

EFFET SEEBECK, THÉORIE ET APPLICATION

RAPHAËL MENU

Cet article vise à explorer l'analyse théorique d'un phénomène thermoélectrique - l'effet Seebeck - et cela par le biais du formalisme de la physique statistique hors-équilibre. Une fois les clés conceptuelles en main, nous verrons comment les exploiter dans un contexte expérimental afin d'étudier le comportement thermoélectrique de matériaux en considérant l'exemple de la pseudo-hollandite $Tl_xCr_5Se_8$.

1. INTRODUCTION

À l'ère du tout électrique, et en particulier dans un contexte où l'énergie est un bien qu'il convient de ne surtout pas gâcher, limiter les déperditions d'énergies par voie thermique constitue un véritable enjeu pour les industriels comme pour les particuliers soucieux de réaliser des économies ; ou de préserver la planète s'ils ont une conscience environnementale. Ces inquiétudes ont donc motivé un regain d'intérêt ces dernières années pour les effets thermoélectriques, en particulier l'effet Seebeck, qui jusque-là n'était vu que comme un moyen bien commode de mesurer des températures. La propension qu'ont certains matériaux à générer des différences de potentiel électrique lorsqu'ils sont soumis à des gradient de température appellent en effet de nombreuses applications visant à reconverter de l'énergie perdue sous forme thermique en énergie électrique, d'où les nombreuses recherches visant à synthétiser à moindre coût des thermocouples efficaces et sûrs (il serait tout de même fâcheux qu'un usager s'intoxique accidentellement aux métaux lourds).

Toutefois, d'autres équipes de recherche s'intéressent à la thermoélectricité à des fins fondamentales. La physique de la thermoélectricité est effectivement très riche, que ce soit du point de vue des mécanismes de diffusion mis en jeu dans ces effets, de l'influence de la phase magnétique et de ses transitions ou bien simplement de la chimie du matériau et sa structure cristalline. Pour pouvoir analyser des mesures d'effet Seebeck et identifier des comportements dignes d'intérêt, encore faut-il avoir des outils théoriques, c'est donc ce que je vais m'employer à faire dans cet article : définir des méthodes théoriques et expérimentales pour aborder la thermoélectricité et en éprouver l'efficacité sur un exemple concret.

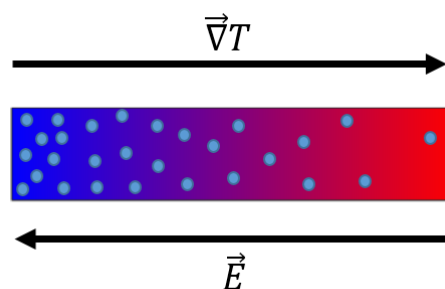


Fig. 1 Schéma de l'effet Seebeck - Le gradient de température entraîne un déplacement des porteurs de charge (ici, des électrons représentés par des sphères bleues) vers les régions les plus froides du matériau, engendrant ainsi une différence de potentiel et un champ électrique.

2. EFFET SEEBECK - DÉFINITION ET MODÉLISATION

L'effet Seebeck est défini comme l'apparition d'un champ électrique à l'intérieur d'un matériau quand celui-ci est soumis à un gradient de température. Cet effet est à rapprocher d'autres phénomènes de conduction thermique ou électrique, pour s'en convaincre il suffit de se représenter le matériau comme un gaz de Fermi libre de toute interaction. On impose alors à ce gaz un gradient de température qui le déséquilibre en augmentant localement l'énergie cinétique des porteurs de charge du matériau (électrons ou trous). Il en résulte un déplacement des porteurs des zones où l'énergie cinétique est la plus forte vers celles où elle est plus faible, d'où la formation d'une différence de potentiel électrique due aux inhomogénéités de la distribution de charges (c.f. Figure 1).

