



CNRT Matériaux
De Normandie



Potentiel Thermoélectrique: Le meilleur usage des meilleurs matériaux.

Christophe Goupil, CRISMAT UMR 6508, CNRT UMS 3318.

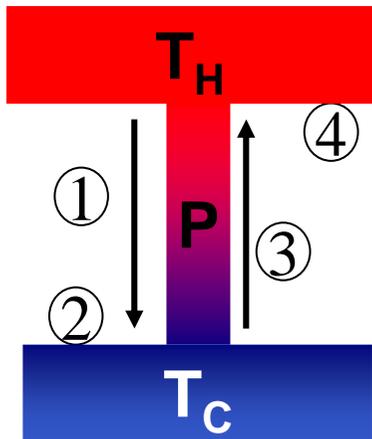
Yann Appertet, IEF, Université Paris Sud, UMR8622.

Philippe Lecoœur, IEF, Université Paris Sud, UMR8622.

Plan

- « Machine » thermoélectrique.
- Force et Flux, cellule thermoélectrique.
- Matrice de conductivité, réseau de cellules.
- Conditions de travail.
- Courant relatif et Potentiel thermoélectrique.
- Conclusion.

Machine thermoélectrique.



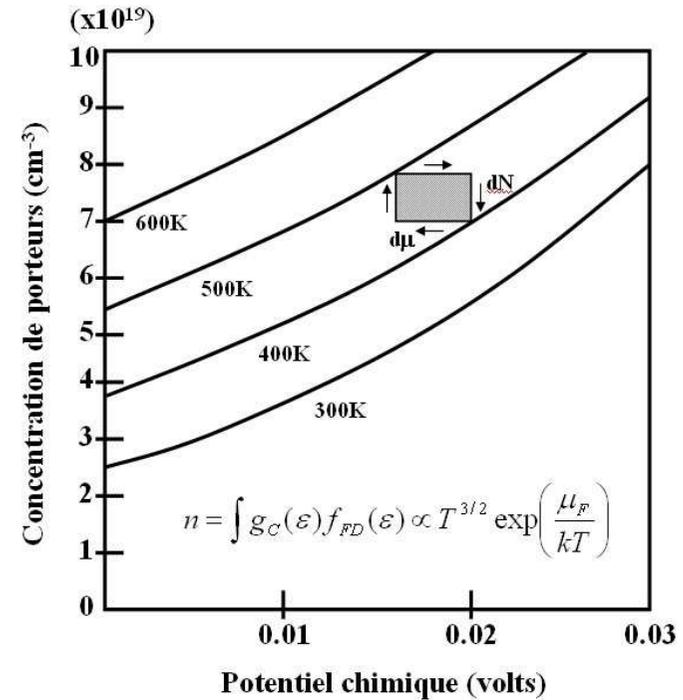
- 1: Heat conduction.
- 2: “Isothermal” transfer (T_c).
- 3: Carrier transport.
- 4: “Isothermal” transfer (T_c).

Carnot Cycle:

$$P \Rightarrow \mu$$

$$V \Rightarrow N$$

(C. Vining ICT 1997)



Dans la machine...

Purely electronic part: “Gas”
(transported entropy)

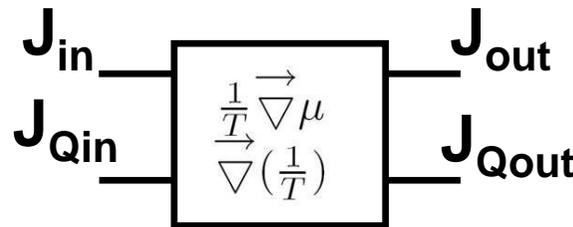
$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_{el} + \kappa_{lat}} = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_{el}} \frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa_{lat}}{\kappa_{el}}\right)}$$

Lattice contribution.

- Porteurs: transport d’entropie
- Réseau: Pure perte.

Cellule thermoélectrique.

$$\begin{bmatrix} -\vec{J}_{part} \\ \vec{J}_Q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu \\ \vec{\nabla}(\frac{1}{T}) \end{bmatrix} \quad (\text{Onsager 1931}).$$



$$\vec{J}_S = \frac{\vec{J}_Q}{T}$$

$$L_{ij} = L_{ji}$$

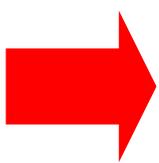
Description hors équilibre.

