effective K_{MTE} au delà du domaine de fonctionnement en générateur, on peut envisager de donner une valeur négative à m , traduisant ainsi le fait que la charge est une charge active fournissant de la puissance tandis que le module fonctionne comme un récepteur. Cette description possède cependant un inconvénient majeur : l'information sur le sens du courant électrique délivré par la charge est perdue et le mode pompe à chaleur ne peut être distingué du mode réfrigérateur. Pour palier à ce problème nous exprimons la dépendance de K_{MTE} vis-à-vis des conditions de fonctionnement électriques en faisant intervenir explicitement l'expression du courant électrique I [57, 60] :

$$K_{\text{MTE}}(I) = K_{I=0} \left(1 + \frac{I}{I_{\text{cc}}} Z\bar{T} \right), \quad (2.7)$$

où I_{cc} est le courant de court-circuit et vaut $I_{\text{cc}} = \alpha \Delta T / R$. Ainsi le signe de I permet de discriminer les différents modes de fonctionnement.

Du point de vue de la métrologie, la dépendance de la conductivité thermique effective K_{MTE} avec le courant électrique I est à l'origine d'une méthode de mesure directe du facteur de mérite : cette méthode, proposée par Lisker [61], consiste à mesurer K_{MTE} lorsque le générateur est mis en court-circuit $K_{\text{MTE}} = K_{I=0} (1 + Z\bar{T})$, puis lorsqu'il est en circuit ouvert $K_{\text{MTE}} = K_{I=0}$. Le rapport de ces deux mesures est

alors égale à $1 + Z\bar{T}$. La difficulté majeure de cette méthode est qu'elle nécessite de remplir la condition d'adiabaticité pour le module, ce qui n'est pas simple à obtenir en pratique.

Récemment le concept de conductivité thermique effective a été également mis en avant par Baranowski et coll. [62]. Leur interprétation et leur utilisation de cette grandeur restent toutefois incomplètes car ils ne prennent pas en compte la dépendance de K_{MTE} vis-à-vis du courant électrique traversant le module.

1.3 Facteur de mérite et nombre de Prandtl

Nous analysons maintenant les performances d'un module thermoélectrique en poursuivant l'analogie entre la thermoélectricité et la mécanique des fluides : comme nous l'avons déjà souligné, la partie conductive du flux thermique $K_0\Delta T$ ne participe pas à la conversion d'énergie et est donc assimilable à des pertes de chaleur. En revanche la partie convective $K_{\text{conv}}\Delta T$ est utile dans la mesure où elle est intrinsèquement liée au processus de conversion. Pour quantifier les performances d'un générateur thermoélectrique nous proposons ainsi de calculer le rapport entre le flux thermique convectif et le flux thermique conductif. Cette grandeur est connue en mécanique des fluides sous le nom de nombre de Prandtl σ_P . Pour un fluide donné, ce nombre est défini comme le rapport de la viscosité cinématique du fluide ν , qui caractérise la diffusion de moment cinétique dans le cas d'une convection naturelle, et de la diffusivité thermique D , qui caractérise la diffusion de la chaleur [63] :

$$\sigma_P = \frac{\nu}{D} \quad (2.8)$$

Nous définissons par analogie un nombre de Prandtl thermoélectrique $(\sigma_P)_{\text{TE}} = K_{\text{conv}}/K_0$ [64]. En utilisant l'expression de K_{conv} donnée dans l'équation (2.5) nous obtenons :

$$(\sigma_P)_{\text{TE}} = \frac{\alpha^2\bar{T}}{K_0(R + R_{\text{charge}})} = \frac{Z\bar{T}}{1 + m} \quad (2.9)$$

où nous constatons que $(\sigma_P)_{\text{TE}}$ ne fait intervenir que le facteur de mérite $Z\bar{T}$ et le paramètre m relatif aux conditions de fonctionnement électriques.

L'équation (2.9) fournit une interprétation du facteur de mérite : lorsque le générateur est mis en court-circuit, i.e., $m = 0$, et qu'alors le flux convectif naturel est au maximum (le terme de convection peut prendre une valeur supérieure mais seulement dans le cas d'une convection forcée, c'est-à-dire en mode pompe à chaleur), le facteur de mérite $Z\bar{T}$ est égal à $(\sigma_P)_{\text{TE}}$. Ainsi pour une valeur donnée de conductance thermique à courant nul K_0 , l'augmentation du facteur de mérite se traduit par une augmentation de la partie *utile* : la contribution convective au flux thermique. L'autre enseignement que l'on peut tirer de cette équation est que le facteur de mérite n'intervient pas seul et que les conditions électriques ont également un rôle à jouer sur les performances d'un générateur thermoélectrique. Nous insisterons sur ce point tout au long de ce chapitre.

Pour conclure sur le nombre de Prandtl thermoélectrique, nous soulignons que si ce paramètre n'a jamais été utilisé en tant que tel, on trouve dans la littérature des paramètres similaires qui peuvent se ramener à un point de vue proche de la mécanique des fluides. C'est notamment le cas du paramètre c défini par Clingman

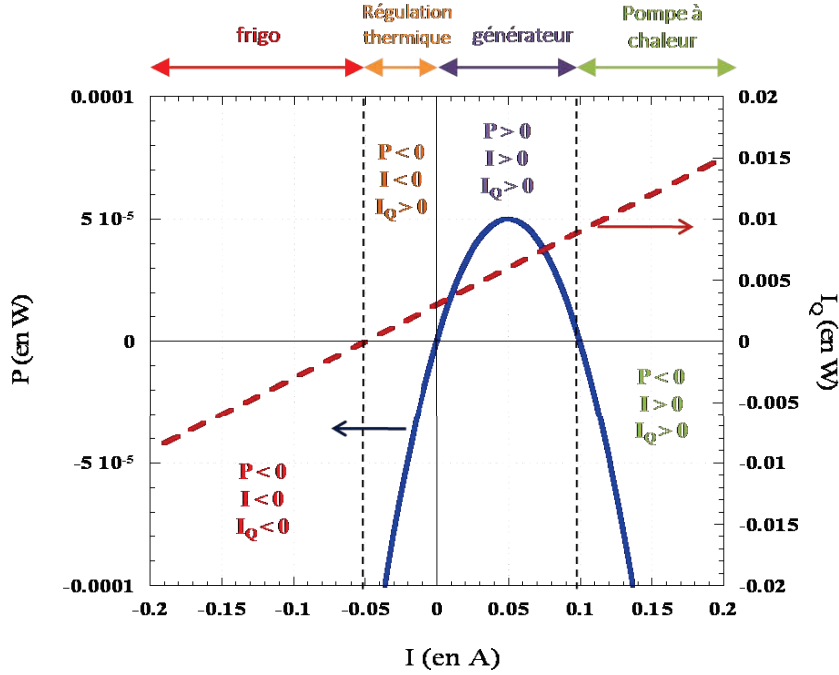


FIGURE 2.2 – Puissance et flux thermique moyen en fonction du courant électrique I traversant le module thermoélectrique.

comme le rapport entre le flux thermique total et la quantité αTI qui n'est autre que la partie convective du courant thermique [65]. On peut alors facilement réexprimer c en fonction de $(\sigma_P)_{TE}$:

$$c = \frac{K_{conv} + K_{cond}}{K_{conv}} = \frac{(\sigma_P)_{TE} + 1}{(\sigma_P)_{TE}} \quad (2.10)$$

On peut noter également le courant relatif u et le potentiel thermoélectrique Φ , introduit avec le concept de compatibilité thermoélectrique, qui peuvent également se ramener à une comparaison entre la partie convective et la partie conductive du flux thermique [57,66,67]. Ainsi le potentiel thermoélectrique défini par $\Phi = 1/u + \alpha T$ se met sous la forme :

$$\Phi = \frac{\kappa \nabla T + \alpha T J}{J} = \frac{J_{Q_{total}}}{J} \quad (2.11)$$

où J est la densité de courant électrique, κ est la conductivité thermique à courant nul et ∇T est le gradient de température. On constate alors que la variable pertinente $\Phi/\alpha T$ utilisée dans la référence [67] est alors identique à la variable c .

1.4 Retour sur les modes de fonctionnement

Nous proposons ici de donner une interprétation des différents modes de fonctionnement d'un module thermoélectrique en termes de flux thermique convectif et de flux thermique conductif. Nous considérons pour cela un module dont le schéma équivalent est donné par la figure 2.1. La différence de température ΔT aux bornes de ce module est supposée constante et le coefficient Seebeck est positif. La figure 2.2

représente la puissance P fournie par le module (P est négative lorsque le module est en mode récepteur) et le courant thermique moyen I_Q en fonction du courant électrique I parcourant le circuit électrique. On peut distinguer sur cette figure quatre zones de fonctionnement que nous allons détailler :

Mode générateur : (figure 2.3.a) lorsque la charge électrique est un composant passif, c'est-à-dire une résistance, le module thermoélectrique lui fournit de la puissance. En fermant le circuit on autorise un courant électrique à circuler et ainsi un courant convectif se développe. Ce courant est à l'origine du transfert d'énergie vers la charge et la chaleur est ainsi transférée du chaud vers le froid ; on pourra parler de convection naturelle. Lorsque le courant électrique atteint la valeur de court-circuit, le transfert thermique est maximal : le seul moyen de l'augmenter alors est de fournir de la puissance au module.

Mode pompe à chaleur : (figure 2.3.b) si on applique une tension supérieure à $\alpha\Delta T$ au bornes du module, on force la courant à dépasser sa valeur de court-circuit. Puisque le flux thermique convectif est proportionnel à I , on peut ainsi augmenter la conductance thermique total du module. La limite d'une telle augmentation est liée à la production de chaleur par effet Joule qui est négligée dans nos calculs mais qui peut devenir très élevée lorsque I augmente.

Mode "Compensation" : (figure 2.3.c) si on impose un courant électrique négatif de faible amplitude, la contribution convective va s'opposer au flux thermique conductif qui est toujours orienté du réservoir chaud vers le réservoir froid. En modifiant la valeur de I on peut réguler la conductance thermique effective du module. En choisissant correctement la valeur de I on peut envisager de compenser exactement les pertes thermiques par conduction et ainsi obtenir une isolation efficace entre les deux réservoirs.

Mode réfrigérateur : (figure 2.3.d) enfin si le courant est imposé avec une forte valeur négative, le courant convectif est prépondérant sur le courant conductif et alors le transfert de chaleur se fait du réservoir froid vers le réservoir chaud. Cette opération consomme évidemment de la puissance.

2 Association de générateurs thermoélectriques

Nous utilisons maintenant le modèle mis en place dans la section précédente pour analyser les conséquences de l'association de plusieurs générateurs sur les performances au travers notamment du facteur de mérite $Z\bar{T}$ équivalent pour l'ensemble du système. Les configurations considérées ici ne font intervenir que 2 modules thermoélectriques mais elles peuvent être vues comme les briques élémentaires pour un traitement plus complexe. On citera notamment l'étude de matériaux composites à l'échelle macroscopique, e.g. [68]. Il faut toutefois noter qu'aucune association de plusieurs modules ne peut conduire à un système global plus performant que le plus performant de ses constituants. Ce résultat est connu sous le nom de théorème de Bergman et Lévy [69]. Nous traitons successivement le cas de 2 modules en parallèle thermiquement et électriquement puis le cas de 2 modules en série thermiquement et électriquement.

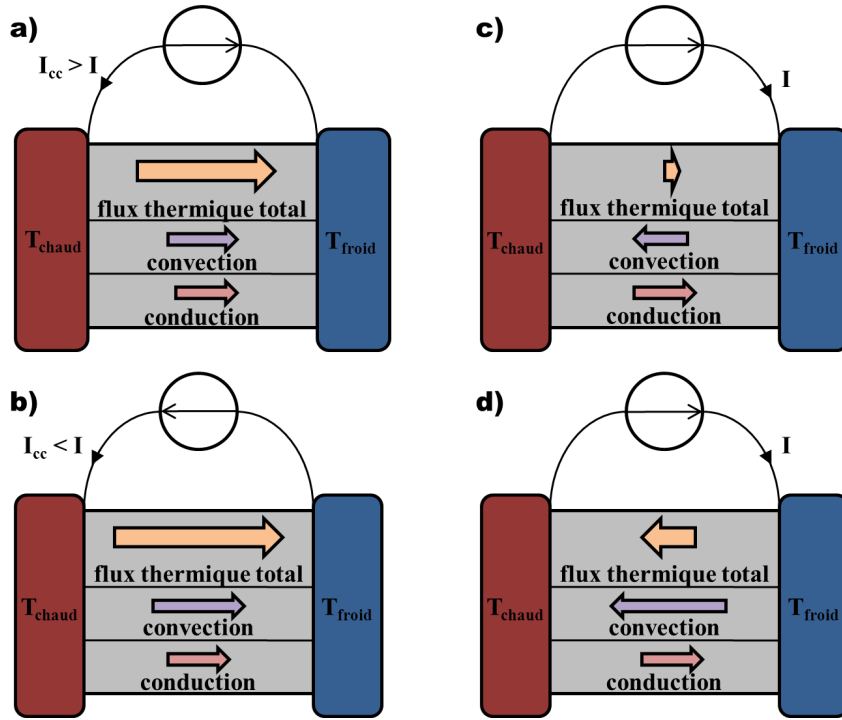


FIGURE 2.3 – Modes de fonctionnement du générateur : a) Générateur, b) Pompe à chaleur, c) “Compensation”, d) Réfrigérateur.

2.1 Association en parallèle

Nous traitons ici le cas de deux modules thermoélectriques (MTE) en parallèle thermiquement et électriquement. Le schéma équivalent du système ainsi constitué est représenté sur la Figure (2.4). Les deux modules sont associés aux indices 1 et 2 respectivement. Nous nous proposons d’obtenir les propriétés électriques et thermiques équivalentes R_{eq} , α_{eq} et K_{eq} pour le système global en fonction des propriétés de chacun des modules.

Pour déterminer les relations entre les flux et les forces de ce système, nous explicitons dans un premier temps les relations particulières résultantes de l’association en parallèle ; ainsi la différence de température et la différence de potentiel électrique perçues par chacun des modules thermoélectriques sont identiques :

$$\Delta T_1 = \Delta T_2 = \Delta T \quad (2.12)$$

$$\Delta V_1 = \Delta V_2 = \Delta V \quad (2.13)$$

Le courant électrique total I_{eq} et le flux thermique moyen $I_{Q_{eq}}$ traversant le système sont la somme de chacun des flux, électrique ou thermique, traversant le module MTE_1 et le module MTE_2 :

$$I_{eq} = I_1 + I_2 \quad (2.14)$$

$$I_{Q_{eq}} = I_{Q_1} + I_{Q_2} \quad (2.15)$$

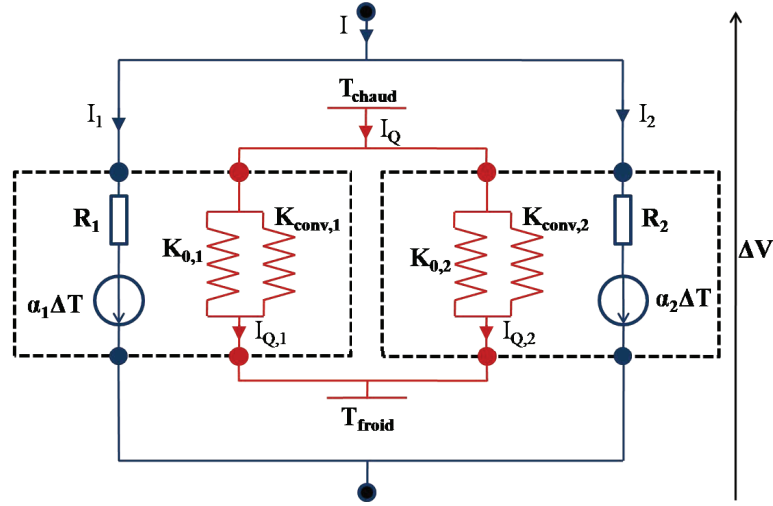


FIGURE 2.4 – Schéma de l'association de deux modules thermoélectriques en parallèle.

Paramètres équivalents La détermination des coefficients thermoélectriques équivalents est obtenue en considérant des points de fonctionnements particuliers du système : la conductance électrique équivalente G_{eq} est facilement identifiable lorsque l'on considère la situation isotherme $\Delta T = 0$. Dans ce cas la combinaison des équations (2.14) et (2.1) conduit à la relation suivante :

$$G_{eq} = G_1 + G_2 \quad (2.16)$$

La même combinaison d'équations en supposant cette fois le système en situation de court-circuit, i.e., $\Delta V = 0$ donne

$$\alpha_{eq} G_{eq} = \alpha_1 G_1 + \alpha_2 G_2 \quad (2.17)$$

qui conduit en remplaçant la conductance électrique effective grâce à l'équation (2.16) à l'expression du coefficient Seebeck équivalent :

$$\alpha_{eq} = \frac{G_1 \alpha_1 + G_2 \alpha_2}{G_1 + G_2} \quad (2.18)$$

On retrouve ici l'expression du coefficient Seebeck équivalent pour un matériau semiconducteur avec une double bande de conduction telle qu'elle est donnée par Hicks et Dresselhauss [43]. Dans ce cas les indices 1 et 2 correspondent à chacune des deux bandes de conduction qui représentent 2 canaux parallèles pour les électrons. Comme souligné par ces deux auteurs, le coefficient Seebeck équivalent α_{eq} ne peut pas être supérieur au plus élevé des deux coefficients Seebeck mis en jeu.

Pour déterminer la conductance thermique équivalente à courant nul, nous considérons donc, comme le nom du paramètre le laisse supposer, la configuration où le circuit électrique est ouvert : $I_{eq} = 0$. Cette condition n'impose pas cependant les valeurs de I_1 et I_2 mais seulement une relation entre ces deux courants en utilisant l'équation (2.14) : $I_1 = -I_2$. En remplaçant les flux thermiques dans l'équation (2.15) par leurs décompositions en une partie convective et une partie conductive comme dans l'équation (2.3), nous obtenons :

$$K_{eq} \Delta T = \alpha_1 \bar{T} I_1 + K_1 \Delta T + \alpha_2 \bar{T} I_2 + K_2 \Delta T \quad (2.19)$$

et par suite, en utilisant $I_1 = -I_2$, nous trouvons pour K_{eq} :

$$K_{\text{eq}} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)\bar{T}I_1}{\Delta T} + K_1 + K_2 \quad (2.20)$$

L'expression précédente n'est pas satisfaisante puisque le courant I_1 intervient. Il nous faut donc l'exprimer en fonction des paramètres des deux modules. La combinaison de la loi d'Ohm et de la loi des mailles sur la partie électrique du circuit donne :

$$I_1 = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T \quad (2.21)$$

La substitution de I_1 grâce à l'expression précédente dans (2.20) conduit à :

$$K_{\text{eq}} = K_1 + K_2 + \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \bar{T} \quad (2.22)$$

Discussion sur l'existence d'une cellule de convection L'expression de la conductance thermique effective à courant nul n'est pas seulement la somme des conductances thermiques à courant nul de chacun des 2 modules composant le système comme on aurait pu le penser : on constate l'apparition d'un terme supplémentaire lié à la différence de coefficient Seebeck entre les modules. Ce terme n'est autre que la contribution convective au flux thermique total d'un courant électrique interne comme le laissait envisager l'équation (2.20). La présence de ce courant électrique est due à la dissymétrie entre les forces électromotrices $\alpha_i \Delta T$ présentes dans le circuit. D'après l'équation (2.22), la valeur de ce courant ainsi que les effets associés seront d'autant plus importants que la résistance électrique globale du circuit sera faible. De plus, puisque ce courant interne décrit une boucle à l'intérieur du système, s'il est orienté dans le même sens que le flux conductif dans l'un des modules, il sera orienté en sens inverse dans le second module. La chaleur transportée par ce courant vaut $\alpha_i \bar{T} I_{\text{interne}}$ pour chacun des modules. Comme l'orientation du courant électrique est inversée lorsque l'on passe d'un module à l'autre, si l'un des deux modules transfère par convection thermoélectrique de la chaleur du réservoir chaud au réservoir froid, l'autre module transférera de la chaleur du réservoir froid au réservoir chaud : le transfert effectif par convection de l'ensemble du système est donc proportionnel au carré de la différence des coefficients Seebeck (I_{interne} étant lui-même proportionnel à la différence des forces électromotrices).

L'augmentation de la conductance thermique effective est donc liée à l'apparition d'une cellule de convection similaire à une cellule de Rayleigh-Bénard. La cellule de Rayleigh-Bénard, qui apparaît spontanément dans un fluide chauffé par le bas, est due au fait que les propriétés de transport du fluide dépendent de la température, ce qui n'est pas le cas dans le système que nous considérons. Nous avons cependant supposé ici une dissymétrie entre les propriétés des 2 constituants du système globale qui permet l'apparition d'un courant interne. La dissymétrie dans le cas d'un fluide classique apparaît après un régime transitoire grâce justement à la dépendance en température des paramètres. Cela explique que cette hypothèse n'est pas nécessaire dans notre cas. On peut toutefois imaginer que si nous considérons un module thermoélectrique unique mais avec des paramètres dépendant de manière importante de la température, de faibles instabilités pourraient conduire comme dans le cas d'une

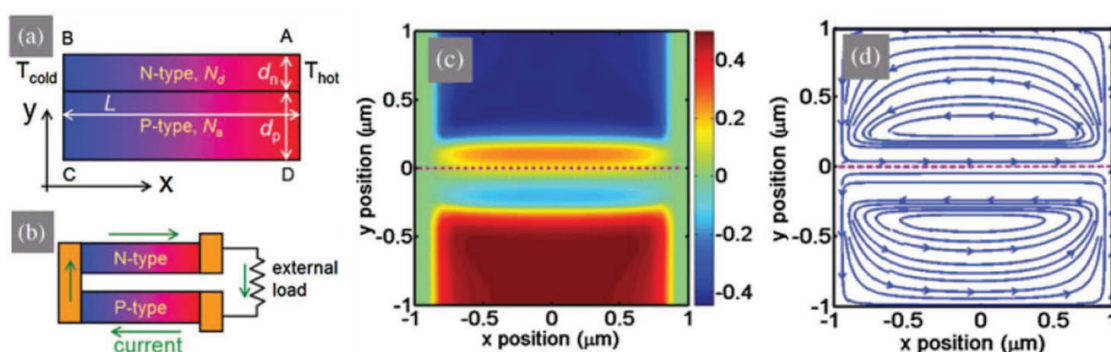


FIGURE 2.5 – a. Schéma de la jonction PN étudiée, b. Schéma d'un module thermoélectrique PN, c. Composante horizontale du champs électrique à l'intérieur de la jonction PN, d. ligne de courants électriques dans le système (extrait de [75]).

casserole d'eau sur le feu à la création de cellules de Rayleigh-Bénard à l'intérieur du matériau.

Il est important de signaler que l'équation (2.22) a déjà été obtenue par Saleh *et al.* [70] mais également par Price (en 1955!) [71]. La première de ces deux références porte sur l'étude de la propagation de la chaleur le long de super-réseaux. Les auteurs obtiennent ainsi un terme convectif (ils utilisent d'ailleurs cette terminologie) où les indices 1 et 2 se réfèrent respectivement au matériau actif et au matériau composant les barrières. Dans la seconde référence, Price considère un matériau où la conduction électrique est ambipolaire, c'est-à-dire que le courant est dû à la fois à des électrons et à des trous. On retrouve ici l'idée de deux bandes de conduction considérées comme deux matériaux distincts en parallèles déjà évoquée dans le cas de Hicks et Dresselhaus [43].

Si le phénomène de boucles internes de courant électrique dues à des inhomogénéités du coefficient Seebeck reste peu abordé dans la communauté des thermoélectriciens, il est en revanche exploité pour la détection non-destructive d'inclusions métalliques dans une matrice composée d'un autre métal : en chauffant localement la matrice, un gradient de température apparaît et, s'il existe une inclusion métallique possédant un coefficient Seebeck différent de celui de la matrice, un courant interne se met à circuler. Puisque les résistivités des métaux sont faibles, la valeur du courant formant des boucles peut être suffisante pour donner naissance à un champ magnétique détectable grâce à un magnétomètre [72–74]. Ce procédé trouve des applications notamment dans le contrôle des matériaux pour l'aéronautique [74].

Enfin nous nous proposons d'analyser et de commenter un article récent de Fu *et al.* [75] à la lumière de notre modèle. Cet article présente un effet qualifié d'électrothermique : les auteurs suggèrent qu'une différence de température appliquée transversalement à une jonction PN conduit à l'apparition de boucles de courants internes de part et d'autre de la jonction. Le dispositif est schématisé sur la figure (2.5.a) et les résultats de simulations numériques pour le champ électrique interne (seul l'amplitude de la composante suivant x est tracée sur la figure) et la densité dans un cas particulier sont donnés sur les figures (2.5.c) et (2.5.d) respectivement. Comme le montre le schéma (2.5.b), ce système rappelle un module thermoélectrique classique composé d'une jambe dopée N et d'une jambe dopée P que l'on aurait mis en court-circuit. C'est précisément le système que nous venons de décrire dans le

début de cette section. Une différence apparaît cependant : si pour un module PN le courant interne ne décrit qu'une unique boucle, dans le cas de la jonction PN, on observe deux trajets distincts pour le courant ; on constate sur la figure (2.5.d) qu'il existe une boucle tournant dans le sens anti-horaire dans la partie de la jonction dopée P tandis qu'il existe une boucle tournant dans le sens horaire dans la partie de la jonction dopée N.

Pour comprendre l'origine de ces deux boucles revenons tout d'abord aux mécanismes régissant la jonction PN dans le cas isotherme : il existe à l'interface entre les deux matériaux dopés P et N une zone déplétée en porteur de charges, appelée zone de charge d'espace (ZCE). Les charges non compensées des dopants présents dans cette zone conduisent à la formation d'un champ électrique interne qui a pour conséquence de confiner les électrons dans la partie N et les trous dans la partie P de la jonction ; les zones où sont présentes les charges libres sont appelées zones quasi-neutres (ZQN). On entrevoit ici une explication au fait que les comportements soient clairement différents entre la zone P et la zone N : les porteurs de charges ne sont pas les mêmes.

Concentrons-nous maintenant sur la partie N du dispositif. Il existe à l'intérieur de ce matériau dopé N deux zones distincts, la ZCE, où la concentration d'électrons est faible, et la ZQN, où la concentration d'électrons est beaucoup plus importante et égal à la concentration de dopants donneurs. Par suite ces deux zones vont présenter des propriétés thermoélectriques différentes. En se référant à un diagramme de Pisarenko (voir chapitre I. Etat de l'art) qui donne le coefficient de Seebeck en fonction de la concentration d'électrons pour un semiconducteur classique, on déduit immédiatement que le coefficient de Seebeck de la ZCE α_{ZCE} est beaucoup plus important que celui de la ZQN, α_{ZQN} . En faisant l'approximation que ces deux zones sont placée en parallèle le long de la direction du gradient de température et en utilisant l'équation (2.21) avec $\alpha_1 = \alpha_{ZQN}$ et $\alpha_2 = \alpha_{ZCE}$, on explique aisément l'origine d'un courant interne. On peut obtenir une expression approchée du courant interne dans la partie P de la jonction en suivant le même raisonnement. De plus, le changement de sens de rotation de la boucle de courant s'explique par le fait que le signe du coefficient Seebeck n'est pas le même pour les trous ($\alpha > 0$) que pour les électrons ($\alpha < 0$).

Bien que ces phénomènes soient explicités dans l'article de Fu *et al.*, le traitement concernant un coefficient Seebeck effectif pour l'ensemble du système est comparé uniquement à celui obtenu pour une bicouche composée du matériau P et du matériau N alors que, comme nous l'avons dit, il existe 4 zones avec des coefficients de Seebeck distincts dont il faut tenir compte. Un modèle à 4 couches semblerait donc plus approprié.

Venons en à présent à la conductance thermique du système : la présence de ces courants internes provoquent un échauffement Joule dont la chaleur produite est évacuée pour moitié vers le réservoir chaud et pour moitié vers le réservoir froid. D'après Fu *et al.*, grâce à cette contribution, le flux de chaleur quittant le réservoir chaud est moins important que celui prévu dans le cadre de la loi de Fourier. Ainsi, le flux thermique est donné par $I_Q = K_0 \Delta T - W_{\text{boucle}}/2$, où K_0 est la conductance thermique du système à courant nul et W_{boucle} est la puissance dissipée par les boucles internes de courant via l'effet Joule. Fu *et al.* concluent alors que la présence de courants électriques internes conduit à une diminution de la conductivité

thermique effective. Cette conclusion ne tient pas compte cependant du terme de transfert de chaleur par convection thermoélectrique.

Pour connaître les contribution respectives de la convection thermoélectrique et de l'effet Joule sur la modification de la conductance thermique effective, nous comparons la puissance dissipée $R_{\text{eq}} I_{\text{interne}}^2$ à la quantité de chaleur associée au dernier terme de l'équation (2.22). En développant le terme Joule grâce à l'équation (2.21) on obtient :

$$P_{\text{Joule}} = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \Delta T^2. \quad (2.23)$$

Le rapport entre la contribution de l'effet Joule (dont on ne considère que la chaleur transférée vers la source chaude, soit la moitié de la chaleur produite) et la contribution de la convection est donc $\Delta T / 2\bar{T}$. Puisqu'une des hypothèses sous-jacentes au formalisme linéaire employé dans la description phénoménologique de la thermoélectricité est $\Delta T \ll \bar{T}$, on en déduit que la convection thermoélectrique associée aux boucles de courant internes sera prépondérante devant la chaleur produite par effet Joule. Comme le terme convectif augmente toujours la conductance thermique, la circulation interne de courant ne peut donc pas diminuer la conductance thermique effective ; au contraire, elle l'augmente.

Enfin Fu *et al.* compare cet effet électrothermique à l'effet Nernst où l'application d'un champ magnétique orthogonalement à un gradient de température produit un champ électrique interne. Dans le cas de la jonction PN, un gradient de température appliqué orthogonalement à un champ électrique (le champ électrique interne présent dans la ZCE) produit en effet un champ magnétique (créé par les boucles de courants). Il est amusant de remarquer que ce champ magnétique résultant est de la même nature que celui qui dévia l'aiguille de la boussole dans l'expérience de Seebeck [1] et qui le conduisit à donner une interprétation en termes d'effets thermo-magnétiques et non d'effets thermoélectriques.

L'ensemble des résultats de la section 2.1 a été présenté dans [76]. Cette mise en évidence de cellule de convection thermoélectrique représente un résultat important dans la construction de cette thèse puisque c'est ce cas d'étude qui nous a permis de prendre conscience de l'importance du transport convectif dans l'ensemble de la modélisation des phénomènes thermoélectriques.

Facteur de mérite équivalent La mise en parallèle de modules thermoélectriques n'est jamais réalisée de manière intentionnelle contrairement au cas des modules segmentés où les générateurs sont mis en série pour améliorer les performances du système. Le calcul d'un facteur de mérite effectif peut donc sembler artificiel mais, comme nous l'avons précisé, la parallélisation de deux modules peut être vu comme une brique élémentaire dans le traitement d'un matériau composite. A ce titre, il semble intéressant d'avoir une expression du paramètre $Z_{\text{eq}}^{\parallel}$.

Pour calculer $Z_{\text{eq}}^{\parallel}$, nous utilisons la formule obtenue dans le cas d'un matériau massif mais où chaque paramètre est remplacé par sa valeur effective. Ainsi :

$$Z_{\text{eq}}^{\parallel} = \frac{\alpha_{\text{eq}}^2}{R_{\text{eq}} K_{\text{eq}}} \quad (2.24)$$

En remplaçant, à l'aide des équations (2.16),(2.18) et (2.22), chaque variable par son expression en fonction des paramètres des 2 matériaux composant le système,

on peut mettre Z_{eq} sous la forme :

$$Z_{\text{eq}}^{\parallel} = Y \frac{\left(\frac{R_2 \alpha_1 + R_1 \alpha_2}{R_1 + R_2} \right)^2}{(R_1 + R_2)(K_1 + K_2)} \quad (2.25)$$

où Y est donné par :

$$Y = \frac{1}{1 + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \bar{T}}{(R_1 + R_2)(K_1 + K_2)}} \quad (2.26)$$

Nous avons séparé le facteur de mérite équivalent en un produit de deux termes : le second terme correspond à un facteur de mérite équivalent “intuitif” où chaque paramètre équivalent est remplacé par l’expression classique associée pour une configuration en série, en particulier la résistance équivalente est égale à la somme des résistances de chaque composant, tandis que le terme Y est un facteur multiplicatif qui permet de refléter la présence d’un flux thermique convectif à courant nul. Y est compris entre 0 et 1. Nous constatons ainsi que $Z_{\text{eq}}^{\parallel}$ ne peut être supérieur au plus élevé des facteurs de mérite Z associés à chaque module conformément au théorème de Bergman et Lévy [69].

2.2 Association en série

Nous traitons maintenant le cas de deux modules thermoélectriques (MTE) en série thermiquement et électriquement. Le schéma équivalent du système ainsi constitué est représenté sur la figure 2.6 et nous conservons les mêmes notations que celles introduites dans la sous-section précédente pour les différents paramètres.

Cette configuration correspond à celle d’un générateur segmenté. Une différence de taille existe cependant entre un véritable générateur segmenté et le cas traité ici : la segmentation est basée sur le fait que les paramètres thermoélectriques évoluent avec la température. Cette méthode consiste en effet à remplacer un matériau dans une partie de la jambe du générateur par un autre matériau lorsque les performances du premier ont trop diminuées à cause de l’évolution de la température locale le long de la jambe (cf. schéma Frederikse dans le chapitre 1). Par souci de simplification nous considérons ici que les paramètres ne dépendent pas de la température (hypothèse CPM). Ce cas simple permet cependant de mettre en évidence les principaux mécanismes physiques relatifs à une association en série [77].

Comme dans la configuration parallèle nous commençons par dresser une liste des relations existant entre les deux modules placés en série. La différence totale de température appliquée au système ΔT est la somme des différences de température appliquées à chacun des modules :

$$\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 \quad (2.27)$$

où $\Delta T_1 = T_{\text{chaud}} - T_{\text{m}}$ et $\Delta T_2 = T_{\text{m}} - T_{\text{froid}}$, avec T_{m} la température à la jonction entre les deux modules.

De même, la loi des mailles nous permet d’écrire la tension total aux bornes du système comme la somme des tensions aux bornes de chaque module :

$$\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 \quad (2.28)$$

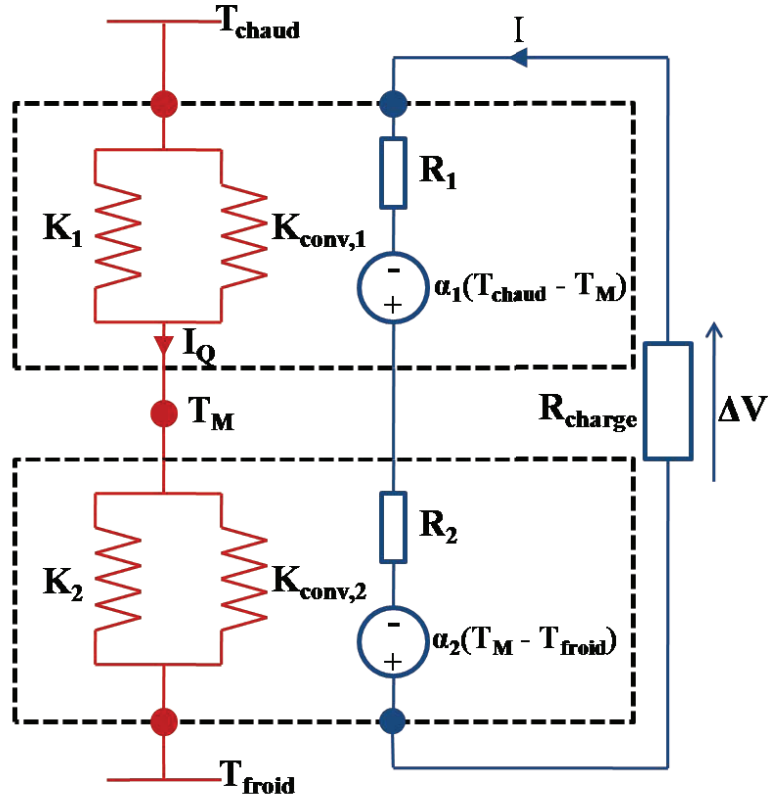


FIGURE 2.6 – Schéma de l'association de deux modules thermoélectriques en série.

On trouve également des relations analogues pour les potentiels en termes de flux. Ainsi la continuité du courant électrique donne :

$$I_{\text{eq}} = I_1 = I_2 \quad (2.29)$$

tandis que la continuité du flux thermique moyen se traduit par :

$$I_{Q_{\text{eq}}} = I_{Q_1} = I_{Q_2} \quad (2.30)$$

Il est nécessaire cependant de préciser que cette dernière relation n'est pas exactement vérifiée. En effet le flux de chaleur n'est pas conservé puisque le système produit de la puissance électrique et que cette production de puissance se traduit par une diminution du flux thermique le long du système. Nous devrions également prendre en compte l'impact de l'effet Joule qui tend à modifier la répartition du flux thermique à l'intérieur du générateur thermoélectrique. Nous faisons l'hypothèse ici que ces deux phénomènes restent négligeables devant le flux thermique moyen, ce qui semble cohérent pour des faibles valeurs de ΔT , condition déjà imposée par l'utilisation du modèle phénoménologique linéaire. En effet dans ce cas le rendement de Carnot, borne supérieure pour le rendement du générateur, est faible et la conversion d'énergie thermique en énergie électrique est alors négligeable devant I_Q . D'autre part, le courant électrique I étant proportionnel à ΔT dans le mode générateur, l'hypothèse $\Delta T \ll \bar{T}$ permet de montrer que la chaleur produite par effet Joule, RI^2 , peut être négligée par rapport à la composante convective du flux thermique donnée par $\alpha \bar{T} I$. Bien que nous utilisons l'approximation de la continuité

du flux thermique pour obtenir une forme analytique du modèle équivalent, nous montrons par la suite que celle-ci est raisonnable en comparant le calcul analytique à un calcul numérique exact.

Paramètres équivalents Pour déterminer les paramètres équivalents du système nous commençons par exprimer la tension aux bornes du système en utilisant l'équation (2.28) dans laquelle nous avons substitué ΔV_1 et ΔV_1 grâce à l'équation (2.1) :

$$\Delta V = \alpha_1(T_{\text{chaud}} - T_m) + \alpha_2(T_m - T_{\text{froid}}) - (R_1 + R_2)I \quad (2.31)$$

Le but est de mettre cette équation sous la forme de celle d'un générateur de Thévenin, de la forme $\Delta V = \Delta V_0 - RI$: il nous faut donc obtenir l'expression de T_m en fonction de I et des paramètres associés aux deux modules. Nous utilisons pour cela l'équation de continuité du flux thermique à l'interface. En explicitant les flux thermiques I_{Q_1} et I_{Q_2} grâce à (2.3), nous trouvons :

$$K_1(T_{\text{chaud}} - T_m) + \alpha_1 \bar{T}I = K_2(T_m - T_{\text{froid}}) + \alpha_2 \bar{T}I \quad (2.32)$$

qui par suite nous permet d'exprimer T_m :

$$T_m = \frac{1}{K_1 + K_2} \left[(\alpha_1 - \alpha_2) \bar{T}I + K_1 T_{\text{chaud}} + K_2 T_{\text{froid}} \right] \quad (2.33)$$

Nous sommes désormais en mesure d'exprimer la tension aux bornes du générateur sous la forme associée à un générateur de Thévenin :

$$\Delta V = \frac{K_2 \alpha_1 + K_1 \alpha_2}{K_1 + K_2} (T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}) - \left[\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \bar{T}}{K_1 + K_2} + R_1 + R_2 \right] I \quad (2.34)$$

ce qui correspond d'un point de vue des paramètres équivalents à :

$$\Delta V = \alpha_{\text{eq}} (T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}) - R_{\text{eq}} I \quad (2.35)$$

Par identification :

$$\alpha_{\text{eq}} = \frac{K_2 \alpha_1 + K_1 \alpha_2}{K_1 + K_2} \quad (2.36)$$

et

$$R_{\text{eq}} = R_1 + R_2 + R_{\text{relax}} \quad (2.37)$$

avec

$$R_{\text{relax}} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \bar{T}}{K_1 + K_2} \quad (2.38)$$

Nous constatons l'apparition d'un terme supplémentaire, noté R_{relax} , dans l'expression de la résistance électrique équivalente tout comme l'association de 2 modules en parallèle avait conduit à l'apparition d'un terme supplémentaire pour la conductance thermique équivalente du système global. La signification physique de ce terme est discutée en détail dans le prochain paragraphe.

Enfin la conductance thermique équivalente à courant nul K_{eq} s'obtient en considérant la condition $I = 0$. On trouve alors la forme classique pour deux conductances en série :

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_2 K_1}{K_1 + K_2} \quad (2.39)$$

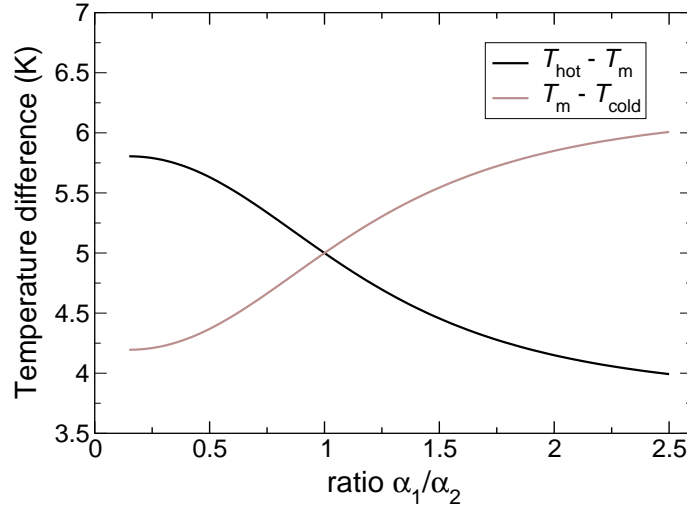


FIGURE 2.7 – Différences de température aux bornes de chaque segment lorsque le rendement global du système est maximum en fonction de α_1 normalisé par la valeur de α_2 (extrait de [77]).

Discussion sur la signification de R_{relax} Nous constatons que le terme R_{relax} est proportionnel au carré de la différence de coefficients Seebeck entre les deux matériaux mis en jeu, et n’aura donc un impact significatif sur le comportement de l’ensemble du système que lorsque ces coefficients seront suffisamment dissemblables. Il est utile de souligner que ce terme supplémentaire n’est pas lié à la présence d’une résistance de contact à l’interface ; cette dernière est d’ailleurs complètement négligée dans notre modélisation.

L’origine de cette résistance est liée à la relaxation de température qui se produit à la jonction entre les deux modules lorsque le courant électrique I varie. La température T_m est déterminée par l’équation (2.32) qui traduit la conservation du flux thermique lorsque l’on passe d’un matériau à l’autre. Ainsi, lorsque la composante convective du flux thermique varie entre les matériaux, la composante conductive est modifiée en conséquence pour garantir la continuité du flux total. Le terme de convection dans chaque segment est donnée par $\alpha_1 \bar{T} I$ et $\alpha_2 \bar{T} I$ respectivement. La différence de flux convectif est donc $(\alpha_1 - \alpha_2) \bar{T} I$. Cette variation est donc liée d’une part à la différence des coefficients Seebeck des modules mais également au point de fonctionnement du système puisque qu’elle est proportionnelle à I . Les conductances thermiques K_1 et K_2 et les températures T_{chaud} et T_{froid} étant fixées, le seul moyen pour le système de modifier les valeurs des composantes conductives dans chaque segment est de faire varier la température de jonction T_m . Une telle relaxation de la température de jonction avec les modifications du point de fonctionnement est observée expérimentalement dans la référence [78].

Afin d’illustrer concrètement et graphiquement l’origine et les conséquences du terme R_{relax} , nous proposons un exemple numérique. Pour le second segment MTE_2 , nous considérons les paramètres suivants : $Z_2 \bar{T} = 1$, $K_2 = 2.5 \text{ mW/K}$, $R_2 = 4.8 \text{ m}\Omega$, et $\alpha_2 = 200 \text{ }\mu\text{V/K}$. Ces paramètres correspondent à ceux d’un segment de $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm} \times 1\text{cm}$ composé d’un dérivé de Tellure de Bismuth, $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$, l’un des matériaux thermoélectriques les plus performants [79]. Le choix d’un matériau avec un facteur de mérite élevé est nécessaire puisque les effets que nous

désirons mettre en évidence apparaissent lorsque la convection thermique n'est plus négligeable devant la conduction. Pour le premier segment MTE_1 , nous faisons ainsi l'hypothèse que nous utilisons un matériau possédant un facteur de mérite $Z_1\bar{T} = 2$, ce qui est optimiste mais reste de l'ordre du possible [40]. K_1 est également fixée, avec $K_1 = K_2$. Le coefficient Seebeck α_1 est utilisé comme paramètre d'ajustement et la résistance électrique R_1 est déterminé par la relation liant $Z_1\bar{T}$ aux paramètres thermoélectriques du module. Les températures des réservoirs sont fixées à $T_{\text{chaud}} = 305$ K et $T_{\text{froid}} = 295$ K, et la température moyenne est donc $\bar{T} = 300$ K.

La figure 2.7 montre la dépendance de la différence de température aux bornes de chaque segment en fonction de α_1 lorsque le système globale fonctionne au rendement maximum. Le choix de ce point de fonctionnement est lié au fait qu'on cherche la plupart du temps à augmenter le rendement. Rappelons d'ailleurs que le facteur de mérite d'un système thermoélectrique n'est autre qu'un raccourci vers le rendement maximum. Le choix de prendre $K_1 = K_2$ permet d'assurer une répartition égale de la différence de température ($T_{\text{chaud}} - T_m = T_m - T_{\text{froid}} = (T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})/2$) lorsque le courant électrique I est nul dans le système. On constate que cette équirépartition ne reste vraie au maximum d'efficacité que lorsque $\alpha_1 = \alpha_2$. Si $\alpha_1 > \alpha_2$, alors $T_{\text{chaud}} - T_m < T_m - T_{\text{froid}}$ et inversement. On peut généraliser : le segment avec le coefficient Seebeck le plus faible est celui qui présente la plus grande différence de température à ses bornes. Le fait de favoriser ainsi le segment le moins apte à produire une force électromotrice est évidemment néfaste pour le rendement du système global et se traduit donc par l'apparition d'un terme supplémentaire R_{relax} dans l'expression de la résistance électrique équivalente du système.

Justification des approximations : Comparaison avec un traitement exact

Pour établir un modèle simple du système équivalent nous avons été amenés à négliger à la fois la production d'énergie électrique et la puissance dissipée par effet Joule. Pour s'assurer du bien-fondé de cette hypothèse, nous utilisons maintenant les valeurs numériques introduites précédemment pour vérifier que la description approchée du système est cohérente avec le comportement du système traité de manière exacte. Nous utilisons donc l'expression complète du courant thermique à la jonction pour chacun des deux segments. La continuité du flux de chaleur à l'interface se traduit alors par :

$$K_1(T_{\text{chaud}} - T_m) + \alpha_1 T_m I + \frac{R_1 I^2}{2} = K_2(T_m - T_{\text{froid}}) + \alpha_2 T_m I - \frac{R_2 I^2}{2} \quad (2.40)$$

où la température intervenant dans le terme convectif n'est plus la température moyenne \bar{T} mais la température locale au point considéré, T_m , et où la contribution de l'effet Joule apparaît explicitement. Par suite,

$$T_m = \frac{K_1 T_{\text{chaud}} + K_2 T_{\text{froid}} + \frac{(R_1 + R_2)}{2} I^2}{K_1 + K_2 + (\alpha_2 - \alpha_1) I} \quad (2.41)$$

Bien que cette expression soit la forme correcte pour la température T_m , sa substitution dans l'équation (2.31) conduit à une forme analytique difficilement interprétable contrairement à l'équation (2.34).

La figure 2.8 représente la température T_m lorsque le système fonctionne au rendement maximum en fonction de la valeur de α_1 obtenue d'une part grâce à

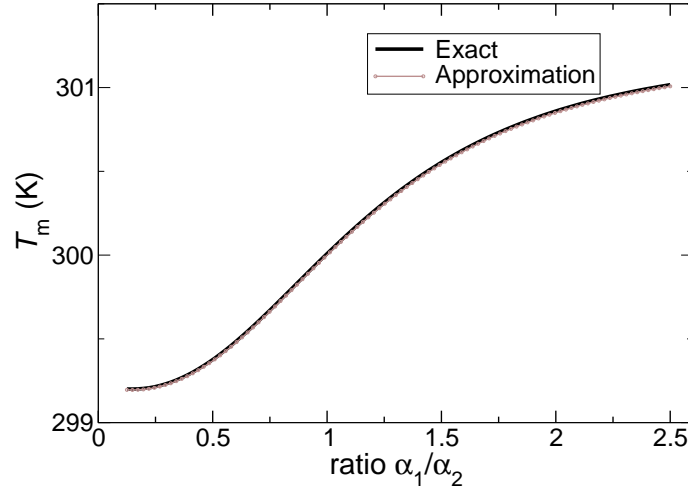


FIGURE 2.8 – Température T_m de la jonction entre les deux segments lorsque le générateur fonctionne au rendement maximum en fonction de α_1 normalisé par la valeur de α_2 . Cette température est obtenue de deux manières différentes : en noir, calcul exact, en rouge, calcul approché (extrait de [77]).

l'équation exacte (2.41) et d'autre part grâce à l'équation approchée (2.33). On constate que les 2 valeurs sont proches, ce qui confirme le fait que la conversion d'énergie et l'effet Joule sont ici négligeables. La température déterminée de manière exacte est cependant légèrement supérieure à cause de l'effet Joule.

Facteur de mérite équivalent Comme dans la configuration en parallèle, nous utilisons les paramètres équivalents du système pour déterminer le facteur de mérite associé au système global :

$$Z_{\text{eq}}^{\text{series}} = \frac{\alpha_{\text{eq}}^2}{R_{\text{eq}} K_{\text{eq}}} \quad (2.42)$$

En remplaçant α_{eq} , R_{eq} et K_{eq} grâce aux équations (2.36), (2.37) et (2.39), on met l'expression précédente sous la forme :

$$Z_{\text{eq}}^{\text{series}} = Y Z_{\text{classique}} \quad (2.43)$$

avec

$$Z_{\text{classique}} = \frac{\left(\frac{K_2 \alpha_1 + K_1 \alpha_2}{K_1 + K_2} \right)^2}{\frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2} (R_1 + R_2)} \quad (2.44)$$

et

$$Y = \frac{1}{1 + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \bar{T}}{(R_1 + R_2)(K_1 + K_2)}} \quad (2.45)$$

Le terme $Z_{\text{classique}}$ est le facteur de mérite "intuitif", c'est à dire où les résistances équivalentes sont considérées comme étant seulement la somme des résistances de chacun des segments. Le terme Y est un terme multiplicatif déjà défini pour la configuration parallèle. Il reflète la diminution des performances associée à la différence de coefficient Seebeck entre les segments. Il est intéressant de constater

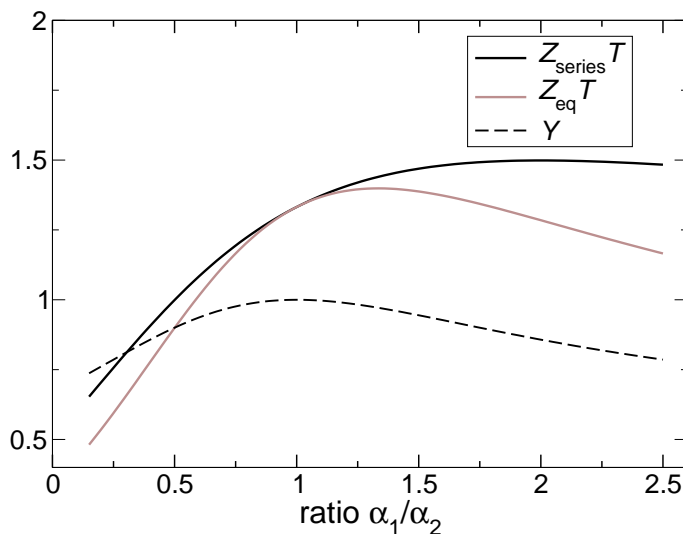


FIGURE 2.9 – Z_{eq}^{series} , $Z_{classique}$ et Y en fonction de α_1 normalisé par la valeur de α_2 (extrait de [77]).

que Mahan a récemment présenté une expression similaire à l'expression 2.43, avec la mise en évidence de deux facteurs de mérite distincts, l'un associée aux paramètres de chacun des deux sous-systèmes et l'autre associé à la différence entre les coefficients Seebeck [80].

L'optimisation du facteur de mérite équivalent par rapport à α_1 apparaît donc comme un compromis entre la maximisation de $Z_{classique}$ et de Y qui est compris entre 0 et 1. La figure 2.9 montre que, pour l'application numérique considérée dans cette section, la valeur optimale de α_1 est comprise entre α_2 , où $Y = 1$, et $2\alpha_2$, où $Z_{classique}$ est maximisé.

L'expression explicite du facteur de mérite équivalent nous permet de vérifier une fois de plus le théorème de Bergman et Lévy. Il est intéressant de noter que dans un article récent Yang et ses collaborateurs prétendent qu'il est possible d'obtenir un facteur de mérite global supérieur au plus élevé des facteurs de mérite de chaque segment, mettant ainsi en défaut le théorème de Bergman et Lévy [81]. Pour arriver à un tel résultat, les auteurs considèrent un système similaire à celui de la figure 2.6. La violation du théorème de Bergman et Lévy est cependant obtenue pour des conditions de fonctionnement qui sont assez éloignées de toutes considérations de conversion d'énergie : ainsi l'amélioration de $Z\bar{T}$ ne peut se produire que lorsque le système fonctionne en récepteur et avec un courant électrique important. L'effet Joule devient alors prépondérant et le profil interne de température est fortement modifié ; la température à la jonction entre les matériaux devient bien supérieure à la température des réservoirs de chaleur. Un tel fonctionnement est plus proche de celui d'une résistance électrique classique où les effets thermoélectriques sont négligeables que d'un convertisseur d'énergie, qu'il fonctionne en générateur ou en réfrigérateur. Dans une telle situation le facteur de mérite $Z\bar{T}$ n'a plus aucune signification puisque le rendement lui-même ne veut plus rien dire. L'augmentation de $Z\bar{T}$ est par conséquent inutile dans ce cas.

Dans un article encore plus récent, Yang et coll. [82] proposent cependant un cas particulier où le théorème de Bergman et Levy est bel et bien mis en défaut dans

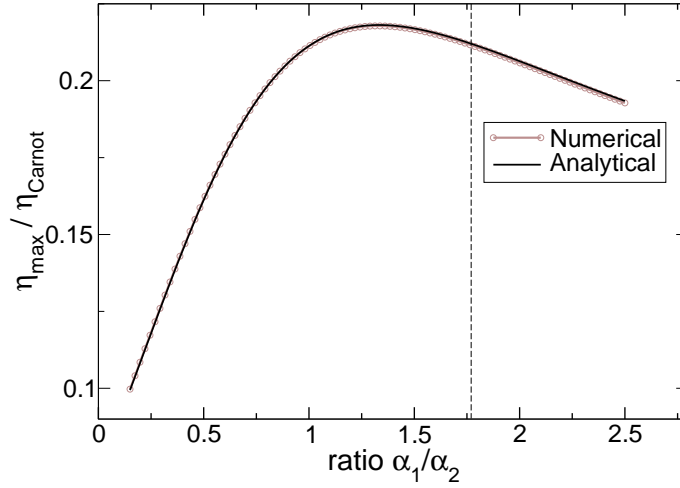


FIGURE 2.10 – Rendement maximum normalisé par le rendement de Carnot en fonction de α_1 normalisé par α_2 . Ce rendement maximum est calculé d’une part en utilisant l’équation (2.48) et d’autre part en utilisant une résolution numérique (extrait de [77]).

la plage de fonctionnement en générateur. L’échauffement dû à l’effet Joule, négligé par Bergman et Lévy dans l’obtention du facteur de mérite équivalent, est dans ce cas bénéfique et permet ainsi d’augmenter le facteur de mérite du système dans son ensemble au-delà des valeurs de chaque sous-système pris séparément.

Discussion sur le concept de compatibilité thermoélectrique Il est impossible de parler de l’optimisation de générateur thermoélectrique segmenté sans aborder le concept de compatibilité thermoélectrique introduit par Snyder et Ursell en 2003 [66]. Afin de comparer le modèle que nous venons de développer à l’approche dite de compatibilité nous rappelons ici les grandeurs caractéristiques associées à celle-ci. Le courant relatif u_i (avec $i = 1$ ou 2 suivant le segment considéré) est défini par

$$u_i = \frac{I}{K_i \Delta T_i} \quad (2.46)$$

et le facteur de compatibilité, défini comme la valeur optimale de u en terme de rendement, vaut :

$$s_i = \frac{\sqrt{1 + Z_i \bar{T}} - 1}{\alpha_i \bar{T}} \quad (2.47)$$

Pour garantir le fonctionnement le plus efficace possible, il est nécessaire d’après [66] de s’assurer que les facteurs de compatibilité de chaque segment soient les plus proches possibles. Ainsi pour l’exemple numérique considéré dans cette section, la valeur de α_1 optimisant l’efficacité est celle pour laquelle $s_1 = s_2$. Avec cette condition nous trouvons que $\alpha_1 = \alpha_2 \frac{\sqrt{1 + Z_1 \bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_2 \bar{T}} - 1} = 1.77 \alpha_2$. La valeur de α_1 permettant de maximiser $Z_{\text{eq}}^{\text{series}}$ est cependant de $1.34 \alpha_2$. D’où cet écart peut-il provenir ? Pour vérifier que le facteur de mérite équivalent permet bien de refléter le rendement maximum du système comme dans le cas d’un générateur composé d’un seul

segment nous avons tracé en fonction de α_1 sur la figure 2.10 le rendement maximum associé à $Z_{\text{eq}}^{\text{series}}$ en utilisant la formule suivante [29] :

$$\eta_{\text{max}} = \eta_{\text{Carnot}} \frac{\sqrt{1 + Z_{\text{eq}}^{\text{series}}\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{\text{eq}}^{\text{series}}\bar{T} + \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}}} \quad (2.48)$$

ainsi que le rendement maximal calculé par simulation numérique. Nous constatons que les valeurs sont très proches, ce qui laisse penser que le lien entre $Z\bar{T}$ et le rendement reste intact même dans le cas d'un facteur de mérite équivalent. On observe de plus que la valeur optimale trouvée pour α_1 en maximisant $Z_{\text{eq}}^{\text{series}}$ correspond en effet au rendement le plus élevé. La ligne verticale sur la figure correspond à la valeur de α_1 obtenue grâce à l'approche de compatibilité.

