

## Effet Volta, effet Peltier

(ESSAI DE REPONSE A DES QUESTIONS POSEES DANS LE B.U.P.)

par J.-P. BARRAT,  
Université de Caen.

Sans être spécialiste de physique des solides, j'ai enseigné et j'enseigne encore des éléments de mécanique statistique et de physique des solides en Première année d'E.N.S.I. et en maîtrise de physique. Je pense donc pouvoir répondre aux principales questions formulées par M. ROUILLE (B.U.P. n° 672, p. 834). Ces réponses seront données sans démonstration, ou resteront qualitatives, car les calculs correspondants sont en général longs et lourds. Quelques rappels de physique des solides s'imposent d'ailleurs avant toute réponse.

### 1. LE MODELE DES ELECTRONS LIBRES DANS LES METAUX.

Dans ce modèle, dû à DRUDE, LORENTZ et SOMMERFELD, on admet que l'effet global des ions positifs et des autres électrons est de créer, pour chacun des électrons libérés par les atomes, un puits d'énergie potentielle de profondeur  $W_0$  dans lequel il se déplace librement (fig. 1). L'augmentation brutale de l'énergie potentielle

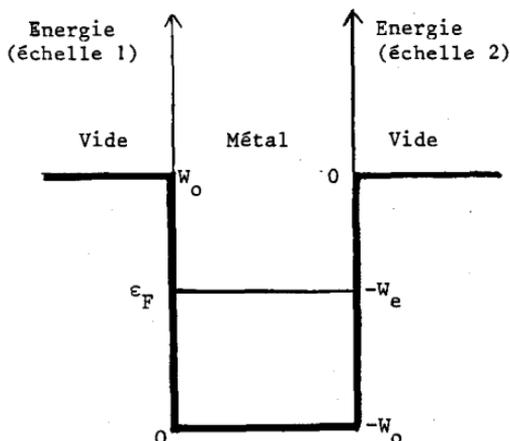


Fig. 1

à la surface du métal modélise les forces très grandes qui empêchent les électrons de quitter le métal. Les électrons libérés

par les atomes se répartissent sur les niveaux d'énergie quantiques du puits de potentiel conformément à la loi de FERMI-DIRAC : le nombre  $dn$  d'électrons dont l'énergie est comprise entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$  est à l'équilibre thermique à la température thermodynamique  $T$  :

$$dn = \frac{q(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} \quad (1)$$

$k$  désigne la constante de BOLTZMANN ( $k = \frac{R}{N_A}$ , où  $R$  est la

constante des gaz parfaits et  $N_A$  la constante d'AVOGADRO).  $q(\epsilon)$  est la densité d'états quantiques par unité de bande d'énergie, c'est-à-dire que  $q(\epsilon) d\epsilon$  est le nombre d'états quantiques dont l'énergie est comprise entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$ . Enfin,  $\epsilon_F(T) = \mu(T)$  est le *potentiel chimique* des électrons dans le métal; on l'appelle aussi *énergie du niveau de Fermi*.

La valeur de  $\epsilon_F(T)$  est fixée par la condition que l'intégrale de  $dn$  sur les énergies donne le nombre total d'électrons libérés. En pratique,  $W_0$  est de l'ordre de quelques eV, et il en est de même de  $\epsilon_F(T)$  (l'énergie d'un électron d'énergie cinétique nulle dans le puits étant prise pour zéro, échelle 1 sur la fig. 1). Ces valeurs sont à comparer à celle de l'énergie d'agitation thermique  $kT$ , qui est de l'ordre de 0,025 eV à la température de 300 K. La fonction de FERMI :

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} \quad (2)$$

passse très rapidement de 1 à 0 quand  $\epsilon$  croît et passe par la valeur  $\epsilon_F$  (fig. 2) :

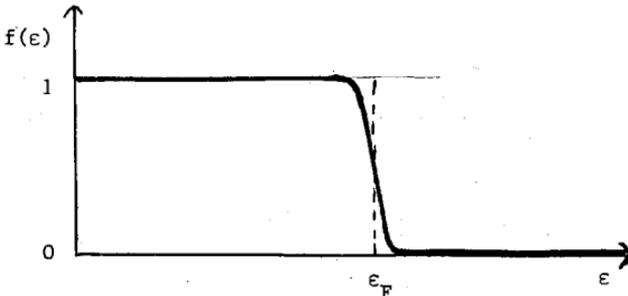


Fig. 2

les niveaux d'énergie pour lesquels  $\epsilon < \epsilon_F$  sont presque tous occupés ( $dn \simeq q(\epsilon)d\epsilon$  dans ce domaine); ceux pour lesquels  $\epsilon > \epsilon_F$  sont presque tous vides ( $dn \simeq 0$ ). On dit que le gaz

d'électrons est fortement dégénéré. Il en résulte que la position du niveau de FERMÍ dépend très peu de la température et reste pratiquement la même de 0 K jusqu'à des températures nettement plus élevées que la température ordinaire.