Oui mais:

- Quasi-statique \Leftrightarrow Stationnaire.
- Production minimale d'entropie
- Description de type » fluide » .

Entropie par porteur

$$\begin{cases} L_{11} = \frac{T}{e^2} \sigma_T \\ L_{12} = -\frac{T^2}{e^2} \sigma_T S_J \\ L_{22} = \frac{T^3}{e^2} \sigma_T S_J^2 + T^2 \kappa_J \end{cases}$$



La cellule thermoélectrique doit être assez grande pour assurer:

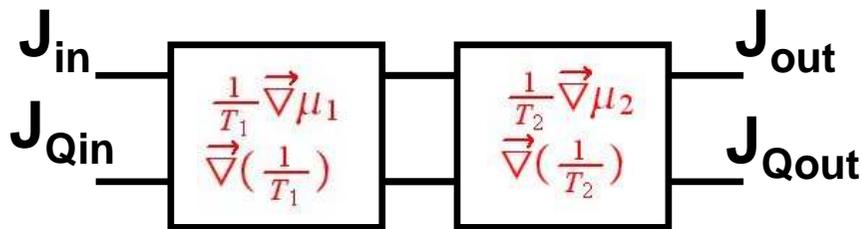
- Les processus irréversibles (pas de cellule microréversible).
- Séparation des temps de relaxation Micro/Cellule.

Matrice de conductivité: Cellule unitaire.

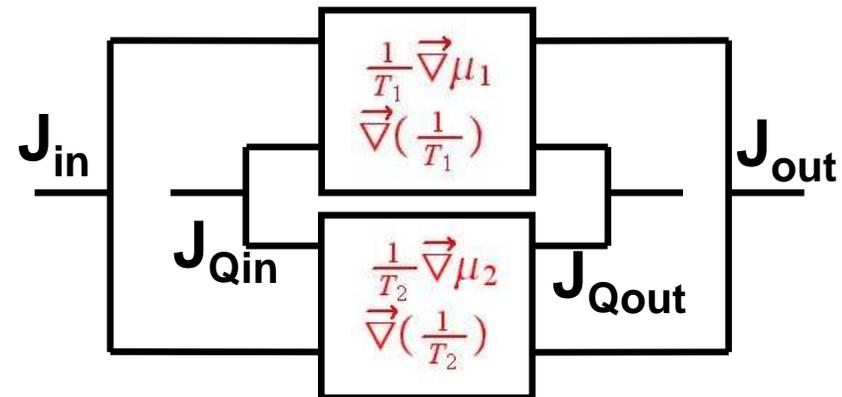
But → **Obtenir une description compacte de la cellule thermoélectrique..**

$$\begin{bmatrix} -\vec{J}_{part} \\ \vec{J}_Q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu \\ \vec{\nabla}(\frac{1}{T}) \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{J}_Q \end{bmatrix} = \boxed{\begin{bmatrix} \sigma_T & \alpha \sigma_T \\ T \alpha \sigma_T & \kappa_E \end{bmatrix}} \begin{bmatrix} \vec{E} \\ -\vec{\nabla} T \end{bmatrix}$$

→ **On peut décrire des matériaux inhomogènes, FGM...**



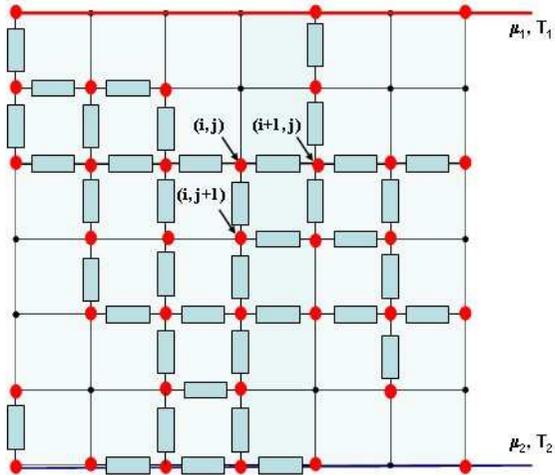
Serial



Parallel

Résolution des équations couplées.

Modèle de matériau.