Il apparait donc que si les paramètres équivalents du générateur permettent d'optimiser correctement α_1 en terme de rendement global, il n'en est pas de même pour la compatibilité thermoélectrique. Cette différence provient du fait que les hypothèses liées à la compatibilité, bien que peu explicitées dans [66], sont assez restrictives. Snyder et Ursell suppose en effet que "puisque tous les segments dans un élément thermoélectrique sont en série électriquement et thermiquement, le même courant I et le même flux de chaleur associée à la conduction thermique $A\nabla T$ traverse chaque segment. Quand $I = 0$, le transport de chaleur par conduction est exactement uniforme. Quand $I > 0$, le transport de chaleur par conduction est modifié légèrement par le changement du gradient local de température dû aux sources de chaleur que représentent l'effet Joule et l'effet Thomson". Si nous avons négligé également l'effet Joule et l'effet Thomson (qui vaut 0 dans le cas CPM), nous n'avons pas considéré que le terme de conduction thermique était constant dans l'ensemble du système ; nous avons au contraire supposé que c'est le flux thermique total qui se conserve, avec une modification du terme conductif compensant les modifications du terme convectif. L'hypothèse de conservation de la partie conductive le long du générateur est vérifiée si la partie convective est négligeable. Nous avons montré au début de ce chapitre en définissant la notion de nombre de Prandtl thermoélectrique que cela revient à supposer que le facteur de mérite des différents matériaux est petit devant 1. On retrouve cette relation présentée de façon explicite dans la référence [83]. L'optimisation des générateurs segmentés basée sur l'utilisation du facteur de compatibilité ne peut donc s'appliquer que si les différents segments sont peu performants en terme de rendement. Dans notre exemple numérique, puisque $Z_1\bar{T} = 2$ et $Z_2\bar{T} = 1$, le flux thermique convectif n'est pas négligeable devant le flux thermique conductif : cela explique que l'approche de compatibilité ne donne pas exactement la valeur optimale pour α_1 .

L'idée sous-jacente dans l'approche de compatibilité est que les différents segments d'un générateur thermoélectrique doivent pouvoir fonctionner de manière optimale au même moment [83] : puisque on ne dispose que d'un seul paramètre, la valeur de la charge électrique, pour fixer le point de fonctionnement du système, il est nécessaire de s'assurer que le courant électrique correspondant au rendement maximum est le même pour tous les segments. Bien que le facteur de compatibilité s soit déterminé suivant ce principe, il néglige l'impact de la relaxation de température qui existe entre chaque segment et qui est dépendante de la valeur du courant électrique : la valeur optimale de I dépend de la valeur de I ! Cette contre-réaction interne au système rend la notion de compatibilité entre matériaux plutôt difficile à

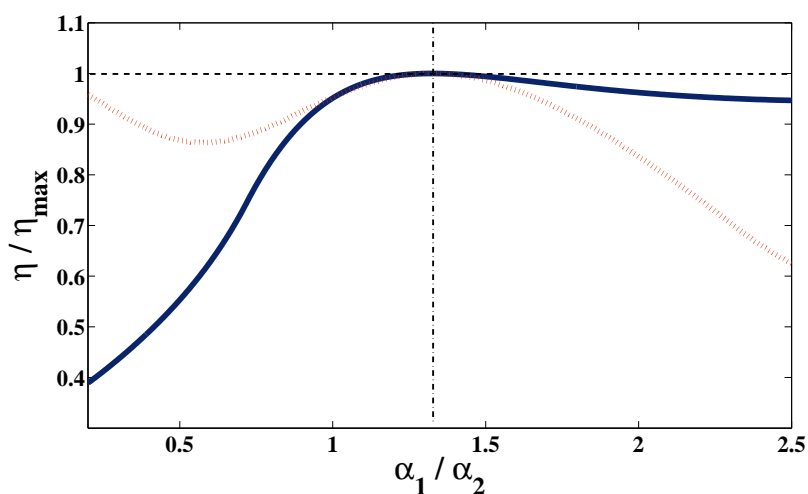


FIGURE 2.11 – Rendement de chaque segment à rendement global maximum en fonction de α_1 . Pour chaque valeur de α_1 , les rendements sont normalisés par le rendement maximum du segment correspondant (extrait de [77]).

saisir.

Pour vérifier que la valeur optimale de α_1 correspond bien à la situation où les deux segments opèrent au rendement maximum simultanément, nous traçons sur la figure 2.11 le rendement de chaque segment lorsque le système globale travaille à efficacité maximum en fonction de α_1 . Pour chaque valeur de α_1 , les rendements sont normalisés respectivement par le rendement maximum de chaque segment. On constate alors que les valeurs de paramètres optimal déterminées pour MTE_1 (ligne verticale sur la figure) sont celles qui conduisent en effet à un fonctionnement à rendement maximum simultané des deux parties du système.

La condition $s_1 = s_2$ n'est plus forcément la condition à remplir pour assurer la compatibilité puisque comme nous l'avons montré, bien que le courant électrique I soit le même dans tout le générateur, le courant relatif u peut varier d'un segment à l'autre si la relaxation de température à la jonction, due à l'équilibrage des flux thermiques conductif et convectif, est importante. La relation $u_i = s_i$, quel que soit i , semble une condition plus adéquate pour garantir la compatibilité des matériaux : on s'assure alors que chaque partie du système travaille au rendement maximum en même temps. Cette condition est appelé condition de compatibilité propre (self-compatibility) [84]. Nous traçons sur la figure 2.12 les courants relatifs à rendement global maximum ainsi que les facteurs de compatibilité pour chaque segment toujours en fonction de α_1 . Le fonctionnement optimal visualisé par une ligne verticale ne correspond pas à la condition $u_1 = s_1$ et $u_2 = s_2$. On note d'ailleurs que ces deux conditions prises séparément sont obtenues pour deux valeurs distinctes de α_1 . Nous ne disposons cependant que d'un seul paramètre d'optimisation ; il est possible qu'une optimisation avec plus de paramètres de liberté permette d'améliorer encore les performances du générateur segmenté considéré. Dans la référence [85], Snyder et ses collaborateurs proposent d'ailleurs d'assurer l'autocompatibilité locale en chaque point du système (fonctionnant en réfrigérateur) en utilisant la possibilité de faire varier le coefficient Seebeck, introduisant ainsi un effet Thomson qui sera rediscuter dans le prochain chapitre.

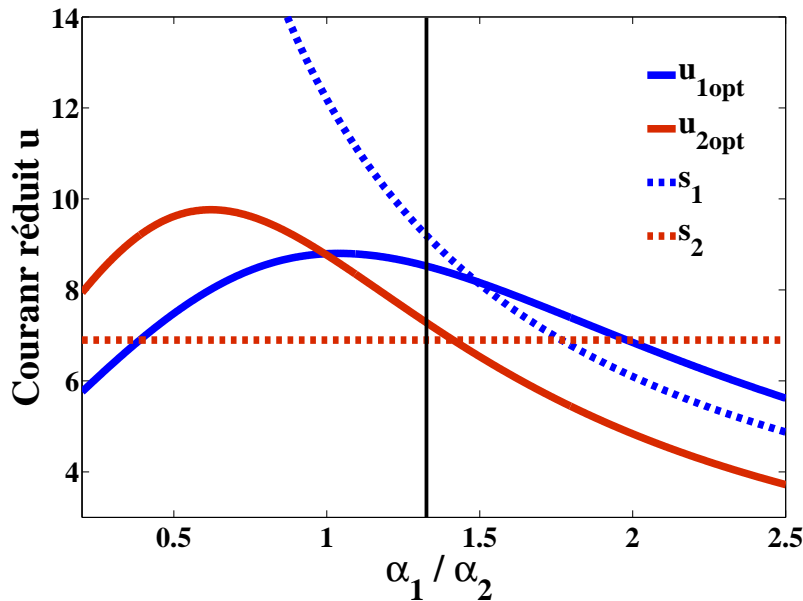


FIGURE 2.12 – Courant réduit u et facteur de compatibilité s calculés à rendement global maximum en fonction de α_1

La notion de compatibilité locale apparaît cependant comme un retour en arrière puisque le concept d'efficacité locale avait déjà été introduite dans le passé [65, 86]. L'article de Snyder et Ursell en 2003 proposait une approche plus globale permettant de s'affranchir des simulations numériques : le facteur de compatibilité associé à chaque matériau y est présenté comme la clé pour obtenir une loi empirique (*rule of thumb*) prédisant l'amélioration ou non des performances lorsque différents matériaux thermoélectriques sont associés. Comme nous l'avons montré dans cette section, cette règle doit être utilisée avec précaution puisque les matériaux utilisés ont souvent des facteurs de mérite pour lesquels la relation $s_1 = s_2$ ne conduit pas forcément aux meilleures performances. L'utilisation de résolutions numériques du problème de compatibilité entre les matériaux est d'ailleurs encore courante [87, 88].

D'un autre côté, le modèle développé dans cette section est restrictif puisque'il ne prend pas en compte la dépendance des différents coefficients thermoélectriques vis-à-vis de la température et qu'il se limite à l'étude d'un système composé de seulement deux segments. Le but cependant n'est pas de fournir un outil pour l'ingénierie des générateurs thermoélectriques mais de donner un modèle simple mettant en évidence les différents phénomènes physiques mis en jeu lors de la segmentation. Ce but semble avoir été atteint : nous avons montré comment la relaxation de la température d'interface modifie le comportement du système dans son ensemble.

Comparaison des configurations *parallèle* et *série* Nous avons déterminé successivement les paramètres thermoélectriques équivalents pour deux modules en parallèle puis pour deux modules en série (aussi bien thermiquement qu'électriquement). Les expressions de ces paramètres en fonction de ceux des deux modules 1 et 2 sont résumés dans la table 2.1. On constate une forte similarité entre les deux configurations considérées : il est possible de passer des expressions obtenues dans un cas à celles obtenues dans le second cas uniquement en remplaçant la grandeur

<i>Configuration</i>		
	Série	Parallèle
R_{eq}	$R_1 + R_2 + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 T}{K_1 + K_2}$	$\frac{R_2 R_1}{R_1 + R_2}$
K_{eq}	$\frac{K_2 K_1}{K_1 + K_2}$	$K_1 + K_2 + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 T}{R_1 + R_2}$
α_{eq}	$\frac{K_2 \alpha_1 + K_1 \alpha_2}{K_1 + K_2}$	$\frac{R_2 \alpha_1 + R_1 \alpha_2}{R_1 + R_2}$

TABLE 2.1 – Comparaison des paramètres thermoélectriques équivalents en fonction de la configuration considérée.

résistance électrique par la grandeur *conductance thermique* et vice versa. Cette étonnante symétrie reflète la relation intime entre l'électrique et le thermique inhérente à la thermoélectricité. On peut souligner également l'apparition du facteur Y dans l'expression du facteur de mérite aussi bien pour la configuration parallèle que pour la configuration série. Celui-ci représente de manière générale la perte de performances qui résulte de l'association de deux modules avec des coefficients Seebeck dissemblables.

Il faut noter que ces descriptions simples et compactes des configurations *parallèle* et *série* permet d'envisager l'étude de systèmes plus complexes à partir de ces "briques de base". Ainsi Vargas-Almeida et ses collaborateurs ont d'ores et déjà utilisé les paramètres équivalents présentés ici pour procéder à l'analyse de systèmes comprenant 3 modules thermoélectriques associés de diverses façons [89].

2.3 Retour sur le module PN

Le module thermoélectrique classique correspond à l'association d'un matériau dopé P et d'un matériau dopé N placés thermiquement en parallèle et électriquement en série. Le modèle équivalent d'un tel système est bien connu et les paramètres équivalents sont [29] :

$$\alpha_{\text{eq}} = \alpha_1 - \alpha_2 \quad (2.49)$$

$$K_{\text{eq}} = K_1 + K_2 \quad (2.50)$$

$$R_{\text{eq}} = R_1 + R_2 \quad (2.51)$$

Il n'y a pas ici de "termes inattendus" dans les expressions de ces paramètres contrairement aux deux cas traités précédemment. L'optimisation du rendement de ce type de système est réalisée en modifiant les paramètres géométriques. En utilisant la conductivité thermique κ et la conductivité électrique σ de chaque matériau, et puisque la résistance électrique vaut $R = L/(\sigma S)$ et la conductance thermique vaut $K = \kappa S/L$ avec L la longueur de jambe qui est supposée identique par construction pour les deux matériaux et S la section, Ioffe a montré qu'il existe une relation entre les sections de chaque jambe qui maximise le facteur de mérite équivalent $Z_{\text{eq}}^{\text{PN}}$:

$$\left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2 = \frac{\kappa_2 \rho_1}{\kappa_1 \rho_2} \quad (2.52)$$

Comme le coefficient Seebeck est indépendant des paramètres géométriques, maximiser $Z_{\text{eq}}^{\text{PN}}$ revient en réalité à minimiser $(R_1 + R_2)(K_1 + K_2)$.

Cette optimisation correspond-elle à trouver les conditions permettant de fonctionner les deux parties du système à rendement maximum simultanément comme c'est le cas dans l'approche de compatibilité? Pour le savoir nous exprimons le courant électrique I_{opt} correspondant au rendement maximum :

$$I_{\text{opt}} = \frac{K\Delta T}{\alpha\bar{T}}(\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1) \quad (2.53)$$

Comme les deux jambes sont thermiquement en parallèle, la différence de température aux bornes de chaque jambes est constante et n'est pas modulée par le courant I . La recherche de la condition $I_{1\text{opt}} = I_{2\text{opt}}$ est par conséquent plus aisée que dans le cas de deux modules en série à la fois thermiquement et électriquement. Nous choisissons arbitrairement de fixer tous les paramètres à l'exception de la section de la seconde jambe S_2 que nous faisons varier pour réaliser la condition souhaitée. En utilisant les paramètres thermoélectriques locaux nous trouvons :

$$(S_2)_{I_{1\text{opt}}=I_{2\text{opt}}} = -S_1 \frac{\kappa_1\alpha_2 \sqrt{1 + Z_1\bar{T}} - 1}{\kappa_2\alpha_1 \sqrt{1 + Z_2\bar{T}} - 1}; \quad (2.54)$$

qui ne correspond pas à l'expression obtenue avec la relation d'optimisation donnée par Ioffe :

$$(S_2)_{\text{Ioffe}} = S_1 \sqrt{\frac{\kappa_1\rho_2}{\kappa_2\rho_1}} \quad (2.55)$$

La figure 2.13 représente le rendement relatif, i.e., normalisé par rapport au rendement de Carnot, en fonction du courant électrique I circulant dans le générateur de type PN pour chaque jambe ainsi que pour le système dans son ensemble et cela pour chaque valeur du paramètre S_2 obtenue par les équations (2.54) et (2.55). Les paramètres de la jambe 1 étant fixés, le rendement de celle-ci ne dépend pas de la valeur de S_2 . Lorsque $S_2 = (S_2)_{I_{1\text{opt}}=I_{2\text{opt}}}$ les rendements sont comme prévu maximisés pour la même valeur de I . On constate en revanche que dans le cas où $S_2 = (S_2)_{\text{Ioffe}}$, les deux jambes du générateur n'atteignent pas le rendement maximum simultanément. Malgré cela, le rendement total maximum est plus élevé dans le cas de l'optimisation donnée par Ioffe. L'approche de compatibilité ne s'applique donc pas au cas où les modules sont thermiquement en parallèle. Ce résultat peut s'interpréter en utilisant la formule du rendement total en fonction du rendement de chacune des jambes donnée par Snyder et Ursell [66] :

$$\eta_{\text{PN}} = \frac{\eta_1 I_{Q_1} + \eta_2 I_{Q_2}}{I_{Q_1} + I_{Q_2}} \quad (2.56)$$

Le rendement total maximal ne correspond pas au fonctionnement optimal des 2 segments puisque la contribution de chacun des segments au rendement du système est pondérée par le flux thermique le traversant.

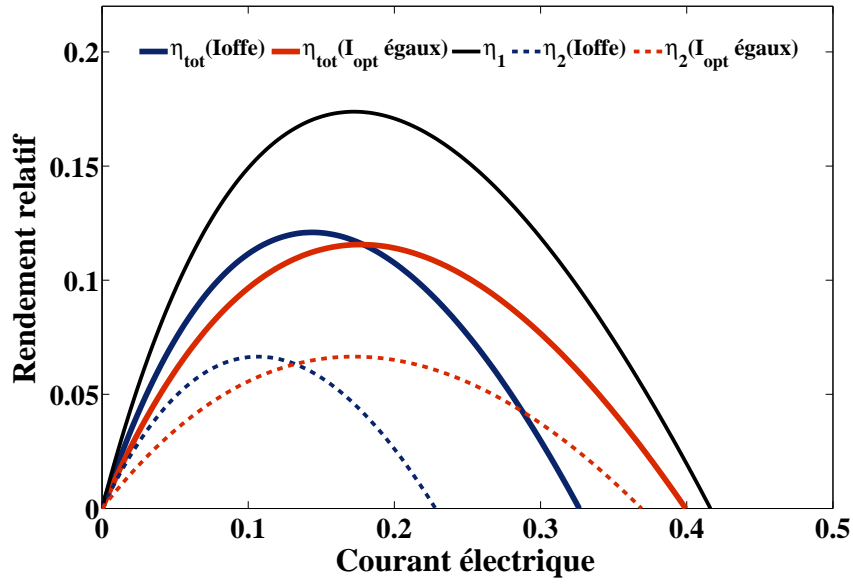


FIGURE 2.13 – Rendement relatif en fonction du courant électrique pour chaque jambe et pour le système dans son ensemble. Les paramètres (choisis arbitrairement) sont : $L_1 = 1\text{cm}$, $\alpha_1 = 200 \mu\text{V/K}$, $\kappa_1 = 10 \text{ mW/cm}$, $\rho_1 = 1.2 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ et $Z_1\bar{T} = 1$, $S_1 = 0.25 \text{ cm}^2$ pour la première jambe et pour la seconde : $L_2 = 1\text{cm}$, $\alpha_2 = -100 \mu\text{V/K}$, $\kappa_2 = 3.3 \text{ mW/cm}$, $\rho_2 = 3 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ et $Z_2\bar{T} = 0.3$. La section de la seconde jambe est obtenue de deux manières différentes : $(S_2)_{\text{Ioffe}} = 0.68 \text{ cm}^2$ (en bleu) et $(S_2)_{I_{1\text{opt}}=I_{2\text{opt}}} = 1.11 \text{ cm}^2$ (en rouge).

3 Prise en compte des contacts thermiques

Le facteur de mérite $Z\bar{T}$ reflète la capacité d'un module thermoélectrique à convertir efficacement de l'énergie thermique en énergie électrique dans le cas d'un générateur ou de l'énergie électrique en un flux de chaleur dans le cas d'un réfrigérateur. S'il existe une relation bijective entre le rendement maximum et le facteur de mérite dans le cas classique d'un module connecté parfaitement à des réservoirs de températures, c'est-à-dire que la conductance thermique entre le module et ces réservoirs est supposée infinie, le facteur de mérite conserve-t-il toute sa pertinence dès lors que les conductances thermiques de contact prennent une valeur finie ?

Cette question a été soulevée récemment dans un article de Nemir et Beck intitulé "De la signification du facteur de mérite Z " [90]. Dans cet article, les deux auteurs comparent trois modules thermoélectriques possédant tous le même facteur de mérite mais dont le coefficient Seebeck α et la conductivité thermique κ sont différents. En traçant le rendement et la puissance électrique fournie en fonction de la résistance électrique de charge R_{charge} dans le cas de contacts thermiques parfaits entre le module et les réservoirs de chaleur (courbes reproduites sur les figures 2.14.a et 2.14.b respectivement), ils mettent en évidence que si le rendement est en effet identique, la puissance délivrée n'est pas la même selon le choix des paramètres α et κ et qu'ainsi le facteur de mérite n'est pas suffisant pour caractériser le comportement global d'un générateur thermoélectrique. Ils tracent ensuite les mêmes courbes dans le cas où une résistance thermique de contact est prise en compte (courbes reproduites sur les figures 2.14.c et 2.14.d respectivement). Le rendement obtenu pour chaque module n'est plus le même bien que le facteur de mérite soit identique. En ce qui concerne la puissance électrique, si elle a diminuée par rapport au cas de contacts thermiques parfaits pour les trois modules étudiés, cette diminution n'est pas la même pour tous : par exemple le module produisant le plus de puissance dans le premier cas a subi la diminution relative la plus importante lors de l'ajout de résistances thermiques de contact. Ces résultats indiquent clairement que le facteur de mérite $Z\bar{T}$ ne suffit plus à traduire la capacité d'un module à convertir l'énergie quand il existe un couplage non parfait entre celui-ci et les réservoirs de température. La pertinence de $Z\bar{T}$ dans le cas où les flux thermiques et non plus les températures des réservoirs sont imposés est également discutée dans [91].

Dans cette section nous étudions le système schématisé sur la figure 2.15 composé d'un module thermoélectrique relié à deux réservoirs d'énergie à des températures T_{chaud} et T_{froid} par des conductances thermiques de valeurs finies K_{chaud} et K_{froid} respectivement. Nous nous concentrons en particulier sur les conditions de maximisation de la puissance électrique produite. Ce critère est en effet tout aussi important en pratique que la maximisation du rendement et est d'ailleurs le critère d'optimisation privilégié lorsque des contacts thermiques sont pris en compte [59, 60, 92–95].

3.1 Modèle équivalent

Sur la figure 2.15, on constate qu'à cause de la présence des éléments thermiques dissipatifs représentés par leurs conductances thermiques K_{chaud} et K_{froid} les températures appliquées au module thermoélectrique ne sont plus T_{chaud} et T_{froid} mais T_{cM} et T_{fM} : la différence de température aux bornes du module $\Delta T' = T_{\text{cM}} - T_{\text{fM}}$ est réduite par rapport à la différence de température $\Delta T = T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}$ qu'on

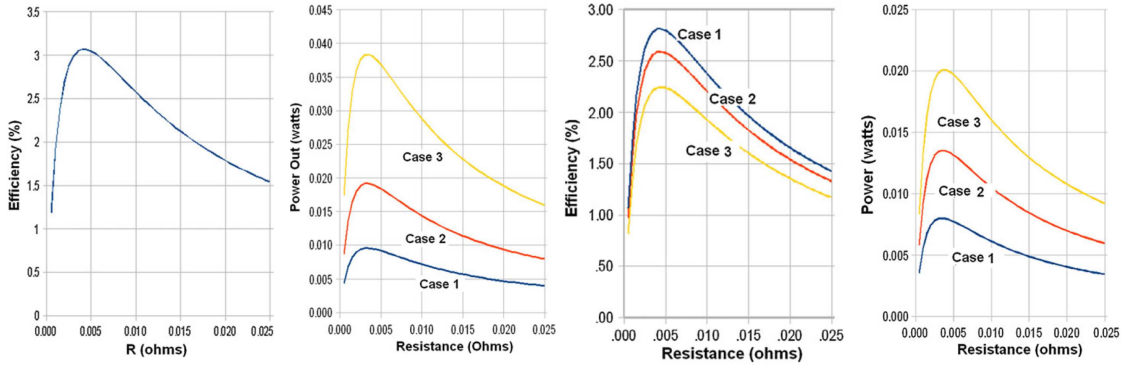


FIGURE 2.14 – Rendement et puissance électrique produite en fonction de la charge électrique pour trois générateurs thermoélectriques possédant le même facteur de mérite et la même résistance électrique interne mais ayant des coefficients Seebeck et des conductance thermique différents dans le cas où les contacts thermiques sont parfaits (a et b) et dans le cas où ces contacts sont non parfaits (c et d) (extrait de [90]).

croit imposer grâce aux réservoirs de température. T_{cM} et T_{fM} évoluent de plus en fonction du courant électrique I traversant le module puisque la valeur de la conductance thermique interne K_{MTE} est dépendante de la valeur de I au travers de la composante convective du transfert thermique. Cette modulation du thermique par l'électrique va avoir des répercussions sur la modélisation de la partie électrique du module thermoélectrique comme dans le cas de deux générateurs mis en série. La force électromotrice $\alpha\Delta T'$ imposée par le générateur idéal de tension dans la figure 2.15 est en effet dépendante de la valeur du courant électrique et donc de la résistance de charge R_{charge} ; la modélisation n'est plus celle associée à un générateur de Thévenin dans laquelle le générateur idéal délivre une tension indépendante des conditions de fonctionnement électriques. Afin de trouver un modèle conforme à cette définition il convient de dissocier la tension $\alpha\Delta T'$ en un terme indépendant des conditions électriques et en un terme reflétant la dépendance vis-à-vis de R_{charge} . Nous devons pour cela exprimer la différence de température aux bornes du module $\Delta T'$ en fonction des différents paramètres du système.

Traitement exact Nous supposons qu'il n'y a pas de pertes de chaleur à la jonction entre un élément dissipatif et le module thermoélectrique. Pour déterminer $\Delta T'$ nous utilisons donc les équations de continuité du flux thermique de part et d'autre du module. Le flux thermique dans chaque élément dissipatif est régi par une expression linéaire de type loi de Fourier :

$$I_{Q_{entrant}} = K_{chaud}(T_{chaud} - T_{cM}) \quad (2.57)$$

$$I_{Q_{sortant}} = K_{froid}(T_{fM} - T_{froid}) \quad (2.58)$$

Les flux thermiques entrant et sortant du module thermoélectrique s'expriment quant à eux suivant les expressions classiques données par Ioffe [29] :

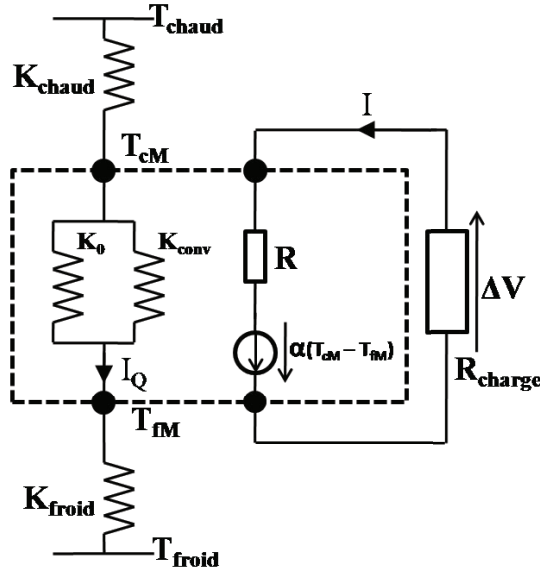


FIGURE 2.15 – Schéma du générateur thermoélectrique prenant en compte les contacts thermiques non parfaits.

$$I_{Q_{\text{entrant}}} = \alpha T_{\text{cm}} I + K_{I=0}(T_{\text{cm}} - T_{\text{fm}}) - \frac{1}{2} R I^2 \quad (2.59)$$

$$I_{Q_{\text{sortant}}} = \alpha T_{\text{fm}} I + K_{I=0}(T_{\text{cm}} - T_{\text{fm}}) + \frac{1}{2} R I^2 \quad (2.60)$$

En imposant la continuité de chacun des flux thermiques $I_{Q_{\text{entrant}}}$ et $I_{Q_{\text{sortant}}}$ on obtient un système matriciel reliant les températures T_{cm} et T_{fm} aux bornes du module aux températures imposées par les réservoirs de chaleur T_{chaud} et T_{froid} :

$$\begin{pmatrix} T_{\text{chaud}} + \frac{1}{2} \frac{R I^2}{K_{\text{chaud}}} \\ -T_{\text{froid}} - \frac{1}{2} \frac{R I^2}{K_{\text{froid}}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{M}_{11} & \mathcal{M}_{12} \\ \mathcal{M}_{21} & \mathcal{M}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{\text{cm}} \\ T_{\text{fm}} \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

où les éléments de matrice \mathcal{M}_{ij} sont donnés par : $\mathcal{M}_{11} = K_0/K_{\text{chaud}} + \alpha I/K_{\text{chaud}} + 1$, $\mathcal{M}_{12} = -K_0/K_{\text{chaud}}$, $\mathcal{M}_{21} = K_0/K_{\text{froid}}$, $\mathcal{M}_{22} = \alpha I/K_{\text{froid}} - K_0/K_{\text{froid}} - 1$.

Les expressions de T_{cm} et T_{fm} peuvent donc être facilement trouvées grâce à une inversion de matrice. La forme de $\Delta T'$ obtenue de cette façon est cependant difficile à appréhender et à manipuler. Pour cette raison nous préférons utiliser une expression approchée de cette différence de température. Il faut noter que l'expression exacte de $\Delta T'$, issue d'une résolution analytique, est donnée par Freunek et ses collaborateurs dans [93].

Traitement approché Pour exprimer $\Delta T'$ de manière simple nous faisons les mêmes hypothèses que celles que nous avons déjà faites dans la section 2.2 : nous négligeons la chaleur produite par effet Joule ainsi que la conversion d'énergie thermique en énergie électrique. Comme nous l'avons déjà justifié, ces hypothèses sont

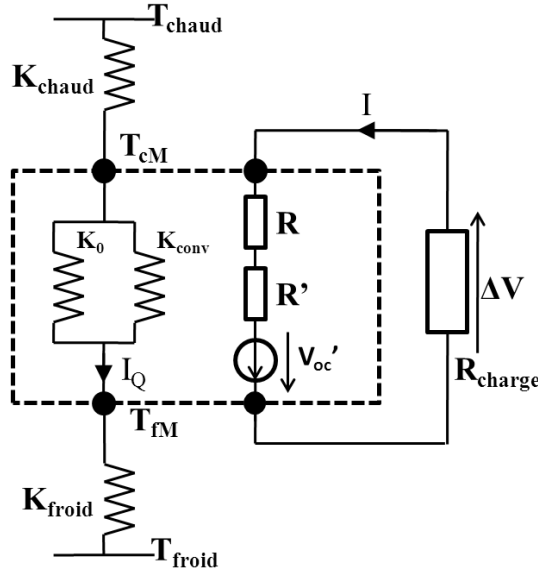


FIGURE 2.16 – Schéma du générateur thermoélectrique prenant en compte les contacts thermiques non parfaits. La partie électrique du circuit est mise sous la forme d'un générateur de Thévenin.

vérifiées si $\Delta T \ll \bar{T}$, qui est une hypothèse fondamentale dans le traitement linéaire des systèmes thermoélectriques. Le flux thermique est alors supposé constant dans tout le système et nous pouvons dès lors utiliser l'analogie thermique de la formule du pont diviseur de tension pour déterminer $\Delta T'$:

$$\Delta T' = T_{cM} - T_{fM} \approx \frac{K_{\text{contact}}}{K_{\text{MTE}} + K_{\text{contact}}} \Delta T \quad (2.62)$$

où K_{contact} est la conductance thermique équivalente totale des éléments de couplage et est donnée par :

$$K_{\text{contact}} = \frac{K_{\text{chaud}} K_{\text{froid}}}{K_{\text{chaud}} + K_{\text{froid}}} \quad (2.63)$$

La dépendance vis-à-vis de la charge électrique que nous cherchons à expliciter n'apparaît alors que dans la conductance thermique du module K_{MTE} . En utilisant l'équation (2.6) pour remplacer ce terme dans (2.62) nous pouvons exprimer la force électromotrice $\alpha \Delta T'$ comme la somme d'un terme ne dépendant que des paramètres thermiques et d'un terme proportionnel au courant électrique I :

$$\alpha \Delta T' = \alpha \Delta T \frac{K_{\text{contact}}}{K_0 + K_{\text{contact}}} - IR \frac{Z\bar{T}}{1 + K_{\text{contact}}/K_0} \quad (2.64)$$

La tension aux bornes du générateur se met donc sous la forme associée à un générateur Thévenin $\Delta V = V'_{co} - I(R + R')$ avec $V'_{co} = \alpha \Delta T K_{\text{contact}} / (K_0 + K_{\text{contact}})$ la tension aux bornes du générateur en circuit ouvert et $R' = R Z \bar{T} / (1 + K_{\text{contact}}/K_0)$ une résistance liée à la présence des contacts thermiques non parfaits. L'interprétation de cette résistance est à rapprocher de celle de la résistance R_{relax} qui reflète la relaxation de la température de jonction entre deux segments d'un générateur segmenté lorsque le courant électrique varie. La figure 2.16 donne le nouveau schéma du système lorsque l'on utilise cette expression.

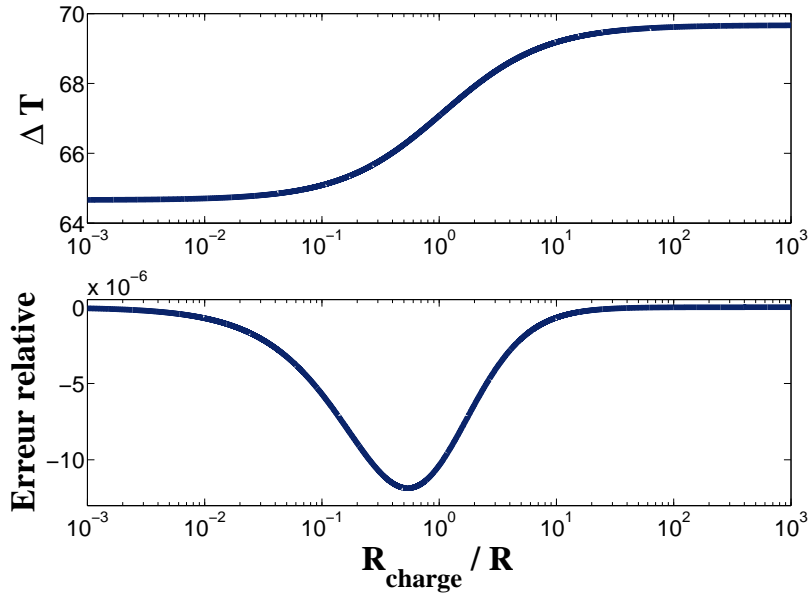


FIGURE 2.17 – Différence de température $\Delta T'$ aux bornes du module thermoélectrique et erreur relative entre la valeur approchée et la valeur exacte de $\Delta T'$ en fonction du rapport $m = R_{\text{charge}}/R$. La différence de température entre les réservoirs est de 80 K.

Il est nécessaire de préciser que la température \bar{T} qui intervient dans l'expression de R' n'est pas la température moyenne entre les réservoirs mais la température moyenne entre les bornes du générateur $(T_{\text{cm}} + T_{\text{fm}})/2$. Cette température reflète notamment la dissymétrie qu'il peut exister entre les contacts thermiques (lorsque $K_{\text{chaud}} \neq K_{\text{froid}}$). Cependant puisque cette température reste comprise entre T_{chaud} et T_{froid} et que $\Delta T \ll \bar{T}$, nous supposons que la relation $\bar{T} \approx (T_{\text{chaud}} + T_{\text{froid}})/2$ est toujours valable.

L'existence d'un terme résistif supplémentaire dans la description électrique du générateur a également été proposée par Freunek et al. [93] et Spry [96] mais leurs expressions sont légèrement différentes de celle obtenue ici.

On peut constater que lorsqu'un seul des deux contacts est parfait, $K_{\text{chaud}} = \infty$ par exemple, nous pouvons traiter le problème en utilisant les relations obtenues dans la section 2.2. Le contact thermique du côté froid est alors assimilé à un module thermoélectrique de conductance thermique $K_2 = K_{\text{froid}}$ et dont le coefficient Seebeck est nul, $\alpha_2 = 0$. La résistance R' est alors identique à la résistance R_{relax} et le coefficient de Seebeck équivalent pour le système donné par l'équation (2.36) conduit à l'expression de V'_{co} .

Comparaison et validation de l'approximation Nous vérifions sur un exemple que l'expression approchée utilisée pour estimer $\Delta T'$, donnée par l'équation (2.62), fournit un résultat proche de la valeur obtenue par un calcul exact. Nous utilisons les valeurs numériques correspondant au cas n°2 traité dans l'article de Némir et Beck [90]. Les températures des réservoirs valent $T_{\text{chaud}} = 340\text{K}$ et $T_{\text{froid}} = 260\text{K}$. L'hypothèse $\Delta T \ll \bar{T}$ n'est pas vraiment respectée ici mais un accord obtenu entre valeur exact et valeur approchée dans ces conditions prouve que l'approximation

mation est d'autant plus pertinente pour des faibles écarts de températures. Nous traçons sur la figure 2.17 l'évolution de $\Delta T'_{\text{exact}}$, fournie par la résolution du système (2.61), et de $\Delta T'_{\text{approx}}$, fournie par l'équation (2.62), ainsi que l'erreur relative $(\Delta T'_{\text{approx}} - \Delta T'_{\text{exact}})/\Delta T'_{\text{exact}}$ en fonction du paramètre $m = R_{\text{charge}}/R$.

Les courbes obtenues pour $\Delta T'_{\text{approx}}$ et $\Delta T'_{\text{exact}}$ sont trop proches pour être distinguées sur la figure 2.17. On note que la différence de températures perçue par le générateur thermoélectrique est bien toujours inférieure à 80 K qui est la différence entre les températures des réservoirs et qu'elle diminue lorsque la résistance de charge diminue, ce qui est cohérent avec le fait que la conductance thermique du générateur augmente alors grâce à la partie convective du flux thermique. L'erreur relative maximale est l'ordre de 10^{-5} en valeur absolue. L'erreur est la plus élevée pour des valeurs intermédiaires de R_{charge} ce qui laisse penser que la source d'erreur la plus importante est la conversion d'énergie thermique en énergie électrique et non la chaleur créée par effet Joule. On devine toutefois l'impact de cette dernière dans la dissymétrie du pic : l'erreur est légèrement plus importante pour des valeurs faibles de R_{charge} et donc pour des valeurs plus élevées du courant électrique, d'où un effet Joule plus important.

Le bon accord entre les courbes et la faiblesse de l'erreur relative nous permettent de conclure que la valeur approximée de $\Delta T'$ est suffisante pour décrire correctement le comportement du système.

3.2 Maximisation de puissance et adaptation d'impédance

La puissance produite par le générateur thermoélectrique peut maintenant facilement s'exprimer. En utilisant la loi d'ohm sur la résistance de charge, $I = \Delta V/R_{\text{charge}}$, on trouve :

$$P = \Delta V I = \frac{V_{\text{co}}'^2 R_{\text{charge}}}{(R_{\text{MTE}} + R_{\text{charge}})^2} \quad (2.65)$$

où la résistance équivalente du générateur vaut $R_{\text{MTE}} = R + R'$.

Adaptation d'impédance électrique

La condition de maximisation de la puissance électrique se déduit facilement de l'équation (2.65) :

$$R_{\text{charge}} = R_{\text{MTE}} \quad (2.66)$$

On réexprime cette condition de manière plus traditionnelle grâce au facteur $m = R_{\text{charge}}/R$:

$$m_{P=P_{\text{max}}} = 1 + \frac{Z\bar{T}}{K_{\text{contact}}/K_0 + 1},$$

Nous constatons que la condition de maximisation de la puissance n'est plus donnée par $m = 1$ comme dans le cas classique où les contacts thermiques sont parfaits. La condition donnée par l'équation (2.67) a également été obtenue par Freunek et al. [93]. La puissance maximum dans ce cas est alors :

$$P_{\text{max}} = \frac{(K_{\text{contact}} \Delta T)^2}{4(K_0 + K_{\text{contact}})\bar{T}} \frac{Z\bar{T}}{1 + Z\bar{T} + K_{\text{contact}}/K_0}, \quad (2.67)$$

Adaptation d'impédance thermique

Si la conductance thermique de contact K_{contact} peut être modifiée librement, il est évident que celle-ci doit être maximisée afin d'augmenter la puissance délivrée par le générateur : le cas classique où les contacts thermiques sont parfaits est le plus avantageux. Cependant si la valeur de K_{contact} est fixée par des contraintes liées à l'environnement du générateur thermoélectrique, pour une valeur de $Z\bar{T}$ donnée, il est nécessaire d'avoir une valeur particulière de conductance thermique afin de maximiser la puissance électrique délivrée dont l'expression donnée par l'équation (2.65). La condition de maximisation dépend de la valeur des contacts thermiques et se traduit par :

$$\frac{K_0}{K_{\text{contact}}} = \frac{1 + m}{1 + m + Z\bar{T}}, \quad (2.68)$$

qui peut être réexprimer de manière plus compacte :

$$K_{\text{MTE}} = K_{\text{contact}} \quad (2.69)$$

Cette condition correspond à une adaptation d'impédance thermique. Ce résultat a déjà été obtenu par Stevens dans [59] ; la conductivité thermique du module dans cet article ne fait cependant pas intervenir le terme de convection thermique et ainsi la conductance K_{MTE} se réduit à K_0 . Les deux résultats ne sont donc équivalents que pour des matériaux avec des facteurs de mérite $Z\bar{T}$ faibles, la convection étant alors négligeable. On trouve également la notion d'une valeur optimale pour la conductance thermique dans de nombreux articles, dont par exemple [92], mais la condition d'optimisation est la plupart du temps donnée non en terme de conductance mais en terme de longueur du module thermoélectrique ; la notion d'adaptation d'impédance n'apparaît donc pas avec une telle approche. Il est intéressant de noter la symétrie qu'il existe entre les conditions d'adaptation thermique, donnée par (2.68), et d'adaptation électrique, donnée par (2.67).

Adaptations simultanées

Les conditions de maximisation de puissance vis-à-vis de R_{charge} sont dépendantes des conditions de fonctionnement thermiques tandis que les conditions de maximisation de puissance vis-à-vis de K_0 sont dépendantes des conditions de fonctionnement électriques. Le point de fonctionnement optimal est donc le point qui satisfait les deux conditions d'adaptation thermique et électrique à la fois. Les relations (2.67) et (2.68) deviennent alors :

$$\frac{K_{\text{contact}}}{K_0} = \sqrt{Z\bar{T} + 1} \quad (2.70)$$

$$m_{P=P_{\text{max}}} = \sqrt{Z\bar{T} + 1} \quad (2.71)$$

Même si la seconde de ces équations est identique à la condition de maximisation du rendement dans le cas classique, il s'agit bien ici des conditions permettant d'obtenir la puissance maximum.

Une fois de plus nous ne pouvons pas réclamer la primeur de ces équations qui ont été obtenues à la fois par Freunek et al. [93] et par Yazawa et Shakouri [94]. Nous avons toutefois fourni une base physique tangible à celles-ci en les reliant au

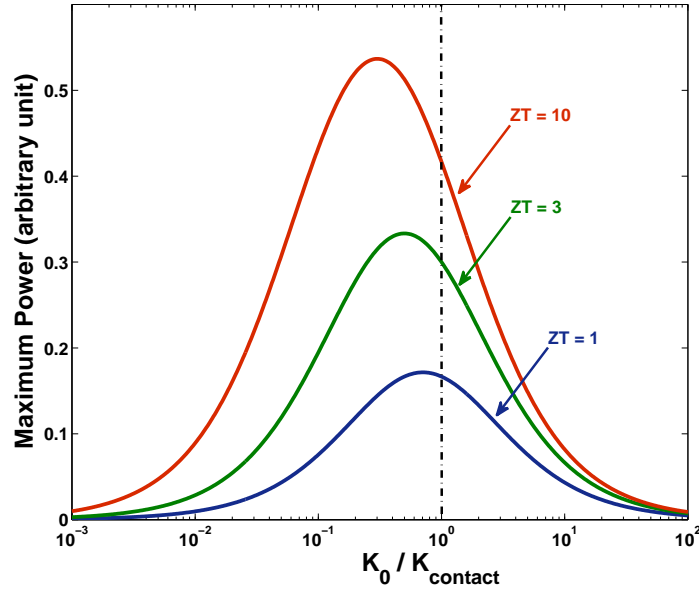


FIGURE 2.18 – Puissance maximum en fonction de la conductance thermique à courant nul K_0 normalisée par K_{contact} pour différente valeur de $Z\bar{T}$ (extrait de [64]).

courant thermique convectif qui crée une contre-réaction entre la valeur de $\Delta T'$ et la valeur de la résistance électrique de charge R_{charge} .

Le générateur ainsi doublement optimisé fourni une puissance électrique qui vaut

$$P_{\text{max}} = \frac{K_{\text{contact}} Z\bar{T}}{\left(1 + \sqrt{1 + Z\bar{T}}\right)^2} \frac{(\Delta T)^2}{4\bar{T}}, \quad (2.72)$$

Discussion sur l'importance de l'adaptation d'impédance thermique

La figure 2.18 représente la puissance électrique maximum produite par un générateur électrique en fonction de la valeur de sa conductance thermique à courant nul K_0 . Les valeurs de $Z\bar{T}$ et de la conductance thermique des contacts K_{contact} sont fixées. $Z\bar{T}$ est maintenu constant lorsque K_0 varie en modifiant en conséquence la valeur du coefficient Seebeck. Pour chaque point, la valeur de la résistance de charge est donnée par l'équation (2.67) : le système est alors toujours adapté électriquement et la puissance est donc donnée par l'équation (2.67). Les courbes sont tracées pour trois valeurs du facteur de mérite, $Z\bar{T} = 1$, $Z\bar{T} = 3$ et $Z\bar{T} = 10$. Une augmentation de la valeur de $Z\bar{T}$ conduit comme on pouvait s'y attendre à des puissances maximales plus élevées et des largeurs de pics plus importantes : obtenir des matériaux avec des facteurs de mérite importants reste un objectif à atteindre même au-delà du cas classique de la maximisation du rendement pour un module aux couplages thermiques parfaits. La figure 2.18 met en évidence cependant le fait qu'un facteur de mérite élevé n'est plus suffisant pour assurer une production de puissance importante lorsqu'il existe des couplages thermiques dissipatifs : il est nécessaire de plus de choisir convenablement la valeur de la conductance thermique du module. Par exemple un module avec un facteur de mérite qui vaut $Z\bar{T} = 10$ et avec une conductance thermique à courant nul K_0 dix fois supérieure à la conductance thermique de

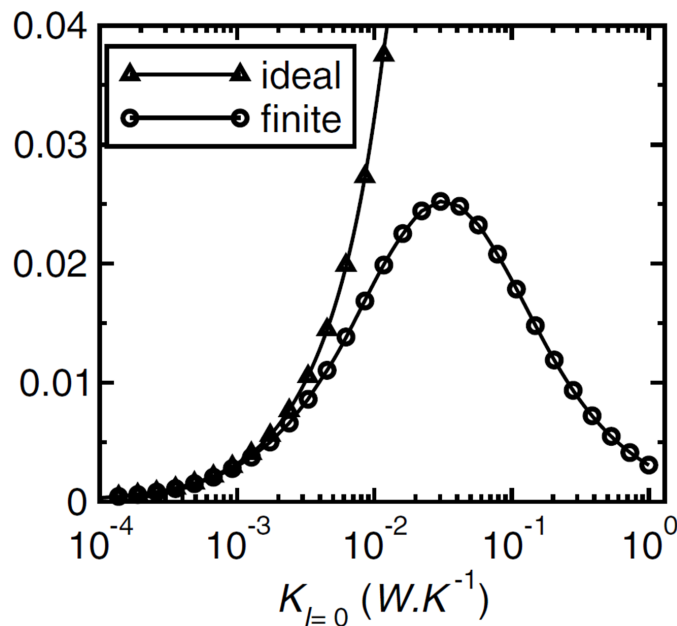


FIGURE 2.19 – Puissance maximum sous condition d’adaptation électrique en fonction de la conductance thermique K_0 lorsque les contacts sont supposés parfaits et dans le cas où $K_{\text{contact}} = 40.5 \text{ mW.k}^{-1}$ (extrait de [60]). Le facteur de mérite vaut 0.6 et la résistance interne du générateur est fixée à $3.33 \text{ m}\Omega$. Ces paramètres correspondent à ceux utilisés dans la référence [90].

contact imposée par l’environnement extérieur produira moins de puissance qu’un générateur avec $Z\bar{T} = 1$ mais dont la conductance thermique à courant nul K_0 est égale à la conductance thermique de contact.

La ligne verticale sur la figure 2.18 représente l’adaptation d’impédance thermique proposé par Stevens $K_0 = K_{\text{contact}}$ [59]. On observe que plus $Z\bar{T}$ augmente plus cette condition diffère de la maximisation de la puissance réelle dont l’expression est donnée par 2.68. Comme nous l’avons déjà souligné, cet écart s’explique par la prise en compte de la convection thermoélectrique.

Il faut préciser que si la valeur de $Z\bar{T}$ n’est pas prise comme une constante mais que ce sont les paramètres α et R qui sont supposés invariants, le raisonnement précédent n’est plus valable puisqu’alors la diminution de K_0 conduit à une augmentation de $Z\bar{T}$. Dans ce cas, l’augmentation des performances liée à l’augmentation du facteur de mérite est en effet plus importante que l’effet de la désadaptation d’impédance thermique.

Nous discutons maintenant l’article de Nemir et Beck [90] qui nous a servi de point de départ pour la discussion concernant l’influence de contacts thermiques non parfaits entre le module thermoélectrique et les réservoirs de température. Nous traçons sur la figure 2.19 la puissance maximum, obtenue sous condition d’adaptation d’impédance électrique, en fonction de la conductance thermique à courant nul K_0 pour le cas envisagé par les deux auteurs où $Z\bar{T} = 0.6$ et $K_{\text{contact}} = 40.5 \text{ mWK}^{-1}$. Nous traçons également la courbe correspondante pour la situation où les contacts thermiques sont parfaits. Dans les deux cas le respect de $Z\bar{T}$ constant est assuré en modifiant le coefficient Seebeck ; la résistance électrique n’est elle jamais modifiée et vaut $3.33 \text{ m}\Omega$.

On retrouve pour la situation où les contacts sont non parfaits une courbe en cloche comme celles obtenues sur la figure 2.18. Pour la situation où les contacts thermiques sont parfaits la courbe est une courbe qui tend vers l'infini lorsque la conductance thermique à courant nul du module augmente. Cela s'explique par le fait que pour garantir $Z\bar{T} = 0.6$, le coefficient de puissance α^2/R reflétant la puissance que le générateur peut délivrer augmente proportionnellement à K_0 . L'introduction de contacts thermiques a cependant des effets variables selon la valeur de K_0 . Nemir et Beck constatent pour les trois cas qu'ils considèrent ($K_0 = 3 \text{ mW.K}^{-1}$, $K_0 = 6 \text{ mW.K}^{-1}$ et $K_0 = 12 \text{ mW.K}^{-1}$) que bien que le générateur produisant le plus de puissance avec des contacts parfaits reste celui qui produit le plus de puissance avec des contacts non parfaits, les performances de celui-ci sont le plus diminuées en valeurs relatives lors de l'introduction des éléments thermiques dissipatifs. On retrouve ce résultat sur la figure 2.19. Nous étendons ces observations en envisageant des valeurs de K_0 supérieures à celles de K_{contact} . Nous constatons alors une inversion des performances des générateurs entre le cas *contacts thermiques parfaits* et le cas *contacts thermiques non parfaits* : le générateur produisant le plus de puissance dans le premier cas est celui qui en produit le moins dans le second cas. Cela est dû au fait que lorsque $K_0 > K_{\text{contact}}$, et donc avec K_{contact} de valeur finie, la pente de la puissance maximum en fonction de K_0 est négative.

3.3 Maximisation du rendement

Nous nous sommes focalisé pour l'instant sur l'optimisation en terme de puissance. Nous calculons maintenant les conditions sur la charge électrique permettant de faire fonctionner le système à rendement maximum. Pour rappel, le rendement est défini par $\eta = P/I_{Q_{\text{entrant}}}$. Puisque nous avons fait l'hypothèse $I_{Q_{\text{entrant}}} \approx I_Q = K_{\text{MTE}}\Delta T'$, nous utilisons l'équation (2.62) pour mettre celui-ci sous la forme :

$$\eta = \frac{K_{\text{contact}} + K_{\text{MTE}}}{K_{\text{contact}}K_{\text{MTE}}} \frac{P}{\Delta T} \quad (2.73)$$

dans laquelle K_{MTE} est donnée par l'équation (2.6).

Nous vérifions que pour la cas classique $K_{\text{contact}} \rightarrow \infty$ nous obtenons l'expression attendue [29] :

$$\eta = \eta_C \times \frac{m}{1 + m + (ZT_{\text{chaud}})^{-1} (1 + m)^2 - \eta_C/2} \quad (2.74)$$

La valeur de m qui maximise l'expression (2.73) est :

$$m_{\eta=\eta_{\text{max}}} = \sqrt{(1 + Z\bar{T}) \left(1 + Z\bar{T} \frac{K_0}{K_{\text{contact}} + K_0} \right)} \quad (2.75)$$

Nous retrouvons là aussi l'expression classique $m = \sqrt{1 + Z\bar{T}}$ associée à la maximisation du rendement pour le cas $K_{\text{contact}} \rightarrow \infty$. Cette expression analytique permet notamment de retrouver les résultats obtenus numériquement dans la référence [97].

Comme l'ont fait remarquer Su et coll. [98], l'expression 2.75 n'est pas obtenue de manière exacte car elle repose sur l'approximation que le rendement reste faible, ce qui correspond à des valeurs de ΔT faible devant la température moyenne \bar{T} . Malgré cela, cette expression donne de manière satisfaisante les conditions de maximisation de l'efficacité pour des situations réalistes [99].

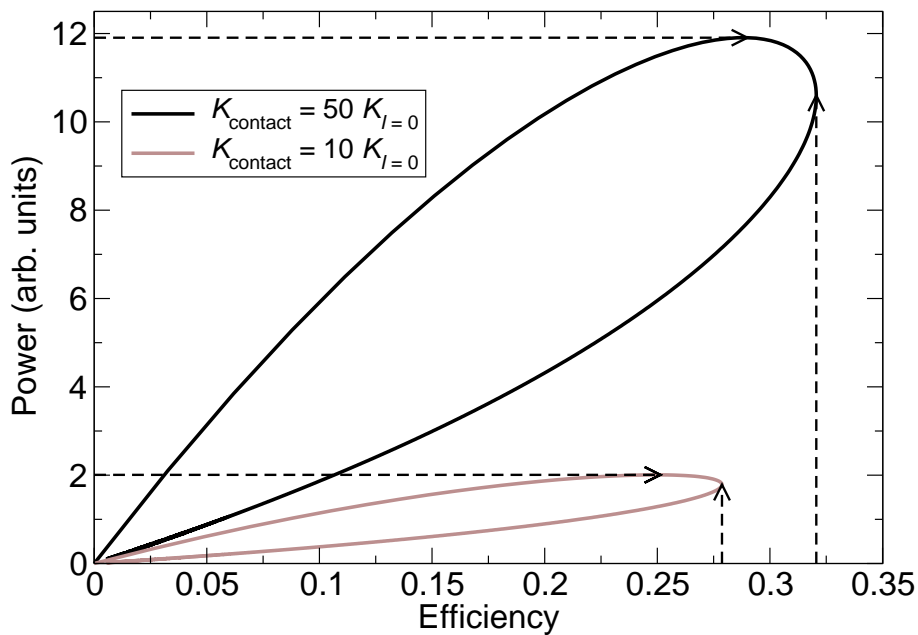


FIGURE 2.20 – Puissance en fonction du rendement pour deux valeurs de K_{contact} (extrait de [60]).

3.4 Compromis rendement / puissance

La figure 2.20 représente les courbes de la puissance en fonction du rendement pour deux valeurs différentes de K_{contact} . Ces courbes sont paramétrées par les conditions de fonctionnement électriques, c'est-à-dire par le courant I ou identiquement par la charge R_{charge} . Les flèches sur cette figure indiquent la puissance maximum ainsi que le rendement maximum pour chacun des deux cas. On constate que la réduction de la conductivité thermique des contacts détériore les performances du générateur mais que cette dégradation n'affecte pas de la même façon le rendement et la puissance : dans l'exemple donné ici, la puissance maximum diminue d'un facteur 6 tandis que le rendement maximum varie assez peu puisqu'il ne diminue que d'un facteur 1,2.

Les optimisations du rendement et de la puissance sont en pratique toutes deux souhaitables même si elles ne peuvent pas être obtenues simultanément. On constate cependant sur la figure 2.20 qu'il existe entre le point de fonctionnement à puissance maximum et celui à rendement maximum une plage de fonctionnement permettant de garantir un bon compromis entre rendement et puissance. Grâce aux équations (2.67) et (2.75) nous disposons respectivement des conditions d'optimisation de la puissance et du rendement pour le système en fonction de la conductance thermique des contacts. Nous traçons sur la figure 2.21 les paramètres $m_{\eta=\eta_{\text{max}}}$ et $m_{P=P_{\text{max}}}$ en fonction de K_{contact} pour $Z\bar{T} = 1$ et $Z\bar{T} = 3$. Les valeurs de m comprises entre ces deux valeurs particulières correspondent à la plage de fonctionnement que nous venons de décrire. Cette plage est la plus large pour des valeurs importantes de $Z\bar{T}$ et lorsque K_{contact} est élevée. Au contraire quand la conductance thermique de contact diminue, cette zone se rétrécit et les deux conditions de maximisation de la puissance et du rendement deviennent même identiques lorsque $K_{\text{contact}} \ll K_0$ (mais le rendement et la puissance deviennent nuls). Nous en déduisons que la dégrada-

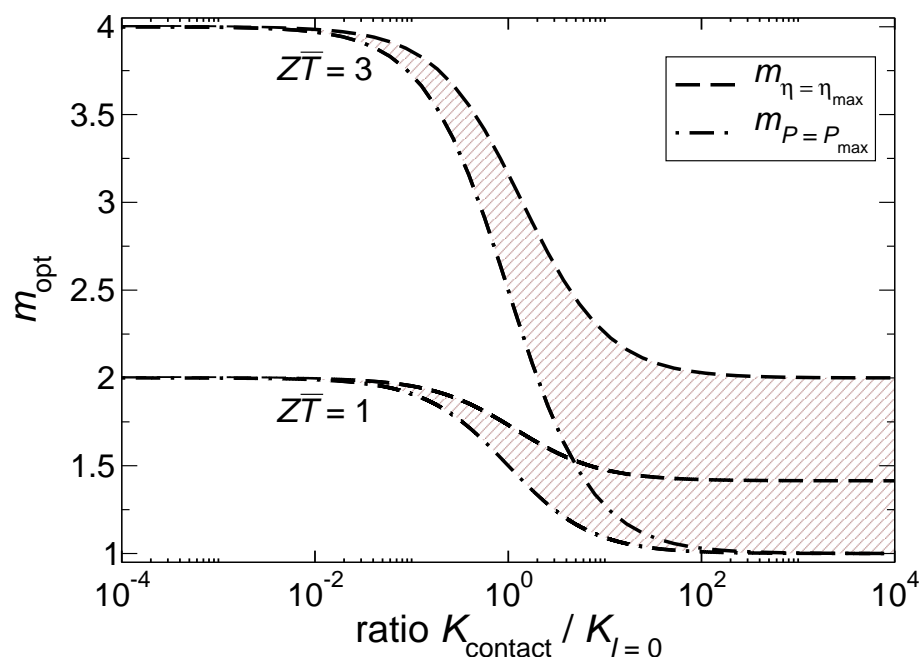


FIGURE 2.21 – Variations des paramètres d’optimisation $m_{\eta=\eta_{max}}$ (ligne en pointillés) et $m_{P=P_{max}}$ (lignes alternées) en fonction de $K_{contact}$ normalisée par K_0 , pour $Z\bar{T} = 1$ et $Z\bar{T} = 3$. Les zones hachurées correspondent aux zones où le compromis d’optimisation est le meilleur (extrait de [60]).

tion des contacts thermiques, en plus de diminuer les performances de conversion d’énergie du système, conduit à réduire la plage de valeurs de m garantissant un bon compromis entre rendement et puissance. On perd ainsi en flexibilité et il est alors nécessaire de maîtriser précisément le point de fonctionnement du générateur.

