



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Physique

www.sciencedirect.com



Mesoscopic thermoelectric phenomena / Phénomènes thermoélectriques mésoscopiques

Foreword



We (the coordinators) place in context the articles that appear in this dossier of the *Comptes rendus Physique* entitled *Mesoscopic Thermoelectric Phenomena* and we briefly mention some of our contributions to the subject.

1. Introduction

Thermoelectricity is a two-way process. Either a temperature gradient across a material can produce electricity (the Seebeck effect), or an electric current through the same material can create a temperature difference between its two sides (the Peltier effect). In other words, thermoelectric effects can be used either for harvesting useful energy from wasted heat (Seebeck) or for cooling things (Peltier) without the device having any moving parts.

The wasted heat yields a huge loss of energy in many domains. This is the case in the big industries (e.g. the power stations where electricity is produced), the engines of cars, trains, ships, planes, and the big data centres. Let us consider a car: only 30% of its gas consumption is used for its motion, while 70% produces heat, typically 40% disappearing through the exhaust pipe. This has led physicists to revisit thermoelectric effects. Could we use the Seebeck effect to convert the wasted heat into useful electrical power? At smaller scales, the laptops and cell phones also generate a lot of heat, using up the energy in the batteries in such a manner that they need to be charged very often. Could mesoscopic thermoelectric effects contribute to improving the heat management in nanostructures, converting the wasted heat in an useful energy supply? If so, this could be a route to saving a significant amount of energy in numerous applications. This could provide autonomous power supplies for the medical devices (pace-makers, etc.) or for the internet of things, by taking advantage of small temperature differences (such as those between the human body and its environment).

Another challenge is refrigeration, notably the cooling of hot spots in microprocessors. The last decades have been characterized by an exponential growth of the on-chip power densities. Values of the order of 100 W/cm^2 have become common [1], a power density which is similar to that emitted by the core of a nuclear reactor! For comparison, 7000 W/cm^2 characterizes the surface of the sun. Needless to say that a working chip will be damaged if one does not quickly extract the heat produced. Such problems of overheating are greatly increased by the introduction of ultra-small transistors and nanowire devices which conduct heat much less well than traditional information processing technologies (CMOS, etc.). More than our ability to reduce their sizes, the limitation of the performances of today microprocessors comes mainly from the difficulty of managing heat in ever-smaller integrated circuits, notably cooling the transistor drain areas. Progress could come from a more efficient use of the Peltier effect, notably for a local cooling of the hot spots. A better understanding of the thermoelectric effects, of the phonons and of the heat and entropy at scales going from the nanometer in molecules up to a few microns in quantum dots and nanowires might give the solution for these problems of overheating.

Since a few decades, the mesoscopic physics community has studied charge transport in nanostructures, considering the effect of a voltage difference at a uniform temperature, but more recently these investigations have been extended to the study of the combined effects of voltage and temperature gradients in nanostructures (for a very recent review, see [2]). This dossier contains contributions from this community. It is not intended as a review of all current progress in thermoelectrics, instead it draws attention to certain exciting topics in the thermoelectric and thermal response of mesoscopic systems. For a reader interested in the basics of thermoelectricity in bulk semiconductor materials, we recommend the textbooks [3–5] and the reviews [6–8]. We also note that exciting progress is being made using cobaltates [9] (correlated electron systems), ionic liquids [10], new semiconductor materials and polymers. A broad overview of the recent progress in thermoelectricity, notably using oxides, intermetallic compounds and small systems can be found in the lectures given by Antoine Georges at the Collège de France in 2012–2013 and 2013–2014 [11]. Other reviews on these subjects include [12–15].

Independently of the hope of making technological progresses, mesoscopic thermoelectric phenomena deserve to be studied from the point of view of fundamental physics. At a practical level, the thermoelectric response of a system gives us different information about that system than its electrical response, and this information can be crucial to understanding the physics of nanostructures. More fundamentally, the concept of heat and entropy at the nanoscale is different from

macroscopic systems, and this represents an important new domain of study. The second law of thermodynamics is at the heart of our understanding of irreversible processes in the macroscopic world. At smaller scales, this law can be violated by fluctuations. These fluctuations and the large deviations around the second law were the subject of the lectures given in 2016 by Bernard Derrida at the Collège de France [16]. In this dossier, the contribution of Koski and Pekola illustrates this new trend, showing how Maxwell's demons can be realized in nanoscale electronic circuits.