+

Conservation énergie et matière.

$$\vec{J}_W = \vec{J}_Q + \mu \cdot \vec{J}_{part}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_W = \vec{0}$$

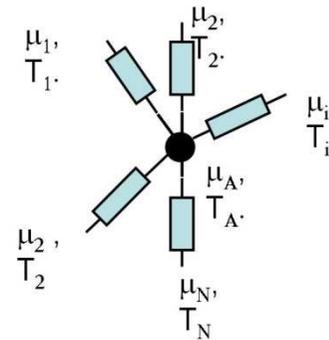
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \vec{0}$$

Equations couplées.

$$\left\{ \begin{array}{l} \begin{bmatrix} J_{A-i} \\ J_{Q_{A-i}} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{bmatrix}_{A-i} \begin{bmatrix} \frac{\mu_i - \mu_A}{l} \\ \frac{e l}{T_i - T_A} \end{bmatrix} \\ J_{A-i} = -\sigma_{11} \frac{\mu_i - \mu_A}{e l} - \sigma_{12} \frac{T_i - T_A}{l} \\ J_{Q_{A-i}} = -\sigma_{21} \frac{\mu_i - \mu_A}{e l} - \sigma_{22} \frac{T_i - T_A}{l} \end{array} \right.$$

+

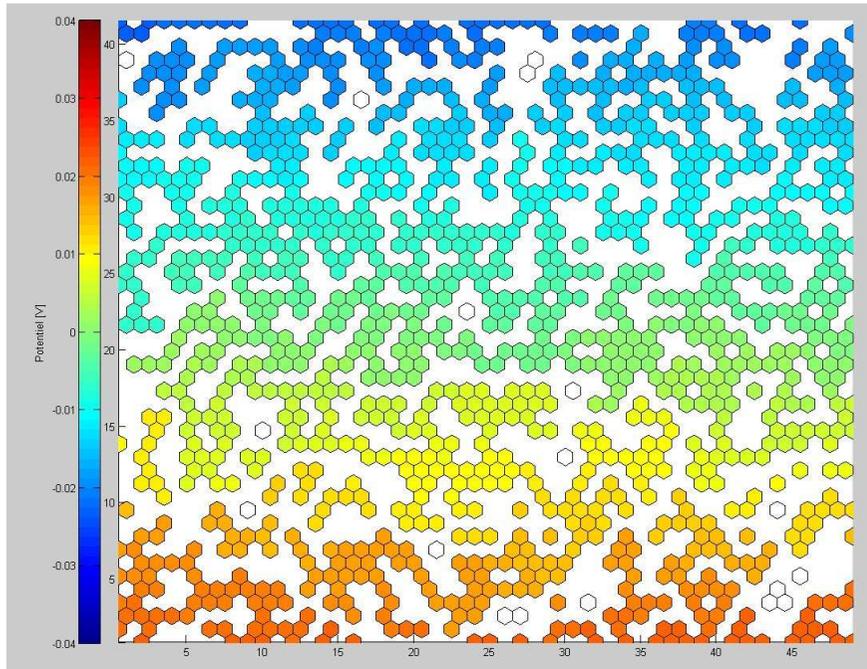
Théorème de Millman



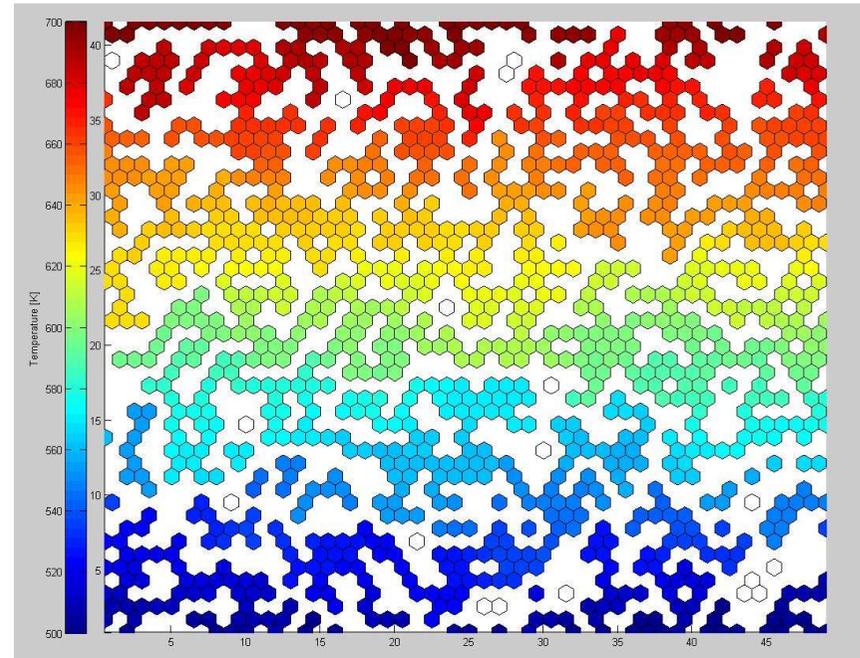
$$\sum_i I_i = 0 \quad \sum_i I_{Q_i} = 0$$