3.5 Sur la signification du facteur de mérite $Z\bar{T}$

Le facteur de mérite $Z\bar{T}$ est depuis son introduction par Ioffe dans les années 1960 [29] la pierre de touche en matière de performances de tous les systèmes thermoélectriques bien que son obtention soit intimement liée au cas classique d’un module connecté parfaitement à deux réservoirs d’énergie qui fixe les températures entre lesquelles le système fonctionne. Récemment certains auteurs ont remis en question l’omnipotence de ce paramètre en étudiant des situations différentes du cas classique présenté par Ioffe : fonctionnement à courant thermique d’entrée constant [91] ou encore prise en compte de résistances thermiques de contacts [90]. La question derrière ces articles pourrait être : l’augmentation de $Z\bar{T}$ reste-t-elle un Graal à atteindre par la communauté des thermoélectriciens quelle que soit l’application envisagée ? Nous avons étudié dans cette section 3 l’impact de contacts thermiques non parfaits sur les performances des générateurs thermoélectriques prolongeant ainsi l’analyse entreprise par Nemir et Beck [90]. Nous avons montré que si l’augmentation de $Z\bar{T}$ est en effet toujours souhaitable, elle n’est pas toujours suffisante et que chacun des trois paramètres α , K et R doit être optimisé séparément en fonction de l’environnement dans lequel le système va être inséré. Il existe en effet une infinité de possibilité d’obtenir une valeur du facteur de mérite Z donnée puisque celui-ci n’est

qu'une combinaison des trois paramètres thermoélectriques caractérisant un matériau. Les conditions d'adaptation d'impédance thermique et électrique montrent que de toutes les combinaisons possibles certaines conduisent à de meilleures performances que d'autres. Les valeurs optimales de chaque paramètres ne sont plus données par le système lui-même mais par son interaction avec le milieu extérieur : ainsi la résistance électrique interne doit être choisie en fonction de la résistance électrique de charge si celle-ci est imposée par l'utilisation envisagée pour le système, tout comme la conductance thermique doit être choisie en fonction des conductances thermiques des contacts.

$Z\bar{T}$ est donc toujours un critère de choix pour évaluer les performances d'un système mais il est nécessaire de raffiner l'analyse en considérant l'environnement dans lequel le système devra fonctionner. Les contraintes extérieures conduisent en effet à privilégier certaines combinaisons des paramètres α , K et R plutôt que d'autres.

4 Résumé du chapitre

Le concept de convection thermoélectrique introduit dans ce chapitre offre un nouveau point de vue sur les phénomènes de couplages entre courant thermique et courant électrique. Nous avons défini une conductance thermique K_{conv} liée au terme de convection et avons utilisée celle-ci pour analyser les associations de modules thermoélectriques en parallèle puis en série. Dans les deux cas la présence du flux thermique convectif est à l'origine de la présence de termes supplémentaires dans les paramètres thermoélectriques équivalents des systèmes ainsi formés. Pour la configuration *parallèle*, on observe une conductance thermique à courant électrique nul supérieure à la somme des conductances thermiques de chaque module à cause de la présence d'une cellule de convection, similaire à une cellule de Rayleigh-Bénard, lorsque les coefficients Seebeck ne sont pas identiques tandis que pour la configuration *série* la dépendance de la température de la jonction entre les modules vis-à-vis du courant électrique nous a amenés à introduire un terme supplémentaire dans l'expression de la résistance électrique équivalente du système. Enfin nous avons constaté lors de l'étude de l'influence de contacts thermiques non parfaits entre le module et les réservoirs de température que la dépendance de K_{conv} par rapport aux conditions de fonctionnement électriques induit une contre-réaction interne entre le comportement de la partie électrique et le comportement de la partie thermique du système. Ce lien caractérisé par la résistance électrique R' permet de rétablir une symétrie dans le couplage entre les flux : en effet, sans la notion de flux thermique convectif, seule la partie électrique dépend des conditions thermiques au travers de la valeur de la tension $\alpha\Delta T$ et le flux thermique est alors considéré comme indépendant des conditions de fonctionnement électriques.

La dernière section nous a également permis de discuter la signification du facteur de mérite $Z\bar{T}$. En prenant en compte des contacts thermiques dissipatifs nous avons pu mettre en évidence l'importance de l'adéquation entre un générateur thermoélectrique et son environnement au delà de la seule optimisation de $Z\bar{T}$ et indépendamment de tout souci d'intégration. Ce problème se traduit de manière concrète par des conditions d'adaptation d'impédance électrique *et* thermique.

Chapitre 3

Thermodynamique à Temps Fini : Illustration thermoélectrique

Dans ce chapitre nous nous intéressons à un domaine de la thermodynamique né dans les années 1950 : la thermodynamique à temps fini. Cette discipline est basée sur la prise en compte des différentes sources d'irréversibilités dans la description du fonctionnement des machines thermiques. Après avoir introduit les principales notions associées à la thermodynamique à temps fini nous montrerons que la thermoélectricité fournit des système modèle permettant d'analyser et de résoudre certaines interrogations apparues récemment et directement liées aux fondements de ce domaine. En particulier nous montrerons qu'il est nécessaire de définir rigoureusement la source de dissipation prépondérante à l'intérieur du système et que la nature de cette source conduit à des comportements différents de la machine thermique idéale.

1 Une brève introduction à la Thermodynamique à Temps Fini

1.1 Origines et aspects historiques

La Thermodynamique a acquis le statut de science lorsque Sadi Carnot a montré dans son ouvrage "Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu, et sur les Machines Propres à Développer cette Puissance" [36] que l'efficacité d'une machine thermique travaillant entre deux réservoirs thermiques de températures respectives T_{chaud} et T_{froid} possède une limite supérieure, l'efficacité de Carnot η_C , définie par

$$\eta_C = 1 - \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}. \quad (3.1)$$

La démonstration de l'existence d'une telle borne n'est autre que la première formulation de la seconde loi de la thermodynamique. Ainsi l'efficacité ne peut atteindre cette valeur maximale que lorsque le système possède un fonctionnement isentropique, c'est-à-dire lorsque aucune source de dissipation n'est mise en jeu. D'un point de vue pratique, cela revient à dire que la durée du cycle thermodynamique de cette machine est infiniment long. D'un point de vue physique on peut qualifier la machine de Carnot de non causale : aucun élément n'autorise la description de l'évolution temporelle de cette machine. Elle est en quelque sorte prisonnière dans un monde

théorique où le temps ne s'écoule pas. Ainsi, bien que la motivation première de Carnot fut de permettre à la France de rivaliser industriellement avec l'Angleterre, ses résultats ne s'appliquent pas aux véritables machines utilisées à l'époque.

La mise en place d'une thermodynamique à temps fini a permis de s'affranchir de la non causalité de la machine de Carnot et d'analyser, au-delà de leur efficacité, la puissance délivrée par les machines thermiques. Ce besoin d'estimer la puissance délivrée est apparu notamment avec le développement des centrales nucléaires dans les années 1950 : le but des ingénieurs et des physiciens de l'époque était alors d'obtenir les conditions de fonctionnement de ces centrales permettant de maximiser la puissance électrique produite. Malgré cette volonté de maximiser la puissance produite, ils n'en oublièrent pas moins que l'efficacité devait rester la plus élevée possible ; un nouveau critère de performance fut ainsi introduit, l'efficacité à puissance maximale, se substituant à la traditionnelle efficacité maximum limitée par l'efficacité de Carnot.

Le premier modèle mis en place dans le cadre de la thermodynamique à temps fini fut le modèle *endoréversible*, c'est-à-dire un modèle où la causalité de la machine est assurée par des irréversibilités résultant de la prise en compte de la dissipation associée aux contacts thermiques finis présents entre la machine elle-même, supposée être une machine de Carnot dont le fonctionnement est réversible, et les réservoirs thermiques avec lesquels s'effectue le transfert de chaleur¹. Le transfert thermique dans les contacts est ici modélisé par la loi de Fourier pour la conduction thermique. D'autres lois peuvent être utilisées mais conduisent à des résultats moins frappants [101]. Le schéma d'un tel système est donné sur la figure 3.1. Utilisant une telle construction théorique pour modéliser une centrale nucléaire, Novikov [15, 102] obtint une expression pour l'efficacité au maximum de puissance suffisamment simple et élégante pour passer à la postérité bien qu'il ne lui laissa pas son nom. Cette expression est en effet connue sous le nom d'efficacité de Curzon-Ahlborn, des noms des deux auteurs qui redérivèrent cette expression en 1975 dans le but de montrer à leurs étudiants que l'efficacité est limitée non seulement par les fuites thermiques et les dissipations internes mais également par la limitation du taux de transfert de la chaleur dans les contacts thermiques [16]. L'efficacité de Curzon-Ahlborn η_{CA} a pour expression :

$$\eta_{CA} = 1 - \sqrt{\frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}} \quad (3.2)$$

où T_{froid} et T_{chaud} sont respectivement les températures des réservoirs d'énergie thermique froid et chaud. Cette expression est frappante car elle est indépendante des spécifications de la machine ou des contacts thermiques : elle ne dépend que des températures des réservoirs thermiques tout comme l'efficacité de Carnot. On notera également que les deux expressions sont relativement proches : elles ne diffèrent que par la présence de la racine carrée. Cette efficacité s'est imposée au fil des ans comme une référence pour la communauté de la thermodynamique à temps fini où elle occupe une place presque aussi importante que l'efficacité de Carnot en thermodynamique classique.

La paternité de l'expression 3.2 est attribuée non seulement à Novikov, Curzon

1. Bien que ce modèle fût utilisé dès 1957, il fallut attendre 1979 et un article de Rubin [100] pour que le terme *endoréversible* soit introduit : il reflète le fait que les irréversibilités proviennent exclusivement de l'extérieur de la machine, son cycle étant supposé réversible.

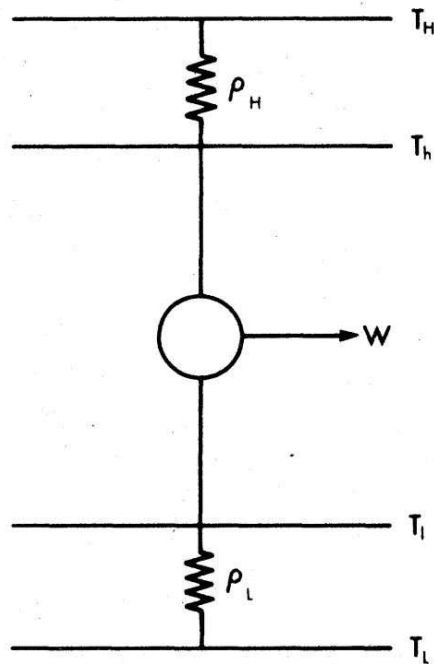


FIGURE 3.1 – Schéma associé à une machine endoréversible (extrait de [100]).

et Ahlborn mais également à deux autres scientifiques français, Yvon et Chambadal. Yvon, chercheur au CEA, s'avère même être le premier à avoir obtenu cette expression [14] ; Novikov y fait d'ailleurs référence en précisant cependant qu'Yvon n'a fourni aucune démonstration. Le livre de Chambadal, "Les Centrales Nucléaires" [103], est également cité comme ouvrage de référence concernant l'efficacité de Curzon-Ahlborn. Il faut noter toutefois que l'expression 3.2 n'apparaît pas explicitement dans ce livre et que l'auteur ne s'intéresse pas à une maximisation de la puissance comme c'est traditionnellement le cas en thermodynamique à temps fini mais à une maximisation du travail fourni. Les hypothèses faites sont de plus différentes des autres textes cités : les contacts thermiques n'obéissent à la loi de Fourier pour la conduction thermique mais font plutôt intervenir la capacité calorifique du fluide caloporteur. Pour ces raisons il ne semble pas pertinent d'associer Chambadal à l'efficacité de Curzon-Ahlborn.

1.2 Efficacité vs. Puissance

Avec la thermodynamique à temps fini c'est une autre vision de la conversion d'énergie qui est proposée : alors que la thermodynamique classique se concentrait sur l'efficacité du processus de conversion, cette nouvelle discipline se focalise principalement sur la puissance délivrée. Le choix de ces deux critères pour évaluer les performances d'une machine thermique ne s'est cependant pas fait au hasard. Bien qu'ils soient tous les deux désirables dans le fonctionnement réel d'une machine, la puissance et l'efficacité sont pourtant antinomiques : la puissance nécessite du mouvement et donc une dissipation qui va diminuer l'efficacité. Un compromis entre ces deux grandeurs va devoir dès lors être nécessaire. La plage de fonctionnement correspondant au respect de ce compromis s'étend entre le point où la puissance est

maximisée et le point où l'efficacité est maximisée. On peut donc voir la maximisation de l'efficacité, traditionnellement considérée par la thermodynamique "classique", et la maximisation de puissance, associée à la thermodynamique à temps fini, comme des cas extrêmes de la recherche d'un point de fonctionnement favorable. Ce point est mis en évidence dans les articles de Andresen, Salamon et Berry (pionniers de cette discipline), en particulier dans celui paru dans *Physics Today* en 1984 [104].

Pour illustrer la notion de compromis puissance/efficacité, l'exemple de la consommation d'une voiture est proposé dans un article de Salamon et al. [105]. Les auteurs évoquent ainsi plusieurs cas de figure qui nécessitent de faire des choix différents quant à la stratégie de conduite à adopter. Dans le cas où le conducteur est très en retard pour un rendez-vous à 10 km de là où il se trouve, il va sacrifier la consommation et la production d'entropie au bénéfice de la vitesse. Dans le cas où la voiture est pratiquement à sec et où la prochaine station se situe à 10 km le conducteur a tout intérêt à rouler au pas pour diminuer au maximum les pertes d'énergie par frottements. Nous ajoutons une troisième situation où le niveau du réservoir est très faible et où de plus celui-ci fuit. Dès lors la situation la plus efficace n'est plus la solution quasi-statique : puisque du carburant est perdu même à l'arrêt, il semble plus raisonnable de rouler tout de même à une certaine vitesse qui sera fixée par un compromis entre les pertes dues à la fuite et les pertes dues aux frottements. Salamon et ses collaborateurs précisent de plus qu'en fonction de situations particulières, heure de fermeture de la station service ou limitation de vitesse par exemple, le choix du conducteur pourra être modifié mais, a priori, le choix de puissance maximum et le choix d'avoir une efficacité maximum délimitent bien l'intervalle des choix raisonnables.

Parmi les critères associés à un compromis puissance/efficacité utilisés pour l'optimisation des machines thermiques on trouve en outre le *critère écologique* E , le critère $\dot{\Omega}$ et le produit ηP , où P est la puissance et η l'efficacité. Dans chaque cas le point de fonctionnement optimal est déterminé en maximisant le paramètre choisi. Le critère ηP a été proposé par Stucki [106] ; il fait apparaître de façon assez explicite la notion de compromis. Le critère écologique quant-à lui a été proposé par Angulo-Brown [107]. Il repose sur l'idée de maximiser la fonction E définie par :

$$E = P - T_{\text{froid}} \Delta S / \tau \quad (3.3)$$

où ΔS est l'entropie produite au cours d'un cycle de la machine et τ est la durée du cycle thermodynamique. La grandeur E peut être vue comme la puissance à laquelle on a soustrait une "puissance dissipée" liée à la production d'entropie au cours du cycle. Enfin le critère $\dot{\Omega}$, proposé par Calvo-Hernandez et al. [108], est une fonction de η et P un peu plus complexe que ηP :

$$\dot{\Omega} = \frac{2\eta - \eta_{\text{max}}}{\eta} |P| \quad (3.4)$$

Bien qu'a priori ces 3 critères soient distincts, ils peuvent se recouper : ainsi pour une machine non soumise à des fuites thermiques les critères écologique et $\dot{\Omega}$ sont équivalents [108]. D'autres critères tels que la minimisation de l'entropie produite sont également examinés dans la référence [109].

1.3 Universalité de l'efficacité à puissance maximale ?

La simplicité et l'élégance de la formule de Curzon-Ahlborn lui ont donné rapidement un caractère universel, servant dès lors de mètre-étalon pour l'efficacité au maximum de puissance. En 2005, Van den Broeck affirme même que l'expression de Curzon-Ahlborn constitue une limite haute *universelle* pour ce critère de performance [110]. Sa démonstration s'appuie sur un formalisme d'Onsager général, valide pour la description des systèmes linéaires hors équilibre. Il retrouve l'expression de Curzon-Ahlborn en se basant sur un système constitué de machines thermiques placées en série pour former une chaîne reliant un réservoir chaud à un réservoir froid. L'universalité de η_{CA} semble alors indiscutable.

En 2008 Schmiedl et Seifert obtiennent cependant un résultat intrigant [111] : en étudiant les performances d'une machine thermique cyclique basé sur l'utilisation du mouvement brownien, ces auteurs trouvent que l'efficacité au maximum de puissance est pour ce type de système :

$$\eta_{SS} = \frac{\eta_C}{2 - \gamma\eta_C} \quad (3.5)$$

où γ est un paramètre dépendant du système compris entre 0 et 1. Cette expression est depuis connue sous le nom d'efficacité de Schmiedl-Seifert. Les auteurs ont immédiatement souligné la contradiction avec l'universalité de η_{CA} qui découle de leur résultat : “*The Curzon-Ahlborn efficiency is a rather universal bound on the efficiency at maximum power for a wide class of model heat engines. Why does the efficiency at maximum power derived here also under quite general conditions differ significantly from the Curzon-Ahlborn result?*” [111] (L'efficacité de Curzon-Ahlborn est une borne relativement universelle de l'efficacité au maximum de puissance pour une large variété de machines thermiques. Pourquoi l'efficacité au maximum de puissance obtenue ici en utilisant également des hypothèses relativement générales est aussi différente du résultat de Curzon et Ahlborn?). Peu de temps après un autre résultat proposé par Tu [112] est venu lui aussi remettre en cause la suprématie de l'efficacité de Curzon-Ahlborn. Tu a en effet obtenu une expression encore différente pour l'efficacité à puissance maximum de la roue à rochet de Feynman, avec une forme similaire à celle de Schmiedl-Seifert :

$$\eta_{Tu} = \frac{\eta_C}{1 - \frac{\ln(1-\eta_C)}{\eta_C}(1 - \eta_C)} \quad (3.6)$$

Un semblant d'universalité a pu être retrouvé grâce à un article de Esposito et ses collaborateurs [113] dans lequel ils montrent que pour une machine présentant une symétrie gauche/droite (on pourrait dire chaud/froid), pour laquelle le coefficient γ défini par Schmiedl et Seifert vaut 1/2, l'efficacité à puissance maximum présente un développement limité au deuxième ordre par rapport à l'efficacité de Carnot η_C qui est toujours le même avec l'apparition d'un coefficient 1/2 pour le premier ordre, résultat déjà mis en avant par Van den Broeck [110], et un coefficient 1/8 pour le terme du second ordre :

$$\eta_{MP} = \frac{\eta_C}{2} + \frac{\eta_C^2}{8} + o(\eta_C^2) \quad (3.7)$$

Jusqu'en 2012, aucune explication physique n'est cependant apportée à l'existence d'expressions aussi différentes que η_{CA} et η_{SS} pour l'efficacité au maximum de puissance comme l'atteste l'article de revue de Tu sur le sujet [114]. Dans la section

suivante nous présentons le cheminement qui nous a permis de concilier dans un formalisme commun ces deux expressions tout en clarifiant l'origine de leur différence.

2 Du modèle endoréversible au modèle exoréversible

Dans cette section nous utilisons une machine thermoélectrique couplée aux réservoirs de température via des contacts thermiques dissipatifs comme système modèle pour éclaircir la relation qu'il existe entre η_{CA} et η_{SS} . Nous nous appuyons en particulier sur le modèle de cette machine introduit dans le chapitre précédent et dans la référence [60].

2.1 Machine thermoélectrique et sources d'irréversibilités

L'analyse des hypothèses faites dans l'article de Schmiedl et Seifert [111] montre qu'aucun contact thermique dissipatif n'est introduit dans la modélisation de la machine thermique : contrairement à la machine considérée par Curzon et Ahlborn, l'hypothèse d'endoréversibilité n'a pas été utilisée pour obtenir η_{SS} . On peut dès lors se demander : quelle est la source d'irréversibilité qui permet à cette machine d'être causale ? Si cette source n'est pas externe, elle est forcément interne à la machine. Une telle machine thermique dont les irréversibilités sont exclusivement internes est appelée machine *exoréversible* [115] par opposition au modèle endoréversible. Cette observation nous a amenés à nous intéresser plus particulièrement à la relation qu'il existe entre la nature des irréversibilités et les conditions de fonctionnement d'une machine réelle, donc causale.

Dans cette optique, les générateurs thermoélectriques constituent une classe de machines thermiques particulièrement intéressante puisque trois sources d'irréversibilité peuvent facilement être identifiées : l'effet Joule, intrinsèquement lié à la conversion d'énergie et pouvant être généralisé à la présence de frictions, les fuites thermiques et enfin les contacts thermiques dissipatifs qui peuvent exister entre la machine et les réservoirs d'énergie thermique. Les trois paramètres associés à ces irréversibilités sont la résistance électrique R pour l'effet Joule, la conductance effective des contacts thermiques K_{contact} et enfin la conductance thermique K_0 pour les fuites thermiques. Le fait de négliger une ou plusieurs de ces sources conduit à des modèles différents. Les hypothèses associées à chaque modèle sont résumées sur la figure 3.2.

Dans un article publié en 1991 [116], Gordon a étudié l'impact de ces trois types d'irréversibilité sur le comportement des générateurs thermoélectriques en comparant la relation entre l'évolution de la puissance produite et celle de l'efficacité du générateur pour différentes configurations. Il a ainsi montré que lorsque seule la dissipation d'énergie par effet Joule est présente (pas de fuites thermiques et conductances thermiques de contact infinies) on observe un comportement identique à celui d'une machine endoréversible : la courbe de la puissance en fonction de l'efficacité pour les différents points de fonctionnement est une courbe ouverte telle que celle représentée sur la figure 3.3.a. La courbe est paramétrée par la valeur du courant électrique délivré par la machine. Lorsque le courant devient très faible et que le cir-

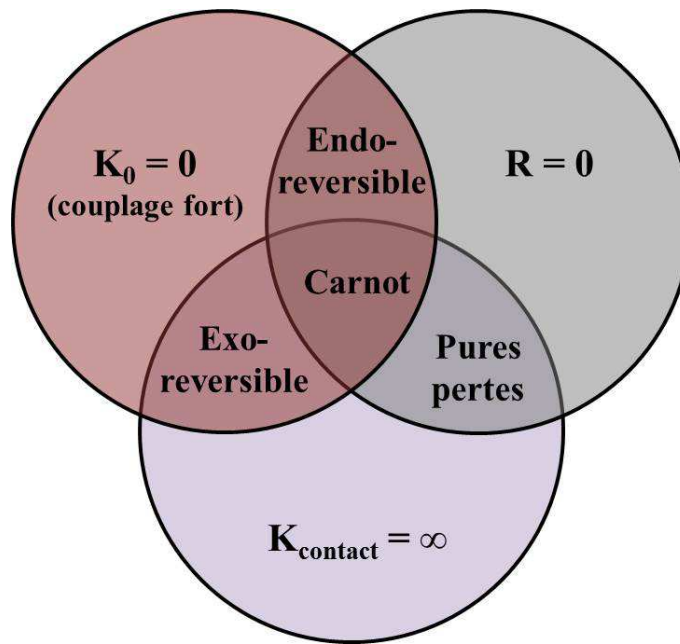


FIGURE 3.2 – Lien entre les hypothèses concernant la machine thermoélectrique et les différents types de modèles.

cuit électrique se rapproche d'un fonctionnement en circuit ouvert l'efficacité devient maximale et atteint l'efficacité de Carnot η_C tandis que la puissance devient nulle. En revanche dès que des fuites thermiques sont introduites dans l'une ou l'autre des configurations précédentes, la courbe de la puissance en fonction de l'efficacité devient fermée : l'efficacité devient nulle lorsque le courant électrique I devient nul comme cela est représenté sur la figure 3.3.b. En effet, tandis que le processus de conversion d'énergie diminue au fur et à mesure que I diminue, les fuites thermiques continuent de dissiper de l'énergie et le flux thermique entrant dans la machine ne s'annule pas : l'efficacité tend alors vers 0. Cette différence de comportement de la machine en fonction de la nature des sources d'irréversibilité nous montre que les fuites thermiques n'ont pas un rôle équivalent à l'effet Joule et à la dissipation due aux contacts thermiques et donc qu'elles ne doivent pas être traitées de la même manière.

Les fuites thermiques ne garantissent en rien la causalité du système contrairement aux deux autres sources d'irréversibilité : la causalité se traduit simplement par le fait que le système est sensible à l'extérieur. La charge *externe* appliquée à la machine va alors définir le point de fonctionnement. Si la machine n'est pas sensible à cette charge nous sommes alors incapable de définir un point de fonctionnement : comme nous l'avons déjà dit pour la machine de Carnot, le temps ne peut alors pas être défini et la machine n'est pas causale. Si l'effet Joule et les contacts dissipatifs permettent cette "communication" entre la machine thermique et sa charge, ce n'est pas le cas des fuites thermiques.

Ce problème est comparable à la connexion entre un générateur de tension parfait et un condensateur parfait déchargé : puisque le condensateur ne peut subir de discontinuité de tension à ses bornes, une connexion entre ces deux composants est physiquement impossible sans la présence d'un élément dissipatif telle qu'une résistance dans le circuit électrique. Il faut toutefois être vigilant dans le positionnement

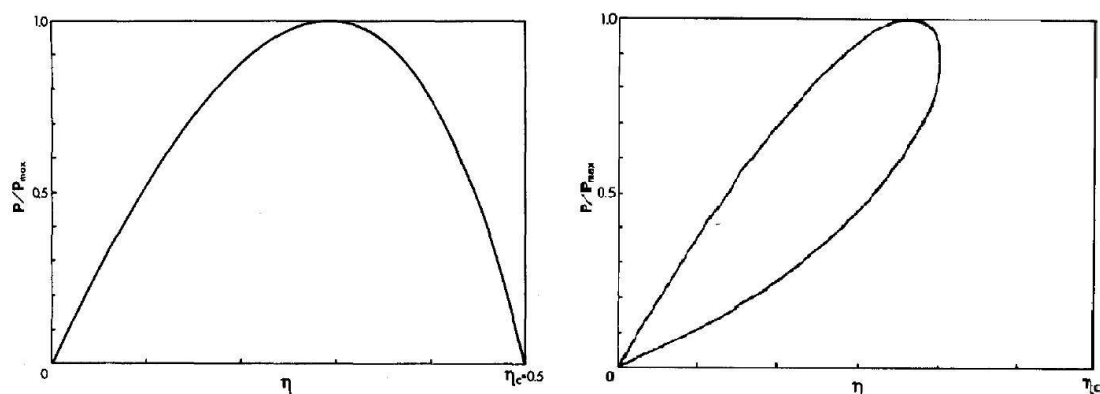


FIGURE 3.3 – Puissance en fonction de l’efficacité pour deux types de machines : machine thermique sans fuites thermiques (à gauche) et machine thermique avec fuites thermiques (à droite) (extrait de [116]).

de cette résistance : la dissipation est utile, au sens où elle permet la connexion, uniquement si la résistance est placée en série avec le générateur. Elle est en revanche inutile si la résistance est placée en parallèle avec le générateur puisqu’alors de l’énergie est bel et bien perdue mais la connexion demeure impossible. Ce cas est analogue à une machine de Carnot à laquelle on aurait ajouté seulement des fuites thermiques : le problème de causalité de ce système ne serait pas résolu. Cette constatation explique pourquoi Gordon n’a pas considéré le cas d’un générateur thermoélectrique où la seule source d’irréversibilité serait les fuites thermiques.

Dans la suite de ce manuscrit on supposera que pour le générateur thermoélectrique $K_0 = 0$ et que plus généralement toutes les fuites thermiques sont négligées. Cette hypothèse est connue en thermodynamique à temps fini sous le nom de *couplage fort*. Ce terme se comprend particulièrement bien dans le cas de la thermoélectricité puisque cela revient à dire que le flux thermique est proportionnel au flux de particule ; en effet seul le flux thermique convectif participe alors au transport de chaleur. Van den Broeck a montré par ailleurs que cette hypothèse est nécessaire pour obtenir l’efficacité de Curzon-Ahlborn [110].

Pour évaluer l’impact des fuites thermiques dans les processus de conversion d’énergie, des biologistes, Kedem et Caplan, ont défini un coefficient q variant entre -1 et 1 nous renseignant sur le degré de couplage entre les flux mis en jeu dans le processus de conversion d’énergie [117]. Le couplage fort est assuré pour $|q| = 1$. Ce facteur a été défini de manière générale en utilisant les paramètres cinétiques L_{ij} défini par Onsager : $q = L_{12}/\sqrt{L_{11}L_{22}}$. Pour un générateur thermoélectrique, en utilisant la correspondance entre les coefficients cinétiques et les coefficients thermoélectriques, on obtient $|q| = \sqrt{ZT/(1 + ZT)}$ où on rappelle que ZT est le facteur de mérite du générateur thermoélectrique [118]. Lorsque $K_0 = 0$, $ZT = \infty$ et on retrouve bien alors $|q| = 1$.

Ayant négligé les fuites thermiques, nous devons maintenant comparer l’influence des irréversibilités internes, l’effet Joule, et externes, les contacts thermiques dissipatifs. Cependant comment comparer des grandeurs (R et K_{contact}) qui ne sont pas homogènes ? Nous allons utiliser le modèle de générateur thermoélectrique proposé au chapitre précédent dans lequel nous avons montré que la présence de contacts

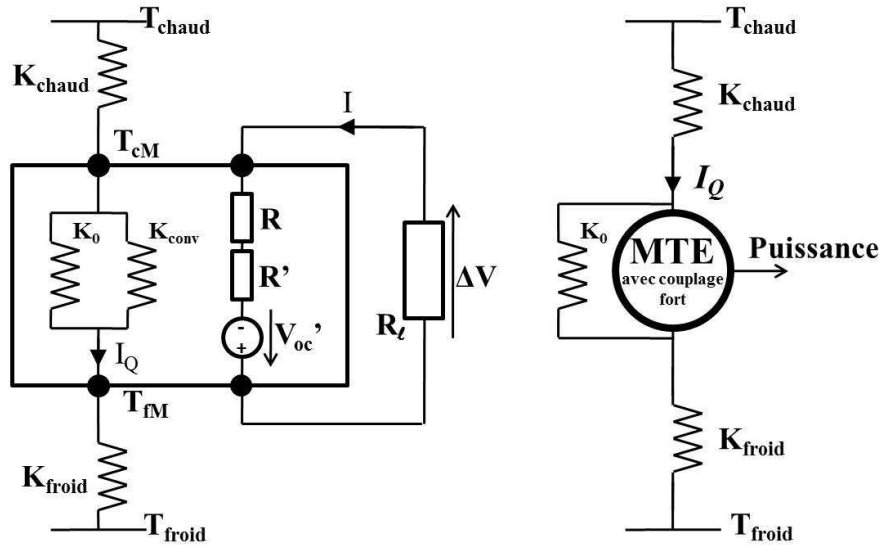


FIGURE 3.4 – Modélisation thermoélectrique (à gauche) et thermodynamique (à droite) de la machine thermoélectrique.

thermiques entre le générateur et les réservoirs de température fait apparaître une résistance supplémentaire dans le modèle de Thévenin du générateur. Puisque cette résistance supplémentaire dépend explicitement de K_{contact} nous allons donc l'utiliser pour évaluer les contributions respectives des irréversibilités internes et externes.

2.2 De Curzon-Ahlborn à Schmiedl-Seifert

Modèle utilisé

Le modèle du générateur électrique considéré est rappelé sur la figure 3.4. Le générateur est relié au réservoir chaud, de température T_{chaud} , par une conductance thermique K_{chaud} et au réservoir froid, de température T_{froid} , par une conductance thermique K_{froid} . La conductance thermique totale associée aux contacts est $K_{\text{contact}} = K_{\text{chaud}}K_{\text{froid}}/(K_{\text{chaud}} + K_{\text{froid}})$. Le coefficient de couplage entre le flux électrique et le flux thermique est le coefficient Seebeck α . Dans la partie électrique du circuit, la présence des contacts thermiques se traduit par l'apparition d'une résistance $R' = \alpha T'/(K_{\text{contact}} + K_0)$ qui se réduit à $R' = \alpha T'/(K_{\text{contact}})$ avec l'hypothèse de couplage fort ($K_0 = 0$). La température moyenne du générateur est notée T' .

Les températures à chaque extrémité du générateur, T_{cM} du côté chaud et T_{fM} du côté froid, sont obtenues grâce à la continuité des flux thermiques aux interfaces qui se traduit par les relations suivantes :

$$K_{\text{chaud}} (T_{\text{chaud}} - T_{\text{cM}}) = \alpha T_{\text{cM}} I - \frac{1}{2} R I^2 \quad (3.8a)$$

$$K_{\text{froid}} (T_{\text{fM}} - T_{\text{froid}}) = \alpha T_{\text{fM}} I + \frac{1}{2} R I^2 \quad (3.8b)$$

Ainsi, en résolvant le système précédent, on trouve que les températures aux jonc-

tions sont données par :

$$T_{\text{cM}} = \frac{K_{\text{chaud}}T_{\text{chaud}} + \frac{1}{2}RI^2}{K_{\text{chaud}} + \alpha I} \quad (3.9a)$$

$$T_{\text{fM}} = \frac{K_{\text{froid}}T_{\text{froid}} + \frac{1}{2}RI^2}{K_{\text{froid}} - \alpha I} \quad (3.9b)$$

Puisque la température moyenne du générateur $T' = (T_{\text{cM}} + T_{\text{fM}})/2$ dépend du point de fonctionnement considéré, la résistance R' en dépend également. Pour ne pas avoir à se soucier de cette dépendance nous définissons une résistance R'' donnée par $R'' = \alpha\bar{T}/(K_{\text{contact}})$ où $\bar{T} = (T_{\text{chaud}} + T_{\text{froid}})/2$. En première approximation on pourra considérer $R' \approx R''$.

La puissance produite par le générateur s'exprime simplement :

$$P = \alpha(T_{\text{cM}} - T_{\text{fM}})I - RI^2 \quad (3.10)$$

Pour obtenir la dépendance explicite de la puissance P vis-à-vis du courant électrique I il faudrait remplacer T_{cM} et T_{fM} par leur expression en fonction de I . L'expression complète qui en résulte, que nous n'utiliserons pas ici, peut être trouvée dans la référence [119]. Le processus de conversion d'énergie est caractérisé par son efficacité qui vaut ici :

$$\eta = \frac{\alpha(T_{\text{cM}} - T_{\text{fM}}) - RI}{\alpha T_{\text{cM}} - RI/2} \quad (3.11)$$

Pour évaluer l'efficacité au maximum de puissance $\eta_{P_{\text{max}}}$ nous utilisons une simulation numérique où le courant électrique I est utilisé comme le paramètre permettant de décrire l'ensemble des points de fonctionnement du système : $\eta_{P_{\text{max}}}$ est calculée pour différentes machines avec des résistances électriques R différentes mais où les autres paramètres sont maintenus constants.

Configuration symétrique

Nous nous intéressons dans un premier temps à une configuration thermique symétrique, c'est-à-dire le cas où $K_{\text{chaud}} = K_{\text{froid}}$. L'efficacité au maximum de puissance obtenue (normalisée par la valeur de l'efficacité de Carnot) est représentée sur la figure 3.5 en fonction du rapport R/R'' pour un générateur fonctionnant entre $T_{\text{chaud}} = 305K$ et $T_{\text{froid}} = 295K$. Nous retrouvons les valeurs attendues pour les configurations limites : si la source d'irréversibilité prédominante est externe ($R/R'' \rightarrow 0$) nous retrouvons la valeur donnée par l'efficacité de Curzon-Ahlborn. Ce résultat est en accord avec la référence [17]. A l'inverse, si la source d'irréversibilité prédominante est interne ($R/R'' \rightarrow \infty$), nous retrouvons l'efficacité de Schmiedl Seifert $\eta_{\text{SS}} = \eta_C/(2 - \eta_C/2)$ puisque dans le cas du générateur thermoélectrique où la chaleur dissipée par effet Joule est répartie symétriquement, $\gamma = 1/2$. Cette courbe met de plus en évidence l'existence d'une transition continue entre ces deux valeurs extrêmes.

Pour essayer de mieux comprendre l'origine de la dépendance de $\eta_{P_{\text{max}}}$ vis-à-vis de la nature interne ou externe de la source d'irréversibilité, nous cherchons une formule analytique décrivant cette efficacité. Nous commençons par exprimer le

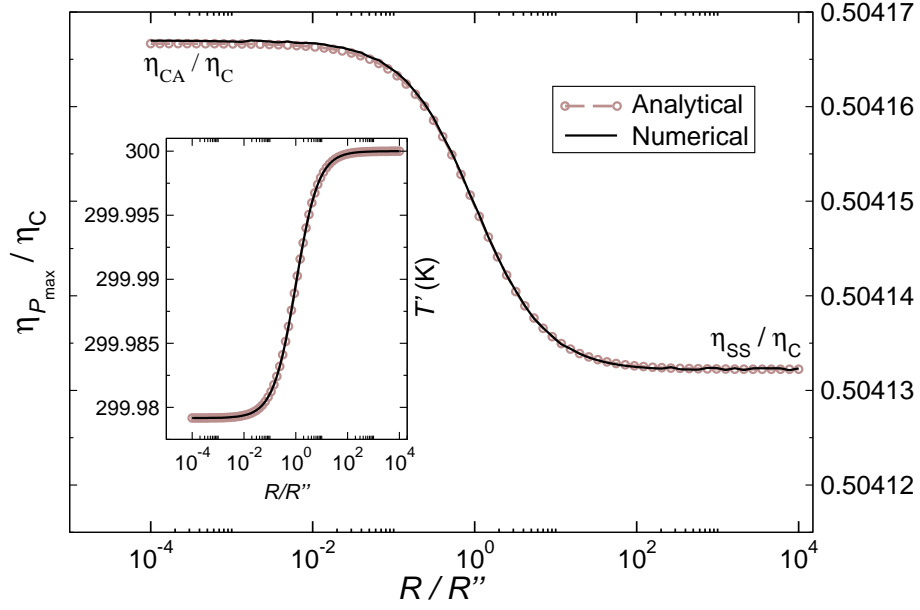


FIGURE 3.5 – Efficacité à maximum de puissance normalisée par l’efficacité de Carnot en fonction du rapport R/R'' . En insert : Température moyenne du générateur thermoélectrique T' en fonction du rapport R/R'' (extrait de [120]).

courant électrique au maximum de puissance $I_{P_{\max}}$ en fonction des paramètres du générateur grâce aux résultats du chapitre précédent :

$$I_{P_{\max}} = \frac{\alpha (T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})}{2 (R + R')} \quad (3.12)$$

Ensuite pour calculer la température moyenne du générateur T' , intervenant elle-même dans l’expression de $I_{P_{\max}}$ via R' , nous faisons l’approximation que $I_{P_{\max}} \approx \alpha(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})/2(R + R'')$. En utilisant cette expression approchée dans les équations 3.9a et 3.9b nous trouvons que la température moyenne du générateur lorsque le maximum de puissance est atteint vaut :

$$T'_{P_{\max}} = \bar{T} - \frac{R''}{R'' + R} \frac{(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})^2}{16\bar{T}}, \quad (3.13)$$

Le second terme dans le membre de droite de l’équation précédente fait apparaître une déviation de $T'_{P_{\max}}$ par rapport à \bar{T} dans le cas où les dissipations externes deviennent importantes. Cette variation traduisant la réponse du système au fait de supprimer les irréversibilités internes est vérifiée numériquement comme le montre l’insert de la figure 3.5. Cet effet ne peut être négligé dans le calcul de $\eta_{P_{\max}}$: l’expression 3.13 doit être utilisée dans la définition de R' en lieu et place de l’approximation $T' = \bar{T}$. En remplaçant alors cette nouvelle expression de R' dans l’équation 3.12, on arrive alors à la forme analytique suivante de l’efficacité au maximum de puissance :

$$\eta_{P_{\max}}^{\text{sym}} = \frac{\eta_C}{2} \frac{1 + \frac{\eta_C}{2(2 - \eta_C)} \frac{R''}{R'' + R}}{1 - \frac{\eta_C}{4} \frac{R}{R'' + R}} \quad (3.14)$$

où seuls les termes conduisant au développement limité au troisième ordre par rapport à l’efficacité de Carnot ont été conservés pour des raisons évidentes de simplification. Pour $R/R'' \rightarrow \infty$ nous retrouvons l’expression de Schmiedl-Seifert tandis

que pour $R/R'' \rightarrow 0$, le développement au troisième ordre de 3.14 donne un développement identique à celui de l'expression de Curzon-Ahlborn au même ordre :

$$\eta_{P_{\max}} = \frac{\eta_C}{2} + \frac{\eta_C^2}{8} + \frac{\eta_C^3}{16} + o(\eta_C^4) \quad (3.15)$$

Le coefficient au second ordre reste le même, $1/8$, sur l'ensemble de la plage de variation de R/R'' . Ce résultat semble donc en parfait accord avec l'universalité de ce coefficient proposé par Tu [112] et montrée par Esposito et ses collaborateurs [113]. L'expression analytique 3.14 reproduit de manière satisfaisante les résultats numériques obtenus à partir d'un traitement sans approximation.

Configuration dissymétrique

Si le résultat de Curzon et Ahlborn est aussi intéressant et puissant, c'est en partie parce qu'il ne dépend pas de la valeur des conductances thermiques K_{chaud} et K_{froid} . Pour déterminer l'influence de ces deux paramètres sur la valeur de l'efficacité au maximum de puissance au delà du seul cas endoréversible nous généralisons l'étude précédente au cas dissymétrique avec la possibilité d'avoir $K_{\text{chaud}} \neq K_{\text{froid}}$. Nous gardons cependant la valeur de K_{contact} constante.

Pour mener à bien cette analyse nous introduisons une fonction de contraste associée aux contacts :

$$\Psi = \frac{K_{\text{chaud}} - K_{\text{froid}}}{K_{\text{chaud}} + K_{\text{froid}}} \quad (3.16)$$

qui caractérise leur degré de symétrie, avec $\Psi = 0$ pour le cas symétrique. Nous avons constaté que quelle que soit la valeur du rapport R/R'' l'efficacité au maximum de puissance obtenue à partir des simulations numériques présente toujours une dépendance linéaire vis-à-vis de Ψ . Cette dépendance est la plus importante quand la contribution des irréversibilités internes et externes est identique ($R = R''$) tandis que si une des sources d'irréversibilités est prépondérante sur l'autre, cette dépendance disparaît. Cette constatation est donc bien cohérente avec le résultat obtenu par Curzon et Ahlborn pour $R/R'' \rightarrow 0$. Pour $R/R'' \rightarrow \infty$, puisque les dissipations sont exclusivement internes, ce comportement vis-à-vis de Ψ peut être expliqué par la symétrie intrinsèque à l'effet Joule, la chaleur ainsi produite étant équitablement répartie entre le côté chaud et le côté froid du générateur. Pour les configurations comprises entre ces deux cas extrêmes nous ne pouvons pas pour l'instant proposer d'explication quant à l'influence de Ψ . Nous avons cependant constaté de manière empirique que le comportement de $\eta_{P_{\max}}$ peut être décrit de manière satisfaisante par :

$$\eta_{P_{\max}} = \eta_{P_{\max}}^{\text{sym}} + 2\Psi \frac{RR''}{(R + R'')^2} \eta_C^3 \quad (3.17)$$

Cette formule reproduit les variations de l'efficacité au maximum de puissance obtenue numériquement comme le montre la figure 3.6. On remarque de plus que l'influence de la dissymétrie des contacts n'intervient pas avant le troisième ordre dans le développement limité de $\eta_{P_{\max}}$: le coefficient $1/8$ pour le second ordre reste donc valable également pour $K_{\text{chaud}} \neq K_{\text{froid}}$.

Malgré un accord satisfaisant entre le résultat numérique et l'expression 3.17, on observe tout de même un léger écart ; des termes d'ordres supérieurs sont nécessaires pour décrire parfaitement le comportement réel de $\eta_{P_{\max}}$. On constate enfin que pour

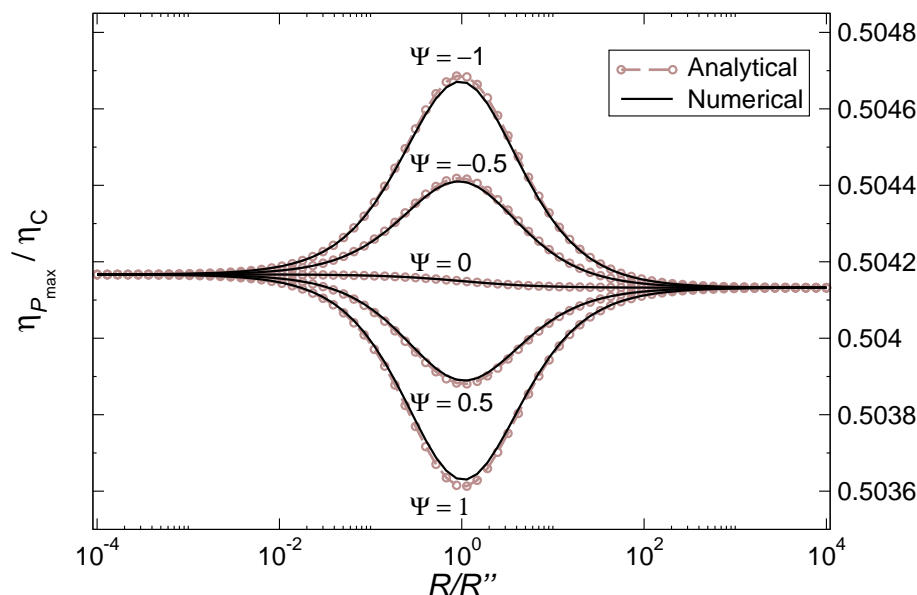


FIGURE 3.6 – Efficacité à maximum de puissance en fonction du rapport R/R'' pour différentes valeurs de Ψ . Comparaison des valeurs numériques et analytiques données par l’expression 3.17 (extrait de [120]).

la situation intermédiaire où R et R'' sont du même ordre de grandeur le contact thermique avec la conductance la plus élevée doit être placé du côté froid pour augmenter $\eta_{P_{\max}}$.

Discussion

Si toutes les irréversibilités sont d’origine interne, la chaleur produite par effet Joule est “prisonnière” du générateur au sens où elle ne peut s’en échapper puisque la conductance thermique du système K_0 est nulle. Par conséquent la température interne du générateur, qui peut être différente de la valeur moyenne T' , peut devenir relativement élevée pour une machine macroscopique. Il est possible de s’affranchir de cet effet indésirable grâce à l’utilisation d’un système mésoscopique balistique tel que celui présenté par Esposito et ses collaborateurs [121] : dans ce cas la production de chaleur a en effet lieu aux interfaces, évitant ainsi un échauffement interne. Cette dissipation peut cependant toujours être qualifiée d’interne puisqu’elle est causée par un phénomène mésoscopique analogue à l’effet Joule avec une répartition égale de la chaleur produite entre le côté chaud et le côté froid [122].

Comme le montrent les figures 3.5 et 3.6, les variations de $\eta_{P_{\max}}$ pour l’ensemble de la plage de variation de R/R'' sont relativement faibles ; ainsi, tandis que nous croyons que la distinction entre les irréversibilités internes et externes sont importantes d’un point de vue théorique, il semble que cela reste d’un intérêt très limité d’un point de vue applicatif.

Dans cette section nous avons donc clarifié le statut de l’efficacité de Curzon-Ahlborn ainsi que celui de l’efficacité de Schmiedl-Seifert. Leur différence s’explique par le fait qu’elles sont toutes deux associées à des modèles différents : η_{CA} est ainsi associée à la configuration endoréversible tandis que η_{SS} est associée à la configuration exoréversible. L’absence d’universalité de chacune de ces expressions est

également démontrée.

3 Etude de deux générateurs thermoélectriques couplés

Les résultats de la section précédente ont remis en cause le caractère universel de l'efficacité de Curzon-Ahlborn, ce qui semble en contradiction avec les résultats de Van den Broeck [110]. Pour comprendre les origines de cette incohérence nous revenons donc sur l'article de Van den Broeck où cet auteur utilise un système constitué d'une chaîne de machines thermiques mis en cascade placée entre deux réservoirs de température. Ce système a par ailleurs été étudié plus en détail par Jiménez de Cisneros et Calvo-Hernández [123, 124]. Dans tous ces travaux les machines considérées sont des machines génériques décrites par le formalisme général d'Onsager. Pour saisir les phénomènes physiques mis en jeu dans le fonctionnement d'un tel système nous nous limitons à une chaîne constituée de seulement deux machines thermiques. De plus, plutôt que de considérer la formulation générale du modèle d'Onsager, nous utilisons des générateurs thermoélectriques qui permettent de mieux se représenter les choses, notamment grâce à la notion de flux thermique convectif difficile à appréhender avec les seuls coefficients cinétiques L_{ij} .

3.1 Définition du système et points de fonctionnement

Définition du système

Le système étudié dans cette section est composé de deux générateurs thermoélectriques thermiquement en série mais dont les circuits électriques sont indépendants comme le montre la figure 3.7. Les coefficients thermoélectrique ainsi que chaque résistance de charge R_ℓ pour chacun des générateurs sont marqués d'un indice 1 pour le premier générateur et d'un indice 2 pour le second. Une des hypothèse principales est l'adiabaticité de la connexion entre les deux machines thermoélectriques : l'intégralité de la chaleur sortant du premier générateur est injectée dans le second générateur ; il n'y a donc pas de fuites thermiques à cette interface. Nous faisons également l'hypothèse d'un couplage fort : il n'existe aucun transport conductif de chaleur, c'est-à-dire $K_{0,1} = K_{0,2} = 0$.

Pour étudier l'efficacité et la puissance électrique délivrée par ce système il est nécessaire d'exprimer ces grandeurs en fonction des conditions de fonctionnement de chacun des générateurs. Nous prenons comme paramètres de contrôle les résistances de charge R_{ℓ_1} et R_{ℓ_2} . La température de l'interface entre les deux générateurs T_m , dépendant de ces résistances de charge, reflète le comportement du système dans son ensemble : nous utilisons donc cette température comme un intermédiaire de calcul. Dans un premier temps nous déterminons numériquement la valeur de T_m en fonction de R_{ℓ_1} et R_{ℓ_2} . Pour cela nous utilisons l'équation de continuité du flux thermique à l'interface. Le flux rejeté par le générateur 1 vaut :

$$I_{Q_1}^{(\text{sortant})} = \alpha_1 T_m I_1 + \frac{R_1 I_1^2}{2} \quad (3.18)$$

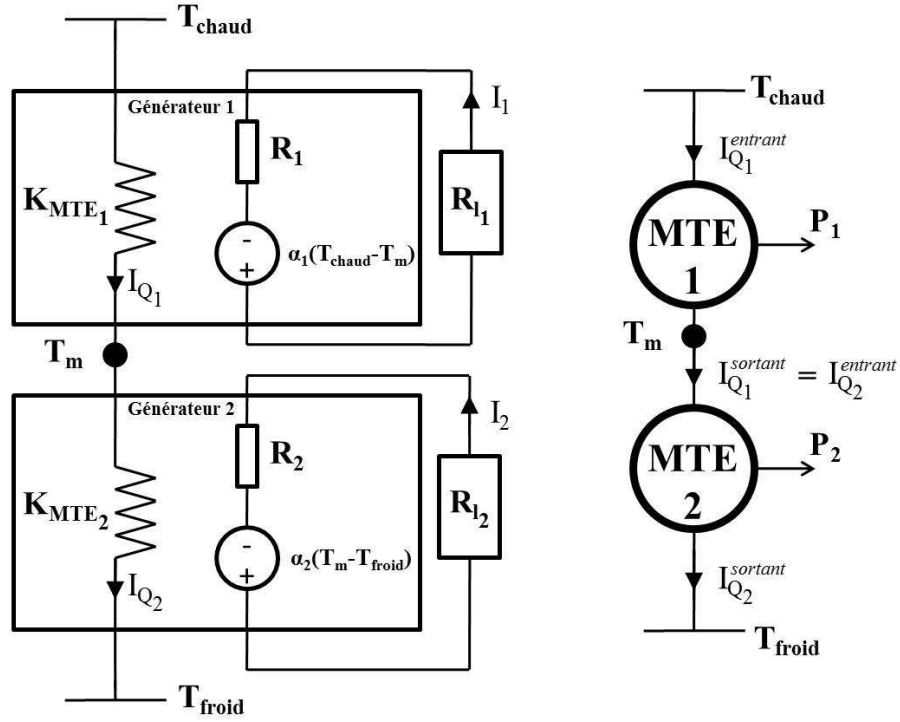


FIGURE 3.7 – Description thermoélectrique (gauche) et thermodynamique (droite) de deux générateurs thermoélectriques thermiquement en série.

or le courant électrique est donné par $I_1 = \alpha_1(T_{\text{chaud}} - T_m)/(R_1 + R_{\ell_1})$. Nous en déduisons donc :

$$I_{Q_1}^{\text{(sortant)}} = \frac{\alpha_1^2 T_m (T_{\text{chaud}} - T_m)}{R_1 + R_{\ell_1}} + \frac{R_{\ell_1}}{2} \left[\frac{\alpha_1 (T_{\text{chaud}} - T_m)}{R_1 + R_{\ell_1}} \right]^2 \quad (3.19)$$

Un calcul similaire nous permet d'obtenir le flux thermique entrant dans le générateur 2 :

$$I_{Q_2}^{\text{(entrant)}} = \frac{\alpha_2^2 T_m (T_m - T_{\text{froid}})}{R_2 + R_{\ell_2}} - \frac{R_{\ell_2}}{2} \left[\frac{\alpha_2 (T_m - T_{\text{froid}})}{R_2 + R_{\ell_2}} \right]^2. \quad (3.20)$$

C'est l'équation de continuité résultant de l'égalité de ces deux expressions que nous résolvons numériquement pour obtenir T_m . La connaissance de cette température nous permet ensuite de d'exprimer naturellement la puissance produite par chaque générateur puis par l'ensemble du système. La puissance produite par le générateur 1 vaut :

$$P_1 = \frac{R_{\ell_1} \alpha_1^2 (T_{\text{chaud}} - T_m)^2}{(R_{\ell_1} + R_1)^2} \quad (3.21a)$$

tandis que celle produite par le générateur 2 vaut :

$$P_2 = \frac{R_{\ell_2} \alpha_2^2 (T_m - T_{\text{froid}})^2}{(R_{\ell_2} + R_2)^2} \quad (3.21b)$$

La puissance totale P est simplement la somme de P_1 et P_2 . L'efficacité du système est définie par

$$\eta = \frac{P}{I_Q^{\text{(entrant)}}} \quad (3.22)$$

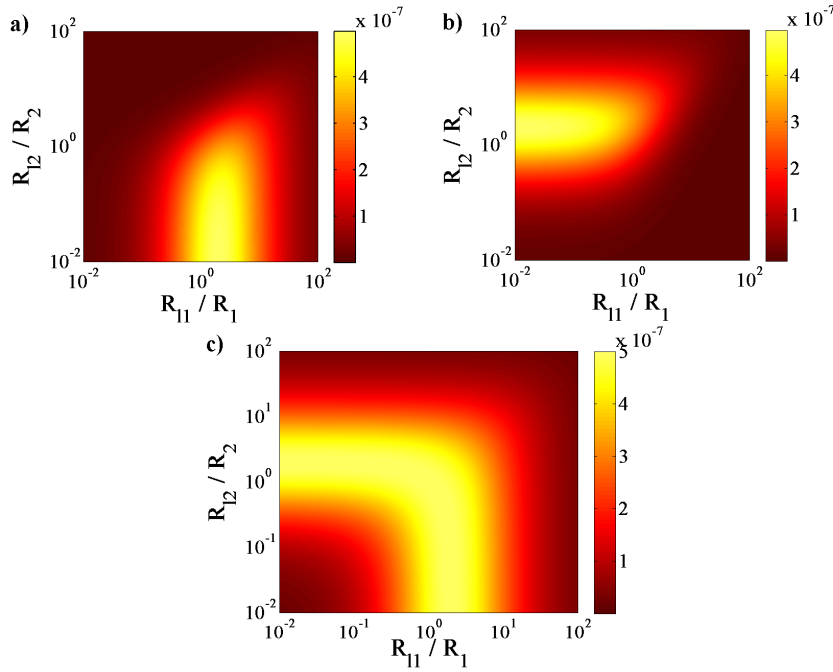


FIGURE 3.8 – Puissances délivrées en fonction des résistances de charge normalisée par la résistance interne correspondante R_{ℓ_1}/R_1 et R_{ℓ_2}/R_2 : cadre a) pour le générateur 1 ; cadre b) pour le générateur 2 ; cadre c) pour le système dans son ensemble (extrait de [118]).

où le flux thermique entrant dans le système $I_Q^{(\text{entrant})}$ est donné par

$$I_Q^{(\text{entrant})} \equiv I_{Q_1}^{(\text{entrant})} = \frac{\alpha_1^2 T_{\text{chaud}} (T_{\text{chaud}} - T_m)}{R_1 + R_{\ell_1}} - \frac{R_1}{2} \left[\frac{\alpha_1 (T_{\text{chaud}} - T_m)}{R_1 + R_{\ell_1}} \right]^2 \quad (3.23)$$

Résultats

Les puissances électriques produites et les rendements de conversion ($\equiv \eta/\eta_C$) pour chaque générateur ainsi que pour le système dans son ensemble sont donnés en fonction des résistances de charge R_{ℓ_1} et R_{ℓ_2} sur les figures 3.8 et 3.9 respectivement. Ces simulations ont été réalisées avec des températures $T_{\text{chaud}} = 301$ K et $T_{\text{froid}} = 299$ K. Les deux générateurs sont identiques : $R_1 = R_2 = 0.01\Omega$ et $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.1$ mV K⁻¹. Pour chaque axe les valeurs des résistances de charge sont normalisées par la résistance électrique interne correspondante.

Un premier résultat frappant à la vue de la figure 3.8.c est l'apparition d'un ensemble de conditions de fonctionnement associées à une production de puissance maximum. Un autre résultat intéressant est l'absence de fonctionnement simultané à maximum de puissance des deux générateurs ; on peut même observer une zone intermédiaire où, bien que le système dans son ensemble produise une puissance maximale, aucun des deux générateurs ne fonctionne avec des performances optimales. Ainsi, pour une chaîne de machines thermiques fonctionnant dans le régime de couplage fort, il n'y a pas de lien direct entre le point de fonctionnement de chaque composant et le point de fonctionnement du système considéré dans son ensemble ; cela confirme les résultats présentés dans la référence [124].