Comme d'autres lois en rapport avec la diffusion (Ohm, Fick, Fourier), l'effet Seebeck se traduit par une relation

phénoménologique reliant linéairement le champ électrique \mathbf{E} et le gradient de température ∇T :

$$\mathbf{E} = -[\boldsymbol{\alpha}] \nabla T, \quad (1)$$

où $[\boldsymbol{\alpha}]$ est en toute généralité un tenseur d'ordre deux, cela afin de tenir compte d'une éventuelle anisotropie du milieu, et dont les coefficients α_{ij} sont nommés coefficients Seebeck. Or, il est important de noter que les coefficients Seebeck, à l'instar d'autres coefficients de diffusion, présentent a priori une dépendance en température et c'est précisément cette dépendance que nous allons chercher à explorer.

3. CALCUL THÉORIQUE DES COEFFICIENTS SEEBECK

3.1. Équation de Boltzmann - approche perturbative

Le gaz d'électrons étant déstabilisé par le gradient de température, il convient d'utiliser le formalisme de la physique statistique hors équilibre afin de traiter le problème de la distribution de probabilité d'occupation des états f , laquelle sera solution de l'équation de Boltzmann

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll}, \quad (2)$$

le second membre étant la variation temporelle issue des collisions entre particules au sein du gaz d'électrons.

Étant donnée la complexité et le caractère non-linéaire de cette équation, il nous faudra faire un certain nombre d'hypothèses afin d'aboutir à un résultat simple et facilement maniable : en premier lieu, supprimons la dépendance temporelle de l'équation en la supposant stationnaire. On fait également l'hypothèse que la seule force extérieure exercée sur les porteurs de charges est d'origine coulombienne et finalement nous exprimerons le second membre de l'équation par un ansatz, le terme de collision s'écrivant comme la variation de f par rapport à la distribution de Fermi-Dirac f_0 (c'est à dire la distribution à l'équilibre) sur le temps de relaxation τ du système [1]. L'ensemble de ces hypothèses nous permet d'aboutir à l'équation

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + q\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{f - f_0}{\tau(\varepsilon)}. \quad (3)$$

En traitant f par le biais de la théorie des perturbations [2], il est possible d'approximer les termes de gradient de f par ceux de f_0 , c'est-à-dire $\nabla_{\mathbf{r}} f \approx \nabla_{\mathbf{r}} f_0$ et $\nabla_{\mathbf{p}} f \approx \nabla_{\mathbf{p}} f_0$. Les variables \mathbf{r} et \mathbf{p} sont toutefois assez mal choisies car elles nous renseignent peu sur le système, nous leur préférerons donc des variables thermodynamiques T , la température locale du cristal et ε , l'énergie locale également et le potentiel chimique μ . Ainsi, après changement de variables, les gradients s'expriment comme ci-dessous :

$$\nabla_{\mathbf{r}} f_0 = \nabla T \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial T} = \frac{\mu - \varepsilon}{T} \nabla T \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad (4a)$$

$$\nabla_{\mathbf{p}} f_0 = \nabla_{\mathbf{p}} \varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (4b)$$

avec $\zeta = \beta(\varepsilon - \mu)$.

En réinjectant ces expressions dans l'équation de Boltzmann, on aboutit à une expression de la distribution f :

$$f = f_0 - \tau(\varepsilon) \mathbf{v} \cdot \left[\frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla T + q\mathbf{E} \right] \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (5)$$

Maintenant que nous avons en main l'expression de la probabilité d'occupation des états, il va nous être possible de donner l'expression des densités de courant électrique \mathbf{j} et d'énergie \mathbf{j}_Q pour faire apparaître le coefficient Seebeck.