Exemple de cartographie thermique & électrique: (p type).

Potentiel.



Température.



Contributions entropiques

- Conservation de l'énergie:
$$\begin{cases} \vec{J}_W = \vec{J}_Q + \mu \vec{J}_{part} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_W = \vec{0} \end{cases}$$

- Chaleur:
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_Q = T \vec{J} \cdot \vec{\nabla} \alpha + \alpha \vec{J} \cdot \vec{\nabla} T + \vec{\nabla} \cdot [\kappa_J (-\vec{\nabla} \mathbf{T})]$$

- Entropie:
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_S = \vec{J}_Q \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\vec{\nabla} \mu}{eT} \cdot (-\vec{J})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_S = -\kappa_J \vec{\nabla} (T) \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \frac{J^2}{\sigma_T}$$

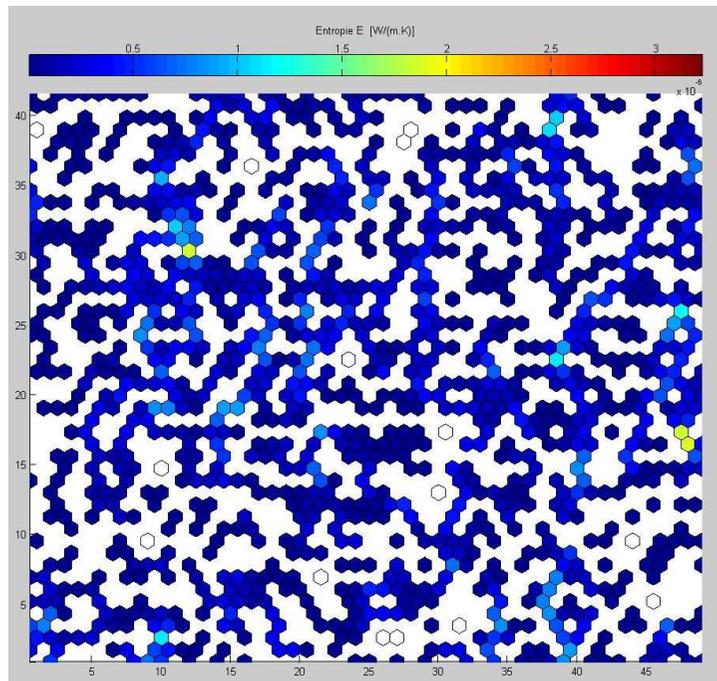
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_S = \sum force \times flux$$