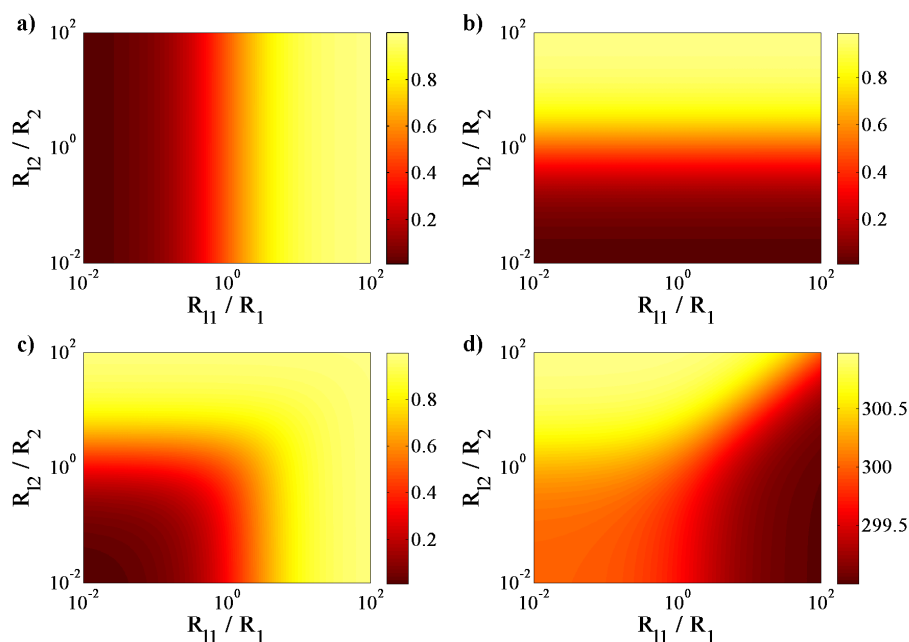


FIGURE 3.9 – Rendements en fonction des résistances de charge $R_{\ell 1}/R_1$ et $R_{\ell 2}/R_2$: cadre a) pour le générateur 1 ; cadre b) pour le générateur 2 ; cadre c) pour le système dans son ensemble. d) Température à l’interface entre les deux générateurs T_m (extrait de [118]).

Pour analyser l’efficacité de la chaîne nous utilisons une expression obtenue par Harman [125]. Pour N machines thermiquement en série, cet auteur a montré que l’efficacité totale du système η s’exprime comme une fonction de l’efficacité η_i de chaque machine composant la chaîne :

$$\eta = 1 - \prod_{i=1}^N (1 - \eta_i). \quad (3.24)$$

Cette expression se réduit à :

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 - \eta_1 \eta_2 \quad (3.25)$$

dans la cas d’une chaîne constituée de seulement deux machines thermiques.

Pour chaque générateur les figures représentant le rendement en fonction des conditions de fonctionnement (figure 3.9) s’expliquent alors facilement : pour un générateur donné, l’efficacité, contrairement à la puissance, ne dépend que de la résistance de charge associée à ce générateur et non pas des conditions de fonctionnement de l’autre générateur. Ainsi, si $R_\ell \gg R$, donc en circuit ouvert, le rendement tend vers 1 (puisque nous avons supposé un fonctionnement en couplage fort), tandis que si $R_\ell \ll R$, donc en court-circuit, le rendement tend vers 0. L’efficacité totale est alors simplement obtenue grâce à la relation de Harman. Cette équation 3.24 montre ainsi que si l’une des machines thermiques fonctionne avec une efficacité nulle, cela ne modifie pas l’efficacité globale du reste de la chaîne. L’ensemble des composants du système n’a donc pas besoin de travailler avec une efficacité maximum pour que le système global fonctionne avec une efficacité maximum, conformément aux résultats obtenus dans la référence [124].

3.2 Approche analytique

Pour mieux saisir les phénomènes déterminant le comportement global du système nous cherchons à obtenir des expressions analytiques simples pour la puissance produite et l'efficacité au maximum de puissance.

Détermination de la température de l'interface

Le raisonnement que nous utilisons dans cette sous-section repose sur l'approximation que l'efficacité du système est faible, ce qui semble réaliste dans l'hypothèse où la différence de température entre les réservoirs d'énergie est faible. En utilisant la notion introduite au chapitre précédent de conductance thermique équivalente du module thermoélectrique K_{MTE} , qui se réduit à sa partie convective puisque nous supposons un couplage fort, nous exprimons la température de l'interface T_m :

$$T_m = \frac{K_{\text{MTE}_1} T_{\text{chaud}} + K_{\text{MTE}_2} T_{\text{froid}}}{K_{\text{MTE}_2} + K_{\text{MTE}_1}} \quad (3.26)$$

avec

$$K_{\text{MTE}_1} = \frac{\alpha_1^2 (T_{\text{chaud}} + T_m) / 2}{R_1 + R_{\ell_1}} \quad (3.27a)$$

$$K_{\text{MTE}_2} = \frac{\alpha_2^2 (T_m + T_{\text{froid}}) / 2}{R_2 + R_{\ell_2}} \quad (3.27b)$$

Si on suppose de plus que $\bar{T} \approx (T_m + T_{\text{froid}}) / 2 \approx (T_{\text{chaud}} + T_m) / 2$, c'est-à-dire que la température moyenne de chaque générateur est à peu près égale à la température moyenne du système dans son ensemble, on obtient la formule analytique suivante pour T_m :

$$T_m \approx \frac{\alpha_1^2 / (R_1 + R_{\ell_1}) T_{\text{chaud}} + \alpha_2^2 / (R_2 + R_{\ell_2}) T_{\text{froid}}}{\alpha_1^2 / (R_1 + R_{\ell_1}) + \alpha_2^2 / (R_2 + R_{\ell_2})} \quad (3.28)$$

Cette équation est utile pour mieux comprendre la figure 3.9.d qui représente T_m en fonction des résistances de charge : quand les deux générateurs sont mis en court-circuit ($R_{\ell_1} \ll R_1$ et $R_{\ell_2} \ll R_2$), la température de l'interface est la moyenne des températures des réservoirs pondérées par le coefficient de Seebeck du générateur correspondant. Si un seul générateur est en court-circuit, T_m tend vers la température du réservoir situé du côté de ce générateur. Par exemple lorsque seul le générateur 1 est en court-circuit, T_m tend vers T_{chaud} .

Puissance délivrée

La forme analytique de T_m donnée par l'équation 3.28 nous permet de réécrire les puissances délivrées par chacun des générateurs données par 3.21a et 3.21b. La puissance du générateur 1 est alors

$$P_1 = \alpha_1^2 (T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})^2 \frac{R_{\ell_1} \alpha_2^4}{[(R_{\ell_1} + R_1) \alpha_2^2 + (R_{\ell_2} + R_2) \alpha_1^2]^2} \quad (3.29)$$

La puissance P_2 présente la même expression avec les indices 1 et 2 inversés. La puissance totale est donc :

$$P = \alpha_1^2 \alpha_2^2 (T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})^2 \frac{R_{\ell_1} \alpha_2^2 + R_{\ell_2} \alpha_1^2}{[(R_{\ell_1} + R_1) \alpha_2^2 + (R_{\ell_2} + R_2) \alpha_1^2]^2} \quad (3.30)$$

Pour déterminer le point de fonctionnement à maximum de puissance nous devons résoudre simultanément les deux équations suivantes :

$$\frac{dP}{dR_{\ell_1}} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{dP}{dR_{\ell_2}} = 0 \quad (3.31)$$

Elles sont toutes deux satisfaites lorsque :

$$\alpha_2^2(R_{\ell_1} - R_1) = \alpha_1^2(R_2 - R_{\ell_2}) \quad (3.32)$$

ce qui reflète le comportement observé sur la figure 3.9.c : la maximisation de la puissance peut en principe être atteinte pour une infinité de couples (R_{ℓ_1}, R_{ℓ_2}) . Cette relation est de plus en bon accord avec la simulation numérique. Il est surprenant de constater que le respect de la condition d'adaptation d'impédance électrique ($\equiv R_{\ell} = R$) pour les deux générateurs conduit toujours à une maximisation de puissance comme si dans ce cas les générateurs n'avaient aucune influence l'un sur l'autre. D'autre part, dès lors que la condition 3.32 est satisfaite, la puissance délivrée devient :

$$P_{\max} = \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^2 (T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})^2}{4(R_1 \alpha_2^2 + R_2 \alpha_1^2)}, \quad (3.33)$$

qui est une expression indépendante des valeurs particulières des résistances de charge.

Efficacité à maximum de puissance

Intéressons nous maintenant à l'efficacité au maximum de puissance η_{MP} qui est donnée par le rapport entre la puissance maximum P_{\max} et le flux thermique entrant dans le système $I_Q^{(\text{entrant})}$ qui dépend lui aussi de P_{\max} :

$$\eta_{\text{MP}} = \frac{P_{\max}}{I_{Q, P_{\max}}^{(\text{entrant})}} \quad (3.34)$$

avec

$$\begin{aligned} I_{Q, P_{\max}}^{(\text{entrant})} &= \alpha_1 T_{\text{chaud}} I_{1, P_{\max}} \\ &= \alpha_1 T_{\text{chaud}} \frac{\alpha_1 [T_{\text{chaud}} - T_{\text{m}, P_{\max}}]}{R_{\ell_1} + R_1} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Dans cette expression on voit que le dépendance de $I_Q^{(\text{entrant})}$ vis-à-vis de la puissance maximum se fait au travers de la température T_{m} . Pour déterminer $T_{\text{m}, P_{\max}}$ nous utilisons la formule analytique donnée par l'expression 3.28 lorsque la condition de maximisation de puissance 3.32 est satisfaite. Un bref calcul donne :

$$\eta_{\text{MP}} = \frac{\eta_{\text{C}}}{2} \quad (3.36)$$

Nous retrouvons un résultat rencontré parfois sous le nom de théorème de Jacobi [126]² qui stipule qu'au maximum de puissance 50% de la puissance entrante est perdue.

2. Bien que cette désignation ait été reprise par Van den Broeck et ses collaborateurs, il n'existe aucune source attribuant la paternité de ce théorème à Jacobi hormis cette page internet : <http://mysite.du.edu/~jcalvert/tech/jacobi.htm>

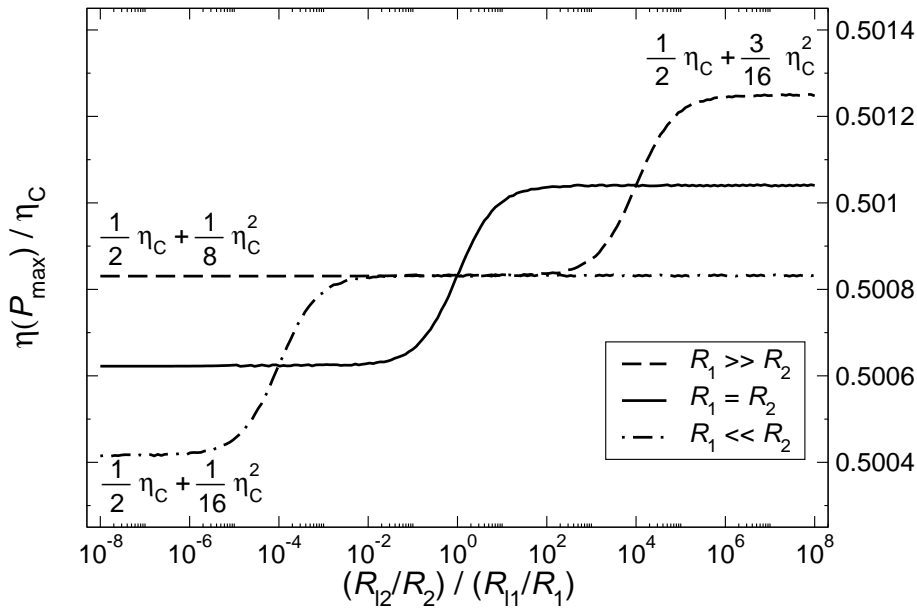


FIGURE 3.10 – Efficacité au maximum de puissance normalisée par η_C en fonction du rapport de $R_{\ell 2}$ et $R_{\ell 1}$ normalisé par R_1/R_2 . Les trois courbes correspondent aux cas où $R_1 = 10000 \times R_2$, $R_1 = R_2$ et $R_2 = 10000 \times R_1$ (extrait de [118]).

Nous avons pu, grâce à des approximations adéquates, obtenir une description analytique de l'ensemble des performances du système mais cela n'est pas suffisant pour retrouver l'expression tant convoitée, η_{CA} . Pour aller plus loin dans la précision des résultats nous revenons donc à une approche numérique.

3.3 Etude numérique de l'efficacité à puissance maximale

Pour étudier l'efficacité au maximum de puissance nous devons tout d'abord déterminer les conditions de fonctionnement correspondant à cette optimisation particulière. Cela revient à localiser les coordonnées des maxima de la courbe représentée sur la figure 3.8.c. Nous cherchons donc le maximum de la puissance le long de la droite de pente $(R_{\ell 2}/R_2)/(R_{\ell 1}/R_1)$. En faisant varier cette pente nous décrivons bien l'ensemble de la courbe et donc obtenons l'ensemble des maxima de la puissance dans l'espace à deux dimensions décrit par la figure 3.8.c.

L'efficacité associée à ces points de fonctionnement à puissance maximum est représentée sur la figure 3.10 en fonction de la pente de la droite utilisée pour rechercher ce maximum. Nous considérons trois cas distincts : (i) la résistance interne du premier générateur est très supérieure à celle du générateur 2, (ii) les deux générateurs sont identiques et enfin (iii) la résistance interne du premier générateur est très inférieure à celle du générateur 2. Dans tous les cas, les coefficients Seebeck sont supposés identiques pour les deux générateurs ($\alpha_1 = \alpha_2$).

Comme nous pouvions nous y attendre aux vues des efficacités de Curzon-Ahlborn et Schmiedl-Seifert, η_{MP} est légèrement supérieure à la valeur obtenue analytiquement, $\eta_C/2$. On observe que η_{MP} dépend non seulement du coefficient $(R_{\ell 2}/R_2)/(R_{\ell 1}/R_1)$ mais également du rapport entre R_1 et R_2 qui semble faire évoluer la valeur moyenne de la courbe obtenue. De manière générale, on peut dire que de la chaleur produite du côté chaud plutôt que du côté froid conduit toujours à

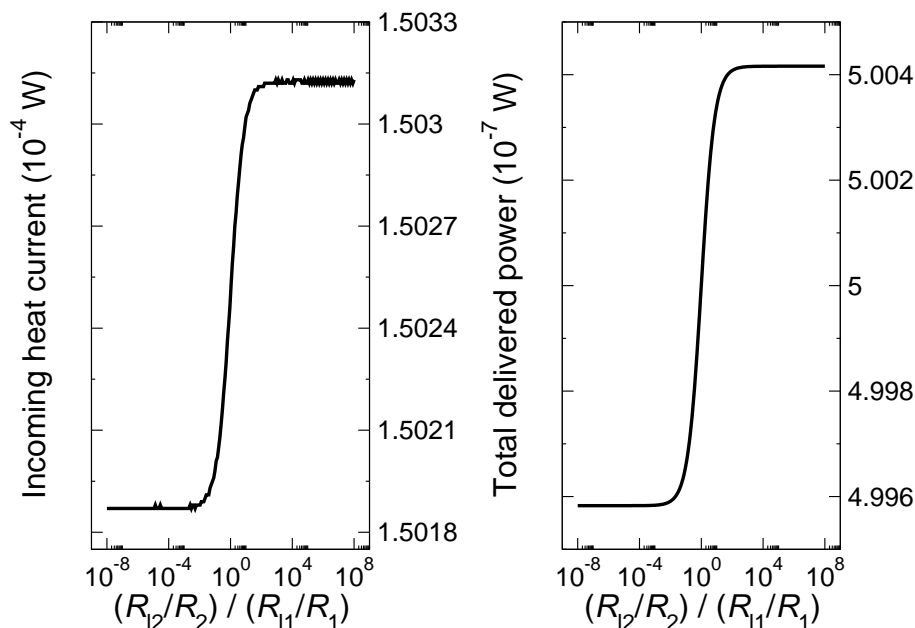


FIGURE 3.11 – Flux thermique entrant dans le système (gauche) et puissance maximum (droite) en fonction du rapport de R_{ℓ_2} et R_{ℓ_1} normalisé par R_1/R_2 . Dans ce cas $R_1 = R_2$ (extrait de [118]).

une augmentation de η_{MP} . La condition $R_{\ell_2}/R_2 \gg R_{\ell_1}/R_1$ signifie que le générateur 1 est “plus court-circuité” que le générateur 2; le générateur 1 dissipe donc plus d’énergie par effet Joule. De plus si $R_1 \gg R_2$ alors l’effet Joule est plus important pour le générateur 1 et celui-ci peut produire plus de chaleur par effet Joule, ce qui conduit à une augmentation de η_{MP} .

On note que pour le cas symétrique, $R_1 = R_2$, l’efficacité au maximum de puissance varie autour de la valeur donnée par l’expression de Curzon-Ahlborn en allant de $\eta_C/2 + 3\eta_C^2/32$ à $\eta_C/2 + 5\eta_C^2/32$. Lorsque le rapport R_1/R_2 est libre de changer, la plage de variation de η_{MP} s’étend alors de $\eta_C/2 + \eta_C^2/16$ à $\eta_C/2 + 3\eta_C^2/16$, la valeur de cette efficacité dépendant du rapport entre l’énergie dissipée par effet Joule du côté chaud et celle dissipée du côté froid. Ce résultat est à mettre en relation avec l’efficacité de Schmiedl-Seifert donnée par l’expression 3.5 où intervient le paramètre γ qui caractérise justement la distribution des dissipations. L’intérêt de considérer un couple de générateurs thermoélectriques au lieu d’un générateur unique comme dans la section précédente est la possibilité d’avoir un γ différent de $1/2$, une valeur imposée par la symétrie intrinsèque du générateur thermoélectrique seul. Si dans le cas de la mise en tandem, chaque générateur doit respecter cette symétrie, une asymétrie globale est possible soit en considérant 2 générateurs différents ($R_1 \neq R_2$), soit en leur imposant des conditions de fonctionnement différentes. L’association de deux générateurs thermoélectriques constitue donc un système relativement simple permettant d’étudier l’influence de la variation de γ , tout au moins qualitativement puisqu’à ce stade aucune expression explicite de γ n’est donnée.

On peut se poser des questions sur la manière dont η_{MP} dépend du rapport $(R_{\ell_2}/R_2)/(R_{\ell_1}/R_1)$: si la puissance maximum est réellement constante quelle que soit la valeur de $(R_{\ell_2}/R_2)/(R_{\ell_1}/R_1)$ comme le laisse supposer l’expression analytique 3.33, une augmentation de l’efficacité devrait donc se traduire par une diminution du

flux de chaleur entrant dans le système. Pour vérifier cette hypothèse nous calculons numériquement la valeur de P_{\max} ainsi que celle du flux thermique entrant associé pour le cas symétrique où $R_1 = R_2$; les résultats sont tracés sur la figure 3.11. Nous constatons que la puissance maximale et le flux thermique entrant dépendent tous deux des conditions de fonctionnement spécifiques pour lesquelles la maximisation de puissance est obtenue et que leur allure est similaire à celle de l'efficacité au maximum de puissance. Cette différence avec le calcul analytique est causée par le fait que pour le raisonnement analytique nous avons supposé que les températures moyennes des deux générateurs et du système dans son ensemble étaient identiques : $\bar{T} \approx (T_m + T_{\text{froid}})/2 \approx (T_{\text{chaud}} + T_m)/2$. En réalité, bien qu'elle soit faible, la différence entre $(T_m + T_{\text{froid}})/2$ et $(T_{\text{chaud}} + T_m)/2$ explique la variation de P_{\max} avec R_{ℓ_1} et R_{ℓ_2} . En toute rigueur, bien que nous ayons traité chaque maximum local de la puissance comme un maximum global, nous devrions considérer que la puissance n'est maximisée que pour le cas où le générateur 1 est en court-circuit.

Nous soulignons enfin que, de manière surprenante, la valeur de η_{MP} pour des conditions d'adaptation électrique simultanées des deux générateurs, $R_{\ell_1} = R_1$ et $R_{\ell_2} = R_2$, n'est autre que l'efficacité de Curzon-Ahlborn η_{CA} , et cela indépendamment de la valeur des paramètres thermoélectriques des générateurs. On constate alors que chacun des générateurs fonctionne également avec une efficacité qui vaut η_{CA} . Cette observation est cohérente avec l'équation 3.24 et rappelle le résultat obtenu par Van den Broeck [110] montrant que η_{CA} est une valeur qui se réplique par concaténation des machines thermiques. Cependant, dans sa démonstration, Van den Broeck a supposé que chaque machine fonctionne à puissance maximum alors que nous constatons ici grâce à la figure 3.8 que ce n'est pas le cas.

3.4 Recycler les dissipations

Nous avons vu que les dissipations internes liées à l'effet Joule se traduisent par une modification du flux de chaleur à l'entrée et à la sortie des générateurs thermoélectriques. Cette chaleur supplémentaire à prendre en compte dans le bilan d'énergie des machines est à l'origine de l'augmentation de l'efficacité au maximum de puissance donnée par l'expression de Schmiedl-Seifert au-delà de la valeur donnée par le "théorème de Jacobi", $\eta_C/2$. Cette idée est notamment présente dans un article récent de Denur [127] dans lequel cet auteur indique que les ouragans, considérés dans ce cas comme des machines thermiques, présentent la particularité de dissiper de l'énergie du côté du réservoir chaud afin que celle-ci puisse y être renvoyée pour être de nouveau disponible. Bien que nous ne détaillerons pas ici le contenu de cet article nous gardons l'idée principale de *recyclage naturel* des pertes liées au processus de conversion d'énergie. Ce recyclage permet d'expliquer l'augmentation de la valeur de η_{MP} lorsque la chaleur produite par effet Joule est renvoyée préférentiellement vers le réservoir chaud.

Pour à la fois généraliser notre propos et revenir sur un système modèle plus conventionnel, nous considérons une machine de Carnot irréversible telle que celle proposée par Rebhan [128]. Puisque dans cette machine des frictions sont prises en compte, lorsque le piston évolue avec une vitesse non nulle, de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur. La chaleur produite durant les étapes adiabatiques du cycle, qui ne sont plus alors isentropiques puisque irréversibles, reste à l'intérieur de la

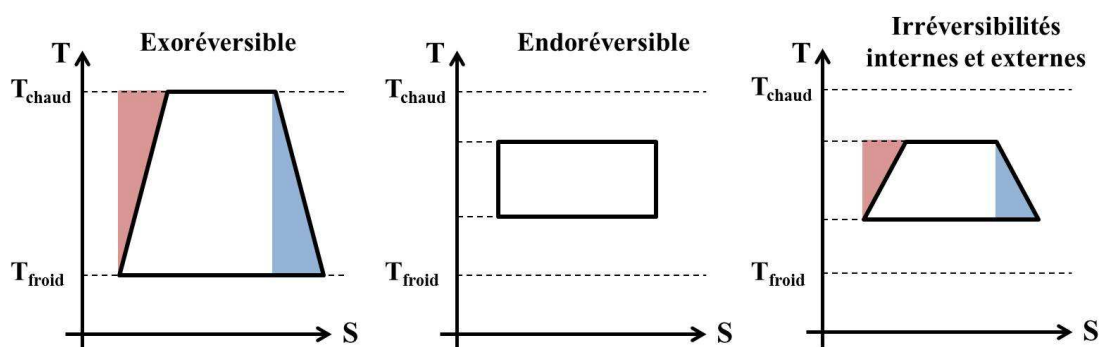


FIGURE 3.12 – Diagrammes température-entropie pour différentes modélisations de machine thermique (d’après [118]).

chambre et ne peut être échangée avec l’extérieur, c’est-à-dire les réservoirs d’énergie thermique, que lors des étapes isothermes. Ainsi la chaleur produite durant l’étape adiabatique allant de T_{froid} à T_{chaud} est rejetée dans le réservoir chaud et peut alors être réutilisée lors du prochain cycle. Ce phénomène est analogue au flux thermique résultant de l’effet Joule dont une partie retourne vers le réservoir chaud. Les étapes adiabatiques du cycle de Carnot irréversible, bien que souvent négligées, sont la clé pour comprendre les phénomènes physiques mis en jeu dans le comportement d’une machine de Carnot exoréversible. Il faut noter que le traitement de Rebhan de cette machine, repris par la suite dans le livre de Lebon et al. [129], n’est pas correct puisque bien que l’énergie dissipée par les frictions soient retirées de la puissance produite par la machine, celle-ci n’est comptabilisée dans les échanges thermiques avec les réservoirs : le bilan de conservation d’énergie n’est pas respecté.

Un diagramme température-entropie T - S , comme celui proposé dans [130], met en évidence le fait que les étapes adiabatiques ne sont pas toujours isentropiques lorsque la machine de Carnot n’est plus supposée parfaite et que les frictions sont prises en compte. Les comportements de trois configurations différentes de cette machine de Carnot non idéale sont représentés sur la figure 3.12 : le diagramme de gauche correspond à une machine exoréversible où toutes les dissipations ont lieu à l’intérieur de la machine ; le diagramme au centre correspond au modèle endoréversible étudié par Yvon, Novikov, Curzon et Ahlborn ; le diagramme de droite correspond à un modèle généralisé où les deux sources de dissipation interviennent. Le modèle endoréversible est le plus simple à comprendre : seules les températures des étapes isothermes sont modifiées à cause de la présence des contacts thermiques. Dans le cas du modèle exoréversible, les étapes isothermes ont bien lieu aux températures des réservoirs, T_{froid} et T_{chaud} . L’effet des frictions impacte les étapes adiabatiques du cycle : puisque les frictions produisent de la chaleur, l’entropie du système augmentent durant ces étapes mais à cause de l’hypothèse d’adiabaticité la chaleur reste dans la chambre et va donc s’ajouter algébriquement à l’énergie échangée lors de l’étape isotherme suivante. Cette chaleur supplémentaire est représentée sur les diagrammes T - S de la figure 3.12 par la surface triangulaire rose dans le cas de la transition de T_{froid} vers T_{chaud} et par la surface triangulaire bleue dans le cas de la transition de T_{chaud} vers T_{froid} . Ces deux quantités ont cependant un impact complètement différent sur les performances de la machine : la chaleur produite par les frictions lors de la transition du froid vers le chaud contribue à réduire la cha-

leur absorbée normalement par une machine parfaite durant l'isotherme à T_{chaud} et augmente donc l'efficacité de la machine. A l'inverse, la chaleur produite lors de la transition du chaud vers le froid est échangée avec le réservoir froid et ne peut donc pas être réutilisée : il s'agit de pure perte.

En considérant à la fois les dissipations internes et externes, il est nécessaire de prendre en compte simultanément la modification des températures dans les isothermes et la chaleur supplémentaire produite durant les étapes adiabatiques. Ce cas plus complexe a déjà été traité par Wu et Kiang [130]. Pour étudier les performances d'une telle machine ces auteurs ont introduit un coefficient appelé R que nous désignons par R_{WK} pour éviter toute confusion avec une résistance électrique utilisée précédemment. Ce coefficient reflète le rapport entre la chaleur *recyclable* produite lors de la transition du froid vers le chaud et la chaleur *perdue* produite lors de la transition du chaud vers le froid. Il est à noter que de par sa construction ce coefficient est assez similaire au coefficient γ introduit par Schmiedl et Seifert [111]. Pourtant le coefficient R_{WK} tel qu'il est défini dans la référence [130] s'avère inexact puisque les auteurs ont négligé la relaxation des températures aux bornes de la machine. Ils ont en effet supposé que les températures durant les isothermes restaient les mêmes que lors d'un fonctionnement endoréversible ; la chaleur produite par les frictions conduit en réalité à une légère augmentation de ces températures. Cette augmentation illustrée dans l'insert de la figure 3.5 est similaire à la modification de la température moyenne T' du générateur thermoélectrique lorsque R augmente.

Malgré son importance dans l'analyse des machines thermiques, la contribution des étapes adiabatiques est souvent négligée. Il est cependant intéressant de constater que Novikov avait déjà anticipé cette importance : il a en effet introduit dans ses travaux un paramètre A , assez similaire à γ et R_{WK} , qui caractérise la distribution de l'entropie produite par les irréversibilités internes entre les deux étapes isothermes [102]. Cependant Novikov a choisi de ne s'intéresser qu'au modèle endoréversible et de ce fait a négligé l'influence de A dans son article.

Les limites pour l'efficacité au maximum de puissance définies par Gaveau et ses collaborateurs [131] sont atteintes pour les valeurs extrêmes de R_{WK} ou identiquement de γ : dans le cas le moins favorable toute la chaleur est produite dans l'étape adiabatique du chaud vers le froid et l'efficacité au maximum de puissance vaut donc $\eta^- = \eta_C/2$; tandis que dans le cas le plus favorable où la chaleur produite est entièrement *recyclable* l'efficacité au maximum de puissance atteint $\eta^+ = \eta_C/(2 - \eta_C)$. Pour un générateur thermoélectrique nous ne pouvons cependant pas modifier la manière dont la chaleur Joule se répartie entre le réservoir froid et le réservoir chaud : la symétrie intrinsèque du système conduit forcément à une équipartition. L'utilisation d'un système plus complexe constitué de deux générateurs couplés nous a tout de même permis de nous affranchir de cette contrainte bien que les valeurs limites η^- et η^+ ne puissent être atteintes. Puisque le transport de particules, et donc le transport de chaleur avec l'hypothèse de couplage fort, s'accompagne forcément d'une dissipation par effet Joule il est impossible d'avoir cette chaleur entièrement restituée au réservoir chaud ; le générateur 2 devra toujours évacuer une partie de la chaleur Joule vers le réservoir froid. Cela explique pourquoi pour ce système η_{MP} est seulement comprise entre $\eta_C/2 + \eta_C^2/16$ et $\eta_C/2 + 3\eta_C^2/16$.

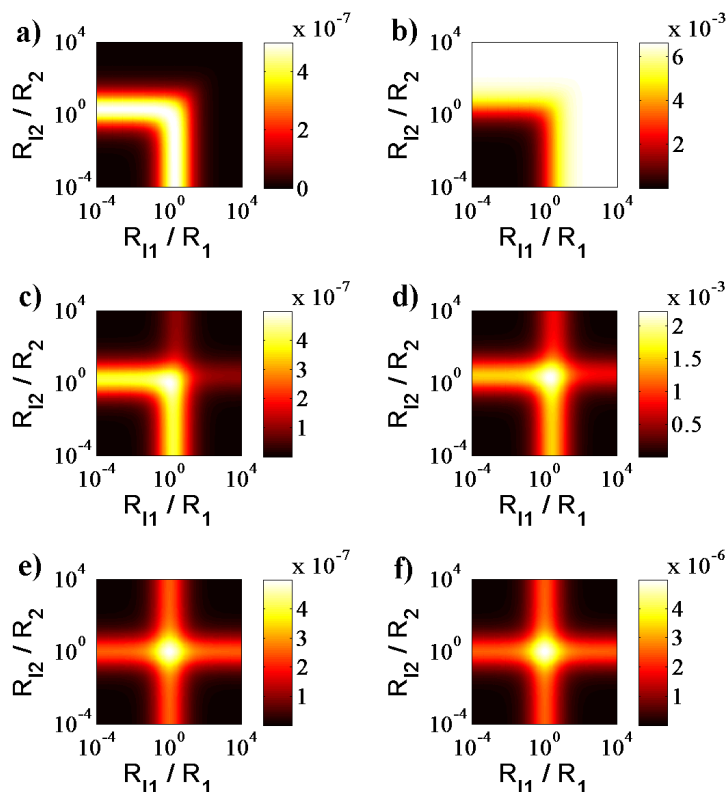


FIGURE 3.13 – Puissance (première colonne) et efficacité (seconde colonne) pour différentes valeurs de $|q|$ (ou, de manière équivalente, de ZT). a-b : $|q|=1$ ($ZT = \infty$), c-d : $|q| = 0.87$ ($ZT = 3$), e-f : $|q| = 0.05$ ($ZT = 0.003$) (extrait de [118]).

3.5 Système sans couplage fort

Nous terminons notre étude des générateurs couplés en analysant l'influence du paramètre de couplage q entre le courant électrique et le flux thermique sur le fonctionnement du système global. Pour cela nous considérons deux générateurs strictement identiques dont le coefficient de Seebeck et la résistance électrique interne sont fixés. Pour faire varier le paramètre de couplage q nous prenons donc la conductance à courant électrique nul K_0 comme variable. L'impact de q est mis en évidence sur la figure 3.13 où la puissance délivrée et l'efficacité du système en fonction des conditions de fonctionnement sont représentées pour différentes valeurs de q ($q = 1$, $q = 0.87$ et $q = 0.05$). Pour un couplage fort, $q = 1$, l'influence de chaque résistance de charge est fortement corrélée au point de fonctionnement de l'autre générateur. Quand le couplage n'est plus aussi fort et que des fuites thermiques apparaissent, les conditions de fonctionnement de chaque générateur deviennent de plus en plus indépendantes. Lorsque les fuites thermiques deviennent suffisamment importantes comparées au flux thermique convectif qui dépend de la valeur de chaque résistance de charge, la variation de la température T_m de l'interface entre les deux générateurs vis-à-vis de R_{ℓ_1} et R_{ℓ_2} est négligeable. Le fonctionnement de chaque générateur devient indépendant et les performances du système dans son ensemble s'obtiennent

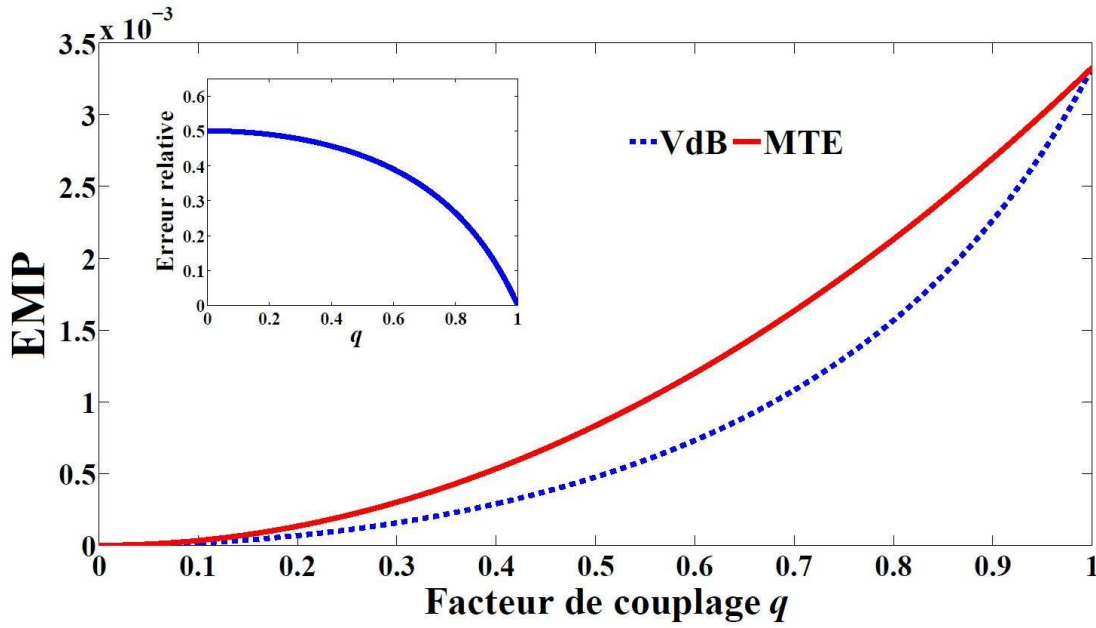


FIGURE 3.14 – Efficacité à maximum de puissance (EMP) en fonction de q . Comparaison entre les valeurs numériques pour le générateur thermoélectrique (MTE) et l’expression obtenue par Van den Broeck (VdB) [110]. En insert : erreur relative en fonction de q .

simplement en ajoutant les performances des générateurs pris séparément : il n’existe plus alors de corrélation entre les deux sous-systèmes.

Toujours en se basant sur une chaîne de machines thermiques décrites de manière très générale par le formalisme d’Onsager, Van den Broeck a également déterminé l’influence du paramètre q sur l’efficacité au maximum de puissance [110]. Il obtient l’expression suivante :

$$\eta_{P_{\max}} = 1 - \left(\frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}} \right)^{\rho/2} \quad (3.37)$$

où $\rho = q^2/(2 - q^2)$. On constate que dans le cas où le système fonctionne en couplage fort, cette expression permet de retrouver l’efficacité de Curzon-Ahlborn. Nous avons comparé ce résultat avec une simulation numérique obtenue pour un générateur thermoélectrique avec des contacts thermiques parfaits. La comparaison de la valeur numérique et de la valeur donnée par l’expression 3.37 est donnée sur la figure 3.14. L’erreur relative entre ces deux valeurs est donnée dans l’insert de cette figure. On constate que si les valeurs sont identiques pour $q = 1$ ce n’est plus le cas lorsque l’hypothèse de couplage fort est relaxée. L’expression 3.37 semble donc discutable.

3.6 Discussion

Pour une chaîne de machines thermiques telle que celle considérée dans [110], il existe plusieurs moyens de contrôler le fonctionnement du système dans son ensemble lorsque celui-ci est placé entre des réservoirs dont les températures sont fixées. En effet, on peut choisir d’imposer le profil de température entre chaque machines ou fixer le point de fonctionnement de chacune de celles-ci en définissant leur charge

respective. C'est cette seconde méthode que nous avons mise en œuvre dans cette section. Il faut cependant garder à l'esprit qu'il est impossible de fixer à la fois le point de fonctionnement de chaque machine et le profil de température : ces deux jeux de paramètre sont en effet dépendants l'un de l'autre notamment au travers du respect de la continuité des flux thermiques aux interfaces. Notre démarche est ainsi distincte de celle rencontrée dans les références [123] et [124].

Les résultats présentés dans cette section sont en désaccord avec ceux obtenus par Van den Broeck. Un tel écart s'explique par l'absence de dissipations internes dans la modélisation des machines thermiques génériques utilisées dans [110]. Nous avons souligné au début de ce chapitre que de telles dissipations sont nécessaires pour assurer la causalité du système en l'absence de contacts thermiques dissipatifs. Par conséquent, bien que revendiquant une appartenance au domaine de la thermodynamique à temps fini, le cas traité par Van den Broeck est donc tout aussi non causal que la machine de Carnot.

4 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons introduit le cadre de pensée défini par la thermodynamique à temps fini. Nous avons montré comment le générateur thermoélectrique pris comme un système modèle des processus couplés a permis de répondre à un certain nombre de questions jusque là sans réponses. L'utilisation du modèle introduit au chapitre 2 faisant intervenir des contacts thermiques dissipatifs entre le générateur et les réservoirs de température s'est révélé particulièrement adapté à l'étude de l'influence de la nature des irréversibilités sur l'efficacité au maximum de puissance, un coefficient de performance faisant l'objet de toute les attentions. Nous avons ainsi montré que l'efficacité de Curzon-Ahlborn n'est pas une expression universelle car elle ne s'applique qu'aux machines endoréversibles ; les machines exoréversibles sont, elles, associées à l'efficacité de Schmiedl-Seifert. Le modèle thermoélectrique pouvant varier continument d'une configuration à l'autre, nous avons également prouvé qu'il existe une transition continue entre ces deux valeurs. La remise en cause des résultats de Van den Broeck nous a ensuite poussé à étudier un système similaire à celui proposé dans [110] ; nous nous sommes limités cependant à l'assemblage de deux générateurs thermiquement en série par souci de simplification. Cette analyse nous a éclairés sur le rôle que jouent les dissipations internes sur les performances du système. Nous avons ainsi pu expliquer les variations attendues de l'efficacité au maximum de puissance dans la configuration exoréversible en faisant intervenir la notion de *recyclage* de l'énergie dissipée sous forme de chaleur au cours du processus de conversion.

Chapitre 4

De l'importance des dissipations internes

L'étude du générateur thermoélectrique dans le cadre de la thermodynamique à temps fini nous a amené à nous intéresser aux dissipations internes issues du processus de conversion d'énergie. Dans ce chapitre nous revenons sur la manière dont ces dissipations sont prises en compte de le formalisme d'Onsager. Nous discutons en particulier de la notion de modèle linéaire qui est associée à ce formalisme. Nous montrons ensuite grâce à l'évocation du démon de Maxwell le lien entre ce processus et la notion de mise en contact entre un réservoir et son environnement. Nous terminons enfin par une discussion sur leur prise en compte dans la thermodynamique à temps fini que nous illustrons par deux exemples : la détermination de l'efficacité au maximum de puissance pour les réfrigérateurs et la détermination des performances d'un générateur thermoélectrique en présence d'un champ magnétique.

1 Dissipations internes dans le formalisme d'Onsager

Le formalisme défini par Onsager [11] est particulièrement puissant pour traiter les phénomènes irréversibles linéaires. Nous montrons cependant que les relations forces-flux à l'échelle locale doivent être utilisées simultanément avec l'équation de conservation de l'énergie, c'est-à-dire le premier principe de la thermodynamique, pour faire apparaître la contribution des dissipations internes dans le bilan du flux thermique et donc pour traiter correctement la production d'entropie associée à la seconde loi.

1.1 Approche macroscopique

Lors de l'étude du fonctionnement du générateur thermoélectrique possédant des contacts thermiques réalistes [60], nous avons utilisé les relations suivantes entre les flux et les forces généralisées du système :

$$\begin{pmatrix} I \\ I_Q \end{pmatrix} = \frac{1}{R} \begin{pmatrix} 1 & \alpha \\ \alpha \bar{T} & \alpha \bar{T}^2 + RK_{I=0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta V \\ \Delta T \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

pour obtenir les conditions d'adaptation d'impédance thermique et électrique du générateur. Bien que les résultats obtenus soient valides et utiles d'un point de vue pratique, ils ne sont pas rigoureusement exacts : le modèle duquel l'équation 4.1 est dérivée ne reflète pas le comportement réel d'un convertisseur d'énergie pour une raison simple : le flux thermique est défini de manière unique puisque la température variant le long du dispositif a été remplacée par la température moyenne $\bar{T} = (T_{\text{chaud}} + T_{\text{froid}})/2$. Il est par conséquent impossible de satisfaire la condition de conservation d'énergie lorsque de la puissance électrique est produite si ce flux ne change pas. Cette approche reste cependant justifiée lors de la détermination des conditions optimales du système : l'approximation d'une production de puissance électrique faible devant le flux thermique moyen est vérifiée en pratique et permet l'obtention d'expressions analytiques de ces conditions. L'équation 4.1 apparaît donc comme une description approximative suffisante pour déterminer simplement des conditions de fonctionnement mais demeure insuffisante pour une véritable analyse thermodynamique d'une machine thermique. Dans le livre de Pottier [54], il est d'ailleurs précisé que cette description, qualifiée de *discrète*, ne peut s'appliquer que dans le cas où les grandeurs transportées sont conservées, ce qui n'est jamais le cas lors d'une conversion d'énergie. On peut alors se demander : comment doivent être modifiées les relations forces-flux pour décrire correctement ces processus de conversion ?

1.2 De Onsager à Ioffe

Pour décrire le fonctionnement d'un générateur thermoélectrique, Ioffe [29] a utilisé des relations similaires à l'équation 4.1 mais plutôt que d'utiliser le flux moyen, il a distingué le flux thermique entrant et le flux thermique sortant et a également considéré l'effet Joule dont la contribution est équirépartie entre les deux côtés du générateur. Cette description détaillée dans la chapitre 1 s'est révélée particulièrement fructueuse avec notamment la définition du facteur de mérite ZT . Nous montrons ici qu'il est possible d'obtenir le formalisme de Ioffe à partir des relations forces-flux données par Callen [13]. Comme nous venons de le souligner, ces relations ne sont pas valables à l'échelle macroscopique. En revanche à l'échelle locale elles décrivent parfaitement la dépendance linéaire des flux vis-à-vis des forces généralisées. Leur utilisation implique l'hypothèse d'équilibre local : les relations thermodynamiques définies pour une situation d'équilibre restent valables localement en chaque point du système. Ainsi, en tout point, la densité de courant électrique \vec{J} et la densité de courant thermique \vec{J}_Q sont reliées au champs électrique \vec{E} , le gradient du potentiel électrochimique, et au gradient de la température $\vec{\nabla}T$ par la matrice des coefficients cinétiques :

$$\begin{pmatrix} \vec{J} \\ \vec{J}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma & \alpha\sigma \\ \alpha\sigma T & \alpha^2\sigma T + \kappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E} \\ -\vec{\nabla}T \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

où T est la température *locale*, et α , σ et κ sont respectivement le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique à courant électrique nul du système. Pour illustrer le passage de cette description locale à la description globale de Ioffe, nous utilisons, par souci de simplification, un générateur à une seule dimension de longueur l et de section A opérant entre T_{chaud} et T_{froid} . Les coefficients

thermoélectriques sont de plus supposés constants.

La densité de courant thermique s'exprime à partir de 4.2 comme la somme d'un terme traduisant le transport convectif et d'un terme lié au transport conductif :

$$\vec{J}_Q(x) = \alpha T(x) \vec{J} - \kappa \vec{\nabla} T(x) \quad (4.3)$$

Les variations locales du flux thermiques deviennent alors :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_Q = \vec{\nabla} T \cdot \alpha \vec{J} - \kappa \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T \quad (4.4)$$

Puisque la conservation d'énergie pour le processus de conversion s'exprime par :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_Q = \vec{J} \cdot \vec{E} \quad (4.5)$$

pour une machine thermoélectrique, l'association des équations 4.4 et 4.5 conduit à l'équation de la chaleur (quelquefois appelée équation de Domenicali [132]) :

$$\kappa \frac{d^2 T}{dx^2} = -\frac{\vec{J}^2}{\sigma} \quad (4.6)$$

L'ajout de cette condition de conservation est ici la clé du passage de l'échelle microscopique locale à l'échelle macroscopique : elle assure la prise en compte de la conversion d'énergie qui fait défaut dans 4.1.

Pour poursuivre notre raisonnement nous devons maintenant prendre en compte les conditions aux limites pour la température : en plaçant les réservoirs thermiques chaud et froid respectivement à $x = 0$ et $x = l$, nous définissons ainsi $T(0) = T_{\text{chaud}}$ and $T(l) = T_{\text{froid}}$. La solution de l'équation (4.6) donne le gradient de température en chaque point du système :

$$\frac{dT(x)}{dx} = -\frac{T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}}{l} + \frac{\vec{J}^2(l - 2x)}{2\sigma\kappa} \quad (4.7)$$

et en injectant cette expression dans l'équation (4.3) nous obtenons le profil complet de la densité du courant thermique le long du générateur thermoélectrique. Les flux thermiques entrant et sortant sont définis respectivement par $I_{Q_{\text{entrant}}} = AJ_Q(0)$ et $I_{Q_{\text{sortant}}} = AJ_Q(l)$, et leurs expressions sont donc :

$$\begin{aligned} I_{Q_{\text{entrant}}} &= \alpha T_{\text{chaud}} I + K(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}) - \frac{1}{2} R I^2 \\ I_{Q_{\text{sortant}}} &= \alpha T_{\text{froid}} I + K(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}) + \frac{1}{2} R I^2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

avec $K = \kappa A/l$ étant la conductance thermique, $R = l/(A\sigma)$ étant la résistance électrique, et $I = AJ$ étant le courant électrique. Nous retrouvons donc bien les équations utilisées par Ioffe : l'approche jugée plutôt empirique de Ioffe est ainsi en réalité une conséquence directe du formalisme d'Onsager appliqué à la thermoélectricité. De plus, nous avons montré que si aucun terme dissipatif n'apparaît explicitement dans 4.2 le changement d'échelle faisant intervenir la conservation de l'énergie conduit naturellement à la prise en compte de l'effet Joule sur le comportement global du système.

1.3 Discussion sur le concept de modèle linéaire

Les expressions des flux thermiques entrant et sortant données par l'équation 4.8 font intervenir un terme quadratique vis-à-vis du courant électrique I : le modèle peut-il encore être considéré comme linéaire ? Dans un article récent, Izumida et Okuda [133] présentent un modèle pour les machines thermiques irréversibles qu'ils qualifient de *minimally non linear* : ces auteurs proposent d'étendre le modèle force-flux macroscopique en distinguant le flux thermique entrant et le flux thermique sortant et en faisant intervenir pour chacun un terme supplémentaire quadratique afin de prendre en compte le comportement non linéaire du système. Au vue du raisonnement précédant basé sur l'utilisation du modèle linéaire locale proposé par Onsager il apparaît que ces termes supplémentaires introduits de façon ad hoc dans [133] sont en réalité une conséquence inévitable de la linéarité du système : le qualificatif non linéaire n'est donc pas adapté. On retrouve déjà cette idée dans un célèbre article de Callen et Welton [134] où un système linéaire est défini comme un système au sein duquel l'énergie dissipée dépend du carré de la force appliquée : “*The system may be said to be linear if the power dissipation is quadratic in the magnitude of the perturbation*”. Puisque par définition pour ce type de système les flux sont proportionnels aux forces appliquées, il est normal que la puissance dissipée dépende proportionnellement de I^2 . Cette puissance dissipée se traduit comme une perte qui se soustrait à la puissance produite par le travail de la force motrice. Dans le cas du générateur thermoélectrique la puissance réellement produite vaut ainsi :

$$P = \alpha(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})I - RI^2 \quad (4.9)$$

Par conséquent tout modèle linéaire devrait faire apparaître ce terme de dissipation quadratique afin que la conservation de l'énergie dans le système soit respectée. On peut dès lors s'interroger sur la validité d'un modèle visant à traiter de la conversion d'énergie mais dont la *contribution dissipative* serait absente ; c'est pourtant le cas dans le modèle mésoscopique proposé par Butcher [135] basé sur le formalisme de Landauer. Le formalisme proposé par Butcher, assez utilisé dans la littérature, fait ainsi apparaître la condition d'une divergence nulle du courant thermique dans le système étudié : les dissipations internes sont alors totalement négligées. Il faut cependant souligner que le formalisme de Landauer permet bien de prendre en compte cette divergence, voir par exemple la référence [136].

Afin de comprendre pourquoi les dissipations internes sont si souvent négligées malgré leur rôle important dans le bilan énergétique, nous revenons sur la confusion entre modélisation discrète et modélisation continue des systèmes thermodynamiques que l'on rencontre dans plusieurs articles récents : les affinités thermodynamiques sont en effet souvent exprimées sous la forme d'une combinaison erronée de la définition locale utilisée pour les milieux continus, i.e., les gradients des potentiels thermodynamiques, et de la définition discrète, i.e., les différences de potentiels thermodynamiques entre le côté chaud et le côté froid de la machine thermique. Pour exprimer clairement le problème, nous associons aux affinités thermodynamiques \mathcal{F} les notations suivantes : *discret*, *local*, et *mixte* ; cette dernière notation exprime la combinaison de la description continue et de la description locale. Dans le cas de la description discrète d'une machine thermoélectrique, les affinités sont $\mathcal{F}_1^{(\text{discret})} = -(\mu_{\text{chaud}}/T_{\text{chaud}} - \mu_{\text{froid}}/T_{\text{froid}})$ et $\mathcal{F}_2^{(\text{discret})} = 1/T_{\text{chaud}} - 1/T_{\text{froid}}$ (μ_{chaud} et μ_{froid} étant respectivement le potentiel électrochimique du côté chaud et

du côté froid de la machine) [53]; nous avons souligné cependant que cette description ne permet pas de prendre en compte correctement le processus de conversion d'énergie. Dans plusieurs articles ces affinités sont plutôt exprimées comme $\mathcal{F}_1^{(\text{mixte})} = -(\mu_{\text{chaud}} - \mu_{\text{froid}})/T$ et $\mathcal{F}_2^{(\text{mixte})} = -(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})/T^2$ où T est la température du système. Ces définitions doivent être comparées à celles correspondant à la description locale : $\mathcal{F}_1^{(\text{local})} = -\nabla\mu/T$ et $\mathcal{F}_2^{(\text{local})} = -\nabla T/T^2$ [57]. Nous constatons alors que $\mathcal{F}_1^{(\text{mixte})}$ et $\mathcal{F}_2^{(\text{mixte})}$ sont obtenues en remplaçant les gradients du potentiel électrochimique local et de la température locale par les différences de ces quantités prise de chaque côté du système comme si la description était discrète. Le problème principal réside dans le fait que la température T ne peut plus alors être considérée comme la température locale et qu'elle ne peut donc plus être définie puisque le système est hors d'équilibre. Il est possible que cette confusion soit l'une des raisons qui expliquent que l'effet des dissipations internes est si souvent négligé : ce mélange de notations dans la formulation des relations d'Onsager amène à considérer tous les systèmes comme discrets et par conséquent, puisque la distribution des potentiels thermodynamiques à l'intérieur du système reste indéterminée, les dissipations internes sont tout simplement oubliées.

2 Les frictions : un démon à part entière

Le démon de Maxwell introduit, comme son nom l'indique, par Maxwell en 1871 dans son livre *Théorie de la chaleur* [137], est une expérience de pensée proposée pour comprendre les limites de validité de la seconde loi de la thermodynamique. Plus de 140 ans après sa naissance, ce démon continue d'être un sujet de recherche débattu et ne bénéficiant pas encore d'un consensus. Puisque son rôle consiste à mettre en relation des systèmes différents, problématique au cœur de la thermodynamique à temps fini, il est pour nous un moyen de proposer un regard différent sur les dissipations internes.

2.1 Le démon de Maxwell

Principe

Afin de vérifier que la seconde loi de la thermodynamique reste valable à l'échelle microscopique, Maxwell a imaginé un être (ce n'est que plus tard que Kelvin le qualifia de *démon*) pouvant voir chacune des molécules constituant un gaz. D'après Maxwell, avec cette extraordinaire faculté, cet être pourrait alors faire diminuer l'entropie : en considérant un système isolé rempli d'un gaz dont la température est homogène mais séparés en deux compartiments par une paroi munie d'une porte microscopique, le démon pourrait trier les molécules de gaz en ouvrant et fermant la porte pour que les molécules les plus rapides passent préférentiellement dans l'un des deux compartiments et les plus lentes dans l'autre comme l'illustre la figure 4.1. Une différence de température entre les deux sous-systèmes serait ainsi établie et par conséquent, puisque Maxwell suppose qu'aucun travail n'a été fourni au cours de cette opération, la seconde loi serait violée.

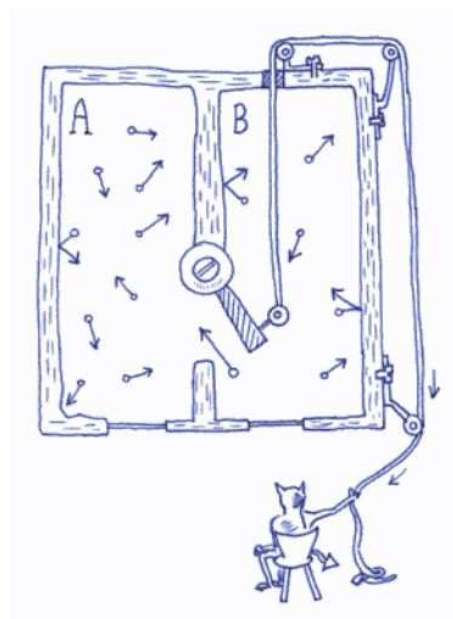
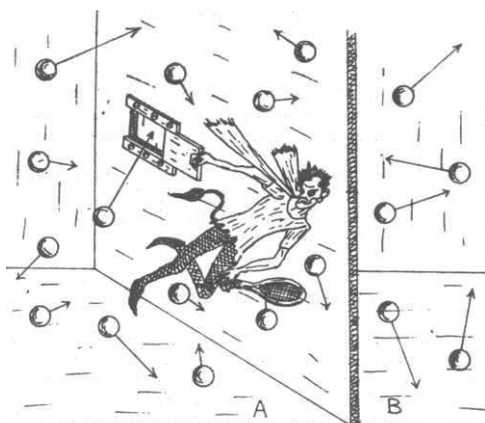


FIGURE 4.1 – Le démon de Maxwell vu par Georges Gamow [138] (à gauche) et par Stephen et Katherine Blundell [63] (à droite).

Exorcismes

Très vite les physiciens ont essayé de trouver une “parade” à cet être surnaturel semblant bouleverser l’ordre naturel des choses. L’un des premiers à proposer une résolution du paradoxe fut Smoluchowski : en identifiant le démon à un dispositif autonome à l’intérieur de l’enceinte, il a montré que si le démon peut utiliser les fluctuations thermiques, il doit y être lui-même sensible ; ainsi la diminution de l’entropie du système se traduit par une augmentation des fluctuations du démon qui ne peut plus effectuer son travail de triage de molécules [139]. Il a proposé plusieurs exemples d’un tel système, notamment une porte battante microscopique séparant les deux enceintes actionnée par les particules elles-même, ainsi qu’un système basé sur une roue à rochet qui a été popularisé par la suite par Feynman [140] et qui sera examiné plus en détails dans le prochain chapitre. Ainsi l’exorcisme proposé par Smoluchowski est un *exorcisme par les fluctuations* [141].

S’il a exclu la possibilité d’un démon “autonome”, Smoluchowski n’a toutefois pas exclu la possibilité qu’un démon intelligent puisse effectivement réduire l’entropie du système et ainsi permettre l’obtention du mouvement perpétuel (cité dans [142]) : *“A perpetual motion machine therefore is possible if - according to the general method of physics- we view the experimenting man as a sort of deus ex machina, one who is continuously and exactly informed of the existing state of nature and who is able to start or interrupt the macroscopic course of nature at any moment without expenditure of work. Therefore he would definitely not have to possess the ability to catch single molecules like Maxwell’s demon, although he would definitely be different from real living beings in possessing the above abilities. In eliciting any physical effect by action of the sensory as well as the motor nervous systems a degradation of energy is always involved, quite apart from the fact that the very existence of a nervous system is dependent on continual dissipation of energy”*¹.

1. Dans la version anglaise du texte de Szilard [143], ce paragraphe n’est pas englobé dans la

En 1929, Szilard a examiné cette possibilité en introduisant son fameux modèle : une machine de Carnot dont le fluide n'est constitué que d'une seule particule et qui est contrôlée par un être intelligent susceptible de mesurer la position de la particule [142]. A défaut de proposer une véritable résolution du paradoxe, il a mis en évidence les points importants du problème qui seront repris par la suite : la mesure, l'information et la mémorisation de cette information [143]. Ainsi Brillouin, qui se frotta également au démon de Maxwell, suggéra que la seconde loi était sauvée grâce à la nécessité d'acquiescer de l'information par la mesure [144]. Une autre théorie enfin, proposée par Landauer en 1961, repose sur l'idée que le démon doit stocker de l'information pour assurer son rôle de "trieur de molécules" [145]. La seconde loi est alors respectée car d'après Landauer, il est nécessaire que le démon oublie l'information concernant les molécules déjà triées pour s'intéresser à d'autres molécules, compensant ainsi la destruction d'entropie associée au changement de compartiment de la molécule. Ainsi, d'après Landauer, une énergie minimale valant $k_B \ln 2$ doit être dissipée dans l'environnement à chaque fois qu'un bit logique d'information est effacé. Cette théorie, intimement liée à la théorie de l'information, est aujourd'hui largement acceptée même si quelques-uns doutent de son bien-fondé (voir par exemple la référence [141]). Les articles les plus importants sur le démon de Maxwell sont regroupés dans le livre de Leff et Rex [143, 146].