In general, mesoscopic thermoelectric transport involves considering a nanostructure connecting two electron baths (the hot and cold sources) characterized by Fermi–Dirac distributions of different temperatures and chemical potentials, and measuring the induced charge and energy currents through the nanostructure. In the limit where transport becomes inelastic and comes mainly from phonon-assisted hops, the nanostructure is not only coupled to two electron baths, but also to a third bath of phonons characterized by its own Bose–Einstein distribution. In other words, the investigation should be extended to setups contacting not only two electron baths, but also a third bath being a phonon bath (see the contribution of Jiang and Imry) or a third electron bath whose thermal fluctuations are coupled capacitively to the part of the nanostructure that carries electrical currents (see the contribution of Thierschmann, Sanchez, Sothmann, Buhmann and Molenkamp). Other similar thermoelectric ratchet effects in multiterminal setups are also described in Refs. [17–19]. Multiterminal thermoelectric transport is becoming an active field of research.

Experimentally, there have been works on thermoelectric phenomena in quantum systems since the beginning of the study of quantum transport through nanostructures [20,21]. However, they were limited by the lack of accurate thermometry at the nanoscale, without which one could only perform the most basic of analysis of these phenomena. In recent years this limit has increasingly disappeared as a number of thermometry techniques are being perfected, sometimes using thermoelectric effects [22]. We are now starting to get a quantitative picture of the thermoelectric responses of various quantum systems. In the theoretical physics community, the few pioneering early works on electronic thermal transport (Enquist–Anderson [23]) or thermoelectric effects (Sivan–Imry [24]) were appreciated, but little else was done due to the lack of experiments. However, now an increasing number of theorists are actively working on such problems. In addition to interactions between theorists and experimentalists with a background in mesoscopic physics, there are increasing fruitful contacts with the community of physicists working on the thermodynamics of small systems in other contexts.

2. Overview of the works in this dossier

This issue brings together the contributions from twelve groups, which review and place in context their recent works.

It begins by four theory papers. Paper 1 (Jiang and Imry) describes inelastic thermoelectric transport in mesoscopic systems coupling a source to a drain, while also being coupled to a phonon bath. It starts from the case of linear and nonlinear transport above a barrier before discussing more generally inelastic thermoelectric transport assisted by a heat bath. Rectification and transistor effects in the nonlinear regime for inelastic transport are considered.

Paper 2 (Sánchez and López) describes non-linear thermoelectric transport in nanostructures. This point is particularly important for many thermoelectric applications of nanostructures. The reason is that linear-response theory usually fails when the temperature drop on the scale of the electrons' relaxation length (typically given by the electron–electron or electron–phonon scattering length) is *not* small compared to the average temperature. In bulk materials the temperature drop happens over millimetres when the relaxation length is tens of nanometres, so the temperature drop on the scale of the relaxation length is tiny even when the hot and cold reservoirs have very different temperatures. In contrast, in a nanoscale thermoelectric, the hot and cold reservoirs are separated only by the nanostructure itself. In this case a large temperature difference immediately means one is outside the linear-response regime. Then the thermoelectric figure of merit, ZT , ceases to describe the thermoelectric's efficiency [25–30]. While the theoretical modelling of systems beyond the linear regime is difficult, it will certainly be important for many applications, and this paper gives crucial steps in this direction.

Paper 3 (Benenti, Ouerdane and Goupil) shows us the interest of being close to an electronic phase transition, notably near an Anderson transition. This work opens clear perspectives for the future, in which interacting solid-state systems near phase transitions could be candidates for efficient thermoelectrics (see also [31]). This clearly presents a challenge for theoretical physicists, since such systems are among the most difficult to understand. In addition, this paper discusses the case where the electrons interact in non-integrable systems with momentum conservation, where arguments corroborated by numerical simulations show us that the Carnot efficiency is achieved at the thermodynamic limit.

Paper 4 (Lambert, Sadeghi and Al-Galiby) gives a review of the thermoelectric properties of single molecules and porous nanoribbons. This is a crucial example of how one can calculate the transmission function of complicated molecular structures (typically using density functional theory), and thereby predict the structure of the thermoelectric response. This paper reviews works in which the authors have explored how a careful choice of the molecule would allow one to engineer a transmission function which changes rapidly with energy, thereby greatly enhancing the thermoelectric response.