La différence  $W_e = W_0 - \varepsilon_F$  représente l'énergie minimale à fournir pour extraire un électron du métal (si du moins on fait l'approximation que les niveaux d'énergie sont vides pour  $\varepsilon > \varepsilon_F$ ). C'est le *travail d'extraction*, qui intervient par exemple dans l'effet photoélectrique ;  $W_e$  est de l'ordre de quelques eV. Si on change le zéro des énergies, et qu'on choisisse maintenant comme zéro l'énergie d'un électron de vitesse nulle dans le vide, l'énergie du niveau de FERMÍ est :  $-W_e = -W_0 + \varepsilon_F$  (échelle 2 sur la fig. 1).

## 2. LES EFFETS DE CONTACT DANS LE CAS DE DEUX MÉTAUX.

Pour traiter un problème mettant en jeu deux métaux A et B, choisissons d'abord un zéro d'énergie commun, l'énergie d'un électron de vitesse nulle dans le vide (fig. 3). Les potentiels chimiques

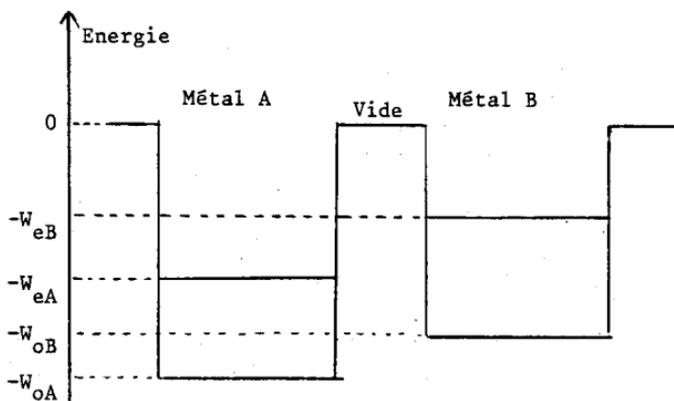


Fig. 3

des électrons (c'est-à-dire les énergies de leurs niveaux de FERMÍ) sont les opposés  $-W_{eA}$  et  $-W_{eB}$  des travaux d'extraction. Ils ne sont donc en général pas égaux. Si l'on met en contact les deux métaux, la thermodynamique montre que des électrons vont passer du métal dans lequel leur potentiel chimique est le plus élevé dans le métal où il est le moins élevé. Ce phénomène se comprend aisément : on voit par exemple sur la fig. 3 qu'il existe dans le métal B des électrons dont les énergies sont plus élevées que les énergies de niveaux vides du métal A. Des électrons vont donc passer de B dans A. B va se charger positivement (en surface, comme pour tout métal en équilibre) et son potentiel électro-

statique  $V_B$  va augmenter ; A va se charger négativement (en surface) et son potentiel électrostatique  $V_A$  va diminuer. L'équilibre sera atteint quand le *potentiel électrochimique* des électrons sera le même dans les deux métaux (fig. 4). Il n'est autre que l'énergie au niveau de FERMI, qui vaut alors : ( $-e$  désigne la charge de l'électron) :

$$-eV_A - W_{eA} = -eV_B - W_{eB}.$$

Le zéro des potentiels et celui des énergies sont bien entendu arbitraires et seule est définie la *d.d.p. de contact* :