3.2. Courant électrique et intégrales de Fermi

À supposer que l'ensemble des énergies accessibles par le système est continu, on peut écrire les densités de courant comme des intégrales sur l'espace des phases

$$\mathbf{j} = \int g(\varepsilon) f(\varepsilon) q \mathbf{v} d\varepsilon d\Omega \quad (6)$$

$$\mathbf{j}_Q = \int g(\varepsilon) f(\varepsilon) \varepsilon \mathbf{v} d\varepsilon d\Omega, \quad (7)$$

où $g(\varepsilon)$ désigne la densité d'états

Par la suite, nous n'allons nous intéresser qu'à une seule composante du courant électrique, avant de faire éclater l'expression intégrale en deux termes, l'un impliquant la distribution de Fermi-Dirac f_0 , l'autre le terme perturbatif que nous avons fait apparaître dans l'Equation (5).

En choisissant de projeter \mathbf{j} sur le vecteur \mathbf{e}_z , l'Equation (6) devient

$$j_z = q \int g(\varepsilon) f(\varepsilon) v \cos(\theta) d\varepsilon d\Omega \quad (8)$$

$$= q \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{4\pi} \int_0^\pi \sin(\theta) \cos(\theta) d\theta \int_0^{+\infty} f_0(\varepsilon) g(\varepsilon) v d\varepsilon \quad (9)$$

$$- q \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{4\pi} \int_0^\pi \sin(\theta) \cos(\theta) d\theta \int_0^{+\infty} f_{\text{perturb}}(\varepsilon) g(\varepsilon) v d\varepsilon.$$

On note toutefois que $\sin(\theta) \cos(\theta)$ est π -périodique, ce qui entraîne l'annulation de la première intégrale, ainsi j_z ne tire aucune dépendance du terme à lié à la distribution à l'équilibre (ce qui est tout à fait logique) et ne dépend que du terme perturbatif.

En choisissant de projeter le courant électrique selon l'axe Oz , nous obtenons une expression de j_z dépendante de la composante selon z du gradient de température ainsi que du champ électrique, après intégration sur l'angle solide, nous trouvons pour j_z

$$j_z = \frac{-2q}{3m} \int_0^{+\infty} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} g(\varepsilon) \tau(\varepsilon) v^2 \left(\frac{\mu - \varepsilon}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + qE_z \right) d\varepsilon. \quad (10)$$

Maintenant que nous avons une expression explicite pour j_z , il convient de revenir à des considérations moins mathématiques et davantage physiques. L'effet Seebeck impliquant une différence de potentiel mais pas de courant électrique, nous allons imposer que $j_z = 0$, ainsi l'intégrale se sépare une nouvelle fois en deux facteurs distincts, l'un étant en facteur de E_z et l'autre en facteur de la composante selon z du gradient de température. Dans le cas où les porteurs de charges sont les électrons du milieu, q prend

la valeur $-e$, et en écrivant la vitesse en fonction l'énergie cinétique, composante $\alpha_{zz} = \alpha$ du tenseur de Seebeck s'écrit

$$\begin{aligned}\alpha_{zz} &= -E_z / \frac{\partial T}{\partial z} \\ &= \frac{K_1}{eTK_0} \\ &= \frac{1}{eT} \left(\frac{\kappa_1}{\kappa_0} - \mu \right),\end{aligned}$$

où les intégrales K_n et κ_n sont définies de la manière suivante :

$$K_n \equiv \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \varepsilon (\varepsilon - \mu)^n \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (11)$$

$$\kappa_n \equiv \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \varepsilon^{n+1} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (12)$$

En rappelant que dans le cas d'un gaz tridimensionnel de particules pour lesquels les interactions se modélisent par une modification de la masse en une masse effective m^* , la densité d'états est telle que $g(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$. Par ailleurs, on fait l'hypothèse raisonnable que le temps de relaxation s'exprime comme une puissance de l'énergie $\tau(\varepsilon) = \tau_0 \varepsilon^r$ (où l'exposant r dépend du mécanisme de diffusion mis en jeu [3]), on peut effectuer une intégration par partie des κ_n pour aboutir à un résultat faisant intervenir les intégrales de Fermi F_n

$$\begin{aligned}\kappa_n &\propto \int_0^{+\infty} \varepsilon^{n+r+3/2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \\ &\propto (n+r+3/2) \int_0^{+\infty} \varepsilon^{n+r+1/2} f_0 d\varepsilon.\end{aligned}$$