Paper 5 (Svilans, Leijnse and Linke) gives a careful quantitative comparison between experiments and theories. Such a comparison is crucial for the development of better theoretical models. They describe experiments concerning low temperature thermoelectric transport in quantum dots, as one varies their properties with gates. They provide a general discussion concerning the devices and methods (energy scales, thermal bias, thermometry, thermoelectric measurement) and show how the electrical conductance g and thermopower S vary as a function of a gate voltage. They compare the results to both the predictions given by a Landauer theory and by a theory involving a single-electron tunnelling approximation.

Paper 6 (Thierschmann, Sánchez, Sothmann, Buhmann and Molenkamp) reviews experiments on the simplest existing machine capable of converting heat into electrical power (see also similar experiments in [17,18]). Such machines consist of a three terminal device made of a pair of Coulomb-coupled quantum dots. They are a perfect test-bed for understanding the thermodynamics of such conversion at the microscopic scale. While these first devices have low efficiencies and only work at cryostatic temperatures, there is no theoretical reason why they could not be engineered to have high efficiencies and work at room-temperature or higher. Thus they may pave the way to new types of energy harvesting. The authors also point out that this may be a route towards all thermal transistors.

Paper 7 (Narayan, Pepper and Ritchie) illustrates how the thermoelectric response can be used as an experimental probe of a poorly understood state of matter, reviewing recent thermoelectric transport measurements through mesoscopic two-dimensional electron gases where the carrier concentration is not large enough to have a mesoscopic Fermi gas, and not low enough to have a rigid Wigner molecule. Both the electrical conductance g (which does not exhibit the usual localized behaviour while $g < 2e^2/h$) and the thermopower S (which shows large oscillations much above the value predicted by the Mott formula) exhibit spectacular and still not well understood behaviours as one varies the carrier density.

Paper 8 (Koski and Pekola) addresses also very fundamental issues, creating Maxwell demons using single-electron tunnelling in electronic circuits. It includes the realization of the Szilard engine in a single-electron box, a single-electron refrigerator, and the realization of an autonomous demon in coupled single-electron circuits. It demonstrates also that logical operations can be performed at a cost not far from the Landauer limit $k_B T \ln 2$.

Paper 9 (Courtois, Nguyen, Winkelmann and Pekola) is an example of another challenge for thermoelectric effects in nanostructures; the quest for micro-Kelvin refrigeration. The hope is to use thermoelectric effects to cool micron-sized structures to temperatures below 1 mK. This refrigeration would enable the experimental study of low temperature phases of electronic systems (quantum phase transitions, etc.) at much lower temperatures than presently. For such cooling to be feasible, one must ensure significant cooling powers, when most nanostructures to date have cooling powers in the picowatt regime. This paper reviews work in which the authors achieved nanowatt cooling power using normal metal-insulator-superconductor junctions, while refrigerating an electron gas down to one fifth of its surrounding's temperature (from 150 mK to 30 mK).

Paper 10 (Xiong and Volz) and Paper 11 (Bourgeois, Tainoff, Tavakoli, Liu, Blanc, Boukhari, Barski and Hadji) address the fact that phonons must be controlled, if one wishes to achieve efficient thermoelectric power generation or refrigeration. Phonons typically always carry heat from hot to cold in a manner that short-circuits the thermoelectric device. Thus, reducing the phononic heat transport is essential. Unfortunately, it is much harder to control the flow of phonons than of electrons, to a large extent because they are chargeless. Paper 10 discusses theoretically how one can reduce the phonon mean free path by nanostructuring, opening the road towards a spectral engineering of the phonons. Paper 11 provides experimental measurements of the thermal conductance of nanowires and thin films from low temperature up to room temperature, showing us how the phonon mean free path can be reduced by constrictions, periodic structures, and nano-inclusions.

This dossier ends with Paper 12 (Grenier, Kollath and Georges), which considers mesoscopic thermoelectric effects with cold atoms rather than electrons. They show theoretically how the Peltier effect can be used as a new cooling procedure with improved cooling power and efficiency compared to the usual evaporative cooling. Decreasing further the temperature of the atomic gases might lead to a new generation of experiments which could allow us to understand better correlated fermion systems, an issue of the highest fundamental importance nowadays.