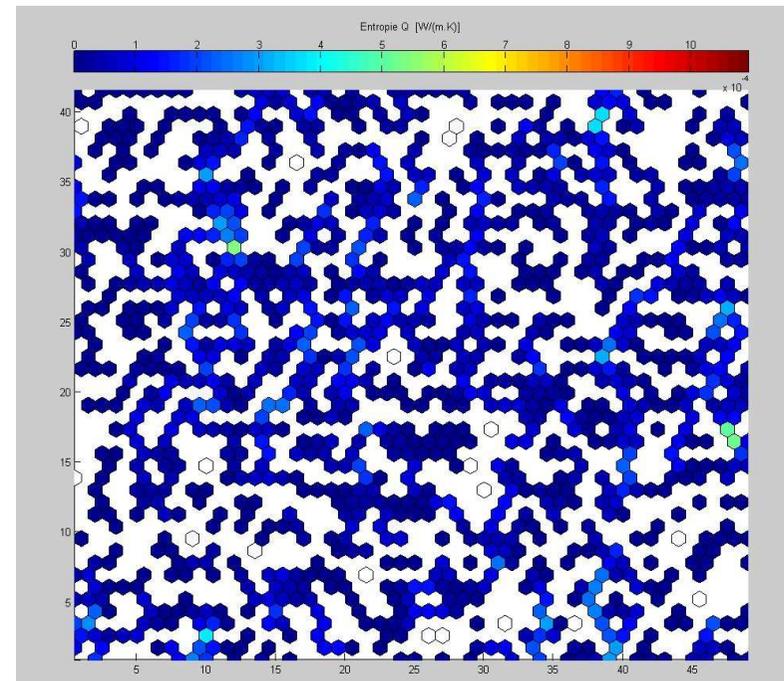
Cartographie de production d'entropie.

Le formalisme de Onsager donne une formulation directe de la production locale d'entropie.

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_S = -\kappa_J \vec{\nabla}(T) \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \frac{J^2}{\sigma_T} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_S = \sum force \times flux \end{array} \right.$$



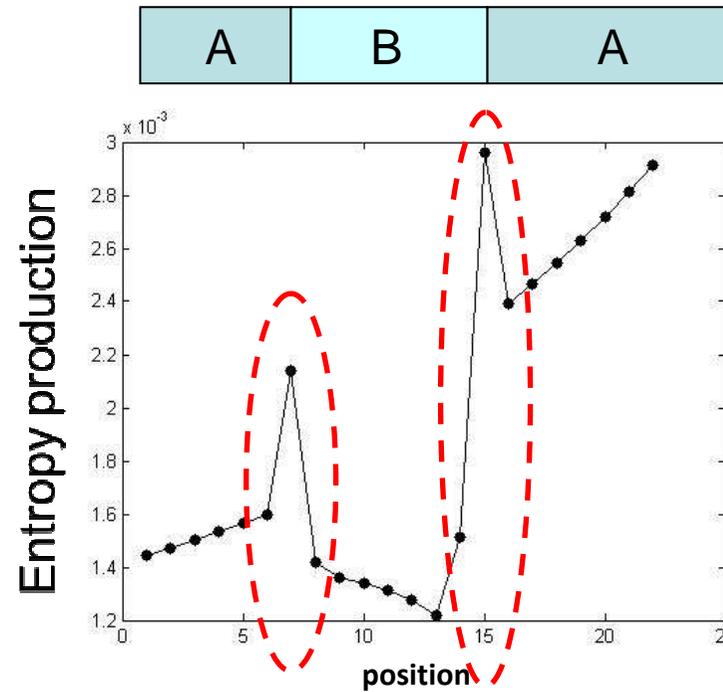
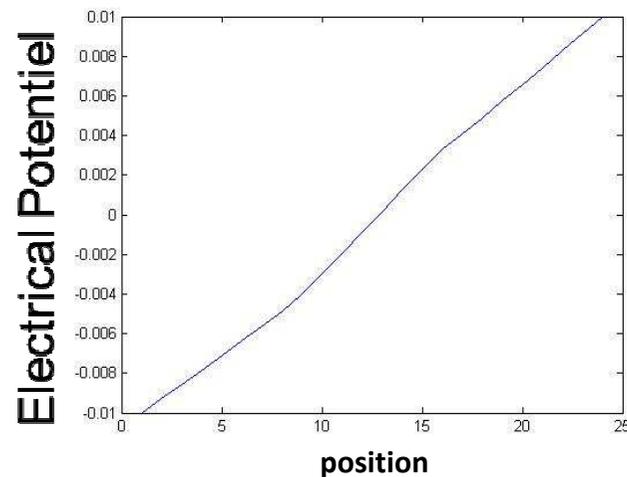
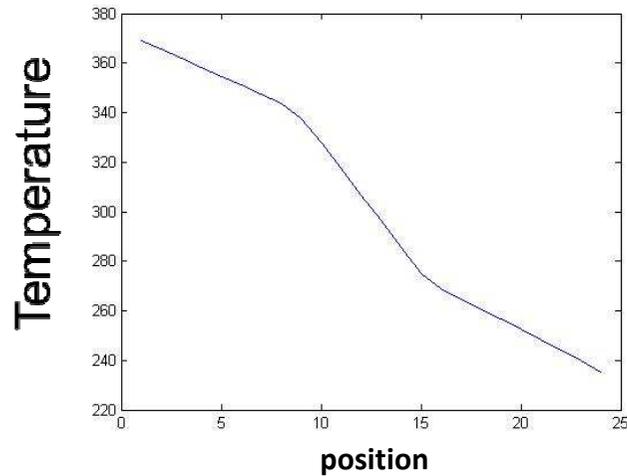
Contribution Electrique (Joule)



Contribution thermique pure.