On définit les intégrales de Fermi F_n comme étant des intégrales paramétrées par le potentiel chimique réduit $\eta = \beta\mu = \mu/k_B T$

$$F_n(\eta) \equiv \int_0^{+\infty} \frac{x^n}{e^{x-\eta} + 1} dx \quad (13)$$

Il suffit donc d'effectuer le changement de variable $x = \beta\varepsilon$ pour faire apparaître les intégrales de Fermi dans l'expression du coefficient Seebeck α :

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{2r+5}{2r+3} \frac{F_{r+3/2}(\eta)}{F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right). \quad (14)$$

On pourrait décider que le problème est résolu et qu'il n'est pas possible d'aller plus loin, mais il se trouve que cette expression est encore perfectible. À cette fin, on effectue un développement en série entière de la distribution de Fermi-Dirac avant de procéder à une interversion de la somme et de l'intégrale (dont nous laisserons bien évidemment la démonstration rigoureuse à la sagacité des mathématiciens), puis à un changement de variable de l'in-

tégrale :

$$\begin{aligned}F_n &= \int_0^{+\infty} x^n e^{-(x-\eta)} \sum_{k=0}^{+\infty} (-1)^k e^{-k(x-\eta)} dx \\ &= \sum_{k=0}^{+\infty} (-1)^k e^{\eta(k+1)} \int_0^{+\infty} x^n e^{-(k+1)x} dx \\ &= - \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(-e^\eta)^k}{k^{n+1}} \int_0^{+\infty} x^n e^{-x} dx.\end{aligned}$$

Le lecteur versé dans les mathématiques aura reconnu l'expression intégrale de la fonction Γ d'Euler et le développement en série entière de la fonction polylogarithme d'ordre $n+1$, Li_{n+1} [4],

$$F_n = -\Gamma(n+1) \text{Li}_{n+1}(-e^\eta). \quad (15)$$

En se rappelant que la fonction Γ présente la propriété $\Gamma(s+1) = s\Gamma(s)$, $\forall s > 0$ et en réinjectant ces expressions dans l'Équation (14), on finit par arriver à une forme analytique et compacte du coefficient Seebeck

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\left(r + \frac{5}{2} \right) \frac{\text{Li}_{r+5/2}(-e^\eta)}{\text{Li}_{r+3/2}(-e^\eta)} - \eta \right]. \quad (16)$$

Ce résultat est d'autant plus remarquable que généralement on trouve dans la littérature des tables entières de coefficients Seebeck à différentes températures obtenues par le biais de mesures.

4. POTENTIEL CHIMIQUE DU GAZ DE FERMİ

4.1. Taux de porteurs de charges dans un conducteur

Bien que nous ayons réussi à aboutir à une expression du coefficient Seebeck, il reste tout de même dans l'Équation (16) une dépendance en potentiel chimique réduit η . En effet, μ présente une dépendance non triviale en la température qui ne peut être extraite d'un calcul généralisable à toutes les structures cristalline. Cette dépendance doit être déduite de mesures expérimentales propres à chaque matériau considéré. Nous allons donc expliciter la démarche expérimentale qui permet d'accéder à cette dépendance en température avant de la mettre à l'épreuve par l'exemple.