Taken together, these twelve papers show the breadth of situations in which quantum thermoelectric phenomena could be present. They also make it clear that despite the significant advances in recent years, much of the most interesting territory remains to be explored.

3. Overview of some of our recent works

Finally, we briefly mention some of our recent contributions to thermoelectric transport in nanostructures and give references.

Thermoelectric transport in disordered nanowires in the field effect transistor device configuration has been studied theoretically in Refs. [32–35]: the nanowires are assumed to be deposited on a substrate below which there is a gate (one dimensional MOSFETs). Applying different voltages to the gate in the presence of a potential or temperature difference between the source and the drain, one can induce electron transport either in the bulk of the conduction band, at its edges or even outside the band. The low temperature elastic regime has been considered in Ref. [32], while the inelastic activated regime taking place at higher temperatures have been studied in Ref. [33]. In the activated regime, the nanowire's electrons are localized and can mainly propagate from one localized state to another by absorbing or emitting the phonons of the substrate (Mott variable range hopping). Near the band edges, the thermopower S becomes very large while the electrical conductance g vanishes. Measurements at room temperature of S and g using Si and Si/Ge nanowires in the field effect transistor device configuration are given in Ref. [36], showing a large enhancement of S around the band edge. To increase the power, one can take large arrays of nanowires in parallel [34], since the electrical conductances add while the thermopower self-averages. The performances of such arrays have been evaluated in Ref. [34]. In Ref. [35], it has been underlined that these arrays provide also tools for a gate control of heat transfer at micron scales: if the Fermi energy of the conduction electrons is in the bottom of the conduction band, the nanowire's electrons absorb the substrate phonons

near the source and reemit them near the drain when a voltage bias is applied. Ratchet effects in the hopping regime of these setups have been studied in Ref. [19].

Refs. [37,38] show that the wave-like nature of electrons places bounds on thermoelectric's power output and efficiency, which are absent in classical thermodynamics. In any heat-engine or refrigerator, there is an upper bound (a "quantum bound") on the power output per unit cross-section. Refs. [37,38] and [39] show how to maximize the efficiency of a thermoelectric at *given* power within a Landauer scattering approach for two-terminal and three-terminal systems respectively: in both cases one must ensure that the transmission functions act as band-pass filters in energy. It is argued that this is better for engineering applications than simply maximizing the efficiency by taking a delta-like transmission, as that gives vanishing power output. The resulting upper bound on efficiency is more stringent than that of Carnot, and only comes close to the Carnot efficiency when the power output is much less than the quantum bound on power output. It is not yet clear if these bounds apply beyond scattering theory, such as when there are significant single-electron charging effects.

Ref. [40] considers non-local power generation in a four terminal quantum device. Heat flows from hot to cold in part A of the device, causing electrical power generation in part B of the device. Remarkable, the nature of the quantum system considered (Coulomb blockaded quantum dots) means that electrical power can be generated in part B of the device even when there is no energy flow on average from A to B. This "exotic" effect is shown not to violate energy conservation or the laws of thermodynamics.

Avant-propos

Nous (les coordinateurs) plaçons dans leur contexte les articles de ce dossier des *Comptes rendus Physique* consacré aux phénomènes thermoélectriques mésoscopiques, et nous mentionnons brièvement quelques-unes de nos contributions à ce sujet.

1. Introduction

La thermoélectricité intervient dans deux sens. Ou bien un gradient de température aux bornes d'un matériau peut produire de l'électricité (effet Seebeck), ou bien un courant électrique au travers du même matériau peut engendrer une différence de température entre ces deux extrémités (effet Peltier). En d'autres termes, les effets thermoélectriques peuvent permettre, soit de récolter de l'énergie à partir de la chaleur perdue (Seebeck), soit de refroidir des objets (Peltier) par un dispositif qui ne nécessite pas de partie mobile.