$$V_{AB} = V_A - V_B = \frac{W_{eB} - W_{eA}}{e}.$$

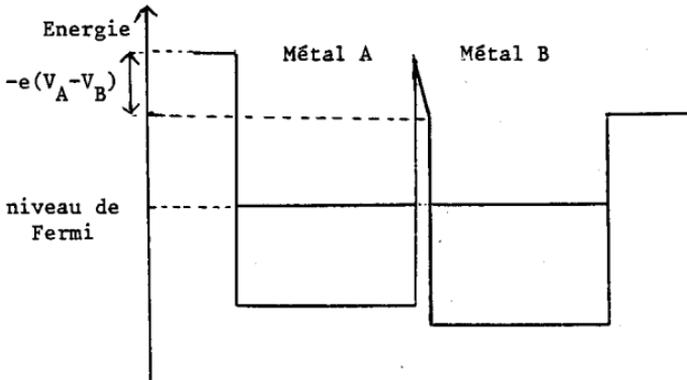


Fig. 4

Ce phénomène est l'*effet Volta*. La d.d.p. de contact (ou de VOLTA) n'est pas mesurable à l'aide d'un voltmètre usuel, car elle ne peut créer aucun courant ; dans une chaîne de métaux à température uniforme, la somme des d.d.p. de contact est nulle. Cela ne veut pas dire qu'elle n'est pas mesurable : un champ électrique existe dans le vide entre des électrodes constituées des métaux A et B, par ailleurs en contact directement ou par l'intermédiaire d'un ou plusieurs autres conducteurs. On peut la mesurer en faisant vibrer une des électrodes : la d.d.p. aux bornes du condensateur ainsi constitué étant fixe et sa capacité variable, il apparaît dans les conducteurs intermédiaires un courant variable que l'on peut amplifier. La d.d.p. de contact intervient aussi dans les expériences d'effet photoélectrique permettant de mesurer le rapport  $h/e$  (cf référence [3] de la bibliographie).

Lorsqu'un courant électrique passe dans les métaux et à travers la jonction entre eux, le système n'est plus en équilibre. Tout problème relatif à ce courant doit donc être traité en utilisant les méthodes qui conviennent pour les situations de non-

équilibre (équation de BOLTZMANN relative aux phénomènes de transport). Nous nous contenterons d'un argument qualitatif : le potentiel électrochimique des électrons ne varie pas lorsqu'ils passent à travers la jonction d'un métal dans l'autre, mais il n'en est pas de même de leur énergie moyenne, car les densités d'état  $\varrho_A(\epsilon)$  et  $\varrho_B(\epsilon)$  ne sont pas identiques. Le courant d'énergie transporté par les électrons n'est donc pas conservé à la traversée de la jonction, contrairement au courant de particules. Il en résulte à la jonction un échange d'énergie réversible qui se traduit par une absorption ou un dégagement de chaleur : c'est l'*effet Peltier*. La quantité de chaleur  $Q$  dégagée (algébriquement) est proportionnelle à la charge électrique  $q$  qui passe. Le rap-

port  $\Pi_{AB} = \frac{Q}{q}$  a les dimensions d'une d.d.p. ; cette d.d.p. (on dit aussi f.é.m.) PELTIER est de l'ordre du mV.

#### Remarques.

a) On comprend aisément qu'un phénomène identique se produirait si la jonction était constituée de deux échantillons du même métal, mais à des températures différentes, car l'énergie moyenne des électrons dépend (faiblement) de la température. Effectivement, dans un conducteur, à température non uniforme, parcouru par un courant, il se produit un dégagement ou une absorption de chaleur, proportionnel au courant, et qui change de sens avec lui ; ce phénomène appelé *effet Thomson*, est difficile à mettre en évidence, compte tenu de l'effet JOULE auquel il se superpose.

b) Soit  $e(T_1, T_2)$  la f.é.m. d'un thermocouple constitué par les métaux A et B, avec des jonctions aux températures  $T_1$  et  $T_2$ . On

démontre que :  $\frac{\partial e}{\partial T_1} = \frac{\Pi_{AB}(T_1)}{T_1}$  ; cette grandeur est souvent

appelée le « pouvoir thermoélectrique » du couple AB ; elle dépend

en principe de la température (on démontre que  $\frac{\partial^2 e}{\partial T_1^2}$  est relié

aux paramètres qui caractérisent l'effet THOMSON dans les deux métaux).

c) L'utilisation du modèle des bandes, justifié par la prise en compte d'une énergie potentielle périodique (et non constante) pour un électron à l'intérieur du métal, ne change rien d'essentiel aux raisonnements précédents. Les électrons des couches internes remplissent entièrement les bandes d'énergie profondes et ne participent pas à la conduction du courant électrique. Le

niveau de FERMI est à l'intérieur d'une bande d'énergie permise, dans laquelle les niveaux d'énergie se comportent comme ceux du puits de potentiel du modèle des électrons libres.