Exemple de segmentation.

Structure en trois segments



**Production d'entropie aux interfaces
Mise en évidence des problèmes de
Compatibilité.**

⇒ Peut-on tenter de réduire la production d'entropie?

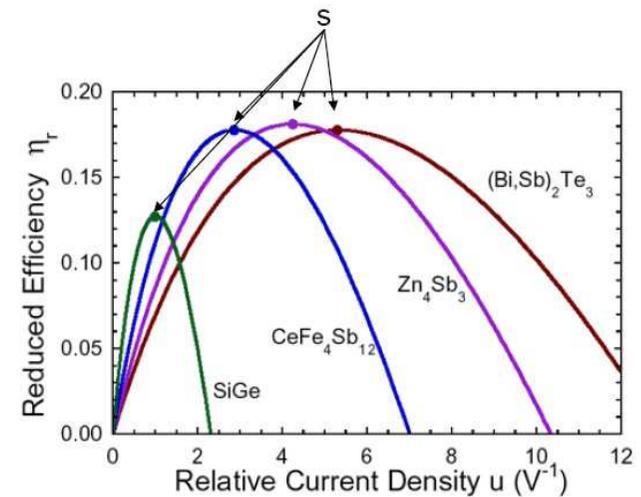
Etude des conditions de fonctionnement.

- Courant relatif (Snyder PRL 91 148301 (2003)): $u = -\frac{J}{\kappa_J \nabla T}$

- Potentiel thermoélectrique: $\vec{J}_Q = T\alpha\vec{J} + \frac{\vec{J}}{u} = \left[T\alpha + \frac{1}{u} \right] \vec{J}$

- Efficacité relative: $\eta_r = \frac{\vec{E} \cdot \vec{J}}{\vec{J}_S \cdot \nabla T} = \frac{\nabla \Phi^*}{\nabla T} \frac{T}{\Phi^*}$
=1 si réversible.

$$\eta_r = \frac{\frac{u\alpha}{Z} \left(1 - \frac{u\alpha}{Z} \right)}{\left(\frac{u\alpha}{Z} + \frac{1}{ZT} \right)} = \frac{1 - \frac{\alpha}{Z(\Phi^* - T\alpha)}}{1 + \frac{Z(\Phi^* - T\alpha)}{\alpha ZT}}$$



➔ Efficacité max si $u=s \Leftrightarrow \Phi^* = \Phi^*_{opt}$.

$$\Phi^*_{opt} = \left[T\alpha + \frac{1}{s} \right] = T\alpha \left[\frac{\sqrt{1 + ZT}}{\sqrt{1 + ZT} - 1} \right]$$

Production d'entropie et potentiel thermoélectrique.