La chaleur perdue engendre d'énormes pertes d'énergie dans nombre de domaines. C'est le cas des grandes industries (les centrales électriques), des moteurs d'automobiles, de trains, de bateaux ou d'avions, ainsi que des grands centres de calcul. Prenons le cas d'une voiture : seulement 30% de sa consommation de carburant sert à son déplacement, tandis que 70% produit de la chaleur, environ 40% se dissipant par le pot d'échappement. Cela a conduit les physiciens à revisiter les effets thermoélectriques. Pourrions-nous utiliser l'effet Seebeck pour convertir la chaleur perdue en une énergie électrique utile ? À de plus petites échelles, les ordinateurs ou les téléphones portables dégagent aussi beaucoup de chaleur, déchargeant des batteries qu'il nous faut donc recharger très souvent. Les effets thermoélectriques mésoscopiques pourraient-ils permettre d'améliorer la gestion de la chaleur dans les nanostructures, retransformant la chaleur perdue en une alimentation électrique utile ? Si oui, cela permettrait de réduire la consommation d'énergie dans de nombreux cas. Cela pourrait aussi fournir des sources autonomes d'énergie pour de nombreuses applications, en médecine ou pour l'internet des objets, en tirant avantage de petites différences de température (comme celle entre le corps humain et l'extérieur).

Un autre défi est la réfrigération, particulièrement le refroidissement des points chauds des microprocesseurs. Les dernières décennies ont vu une croissance exponentielle des densités de puissance nécessaires aux puces électroniques. Des valeurs de l'ordre de 100 W/cm^2 sont fréquentes [1], une densité de puissance comparable à celle d'un cœur de réacteur nucléaire. Pour comparaison, une densité de 7000 W/cm^2 caractérise la surface du soleil. Inutile de dire qu'un microprocesseur en fonctionnement serait vite endommagé si la chaleur produite n'était pas rapidement extraite. Ces problèmes de surchauffe ont augmenté depuis l'apparition des transistors ultra-petits et des dispositifs à base de nanofils, qui conduisent beaucoup moins bien la chaleur que les technologies plus traditionnelles de traitement de l'information (CMOS, etc.). Plus que notre capacité à miniaturiser, les limites des performances des technologies du traitement de l'information viennent de notre difficulté à gérer la chaleur dans des circuits intégrés de plus en plus petits, particulièrement à refroidir les collecteurs des transistors. Le progrès pourrait venir d'un usage plus efficace de l'effet Peltier. Une meilleure compréhension des effets thermoélectriques, des phonons, de la chaleur et de l'entropie sur des échelles allant du nanomètre, pour les molécules, à quelques microns, pour les boîtes quantiques et les nanofils, pourrait permettre de résoudre ces problèmes de surchauffe.

Depuis quelques décennies, la communauté de la physique mésoscopique a étudié le transport de charge dans les nanostructures, considérant l'effet d'une différence de voltage à une température uniforme. Ce n'est que plus récemment que ces recherches se sont élargies à l'étude des effets combinés de gradients de voltage et de température dans ces mêmes nanostructures (pour une revue, voir [2]). Ce dossier rassemble des contributions venant de cette communauté. Il ne couvre pas tous les progrès récents accomplis en thermoélectricité, mais veut attirer l'attention sur des développements intéressants qui concernent la réponse thermoélectrique et thermique de systèmes mésoscopiques. Pour un lecteur intéressé par les fondements de la thermoélectricité dans les matériaux semiconducteurs, nous recommandons les ouvrages [3-5] et les

revues [6–8]. Notons aussi que des progrès récents ont été effectués en utilisant des cobaltites [9] (systèmes d'électrons corrélés), des liquides ioniques [10], de nouveaux matériaux semiconducteurs et des polymères. Une large revue de ces progrès, notamment basés sur l'utilisation des oxydes, des composés intermétalliques et des petits systèmes, est donnée par le cours fait au collège de France en 2012–2013 et 2013–2014 par Antoine Georges [11]. Pour d'autres revues sur ce sujet, voir les Réfs. [12–15].

Indépendamment de l'espoir d'accomplir des progrès technologiques, les phénomènes thermoélectriques mésoscopiques méritent d'être aussi étudiés pour leur intérêt fondamental. D'un point de vue pratique, la réponse thermoélectrique d'un système donne des informations différentes sur ce système par rapport à celles que fournit sa réponse électrique, et ces éléments peuvent s'avérer cruciaux pour comprendre la physique des nanostructures. D'un point de vue fondamental, les concepts de chaleur et d'entropie deviennent différents, à l'échelle mésoscopique, de ceux qui décrivent le monde macroscopique, donnant lieu à un nouvel et important domaine d'étude. Le deuxième principe de la thermodynamique est au cœur de notre compréhension des phénomènes irréversibles macroscopiques. Aux échelles plus petites, ce principe peut être violé par des fluctuations. Ces fluctuations et les grandes déviations autour du second principe ont fait l'objet du cours donné en 2016 par Bernard Derrida au collège de France [16]. Dans le présent dossier, la contribution de Koski et Pekola illustre cette nouvelle problématique, montrant comment des démons de Maxwell peuvent être réalisés à l'aide de circuits électroniques mésoscopiques.