On peut accéder au potentiel chimique μ à partir des mesures de taux de porteurs de charge au sein du matériau étudié, que l'on notera n et qui découle simplement du rapport entre le nombre du porteur de charge N et du volume V du matériau,

$$dN = g(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon. \quad (17)$$

On rappelle qu'un gaz tridimensionnel de fermions a comme densité d'état

$$g(\varepsilon) = (2s+1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon},$$

avec $(2s+1)$ le facteur de dégénérescence lié au spin et m^* la masse effective des porteurs de charges [5]. Ceci nous

donne donc la valeur du taux de porteur en fonction de la température T et du potentiel chimique réduit $\eta = \beta\mu$:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^{(x-\eta)} + 1} dx. \quad (18)$$

En utilisant la même démarche mathématique que précédemment, on peut simplifier l'expression de n en y faisant apparaître la fonction polylogarithme $\text{Li}_{3/2}$ et $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$,

$$2\pi^2 n \left(\frac{\hbar^2}{2k_B T m^*} \right)^{3/2} = -\Gamma(3/2) \text{Li}_{3/2}(-e^\eta).$$

En inversant l'expression précédente, nous trouvons l'expression suivante pour le potentiel chimique,

$$\mu(T) = k_B T \ln \left[-\text{Li}_{3/2}^{-1} \left(-4n \left(\frac{\pi \hbar^2}{2k_B T m^*} \right)^{3/2} \right) \right].$$

4.2. Aspects expérimentaux

Maintenant que nous avons toutes les clés théoriques en main, il serait judicieux de vérifier si la démarche théorique que nous avons suivie est pertinente ou non, cela en la confrontant à l'expérience. Cette partie vise donc à présenter des méthodes expérimentales de mesure du coefficient Seebeck α et du taux de porteurs n .

La mesure précise du coefficient Seebeck en fonction de la température se base sur un principe assez simple mais dont la mise en œuvre est plus délicate. Elle consiste à tailler un barreau dans le matériau dont on souhaite mesurer le coefficient Seebeck avant de le monter sur un support adapté aux mesures dans un cryostat. Une des extrémités du barreau est fixée à un puit de chaleur servant de thermostat tandis qu'une résistance chauffante est collée à l'autre extrémité du barreau, le but étant de générer un gradient de température à l'intérieur du barreau afin de générer un champ électrique (Figure 2). Ainsi le coefficient Seebeck s'écrit comme le rapport entre la différence de tension mesurée et la différence de température appliquée

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (19)$$

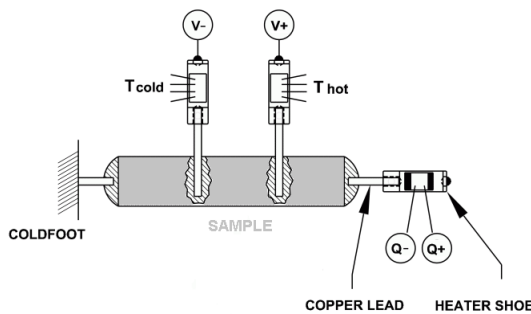


Fig. 2 Dispositif de mesure des coefficients thermoélectriques. La résistance chauffante (heater shoe) est alimentée par $Q+$ et $Q-$, la température est mesurée par T_{hot} et T_{cold} tandis que la différence de potentiel est déterminée par $V+$ et $V-$.

La mesure de la différence de potentiel électrique engendrée par l'effet Seebeck ainsi que le gradient de température appliqué au barreau s'effectue à l'aide de thermocouples chromel-constantan fixés en deux points par des points de soudure à l'indium. Cela fait, le support est placé dans un cryostat, permettant ainsi un contrôle précis de la température moyenne du barreau à de faibles températures.

La mesure du taux de porteurs quant à lui est effectuée en se basant sur l'effet Hall, nous allons donc cette fois-ci considérer une fine plaque carrée du matériau que l'on souhaite étudier (Figure 3). Pour mesurer la magnétorésistance du matériau, on fixe un fil y injectant un courant électrique I_x par un coin de la plaque et on referme le circuit par le coin opposé, de plus on soude à la plaque deux fils de mesure d'une tension V_y entre les deux autres angles de la plaque. Cela fait, la plaque est insérée dans un cryostat muni d'une bobine supraconductrice générant un fort champ magnétique \mathbf{B} normal à la plaque. On mesure ainsi la magnétorésistance R_m pour plusieurs valeurs de \mathbf{B} , avant de faire varier la température à l'intérieur du cryostat, puis on fait de nouveau varier le champ magnétique de la bobine,