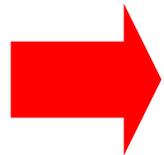
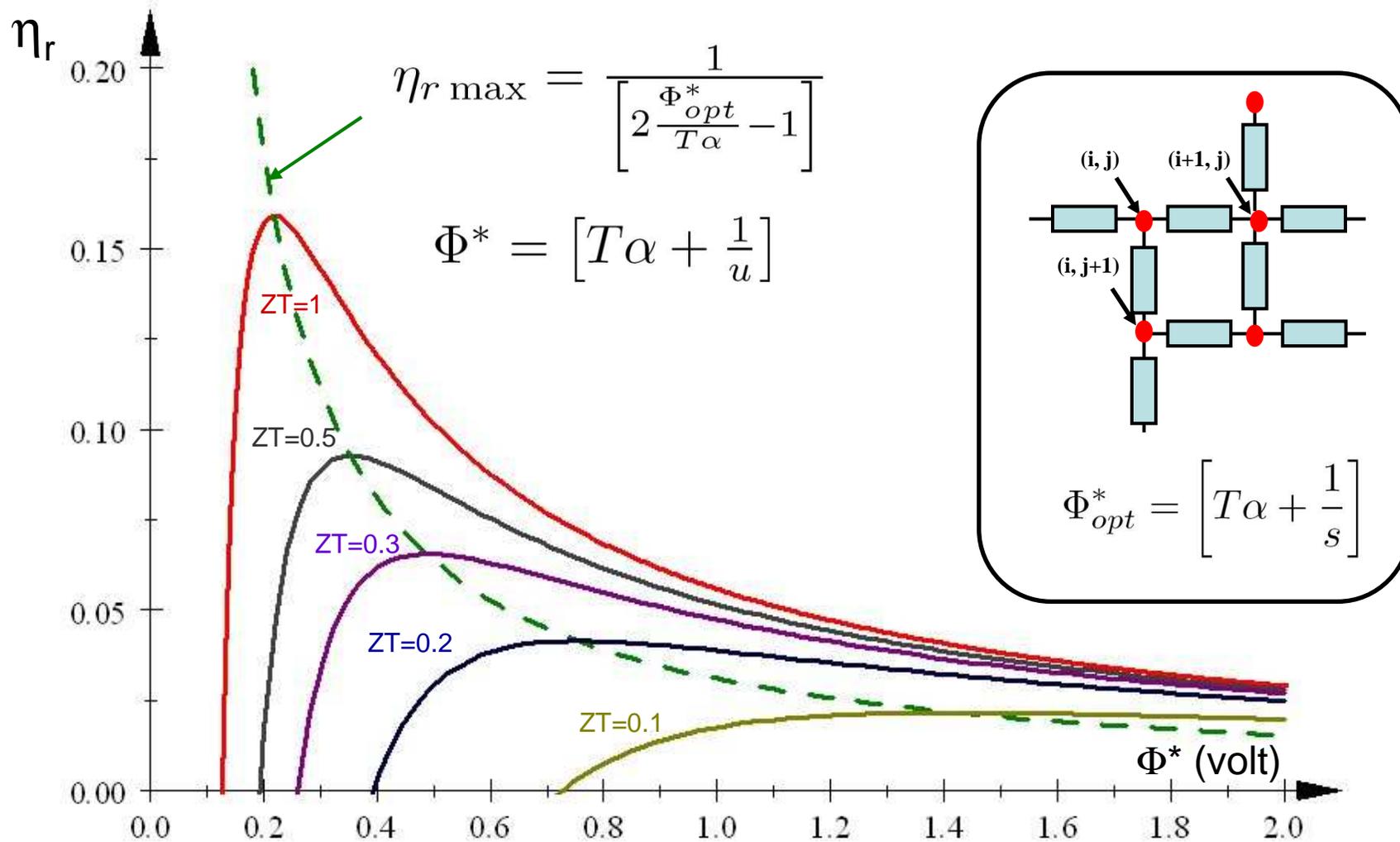
$$\vec{J}_Q = T\alpha\vec{J} + \frac{\vec{J}}{u} = \left[T\alpha + \frac{1}{u} \right] \vec{J}$$

Φ^*

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_S = \sum \text{force} \times \text{flux}$$

$$\boxed{\vec{J}_Q = \Phi^* \vec{J}} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_S = \vec{J} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{\Phi^*}{T} \right) \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \vec{0} \end{cases}$$

Le meilleur des matériaux... La meilleure des applications.



Le matériaux les plus performants => Conditions de travail strictes .

Conclusion

- **Le formalisme force-flux permet de modéliser des réseaux de cellules.**
- **La compatibilité est assimilable à une adaptation d'impédance de flux couplés.**
- **Le potentiel thermoélectrique permet une description compacte. (énergie libre.)**
- **Les performances des meilleurs matériaux imposent des conditions thermodynamiques strictes.**

Remerciements:

- Gilles Fraisse.
 - Julien Ramousse.
 - Franck Gascoin.
 - Sylvie Hébert.
 - Wolfgang Seifert
 - Knud Dabrosky.
 - Jeffrey Snyder.
-
- Programme Interdisciplinaire Energie CNRS.