En général, étudier le transport thermoélectrique mésoscopique consiste à prendre une nanostructure couplant deux bains d'électrons (les sources chaude et froide) caractérisés par des distributions de Fermi–Dirac de températures et de potentiels chimiques différents, et à mesurer les courants induits de charge et d'énergie au travers de la nanostructure. Dans la limite où le transport devient inélastique et consiste essentiellement en des sauts d'électrons assistés par les phonons, la nanostructure n'est plus couplée seulement à deux bains d'électrons, mais aussi à un troisième bain de phonons, caractérisé par sa propre distribution de Bose–Einstein. En d'autres termes, l'analyse doit être étendue à des dispositifs ne couplant pas seulement deux bains électroniques, mais aussi un troisième bain, fût-il un bain de phonons (voir la contribution de Jiang et Imry) ou un troisième bain électronique dont les fluctuations thermiques sont couplées capacitivement à la partie de la nanostructure qui est traversée par le courant électrique (voir la contribution de Thierschmann, Sanchez, Sothmann, Buhmann et Molenkamp). D'autres effets similaires de cliquet dans des dispositifs multiterminaux sont aussi décrits dans les Réfs. [17–19]. Le transport thermoélectrique à trois ou quatre terminaux est devenu aujourd'hui un domaine actif de recherche.

Expérimentalement, les travaux sur la thermoélectricité dans les petits systèmes quantiques datent du début des études des nanostructures [20,21]. Cependant, ces travaux étaient limités par le manque d'une thermométrie précise aux échelles mésoscopiques, sans laquelle on ne peut faire qu'une analyse rudimentaire de ces phénomènes. Ces dernières années, cette limite a progressivement disparu, avec l'amélioration des moyens de mesure, quelquefois basée sur ces mêmes effets thermoélectriques [22], permettant d'acquérir une compréhension quantitative de la réponse thermoélectrique d'une variété de dispositifs quantiques. Parmi les théoriciens, quelques travaux précurseurs sur le transport électronique thermique (Enquist–Anderson [23]) ou sur les effets thermoélectriques (Sivan–Imry [24]) ont été remarqués, mais ne furent pas suivis faute d'expériences. Cependant, de plus en plus de théoriciens et d'expérimentateurs travaillent maintenant sur ces problèmes. En plus des interactions entre théoriciens et expérimentateurs de la mésoscopie, il y a des contacts croissants et fructueux avec la communauté des chercheurs travaillant sur la thermodynamique des petits systèmes dans d'autres contextes.

2. Présentation des travaux contenus dans ce dossier

Ce dossier rassemble les contributions de douze groupes, qui résument et placent dans leur contexte leurs travaux récents.

Il commence par quatre articles théoriques. L'article 1 (Jiang et Imry) décrit le transport thermoélectrique inélastique dans des systèmes mésoscopiques couplant une source et un collecteur, et étant aussi couplés à un bain de phonons. Il commence par l'exemple du transport linéaire et non linéaire au-dessus d'une barrière, avant de discuter plus généralement le transport thermoélectrique inélastique assisté par un bain de chaleur. Des effets de rectification et transistor dans le régime non linéaire du transport inélastique sont considérés.

L'article 2 (Sánchez et López) décrit les effets non linéaires du transport thermoélectrique au travers de nanostructures. Ce point est particulièrement important pour beaucoup d'applications de la thermoélectricité dans les nanostructures. La raison est que la réponse cesse d'être linéaire typiquement quand la chute de température à l'échelle de la longueur de relaxation de l'énergie des électrons (longueur de diffusion électron–électron ou électron–phonon) n'est pas petite en comparaison de la température moyenne. Dans des matériaux massifs, la chute de température se produit sur quelques millimètres, tandis que la longueur de relaxation est de quelques nanomètres, si bien que la chute de température à l'échelle de la longueur de relaxation est négligeable, même quand les sources froide et chaude ont des températures très différentes. À l'opposé, dans un thermoélectrique de taille nanométrique, les sources froide et chaude ne sont séparées que par la nanostructure. Dans ce cas, une différence de température entraîne vite une réponse en dehors du régime linéaire. Alors, le facteur de mérite ZT cesse de caractériser le rendement de la conversion thermoélectrique [25–30]. Bien que la théorie de la réponse thermoélectrique non linéaire soit difficile, elle reste importante pour beaucoup d'applications, et cet article franchit des étapes dans cette direction.