2.2 Le démon de Carnot et les frictions

Dans la citation précédente de Smoluchowski, l'expression *deus ex machina* n'est pas sans rappeler une des hypothèses associées à la machine de Carnot : lorsque la pression interne du système varie, la pression externe est supposée suivre cette variation. Comment est-il possible que la charge, puisque c'est bien cette pression extérieure qui reçoit le travail fourni par la machine, s'adapte à tout instant à l'état interne du système ? Il y a donc bien un *deus ex machina* dans cette expérience de pensée. Ce *démon de Carnot*, dont le travail consiste à assurer en permanence l'égalité des pressions et qui opère infiniment lentement, n'est en rien une menace pour la seconde loi contrairement au démon de Maxwell ; il n'a ainsi pas suscité autant d'intérêt bien que son but soit également d'assurer un contact entre deux systèmes.

Que se passe-t-il si la variation de pression interne devient trop rapide pour que le démon de Carnot puisse la suivre ? Le piston subit alors une différence de pression qui provoque une accélération de celui-ci. Cette augmentation de vitesse va alors se traduire par l'apparition de dissipations liées aux forces de frottement : cette force supplémentaire permet d'avoir de nouveau un équilibre statique du piston. Les frottements ont dans ce cas joué le rôle du démon de Carnot puisque en compensant la force due à la différence des pressions ils donnent l'illusion que l'équilibre des pressions est satisfait. En négligeant le caractère transitoire, on pourrait dire que les frictions sont un démon qui assure l'échange entre deux systèmes (ici l'intérieur de la chambre du piston et l'extérieur) en évitant les divergences. Plus l'échange est rapide, plus la quantité d'énergie dissipée est importante. Cette énergie dissipée est alors répartie entre les deux systèmes mis en contacts. On notera que pour cet exemple du piston adiabatique, il n'y a pas besoin de supposer la pré-existence de

citation du texte de Smoluchowski mais il en fait bien partie

frottements puisqu'ils apparaissent naturellement de manière dynamique [147, 148].

Revenons maintenant au démon de Maxwell tel qu'il est dessiné par Gamov sur la figure 4.1 : Maxwell a supposé que le fait d'actionner la trappe se fait sans aucun travail de la part du démon si l'inertie et les frottements sont négligés. Il semble que, même en faisant de telles hypothèses, de l'énergie doit nécessairement être dissipée : pour mettre en mouvement la trappe, il faut lui communiquer de l'énergie sous forme d'impulsion. Le problème en l'absence totale de frottements est que la trappe va s'ouvrir et se fermer continuellement suite aux chocs élastiques puisque l'énergie qu'on lui a communiqué ne peut se dissiper. Il faut donc nécessairement dissiper l'énergie stockée dans la trappe sous forme de chaleur². En supposant que cette énergie est rejetée dans un réservoir associé à la trappe, on peut réduire la production d'entropie en supposant que la température de ce réservoir est très élevée mais on retrouve alors le cas évoqué par Smoluchowski [139] où les fluctuations thermiques de la trappe sont très grandes : le dispositif ne fonctionne plus. A l'inverse si la température du réservoir est faible, la position de la trappe fluctue peu mais l'énergie dissipée conduit à une production d'entropie importante. Le démon de Maxwell produit donc de l'entropie au cours de sa mission.

Cette production d'entropie est d'autant plus importante que l'énergie donnée à la trappe pour son ouverture est grande. Or, pour garantir une sélection des molécules les plus rapides, il faut que le mouvement de la porte soit encore plus rapide que ces molécules. On peut supposer aisément que la rapidité du mouvement de la trappe croît avec l'énergie fournie. Ainsi plus les molécules à trier seront rapides plus la dissipation sera importante. On retrouve ici l'idée déjà présente dans l'exemple précédent du piston adiabatique.

En conclusion de cette section on pourrait donc dire qu'un échange entre deux systèmes (ou sous-systèmes) semble donc toujours être accompagné d'une dissipation d'énergie qui est d'autant plus grande que l'échange est rapide. Ainsi seul un échange infiniment long pourrait se produire sans pertes. Un article récent où du travail est extrait d'un système quantique sans dissipations [149] semble cependant remettre en cause l'affirmation précédente. Il serait intéressant de vérifier si un tel processus est physiquement possible.

On notera également que ce point de vue sur le démon de Maxwell présente l'avantage de réunir la vision de Smoluchowski et Feynman faisant intervenir les fluctuations avec celui de Landauer basé sur l'idée d'effacement de l'information : en effet, il est nécessaire qu'un élément du système "oublie" ; cependant, contrairement à la vision de Landauer selon laquelle c'est la mémoire du démon qui doit être effacée, on constate ici que c'est la mémoire de la trappe. L'énergie qui lui a été fournie doit effectivement être perdue pour que la trappe oublie qu'elle a été ouverte.

3 Dissipations internes et thermodynamique à temps fini

L'utilisation du modèle exoréversible, basé sur la prise en compte des dissipations internes, a permis d'expliquer dans le chapitre précédent l'origine de l'efficacité

2. Cette hypothèse est d'ailleurs faite, bien que peu mise en avant, dans la roue à rochet de Feynman [140] : après chaque transfert l'énergie contenue dans le ressort est dissipée.

de Schmiedl-Seifert qui demeurait jusqu'alors mal comprise. Nous utilisons maintenant la discussion de la section précédente pour revenir sur des résultats récents de la thermodynamique à temps fini, et plus particulièrement sur l'expression de l'efficacité au maximum de puissance pour les machines de Carnot dites à "faible dissipation" [150]. Nous montrons ensuite que le formalisme utilisé pour ces machines convient également pour les machines autonomes bien que l'interprétation soit alors différente. Nous soulignons enfin l'impact de la prise en compte des processus dissipatifs des machines thermiques à l'aide de deux exemples.

3.1 Prise en compte des étapes adiabatiques

Dans la référence [150], Esposito et ses collaborateurs étudient le cas particulier d'une machine de Carnot fonctionnant avec une "faible dissipation", c'est-à-dire que les échanges de chaleur avec les réservoirs s'expriment comme la somme d'un terme correspondant à la limite de fonctionnement réversible de la machine, $T\Delta S$ et d'un terme traduisant les dissipations :

$$\begin{aligned} Q_{\text{entrant}} &= T_{\text{chaud}} \left(\Delta S - \frac{\Sigma_{\text{chaud}}}{\tau_{\text{chaud}}} \right) \\ Q_{\text{sortant}} &= T_{\text{froid}} \left(\Delta S + \frac{\Sigma_{\text{froid}}}{\tau_{\text{froid}}} \right) \end{aligned} \tag{4.10}$$

Les termes de dissipation sont supposés inversement proportionnels aux durées des étapes isothermes, τ_{chaud} et τ_{froid} , associées respectivement aux températures T_{chaud} et T_{froid} . Les coefficients de proportionnalité Σ_{chaud} et Σ_{froid} dépendent du mécanisme par lequel le comportement de la machine dévie du fonctionnement réversible. Cette opacité sur l'origine physique des irréversibilités est regrettable car cela peut conduire à des interprétations erronées de ces équations. On est ainsi en droit de se demander si ces irréversibilités proviennent de phénomènes de friction ou au contraire de contacts thermiques finis qui auraient été englobés dans la description de la machine.

Dans cet article, la puissance produite au cours du cycle thermodynamique ne fait intervenir que les durées des étapes isothermes. Cette hypothèse revient à négliger la contribution des étapes adiabatiques en supposant que leur contribution à la production d'entropie est négligeable quel que soit le temps de ces étapes : il est alors préférable de considérer ces étapes comme instantanées puisque c'est le cas le plus favorable vis-à-vis de l'optimisation des performances. Cette simplification ne peut cependant être justifiée que si la production d'entropie est uniquement associée aux étapes isothermes, c'est-à-dire si la machine est équivalente à une machine endoréversible dont les contacts thermiques seraient englobés dans la délimitation de la machine utilisée dans la référence [150]. En revanche si un phénomène de friction entre en jeu, d'après la discussion de la section précédente, il est nécessaire que la friction, et donc la production d'entropie, soit présente durant l'ensemble du cycle pour garantir la connexion entre la machine et sa charge à tout instant. Dans ce cas l'expression de l'efficacité au maximum de puissance obtenue par Esposito et coll. n'est plus valable.

Récemment, Wang et He [151] ont proposé de prendre en compte la production d'entropie durant l'ensemble des étapes du cycle lorsque des frictions sont mises en jeu. Leur travail prolonge ainsi l'article d'Esposito et coll. [150] au cas exoréversible. Pour optimiser cette machine périodique et obtenir l'efficacité au maximum de puissance, Wang et He utilisent donc quatre variables, les durées de chacune des étapes du cycle, contre seulement deux dans la référence [150]. Les valeurs de ces durées conduisant à une maximisation de la puissance produite sont données dans la référence [151] en fonction des paramètres de la machine thermique. On constate que cette optimisation est relativement fastidieuse à cause du nombre de paramètres de contrôle. Il est possible cependant d'optimiser beaucoup plus facilement une machine autonome, telle qu'un générateur thermoélectrique, puisque dans ce cas un seul paramètre définit le point de fonctionnement.

3.2 Cas des machines autonomes

Tandis que les machines classiques sont cycliques, c'est-à-dire qu'elles ont besoin d'un paramètre de contrôle externe qui dépend du temps pour décrire l'ensemble de leur cycle thermodynamique, les machines autonomes correspondent à un régime stationnaire hors équilibre imposé de manière externe par des conditions aux limites, notamment sur les potentiels, indépendantes du temps, ce qui signifie que l'ensemble des étapes du cycle se produisent simultanément mais dans des parties distinctes de la machine. Le formalisme d'Onsager est particulièrement adapté à la description de ces machines comme nous avons pu le voir dans le cas de la machine thermoélectrique. En continuant de nous appuyer sur cet exemple, nous montrons maintenant que les expressions, notamment pour l'efficacité au maximum de puissance, obtenus par Esposito et coll. [150] s'appliquent aux modèles de machines thermiques autonomes dans le cas général même si, comme nous l'avons souligné, elles ne sont pas adaptées aux modèles de machines cycliques incluant des phénomènes de friction ; l'interprétation des équations est cependant assez différentes.

Parmi les machines autonomes, dont plusieurs exemples sont donnés dans la référence [152], la machine thermoélectrique présente l'intérêt de décrire un cycle de Carnot : les échanges de chaleur avec les réservoirs thermiques correspondent en effet aux étapes isothermes tandis que le transport au travers du générateur et de la charge électrique correspondent aux étapes adiabatiques. Nous utilisons une fois de plus l'hypothèse de couplage fort : les fuites thermiques sont supposées négligeables. Ainsi, d'après 4.8, les flux thermiques entrant et sortant du générateur sont

$$\begin{aligned}
 I_{Q_{\text{entrant}}} &= \alpha T_{\text{chaud}} I - \frac{1}{2} R I^2 \\
 I_{Q_{\text{sortant}}} &= \alpha T_{\text{froid}} I + \frac{1}{2} R I^2
 \end{aligned}
 \tag{4.11}$$

Ces expressions reflètent le comportement *global* de la machine : elles donnent la chaleur échangée avec les réservoirs thermiques en faisant intervenir les dissipations de l'ensemble du cycle au travers des termes associés à l'effet Joule et non pas seulement les dissipations produites durant les étapes isothermes comme c'est le cas dans la référence [150]. En ramenant ces dissipations totales à une contribution effective durant les étapes isothermes nous sommes en mesure d'exprimer la chaleur échangée

sous une forme similaire à celle donnée dans la référence [150]. Nous considérons pour cela une durée de fonctionnement de la machine τ ; ainsi sur cet intervalle de temps on exprime la chaleur entrante et sortante de la machine comme $Q_{\text{entrant}} = \tau I Q_{\text{entrant}}$ et $Q_{\text{sortant}} = \tau I Q_{\text{sortant}}$. Puisque le courant électrique I vaut alors $I = eN/\tau$ avec e la charge électrique élémentaire et N le nombre de porteurs de charge entrant dans la machine durant la durée τ (un nombre de particules identique quitte également la machine par le côté opposé puisqu'en régime stationnaire la divergence du flux de particule est nulle), nous obtenons :

$$\begin{aligned} Q_{\text{entrant}} &= T_{\text{chaud}} \left(\alpha e N - \frac{Re^2 N^2}{2\tau T_{\text{chaud}}} \right) \\ Q_{\text{sortant}} &= T_{\text{froid}} \left(\alpha e N + \frac{Re^2 N^2}{2\tau T_{\text{froid}}} \right) \end{aligned} \quad (4.12)$$

qui ont bien une forme similaire à 4.10 : la chaleur échangée s'exprime comme la somme d'une contribution réversible et d'une contribution irréversible pour chaque étape isotherme. L'entropie réversible échangée vaut $\Delta S = \alpha e N$, c'est-à-dire le produit du nombre de particules échangées durant un temps τ par αe , une quantité parfois appelée *entropie par particule* [13]. Les contributions irréversibles sont bien inversement proportionnelles à τ , les coefficients de proportionnalité étant respectivement $\Sigma_{\text{chaud}} = Re^2 N^2 / (2T_{\text{chaud}})$ et $\Sigma_{\text{froid}} = Re^2 N^2 / (2T_{\text{froid}})$.

Bien que les expressions obtenues ici soient identiques à celles de Esposito et ses collaborateurs, l'interprétation physique est complètement différente : nous observons que l'entropie produite durant le cycle est inversement proportionnelle au temps τ , rappelant ainsi l'hypothèse de faible dissipation, mais cette durée n'est cependant associée à aucun processus thermodynamique particulier, adiabatique ou isotherme. De plus les coefficients Σ_{chaud} et Σ_{froid} ne représentent pas la même réalité physique que dans l'article d'Esposito et coll. [150] où ils reflètent seulement la production d'entropie durant les étapes isothermes tandis que dans notre cas ils rendent compte de l'entropie produite durant la totalité du cycle. Il est intéressant toutefois de constater que ces deux approches différentes pour deux catégories de machines distinctes mènent aux mêmes expressions mathématiques.

Nous nous préoccupons maintenant de l'optimisation des machines autonomes. Le nombre de particules N rentrant dans la machine durant un temps τ est supposé constant. Ainsi la variable utilisée pour obtenir la maximisation de puissance est τ . Nous soulignons qu'une seule variable est nécessaire pour piloter une machine autonome et donc pour optimiser sa puissance. Cette constatation est cohérente avec le fait que le point de fonctionnement d'une machine autonome est fixé par la valeur de la charge. Dans le cas du générateur thermoélectrique ce paramètre est la valeur de la résistance électrique de charge R_ℓ . Contrôler R_ℓ ou τ est équivalent puisque ces deux variables sont reliées au travers de la définition du courant électrique I qui pourrait d'ailleurs également servir de paramètre de contrôle : comme $I = eN/\tau = \alpha \Delta T / (R + R_\ell)$, nous avons en effet $\tau = eN(R + R_\ell) / \alpha \Delta T$.

La définition de la puissance produite est $P = (Q_{\text{entrant}} - Q_{\text{sortant}}) / \tau$, nous en déduisons donc que :

$$P = \frac{(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})\Delta S - (T_{\text{chaud}}\Sigma_{\text{chaud}} + T_{\text{froid}}\Sigma_{\text{froid}})/\tau}{\tau} \quad (4.13)$$

et que le maximum de puissance est obtenu pour :

$$\tau = 2 \frac{T_{\text{chaud}} \Sigma_{\text{chaud}} + T_{\text{froid}} \Sigma_{\text{froid}}}{(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}) \Delta S} \quad (4.14)$$

De plus, comme $\eta = (Q_{\text{entrant}} - Q_{\text{sortant}})/Q_{\text{entrant}}$, l'efficacité au maximum de puissance est alors :

$$\eta_{MP} = \frac{\eta_C}{2 - \frac{T_{\text{chaud}} \Sigma_{\text{chaud}}}{T_{\text{froid}} \Sigma_{\text{froid}} + T_{\text{chaud}} \Sigma_{\text{chaud}}} \eta_C} \quad (4.15)$$

qui, en utilisant les expressions de Σ_{chaud} et Σ_{froid} , se simplifie en :

$$\eta_{MP} = \frac{\eta_C}{2 - \frac{1}{2} \eta_C} \quad (4.16)$$

Nous retrouvons ainsi l'expression de Schmiedl-Seifert (où $\gamma = 1/2$) déjà obtenue pour le générateur thermoélectrique exoréversible dans le chapitre précédent.

Nous généralisons maintenant notre analyse au-delà du seul cas thermoélectrique pour lequel les dissipations sont également réparties entre le réservoir chaud et le réservoir froid. Pour cela nous considérons une machine autonome avec hypothèse de couplage fort mais dont la répartition de la chaleur dissipée est donnée par le coefficient β défini comme la proportion de chaleur dissipée retournant vers le réservoir chaud. Les flux thermiques deviennent ainsi :

$$I_{Q_{\text{entrant}}} = \alpha T_{\text{chaud}} I - \beta R I^2 \quad (4.17)$$

$$I_{Q_{\text{sortant}}} = \alpha T_{\text{froid}} I + (1 - \beta) R I^2$$

En suivant le même raisonnement que précédemment on obtient de nouveau l'équation 4.10, mais où cette fois les coefficients Σ_{chaud} et Σ_{froid} sont

$$\Sigma_{\text{chaud}} = \frac{e^2 N^2 \beta R}{T_{\text{chaud}}} \quad (4.18)$$

$$\Sigma_{\text{froid}} = \frac{e^2 N^2 (1 - \beta) R}{T_{\text{froid}}}$$

Finalement, en substituant ces deux relations dans l'équation 4.15, nous retrouvons l'efficacité de Schmiedl-Seifert dans son expression la plus générale :

$$\eta_{MP} = \frac{\eta_C}{2 - \beta \eta_C} \quad (4.19)$$

L'interprétation physique du paramètre γ intervenant dans η_{SS} est le principal résultat de ce raisonnement basé sur les expressions utilisées dans la référence [150] : en effet, puisque d'après l'expression 4.19 $\gamma = \beta$, ce coefficient est égal à la proportion de chaleur dissipée qui retourne vers le réservoir chaud. Ce résultat doit être comparé à l'expression de γ donnée par Schmiedl et Seifert (équation 32 de la référence [111]) : γ est introduit en utilisant des paramètres appelés *actions irréversibles* correspondant à $\Sigma_{\text{chaud}} T_{\text{chaud}}$ et $\Sigma_{\text{froid}} T_{\text{froid}}$. L'expression donnée pour γ est $\gamma = 1/(1 + \sqrt{\beta/(1 - \beta)})$ et ne correspond donc pas à notre expression. Cette

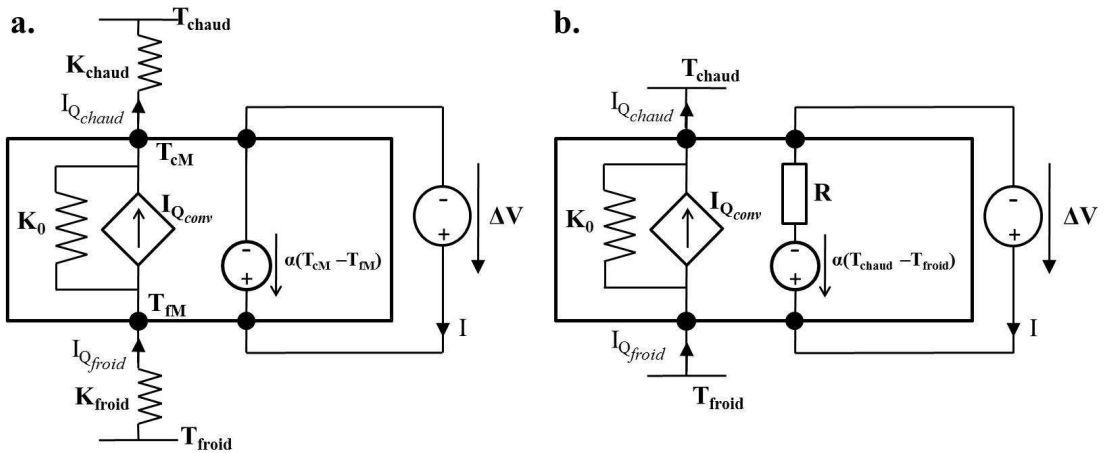


FIGURE 4.2 – Description de la machine thermique en régime de réfrigération : a. Machine endoréversible, b. Machine exoréversible.

différence s’explique toutefois par le fait que les hypothèses faites ne sont pas les mêmes : Schmiedl et Seifert utilisent une machine périodique et non une machine autonome. De plus ils négligent la contribution des étapes adiabatiques tout comme Esposito et coll. [150] ce qui se traduit d’ailleurs par des discontinuité de potentiels appliquées à la machine ; les auteurs parlent de “sauts soudains” de potentiels [111].

3.3 Optimisation à temps fini en mode réfrigérateur

Dans le chapitre précédent nous avons vu que les machines thermiques fonctionnant en générateur possèdent des étalons bien définis pour l’efficacité au maximum de puissance avec l’efficacité de Curzon-Ahlborn et l’efficacité de Schmiedl-Seifert. L’équivalent pour le fonctionnement en réfrigérateur du coefficient de performance défini dans le cadre de la thermodynamique à temps fini ne bénéficie pas de valeurs-étalons aussi claires. Il n’existe pas en effet d’expression simple associée à l’efficacité au maximum de “puissance de refroidissement”, cette puissance étant défini comme le flux thermique $I_{Q_{\text{froid}}}$ s’échappant du réservoir froid grâce à la machine. En réalité il n’existe même pas de consensus sur le fait que la puissance de refroidissement devrait être utilisée en lieu et place de la puissance dans le régime de réfrigération. On trouve ainsi dans la littérature plusieurs articles présentant une expression comme étant l’équivalent en mode réfrigération de l’efficacité de Curzon-Ahlborn bien que la maximisation de $I_{Q_{\text{froid}}}$ ne soit pas à la base du raisonnement. En utilisant toujours la machine thermoélectrique comme système de référence, nous détaillons ici les difficultés rencontrées dans la définition d’un équivalent en réfrigération de η_{CA} dans le cas d’un modèle endoréversible et nous montrons que grâce à la prise en compte des dissipations internes ces difficultés sont levées.

Modèle thermoélectrique

Nous utilisons pour mener cette étude le modèle de module thermoélectrique proposé dans le chapitre 2 mais avec cette fois un fonctionnement en régime réfrigérateur. Nous n’étudions pas ici l’ensemble des configurations possibles de ce modèle

comme cela a été fait dans la chapitre 3 mais nous nous concentrons sur les cas limites que sont le modèle endoréversible et le modèle exoréversible représentés sur la figure 4.2.a et sur la figure 4.2.b. La convention de sens pour les flux thermiques et la charge électrique est inversée par rapport à la description du générateur thermoélectrique. Dans le cas du fonctionnement générateur la partie convective du flux thermique $I_{Q_{\text{conv}}}$ ne peut plus être représentée par une conductance thermique équivalente, cette contribution est donc vue comme une source de courant contrôlée par la valeur du courant électrique I : $I_{Q_{\text{conv}}} = \alpha T I$. Bien que la conductance thermique à courant électrique nul K_0 apparaisse sur les schémas, celle-ci est considérée comme étant négligeable : nous nous plaçons dans l'hypothèse d'un couplage fort entre les flux comme dans le cas du fonctionnement en générateur.

Pour déterminer le point de fonctionnement correspondant au refroidissement maximum puis l'efficacité en ce point nous devons connaître les flux thermiques entrant et sortant du réfrigérateur thermoélectrique. Pour le modèle endoréversible, le flux thermique de chaque côté du module n'est constitué que d'une contribution convective. La température locale à considérer n'est cependant pas celle des réservoirs. La présence des contacts thermiques K_{chaud} et K_{froid} impliquent que T_{cM} et T_{fM} les températures du module du côté chaud et du côté froid sont différentes de T_{chaud} et T_{froid} . La continuité du flux thermique aux interfaces nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} I_{Q_{\text{chaud}}} &= \alpha T_{\text{cM}} I = K_{\text{chaud}} (T_{\text{cM}} - T_{\text{chaud}}) \\ I_{Q_{\text{froid}}} &= \alpha T_{\text{fM}} I = -K_{\text{froid}} (T_{\text{fM}} - T_{\text{froid}}) \end{aligned} \quad (4.20)$$

On en déduit que les expressions des températures T_{cM} et T_{fM} en fonction de I et donc du point de fonctionnement de la machine :

$$T_{\text{cM}} = \frac{K_{\text{chaud}} T_{\text{chaud}}}{K_{\text{chaud}} - \alpha I} \quad \text{et} \quad T_{\text{fM}} = \frac{K_{\text{froid}} T_{\text{froid}}}{K_{\text{froid}} + \alpha I} \quad (4.21)$$

En réinjectant ces expressions dans 4.20, on obtient :

$$I_{Q_{\text{chaud}}} = \frac{\alpha K_{\text{chaud}} T_{\text{chaud}} I}{K_{\text{chaud}} - \alpha I} \quad \text{et} \quad I_{Q_{\text{froid}}} = \frac{\alpha K_{\text{froid}} T_{\text{froid}} I}{K_{\text{froid}} + \alpha I} \quad (4.22)$$

Dans le cas du modèle exoréversible, les températures de chaque côté du module thermoélectriques sont bien définies et égales à celles des réservoirs mais il faut prendre en compte la chaleur dissipée par effet Joule dans l'expression des flux thermiques :

$$\begin{aligned} I_{Q_{\text{chaud}}} &= \alpha T_{\text{chaud}} I + \frac{1}{2} R I^2 \\ I_{Q_{\text{froid}}} &= \alpha T_{\text{froid}} I - \frac{1}{2} R I^2 \end{aligned} \quad (4.23)$$

L'efficacité de refroidissement ϵ dans chaque cas est donnée par :

$$\epsilon = \frac{I_{Q_{\text{froid}}}}{P} = \frac{I_{Q_{\text{froid}}}}{I_{Q_{\text{chaud}}} - I_{Q_{\text{froid}}}} \quad (4.24)$$

L'efficacité ϵ et la puissance de refroidissement $I_{Q_{\text{froid}}}$ sont tracées en fonction du courant électrique I sur la figure 4.3. Nous notons que l'efficacité présente une courbe similaire pour les deux modèles. En revanche le comportement de la puissance de refroidissement dépend fortement du modèle considéré : pour une machine

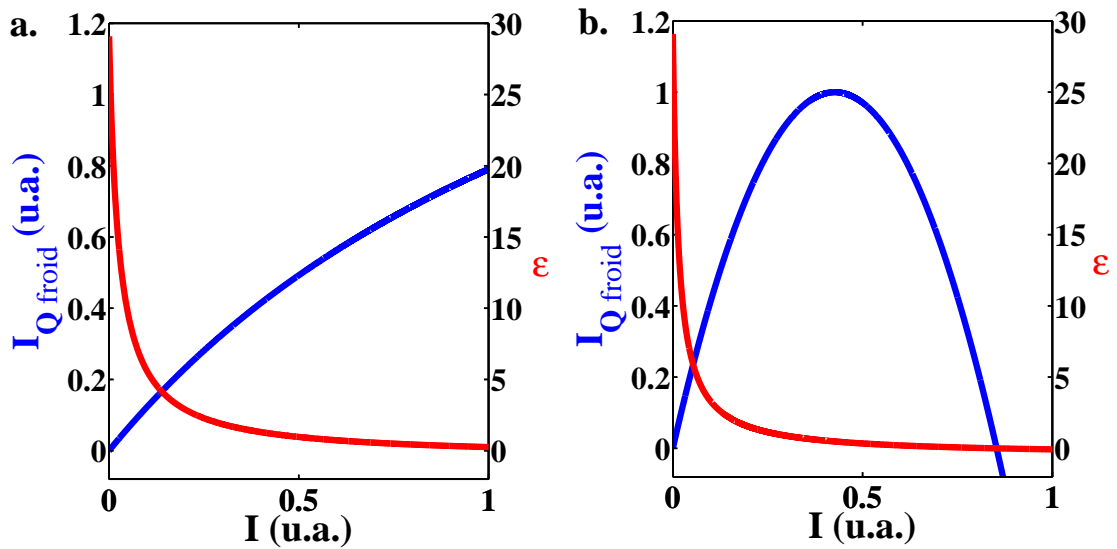


FIGURE 4.3 – Puissance de refroidissement normalisée par sa valeur maximale et efficacité en fonction du courant électrique I : a. Machine endoréversible, b. Machine exoréversible.

endoréversible (figure 4.3.a) elle augmente continûment tandis que pour une machine exoréversible (4.3.b) la courbe présente un maximum. En effet dans ce second cas lorsque le courant électrique I augmente, le flux de chaleur convectif ainsi que la chaleur dissipée par effet Joule augmentent également. Lorsque la chaleur créée par les dissipations internes devient prépondérante par rapport au flux thermique convectif alors le flux de chaleur provenant du réservoir froid $I_{Q_{\text{froid}}}$ diminue, pouvant même devenir négatif pour un courant électrique suffisamment élevé. La figure 4.3 illustre ainsi la principale différence entre un réfrigérateur exoréversible et un réfrigérateur endoréversible.

Cas du modèle endoréversible

Le modèle endoréversible est le modèle grâce auquel l'efficacité de Curzon-Ahlborn a été obtenue. C'est donc tout naturellement vers ce type de modèle que se sont tournées les recherches visant à obtenir une expression équivalente dans le régime réfrigérateur. La puissance électrique n'étant plus la quantité désirable il semble évident que dans ce mode de fonctionnement la quantité à optimiser est la puissance de refroidissement $I_{Q_{\text{froid}}}$. Cependant le problème pour une machine endoréversible est l'absence de maximum pour cette grandeur comme l'illustre la figure 4.3 : l'optimisation n'est plus possible. Pour contourner ce problème, différents auteurs ont proposé diverses stratégies. Tandis qu'Agrawal et Menon [153] ont pris en compte les contributions des étapes adiabatiques du cycle thermodynamique (négligées dans le raisonnement de Curzon-Ahlborn) en introduisant la capacité thermique molaire à volume constant du fluide caloporteur, Velasco et ses collaborateurs [154] ont préféré ne pas utiliser la puissance de refroidissement comme objectif à maximiser mais plutôt l'efficacité par unité de temps ϵ/t où t est la durée totale du cycle. Il est intéressant de noter que dans ces deux références les changements de critère introduits pour optimiser le fonctionnement du réfrigérateur ont aussi été appliqués au

fonctionnement en générateur de la machine afin de garder une cohérence dans la description thermodynamique. Velasco et coll. ont ainsi retrouvé l'expression de η_{CA} pour ce nouveau critère alors qu'Agrawal et Menon trouve une expression différente dans leur cas.

Constatant également l'absence de maximum pour $I_{Q_{\text{froid}}}$ dans le cas d'une machine endoréversible, Yan et Chen [155] ont quant à eux proposé un critère basé à la fois sur la puissance de refroidissement mais également sur l'efficacité : $\epsilon I_{Q_{\text{froid}}}$. Ce nouveau critère a été depuis adopté par d'autres auteurs [156–158]. Yan et Chen n'ont cependant utilisé ce critère que pour le mode réfrigérateur : η_{CA} est demeurée l'efficacité de référence pour le fonctionnement en générateur bien que l'optimisation de la machine ait été réalisée pour un critère différent. Pour supprimer cette incohérence de Tòmas et ses collaborateurs [157] ont récemment suggéré de réunir ces deux stratégies en introduisant un critère χ unique défini par :

$$\chi = \frac{zQ_{\text{entrant}}}{t_{\text{cycle}}} \quad (4.25)$$

où z est l'efficacité de la machine, Q_{entrant} est la chaleur absorbée et t_{cycle} est la durée totale du cycle. Ce critère conduit ainsi à deux expressions distinctes pour le fonctionnement en réfrigérateur et pour le fonctionnement en générateur lorsque l'on remplace z et Q_{entrant} pour les valeurs adéquates pour chaque situation. Pour un générateur le critère χ devient :

$$\chi^{(G)} = \frac{\eta Q_{\text{chaud}}}{t_{\text{cycle}}} = - \frac{W}{t_{\text{cycle}}} \quad (4.26)$$

et permet ainsi de retrouver la puissance produite utilisée pour obtenir l'efficacité de Curzon-Ahlborn, tandis que pour un réfrigérateur χ devient :

$$\chi^{(R)} = \frac{\epsilon Q_{\text{froid}}}{t_{\text{cycle}}} \quad (4.27)$$

ce qui correspond au critère défini par Yan et Chen [155]. Une propriété intéressante de l'efficacité à χ maximum est le fait qu'on puisse retrouver une expression indépendante des caractéristiques de la machine même dans le régime réfrigérateur : en effet pour un réfrigérateur en couplage fort avec une symétrie chaud/froid on obtient :

$$\epsilon_{\chi_{\text{max}}} = \sqrt{1 + \epsilon_C} - 1 \quad (4.28)$$

avec $\epsilon_C = T_{\text{froid}}/(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})$ l'efficacité de Carnot d'un réfrigérateur. Cette expression n'est toutefois plus valable si la symétrie est brisée ; la dépendance de $\epsilon_{\chi_{\text{max}}}$ vis-à-vis de cette rupture de symétrie a été étudiée dans [159] et [160].

L'introduction de ce nouveau critère est un moyen élégant de concilier deux précédents critères, mais l'aspect conditionnel de χ rend cette démarche trop artificielle. De plus la question de la pertinence d'un tel critère doit être posée : la puissance a été choisie comme objectif à maximiser dans le cadre de la thermodynamique à temps fini car elle permet de définir une plage de fonctionnement désirable délimitée d'un côté par la puissance maximale et de l'autre par l'efficacité maximale ; pour un réfrigérateur cette plage n'est plus délimitée par la puissance fournie à la machine mais par la puissance de refroidissement prélevée dans le réservoir froid. En utilisant

$\epsilon I_{Q_{\text{froid}}}$ au lieu de seulement $I_{Q_{\text{froid}}}$ on supprime cette idée de délimitation d'une plage de fonctionnement pour ce concentrer sur un critère de compromis correspondant à celui défini par Stucki pour les générateurs, ηP [106]. Ainsi avec l'utilisation du critère χ on associe deux critères qui sont conceptuellement différents : $\epsilon_{\chi_{\text{max}}}$ ne devrait pas être considéré comme l'équivalent de η_{CA} pour les réfrigérateurs car ces deux grandeurs sont définies dans des cadres de pensée différents. Nous pouvons même affirmer que pour un réfrigérateur endoréversible il est impossible de définir un équivalent de η_{CA} puisque $I_{Q_{\text{froid}}}$ ne présente pas de maximum et ne peut donc pas être maximisé.

Etude du cas exoréversible

Contrairement à la configuration endoréversible, il existe un maximum pour $I_{Q_{\text{froid}}}$ pour un réfrigérateur exoréversible comme le montre la figure 4.3.b; il n'y a donc pas besoin de définir un nouveau critère dans ce cas : nous pouvons rechercher l'expression de l'efficacité au maximum de puissance de refroidissement sans difficultés. En utilisant l'équation 4.23 nous constatons que $I_{Q_{\text{froid}}}$ est maximisé pour un courant électrique $I_{\text{MPR}} = \alpha T_{\text{froid}}/R$. Dans ce cas le flux thermique provenant du réservoir froid vaut :

$$I_{Q_{\text{froid}}}^{(\text{max})} = \frac{\alpha^2 T_{\text{froid}}^2}{2R}. \quad (4.29)$$

On notera que cette valeur diminue lorsque les dissipations internes, traduites par R , augmentent. Maintenant en utilisant l'expression générale pour l'efficacité du réfrigérateur thermoélectrique :

$$\epsilon = \frac{I_{Q_{\text{froid}}}}{P} = \frac{\alpha T_{\text{froid}} I - RI^2/2}{\alpha \Delta T I + RI^2} \quad (4.30)$$

nous obtenons l'efficacité au maximum de puissance de refroidissement pour cette machine exoréversible :

$$\epsilon_{\text{MPR}} = \frac{\epsilon_C}{2(1 + \epsilon_C)} \quad (4.31)$$

Cette expression ne dépend pas des valeurs particulières des coefficients thermoélectriques de la machine, α et R , mais seulement des températures des réservoirs T_{chaud} et T_{froid} tout comme η_{CA} . Nous ne prétendons pas pour autant que cette expression soit l'équivalent de l'efficacité de Curzon-Ahlborn. L'expression 4.31 ressemble plutôt à l'efficacité de Schmiedl-Seifert η_{SS} qui a été également obtenue en considérant une machine exoréversible. L'expression de η_{SS} fait cependant apparaître le paramètre γ qui n'intervient pas explicitement ici. Pour obtenir une expression totalement équivalente à η_{SS} nous considérons donc le modèle généralisé introduit dans ce chapitre où la répartition de la chaleur dissipée à l'intérieur de la machine entre le réservoir chaud et le réservoir froid est donnée par le coefficient γ ; on rappelle que γ correspond à la proportion de cette chaleur renvoyée vers le réservoir chaud. Les flux thermiques aux bornes d'une telle machine sont donc :

$$I_{Q_{\text{chaud}}} = \alpha T_{\text{chaud}} I + \gamma RI^2 \quad (4.32)$$

$$I_{Q_{\text{froid}}} = \alpha T_{\text{froid}} I - (1 - \gamma) RI^2$$

avec γ compris entre 0 et 1 (le cas thermoélectrique correspondant à 1/2).

La maximisation de $I_{Q_{\text{froid}}}$ vis-à-vis du courant électrique I est atteinte pour $I_{\text{MPR}} = \alpha T_{\text{froid}} / (2R(1 - \gamma))$ et la puissance de refroidissement maximum vaut :

$$I_{Q_{\text{froid}}}^{(\text{max})} = \frac{\alpha^2 T_{\text{froid}}^2}{4R(1 - \gamma)} \quad (4.33)$$

tandis que l'efficacité pour ce point de fonctionnement est :

$$\epsilon_{\text{MPR}} = \frac{\epsilon_C}{2 + \epsilon_C / (1 - \gamma)} \quad (4.34)$$

Cette dernière équation doit être considérée comme l'équivalent de l'efficacité de Schmiedl-Seifert pour un réfrigérateur. On retrouve la même structure que η_{SS} avec η_C remplacée par ϵ_C . Si dans l'approximation $\Delta T \ll T_{\text{cold}}$ souvent utilisée pour s'assurer que les paramètres de la machine demeurent constants, l'efficacité de Carnot d'un générateur est très faible, c'est le contraire pour l'efficacité de Carnot d'un réfrigérateur. Par conséquent, dans ce cas limite, l'efficacité au maximum de puissance de refroidissement s'approche par :

$$\epsilon_{\text{MPR}} \approx 1 - \gamma \quad (4.35)$$

Lorsque γ change, l'efficacité varie entre 0 et 1. L'efficacité au maximum de puissance de refroidissement est ainsi très faible comparée à la valeur maximum de l'efficacité ϵ_C . Le cas le plus favorable, où ϵ_{MPR} vaut alors 1, est atteint pour $\gamma = 0$ et donc pour une chaleur dissipée entièrement renvoyée vers le réservoir froid. Au contraire, le fait d'évacuer cette chaleur dissipée dans le réservoir chaud conduit à $\epsilon_{\text{MPR}} = 0$. Ce résultat semble de prime abord assez contre-intuitif puisque rejeter la chaleur dans le réservoir froid apparaît contraire au bon fonctionnement d'un réfrigérateur. Pour mieux comprendre il faut voir cette chaleur dissipée comme une rétroaction plutôt que comme un effet secondaire néfaste. Ainsi lorsque $\gamma = 0$ le maximum de $I_{Q_{\text{froid}}}$ est atteint pour une valeur du courant électrique I plus faible ; puisque l'efficacité de la machine décroît quand I augmente, cela conduit à une efficacité au maximum de puissance de refroidissement plus élevée. Au contraire si $\gamma = 1$, la rétroaction est supprimée et le maximum de $I_{Q_{\text{froid}}}$ n'existe plus (en réalité il est renvoyé vers une valeur de courant électrique infinie) comme cela est le cas pour une machine endoréversible. Dans ces deux cas cependant on peut dire que la plage de fonctionnement désirable définie précédemment correspond à la totalité des valeurs de I puisque quand celui-ci augmente, la valeur de l'efficacité certes diminue mais $I_{Q_{\text{froid}}}$ augmente indéfiniment.

3.4 Performances sous champ magnétique

Nous terminons ce chapitre avec un autre exemple des implications du formalisme présenté dans la première section. Nous nous intéressons ici à des résultats récents montrant la possibilité d'obtenir une efficacité élevée, proche de celle de Carnot η_C , tout en produisant de la puissance. Cela semble assez surprenant puisqu'en contradiction avec les idées mises en avant jusqu'ici : le développement de la thermodynamique à temps fini repose en effet sur l'idée qu'un compromis entre la puissance et l'efficacité est nécessaire. Dans leur travaux, Benenti et ses collaborateurs [161] affirment même qu'un générateur thermoélectrique fonctionnant dans

des conditions où la symétrie par renversement du temps n'est plus vérifiée pourrait avoir une efficacité au maximum de puissance qui tende vers η_C . Pour atteindre de telles performances le système thermoélectrique doit être soumis à un champ magnétique \vec{B} pour que la symétrie par renversement du temps soit ainsi brisée. Dans ce cas la relation de réciprocity d'Onsager $L_{12} = L_{21}$ n'est plus vérifiée et c'est la relation de Onsager-Casimir qui s'applique : $L_{12}(\vec{B}) = L_{21}(-\vec{B})$ [53]. En l'absence de champ magnétique, la relation de réciprocity d'Onsager est équivalente à la seconde relation de Kelvin qui relie le coefficient Peltier Π au coefficient Seebeck α :

$$\Pi = \alpha T \quad (4.36)$$

avec T la température locale [18]. Cependant, dès lors qu'un champ magnétique est présent, cette relation n'a plus aucune raison de s'appliquer comme l'ont souligné Benenti et coll. [161].

Pour faciliter l'interprétation physique de nos calculs nous exprimons le coefficient Peltier sous la forme $\Pi = \alpha_{\text{th}}T$ et de ce fait introduisons un coefficient de Seebeck "thermique" α_{th} . Cette écriture nous permet de garder à l'esprit que la chaleur transportée convectivement par chaque particule dépend de la température locale. Par conséquent, pour éviter toute confusion nous définissons également un coefficient de Seebeck "électrique" α_{el} . Nous distinguons ainsi la réponse électrique du système à un gradient de température, représentée par α_{el} , de la réponse thermique du système à la présence d'un courant électrique, représentée par α_{th} . Les relations locales entre forces et flux peuvent alors être réexprimées :

$$\begin{pmatrix} \vec{J} \\ \vec{J}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma & \alpha_{\text{el}}\sigma \\ \alpha_{\text{th}}\sigma T & \alpha_{\text{el}}\alpha_{\text{th}}\sigma T + \kappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E} \\ -\vec{\nabla}T \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

permettant ainsi d'envisager facilement l'existence d'une dissymétrie entre le couplage électrique/thermique et le couplage thermique/électrique, c'est-à-dire $\alpha_{\text{el}} \neq \alpha_{\text{th}}$.

Du local au global

Comme nous l'avons fait dans la première section de ce chapitre, nous cherchons à exprimer les flux thermiques entrant et sortant de la machine en nous appuyant sur la relation 4.37 et sur les conditions aux limites du système qui restent $T(0) = T_{\text{chaud}}$ et $T(l) = T_{\text{froid}}$. Au niveau local le flux thermique est donné par :

$$\vec{J}_Q(x) = \alpha_{\text{th}}T(x)\vec{J} - \kappa\vec{\nabla}T(x) \quad (4.38)$$

où le terme convectif traduit le fait que chaque porteur de charge transporte une quantité de chaleur $\Pi = \alpha_{\text{th}}T$. L'équation de conservation de l'énergie s'exprime localement par :

$$\kappa\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}T = -\frac{|\vec{J}|^2}{\sigma} + (\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})\vec{J} \cdot \vec{\nabla}T \quad (4.39)$$

Nous voyons apparaître dans le membre de droite un second terme proportionnel à la différence entre les coefficients Seebeck thermique et électrique. Avec ce terme supplémentaire le profil de température n'est plus polynomial à l'intérieur du système mais présente une dépendance exponentielle vis-à-vis de la position x :

$$T(x) = T_{\text{chaud}} + \frac{|\vec{J}|x}{(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})\sigma} + \frac{e^{\frac{(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})|\vec{J}|x}{\kappa}} - 1}{e^{\frac{(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})|\vec{J}|l}{\kappa}} - 1} \left[-\Delta T - \frac{|\vec{J}|l}{(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})\sigma} \right] \quad (4.40)$$

Il est possible de simplifier cette expression en effectuant un développement limité au deuxième ordre en x . Pour cela nous utilisons le fait que la densité de courant électrique J est toujours plus petite que $\alpha_{\text{el}}\Delta T\sigma/l$ dans la plage de fonctionnement en générateur. Puisque nous supposons que la différence de température ΔT est petite pour garantir que les coefficients que nous utilisons sont bien constant, on en déduit que $(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})|\vec{J}|l/\kappa \ll 1$, ce qui justifie la forme quadratique suivante pour le profil de température :

$$T(x) = T_{\text{chaud}} - \frac{\Delta T}{l}x + \left[\frac{|\vec{J}|^2}{2\sigma\kappa} + \frac{\Delta T}{l} \frac{(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})|\vec{J}|}{2\kappa} \right] (l-x)x \quad (4.41)$$

La dérivée de T par rapport à x :

$$\frac{dT(x)}{dx} = -\frac{\Delta T}{l} + \left[\frac{|\vec{J}|^2}{2\sigma\kappa} + \frac{\Delta T}{l} \frac{(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})|\vec{J}|}{2\kappa} \right] (l-2x) \quad (4.42)$$

utilisée dans l'équation de conservation d'énergie 4.38 conduit à une forme simple des flux thermiques entrant et sortant de la machine :

$$I_{Q_{\text{entrant}}} = \alpha_{\text{th}}T_{\text{chaud}}I + K_0\Delta T - \frac{RI^2}{2} - \frac{(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})\Delta TI}{2} \quad (4.43)$$

$$I_{Q_{\text{sortant}}} = \alpha_{\text{th}}T_{\text{froid}}I + K_0\Delta T + \frac{RI^2}{2} + \frac{(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})\Delta TI}{2}$$

En l'absence de champ magnétique nous retrouvons l'équation 4.8 puisqu'alors $\alpha_{\text{th}} = \alpha_{\text{el}}$. Les termes supplémentaires qui apparaissent dans l'équation 4.43 lorsque $\vec{B} \neq 0$ sont liés à la brisure de la symétrie par renversement du temps et il est intéressant de constater que la quantité de puissance thermique $(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})\Delta TI$ mise en jeu est répartie équitablement entre le réservoir chaud et le réservoir froid tout comme la chaleur produite par effet Joule. Nous supposons pour la suite de la discussion que les coefficients α_{th} et α_{el} sont de même signe : si ce n'était pas le cas une différence de température ΔT pourrait, dans le régime générateur, entraîner un flux thermique allant du froid vers le chaud sans qu'aucune puissance ne soit fournie, violant simultanément le principe de Le Chatelier-Brown et la seconde loi de la thermodynamique. Afin de mieux appréhender la signification physique de ces termes, nous distinguons le cas $|\alpha_{\text{th}}| > |\alpha_{\text{el}}|$ du cas $|\alpha_{\text{th}}| < |\alpha_{\text{el}}|$. La condition $|\alpha_{\text{th}}| > |\alpha_{\text{el}}|$ correspond à la situation où chaque porteur de charge transporte plus de chaleur qu'il ne le ferait en l'absence de champ magnétique : le système doit par conséquent évacuer cet excès. A l'inverse, lorsque $|\alpha_{\text{th}}| < |\alpha_{\text{el}}|$, les porteurs de charges transportent une quantité de chaleur moins importante : ce manque est compensé par un flux thermique entrant supérieur et un flux thermique sortant inférieur à ceux correspondant au cas classique où $\vec{B} \neq 0$.

Analyse de la production d'entropie

Il est nécessaire de vérifier si le processus associé à la brisure de symétrie par renversement du temps respecte toujours la seconde loi de la thermodynamique.

Pour cela nous exprimons le taux de production d'entropie qui est donné par la différence entre le taux de production d'entropie dans le réservoir froid et celui dans le réservoir chaud :

$$\frac{d\Delta S_c}{dt} = \frac{I_{Q_{\text{sortant}}}}{T_{\text{froid}}} - \frac{I_{Q_{\text{entrant}}}}{T_{\text{chaud}}} \quad (4.44)$$

et, en utilisant l'équation 4.43, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta S_c}{dt} = & K_0 \Delta T \left(\frac{1}{T_{\text{froid}}} - \frac{1}{T_{\text{chaud}}} \right) + \frac{RI^2}{2} \left(\frac{1}{T_{\text{froid}}} + \frac{1}{T_{\text{chaud}}} \right) \\ & + \frac{(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})I}{2} \left(\frac{T_{\text{chaud}}}{T_{\text{froid}}} - \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}} \right) \end{aligned} \quad (4.45)$$

Le transfert de chaleur du réservoir chaud vers le réservoir froid ne peut avoir lieu que si le taux de production d'entropie totale est positif. Puisque les deux premiers termes du membre de droite dans l'équation 4.45, associés respectivement avec les fuites thermiques et la production de chaleur par effet Joule, sont toujours positifs, seul le dernier terme est susceptible à une production d'entropie négative. Comme précédemment nous pouvons distinguer deux cas :

- Si $|\alpha_{\text{th}}| \geq |\alpha_{\text{el}}|$, l'entropie ne peut qu'être produite³ : le processus supplémentaire causé par la brisure de symétrie par renversement du temps est purement dissipatif tout comme l'effet Joule.
- Si $|\alpha_{\text{th}}| < |\alpha_{\text{el}}|$, le dernier terme peut devenir négatif ; la destruction d'entropie doit alors toujours être compensée par la production d'entropie associée avec les deux premiers termes de l'équation 4.45.

Pour confirmer que cette dernière condition est bien remplie pour tous les points de fonctionnement du générateur, nous déterminons le minimum du taux de production d'entropie sur cette plage de fonctionnement et vérifions qu'il est positif. Le courant électrique correspondant à ce minimum est :

$$I_{\left(\frac{d\Delta S_c}{dt}\right)_{\min}} = -\frac{(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})\Delta T}{2R} \quad (4.46)$$

Dans le régime générateur, le courant I est compris entre le courant de circuit ouvert, $I_{\text{co}} = 0$, et le courant en court-circuit, $I_{\text{cc}} = \alpha_{\text{el}}\Delta T/R$. Par conséquent, dans ce régime, la production minimum d'entropie correspond à un fonctionnement en circuit-ouvert quand $|\alpha_{\text{th}}| \geq |\alpha_{\text{el}}|$ mais dépend des coefficients thermoélectriques quand $|\alpha_{\text{th}}| < |\alpha_{\text{el}}|$. Nous soulignons ici le fait que la condition de maximisation de l'efficacité ne correspond pas toujours à la condition de minimisation de la production d'entropie : si la conductivité thermique K_0 n'est pas nulle, l'efficacité maximum est atteinte pour un courant électrique non nul.

En utilisant les équations 4.43 et 4.46 on obtient facilement la valeur du minimum de la production d'entropie, et en utilisant la condition $(d\Delta S_c/dt)_{\min} \geq 0$ nous trouvons que :

$$K_0 \geq \frac{(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})^2}{4R} \bar{T} \quad (4.47)$$

3. Si α_{el} est négatif, le courant électrique I est également négatif et dans ce cas le dernier terme de 4.45 est bien positif.

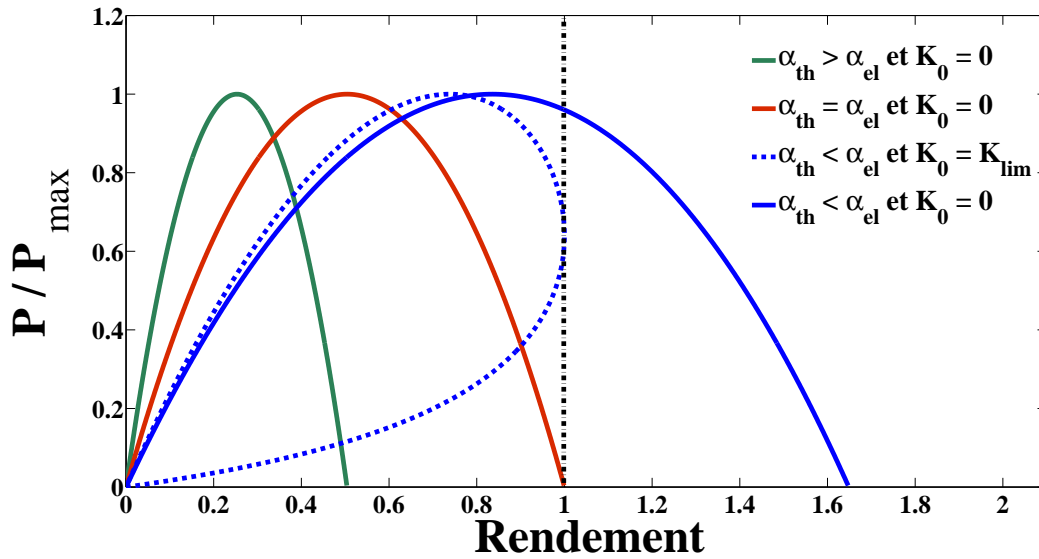


FIGURE 4.4 – Puissance normalisée P/P_{\max} en fonction du rendement η/η_C Pour différentes conditions. Chaque courbe est parcourue en faisant varier le courant électrique I . Le trait vertical représente la limite de validité de la seconde loi de la thermodynamique, i.e. $\eta \leq \eta_C$.

ce qui revient à définir une borne inférieure pour la conductance thermique. Cette contrainte est cohérente avec la limitation de la figure de mérite $Z\bar{T}$ dans l'article de Benenti et coll. [161]. Cette expression est également donnée dans la référence [162].

Lorsque l'on considère le cas $|\alpha_{\text{th}}| < |\alpha_{\text{el}}|$, un processus interne supplémentaire convertit la chaleur en énergie électrique. L'énergie transportée par convection est cependant déjà impliquée dans le processus thermoélectrique de base et n'est donc pas disponible pour participer à cette conversion supplémentaire. La conversion d'énergie associée à la rupture de symétrie par retournement du temps utilise donc les deux sources de chaleur restantes : la chaleur produite par effet Joule, qui peut être vue comme un sous-produit du processus thermoélectrique initial, et les fuites thermiques $K_0\Delta T$. Le processus est autorisé par les lois de la thermodynamique tant qu'il y a assez de chaleur à convertir ; puisque l'effet Joule diminue lorsque l'on se rapproche du point de fonctionnement en circuit ouvert, il faut s'assurer que la chaleur associée aux fuites thermiques reste suffisante : c'est ainsi que nous interprétons l'équation 4.47.

Puissance vs. efficacité

Pour mieux comprendre le fonctionnement du générateur thermoélectrique lorsque l'égalité $|\alpha_{\text{th}}| = |\alpha_{\text{el}}|$ n'est plus valable nous étudions la relation entre sa puissance et son efficacité. En utilisant l'équation 4.43, nous exprimons facilement la puissance électrique produite en fonction de I : $P = \alpha_{\text{el}}\Delta TI - RI^2$, ainsi que son efficacité $\eta = P/I_{Q_{\text{entrant}}}$. La figure 4.4 montre la puissance P en fonction de l'efficacité η pour différentes configurations. Nous faisons tout d'abord l'hypothèse d'un couplage fort, donc que $K_0 = 0$ puisque les fuites thermiques sont alors nulles. Dans la situation sans champ magnétique, où $|\alpha_{\text{th}}| = |\alpha_{\text{el}}|$, on retrouve que l'efficacité maximum est l'efficacité de Carnot, atteinte pour un courant électrique nul. Si $|\alpha_{\text{th}}| > |\alpha_{\text{el}}|$ l'effi-

cacité maximum est toujours atteinte pour $I \rightarrow 0$ mais la valeur de l'efficacité dans ce cas est plus petite que η_C :

$$\eta_{\max} = \frac{\eta_C}{\frac{\alpha_{\text{th}}}{\alpha_{\text{el}}}\left(1 - \frac{\eta_C}{2}\right) + \frac{\eta_C}{2}} \quad (4.48)$$

Cette différence provient du fait que lorsqu'on s'approche du fonctionnement en circuit ouvert, l'effet Joule devient négligeable comparé à la conversion thermo-électrique, ce qui n'est pas le cas du processus causé par la présence du champ magnétique car celui-ci dépend linéairement de I , tout comme la conversion thermo-électrique, tandis que l'effet Joule varie comme I^2 . Si $|\alpha_{\text{th}}| < |\alpha_{\text{el}}|$ nous constatons immédiatement que le fonctionnement en couplage fort correspond à un comportement non physique puisque l'efficacité du générateur peut alors atteindre des valeurs supérieures à η_C (l'équation 4.48 reste valide).

Pour s'assurer que la seconde loi de la thermodynamique ne soit pas violée, la conductance thermique K_0 doit respecter la condition 4.47. De plus si $K_0 = K_{\text{lim}} = (\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})^2 \bar{T} / (4R)$, il existe un point de fonctionnement pour lequel l'entropie produite devient nulle et donc pour lequel l'efficacité vaut η_C . Pour ce point particulier, la consommation de chaleur par le processus causé par la brisure de symétrie par renversement du temps est exactement compensée par la production d'entropie par effet Joule et par les fuites thermiques. La courbe de la puissance produite en fonction de l'efficacité est alors une courbe fermée, caractéristique d'une conductance thermique non nulle, avec un unique point pour lequel $\eta = \eta_C$. La puissance associée à ce point est cependant différente de 0 : cette constatation fut au départ déroutante mais donna l'espoir d'augmenter les performances des générateurs thermo-électriques [161]. Il faut noter que cette puissance est d'autant plus grande que le rapport $|\alpha_{\text{th}}|/|\alpha_{\text{el}}|$ est important.

Efficacité au maximum de puissance

Nous calculons également l'efficacité au maximum de puissance de ce système soumis à un champ magnétique : puisque le maximum de puissance est obtenu pour $I = \alpha_{\text{el}} \Delta T / (2R)$, nous obtenons l'expression générale suivante :

$$\eta_{P_{\max}} = \frac{\eta_C}{(2 - \eta_C) \frac{\alpha_{\text{th}}}{\alpha_{\text{el}}} + \frac{1}{2} \eta_C + \frac{4KR}{\alpha_{\text{el}}^2 T_{\text{chaud}}} } \quad (4.49)$$

Quand la conductance thermique K_0 est égale à K_{lim} , l'expression précédente devient :

$$\eta_{P_{\max}} = \frac{\eta_C}{1 + \left(1 - \frac{1}{2} \eta_C\right) \left(\frac{\alpha_{\text{th}}}{\alpha_{\text{el}}}\right)^2} \quad (4.50)$$

L'efficacité au maximum de puissance présente alors une forme Lorentzienne vis-à-vis de $|\alpha_{\text{th}}|/|\alpha_{\text{el}}|$. Nous retrouvons l'expression de Schmiedl-Seifert dans la situation classique où $|\alpha_{\text{th}}| = |\alpha_{\text{el}}|$ alors que Benenti et ses collaborateurs ne retrouvent que la valeur approchée $\eta_C/2$.