$$R_m = \frac{V_y}{I_x}. \quad (20)$$

Le taux de porteur intervient dans l'expression de la résistance de Hall

$$R_H = \frac{R_m a}{|\mathbf{B}|} = \frac{1}{ne}, \quad (21)$$

avec R_m/B étant le coefficient directeur de la droite mesurée sur la Figure 4

Nous pouvons donc déduire de la magnétorésistance R_m le taux de porteur n présent au sein du matériau. Ces méthodes expérimentales de mesures vont nous permettre de mettre à l'épreuve l'Équation (16) par l'exemple.

5. APPLICATION - LA PSEUDO-HOLLANDITE $\text{Tl}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$

L'ensemble des mesures ici présentées sont le fruit des travaux de l'équipe travaillant sur la thermoélectricité au laboratoire CRISMAT à Caen et dont les résultats détaillés ont été publiés [6]. Leurs recherches se focalisent sur la synthèse et la caractérisation des propriétés thermoélectriques de structures cristallines complexes afin de mettre au point des modules thermoélectriques à la fois propres et efficaces tout en explorant l'influence du magnétisme dans leurs comportements. J'ai eu la chance de travailler durant l'été 2015 avec Sylvie Hébert sur les propriétés thermoélectriques des pseudo-hollandites, notam-

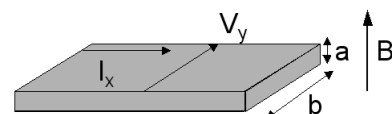


Fig. 3 Dispositif de mesure de magnétorésistance pour une plaque carrée d'épaisseur a et de côté b .

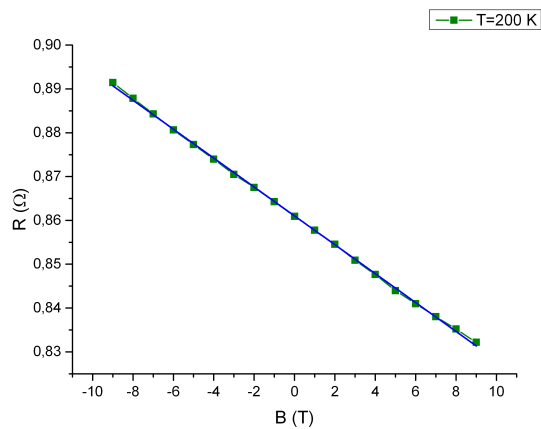


Fig. 4 Mesure à 200K de la magnétorésistance R_m en fonction du champ magnétique B appliqué au matériau. Pour des porteurs de charge de nature exclusivement électronique, R_m a la forme d'une droite décroissante dont le coefficient directeur multiplié par l'épaisseur a de la plaque est la résistance de Hall R_H .

ment sur les cristaux de $Tl_xCr_5Se_8$ pour lesquels le calcul théorique présenté dans la première partie de cet article a été appliqué.

En premier lieu, les méthodes expérimentales de détermination de n en fonction de la température ont été utilisées sur l'échantillon $Tl_xCr_5Se_8$, donnant les résultats présentés sur la Figure 6.