L'article 3 (Benenti, Ouerdane et Goupil) démontre l'intérêt d'être au voisinage d'une transition de phase électronique, en particulier de celle d'Anderson. Ce travail ouvre des perspectives pour l'avenir, où des systèmes de physique du solide près d'une transition de phase pourraient être de bons candidats pour fournir des thermoélectriques efficaces (voir aussi [31]). Ceci représente un défi pour le théoricien, ces systèmes étant difficiles à comprendre. De plus, cet article considère le cas de systèmes non intégrables dans lesquels l'impulsion est conservée. Des arguments étayés par des calculs numériques indiquent, dans ce cas, que le rendement de Carnot peut être atteint à la limite thermodynamique.

L'article 4 (Lambert, Sadeghi et Al-Galiby) explore les propriétés thermoélectriques des molécules et des nanorubans poreux. Il montre comment calculer la fonction de transmission de structures moléculaires complexes (typiquement en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité) et comment prédire en conséquence la réponse thermoélectrique de la structure. Cet article passe en revue des travaux où les auteurs ont étudié comment choisir la molécule pour avoir une transmission variant fortement avec l'énergie, ce qui amplifie la réponse thermoélectrique.

L'article 5 (Svilans, Leijnse et Linke) compare soigneusement et quantitativement expérience et théorie. Une telle comparaison est importante pour développer de meilleurs modèles théoriques. Les auteurs décrivent des expériences concernant le transport thermoélectrique aux basses températures dans des boîtes quantiques dont on fait varier les propriétés au moyen de grilles. Ils ouvrent une discussion générale concernant les dispositifs et les méthodes (échelles d'énergie, gradients thermiques, thermométrie, mesures thermoélectriques) et montrent comment la conductance électrique g et le coefficient Seebeck S varient en fonction de la tension de grille. Ils comparent leurs résultats aux prédictions données par une théorie de Landauer et par une théorie basée sur l'approximation de l'effet tunnel à un électron.

L'article 6 (Thierschmann, Sánchez, Sothmann, Buhmann et Molenkamp) passe en revue des expériences utilisant la machine la plus simple capable de convertir la chaleur en puissance électrique (voir aussi des expériences analogues dans [17,18]). De telles machines forment un dispositif multi-terminal constitué d'une paire de boîtes quantiques en couplage coulombien. Elles forment un banc d'essai parfait pour comprendre la thermodynamique d'une telle conversion aux échelles mésoscopiques. Bien que les premiers dispositifs ont de faibles rendements et ne fonctionnent que dans un cryostat, il n'y a pas de raison théorique empêchant d'améliorer leur productivité ou de les faire fonctionner à des températures ambiantes ou plus élevées. Les auteurs soulignent aussi que cela pourrait ouvrir la voie à la réalisation de transistors thermiques.

L'article 7 (Narayan, Pepper et Ritchie) montre comment la réponse thermoélectrique peut être utilisée pour sonder expérimentalement un état de la matière encore mal compris, en donnant une revue des mesures thermoélectriques faites sur des gaz d'électrons bidimensionnels mésoscopiques dont la densité de porteurs est insuffisante pour créer un liquide de Fermi mésoscopique, et trop grande pour avoir une molécule rigide de Wigner. À la fois la conductance électrique g (qui ne présente pas les fluctuations habituelles du comportement localisé, bien que $g < 2e^2/h$) et le coefficient Seebeck S (qui présente de grandes oscillations bien au-dessus de la valeur prédite par la formule de Mott) montrent des comportements étonnants et encore mal compris quand on fait varier avec une grille la densité de porteurs aux basses températures.