Relation de Kelvin

Si la conductance thermique K_0 est supposée indépendante de α_{th} et α_{el} , alors la seconde loi de la thermodynamique impose que $|\alpha_{\text{th}}| \geq |\alpha_{\text{el}}|$ quelle que soit la valeur

du champ magnétique \vec{B} appliqué et donc que :

$$\begin{cases} |\alpha_{\text{th}}(\vec{B})| \geq |\alpha_{\text{el}}(\vec{B})| \\ |\alpha_{\text{th}}(-\vec{B})| \geq |\alpha_{\text{el}}(-\vec{B})| \end{cases} \quad (4.51)$$

De plus, en utilisant la relation d'Onsager-Casimir, $\alpha_{\text{th}}(\vec{B}) = \alpha_{\text{el}}(-\vec{B})$, le système précédent peut être réexprimé ainsi :

$$\begin{cases} |\alpha_{\text{th}}(\vec{B})| \geq |\alpha_{\text{el}}(\vec{B})| \\ |\alpha_{\text{el}}(\vec{B})| \geq |\alpha_{\text{th}}(\vec{B})| \end{cases} \quad (4.52)$$

Puisque α_{th} et α_{el} sont de signes identiques, nous en déduisons que la seule solution possible est :

$$\alpha_{\text{th}}(\vec{B}) = \alpha_{\text{el}}(\vec{B}) \quad (4.53)$$

ce qui signifie que la seconde relation de Kelvin est vérifiée même en présence d'un champ magnétique et que par conséquent le coefficient de Seebeck est une fonction paire de \vec{B} . Bien que provenant d'arguments différents, une conclusion similaire a déjà été donnée dans la référence [163]. Il est important de préciser que tous les matériaux étudiés pour l'instant présentent effectivement un coefficient de Seebeck pair vis-à-vis du champ magnétique [164, 165].

Système mésoscopique

Récemment Saito et coll. [166] ainsi que Sánchez et Serra [167] ont proposé simultanément un système mésoscopique théorique qui permettrait d'obtenir les performances prédites par Benenti et coll. [161]. Ce système, en plus d'être connecté aux deux réservoirs thermiques considérés traditionnellement, possède un troisième réservoir/sonde introduit pour simuler un processus d'interaction inélastique sans lequel la symétrie entre le coefficient de Seebeck et le coefficient de Peltier ne peut être brisée.

Plus récemment encore deux articles par Brandner et coll. [168] et par Balachandran et coll. [169] étudient l'impact de la présence de ce troisième réservoir sur le comportement de ce système mésoscopique. En imposant la continuité des courants dans le système, négligée dans les deux articles de 2011 [166, 167], Brandner et ses collaborateurs ont montré que les performances du générateur thermoélectrique sont alors plus modestes que celles prédites par Benenti et coll. [161] : les valeurs maximales de l'efficacité et de l'efficacité au maximum de puissance sont en effet inférieures dans ce nouvel article. Ce résultat peut-être interprété comme une augmentation de la conductivité thermique effective du générateur en raison de la présence du troisième réservoir qui agit alors comme une conductance thermique parasite en parallèle avec le canal de conduction direct entre les deux autres réservoirs. En effet, en imposant un flux de particules nul entre le système et le troisième réservoir, Brandner et coll. trouvent que la condition que doit satisfaire la conductance effective du système est :

$$K_0 \geq \frac{(\alpha_{\text{th}} - \alpha_{\text{el}})^2 \bar{T}}{R} \quad (4.54)$$

qui est plus restrictive que la condition 4.47 imposée par la seconde loi de la thermodynamique dans le cas d'un système connecté à deux réservoirs seulement. Il semble

donc qu'en pratique l'introduction d'un mécanisme permettant une dissymétrie du coefficient Seebeck conduite à une augmentation de la conductance thermique effective K_0 du système telle que la seconde loi soit toujours vérifiée.

4 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, en nous appuyant sur l'effet Joule, nous avons mis en évidence le rôle fondamental des dissipations internes dans les processus de conversion d'énergie. Dans un premier temps nous avons montré que cette dissipation apparaît naturellement dans le formalisme linéaire d'Onsager comme une conséquence macroscopique de la description linéaire à l'échelle locale du système. Contrairement à de récentes affirmations, les termes relatifs à l'échauffement Joule font par conséquent partie intégrante du formalisme linéaire : ils sont nécessaires pour garantir le respect de la conservation de l'énergie. Nous avons ensuite illustré la nécessité de ces dissipations lors d'un échange entre systèmes en faisant un parallèle avec le démon de Maxwell. Nous avons poursuivi en examinant les implications des frictions dans le formalisme de la thermodynamique à temps fini, plus particulièrement durant les étapes adiabatiques du cycle thermodynamique qui sont souvent considérées comme isentropiques ; les frictions garantissent dans ce cas la possibilité d'un échange avec la charge qui apparaît alors comme un réservoir de travail. Enfin, l'impact de ces dissipations sur les performances des machines thermiques a été analysé pour deux systèmes thermoélectriques distincts : un module fonctionnant en régime de réfrigération et un générateur dans la situation où la symétrie par renversement du temps est brisée.

Chapitre 5

Au-delà de la thermoélectricité

Les chapitres précédents nous ont permis de mettre en place un formalisme et d’obtenir des résultats intéressants dans le cas des modules thermoélectriques considérés comme des modèles de systèmes thermodynamiques. Dans ce dernier chapitre nous proposons de donner à ces résultats un caractère encore plus universel en montrant qu’il est possible de décrire un système thermodynamique autonome en utilisant un formalisme thermoélectrique “global”, c’est-à-dire au-delà de la seule description locale traditionnellement associée au formalisme d’Onsager. Nous introduisons en particulier une généralisation de la notion d’entropie par particule dans le cas d’une roue à rochet telle que proposée par Feynman. Nous poursuivons ensuite cette généralisation en proposant une prolongation de l’approche linéaire pour inclure les systèmes non-linéaires. Nous terminons par l’application de ce modèle général non-linéaire à la machine de Curzon-Ahlborn thermoélectrique.

1 La roue à rochet de Feynman

Feynman a introduit dans son *Cours de Physique* [140] un dispositif basé sur l’utilisation d’une roue à rochet associée à un cliquet, connu sous le nom de roue à rochet de Feynman (*Feynman ratchet* en anglais), pour illustrer la notion d’irréversibilité, son intention étant de fabriquer un appareil susceptible de violer la Seconde Loi de la thermodynamique. Ce dispositif est l’une des réalisations envisageables pour le démon de Maxwell : le but est en effet d’extraire un travail utile d’un réservoir thermique en mettant à profit les fluctuations thermiques, c’est-à-dire le mouvement brownien des particules. Après en avoir rappelé le principe, nous nous intéresserons dans cette première partie à une approximation linéaire de la roue à rochet de Feynman.

1.1 Description du dispositif

La roue à rochet de Feynman est composée d’un axe relié d’un côté à des pales plongées dans un gaz à une température T_1 tandis que l’autre extrémité de l’axe est reliée à une roue à rochet possédant des dents asymétriques plongée dans un gaz à une température T_2 . Cette roue est associée à un cliquet qui ne l’autorise à tourner que dans un seul sens (voir la figure 5.1). Enfin l’axe est également muni d’une poulie à laquelle est attaché un fil sur lequel est suspendue une masse (Feynman a proposé

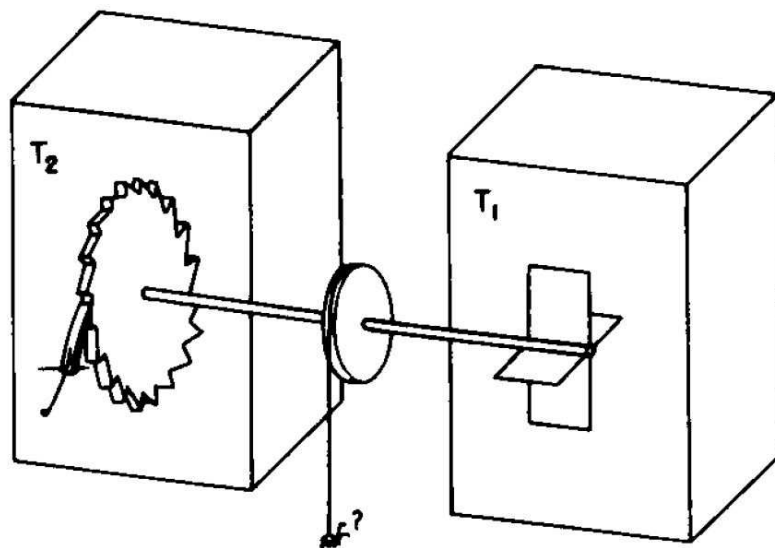


FIGURE 5.1 – Schématisation de la roue à rochet proposée par Feynman et coll. (extrait de [140]).

une mouche), appliquant ainsi un couple sur l'axe.

Selon Feynman pour des dimensions suffisamment petites, le mouvement brownien des particules dans le réservoir 1 communique un mouvement de fluctuations aléatoires aux pales qui se répercute sur la roue à rochet grâce à l'axe. Lorsqu'une rotation causée par les fluctuations est suffisamment importante pour que le cliquet passe sur la dent suivante de la roue, on observe une rupture de la symétrie des rotations dans un sens et dans l'autre. L'effet de l'agitation thermique devient ainsi non nulle en moyenne : la roue peut ainsi tourner toujours dans le même sens et ainsi fournir du travail en faisant monter la masse, uniquement grâce à cette énergie thermique et au fait que le cliquet dissymétrise la contribution des fluctuations. Le fait de pouvoir extraire du travail à partir d'un réservoir thermique unique est cependant contradictoire avec le second principe de la thermodynamique, plus particulièrement avec l'énoncé de Thomson de ce principe : “un système en contact avec une seule source ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur” [170]. Pour résoudre ce paradoxe, Feynman s'est intéressé au mécanisme de rectification dû au cliquet et en a déduit que si les dimensions du système sont suffisamment petites pour pouvoir utiliser le mouvement brownien des particules alors le cliquet, qui doit nécessairement être muni d'un ressort pour revenir en position à chaque passage de dent, est lui aussi soumis à des fluctuations d'origine thermique : il peut ainsi se dégager de la roue et autoriser celle-ci à revenir sur la dent précédente. Si ces fluctuations, dont la fréquence est contrôlée par la température dans le deuxième réservoir, sont trop fréquentes alors la dissymétrie vis-à-vis du sens de rotation de l'axe n'est plus assurée par le cliquet et dès lors il n'est plus possible d'extraire du travail du premier réservoir. Feynman a ainsi introduit la nécessité de considérer, comme dans toute machine thermique, l'échange thermique qu'il existe entre les deux réservoirs d'énergie thermique. En particulier il a montré que si les deux réservoirs sont à la même température alors ils sont en équilibre thermique et

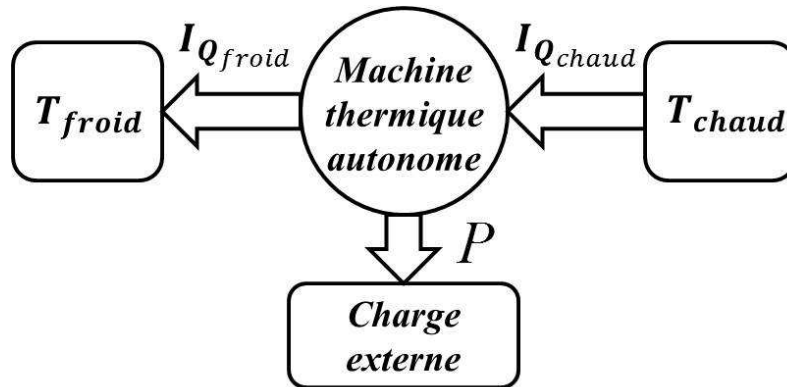


FIGURE 5.2 – Schéma de principe d’une machine thermique.

ainsi aucun échange d’énergie n’a lieu en moyenne entre eux.

Cette machine a par la suite servi de référence pour l’étude des moteurs moléculaires qui ont un fonctionnement similaire à cette roue à rochet. Ce domaine est particulièrement intéressant puisqu’il se situe au croisement de la physique et de la biologie : les moteurs moléculaires sont en effet liés à la conversion d’énergie dans certains organismes vivants. Pour une description détaillée de ce domaine, on pourra se référer aux références [171], [172], [173] et [174]. La description de cette machine introduite dans ce chapitre visant à mieux comprendre les phénomènes mis en jeu pourrait donc avoir une utilité au-delà de la seule communauté des thermodynamiciens.

Relations constitutives

Afin d’évaluer les performances de ce dispositif en tant que machine thermique (figure 5.2) il est nécessaire d’exprimer les flux de chaleur entrant et sortant des réservoirs d’énergie. Dans la suite de ce chapitre le réservoir 1 sera considéré comme le réservoir chaud, et ainsi $T_1 = T_{\text{chaud}}$, tandis que le réservoir 2 sera assimilé au réservoir froid, et ainsi $T_2 = T_{\text{froid}}$. Pour arriver aux expressions de ces flux, il faut commencer par donner la relation entre la fréquence de sauts entre chaque dent et les paramètres (internes et externes) de la machine. On désigne par N^+ la fréquence de saut conduisant à une rotation positive de la roue, c’est-à-dire une rotation qui permet de soulever la masse accrochée à l’axe et ainsi de fournir un travail positif, tandis que N^- désigne la fréquence de saut conduisant à une rotation négative de la roue qui se produit lorsque le cliquet se désengage de la roue à rochet sous l’action de l’énergie thermique du réservoir 2. Pour obtenir un saut positif, il faut que l’énergie thermique fournie à la pale, et ainsi à l’axe, permette de fournir l’énergie nécessaire pour soulever la charge mais également de comprimer le ressort associé au cliquet pour que celui-ci passe à la dent suivante. On introduit donc d’une part l’énergie associée à une compression du ressort, ou identiquement à un soulèvement du cliquet, ξ , et d’autre part l’énergie nécessaire pour soulever la charge qui s’exprime comme le produit du couple L qu’exerce la masse sur l’axe par l’angle θ entre chaque dent. La probabilité d’un saut positif est alors proportionnelle à $e^{-(\xi+L\theta)/(k_B T_{\text{chaud}})}$, avec k_B la constante de Boltzmann. Dans le cas d’un saut négatif, seule la compression du ressort intervient et la probabilité d’un tel événement est donc proportionnelle à

$e^{-\xi/(k_B T_{\text{froid}})}$. Les fréquences de sauts sont donc données par :

$$\begin{aligned} N^+ &= \frac{1}{t} e^{-(\xi+L\theta)/(k_B T_{\text{chaud}})} \\ N^- &= \frac{1}{t} e^{-\xi/(k_B T_{\text{froid}})} \end{aligned} \quad (5.1)$$

où t est un temps caractéristique. Ce temps est le même dans les deux expressions puisque lorsque $T_{\text{chaud}} = T_{\text{froid}}$ et que la charge est nulle, c'est-à-dire $L\theta = 0$, on doit retrouver le fait que les fréquences de saut dans un sens et dans l'autre sont identiques pour garantir une situation d'équilibre thermique. La fréquence effective de sauts positifs, pertinente à l'échelle macroscopique, s'obtient simplement par la différence entre N^+ et N^- :

$$N^+ - N^- = \frac{1}{t} \left(e^{-(\xi+L\theta)/(k_B T_{\text{chaud}})} - e^{-\xi/(k_B T_{\text{froid}})} \right). \quad (5.2)$$

Le flux de chaleur moyen pour chaque réservoir s'exprime alors simplement comme le produit de la fréquence effective de saut, que l'on pourrait qualifier de "flux moyen de saut" pour conserver une terminologie proche de celle utilisée dans les chapitres précédents, et de l'énergie entrante (sortante) dans le réservoir chaud (froid). Puisque le réservoir chaud échange une énergie $L\theta + \xi$ à chaque saut tandis que le réservoir froid échange une énergie ξ , le flux thermique sortant du réservoir thermique chaud $I_{Q_{\text{chaud}}}$ et le flux thermique entrant dans le réservoir thermique froid $I_{Q_{\text{froid}}}$ s'écrivent

$$\begin{aligned} I_{Q_{\text{chaud}}} &= (N^+ - N^-) (L\theta + \xi) \\ I_{Q_{\text{froid}}} &= (N^+ - N^-) \xi \end{aligned} \quad (5.3)$$

La puissance P fournie à la charge est alors simplement donnée par

$$P = I_{Q_{\text{chaud}}} - I_{Q_{\text{froid}}} = (N^+ - N^-) L\theta. \quad (5.4)$$

1.2 Modèle linéaire

A cause de la dépendance exponentielle de la fréquence de saut vis-à-vis du paramètre de contrôle que représente l'énergie de saut $L\theta$ associée à la charge, il n'est pas possible de traiter directement ce système de la même manière que pour une machine thermoélectrique. Cependant nous pouvons linéariser les relations précédentes en prenant comme hypothèse que les énergies associées aux sauts, $L\theta + \xi$ et ξ , sont petites devant les énergies thermiques associées à chaque réservoir. En effectuant un développement des fonctions exponentielles au premier ordre on obtient une forme linéaire de l'équation 5.1 :

$$\begin{aligned} N^+ &= \frac{1}{t} \left(1 - \frac{\xi+L\theta}{k_B T_{\text{chaud}}} \right) \\ N^- &= \frac{1}{t} \left(1 - \frac{\xi}{k_B T_{\text{froid}}} \right) \end{aligned} \quad (5.5)$$

Ainsi la fréquence effective de saut devient également une fonction affine du paramètre de contrôle $L\theta$:

$$N^+ - N^- = \frac{1}{t} \left(\frac{\xi}{k_B T_{\text{froid}}} - \frac{\xi + L\theta}{k_B T_{\text{chaud}}} \right) \quad (5.6)$$

Pour simplifier l'écriture des différentes relations nous nous inspirons du traitement de cette machine par Velasco et ses collaborateurs dans la référence [175]. Dans cet excellent article, duquel provient d'ailleurs l'idée de linéariser la roue à rochet de Feynman, les auteurs introduisent en particulier un paramètre $(L\theta)_0$ qui va se révéler très pertinent

$$(L\theta)_0 = \frac{(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})\xi}{T_{\text{froid}}}. \quad (5.7)$$

La fréquence effective de saut prend alors une expression simple :

$$N^+ - N^- = \frac{(L\theta)_0 - L\theta}{tk_B T_{\text{chaud}}} \quad (5.8)$$

On constate que $(L\theta)_0$ est la valeur de $L\theta$ pour laquelle la fréquence $N^+ - N^-$ est nulle, ce qui peut être vu comme l'équivalent d'un fonctionnement en circuit électrique ouvert pour un générateur thermoélectrique. Cette valeur sera désignée comme la *valeur d'arrêt du flux*.

1.3 Analogie thermoélectrique

Pour aller plus loin par rapport aux relations précédentes obtenues dans [175], nous réexprimons les flux thermiques :

$$\begin{aligned} I_{Q_{\text{chaud}}} &= \left(\frac{\xi}{T_{\text{froid}}}\right) T_{\text{chaud}} (N^+ - N^-) - tk_B T_{\text{chaud}} (N^+ - N^-)^2 \\ I_{Q_{\text{froid}}} &= \left(\frac{\xi}{T_{\text{froid}}}\right) T_{\text{froid}} (N^+ - N^-) \end{aligned} \quad (5.9)$$

Sous cette forme on voit apparaître une forte similitude avec les flux thermiques associés à une machine thermoélectrique généralisée introduite dans le chapitre précédent dont les expressions sont :

$$\begin{aligned} I_{Q_{\text{chaud}}} &= \alpha T_{\text{chaud}} I - \gamma R I^2 \\ I_{Q_{\text{froid}}} &= \alpha T_{\text{froid}} I + (1 - \gamma) R I^2 \end{aligned} \quad (5.10)$$

On voit que ces formes sont similaires, avec $\gamma = 1$, et que de plus I et $N^+ - N^-$ jouent le même rôle. Par identification il est donc possible de trouver un analogue de chaque paramètre thermoélectrique pour la roue à rochet de Feynman. Nous allons détailler maintenant les expressions des "paramètres thermoélectriques" de la roue à rochet.

Entropie par saut

On observe pour chacun des flux thermiques une contribution convective, c'est-à-dire associée à la présence d'un flux de particules, ou plus exactement dans le cas présent à la fréquence effective de saut. On constate comme dans le cas thermoélectrique que la chaleur convective n'est pas la même du côté chaud et du côté froid : c'est le principe même de la conversion d'énergie. Si la chaleur n'est pas conservée au cours du transfert d'énergie entre le réservoir chaud et le réservoir froid, en revanche, il existe une grandeur caractéristique qui se conserve : on peut définir cette grandeur comme une *entropie par saut* α_{FR} par analogie avec le coefficient Seebeck

α qui n'est autre qu'une *entropie par charge électrique* [13]. Dans le cas de la roue à rochet, cette entropie, notée α_{FR} pour *Feynman ratchet*, vaut donc :

$$\alpha_{\text{FR}} = \frac{\xi}{T_{\text{froid}}} \quad (5.11)$$

Cette expression ne dépend alors que de l'énergie associée au ressort ξ et de T_{froid} : elle est bien indépendante de la charge externe. Il est intéressant de constater que le *valeur d'arrêt du flux* de $L\theta$, c'est-à-dire $(L\theta)_0$, est reliée à la différence de température entre les réservoirs au travers de α_{FR} :

$$(L\theta)_0 = \alpha_{\text{FR}}(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}) \quad (5.12)$$

Cela rappelle évidemment le cas thermoélectrique où $\alpha\Delta T$ correspond à la tension de circuit ouvert.

Résistance et dissipation

On constate qu'il existe une dissipation interne de puissance, similaire à la production de chaleur par effet Joule, qui est une fonction quadratique de la fréquence effective de saut. Le coefficient de proportionnalité entre le flux de chaleur ainsi produit est :

$$R_{\text{dissip}}^{\text{lin}} = tk_B T_{\text{chaud}} \quad (5.13)$$

Cette énergie dissipée est intégralement restituée au réservoir chaud ; ainsi $\gamma = 1$ pour cette machine de Feynman contrairement à la machine thermoélectrique pour laquelle $\gamma = 1/2$. De plus on note que cette résistance reflète non seulement les dissipations mais qu'elle est aussi le coefficient de proportionnalité entre la fréquence effective de saut et la "force" $(L\theta)_0 - L\theta$. Ce résultat reflète bien le caractère linéaire du modèle.

Conductance thermique à fréquence effective de saut nulle

Les équations 5.9 ne font apparaître aucun terme lié à une conduction thermique, c'est-à-dire un transfert de chaleur en l'absence d'un transport macroscopique de matière, qui se traduit ici par une fréquence effective de saut nulle. Cette constatation est la conséquence d'une hypothèse que nous n'avons pas explicitée jusqu'ici : la conduction de chaleur par l'axe est supposée négligeable par rapport au transport de chaleur convectif. Par abus, nous la considérons même nulle. Cette machine fonctionne donc sous l'hypothèse de couplage fort ($|q| = 1$) conformément aux résultats de Gomez-Marin et Sancho [176]. Ce résultat est cependant en contradiction avec l'article de Parrondo et Espanol [177] dans lequel ces deux auteurs reprochent au modèle proposé par Feynman de ne pouvoir fonctionner avec l'efficacité de Carnot à cause de pertes thermiques. Leur conclusion est toutefois discutable puisqu'ils étudient le transfert de chaleur pour un système dans lequel il n'y a pas de cliquet : le flux de chaleur constaté provient du fait qu'en l'absence de cliquet un gradient de température entraîne forcément une fréquence de saut effective non-nulle. Il en résulte alors un transfert "convectif" entre les deux réservoirs. Pour la roue à rochet de Feynman il existe cependant une condition de fonctionnement, $L\theta = (L\theta)_0$, pour laquelle le flux thermique échangé entre les réservoirs devient nul ; pour cette

Paramètre	Machine	
	Thermoélectrique	Roue à rochet linéaire
Flux utile	I	$N^+ - N^-$
Paramètre externe	ΔV	$L\theta$
Paramètre de couplage	α	α_{FR}
Force d'arrêt	$\alpha\Delta T$	$\alpha_{\text{FR}}\Delta T$
Résistance	R	$R_{\text{dissip}}^{\text{lin}}$
Coefficient de répartition γ	1/2	1
Conductance thermique à flux nul (cas du couplage fort)	K_0 (= 0)	K_0 (= 0)

TABLE 5.1 – Correspondance entre les paramètres thermoélectriques et leur équivalent pour la roue à rochet de Feynman.

condition particulière, le rendement de Carnot est atteint mais, conformément au constat de la thermodynamique à temps fini, la puissance produite, proportionnelle à la fréquence effective de saut, devient nulle.

Il est important de remarquer que la condition de couplage fort n'est atteinte que grâce à une hypothèse que Feynman n'a jamais exprimée clairement : les particules du réservoir chaud avec une énergie supérieure à $L\theta + \xi$ ne participent pas au processus, tout comme les particules du réservoir froid avec une énergie supérieure à ξ . Si le dispositif mis en place permet de comprendre l'absence de contribution des particules de basse énergie, il est impossible de justifier la présence d'une *énergie de coupure* haute. C'est donc en cela que l'hypothèse de couplage fort de cette machine est discutable.

La correspondance entre les paramètres que nous venons de définir et ceux rencontrés dans le cas d'une machine thermoélectrique est résumée dans le tableau 5.1.

Discussion du modèle obtenu

Le fonctionnement de la roue à rochet de Feynman a déjà été décrit par Gomez-Marín et Sancho grâce à un formalisme d'Onsager [176]. Leur approche se détache cependant de l'article original de Feynman et ses co-auteurs pour considérer le modèle de Sakaguchi de cette machine [178] mais le comportement décrit reste celui de la roue à rochet. Dans leur article ces auteurs donnent en particulier les coefficients cinétiques L_{ij} obtenus en considérant les forces thermodynamiques $X_1 = F/T_{\text{chaud}}$ et $X_2 = \Delta T/T_{\text{chaud}}$ où F joue le rôle de $L\theta$. Le premier constat est que, comme souligné dans le chapitre précédent, les définitions des forces utilisées sont peu rigoureuses : en effet le choix d'une température locale étant impossible dans cette situation, les auteurs ont choisi de prendre la température du réservoir chaud comme référence. Cet exemple illustre une fois de plus l'impossibilité de traiter un problème de flux couplés associés à une conversion d'énergie à l'aide d'une approche de type Onsager macroscopique. Les expressions obtenues grâce à cette démarche ne sauraient être une description thermodynamique précise du système mais seulement une approximation. L'approche proposée ici est quant-à elle *exacte* : une fois les relations constitutives du système posées, plus aucune hypothèse n'est nécessaire pour obtenir

l'efficacité de la machine.

Dans le chapitre précédent nous avons vu comment il est possible d'obtenir les équations 5.10 à partir du formalisme d'Onsager *local* couplé à l'équation de conservation de l'énergie. Les termes supplémentaires associés aux dissipations internes, l'effet Joule dans le cas thermoélectrique, apparaissent alors naturellement. Ici, ces termes ont été obtenus sans avoir recours à une description locale du système. Le plus étonnant est que *cette description locale n'existe pas* : les deux réservoirs de température sont couplés mais ne sont pas reliés par un milieu matériel. Sans cet aspect local, le formalisme d'Onsager semble inapproprié mais nous avons vu que ce problème peut être contourné en ayant recours directement au modèle macroscopique que nous avons désigné par *modèle de Onsager-Ioffe* et dans lequel les flux thermiques entrant et sortant sont exprimés séparément et prennent en compte la dissipation interne. Ce modèle présente l'avantage d'être simple avec seulement trois paramètres qui sont indépendants des conditions de fonctionnement de la machine : l'entropie α transportée à chaque événement effectif (saut ou passage d'une particule chargée pour une machine thermoélectrique), la résistance R et la conductance thermique à courant nul K_0 qui vaut 0 lorsque la machine fonctionne en couplage fort.

La chaleur transportée lors du transport convectif, c'est-à-dire à chaque saut effectif, vaut, par analogie avec le coefficient Peltier, $\Pi_{FR} = \alpha_{FR}T$ où T est la température au point considéré tandis que α_{FR} traduit l'apparition d'une force motrice analogue à la force électromotrice, la force d'arrêt $\alpha_{FR}\Delta T$, en réponse à la différence de température entre les réservoirs. En d'autres termes, la relation de Kelvin s'applique aussi au cas de la roue à rochet de Feynman. Sachant que la démonstration de cette relation nécessite la supposition d'une réversibilité microscopique, comment cette dernière se manifeste-t-elle dans la description de la machine ? Cette réversibilité microscopique se traduit par la nécessité d'avoir des temps caractéristiques t identiques pour les sauts du chaud vers le froid et du froid vers le chaud, cette condition étant imposée par la *loi zéro* de la thermodynamique : le respect de l'équilibre thermique pour $\Delta T = 0$ et $L\theta = 0$.

Il faut noter de plus que cette machine justifie *a posteriori* l'introduction *ad hoc* du paramètre γ qui permet d'envisager des répartitions de la puissance dissipée autres qu'une équipartition entre le réservoir chaud et le réservoir froid.

Enfin, certaines précautions sont à prendre lors de l'analyse de cette roue à rochet dans une configuration où les irréversibilités externes, c'est-à-dire le couplage avec des réservoirs thermiques idéaux externes, sont également pris en compte puisque contrairement au cas thermoélectrique les paramètres R et α_{FR} dépendent respectivement de la température de la partie chaude et de la partie froide de la machine. Cette propriété introduit en effet une dépendance de ces paramètres vis-à-vis de $L\theta$ au travers de son influence sur T_1 et T_2 qui ne vaudront plus alors T_{chaud} et T_{froid} .

1.4 Efficacité au maximum de puissance

L'efficacité au maximum de puissance pour le modèle linéaire de la roue à rochet de Feynman a été obtenue par Velasco et ses collaborateurs [175]. Ils ont nommé cette efficacité *efficacité de Feynman* qui est donnée par :

$$\eta_{\text{Feynman}} = \frac{\eta_C}{2 - \eta_C} \quad (5.14)$$

Ce résultat est en parfait accord avec l'expression de l'efficacité de Schmiedl-Seifert dans le cas où $\gamma = 1$ correspondant à une puissance dissipée $P_{\text{dissip}} = R_{\text{dissip}}^{\text{lin}} (N^+ - N^-)^2$ entièrement renvoyée vers le réservoir chaud.

2 Vers un modèle non linéaire

Nous avons vu dans la section précédente que le modèle de la machine thermo-électrique est généralement bien adapté à la description des machines autonomes linéaires. Pour être à même de décrire le fonctionnement de la roue à rochet de Feynman dans son fonctionnement plus général, c'est-à-dire avec une dépendance exponentielle de la fréquence effective de saut vis-à-vis du paramètre de contrôle, nous proposons de modifier ce modèle pour mener l'étude d'une machine dont le comportement n'est pas linéaire.

2.1 Retour sur le modèle général de la roue à rochet

Nous réexprimons la fréquence effective de saut en utilisant les notations introduites dans la section précédente :

$$N^+ - N^- = \frac{\exp\left(-\frac{\xi + L\theta}{k_B T_{\text{chaud}}}\right)}{t} \left(1 - \exp\left(-\frac{(L\theta)_0 - L\theta}{k_B T_{\text{chaud}}}\right)\right) \quad (5.15)$$

On constate que la fréquence effective est réduite à zéro pour $L\theta = (L\theta)_0$: cette valeur du paramètre de contrôle externe conserve donc sa signification de “*valeur d'arrêt du flux*” même dans le cas non linéaire. La modification de l'expression de $N^+ - N^-$ est le seul changement par rapport au modèle linéaire ; on peut donc réécrire les équations 5.9 sous la forme :

$$\begin{aligned} I_{Q_{\text{in}}} &= \alpha_{\text{FR}} T_{\text{chaud}} (N^+ - N^-) - [(L\theta)_0 - L\theta] (N^+ - N^-) \\ I_{Q_{\text{out}}} &= \alpha_{\text{FR}} T_{\text{froid}} (N^+ - N^-) \end{aligned} \quad (5.16)$$

où α_{FR} est toujours donné par la relation 5.11.

Pour conserver une expression des flux thermiques en accord avec le formalisme développé au chapitre précédent, c'est-à-dire de la forme $I_{Q_{\text{chaud}}} = (N^+ - N^-) \alpha T_{\text{chaud}} - R_{\text{dissip}} (N^+ - N^-)^2$, nous définissons une résistance R_{dissip} traduisant la dissipation interne :

$$R_{\text{dissip}} = \frac{(L\theta)_0 - L\theta}{N^+ - N^-} \quad (5.17)$$

Contrairement au cas linéaire cette résistance dépend de la valeur du paramètre de contrôle $L\theta$, et donc plus généralement des conditions de fonctionnement de la machine. Nous retrouvons bien l'expression $R_{\text{dissip}}^{\text{lin}}$ pour un comportement linéaire de la machine, i.e., $N^+ - N^- = [(L\theta)_0 - L\theta] / (tk_B T_{\text{chaud}})$.

Pour poursuivre l'analogie avec un générateur thermoélectrique, cette description originale de la machine doit être mise en parallèle avec la description d'un système mésoscopique constitué d'un canal balistique unique reliant deux réservoirs d'électrons à des températures différentes tel que celui décrit par Humphrey et coll. dans la référence [47]. Si le canal est placé à une énergie suffisamment élevée par rapport

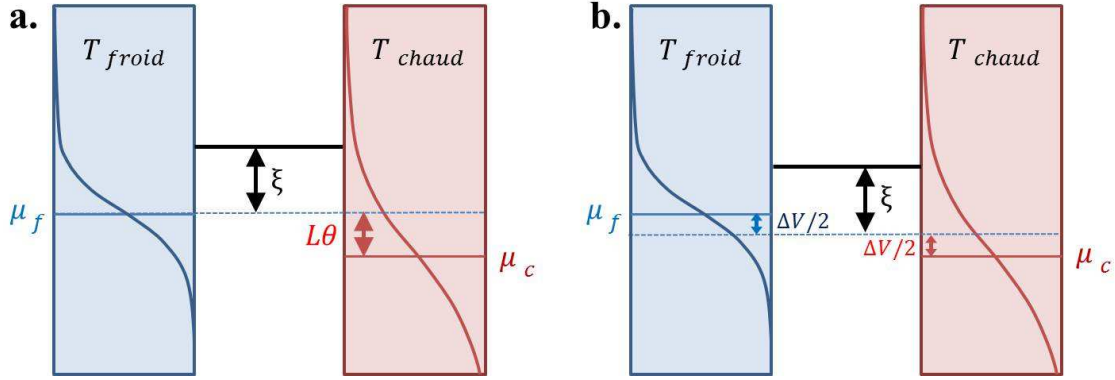


FIGURE 5.3 – Comparaison de la roue à rochet de Feynman (a) et d’un générateur thermoélectrique constitué d’un seul canal balistique (b) à l’aide d’un formalisme de physique mésoscopique.

au niveau de Fermi, de l’ordre de plusieurs $k_B T$, alors la statistique des électrons peut être approximée par la distribution de Boltzmann qui est similaire à la loi de probabilité de saut associée à la roue à rochet de Feynman. Comme nous l’avons déjà fait remarquer dans la section précédente, pour la roue à rochet, les particules ne peuvent contribuer au transport d’énergie que si elles possèdent une énergie bien spécifique. Ainsi il est possible de modéliser cette machine par analogie avec la description du générateur thermoélectrique mésoscopique comme le montre la figure 5.3. La comparaison avec le générateur thermoélectrique, également décrit sur la figure 5.3, nous indique que la seule différence est la définition du niveau d’énergie de référence qui est celui du réservoir froid pour la roue à rochet mais qui est défini comme l’énergie moyenne entre les potentiels électrochimiques du réservoir chaud et du réservoir froid pour le cas thermoélectrique. Le canal balistique est dans chaque cas placé à une énergie ξ au-dessus de cette référence. C’est cet écart qui explique que le coefficient de répartition γ de la chaleur dissipée diffère entre ces deux machines. On retient également de cette comparaison que le coefficient $1/t$ intervenant dans la probabilité de saut de la roue à rochet peut être vu comme l’équivalent du coefficient de transmission du canal.

En réalité on pourrait dire que Feynman fut le premier à utiliser le résultat obtenu bien plus tard par Mahan et Sofo [46] et discuté dans les références [47] et [48] : un canal balistique unique, correspondant à une fonction de transmission définie par une distribution de Dirac, constitue un moyen d’obtenir $ZT = \infty$ et donc de rendre accessible le rendement de Carnot.

2.2 Efficacité au maximum de puissance

Tournons-nous maintenant vers l’optimisation de la puissance délivrée par cette machine. Celle-ci vaut :

$$P = (N^+ - N^-) L\theta \quad (5.18)$$

La condition de maximisation de cette puissance vis-à-vis de $L\theta$, $dP/d(L\theta) = 0$, se traduit par :

$$-\frac{d(N^+ - N^-)}{d(L\theta)} L\theta = (N^+ - N^-) \quad (5.19)$$

En utilisant l'équation 5.17 cette condition devient :

$$-\frac{d(N^+ - N^-)}{dx} L\theta = \frac{((L\theta)_0 - L\theta)}{R_{\text{dissip}}} \quad (5.20)$$

Pour trouver un sens physique à cette condition, nous définissons une nouvelle résistance qui cette fois traduit la variation locale de $(N^+ - N^-)$ autour de la valeur de $L\theta$ envisagée. Cette résistance correspond à une résistance dynamique, souvent utilisée en électronique, qui comme R_{dissip} dépend de la valeur de $L\theta$:

$$R_{\text{dyn}} = -\frac{d(L\theta)}{d(N^+ - N^-)} \quad (5.21)$$

Dans le cas particulier de la roue à rochet de Feynman, cette résistance dynamique vaut :

$$R_{\text{dyn}} = tk_B T_{\text{chaud}} \exp\left(\frac{\xi + L\theta}{k_B T_{\text{chaud}}}\right) \quad (5.22)$$

tandis que la résistance associée à la dissipation interne vaut :

$$R_{\text{dissip}} = \frac{(L\theta)_0 - L\theta}{k_B T_{\text{chaud}} \left(1 - \exp\left(-\frac{(L\theta)_0 - L\theta}{k_B T_{\text{chaud}}}\right)\right)} R_{\text{dyn}} \quad (5.23)$$

La condition de maximisation 5.19 se simplifie alors pour s'écrire :

$$(L\theta)_{\text{MP}} = (L\theta)_0 \frac{R_{\text{dyn}}}{R_{\text{dyn}} + R_{\text{dissip}}} \quad (5.24)$$

On retrouve le fait que dans le cas linéaire où $R_{\text{dyn}} = R_{\text{dissip}}$ le paramètre $L\theta$ doit valoir la moitié de la valeur conduisant à un flux nul $(L\theta)_0$. L'écriture de la condition de maximum de puissance sous la forme 5.24 n'apporte rien d'un point de vue mathématique mais, comme nous allons le détailler dans la suite de cette section, elle permet d'avoir une meilleure image physique du problème.

De manière générale l'efficacité du système vaut :

$$\eta = \frac{P}{I_{Q_{\text{chaud}}}} = \frac{L\theta (N^+ - N^-)}{\frac{\xi}{T_{\text{froid}}} T_{\text{chaud}} (N^+ - N^-) - [(L\theta)_0 - L\theta] (N^+ - N^-)} \quad (5.25)$$

et devient pour la condition particulière de maximisation de puissance 5.24 :

$$\eta_{\text{MP}} = (L\theta)_0 \frac{R_{\text{dyn}}}{R_{\text{dyn}} + R_{\text{dissip}}} \left(\frac{\xi}{T_{\text{froid}}} T_{\text{chaud}} - (L\theta)_0 \frac{R_{\text{dissip}}}{R_{\text{dyn}} + R_{\text{dissip}}} \right)^{-1} \quad (5.26)$$

En réexprimant $(L\theta)_0$ sous la forme

$$(L\theta)_0 = \eta_C \xi \frac{T_{\text{chaud}}}{T_{\text{froid}}} \quad (5.27)$$

on obtient

$$\eta_{\text{MP}} = \frac{\eta_C}{\frac{R_{\text{dissip}}}{R_{\text{dyn}}} (1 - \eta_C) + 1} \quad (5.28)$$

qui est la forme généralisée au cas non linéaire de l'efficacité de Feynman. L'efficacité au maximum de puissance est améliorée par rapport au cas linéaire quand $R_{\text{dissip}}/R_{\text{dyn}} < 1$.

D'après l'équation 5.23, pour la version non-linéaire de la roue à rochet de Feynman R_{dyn} est toujours plus petit que R_{dissip} : on s'attend donc à une efficacité au maximum de puissance inférieure à l'efficacité de Feynman obtenue dans le régime linéaire. La valeur exacte de η_{MP} n'est cependant pas indépendante des paramètres de la machine thermique dans le cas présent contrairement aux efficacités de Carnot, de Curzon-Ahlborn ou de Schmiedl-Seifert : le rapport $R_{\text{dissip}}/R_{\text{dyn}}$ dépend en effet de $(L\theta)_0$ donc de l'énergie nécessaire à la compression du ressort ξ . Il n'est hélas pas possible de trouver une forme analytique permettant d'exprimer cette dépendance. La condition de maximisation 5.24 en fonction de $(L\theta)_0$ uniquement donne

$$(L\theta)_{\text{MP}} = k_B T_{\text{chaud}} \left(1 - e^{-\frac{(L\theta)_0 - (L\theta)_{\text{MP}}}{k_B T_{\text{chaud}}}} \right) \quad (5.29)$$

qui, comme l'ont souligné Velasco et ses collaborateurs [175], est une équation transcendante, nous privant ainsi de la joie d'obtenir une solution de forme fermée.

Récemment Tu [112] a toutefois proposé une expression fermée pour l'efficacité au maximum de puissance de cette machine. Pour cela il a rajouté une condition de maximisation supplémentaire : il a cherché la valeur de $(L\theta)_0$ conduisant à la puissance délivrée par la machine la plus élevée. Grâce à cette contrainte supplémentaire il en a déduit :

$$\eta_{\text{MP}}^{\text{Tu}} = \frac{\eta_C}{1 - \frac{\ln(1-\eta_C)}{\eta_C} (1 - \eta_C)} \quad (5.30)$$

Cette expression correspond aux valeurs des paramètres $L\theta$ et $(L\theta)_0$:

$$\begin{aligned} L\theta_{\text{MP}} &= k_B (T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}) \\ (L\theta)_0^{\text{MP}} &= k_B \left[(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}) + T_{\text{chaud}} \ln \left(\frac{T_{\text{chaud}}}{T_{\text{froid}}} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.31)$$

qui satisfont évidemment la relation 5.29.

C'est le développement limité en terme d'efficacité de Carnot de l'équation 5.30 qui a conduit à supposer que le coefficient $1/8$ pour le terme du deuxième ordre était universel pour l'ensemble des machines thermiques présentant une symétrie [113]. Il est amusant de constater qu'en réalité la roue à rochet de Feynman ne satisfait pas ce critère puisque le réservoir chaud est très largement privilégié dans la répartition de la chaleur dissipée par les irréversibilités internes de la machine (on rappelle que $\gamma = 1$). Au vu des exemples traités dans ce manuscrit il semble qu'en réalité le coefficient $1/8$ ne joue pas vraiment de rôle particulier et que son obtention pour le cas de la roue à rochet de Feynman relève du hasard.

2.3 Expression générale

En se basant sur la roue à rochet de Feynman nous avons vu comment il est possible d'étendre l'étude des machines thermiques autonomes non-linéaires dans le cas où le flux n'est plus une fonction affine du paramètre de contrôle externe. Nous donnons maintenant les relations dans le cas général et discutons de l'intérêt des différents paramètres introduits.

Le point de départ est l'obtention des relations constitutives de la machine, c'est-à-dire les expressions du flux utile I et des flux thermiques entrant et sortant en fonction du paramètre de contrôle que l'on note x dans le cas général. La force motrice est reflétée par la valeur du paramètre à flux utile nul, x_0 , et est donnée par le produit entre l'entropie transportée par chaque particule (au sens très large) et la différence de température entre les deux réservoirs thermiques : $x_0 = \alpha \Delta T$. Tandis que dans le cas d'un modèle linéaire le coefficient de proportionnalité entre le flux I et la force motrice effective $x_0 - x$ est indépendant de x et est identique au coefficient de proportionnalité entre la puissance dissipée dans le processus de conversion et I^2 , ce n'est plus le cas pour un système non linéaire. Il est donc nécessaire de distinguer la résistance liant le flux et le paramètre de contrôle, c'est-à-dire la résistance dynamique R_{dyn} qui est la dérivée locale de x par rapport à I , de la résistance dissipative R_{dissip} , cette dernière étant quant à elle le rapport entre la force motrice effective $x_0 - x$ et le flux I . L'introduction de ces deux grandeurs n'apporte rien d'un point de vue mathématique : ces deux coefficients devant être calculés en chaque point de fonctionnement, l'intérêt est nul. En revanche il est assez simple et très pratique d'utiliser ces deux résistances dans le cas d'une étude graphique : si on trace la courbe de fonctionnement de la machine, c'est-à-dire x en fonction de I , R_{dyn} et R_{dissip} apparaissent alors respectivement, au signe près, comme la pente de la tangente à la courbe et comme la pente de la droite reliant le point de fonctionnement au point correspondant au courant nul (voir figure 5.4).

Par analogie avec l'équation 5.24, la puissance est maximisée lorsque le paramètre de contrôle x vaut :

$$x_{\text{MP}} = x_0 \frac{R_{\text{dyn}}}{R_{\text{dyn}} + R_{\text{dissip}}} \quad (5.32)$$

L'efficacité pour ce point de fonctionnement prend alors la forme :

$$\eta_{\text{MP}} = \frac{\eta_C}{\frac{R_{\text{dissip}}}{R_{\text{dyn}}} (1 - \gamma \eta_C) + 1} \quad (5.33)$$

où R_{dyn} et R_{dissip} sont déterminées pour $x = x_{\text{MP}}$ et où γ reflète la proportion d'énergie dissipée retournant vers le réservoir chaud. Cette expression est la généralisation au cas non-linéaire de l'efficacité de Schmiedl-Seifert. Elle est valable pour toute machine autonome fonctionnant avec un couplage fort. La modification par rapport au cas linéaire est la dépendance de cette valeur vis-à-vis du rapport $R_{\text{dyn}}/R_{\text{dissip}}$. Il faut noter que γ peut lui aussi dépendre de x et que la valeur de ce paramètre est donc celle obtenue pour $x = x_{\text{MP}}$.

Dans un article récent [179], Wang et Tu se sont intéressés à la question de la non linéarité des machines thermiques. Ils ont en particulier très bien mis en évidence le fait que la détermination des relations constitutives du système est fondamentale. Ils étudient cependant des machines périodiques et non des machines autonomes comme dans ce manuscrit ; les résultats obtenus sont donc difficilement comparables mais nous retenons toutefois la classification des machines en trois catégories que ces auteurs proposent : ils distinguent le cas linéaire, où $R_{\text{dyn}} = R_{\text{dissip}}$, le cas *sub-linéaire* correspondant à $R_{\text{dyn}} > R_{\text{dissip}}$ et le cas *supra-linéaire* correspondant à $R_{\text{dyn}} < R_{\text{dissip}}$. Ces trois cas sont illustrés sur la figure 5.4 sur laquelle n'apparaît que la partie "générateur" de la courbe, c'est-à-dire la partie entre le point où le flux utile I est nul ($x = x_0$) et le point où la machine fonctionne à *vide*, i.e. avec

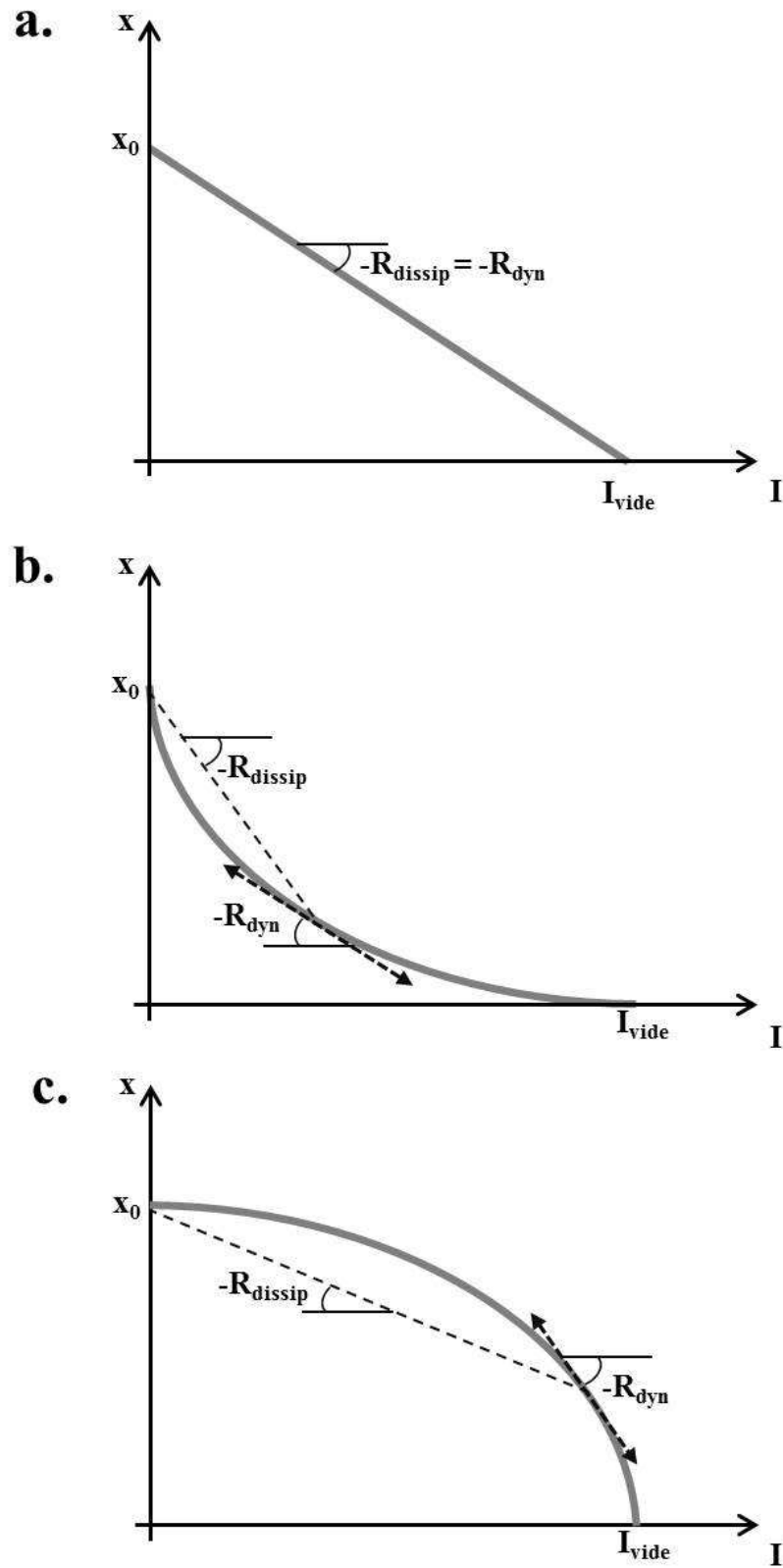


FIGURE 5.4 – Courbes de fonctionnement des trois catégories de machine thermique : a. linéaire, b. supra-linéaire et c. sub-linéaire.

une charge utile nulle ($x = 0$); on appelle I_{vide} le flux utile pour ce point. La machine supra-linéaire (b) présente une courbe de fonctionnement convexe; ainsi son efficacité au maximum de puissance η_{MP} est toujours supérieure ou égale à la valeur donnée par l'efficacité de Schmiedl-Seifert linéaire tandis que la machine sub-linéaire (c) présente une courbe de fonctionnement concave et ainsi η_{MP} est toujours inférieure ou égale à η_{SS} . La roue à rochet de Feynman est donc une machine sub-linéaire. De manière générale la courbe de fonctionnement d'une machine thermique peut présenter des portions convexes et des portions concaves; pour déterminer η_{MP} seule la concavité de la courbe au point pour lequel la relation 5.32 est satisfaite importe.

Dans un article encore plus récent où il est question des performances des moteurs moléculaires à maximum de puissance [180], Tu a obtenu une condition de maximisation identique à 5.32 et l'expression suivante pour l'efficacité au maximum de puissance :

$$\eta_{\text{MP}}^{\text{Tu}} = \frac{1}{\frac{R_{\text{dissip}}}{R_{\text{dyn}}} + 1} \quad (5.34)$$

bien que le rapport $R_{\text{dyn}}/R_{\text{dissip}}$ n'apparaisse pas sous cette forme évidemment. On constate que l'efficacité de Carnot n'intervient pas dans cette expression : il est nécessaire de préciser que la machine considérée n'est pas mise en mouvement par un transfert thermique entre deux réservoirs mais est alimentée par une source extérieure. Cela se traduit concrètement par le fait que x_0 n'est plus associé à ΔT mais est une valeur fixée par ailleurs et correspond à un apport de travail; la restriction de Carnot limitant la conversion de chaleur en travail ne s'applique plus et on peut considérer $\eta_C = 1$. La valeur de γ pour cette machine vaut 0 puisque la chaleur produite par dissipation interne ne peut pas être recyclée en retournant dans le réservoir chaud; cette chaleur est perdue en étant évacuée dans l'environnement. En remplaçant la valeur de η_C et de γ dans 5.33, on retrouve bien la formule obtenue par Tu. Cela confirme le caractère très général de l'expression 5.33.

3 Retour sur la configuration endoréversible

Dans cette dernière section nous appliquons le modèle non linéaire que nous venons d'introduire à la machine de Curzon-Ahlborn thermoélectrique. Pour cela nous ne considérons plus le système comme étant uniquement la partie réversible : nous englobons également les conductances thermiques de contact à l'intérieur de la machine qui peut alors être vue comme une machine exoréversible non linéaire.

3.1 La machine de Curzon et Ahlborn thermoélectrique

Pour utiliser le modèle non-linéaire nous commençons par exprimer la correspondance entre le cas général et ce cas particulier : le paramètre de contrôle x est ici ΔV et x_0 est donc égal à $\alpha\Delta T$. Il nous faut ensuite obtenir la relation constitutive de la machine, c'est-à-dire la relation entre le courant électrique I et la différence de potentiel appliquée au système ΔV . Pour des raisons de simplification nous ne considérons ici que le cas symétrique où les conductances thermiques du côté chaud, K_{chaud} , et du côté froid, K_{froid} , sont égales. On désigne par K_c la conductance thermique totale associée aux contacts : $K_c = K_{\text{chaud}}K_{\text{froid}}/(K_{\text{chaud}} + K_{\text{froid}})$. Puisque le

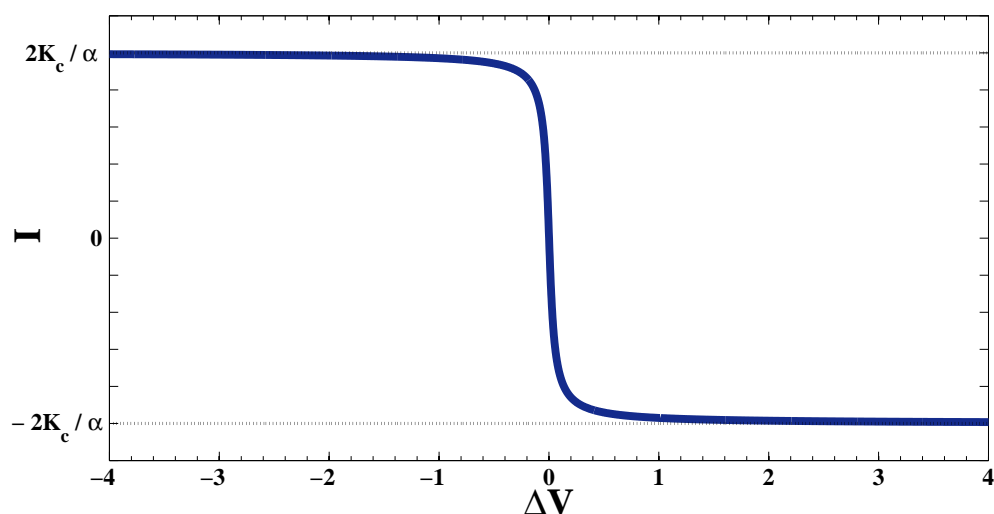


FIGURE 5.5 – Evolution du courant électrique I en fonction de la différence de potentiel appliquée ΔV .

générateur thermoélectrique est supposé réversible cela impose $K_0 = 0$ et $R = 0$. En exprimant la continuité du flux thermique entre la partie réversible de la machine et les contacts on obtient les relations

$$\begin{aligned}\alpha T_{cM} I &= 2K_c(T_{\text{chaud}} - T_{cM}) \\ \alpha T_{fM} I &= 2K_c(T_{fM} - T_{\text{froid}})\end{aligned}\tag{5.35}$$

qui nous permettent d'exprimer les températures aux interfaces en fonction du courant électrique I :

$$\begin{aligned}T_{cM} &= \frac{2K_c T_{\text{chaud}}}{2K_c + \alpha I} \\ T_{fM} &= \frac{2K_c T_{\text{froid}}}{2K_c - \alpha I}\end{aligned}\tag{5.36}$$

En utilisant le fait que $\Delta V = \alpha(T_{cM} - T_{fM})$, on obtient la relation constitutive du système :

$$I = \frac{2K_c \bar{T}}{\Delta V} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\Delta V}{\alpha^2 \bar{T}^2} (\alpha \Delta T - \Delta V)} \right)\tag{5.37}$$

La figure 5.5 représente l'évolution de I en fonction de ΔV . On ne s'est pas limité ici à la plage de fonctionnement en générateur, comprise entre 0 et $\alpha \Delta T$. On constate que lorsque la différence de potentiel appliquée à la machine devient infinie, le courant ne croît pas indéfiniment : il existe une valeur que le courant électrique ne peut pas dépasser, $2K_c/\alpha$. Ce résultat est intéressant puisque'il indique que le choix de I comme paramètre décrivant le point de fonctionnement de la machine doit s'accompagner d'une restriction sur les valeurs que cette variable peut prendre ; on ne peut pas en effet décrire le fonctionnement de la machine en prenant un courant électrique variant de $-\infty$ à $+\infty$: tous les points pour I au-delà de la valeur de saturation $2K_c/\alpha$ n'ont aucune signification physique. Cette restriction peut être généralisée à tous les générateurs thermoélectriques dont les conductances thermiques de contact sont finies avec cependant des valeurs de courants de saturation différentes.