Un lecteur attentif, se sera rendu compte que les équations reliant le potentiel chimique au taux de porteurs de charge font intervenir un paramètre fortement lié à la structure de bande du composant dont on recherche à déterminer le coefficient Seebeck, à savoir la masse effective m^* . La détermination de ce paramètre se fait par le biais d'une boucle de rétroaction dont la première étape est de faire les calculs de μ et α (pour différentes valeurs de l'exposant r utilisé pour décrire $\tau(\varepsilon)$) avec la valeur $m^* = m_e$, d'ajuster manuellement la masse effective jusqu'à ce que les tracés de α aient la même forme que la courbe expérimentale.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 5, les courbes théoriques rendent bien compte du comportement général du coefficient Seebeck mais échouent à correspondre parfaitement à la courbe expérimentale. Cette différence pourrait s'expliquer par le faible nombre de points présents sur la courbe théorique, cependant le modèle théorique n'est pas totalement dénué d'intérêt car il nous renseigne sur les mécanismes de diffusion mis en jeu lors de la diffusion des électrons. On peut remarquer que très majoritairement, c'est la courbe à $r = 3/2$ qui se rapproche le plus de la courbe expérimentale à l'exception de quelques points de la courbe à $r = 1$ qui correspondent bien au pic de l'effet Seebeck que l'on peut aux alentours de 40 K. Ces coefficients correspondent respectivement à un transport généré par les interactions coulombiennes entre les impuretés du cristal et les électrons, tandis que $r = 1$ traduit un transport par transition d'une vallée de la surface de Fermi à une autre. L'analyse détaillée de la pseudo-hollandite n'étant pas l'objet de cet article, ce point n'a

pas été abordé plus tôt mais $Tl_xCr_5Se_8$ présente en fait un comportement anti-ferromagnétique à basse température puis transite vers une phase paramagnétique à la température de Néel $T_N = 43$ K. Il y a donc un recoupement entre la transition de phase magnétique et le changement de mécanisme de diffusion.

6. CONCLUSION

On a pu vérifier que l'expression théorique de la thermoélectricité que nous avons dérivée de l'équation de Boltzmann est vérifiée et donne des résultats intéressants dans le cas de la pseudo-hollandite que nous venons d'étudier, aussi bien sur les mécanismes de transport que sur la masse effective liée à la structure de bande du matériau. Toutefois, un changement de la chimie du cristal en remplaçant le chrome ($[Ar] 4s^1 3d^5$) par du vanadium ($[Ar] 4s^2 3d^3$) entraîne des modifications radicales de comportement du point de vue thermoélectrique. En effet, les mesures que j'ai effectuées au CRISMAT pour déterminer le taux de porteur de charge pour la pseudo-hollandite de formule $Tl_xV_5Se_8$ ont échouées au moment de la détermination de la magnétorésistance : au lieu d'avoir un profil linéaire, le tracé de R_m était plus compliqué laissant entendre que le transport n'était pas exclusivement dû à des électrons ou à des trous mais à un mélange des deux.

L'expression du coefficient Seebeck que nous avons dérivée dans cet article n'est donc pertinente pour une interprétation des mécanismes de diffusion qu'à la condition que le taux de porteur de charge soit mesuré avec précision et leur nature connue avec certitude.

Toutefois, l'accord qualitatif est remarquable compte tenu des approximations faites afin de développer le modèle.

REMERCIEMENTS

Je tiens particulièrement à remercier Sylvie Hébert et la direction du laboratoire CRISMAT qui m'ont accueilli pour mon stage de L3 et qui m'autorisent pour les besoins de cet article à utiliser les résultats de leurs travaux sur les pseudo-hollandites. Un grand merci aussi à Franck Gas-

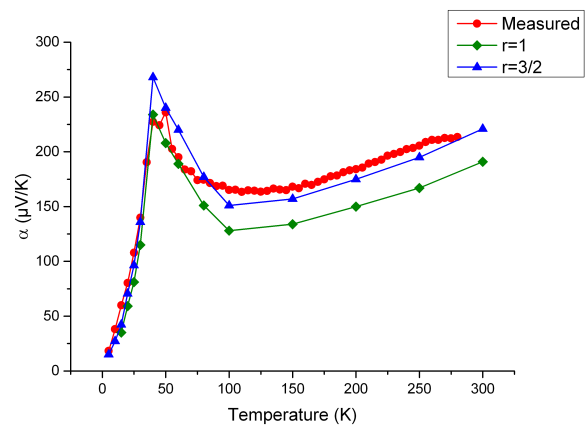


Fig. 5 Tracé de l'effet Seebeck expérimental (rouge) et théorique (vert, bleu) pour deux valeurs de r ($m^* = 0.63m_e$).