### 3. LES EFFETS DE CONTACT DANS LE CAS DE SEMI-CONDUCTEURS.

On ne peut justifier les propriétés des semi-conducteurs qu'à l'aide du modèle des bandes, qui doit donc impérativement être utilisé pour expliquer les effets de contact. Le niveau de FERMI se trouve en général dans la bande interdite, entre le haut de la bande de valence (d'énergie  $\epsilon_v$ ) et le bas de la bande de conduction (d'énergie  $\epsilon_c$ ) (cf fig. 5). Lors de la mise en contact d'un

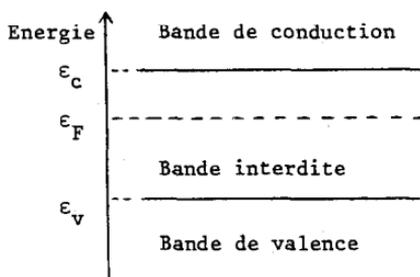


Fig. 5

métal et d'un semi-conducteur, ou de deux semi-conducteurs, il y a, comme dans le cas de deux métaux, passage d'électrons de la substance où leur potentiel chimique est le plus élevé vers l'autre, jusqu'à ce qu'une différence de potentiel s'établisse entre eux et que les potentiels électrochimiques soient égaux. La nouveauté est que, dans un semi-conducteur les charges positives ou négatives qui apparaissent se répartissent au voisinage de la jonction sur une épaisseur finie ; dans cette région, le potentiel électrochimique (énergie du niveau de FERMI) a une valeur uniforme, mais les positions dans l'échelle des énergies des limites des bandes varient dans l'espace, compte tenu de la densité volumique de charge électrique et de la variation du potentiel électrique qui en résulte. L'étude détaillée de ces phénomènes permet de comprendre les effets redresseurs qui se produisent quand on essaie de faire passer du courant à travers la jonction en établissant une d.d.p. supplémentaire à ses bornes. Mais dans tous les cas, l'argument qualitatif donné dans le cas de 2 métaux peut être repris : le courant d'énergie associé aux électrons n'est pas le même de part et d'autre de la jonction, si bien qu'un flux d'électrons s'accompagne nécessairement d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur.

En pratique, et pour les applications, on a besoin dans le cas de deux semi-conducteurs N et P de faire passer du courant de

N vers P et de P vers N. En raison des propriétés redresseuses de la jonction, on procède en interposant entre eux un métal, dans des conditions telles que les effets de redressement aux jonctions disparaissent. Les d.d.p. PELTIER peuvent être, avec deux semi-conducteurs, nettement supérieures à ce qu'elles sont pour deux métaux (elles peuvent atteindre 50 à 60 mV). On construit sur ce principe des dispositifs réfrigérants en mettant en série plusieurs jonctions (cf fig. 6). La puissance thermique

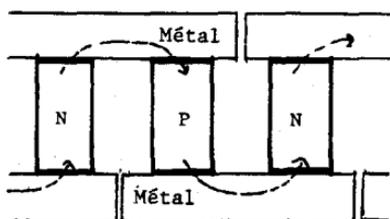


Fig. 6

absorbée aux jonctions froides permet de refroidir facilement une enceinte de l'ordre de  $1 \text{ dm}^3$  à  $-40^\circ\text{C}$ ; la chaleur dégagée aux jonctions chaudes est évacuée à l'aide d'un courant d'eau. Les matériaux utilisés sont des tellurures ou des sélénures de bismuth ou d'antimoine, ou des solutions solides de formule  $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Sb}_{2x}\text{Te}_{3(1-y)}\text{Se}_{3y}$ . Les performances de ces dispositifs sont limitées en particulier par l'effet JOULE, qui empêche d'utiliser de fortes intensités (la puissance JOULE est en  $I^2$ , la puissance PELTIER est en  $I$ ), et par la conduction thermique du matériau, qui provoque des fuites thermiques entre les jonctions chaudes et les jonctions froides.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. BERTIN, J.-P. FAROUX, J. RENAULT, *Electromagnétisme 2, Phénomènes d'induction et électrocinétique*, Dunod, 1979, ch. 1.
- [2] G. GOUDET, *Traité d'Electricité Tome III, l'Electricité et la Matière*, Masson 1975, ch. II et VII.
- [3] B. CAGNAC et J.-C. PEBAY-PEYROULA, *Physique Atomique*, Dunod 1971, ch. I, § 2.
- [4] G. BRUHAT, *Thermodynamique*, 6<sup>e</sup> édition revue par A. KASTLER, Masson 1968.