Détermination de la résistance dynamique

La résistance dynamique R_{dyn} est directement reliée à la dérivée du courant électrique par rapport à la différence de potentiel ΔV : $1/R_{\text{dyn}} = -dI/d\Delta V$. En dérivant 5.37 par rapport à ΔV , on obtient donc :

$$R_{\text{dyn}} = -\Delta V \frac{2K_c \bar{T} - I \Delta V}{2K_c \bar{T} I - \frac{2K_c^2 \Delta T}{\alpha}} \quad (5.38)$$

qui dépend effectivement du point de fonctionnement de la machine.

Détermination de la résistance dissipative

Les flux thermiques entrant et sortant de la machine thermique s'expriment simplement comme le flux thermique convectif à chaque interface, $I_{Q_{\text{chaud}}} = \alpha T_{\text{cM}} I$ et $I_{Q_{\text{froid}}} = \alpha T_{\text{fM}} I$. En utilisant l'expression des températures aux interfaces en fonction du courant électrique I , équation 5.36, on obtient les relations suivantes

$$\begin{aligned} I_{Q_{\text{chaud}}} &= \alpha T_{\text{chaud}} I - \frac{\alpha^2 T_{\text{chaud}}}{2K_c + \alpha I} I^2 \\ I_{Q_{\text{froid}}} &= \alpha T_{\text{froid}} I + \frac{\alpha^2 T_{\text{froid}}}{2K_c - \alpha I} I^2 \end{aligned} \quad (5.39)$$

qui mettent en évidence l'apparition d'un terme proportionnel à I^2 qui peut être vu comme l'expression de la présence de dissipations ; les contacts thermiques étant maintenant inclus dans la "boite noire" représentant la machine, les dissipations qui leur sont associées sont en effet internes dans ce cas. Le coefficient de proportionnalité entre cette chaleur issue des dissipations internes et I^2 est la résistance dissipative R_{dissip} qui vaut

$$R_{\text{dissip}} = \frac{\alpha^2 T_{\text{chaud}}}{2K_c + \alpha I} + \frac{\alpha^2 T_{\text{froid}}}{2K_c - \alpha I}. \quad (5.40)$$

Cette résistance, tout comme R_{dyn} dépend des conditions de fonctionnement de la machine. En manipulant l'expression précédente, il est possible de montrer que $R_{\text{dissip}} = (\alpha \Delta T - \Delta V)/I$, ce qui est en parfait accord avec l'équation 5.17.

Détermination du coefficient de répartition

Pour pouvoir obtenir l'expression de l'efficacité au maximum de puissance, il faut également déterminer la proportion γ de la chaleur dissipée qui est renvoyée vers le réservoir chaud. En utilisant l'expression des flux thermiques 5.39, on exprime γ sous la forme :

$$\gamma = \frac{\frac{\alpha^2 T_{\text{chaud}}}{2K_c + \alpha I}}{R_{\text{dissip}}} = \frac{T_{\text{chaud}}(2K_c - \alpha I)}{2K_c \bar{T} - \alpha I \Delta T} \quad (5.41)$$

On constate que cette grandeur dépend elle aussi de la valeur de I . Pour avoir une idée des variations possibles de γ , on trace sur la figure 5.6 son évolution en fonction du courant I . Comme nous venons de le souligner, le courant électrique I ne peut varier en dehors de la plage $(-2K_c/\alpha, 2K_c/\alpha)$. Le paramètre γ évolue donc entre 0 et 1 : la valeur 0 est prise pour un fonctionnement en réfrigérateur avec $\Delta V \rightarrow -\infty$ où dans ce cas la totalité des dissipations est évacuée du côté froid ; la

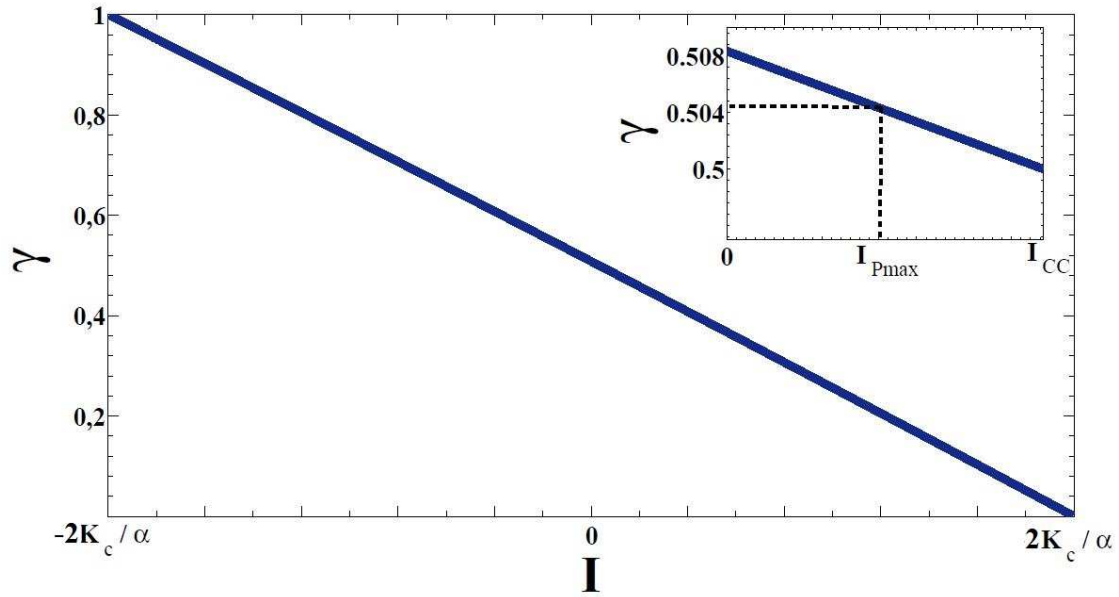


FIGURE 5.6 – Evolution du paramètre γ en fonction du courant électrique I . En encart : zoom sur la plage de fonctionnement en générateur, c'est-à-dire pour I compris entre 0 et le courant de court-circuit I_{CC} .

valeur 1 est prise pour un fonctionnement en pompe à chaleur avec $\Delta V \rightarrow +\infty$ où dans ce cas la totalité des dissipations est évacuée du côté chaud. Cette machine ne présente une équipartition, c'est-à-dire $\gamma = 1/2$ que pour $\Delta V = 0$. Dans la plage de fonctionnement en générateur ($0 \leq \Delta V \leq \alpha \Delta T$), représentée dans l'encart de la figure 5.6, la variation de γ est limitée entre $1/2$ et $1/(1 + T_{\text{chaud}}/T_{\text{froid}})$.

Efficacité de Curzon-Ahlborn

La condition donnée par l'équation 5.32 dans le cas particulier de la machine de Curzon-Ahlborn thermoélectrique conduit à une maximisation de puissance pour une différence de potentiel appliquée ΔV qui vaut

$$\Delta V_{\text{MP}} = \frac{\alpha \Delta T}{2} \quad (5.42)$$

On remarque que pour ce point $R_{\text{dyn}} = R_{\text{dissip}} = (\alpha \Delta T)^2 / 8K_c \bar{T} (1 - \sqrt{1 - (\Delta T / \bar{T})^2 / 4})$, donc que pour ce point particulier la machine présente localement un comportement linéaire, ce qui n'est pas le cas pour l'ensemble des conditions de fonctionnement. Les deux résistances R_{dyn} et R_{dissip} sont tracées en fonction de ΔV pour le fonctionnement en générateur sur la figure 5.7. On constate que la machine de Curzon-Ahlborn symétrique présente un comportement supra-linéaire pour ΔV inférieure à $\alpha \Delta T / 2$ tandis qu'elle présente un comportement sub-linéaire au-delà. Les deux résistances tendent vers une valeur commune lorsque l'on se rapproche du fonctionnement en circuit ouvert.

Pour déterminer l'efficacité au maximum de puissance, il reste maintenant à déterminer la valeur de γ pour $\Delta V = \alpha \Delta T / 2$. Nous commençons pour cela par exprimer la valeur du courant électrique pour ce point de fonctionnement en utilisant

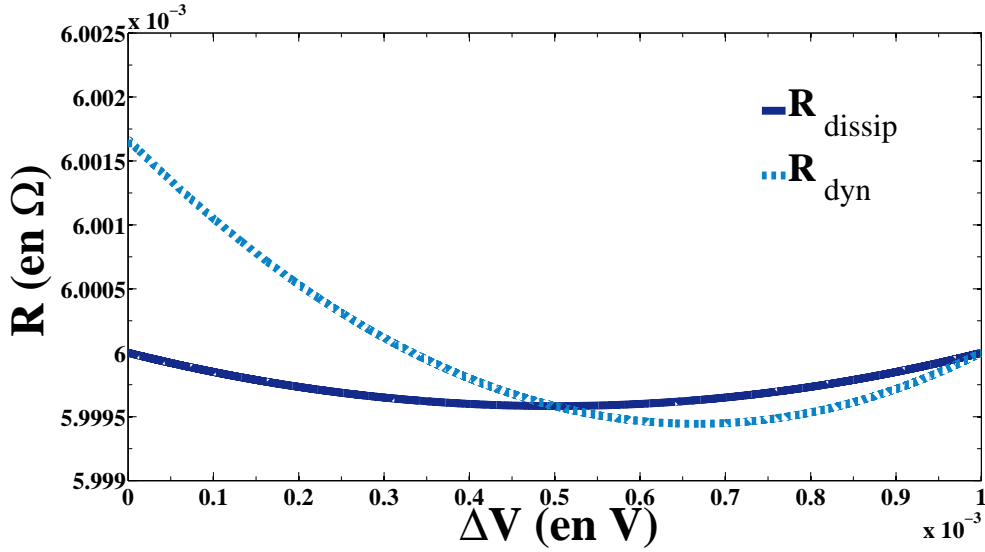


FIGURE 5.7 – R_{dissip} et R_{dyn} en fonction de la différence de potentiel appliquée à la machine ΔV .

la relation 5.37 :

$$I_{\text{MP}} = \frac{4K_c}{\alpha\Delta T} \left(\bar{T} - \sqrt{T_{\text{froid}}T_{\text{chaud}}} \right) \quad (5.43)$$

En remplaçant I dans 5.41 par l'expression précédente, nous trouvons :

$$\gamma_{\text{MP}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}}} \quad (5.44)$$

Finalement en remplaçant R_{dyn} , R_{dissip} et γ dans 5.33, on obtient l'efficacité au maximum de puissance de cette machine :

$$\eta_{\text{MP}} = \frac{\eta_C}{2 - \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}}} \eta_C} = 1 - \sqrt{\frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}} = \eta_{CA} \quad (5.45)$$

On retrouve évidemment la célèbre formule de Curzon et Ahlborn [16]. Cet exercice d'application a permis de mettre en évidence plusieurs choses : tout d'abord, une machine autonome endoréversible, dont la machine de Curzon-Ahlborn est le cas d'école, est par nature non-linéaire : il semble illusoire de vouloir faire une description thermodynamique exacte en se basant sur un formalisme purement linéaire, même au sens macroscopique du terme, i.e. avec prise en compte des dissipations. Ensuite on constate que pour des contacts présentant une symétrie chaud/froid ($K_{\text{chaud}} = K_{\text{froid}}$), le point de fonctionnement associé au maximum de puissance correspond à un comportement localement linéaire de la machine ; ainsi la déviation de la valeur de l'efficacité au maximum de puissance par rapport à celle donnée par le "théorème de Jacobi", $\eta_C/2$, s'explique uniquement par l'existence d'un recyclage interne et non à cause du facteur de non-linéarité $R_{\text{dissip}}/R_{\text{dyn}}$. L'importance de ce recyclage, qui correspond au retour d'une partie de l'énergie dissipée dans le réservoir chaud, est reflétée par le paramètre γ . C'est donc bien la valeur de ce paramètre qui confère à η_{CA} son expression particulière faisant intervenir la racine du rapport des

températures des réservoirs. Le cas non symétrique, plus complexe, ne sera pas traité dans ce manuscrit mais son étude pourrait se révéler intéressante : cela permettrait de déterminer si la correction par le facteur de non-linéarité intervient pour assurer $\eta_{MP} = \eta_{CA}$ quelle que soit la répartition des conductances thermiques de contact.

3.2 Transition entre modèles endoréversible et exoréversible

Nous généralisons le traitement effectué pour une machine autonome purement endoréversible à une machine présentant à la fois des conductances thermiques de contact finies et une résistance interne R . Cette machine a déjà été considérée dans le chapitre 3 pour montrer que les configurations exoréversible et endoréversible, ainsi que les efficacités à maximum de puissance qui leur sont associées, ne sont que des cas limites du système présentant à la fois des irréversibilités internes et externes. Le but est ici de retrouver les résultats obtenus au chapitre 3 en utilisant le modèle non-linéaire que nous venons d'introduire, donc en l'absence d'approximation sur la température du système. Nous nous limiterons une fois de plus au cas d'un système symétrique avec $K_{\text{chaud}} = K_{\text{froid}} = 2K_c$.

Une démarche similaire à celle de la section précédente nous permet d'obtenir la relation entre le courant électrique et la différence de potentiel appliquée ΔV :

$$I = \frac{2\frac{K_c^2}{\alpha^2}(R + \frac{\alpha^2\bar{T}}{K_c})}{\Delta V} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{(\alpha\Delta T - \Delta V)\Delta V}{\frac{K_c^2}{\alpha^2}(\frac{\alpha^2\bar{T}}{K_c} + R)^2}} \right) \quad (5.46)$$

On constate tout de suite que le terme $\alpha^2\bar{T}/K_c$, introduit au chapitre 3 en considérant le modèle de Thévenin approché du générateur électrique associé à la machine, apparaît naturellement. On remarque de plus qu'il joue exactement le même rôle que la résistance électrique R .

On montre facilement à partir de cette expression que la puissance produite $P = I\Delta V$ est maximisée pour $\Delta V = \alpha\Delta T/2$. Le courant électrique I correspondant à ce point de fonctionnement est alors donné par :

$$I_{MP} = \frac{4\frac{K_c^2}{\alpha^2}(R + \frac{\alpha^2\bar{T}}{K_c})}{\alpha\Delta T} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{(\alpha\Delta T)^2}{4\frac{K_c^2}{\alpha^2}(\frac{\alpha^2\bar{T}}{K_c} + R)^2}} \right) \quad (5.47)$$

La résistance dissipative $R_{\text{dissip}} = (\alpha\Delta T - \Delta V)/I$ au maximum de puissance vaut donc

$$R_{\text{dissip}}^{MP} = \frac{\alpha\Delta T}{2I_{MP}} \quad (5.48)$$

D'après la condition de maximisation de puissance 5.32 et puisqu'alors $\Delta V = \alpha\Delta T/2$, on en déduit l'égalité de la résistance dissipative et de la résistance dynamique en ce point de fonctionnement :

$$R_{\text{dyn}}^{MP} = R_{\text{dissip}}^{MP} \quad (5.49)$$

Comme pour le cas purement endoréversible nous constatons que le système est localement linéaire et que donc le facteur associé à la non linéarité dans l'expression de l'efficacité au maximum de puissance n'intervient pas. Ainsi seul γ va modifier

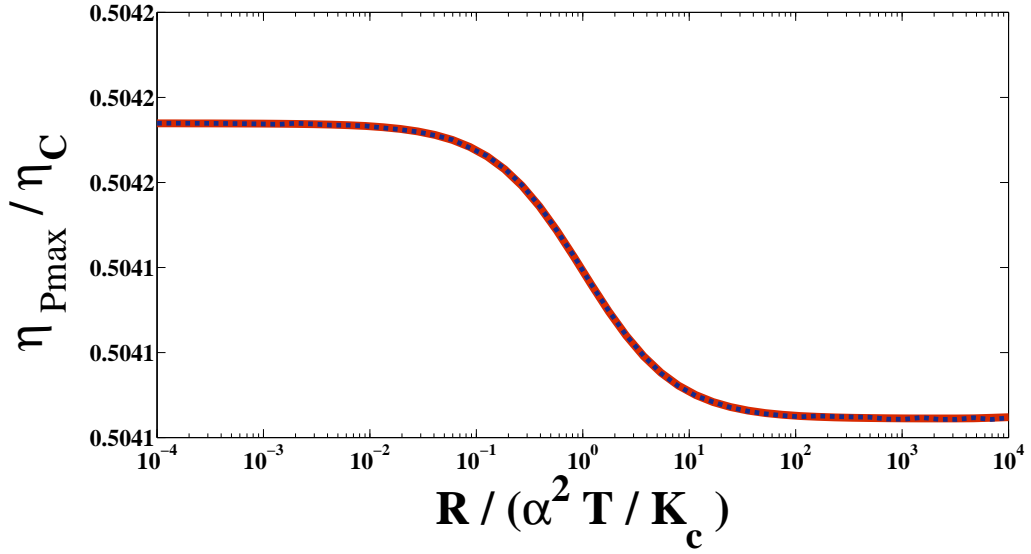


FIGURE 5.8 – Efficacité au maximum de puissance en fonction du rapport entre les dissipations internes, symbolisées par R , et les dissipations externes, symbolisées par $\alpha^2 \bar{T} / K_c$. Le résultat obtenu à partir de la formule 5.51 est représenté en trait plein tandis que le résultat obtenu par simulation numérique est représenté en trait pointillé.

la valeur de η_{MP} . Après un bref calcul on trouve que la valeur de ce paramètre au maximum de puissance est :

$$\gamma_{MP} = \frac{2I_{MP}(\alpha^2 T_c + K_c R)}{\alpha \Delta T (\alpha I_{MP} + 2K_c)} \quad (5.50)$$

Finalement en remplaçant les expressions de R_{dyn} , R_{dissip} et γ au maximum de puissance dans 5.33, on obtient l'efficacité au maximum de puissance de cette machine :

$$\eta_{P_{max}} = \frac{\eta_C}{2} \frac{1 + 2 \frac{K_c}{\alpha^2 \Delta T} (R + \frac{\alpha^2 \bar{T}}{K_c}) \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\alpha^2 \Delta T^2}{4(\alpha \bar{T} + \frac{K_c R}{\alpha})^2}} \right)}{1 - 2 \frac{R K_c^2 \eta_C}{\alpha^4 \Delta T^2} (R + \frac{\alpha^2 \bar{T}}{K_c}) \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\alpha^2 \Delta T^2}{4(\alpha \bar{T} + \frac{K_c R}{\alpha})^2}} \right)} \quad (5.51)$$

qui est une forme analytique exacte décrivant l'ensemble des systèmes possédant à la fois des dissipations internes et des dissipations externes, c'est-à-dire associées aux contacts avec les réservoirs thermiques. Cette expression est validée par l'accord entre celle-ci et les résultats d'une simulation numérique basée sur le modèle exact détaillé dans le chapitre 2 (voir figure 5.8).

L'expression 5.51 permet de plus de retrouver l'expression approchée dérivée dans le chapitre 3 : en effectuant un développement limité au second ordre en ΔT des racines carrées, on obtient

$$\eta_{P_{max}}^{sym} = \frac{\eta_C}{2} \frac{1 + \frac{\eta_C}{2(2 - \eta_C)} \frac{R''}{R'' + R}}{1 - \frac{\eta_C}{4} \frac{R}{R'' + R}} \quad (5.52)$$

où $R'' = \alpha^2 \bar{T} / K_c$. Cela correspond bien à l'équation utilisée dans le chapitre 3.

La relation constitutive du système $I = f(\Delta V)$ n'est linéaire que pour une machine exoréversible. Ce point souligne la pertinence de l'introduction d'un modèle non-linéaire pour traiter des machines ayant des contacts imparfaits avec les réservoirs thermiques. L'étude menée ici se limite cependant au cas symétrique ; il serait intéressant de l'étendre au cas non-symétrique tel que cela a été fait dans le chapitre 3. On pourrait en particulier déterminer la cause du comportement particulier de l'efficacité au maximum de puissance pour des systèmes dont les dissipations internes et externes sont du même ordre de grandeur. Cette étude demeure toutefois assez délicate car les expressions deviennent alors difficiles à traiter (plus de par leur taille que de par leur complexité).

4 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre nous avons montré que le modèle mis en place pour la machine thermoélectrique se généralise aux autres machines autonomes. En examinant le fonctionnement de la roue à rochet de Feynman, un dispositif servant de référence pour la modélisation des moteurs moléculaires, nous avons pu mettre en évidence la forte similitude que cette machine présente avec un générateur thermoélectrique. En nous concentrant dans un premier temps sur la version linéaire de cette machine nous avons pu étendre le concept d'entropie par particule au cas de la rotation de l'axe de cette machine dent par dent et nous avons ainsi introduit une entropie associée au saut effectif d'une dent à l'autre. La généralisation de ce formalisme au cas général décrit par Feynman, avec une fréquence de saut ayant une dépendance exponentielle vis-à-vis du paramètre de contrôle de la machine, c'est-à-dire son lien avec l'extérieur, nous a permis de mettre en place un formalisme adapté aux machines non-linéaires. On a distingué en particulier la résistance dynamique du système, reliant de manière générale le flux utile au paramètre de contrôle, et la résistance dissipative du système, reflétant la dissipation d'énergie interne du système, dissipation inhérente au processus de conversion d'énergie. Ce formalisme a abouti à l'obtention d'une formule généralisée mais relativement simple de l'efficacité au maximum de puissance pour le cas non linéaire. Nous avons enfin appliqué ce modèle à un générateur thermoélectrique endoréversible pour retrouver l'expression de l'efficacité de Curzon-Ahlborn. Nous avons déduit de cette analyse que le comportement des machines faisant intervenir des contacts dissipatifs avec les réservoirs thermiques est non-linéaire. Ainsi le formalisme d'Onsager, basé sur la notion de linéarité, ne semble s'appliquer qu'aux systèmes purement exoréversibles.

Conclusion générale

Ce travail de thèse est consacré à l'étude des systèmes thermoélectriques et plus particulièrement à leur optimisation, tant du point de vue de l'efficacité que de la puissance délivrée. Les développements théoriques présentés dans ce manuscrit reposent sur l'interprétation des phénomènes thermoélectriques à l'aide d'un *flux thermique convectif*. Ce terme convectif est associé à un mouvement macroscopique des porteurs de charges, s'opposant ainsi au flux thermique conductif donné par la loi de Fourier dans la théorie de la réponse linéaire.

Cette notion de convection, déjà mise en avant par Thomson en 1856 [23], nous a tout d'abord permis de proposer un regard nouveau sur le facteur de mérite ZT en faisant le parallèle avec le nombre de Prandtl utilisé en mécanique des fluides. Nous avons également pu modéliser l'interdépendance des conditions de fonctionnement thermiques et des conditions de fonctionnement électriques. Cette interdépendance nous a conduit à modifier le modèle traditionnel du module thermoélectrique, proposé par Ioffe, pour faire apparaître des termes supplémentaires qui sont à prendre en compte lorsque les contacts thermiques entre le module et les réservoirs thermiques ne sont pas négligeables. Nous avons ainsi introduit les concepts de conductance thermique effective K_{MTE} et de résistance électrique effective R_{MTE} .

Grâce à ce nouveau modèle, nous avons déterminé les conditions de fonctionnement conduisant à une maximisation de l'efficacité, ainsi que celles conduisant à une maximisation de la puissance. Pour cette seconde maximisation, les conditions se traduisent alors simplement par des adaptations d'impédance thermique et électrique simultanées. Nous avons de surcroît utilisé ce modèle pour définir les facteurs de mérite équivalents de systèmes constitués de deux modules associés dans deux configurations simples : la configuration *parallèle* et la configuration *série*. Ces deux configurations présentent l'avantage de pouvoir servir de briques de base pour la détermination du facteur de mérite équivalent de systèmes thermoélectriques plus complexes, comme cela a récemment été montré par Vargas-Almeida et coll. [89].

Au-delà de son utilité dans la conception de dispositifs de conversion d'énergie thermoélectriques, ce nouveau modèle présente également un intérêt pédagogique pour l'analyse des systèmes thermodynamiques du point de vue de la thermodynamique à temps fini. Ce cadre de pensée, développé dans les années 1950, propose de prendre en compte les irréversibilités des machines thermiques afin de garantir leur causalité ; la machine de Carnot, supposée parfaite, n'a pas, en effet, de réalité physique. L'efficacité au maximum de puissance est alors choisie comme coefficient

de performance de la machine. Si pendant longtemps l'efficacité de Curzon-Ahlborn a été considérée comme la valeur maximale universelle de ce paramètre, de récents travaux ont remis en cause le caractère universel de ce résultat en proposant une expression différente connue sous le nom d'efficacité de Schmiedl-Seifert [111]. Dans le chapitre 3, nous avons montré que ces deux expressions correspondent en réalité à deux cas limites d'un système plus général pouvant être décrit par le modèle du générateur thermoélectrique introduit au chapitre 2. Ces cas limites se distinguent par l'origine des irréversibilités : la machine est dite endoréversible lorsque les irréversibilités sont purement externes, tandis qu'elle est dite exoréversible lorsque les irréversibilités sont purement internes. Nous avons associé l'efficacité de Curzon-Ahlborn au modèle endoréversible et l'efficacité de Schmiedl-Seifert au modèle exoréversible. Ces résultats ne sont cependant valables que dans le cas où la conduction thermique est négligeable devant la convection thermoélectrique ; cette hypothèse est appelée *hypothèse de couplage fort*. Nous avons également montré que l'efficacité au maximum de puissance décrit un continuum de valeurs entre ces deux cas extrêmes.

En étudiant plus particulièrement la configuration exoréversible, nous avons montré que l'augmentation de l'efficacité au maximum de puissance au-delà de la moitié de l'efficacité de Carnot résulte de la possibilité de recycler l'énergie dissipée à l'intérieur de la machine sous forme de chaleur. Cette chaleur peut en effet être réutilisée si elle est évacuée vers le réservoir d'énergie à la température la plus élevée.

Ces travaux nous ont ainsi conduits à discuter de la signification physique des dissipations internes et à souligner la nécessité de leur présence dans le quatrième chapitre. A la suite de cette discussion, nous avons proposé une interprétation des résultats récents concernant les machines dites "à faible dissipation". Nous avons terminé ce chapitre en démontrant l'intérêt de notre point de vue sur deux exemples : la détermination des conditions de fonctionnement optimales d'un module thermoélectrique utilisé en réfrigérateur d'une part, et l'analyse d'un générateur thermoélectrique en présence d'un champ magnétique d'autre part.

Enfin, nous avons proposé d'étendre les résultats obtenus en utilisant l'exemple fructueux du générateur thermoélectrique à d'autres systèmes thermodynamiques. Ainsi, au chapitre 5, nous avons souligné l'étonnante similitude entre le fonctionnement d'un système thermoélectrique et le fonctionnement de la roue à rochet de Feynman, dispositif servant aujourd'hui de référence dans la description des moteurs moléculaires. En se limitant dans un premier temps à une approximation linéaire de la roue à rochet, nous avons mis en évidence l'existence d'un phénomène similaire au transport de chaleur convectif rencontré lors de l'étude des phénomènes thermoélectriques. Nous avons ainsi défini une entropie élémentaire associée à chaque saut effectif de la roue par analogie avec le coefficient Seebeck, parfois décrit comme une entropie par particule. La prise en compte du caractère non-linéaire de la relation entre le paramètre de charge, c'est-à-dire le couple exercé sur l'axe de la roue, et la fréquence de rotation de cette dernière nous a conduit à définir deux types de résistances : une résistance liée aux dissipations et une résistance dynamique définie comme la dérivée locale du paramètre de charge par rapport à la fréquence de rotation. Ce nouveau modèle, qui généralise la description des systèmes exoréversibles au cas non-linéaire, nous a permis d'obtenir une *expression universelle* de l'efficacité au maximum de puissance. En utilisant ce modèle pour décrire la machine de

Curzon-Ahlborn thermoélectrique, nous avons constaté que cette machine présente en réalité un comportement non-linéaire ; l'expression universelle donnée dans ce chapitre permet bien cependant de retrouver le résultat de Curzon et Ahlborn.

Bien que cette thèse ait pour sujet principal l'étude et l'optimisation des générateurs thermoélectriques, les résultats obtenus, notamment ceux concernant l'efficacité au maximum de puissance, ont une portée plus universelle. La thermoélectricité est en effet un système modèle pour les phénomènes irréversibles, ce qui autorise une généralisation aisée. En montrant l'intérêt de la notion de convection dans la description des phénomènes couplés et en généralisant ce concept à d'autres systèmes, nous espérons contribuer à une meilleure compréhension des systèmes thermodynamiques hors-équilibre. L'étude de la roue à rochet de Feynman est un premier pas dans cette direction puisque ce système offre la possibilité d'étendre le formalisme introduit dans cette thèse à la modélisation des moteurs moléculaires, au cœur de nombreuses études récentes. Ces derniers présentent un intérêt croissant pour la communauté des thermodynamiciens puisqu'ils se situent à l'interface entre la physique et la biologie et qu'ils pourraient permettre une meilleure compréhension du vivant.

Annexe : Etudes expérimentales

1 Contexte

Les oxydes sont une famille de matériaux dont les propriétés thermoélectriques sont particulièrement intéressantes [181]. Ils présentent en outre la possibilité de pouvoir être utilisés à des températures élevées et de pouvoir être facilement nanostructurés puisque leur dépôt en couches minces est pour la plupart bien maîtrisé. Parmi ces composés, le titanate de strontium, de formule SrTiO_3 , occupe une place particulière car il est utilisé comme substrat privilégié pour la croissance d'autres oxydes. Cet oxyde de la famille des pérovskites est un semi-conducteur possédant une largeur de bande interdite de 3,2 eV et qui peut être dopé avec du niobium ou du lanthane.

Des travaux récents réalisés à l'Université de Nagoya ont montré que ce matériau est un candidat potentiel pour obtenir un facteur de mérite thermoélectrique intéressant [182–184]. En utilisant des super-réseaux constitués de couches minces de titanate de strontium et de titanate de strontium dopé par du niobium, Ohta et coll. ont réussi à obtenir un facteur de mérite ZT estimé à 2,4 [184]. De telles performances s'expliquent en partie par la faible conductivité thermique du titanate de strontium ainsi que par sa structure de bande présentant plusieurs vallées anisotropes qui permet d'obtenir un facteur de puissance $\alpha^2\sigma$ (α étant le coefficient Seebeck et σ la conductivité électrique) relativement intéressant d'un point de vue du transport thermoélectrique [185]. L'effet de la nanostructuration est évidemment très important avec un facteur de mérite ZT vingt fois plus important pour le super-réseau que pour le matériau massif. L'étude menée ici vise à reproduire et approfondir les résultats obtenus par Ohta et ses collaborateurs.

Le titanate de strontium est par ailleurs un matériau dont les propriétés parfois surprenantes ont suscité de nombreux travaux. Ainsi, dans les années 1960, ses propriétés de transport ont été étudiées en détail [186] et de la supraconductivité a alors été mise en évidence [187]. Bien que la température critique de ce matériau soit très faible, de l'ordre de quelques centaines de milliKelvin, l'évolution de celle-ci en fonction de la concentration de porteur est cependant similaire à celle des supraconducteurs dits "haute température".

Plus récemment, en 2004, Ohtomo et Hwang ont mis en évidence l'apparition d'une couche conductrice à l'interface entre du titanate de strontium et de l'aluminate de lanthane (LaAlO_3), deux matériaux isolants [188]. Depuis, de nombreuses recherches ont été menées dans le but de déterminer l'origine de ce phénomène qui a été associé de manière certaine à l'interface plutôt qu'au volume du matériau grâce à des caractérisations par microscope à force atomique à pointe conductrice [189]. Parmi les hypothèses proposées, les deux théories les plus vraisemblables sont la "ca-

tastrophe polaire” [190] et la formation de lacunes d’oxygènes dans le matériau (voir par exemple les références [191–193]). Malgré de nombreuses thèses sur le sujet, dont celles particulièrement intéressantes de Huijben [194], Thiel [195] et Reyren [196], la question n’a toujours pas été tranchée. Un article récent laisse toutefois imaginer que la présence d’aluminat de lanthane n’est pas la cause première de l’apparition d’une interface conductrice puisque la présence d’un gaz bidimensionnel, dont les propriétés sont analogues à cette dernière, a été mise en évidence à la surface d’un échantillon de titanate de strontium clivé sous vide : dans ce cas, la présence d’un second matériau n’est pas nécessaire [197].

Au-delà de l’intérêt en termes d’applications dans la conversion d’énergie, la détermination des propriétés thermoélectriques du titanate de strontium est donc également un outil supplémentaire pour sonder ce matériau au comportement si exotique. Nous présentons dans cette annexe les travaux expérimentaux relatifs à la réalisation de couches minces de titanate de strontium dopé à 20% par du niobium en utilisant la technique de dépôt par ablation laser et à la réalisation d’un dispositif de caractérisation des propriétés thermoélectriques de ces couches. Nous donnons également quelques résultats préliminaires concernant cette caractérisation.

2 Réalisation et caractérisation des couches

2.1 Le substrat

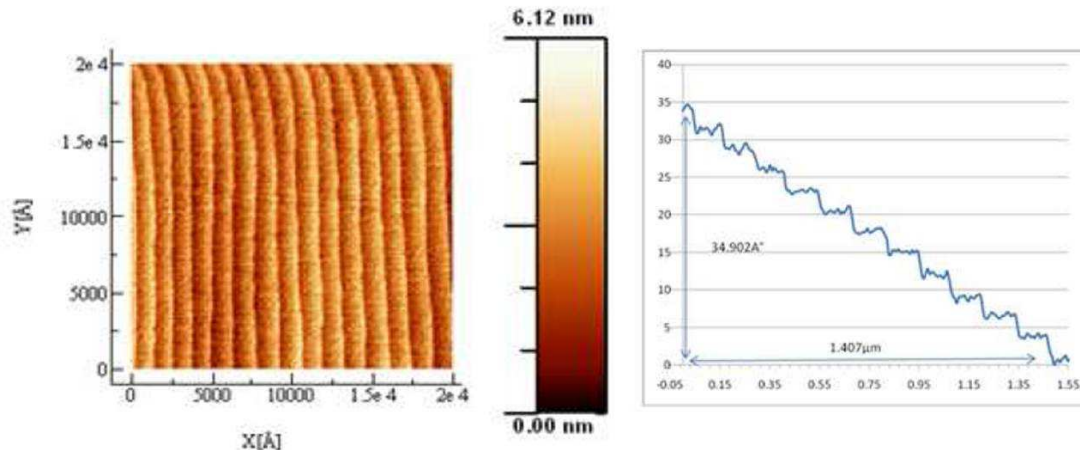


FIGURE 9 – Image par microscopie à force atomique d’une surface de SrTiO_3 après traitement : on observe des marches dont la hauteur correspond à une maille du réseau.

Le dépôt des couches se fait sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100). Les échantillons utilisés présentent la particularité d’avoir subi un traitement chimique, développé par Kawasaki et coll. [198], permettant d’obtenir une surface vicinale, c’est-à-dire une surface présentant des terrasses planes à l’échelle atomique séparées par la hauteur d’une maille élémentaire du cristal ($3,905 \text{ \AA}$ dans le cas du titanate de strontium). Les terrasses sont de plus caractérisées par une terminaison atomique unique : TiO_2 . La typologie d’un échantillon ainsi préparé est illustrée sur la figure 9.

2.2 Dépôt par ablation laser

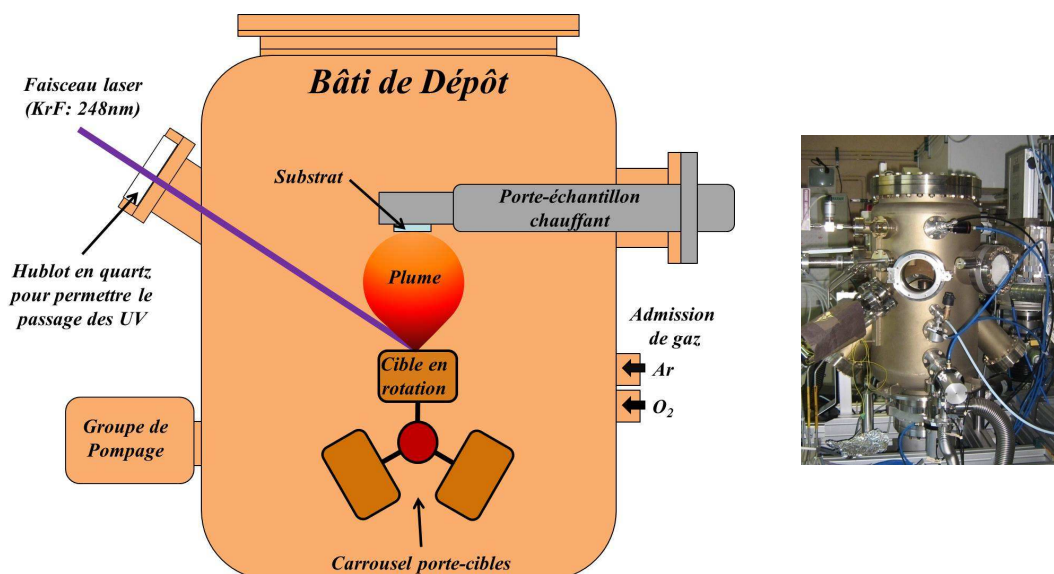


FIGURE 10 – Schéma et photographie du bâti de dépôt utilisé pour la croissance des couches minces.

Principe et paramètres pertinents

Le principe du dépôt par ablation laser (noté PLD pour *Pulsed Laser Deposition*) est de focaliser un faisceau laser de forte puissance sur une cible du matériau à déposer pour permettre à ses constituants d'être ablaté vers l'échantillon et de venir s'adsorber sur celui-ci. Cette méthode présente l'avantage d'être mise en œuvre facilement comparativement à l'épitaxie par jets moléculaires (notée MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*) qui nécessite un vide poussé, de l'ordre de 10^{-10} Torr contre seulement 10^{-6} Torr pour la PLD. La vitesse de dépôt est de plus bien plus rapide pour la PLD que pour la MBE. En revanche, la surface où le dépôt est homogène est assez faible en PLD, de l'ordre de 1 cm^2 , nous obligeant à nous limiter à de petits échantillons.

Les paramètres de contrôle pertinents pour la croissance des oxydes sont la température de l'échantillon, la pression dans l'enceinte du bâti, et plus particulièrement la pression partielle d'oxygène, la densité de puissance du laser, la fréquence des impulsions laser et la distance entre la cible et l'échantillon. L'influence de chacun de ces paramètres est étudiée en détails dans le livre de Chrisey et Hubler [199].

Le bâti de dépôt utilisé au cours de cette thèse est schématisé sur la figure 10. Le laser excimère Krypton-Fluor dont nous disposons possède une longueur d'onde de 248 nm. Le faisceau, après avoir été guidé jusque dans la chambre de dépôt par une optique adaptée, est focalisé sur une cible. Celle-ci tourne sur elle-même pour éviter qu'elle ne se creuse trop au point d'impact. Il y a en tout 12 cibles portées par un carrousel qui permet de passer de l'une à l'autre facilement, opération nécessaire lors de la réalisation de super-réseaux. L'échantillon est placé en regard de la cible à une distance de 5,5 cm sur un support chauffant permettant de monter à plus de 700°C , bien que la température typique des dépôts qui est de 600°C . La spécificité de notre

installation est de comporter un homogénéisateur de faisceau permettant d'obtenir à partir du profil gaussien du spot en sortie du laser un profil rectangulaire où la répartition d'énergie est homogène. Une telle homogénéité est nécessaire pour éviter le dépôt d'agrégats de matière néfastes à la bonne cristallinité des films. L'énergie contenue dans une impulsion du laser est comprise entre 50 et 160 mJ, permettant d'obtenir des densités d'énergie allant de 1 à 3,2 J/cm² puisque le spot représente une surface de 5mm² sur la cible. Une description plus détaillée des spécificités de ce bâti est donnée dans la thèse de David Estève [200].

Mécanismes mis en jeu au cours d'un dépôt

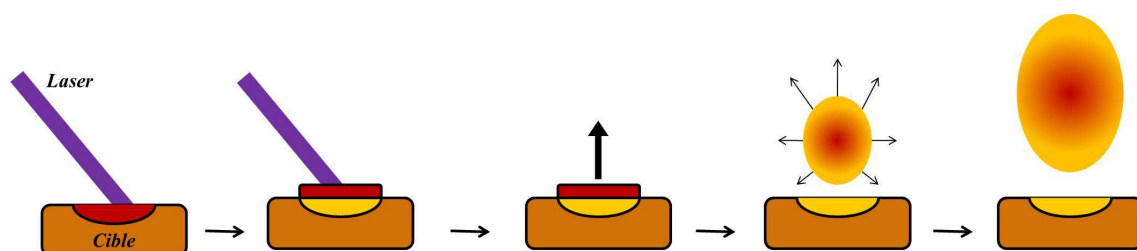


FIGURE 11 – Les différentes étapes du processus d'ablation.

A chaque impulsion du laser une certaine quantité de matière de la cible est éjectée pour aller se déposer sur l'échantillon. Ce processus peut se décomposer en 4 étapes, dont les 3 premières sont illustrées sur la figure 11 :

- **Interaction laser/cible** L'utilisation d'un laser excimère permet d'une part de travailler dans l'U.V. où le coefficient d'absorption des matériaux est relativement élevé : on s'assure ainsi d'un transfert important d'énergie vers la cible. D'autre part le temps de montée de l'énergie d'un tel laser est très court, de l'ordre de quelques nanosecondes. Cela permet d'obtenir un mécanisme d'ablation et non une simple évaporation thermique. Cet apport très rapide d'énergie conduit à une vaporisation quasi instantanée d'une fine couche à la surface de la cible. Il est à noter que la température de la surface lors de l'impact par le laser peut dépasser 10000°C et que cette couche peut être assez dense. Ces conditions sont favorables à la formation d'un plasma. Par la suite, l'ensemble des espèces vaporisées sera appelé la plume.

- **Interaction laser/plume** La formation du plasma à la surface de la cible étant plus courte que le temps d'illumination dans le cas d'une impulsion laser de plusieurs dizaines de nanosecondes, la "queue" du faisceau va contribuer à augmenter d'avantage la température du plasma.

- **Expansion de la plume** Les interactions entre les espèces vaporisées et la surface de la cible vont conduire le plasma à acquérir une vitesse globale perpendiculaire à la cible. Dans le même temps le plasma va subir une expansion adiabatique. Si l'expansion du plasma se fait dans une atmosphère contenant d'autres espèces, l'interaction entre le plasma et cet environnement va émettre de la lumière. Cette luminescence va permettre de visualiser la répartition spatiale des espèces déposées : on observe un panache en forme de plume, d'où le nom utilisé. Dans notre cas, la plupart des dépôts se font sous une atmosphère de l'ordre de la centaine de milli Torr de dioxygène.

- **Croissance sur le substrat** Lorsque les espèces arrivent sur le substrat, elles possèdent une énergie provenant du laser. Elles vont de plus pouvoir compter sur l'énergie thermique liée à la température du substrat pour se déplacer à la surface de l'échantillon. Ces deux paramètres vont influencer la manière dont la croissance se déroule. On distingue le plus souvent quatre modes de croissance en PLD, dont 2 impliquent l'utilisation de surfaces vicinales. Le mode Step Flow garantit la meilleure croissance : chaque atome arrivant à la surface diffuse vers un bord de marche et chaque marche croît perpendiculairement à son bord. Dans le mode Step-Bunching, les atomes incidents s'adsorbent également sur les bords de marche mais chaque marche ne progresse pas à la même vitesse et cela aboutit à la formation de paquets de marches. Ce mode peut-être particulièrement intéressant pour structurer des interfaces entre plusieurs couches de manière originale. On retrouve enfin 2 modes ne faisant plus intervenir la nature vicinale du substrat : la croissance bidimensionnelle (2D), appelée aussi Frank-van der Merwe, où chaque couche atomique se remplit complètement avant que la croissance de la couche supérieure ne commence. C'est également le cas pour le Step Flow mais en 2D la croissance passe par la formation d'îlots. Enfin la croissance tridimensionnelle (3D), appelée aussi Volmer-Weber, se fait par îlots qui peuvent faire plusieurs mailles atomiques d'épaisseur. Ces deux derniers cas sont illustrés sur la figure 12.

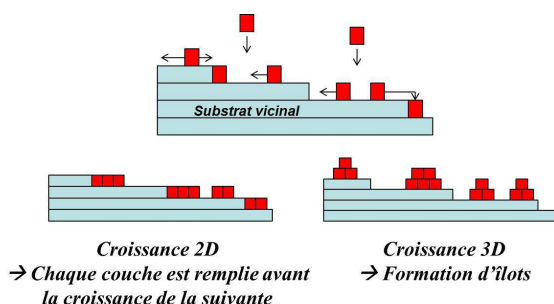


FIGURE 12 – Distinction entre croissance 2D et croissance 3D sur un échantillon présentant une surface vicinale.

Suivi des dépôts par mesure de temps de vol

Principe Nous utilisons la lumière émise par le plasma pour le caractériser : en faisant l'image de la plume sur un détecteur, nous pouvons déterminer à quel instant les espèces passent en un point donné si nous utilisons un détecteur suffisamment petit par rapport à la taille de l'image de la plume. On comprend alors le terme temps de vol : il s'agit de la mesure du temps de parcours des particules entre le point de la surface où elles ont été vaporisées et le point de mesure. Par la suite nous considérerons que le problème peut-être traité en une dimension, le long de la normale à la cible. Puisque le plasma subit une expansion adiabatique, la distribution des vitesses est régie par une loi de distribution de Maxwell-Boltzmann excepté que l'ensemble des particules possède une vitesse de centre de masses. En effet la plume s'éloigne de la cible perpendiculairement à celle-ci du fait de la vitesse que lui ont fournie les chocs entre les espèces du plasma et la surface de la cible. On obtient

ainsi une distribution de Maxwell Boltzmann décalée [201] :

$$f(v) = Av^3 \exp\left(-\frac{2m}{k_B T_{\text{eff}}}(v - v_0)^2\right) \quad (1)$$

où v_0 est la vitesse de centre de masse, A une constante, m la masse moyenne des espèces du plasma et T_{eff} la température effective de la plume. En utilisant le fait que la taille du détecteur et la taille du spot laser sont petites devant la distance parcourue par les espèces et que la durée de création du plasma est bien inférieure à la durée de son expansion, on peut montrer que la densité de porteurs en un point le long de la normale à la cible à un temps t est donnée par la relation suivante [202] :

$$n(t, R) = BRt^{-4} \exp\left(-\frac{2m}{k_B T_{\text{eff}}}\left(\frac{R}{t} - v_0\right)^2\right) \quad (2)$$

où R est la distance entre le point de mesure et la surface de la cible et B une nouvelle constante. Si on considère que le signal lumineux est proportionnel à la densité du plasma, l'équation précédente va nous permettre de déterminer v_0 et T_{eff} à partir du signal temporel relevé par le détecteur. Enfin, à partir de la connaissance de ces deux grandeurs, on peut déterminer l'énergie moyenne par particule [203] :

$$E_{\text{particule}} = \frac{1}{2}mv_0^2 + \frac{3}{2}k_B T_{\text{eff}} \quad (3)$$

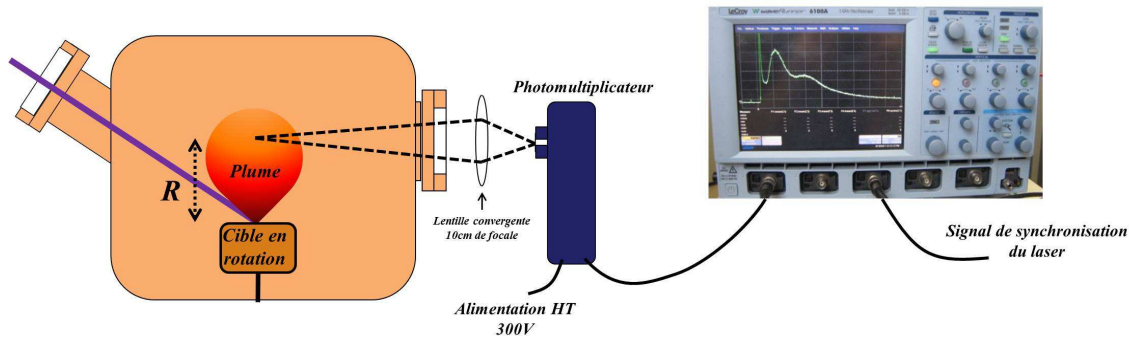


FIGURE 13 – Schéma de principe de la mesure du temps de vol des espèces ablatées.

Dispositif de mesure Le dispositif expérimental, schématisé sur la figure 13, est assez simple dans son principe : à l'aide d'une lentille convergente nous faisons l'image de la plume sur un détecteur optique. Le principal problème réside dans le fait que les temps mis en jeu sont très courts, de l'ordre de la microseconde ; le détecteur ainsi que l'électronique doivent donc avoir des temps de réponse extrêmement courts. C'est pourquoi nous utilisons un photomultiplicateur comme détecteur et un oscilloscope possédant une bande passante de 1 GHz pour effectuer l'acquisition du signal. Pour avoir une mesure ponctuelle de la plume l'entrée du photomultiplicateur est obstruée excepté un petit orifice de la taille d'une tête d'épingle. Cette astuce permet également de ne pas éblouir ce détecteur qui pourrait être détérioré si le flux lumineux incident était trop important. Le pic dû à l'illumination importante au moment de l'impact du laser permet d'avoir une référence fiable pour déterminer le temps de vol.

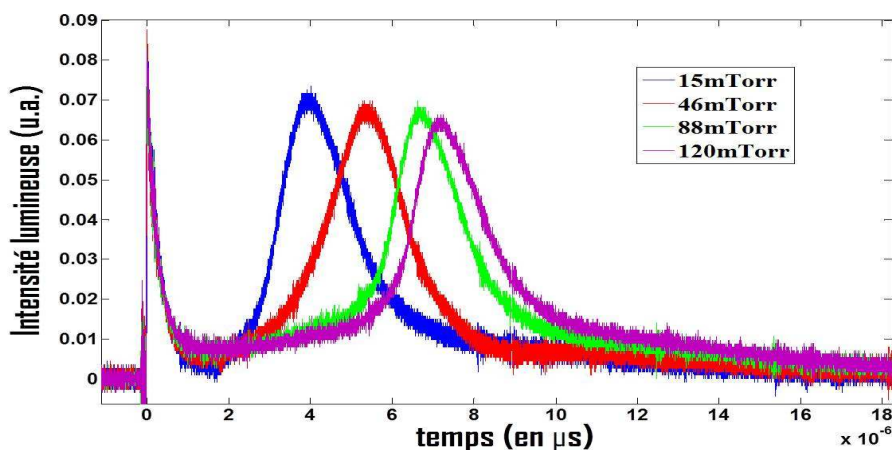
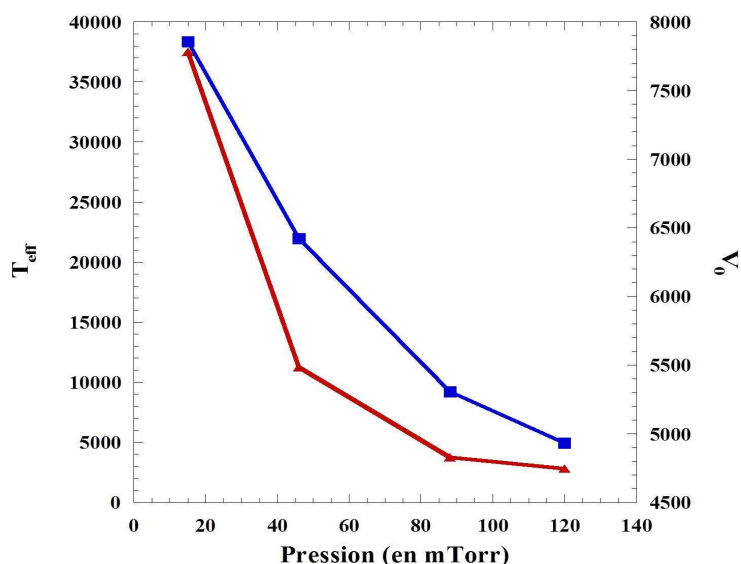


FIGURE 14 – Signal associé au temps de vol pour différentes pressions.

Influence de la pression de dépôt Dans cette partie nous présentons une étude de l'effet de la pression sur l'énergie moyenne des particules incidentes. La cible utilisée est constituée de SrTiO_3 et le gaz utilisé est du dioxygène. La densité d'énergie a été fixée à une valeur de 2 J/cm^2 et R vaut 4 cm . La figure 14 montre les courbes obtenues pour 4 pressions différentes. On constate que la vitesse la plus probable pour les particules diminue lorsque la pression augmente. Cela peut être facilement interprété en termes de frottements avec le gaz ambiant qui ont un rôle plus important lorsque la pression augmente.

FIGURE 15 – Température effective T_{eff} (en rouge) et vitesse de centre de masse v_0 (en bleu) en fonction de la pression partielle de dioxygène.

Nous faisons l'hypothèse que, malgré ces interactions avec le dioxygène, la distribution des vitesses peut encore être vue comme une distribution de Maxwell-Boltzmann décalée. Cette hypothèse est vérifiée en pratique puisque un ajustement entre simulation et mesure est effectivement possible. Les grandeurs v_0 et T_{eff} ont alors une signification plus locale et vont ainsi changer pour chaque valeur de R .

Cela nous permet de conserver la définition de l'énergie moyenne des particules établie précédemment. La figure 15 présente les valeurs de chacun des paramètres pour les différentes pressions. Nous constatons une diminution des 2 grandeurs lorsque la pression augmente. La diminution de v_0 s'explique par une force de frottement avec le milieu ambiant, force d'autant plus importante que la pression est élevée, tandis que la diminution de T_{eff} peut se comprendre par le fait que l'hypothèse d'adiabaticité de l'expansion du plasma est de moins en moins vraie lorsque la pression augmente : une partie de l'énergie est cédée aux molécules de dioxygène.

Pression (en mTorr)	Energie (en eV)
15	22,7
46	13,6
88	8,9
120	7,6

TABLE 2 – Energie moyenne par particule en fonction de la pression.

Lorsque l'on calcule l'énergie moyenne associée aux particules dans chaque cas, donnée dans le tableau 2, on constate que cela se traduit par une énergie qui décroît en fonction de la pression. La masse utilisée dans le calcul est la masse moyenne entre un atome de strontium et un atome de titane. Les énergies obtenues sont assez importantes, de l'ordre de la dizaine d'électron-Volts, comparativement aux énergies des espèces lors d'une évaporation thermique, de l'ordre de la centaine de milliélectron-Volts, mais sont caractéristiques des dépôts par ablation laser.

L'énergie des espèces incidentes est un paramètre crucial car il peut modifier le mécanisme de croissance des oxydes [204]. En particulier des espèces trop énergétiques peuvent endommager la surface ; dans ce cas, il est possible que la couche déposée n'ait pas la stœchiométrie désirée [205]. Dans le cas du titanate de strontium, il est d'autant plus important de veiller à respecter la stœchiométrie entre le titane et le strontium qu'une modification de celle-ci a pour conséquence de modifier l'intégration des dopants dans la couche [206]. La valeur de l'énergie du laser a ainsi un impact direct sur le coefficient Seebeck des couches comme le montre la référence [207].

Le dispositif de caractérisation présenté ici est relativement basique. Pour recueillir davantage d'informations, l'utilisation d'un monochromateur pourrait être envisagée pour faire un suivi spectroscopique permettant de connaître la dynamique de chacune des espèces (voir par exemple [208]).

Comparaison des couches obtenues avec la littérature

Les couches de SrTiO_3 et de SrTiO_3 dopé à 20% par du niobium sont déposées dans les mêmes conditions qui sont les suivantes :

- Température = 600°C
- Pression partielle de dioxygène = 120 mTorr
- Distance cible-substrat = 5,5 cm
- Densité d'énergie = 2 J/cm²
- Taux de répétition = 2 Hz

Chaque dépôt est suivi d'un recuit de 30 minutes à 500°C sous une pression partielle de dioxygène de 300 Torr.

Ces paramètres conduisent à une vitesse de dépôt d'environ $0,5 \text{ \AA}$ par impulsion laser. Le paramètre de maille du SrTiO_3 obtenu dans ces conditions est de $3,910 \text{ \AA}$, une valeur supérieure à celle du matériau massif mais cohérente avec la littérature [209]. Celui du Nb-SrTiO_3 est compris entre $3,950 \text{ \AA}$ et $3,970 \text{ \AA}$, des valeurs également conformes à la littérature [209]. La conductivité des couches dopées vaut, en moyenne, $\sigma = 1,0 \times 10^{-2} \Omega.cm$; une fois de plus les valeurs de références sont cohérentes avec ces résultats [209].

Réalisation de super-réseau

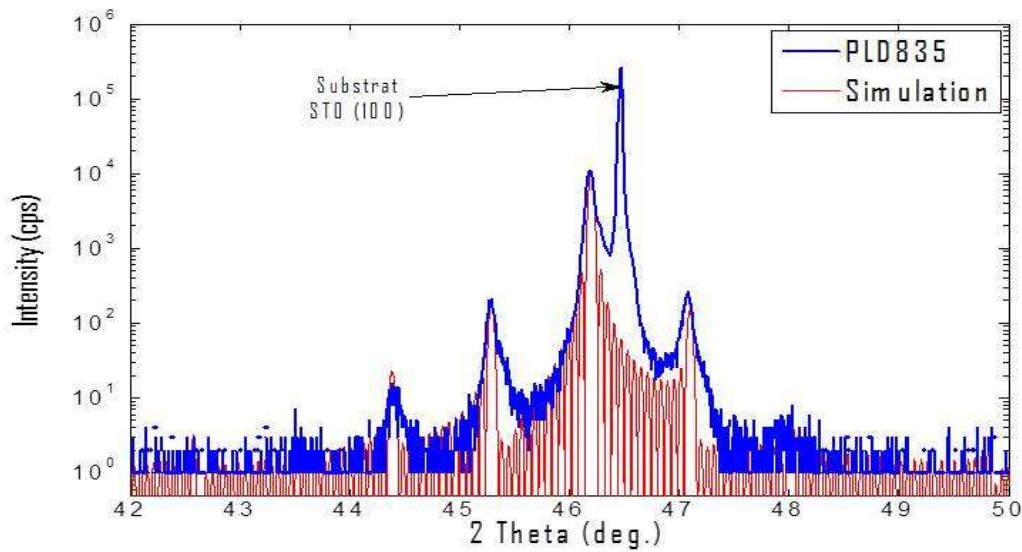


FIGURE 16 – Figure de diffraction obtenue pour le super-réseau (en bleu) et la simulation correspondante (en rouge).

Afin de démontrer la qualité des dépôts et la faisabilité d'un super-réseau à base titanate de strontium similaire à ceux utilisés dans la référence [184], nous avons procédé à la réalisation d'un super-réseau constitué de 15 bicouches constituées chacune de $7,1 \text{ nm}$ de SrTiO_3 et de $3,6 \text{ nm}$ de Nb-SrTiO_3 . Les propriétés de chacune de ces couches est résumée dans le tableau 3.

Matériau	Paramètre de maille	Epaisseur d'une couche (en maille)	Nombre d'impulsions
SrTiO_3	$3,916 \text{ \AA}$	18	120
Nb-SrTiO_3	$3,948 \text{ \AA}$	9	60

TABLE 3 – Caractéristiques des couches composant le super-réseau.