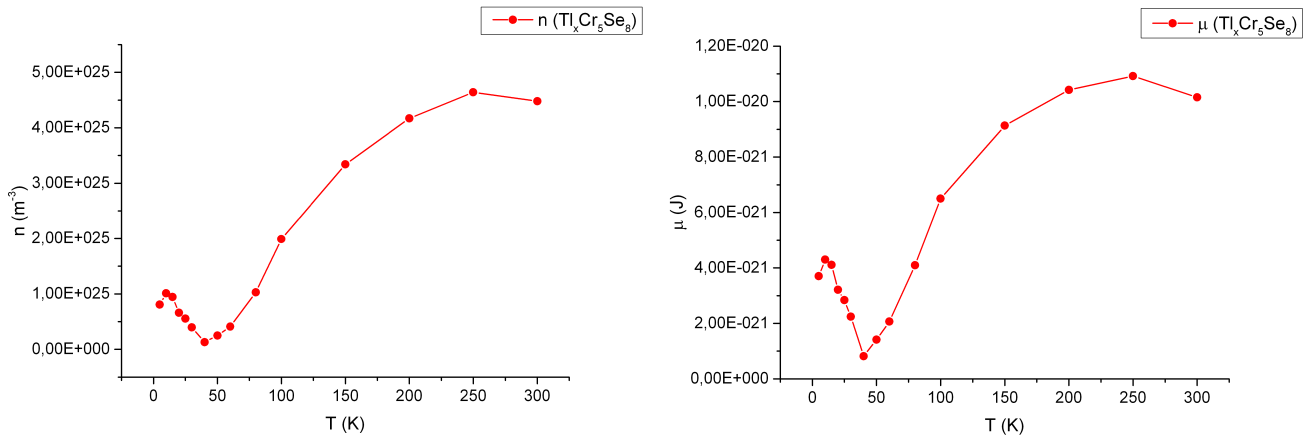


Fig. 6 Taux de porteur de charges n et potentiel chimique μ en fonction de la température T pour la pseudo-hollandite $Tl_xCr_5Se_8$ ($m^* = 0.63m_e$). Figure issue de Ref.[6].

coin, David Berthebaud et Robin Lefèvre pour les données expérimentales.

De vifs remerciements sont aussi de rigueur pour Camille Eloy et Thomas Le Reun dont l’initiative me donne l’opportunité de transmettre ce que j’ai pu apprendre sur la thermoélectricité. Merci aussi pour le coup de main avec \LaTeX et la relecture, Camille.

Tous mes remerciements vont également à Antoine Naert pour sa relecture attentive de cet article, ses conseils avisés, et la discussion enrichissante qui en a résulté.

RÉFÉRENCES

- [1] Neil ASHCROFT et David MERMIN. *Physique des solides*. EDP Science, 2012.
- [2] John ZIMAN. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, 1965.
- [3] Noëlle POTTIER. *Physique statistique hors équilibre*. EDP Science, 2007.
- [4] Pierre CARTIER. “Fonctions polylogarithmes, nombres polyzêtas et groupes pro-unipotents”. In : *Séminaire N.Bourbaki* (2000-2001).
- [5] Lev LANDAU et Evgueni LIFSCHITZ. *Physique Statistique - 4ème édition*. Ellipses, 1994.
- [6] Hidefumi TAKAHASHI et al. “Transport Properties of an Intermetallic with Pseudohollandite Structure as a Potential Thermoelectric Material : The Example of $Tl_xCr_5Se_8$ ”. In : *Chemistry of Matter* 25 (2013).

□ RAPHAËL MENU
M2 Sciences de la Matière
Parcours Sciences et Innovations
ENS de Lyon - Université Lyon 1
raphael.menu@ens-lyon.fr