Nous avons vérifié la qualité de ce réseau à l'aide d'un spectre de diffraction X. La figure 16 montre la courbe θ - 2θ obtenue autour du pic (200) du SrTiO_3 . On constate l'apparition de pics satellites caractéristiques de la présence d'un super-réseau. Une simulation numérique, développée au cours de cette thèse et basée sur les travaux de Maud Nemoz [210], a permis d'extraire les paramètres relatifs à la composition de chaque couche présentés dans le tableau 3. Le très bon accord entre

la simulation et la courbe expérimentale laisse donc supposer que la qualité du dépôt est satisfaisante.

3 Dispositif de caractérisation thermoélectrique

Pour déterminer les propriétés thermoélectriques des couches d'oxydes, c'est-à-dire leur conductivité électrique, leur conductivité thermique ainsi que leur coefficient Seebeck, nous souhaitons mettre au point un dispositif de caractérisation permettant de réaliser l'ensemble des mesures nécessaires. Nous devons donc pour cela pouvoir imposer les valeurs des courants électriques et thermiques à l'intérieur des couches minces mais également mesurer en plusieurs points le potentiel électrique ainsi que la température.

Nous avons donc opter pour un dispositif présentant une forme de barre de Hall, ce qui nous permettra également de déterminer, en présence d'un champ magnétique, la concentration de porteurs. En plus de la partie électrique présente dans une barre de Hall classique, nous ajoutons une partie de caractérisation thermique en plaçant des chaufferettes aux extrémités de la barre et des thermistances à intervalles réguliers le long du motif. De plus, pour que les caractérisations thermiques ne soient pas perturbées par la contribution du substrat, il est nécessaire de suspendre la couche active. L'extrémité du dispositif est schématisé sur la figure 17 tandis que la réalisation finale est montrée dans son ensemble sur la figure 18. Le dispositif fait $500\ \mu\text{m}$ de long par $80\ \mu\text{m}$ de large. Sur un même échantillon de $5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$, on réalise 4 dispositifs simultanément.

Les différentes étapes nécessaires à la fabrication de ce dispositif ont été réalisées dans la centrale de technologie Minerve, située au sein de l'IEF. Elles sont résumées ci-dessous :

- **Etape 1 : Gravure du motif principale** (type barre de Hall).

Le motif est tout d'abord réalisé par photolithographie. Seule la barre de Hall est protégée par la résine : le reste de l'échantillon sera donc gravé.

Les oxydes sont relativement dures, nous avons donc recours à une gravure par faisceau d'ions. Des ions argon sont extraits d'un plasma par une forte tension continue et projetés vers l'échantillon à graver. Pour garantir une bonne homogénéité de la gravure, le système utilisé est équipé d'un neutraliseur : des électrons sont extraits d'un second plasma (également obtenu à partir d'argon) et combinés aux ions argons issus du premier plasma, garantissant ainsi une neutralité du faisceau. On évite ainsi que l'échantillon ne se charge électriquement, ce qui conduirait à une diminution de l'efficacité et de l'homogénéité de la gravure. L'épaisseur d'oxyde à graver est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cela correspond à un temps de gravure d'environ 20 minutes. Il est nécessaire de réaliser cette opération sous une pression partielle de dioxygène de l'ordre de 10^{-4} Torr afin d'éviter que le bombardement des ions argon ne modifient les propriétés électriques des couches. Reagor et Butko ont en effet démontré qu'un tel bombardement rend le titanate de strontium fortement conducteur [211]; cet effet est supprimé par la présence d'oxygène durant la gravure.

- **Etape 2 : Gravure pour accès des contacts électriques à la couche active.**

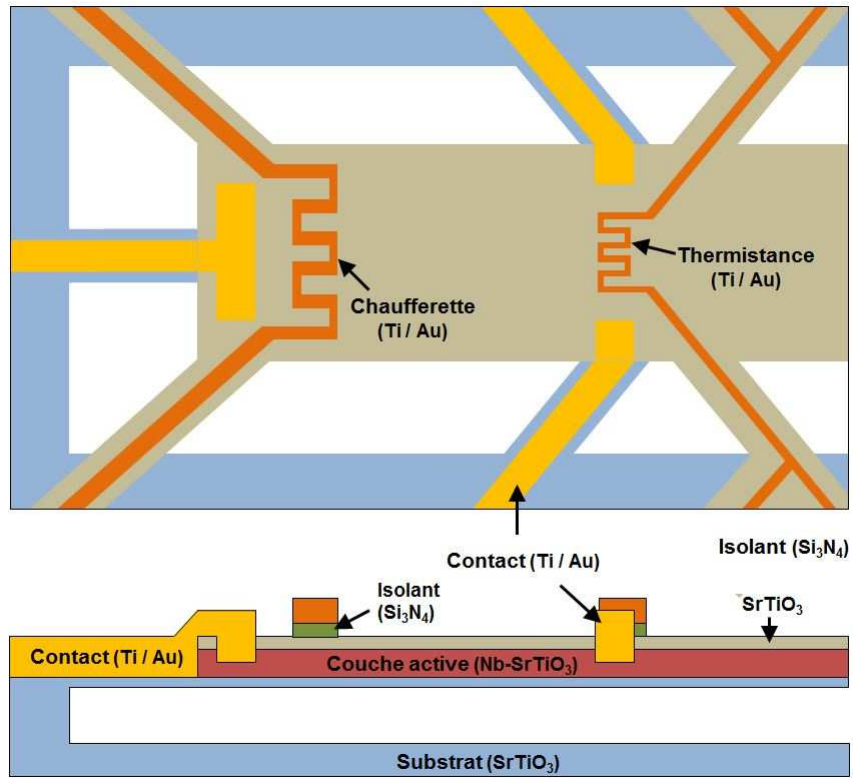


FIGURE 17 – Schéma du dispositif de mesures thermoélectriques vue de dessus (en haut) et vue en coupe (en bas).

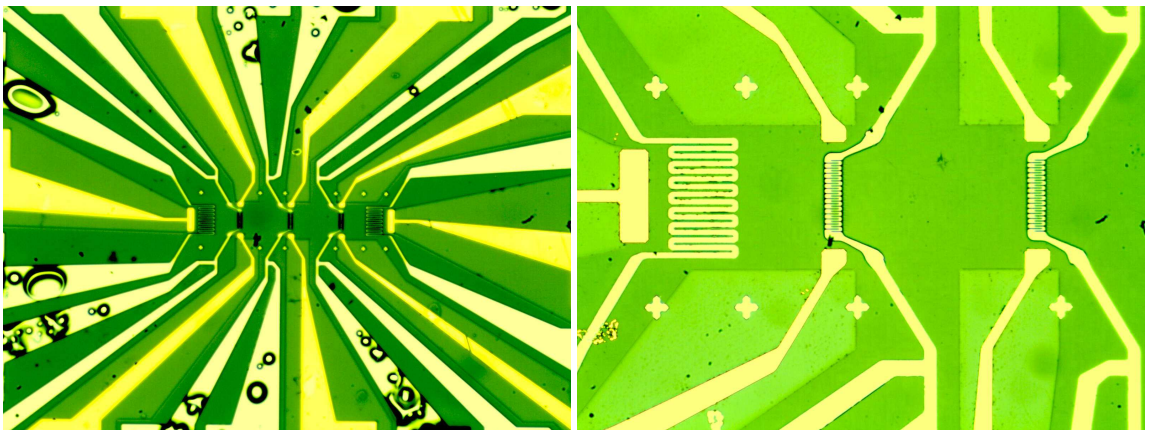


FIGURE 18 – Dispositif après les 5 premières étapes.

Puisque nous avons déposé une couche de SrTiO_3 , isolant, au-dessus de la couche active, il faut s'assurer que les contacts électriques se font correctement avec le Nb- SrTiO_3 . Pour cela nous réalisons une gravure afin de retirer localement la couche supérieure de SrTiO_3 . Comme dans l'étape précédente, après avoir défini le motif par photolithographie, nous utilisons une gravure par faisceau d'ions. Nous n'introduisons pas cependant de dioxygène dans la chambre de gravure : l'augmentation de conductivité du matériau suite à un bombardement par des ions argons est ici désirable afin d'améliorer la qualité du contact électrique.

– **Etape 3 : Dépôt des contacts électriques.**

Les contacts électriques sont définis par photolithographie. Une résine négative est utilisée afin de favoriser son retrait à l'issue du dépôt. On dépose par évaporation thermique (bâti Plassis) une première couche de titane de 30 nm que l'on passive ensuite par 150 nm d'or. L'utilisation de titane permet de garantir non seulement une bonne adhérence du film métallique mais assure également un contact ohmique avec le Nb- SrTiO_3 [212].

– **Etape 4 : Dépôt de la partie thermique.**

L'ensemble de la partie thermique, c'est-à-dire les chauffettes et les thermistances, est réalisée durant la même étape. Puisque la partie thermique doit être électriquement isolée de la couche active, nous ne déposons pas directement le métal sur l'échantillon malgré la présence d'une couche superficielle de SrTiO_3 supposée être isolante. En réalité l'isolation électrique due à cette couche n'est pas suffisante : nous déposons donc 100 nm de nitrure de silicium, Si_3N_4 , afin de garantir l'isolation. On dépose ensuite, en ne retirant pas la résine servant à définir le motif, une couche de titane puis d'or comme lors de l'étape 3. Dans ce cas, le titane est utilisé principalement pour ses qualités d'adhérence.

– **Etape 5 : Gravure des thermistances.**

Afin d'avoir une sensibilité suffisante des thermistances, nous souhaitons augmenter leur résistivité en réalisant pour chacune un serpentín de 500 nm de largeur à partir d'un bloc métallique uniforme de 8 μm par 50 μm déposé au cours de l'étape précédente. Nous avons donc une nouvelle fois recours à une gravure par faisceau d'ions. Les motifs à graver sont cependant trop petits pour pouvoir être défini par photolithographie : nous avons donc recours à une lithographie électronique. Il faut noter que la résine utilisée pour cette lithographie nécessite un recuit à 170°C. Ce recuit semble être néfaste pour les dépôts métalliques constituant la partie thermique du dispositif comme on peut le constater sur la figure 18. L'apparition de cloques diminue l'adhérence du film métallique sur les couches d'oxydes. Cela n'est pas sans poser certains problèmes au moment de la micro-soudure des contacts.

– **Etape 6 : Gravure pour libération des dispositifs.**

Afin de libérer les dispositifs, ceux-ci doivent être déposés sur un substrat dont la partie inférieure peut être retirée. On utilise donc une nouvelle fois une gravure par faisceau d'ions pour atteindre cette couche inférieure.

– **Etape 7 : Libération des dispositifs.**

Pour procéder à la libération des dispositifs, la méthode envisagée consiste à utiliser un substrat constitué d'une couche de SrTiO_3 déposée sur du silicium par MBE [213]. Dans ce cas, après la réalisation du dispositif, on peut retirer



FIGURE 19 – Dispositif après libération par attaque chimique gazeuse.

le silicium à l'aide d'une gravure par attaque chimique gazeuse en utilisant du xenon-fluor, XeF_2 . Les couches épitaxiées sur ce type de substrat sont cependant trop contraintes et la libération du dispositif s'accompagne d'une relaxation de ces contraintes qui détruit le dispositif comme le montre la figure 19. Ainsi aucun dispositif n'a pu subir les 7 étapes. La figure 18 montre un dispositif ayant subi seulement les 5 premières étapes.

Récemment, un dispositif similaire a été développé par une équipe de l'Université de Glasgow pour l'étude de super-réseaux Si/SiGe [214]. Le dispositif réalisé a dans ce cas été libéré sans difficultés. Il faut cependant souligner que la maîtrise des contraintes est meilleure pour les semi-conducteurs à base de silicium que pour les oxydes car cette technologie est plus ancienne.

Si au cours de cette thèse aucun dispositif n'a pu être suspendu, les résultats récents de l'équipe CTM concernant les contraintes dans les couches minces d'oxyde sont plutôt encourageants : des poutres suspendues de LaSrMnO_3 ont notamment été obtenues.

4 Estimation du coefficient Seebeck : Résultats préliminaires

Quelques dispositifs ont pu être réalisés mais aucun n'a pu être libéré du substrat. Une première série de mesures préliminaires a été effectuée sur ces échantillons non libérés. Plusieurs problèmes ont cependant fait que les thermistances n'ont pas pu être utilisées correctement. En effet, dans un premier temps, il a fallu résoudre un problème de fuites électriques entre la partie thermique et la partie électrique qui empêchait toutes mesures correctes. Il a été résolu grâce à l'utilisation de nitrure de silicium. Cependant un autre problème est survenu : la mauvaise adhérence des films métalliques suites au recuit de la résine électronique ont posé beaucoup de difficultés lors de la connexion du dispositif à l'aide de microsoudures. Finalement ces thermistances n'ont pas pu être exploitées. Nous avons cependant procédé à une estimation grossière du coefficient Seebeck d'une couche de Nb-SrTiO_3 . Pour cela

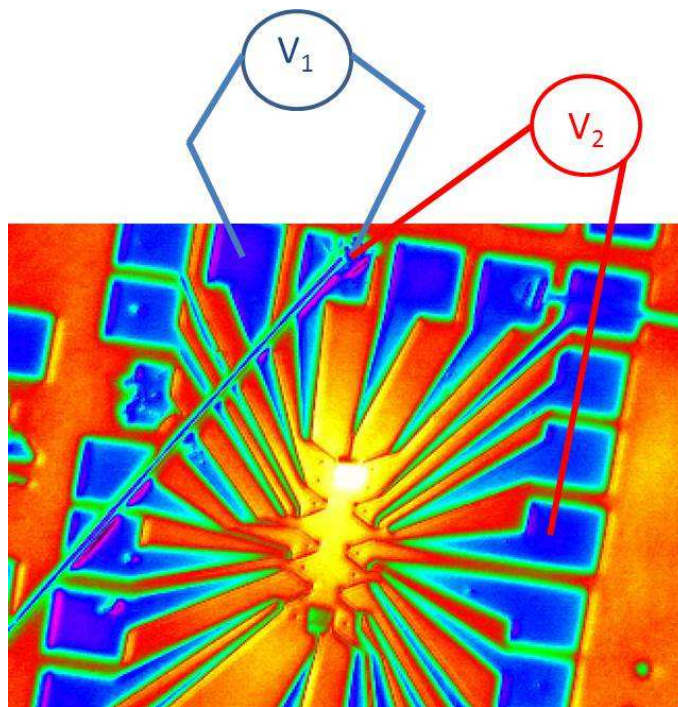


FIGURE 20 – Image du dispositif obtenue grâce à une caméra thermique lorsque la chaufferette est parcourue par un courant électrique de 12 mA.

nous avons relevé les tensions en deux points de mesure et, en utilisant une image thermique du dispositif (donnée sur la figure 20), nous avons estimé le gradient de température entre ces deux points. Nous avons alors calculé le coefficient Seebeck de cette couche, défini comme l'opposé de la pente de la courbe donnant la différence de tension en fonction de la différence de température entre les deux points considérés, donnée sur la figure 21. Le gradient de température est modifié en changeant la valeur du courant électrique circulant dans la chaufferette. Les premiers points de la courbe sont peu significatifs car l'estimation du gradient de température est alors peu précise. En utilisant les points où l'échauffement est plus intense on trouve une valeur de -8 mV/K pour le coefficient Seebeck, ce qui est une valeur extrêmement élevée pour un matériau conducteur, qui est habituellement de l'ordre de quelques $\mu\text{V/K}$. Ce résultat est donc en contradiction avec les résultats attendu pour du titanate de strontium aussi fortement dopé. Cette valeur aussi importante du coefficient Seebeck s'explique sans doute par une mauvaise stœchiométrie de l'échantillon qui a pu diminuer fortement le nombre de porteurs de charge par rapport à la valeur attendue. Le signe négatif du coefficient Seebeck est néanmoins correct puisque les porteurs de charges sont effectivement des électrons dans le Nb-SrTiO₃.

5 Conclusions et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons optimisé le dépôt de couche mince de SrTiO₃ et de Nb-SrTiO₃ par ablation laser. Pour cela, nous avons en particulier développé un système de mesure de temps de vol pour caractériser l'énergie des espèces arrivant sur l'échantillon. Nous avons montré également que la croissance était suffisamment

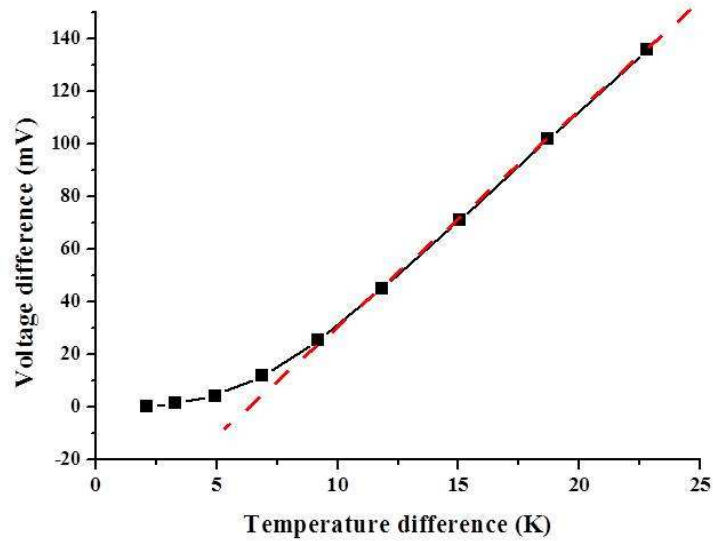


FIGURE 21 – Evolution de la différence de potentiel électrique et fonction de la différence de température entre deux points de mesure du dispositif.

maîtrisée pour permettre la réalisation de super-réseaux satisfaisants. Afin de déterminer les propriétés thermoélectriques de ces couches minces, un dispositif de caractérisation a été développé. Malheureusement plusieurs problèmes ont empêché de mener à termes ce projet. Malgré tout, des progrès ont été réalisés et le prolongement de ces travaux devrait conduire à la réalisation d'un dispositif viable.

Contributions scientifiques associées à cette thèse

Contributions théoriques

Publications dans des revues internationales

1. Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*From local force-flux relationships to internal dissipations and their impact on heat engine performance : The illustrative case of a thermoelectric generator,*” Phys. Rev. E **88**, 022137 (2013).
2. Y. Apertet, H. Ouerdane, A. Michot, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*On the efficiency at maximum cooling power,*” EPL **103**, 400001 (2013).
3. Y. Apertet, H. Ouerdane, O. Glavatskaya, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Reply to the Comment on “Optimal working conditions for thermoelectric generators with realistic thermal coupling,”*” EPL **101**, 68008 (2013).
4. Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Efficiency at maximum power of thermally coupled heat engines,*” Phys. Rev. E **85**, 041144 (2012).
5. Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Irreversibilities and efficiency at maximum power of heat engines : The illustrative case of a thermoelectric generator,*” Phys. Rev. E **85**, 031116 (2012).
6. Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Thermoelectric internal current loops inside inhomogeneous systems,*” Phys. Rev. B **85**, 033201 (2012).
7. Y. Apertet, H. Ouerdane, O. Glavatskaya, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Optimal working conditions for thermoelectric generators with realistic thermal coupling,*” EPL **97**, 28001 (2012).
8. F. Mazzamuto, V.H. Nguyen, Y. Apertet, C. Caër, C. Chassat, J. Saint-Martin and P. Dollfus, “*Enhanced thermoelectric properties in graphene nanoribbons by resonant tunneling of electrons,*” Phys. Rev. B **83**, 235426 (2011).

Actes de conférences

9. Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Internal convection in thermoelectric generator models,*” J. Phys. : Conf. Ser. **395**, 012203 (2012).
10. V. Talbo, J. Saint-Martin, Y. Apertet, S. Retailleau and P. Dollfus, “*Thermoelectric conversion in Silicon quantum-dots,*” J. Phys. : Conf. Ser. **395**, 012112 (2012).

Articles soumis ou en préparation

- Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Series thermoelectrics*,” en préparation pour soumission à Phys. Rev. Appl.
- Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Comment on “Effective thermal conductivity in thermoelectric materials”*,” soumis à J. Appl. Phys.
- Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Revisiting the Feynman ratchet : Analogy with a mesoscopic thermoelectric generator*,” en préparation pour soumission à Phys. Rev. E.
- Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Efficiency at maximum power of non-linear autonomous engines*,” en préparation pour soumission à Phys. Rev. E.

Chapitres de livre

1. H. Ouerdane, C. Goupil, Y. Apertet, A. About and A. Michot, “*A linear nonequilibrium thermodynamics approach to optimization of thermoelectric devices*,” Chapitre invité in **Thermoelectric Nanomaterials**, K. Koumoto and T. Mori editors (Springer Series in Materials Science, vol. 182, 2013).
2. C. Goupil, H. Ouerdane et Y. Apertet, “*Thermoélectricité : thermodynamique et applications*,” **Techniques de l’Ingénieur**, BE8080 (2013).

Conférences et Séminaires

1. Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Optimization of thermoelectric generator operation with dissipative coupling to heat baths*,” Présentation orale à la 32th International Conference on Thermoelectrics, Kobe, Japon, 30 juin au 4 juillet 2013.
2. Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Internal convection in thermoelectric generator models*,” Présentation orale à la 6th European Thermal Sciences Conference, Eurotherm 2012, Poitiers Futuroscope, France, 4 au 7 septembre 2012.
3. V. Talbo, J. Saint-Martin, Y. Apertet, S. Retailleau and P. Dollfus, “*Thermoelectric conversion in Silicon quantum-dots*,” Présentation orale à la 6th European Thermal Sciences Conference, Eurotherm 2012, Poitiers Futuroscope, France, 4 au 7 septembre 2012.
4. Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Coupling thermoelectric generator with environment : impact on performances*,” Présentation orale à Phonons and Fluctuations 3rd workshop, San Feliu De Guixols, Gérone, Espagne, 21 au 24 mai 2012.
5. Y. Apertet, “*De Curzon-Ahlborn à Schmiedl-Seifert : illustration thermoélectrique*,” Cours invité donné à la Journée de la Société Française de Thermique “*Approche thermodynamique de la thermoélectricité : Thermodynamique à temps fini et optimisation exergétique*”, Paris, France, 9 mars 2012.
6. Y. Apertet, F. Mazzamuto, J. Saint-Martin, C. Goupil, A. Bournel, P. Dollfus and Ph. Lecoeur, “*Influence of thermal contact resistances on properties of GNR-based thermoelectric generator*,” Présentation orale à la conférence Eurotherm 91, Microscale Heat Transfer III, Poitiers, France, 29 au 31 août 2011.

7. Y. Apertet, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Role of dissipative coupling between system and heat reservoir in thermoelectric generation*,” Présentation orale au E-MRS 2011 Spring Meeting, Nice, France, 10 au 12 mai 2011.
8. Y. Apertet, C. Goupil and Ph. Lecoeur, “*Macro to Micro Derivation of the Thermoelectric Thermodynamics*,” Présentation orale au 5th Forum on New Materials, Montecatini Terme, Italie, 13 au 18 juin 2010.

Contributions expérimentales

Publications dans des revues internationales

1. A. F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna, S. Pailhès, R. Weht, X. G. Qiu, F. Bertran, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, G. Herranz, M. Bibes, N. Reyren, Y. Apertet, P. Lecoeur, A. Barthélémy and M. J. Rozenberg, “*Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃*,” *Nature* **469**, 189-193 (2011).
2. R. Guerrero, A. Solignac, M. Pannetier-Lecoeur, Y. Apertet, Ph. Lecoeur and C. Fermon, “*Unusual low-frequency noise in irradiated SrTiO₃*,” *Phys. Rev. B* **82**, 35102 (2010).

Conférences et Séminaires

1. Y. Apertet, “*Thermoélectricité dans les oxydes*,” Séminaire doctorant de l’Institut d’Electronique Fondamentale, Orsay, France, 12 octobre 2011.
2. Y. Apertet, F. Eloi, T. Maroutian et Ph. Lecoeur, “*Caractérisation par mesure de temps de vol d’un dépôt par ablation laser*,” Présentation par voie d’affiche aux JNRDM2011, Cachan, France, 23 au 25 mai 2011.
3. Y. Apertet, “*Réalisation d’un dispositif de mesure des propriétés thermoélectriques dans des films minces d’oxydes*,” Présentation orale aux JNRDM2010, Montpellier, France, 7 au 9 juin 2010.

Bibliographie

- [1] T. Seebeck, "Ueber den magnetismus der galvenische kette. abh. k," *Akad. Wiss., Berlin*, vol. 289, 1821.
- [2] J. Peltier, "Nouvelles expériences sur la calorité des courants électriques," *Annales de chimie*, vol. 56, 371, 1834.
- [3] W. Thomson, "On a mechanical theory of thermo-electric currents," *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 1851.
- [4] L. Rayleigh, "On the thermodynamic efficiency of the thermopile," *Philosophical Magazine Series 5*, vol. 20, 361, 1885.
- [5] E. Altenkirch, "Über den Nutzeffekt der Thermosäulen," *Physikalische Zeitschrift*, vol. 10, 560, 1909.
- [6] M. Telkes, "The Efficiency of Thermoelectric Generators. I.," *Journal of Applied Physics*, vol. 18, 1116, 1947.
- [7] A. F. Ioffe, *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*. Infosearch, ltd., London, UK., 1957.
- [8] H. Goldsmid et R. Douglas, "The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration," *British Journal of Applied Physics*, vol. 5, 386, 1954.
- [9] G. J. Snyder et E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Nature Materials*, vol. 7, 105, 2008.
- [10] W. Thomson, "On the dynamical theory of heat," *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 1852.
- [11] L. Onsager, "Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I.," *Physical Review*, vol. 37, 405, 1931.
- [12] S. R. de Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Interscience, New York, 1958.
- [13] H. B. Callen, "The application of Onsager's reciprocal relations to thermoelectric, thermomagnetic, and galvanomagnetic effects," *Physical Review*, vol. 73, 1349, 1948.
- [14] J. Yvon, "Proceedings of the international conference on peaceful uses of atomic energy (united nations, geneva)," 1955.
- [15] I. I. Novikov, "The efficiency of atomic power stations (a review)," *Journal of Nuclear Energy*, vol. 7, 125, 1958.
- [16] F. L. Curzon et B. Ahlborn, "Efficiency of a Carnot engine at maximum power output," *American Journal of Physics*, vol. 43, 22, 1975.

- [17] D. C. Agrawal et V. J. Menon, "The thermoelectric generator as an endoreversible Carnot engine," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 30, 357, 1997.
- [18] W. Thomson, *Mathematical and Physical Papers*. Cambridge University Press, London, 1882.
- [19] A. Ganot, *Traité élémentaire de physique expérimentale et appliquée et de météorologie*. L'auteur-éditeur, Paris, 1859.
- [20] L. Anatyckuk, J. Stockhom, et G. Pastorino, "On the discovery of thermoelectricity by a.volta," *Proc. of the VIII ECT2010*, 2010.
- [21] J. P. Joule, "On the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 23, 263, 1843.
- [22] G. S. Ohm, *Die galvanische Kette*. 1827.
- [23] W. Thomson, "The Bakerian Lecture. On the Electro-dynamic Qualities of Metals," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 146, 649, 1856.
- [24] R. L. Powell, L. L. Sparks, et J. G. Hust, "Standard thermocouple material, Pt-67 : SRM-1967," tech. rep., National Bureau of Standards, Boulder, Colorado., 1978.
- [25] J. Martin, T. Tritt, et C. Uher, "High temperature Seebeck coefficient metrology," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, 121101, 2010.
- [26] R. R. Heikes et R. W. Ure, eds., *Thermoelectricity : science and engineering*. Interscience Publishers, New-York, 1961.
- [27] A. Bournel, P. Dollfus, et S. Galdin-Retailleau, "Éléments de base pour la physique du transport dans les composants semiconducteurs," in *Physique des dispositifs pour circuits intégrés silicium* (J. Gautier, ed.), 61, Hermès science publications, 2003.
- [28] C. Wood, "Materials for thermoelectric energy conversion," *Reports on Progress in Physics*, vol. 51, 459, 1988.
- [29] A. F. Ioffe, *Physics of Semiconductors*. Infosearch Ltd. London, 1960.
- [30] R. G. Chambers, "Thermoelectric effects and contact potentials (for teachers)," *Physics Education*, vol. 12, 374, 1977.
- [31] P. M. Chaikin et G. Beni, "Thermopower in the correlated hopping regime," *Physical Review B*, vol. 13, 647, 1976.
- [32] M. Cutler et N. F. Mott, "Observation of Anderson localization in an electron gas," *Physical Review*, vol. 181, 1336, 1969.
- [33] M. Smith et P. Butcher, "Simple models of phonon-drag in 3D and quasi-2D," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 2, 2375, 1990.
- [34] C. Kittel, *Physique de l'état solide, 8ème édition*. Dunod, 2007.
- [35] C. Goupil, H. Ouerdane, et Y. Apertet, "Thermoélectricité - thermodynamique et applications," *Techniques de l'Ingénieur*, BE8080, 2013.
- [36] S. Carnot, *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu, et sur les Machines Propres à Développer cette Puissance*. Bachelier, Paris, 1824.

-
- [37] H. J. Goldsmid, *Introduction to thermoelectricity*. Springer, 2009.
- [38] D. M. E. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics*. CRC press, 2010.
- [39] J. E. Sunderland et N. T. Burak, “The influence of the thomson effect on the performance of a thermoelectric power generator,” *Solid-State Electronics*, vol. 7, 465, 1964.
- [40] C. B. Vining, “An inconvenient truth about thermoelectrics,” *Nature Materials*, vol. 8, 83, 2009.
- [41] R. Franz et G. Wiedemann, “Ueber die warme-leitungsfahigkeit der metalle,” *Annalen der Physik*, vol. 165, 497, 1853.
- [42] G. A. Slack, “New materials and performance limits for thermoelectric cooling,” in *Thermoelectrics Handbook*, CRC Press : Boca Raton, FL, 1995.
- [43] L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus, “Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit,” *Physical Review B*, vol. 47, 12727, 1993.
- [44] L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus, “Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor,” *Physical Review B*, vol. 47, 16631, 1993.
- [45] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, et M. S. Dresselhaus, “Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit,” *Physical Review B*, vol. 53, R10493, 1996.
- [46] G. Mahan et J. Sofo, “The best thermoelectric,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 93, 7436, 1996.
- [47] T. E. Humphrey, R. Newbury, R. P. Taylor, et H. Linke, “Reversible Quantum Brownian Heat Engines for Electrons,” *Physical Review Letters*, vol. 89, 116801, 2002.
- [48] T. E. Humphrey et H. Linke, “Reversible thermoelectric nanomaterials,” *Physical Review Letters*, vol. 94, 096601, 2005.
- [49] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, et G. J. Snyder, “Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states,” *Science*, vol. 321, 554, 2008.
- [50] A. Shakouri, “Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 41, 399, 2011.
- [51] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, et D. T. Morelli, “When thermoelectrics reached the nanoscale,” *Nature nanotechnology*, vol. 8, 471, 2013.
- [52] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, et M. G. Kanatzidis, “High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures,” *Nature*, vol. 489, 414, 2012.
- [53] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley & Sons, 1985.
- [54] N. Pottier, *Physique statistique hors d'équilibre*. EDP Sciences / CNRS Editions, 2007.
- [55] H. Ouerdane, C. Goupil, Y. Apertet, A. Michot, et A. Abbout, “A linear nonequilibrium thermodynamics approach to optimization of thermoelectric devices,” in *Thermoelectric Nanomaterials* (K. Koumoto et T. Mori, eds.),

- vol. 182 of *Springer Series in Materials Science*, 323, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [56] H. B. G. Casimir, "On Onsager's principle of microscopic reversibility," *Review of Modern Physics*, vol. 17, 343, 1945.
- [57] C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Muller, et G. J. Snyder, "Thermodynamics of thermoelectric phenomena and applications," *Entropy*, vol. 13, 1481, 2011.
- [58] C. Goupil, "Thermodynamics of Thermoelectricity," in *Thermodynamics* (M. Tadashi, ed.), InTech, 2011.
- [59] J. W. Stevens, "Optimal design of small Delta T thermoelectric generation systems," *Energy Conversion and Management*, vol. 42, 709, 2001.
- [60] Y. Apertet, H. Ouerdane, O. Glavatskaya, C. Goupil, et P. Lecoeur, "Optimal working conditions for thermoelectric generators with realistic thermal coupling," *Europhysics Letters*, vol. 97, 28001, 2012.
- [61] I. S. Lisker, "Determining an efficiency criterion for semiconductor materials," *Soviet Physics, Solid state*, vol. 8, 1042, 1966.
- [62] L. L. Baranowski, G. J. Snyder, et E. S. Toberer, "Effective thermal conductivity in thermoelectric materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, 204904, 2013.
- [63] S. J. Blundell et K. M. Blundell, *Concepts in Thermal Physics, 2nd edition*. Oxford University Press Inc., New York, 2010.
- [64] Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil, et P. Lecoeur, "Internal convection in thermoelectric generator models," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 395, 012103, 2012.
- [65] W. Clingman, "Entropy production and optimum device design," *Advanced Energy Conversion*, vol. 1, 61, 1961.
- [66] G. J. Snyder et T. S. Ursell, "Thermoelectric efficiency and compatibility," *Physical Review Letters*, vol. 91, 148301, 2003.
- [67] C. Goupil, "Thermodynamics of the thermoelectric potential," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, 104907, 2009.
- [68] A. A. Snarskii et I. V. Bezsudnov, "Thermoelectric properties of macroscopically inhomogeneous composites," *arXiv preprint*, 2011.
- [69] D. J. Bergman et O. Levy, "Thermoelectric properties of a composite medium," *Journal of Applied Physics*, vol. 70, 6821, 1991.
- [70] R. Saleh, P. Thomas, et I. Zvyagin, "Internal currents in multi-layer structures," *Superlattices and Microstructures*, vol. 10, 59, 1991.
- [71] P. J. Price, "Ambipolar thermodiffusion of electrons and holes in semiconductors," *Philosophical Magazine*, vol. 46, 1252, 1955.
- [72] A. H. Nayfeh, H. Carreon, et P. B. Nagy, "Role of anisotropy in noncontacting thermoelectric materials characterization," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, 225, 2002.
- [73] X. Kleber, L. Simonet, F. Fouquet, et M. Delnondedieu, "Thermoelectric power of a two-dimensional metal/metal composite : a numerical approach,"

- Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 13, 341, 2005.
- [74] H. Carreon, B. Lakshminarayan, W. I. Faidi, A. H. Nayfeh, et P. B. Nagy, "On the role of material property gradients in noncontacting thermoelectric NDE," *NDT & E International*, vol. 36, 339, 2003.
- [75] D. Fu, A. X. Levander, R. Zhang, J. W. Ager, et J. Wu, "Electrothermally driven current vortices in inhomogeneous bipolar semiconductors," *Physical Review B*, vol. 84, 045205, 2011.
- [76] Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil, et P. Lecoeur, "Thermoelectric internal current loops inside inhomogeneous systems," *Physical Review B*, vol. 85, 033201, 2012.
- [77] Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil, et P. Lecoeur, "Series thermoelectrics," *arXiv preprint*, 1206.5649, 2013.
- [78] M. S. El-Genk et H. H. Saber, "High efficiency segmented thermoelectric uncouple for operation between 973 and 300 K," *Energy Conversion and Management*, vol. 44, 1069, 2003.
- [79] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, et K. Makita, "Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, 368, 2003.
- [80] G. D. Mahan, "Parallel thermoelectrics," *Physical Review B*, vol. 87, 045415, 2013.
- [81] Y. Yang, S. H. Xie, F. Y. Ma, et J. Y. Li, "On the effective thermoelectric properties of layered heterogeneous medium," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, 013510, 2012.
- [82] Y. Yang, F. Y. Ma, C. H. Lei, Y. Y. Liu, et J. Y. Li, "Is thermoelectric conversion efficiency of a composite bounded by its constituents?," *Applied Physics Letters*, vol. 102, 053905, 2013.
- [83] L. Vikhor et L. Anatyshuk, "Generator modules of segmented thermoelements," *Energy Conversion and Management*, vol. 50, 2366, 2009.
- [84] G. J. Snyder, "Thermoelectric power generation : Efficiency and compatibility," in *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano* (D. M. Rowe, ed.), Taylor and Francis, New York, 2006.
- [85] G. J. Snyder, E. S. Toberer, R. Khanna, et W. Seifert, "Improved thermoelectric cooling based on the thomson effect," *Physical Review B*, vol. 86, 045202, 2012.
- [86] J. Schilz, L. Helmers, W. E. Müller, et M. Niino, "A local selection criterion for the composition of graded thermoelectric generators," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, 1150, 1998.
- [87] K. Zabrocki, E. Muller, et W. Seifert, "One-dimensional modeling of thermogenerator elements with linear material profiles," *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, 1724, 2010.
- [88] W. Seifert, K. Zabrocki, E. Müller, et G. J. Snyder, "Power-related compatibility and maximum electrical power output of a thermogenerator," *Physica Status Solidi Applied Research*, vol. 207, 2399, 2010.

- [89] A. Vargas-Almeida, M. A. Olivares-Robles, et P. Camacho-Medina, "Thermoelectric System in Different Thermal and Electrical Configurations : Its Impact in the Figure of Merit," *Entropy*, vol. 15, 2162, 2013.
- [90] D. Nemir et J. Beck, "On the Significance of the Thermoelectric Figure of Merit Z," *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, 1897, 2010.
- [91] D. Narducci, "Do we really need high thermoelectric figures of merit ? A critical appraisal to the power conversion efficiency of thermoelectric materials," *Applied Physics Letters*, vol. 99, 102104, 2011.
- [92] G. Min et D. M. Rowe, "Optimisation of thermoelectric module geometry for waste heat electric power generation," *Journal of Power Sources*, vol. 38, 253, 1992.
- [93] M. Freunek, M. Müller, T. Ungan, W. Walker, et L. M. Reindl, "New physical model for thermoelectric generators," *Journal of Electronic Materials*, vol. 38, 1214, 2009.
- [94] K. Yazawa et A. Shakouri, "Cost-Efficiency Trade-off and the Design of Thermoelectric Power Generators," *Environmental Science & Technology*, vol. 45, 7548, 2011.
- [95] K. Yazawa et A. Shakouri, "Optimization of power and efficiency of thermoelectric devices with asymmetric thermal contacts," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, 024509, 2012.
- [96] M. Spry, "Improving the testing of power generation modules and resulting performance projections," *Journal of Electronic Materials*, vol. 41, 1062, 2012.
- [97] M. Gomez, R. Reid, B. Ohara, et H. Lee, "Influence of electrical current variance and thermal resistances on optimum working conditions and geometry for thermoelectric energy harvesting," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, 174908, 2013.
- [98] S. Su, J. Wang, et X. Chen, "Comment on "Optimal working conditions for thermoelectric generators with realistic thermal coupling" by Apertet Y. et al.," *Europhysics Letters*, vol. 101, 68007, 2013.
- [99] Y. Apertet and H. Ouerdane and O. Glavatskaya and C. Goupil and P. Lecoeur, "Reply to the Comment by Shanhe Su et al.," *Europhysics Letters*, vol. 101, 68008, 2013.
- [100] M. H. Rubin, "Optimal configuration of a class of irreversible heat engines. I," *Physical Review A*, vol. 19, 1272, 1979.
- [101] A. De Vos, "Efficiency of some heat engines at maximum-power conditions," *American Journal of Physics*, vol. 53, 570, 1985.
- [102] I. I. Novikov, "Efficiency of an atomic power generating installation," *Atomic Energy (NY)*, vol. 3, 1269, 1957.
- [103] P. Chambadal, *Les Centrales Nucléaires*. Armand Colin, Paris, 1957.
- [104] B. Andresen, P. Salamon, et R. S. Berry, "Thermodynamics in finite time," *Physics Today*, vol. 37, 62, 1984.
- [105] P. Salamon, K. H. Hoffmann, S. Schubert, R. S. Berry, et B. Andresen, "What Conditions Make Minimum Entropy Production Equivalent to Maximum Power Production?," *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, vol. 26, 73, 2001.

-
- [106] J. W. Stucki, "The optimal efficiency and the economic degrees of coupling of oxidative phosphorylation," *European Journal of Biochemistry*, vol. 109, 269, 1980.
- [107] F. Angulo-Brown, "An ecological optimization criterion for finite-time heat engines," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, 7465, 1991.
- [108] A. Calvo Hernández, A. Medina, J. M. M. Roco, J. A. White, et Velasco, "Unified optimization criterion for energy converters," *Physical Review E*, vol. 63, 037102, 2001.
- [109] P. Salamon et A. Nitzan, "Finite time optimizations of a Newton's law Carnot cycle," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, 3546, 1981.
- [110] C. Van den Broeck, "Thermodynamic Efficiency at Maximum Power," *Physical Review Letters*, vol. 95, 190602, 2005.
- [111] T. Schmiedl et U. Seifert, "Efficiency at maximum power : An analytically solvable model for stochastic heat engines," *Europhysics Letters*, vol. 81, 20003, 2008.
- [112] Z. C. Tu, "Efficiency at maximum power of Feynman's ratchet as a heat engine," *Journal of Physics A Mathematical General*, vol. 41, 2008.
- [113] M. Esposito, K. Lindenberg, et C. van den Broeck, "Universality of efficiency at maximum power," *Physical Review Letters*, vol. 102, 130602, 2009.
- [114] Z.-C. Tu, "Recent advance on the efficiency at maximum power of heat engines," *Chinese Physics B*, vol. 21, 020513, 2012.
- [115] L. Chen, C. Wu, et F. Sun, "Heat transfer effect on the specific heating load of heat pumps," *Applied Thermal Engineering*, vol. 17, 103, 1997.
- [116] J. M. Gordon, "Generalized power versus efficiency characteristics of heat engines : The thermoelectric generator as an instructive illustration," *American Journal of Physics*, vol. 59, 551, 1991.
- [117] O. Kedem et S. R. Caplan, "Degree of coupling and its relation to efficiency of energy conversion," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 61, 1897, 1965.
- [118] Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil, et P. Lecoeur, "Efficiency at maximum power of thermally coupled heat engines," *Physical Review E*, vol. 85, 041144, 2012.
- [119] Z. Yan et J. Chen, "Comment on "Generalized power versus efficiency characteristics of heat engines : The thermoelectric generator as an instructive illustration," by J. M. Gordon," *American Journal of Physics*, vol. 61, 380, 1993.
- [120] Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil, et P. Lecoeur, "Irreversibilities and efficiency at maximum power of heat engines : The illustrative case of a thermoelectric generator," *Physical Review E*, vol. 85, 031116, 2012.
- [121] M. Esposito, K. Lindenberg, et C. Van den Broeck, "Thermoelectric efficiency at maximum power in a quantum dot," *Europhysics Letters*, vol. 85, 60010, 2009.
- [122] V. L. Gurevich, "Heat generation by electric current in nanostructures," *Physical Review B*, vol. 55, 4522, 1997.

- [123] B. Jiménez de Cisneros et A. Calvo Hernández, “Collective working regimes for coupled heat engines,” *Physical Review Letters*, vol. 98, 130602, 2007.
- [124] B. Jiménez de Cisneros et A. Calvo Hernández, “Coupled heat devices in linear irreversible thermodynamics,” *Physical Review E*, vol. 77, 041127, 2008.
- [125] T. C. Harman, “Multiple stage thermoelectric generation of power,” *Journal of Applied Physics*, vol. 29, 1471, 1958.
- [126] C. Van den Broeck, N. Kumar, et K. Lindenberg, “Efficiency of isothermal molecular machines at maximum power,” *Physical Review Letters*, vol. 108, 210602, 2012.
- [127] J. Denur, “The apparent “super-Carnot” efficiency of hurricanes : Nature’s steam engine versus the steam locomotive,” *American Journal of Physics*, vol. 79, 631, 2011.
- [128] E. Rebhan, “Efficiency of nonideal Carnot engines with friction and heat losses,” *American Journal of Physics*, vol. 70, 1143, 2002.
- [129] G. Lebon, D. Jou, et J. Casas-Vázquez, *Understanding Non-equilibrium Thermodynamics*. Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [130] C. Wu et R. L. Kiang, “Finite-time thermodynamic analysis of a carnot engine with internal irreversibility,” *Energy*, vol. 17, 1173, 1992.
- [131] B. Gaveau, M. Moreau, et L. S. Schulman, “Stochastic thermodynamics and sustainable efficiency in work production,” *Physical Review Letters*, vol. 105, 060601, 2010.
- [132] C. A. Domenicali, “Stationary temperature distribution in an electrically heated conductor,” *Journal of Applied Physics*, vol. 25, 1310, 1954.
- [133] Y. Izumida et K. Okuda, “Efficiency at maximum power of minimally nonlinear irreversible heat engines,” *Europhysics Letters*, vol. 97, 10004, 2012.
- [134] H. Callen et T. Welton, “Irreversibility and generalized noise,” *Physical Review*, vol. 83, 34, 1951.
- [135] P. N. Butcher, “Thermal and electrical transport formalism for electronic microstructures with many terminals,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 2, 4869, 1990.
- [136] L. A. Zotti, M. Bürkle, F. Pauly, W. Lee, K. Kim, W. Jeong, Y. Asai, P. Reddy, et J. C. Cuevas, “Heat dissipation and its relation to thermopower in single-molecule junctions,” *arXiv preprint*, 1307.8336, 2013.
- [137] J. Maxwell, *Theory of heat*. Longmans, Green, and Co., Londres, 1871.
- [138] G. Gamow, *One, two, three... infinity : facts and speculations of science*. Viking, 1961.
- [139] M. von Smoluchowski, “Experimentell nachweisbare, der üblichen thermodynamik widersprechende molekularphenomene,” *Physikalische Zeitschrift*, vol. 13, 1069, 1912.
- [140] R. P. Feynman, R. B. Leighton, et M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics, Vol. 1. Chapitre 46*. Addison-Wesley, Massachusetts, USA, 1963.
- [141] J. D. Norton, “All shook up : Fluctuations, maxwell’s demon and the thermodynamics of computation,” *Soumis à Entropy*, 2013.

-
- [142] L. Szilard, "Über die entropieverminderung in einem thermodynamischen system bei eingriffen intelligenter wesen," *Zeitschrift für Physik*, vol. 53, 840, 1929.
- [143] H. S. Leff et A. F. Rex, eds., *Maxwell's Demon : Entropy, Information, and Computing*. Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [144] L. Brillouin, "Maxwell's Demon Cannot Operate : Information and Entropy. I," *Journal of Applied Physics*, vol. 22, 334, 1951.
- [145] R. Landauer, "Irreversibility and heat generation in the computing process," *IBM journal of research and development*, vol. 5, 183, 1961.
- [146] H. Leff et A. F. Rex, eds., *Maxwell's Demon 2 Entropy, Classical and Quantum Information, Computing*. CRC Press, 2010.
- [147] R. P. Bauman et H. L. Cockerham, "Pressure of an ideal gas on a moving piston," *American Journal of Physics*, vol. 37, 675, 1969.
- [148] E. A. Gislason, "A close examination of the motion of an adiabatic piston," *American Journal of Physics*, vol. 78, 995, 2010.
- [149] A. E. Allahverdyan, K. V. Hovhannisyan, A. V. Melkikh, et S. G. Gevorkian, "Carnot cycle at finite power : Attainability of maximal efficiency," *Physical Review Letters*, vol. 111, 050601, 2013.
- [150] M. Esposito, R. Kawai, K. Lindenberg, et C. Van den Broeck, "Efficiency at Maximum Power of Low-Dissipation Carnot Engines," *Physical Review Letters*, vol. 105, 150603, 2010.
- [151] J. Wang et J. He, "Efficiency at maximum power output of an irreversible Carnot-like cycle with internally dissipative friction," *Physical Review E*, vol. 86, 051112, 2012.
- [152] U. Seifert, "Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines," *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, 126001, 2012.
- [153] D. C. Agrawal et V. J. Menon, "Performance of a Carnot refrigerator at maximum cooling power," *Journal of Physics A : Mathematical and General*, vol. 23, 5319, 1990.
- [154] S. Velasco, J. M. M. Roco, A. Medina, et A. Calvo Hernández, "New Performance Bounds for a Finite-Time Carnot Refrigerator," *Physical Review Letters*, vol. 78, 3241, 1997.
- [155] Z. Yan et J. Chen, "A class of irreversible carnot refrigeration cycles with a general heat transfer law," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 23, 136, 1990.
- [156] A. E. Allahverdyan, K. Hovhannisyan, et G. Mahler, "Optimal refrigerator," *Physical Review E*, vol. 81, 051129, 2010.
- [157] C. de Tomás, A. Calvo Hernández, et J. M. M. Roco, "Optimal low symmetric dissipation carnot engines and refrigerators," *Physical Review E*, vol. 85, 010104, 2012.
- [158] X. G. Luo, N. Liu, et J. Z. He, "Optimum analysis of a brownian refrigerator," *Physical Review E*, vol. 87, 022139, 2013.

- [159] Y. Izumida, K. Okuda, A. C. Hernández, et J. M. M. Roco, “Coefficient of performance under optimized figure of merit in minimally nonlinear irreversible refrigerator,” *Europhysics Letters*, vol. 101, 10005, 2013.
- [160] Y. Wang, M. Li, Z. C. Tu, A. Calvo Hernández, et J. M. M. Roco, “Coefficient of performance at maximum figure of merit and its bounds for low-dissipation carnot-like refrigerators,” *Physical Review E*, vol. 86, 011127, 2012.
- [161] G. Benenti, K. Saito, et G. Casati, “Thermodynamic Bounds on Efficiency for Systems with Broken Time-Reversal Symmetry,” *Physical Review Letters*, vol. 106, 230602, 2011.
- [162] H. U. Fuchs, *The Dynamics of Heat : A Unified Approach to Thermodynamics and Heat Transfer*. Springer, 2010.
- [163] R. J. Tykodi, “On the thermocouple in a magnetic field,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 47, 1879, 1967.
- [164] D. G. Miller, “Thermodynamics of irreversible processes : The experimental verification of the Onsager reciprocal relations.,” *Chemical Reviews*, vol. 60, 15, 1960.
- [165] R. Wolfe et G. E. Smith, “Experimental verification of the Kelvin relation of thermoelectricity in a magnetic field,” *Physical Review*, vol. 129, 1086, 1963.
- [166] K. Saito, G. Benenti, G. Casati, et T. Prosen, “Thermopower with broken time-reversal symmetry,” *Physical Review B*, vol. 84, 201306, 2011.
- [167] D. Sánchez et L. m. c. Serra, “Thermoelectric transport of mesoscopic conductors coupled to voltage and thermal probes,” *Physical Review B*, vol. 84, 201307, 2011.
- [168] K. Brandner, K. Saito, et U. Seifert, “Strong Bounds on Onsager Coefficients and Efficiency for Three-Terminal Thermoelectric Transport in a Magnetic Field,” *Physical Review Letters*, vol. 110, 070603, 2013.
- [169] V. Balachandran, G. Benenti, et G. Casati, “Efficiency of three-terminal thermoelectric transport under broken time-reversal symmetry,” *Physical Review B*, vol. 87, 165419, 2013.
- [170] J. Pérez, *Thermodynamique : Fondements et applications*. Masson, Paris, 1993.
- [171] R. D. Astumian, “Thermodynamics and Kinetics of a Brownian Motor,” *Science*, vol. 276, 917, 1997.
- [172] P. Hänggi et F. Marchesoni, “Artificial Brownian motors : Controlling transport on the nanoscale,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, 387, 2009.
- [173] P. Reimann, “Brownian motors : noisy transport far from equilibrium,” *Physics Reports*, vol. 361, 57, 2002.
- [174] J. Parrondo et B. de Cisneros, “Energetics of Brownian motors : a review,” *Applied Physics A*, vol. 75, 179, 2002.
- [175] S. Velasco, J. M. M. Roco, A. Medina, et A. Calvo Hernández, “Feynman’s ratchet optimization : maximum power and maximum efficiency regimes,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 34, 1000, 2001.
- [176] A. Gomez-Marin et J. M. Sancho, “Tight coupling in thermal Brownian motors,” *Physical Review E*, vol. 74, 062102, 2006.

-
- [177] J. M. R. Parrondo et P. Espanol, "Criticism of Feynman's analysis of the ratchet as an engine," *American Journal of Physics*, vol. 64, 1125, 1996.
- [178] H. Sakaguchi, "A Langevin Simulation for the Feynman Ratchet Model," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 67, 709, 1998.
- [179] Y. Wang et Z. C. Tu, "Bounds of efficiency at maximum power for linear, superlinear and sublinear irreversible Carnot-like heat engines," *Europhysics Letters*, vol. 98, 40001, 2012.
- [180] Z. Tu, "Bounds and phase diagram of efficiency at maximum power for tight-coupling molecular motors," *The European Physical Journal E*, vol. 36, 1, 2013.
- [181] J. W. Fergus, "Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, 525, 2012.
- [182] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, et K. Koumoto, "High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La-or Nb-doped SrTiO₃ single crystals," *Journal of applied physics*, vol. 97, 034106, 2005.
- [183] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, et K. Koumoto, "Large thermoelectric performance of heavily Nb-doped SrTiO₃ epitaxial film at high temperature," *Applied physics letters*, vol. 87, 092108, 2005.
- [184] H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, *et al.*, "Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃," *Nature Materials*, vol. 6, 129, 2007.
- [185] W. Wunderlich, H. Ohta, et K. Koumoto, "Enhanced effective mass in doped SrTiO₃ and related perovskites," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 404, 2202, 2009.
- [186] H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, et W. R. Hosler, "Electronic transport in strontium titanate," *Physical Review*, vol. 134, A442, 1964.
- [187] C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, et E. R. Pfeiffer, "Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting SrTiO₃," *Physical Review*, vol. 163, 380, 1967.
- [188] A. Ohtomo et H. Hwang, "A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface," *Nature*, vol. 427, 423, 2004.
- [189] M. Basletic, J.-L. Maurice, C. Carrétéro, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, É. Jacquet, K. Bouzehouane, S. Fusil, et A. Barthélémy, "Mapping the spatial distribution of charge carriers in LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures," *Nature Materials*, vol. 7, 621, 2008.
- [190] N. Nakagawa, H. Y. Hwang, et D. A. Muller, "Why some interfaces cannot be sharp," *Nature materials*, vol. 5, 204, 2006.
- [191] C. Cancellieri, N. Reyren, S. Gariglio, A. Caviglia, A. Fête, et J.-M. Triscone, "Influence of the growth conditions on the LaAlO₃/SrTiO₃ interface electronic properties," *Europhysics Letters*, vol. 91, 17004, 2010.
- [192] Y. Chen, N. Pryds, J. E. Kleibeuker, G. Koster, J. Sun, E. Stamate, B. Shen, G. Rijnders, et S. Linderoth, "Metallic and insulating interfaces of amorphous SrTiO₃-based oxide heterostructures," *Nano letters*, vol. 11, 3774, 2011.

- [193] A. Kalabukhov, Y. A. Boikov, I. Serenkov, V. Sakharov, J. Börjesson, N. Ljustina, E. Olsson, D. Winkler, et T. Claeson, “Improved cationic stoichiometry and insulating behavior at the interface of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ formed at high oxygen pressure during pulsed-laser deposition,” *Europhysics Letters*, vol. 93, 37001, 2011.
- [194] M. Huijben, *Interface engineering for oxide electronics : tuning electronic properties by atomically controlled growth*. PhD thesis, Université de Twente, 2006.
- [195] S. Thiel, *Study of interface properties in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures*. PhD thesis, Université d’Augsburg, 2009.
- [196] N. Reyren, *Oxide superconducting thin films and interfaces studied using field effect*. PhD thesis, Université de Genève, 2009.
- [197] A. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna, S. Pailhes, R. Weht, X. Qiu, F. Bertran, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, *et al.*, “Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO_3 ,” *Nature*, vol. 469, 189, 2011.
- [198] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, et H. Koinuma, “Atomic Control of the SrTiO_3 Crystal Surface,” *Science*, vol. 266, 1540, 1994.
- [199] D. B. Chrisey et G. K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films*. Wiley, 2003.
- [200] D. Estève, *Développement d’une technique de caractérisation optique appliquée au suivi in situ de la croissance d’oxydes fonctionnels par ablation laser pulsé*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 2010.
- [201] N. G. Utterback, S. P. Tang, et J. F. Friichtenicht, “Atomic and ionic beam source utilizing pulsed laser blow off,” *Physics of Fluids*, vol. 19, 900, 1976.
- [202] R. Kelly et R. Dreyfus, “On the effect of knudsen-layer formation on studies of vaporization, sputtering, and desorption,” *Surface Science*, vol. 198, 263, 1988.
- [203] D. Doria, A. Lorusso, F. Belloni, V. Nassisi, L. Torrisi, et S. Gammino, “A study of the parameters of particles ejected from a laser plasma,” *Laser and Particle Beams*, vol. 22, 461, 2004.
- [204] P. Willmott, R. Herger, C. Schlepütz, D. Martoccia, et B. Patterson, “Energetic surface smoothing of complex metal-oxide thin films,” *Physical review letters*, vol. 96, 176102, 2006.
- [205] G. Liu, Q. Lei, et X. Xi, “Stoichiometry of SrTiO_3 films grown by pulsed laser deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, 202902, 2012.
- [206] N.-H. Chan, R. Sharma, et D. M. Smyth, “Nonstoichiometry in SrTiO_3 ,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 128, 1762, 1981.
- [207] A. I. Abutaha, S. R. S. Kumar, et H. N. Alshareef, “Laser energy tuning of carrier effective mass and thermopower in epitaxial oxide thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 16, 162106, 2012.
- [208] C. Aruta, S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, D. Maccariello, F. M. Granozio, et U. S. di Uccio, “Pulsed laser deposition of $\text{SrTiO}_3/\text{LaGaO}_3$ and

-
- SrTiO₃/LaAlO₃ : Plasma plume effects,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, 252105, 2010.
- [209] T. Tomio, H. Miki, H. Tabata, T. Kawai, et S. Kawai, “Control of electrical conductivity in laser deposited SrTiO₃ thin films with Nb doping,” *Journal of Applied Physics*, vol. 76, 5886, 1994.
- [210] M. Nemoz, *Etude nano-structurale de superréseaux d’oxydes ferroélectriques*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004.
- [211] D. W. Reagor et V. Y. Butko, “Highly conductive nanolayers on strontium titanate produced by preferential ion-beam etching,” *Nature Materials*, vol. 4, 593, 2005.
- [212] D. J. Jefferies, “High-field Ohmic contacts to semiconducting SrTiO₃ single crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 47, 778, 1976.
- [213] G. Niu, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Delhaye, J.-L. Maurice, C. Botella, Y. Robach, et G. Hollinger, “Molecular beam epitaxy of SrTiO₃ on Si (001) : Early stages of the growth and strain relaxation,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, 062902, 2009.
- [214] A. Samarelli, L. Llin, Y. Zhang, J. Weaver, P. Dobson, S. Cecchi, D. Chrastina, G. Isella, T. Etzelstorfer, J. Stangl, E. Gubler, et D. Paul, “Power Factor Characterization of Ge/SiGe Thermoelectric Superlattices at 300 K,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 42, 1449, 2013.