L'article 8 (Koski et Pekola) concerne aussi des questions très fondamentales, montrant des démons de Maxwell fabriqués à partir de l'effet tunnel à un électron dans des circuits électroniques. Cela comprend la réalisation d'une machine de Szilard dans une boîte à un électron, d'un réfrigérateur à un électron, ainsi que la réalisation d'un démon autonome dans des circuits couplés à un électron. Il est aussi montré que l'on peut effectuer des opérations logiques à un coût voisin de la limite de Landauer $k_B T \ln 2$.

L'article 9 (Courtois, Nguyen, Winkelmann et Pekola) donne l'exemple d'un autre défi : l'utilisation des effets thermoélectriques pour refroidir des objets de taille micrométrique à des températures en dessous de 1 mK. Cela permettrait des études expérimentales des phases de basse température de systèmes électroniques (transition de phase quantique, etc.) à des températures bien plus basses que celles qu'on atteint aujourd'hui. Pour obtenir de telles températures, la puissance de refroidissement doit être significative, alors qu'elle se limite dans la plupart des cas à des valeurs de l'ordre du picowatt. Cet article résume un travail où les auteurs ont obtenu des valeurs de l'ordre du nanowatt en utilisant des jonctions métal normal-isolant-supraconducteur, ce qui permet de refroidir le gaz d'électrons à un cinquième de la température environnante (de 150 mK à 30 mK).

Les articles 10 (Xiong et Volz) et 11 (Bourgeois, Tainoff, Tavakoli, Liu, Blanc, Boukhari, Barski et Hadji) montrent comment contrôler les phonons, une condition nécessaire pour engendrer de la puissance ou refroidir par effet thermoélectrique. Typiquement, les phonons transfèrent la chaleur de la source chaude vers la source froide en court-circuitant le dispositif thermoélectrique. Il est donc impératif de réduire le transfert de chaleur par les phonons. Malheureusement, il est beaucoup plus dur de réduire le déplacement des phonons que celui des électrons, essentiellement parce qu'ils n'ont pas de charge. L'article 10 discute théoriquement comment on peut réduire le libre parcours moyen des phonons par nanostructuration, ouvrant ainsi la voie à une ingénierie spectrale des phonons. L'article 11 donne des mesures expérimentales de la conductance thermique de nanofils et de films minces depuis les basses températures jusqu'à la température ambiante, nous montrant comment réduire le libre parcours moyen phononique par des resserrements, des structures périodiques et des nano-inclusions.

Ce numéro s'achève avec l'article 12 (Grenier, Kollath et Georges), qui considère les effets thermoélectriques mésoscopiques avec des atomes froids plutôt qu'avec des électrons. Cet article montre comment, en théorie, l'effet Peltier offre une nouvelle méthode de refroidissement, avec une puissance et un rendement supérieurs aux techniques habituelles de refroidissement par évaporation. Baisser encore plus la température de ces gaz atomiques pourrait ouvrir la voie à une nouvelle génération d'expériences, qui pourrait nous permettre de mieux comprendre les systèmes de fermions corrélés, un enjeu fondamental de la plus haute importance de nos jours.

Pris dans leur ensemble, ces douze articles montrent l'étendue des situations où les phénomènes thermoélectriques quantiques pourraient être utiles. Ils montrent aussi qu'en dépit des progrès récents, un large domaine demeure encore à explorer.

3. Résumé de quelques-uns de nos travaux récents

Finalement, nous résumons brièvement quelques-unes de nos contributions récentes à l'étude du transport thermoélectrique dans les nanostructures, et nous donnons des références.

Le transport thermoélectrique dans des nanofils désordonnés dans une configuration de transistor à effet de champ a été étudié théoriquement dans une série d'articles [32–35] : le nanofil est supposé être déposé sur un substrat isolant, en dessous duquel il y a une grille métallique (MOSFET unidimensionnel). En appliquant une différence de potentiel ou de température entre la source et le collecteur, le nanofil est traversé par des électrons d'énergie située à l'intérieur, sur les bords ou même à l'extérieur de la bande de conduction, en fonction de la tension appliquée sur la grille. Le régime élastique de basse température a été étudié théoriquement dans l'article [32], tandis que le régime inélastique activé se produisant à des températures plus élevées constitue le sujet de l'article [33]. Dans le régime activé, les électrons du nanofil sont localisés et se propagent essentiellement d'un état localisé à l'autre en absorbant ou en émettant un phonon du substrat (régime de saut à portée variable de Mott). Près des bords de bande, le coefficient Seebeck S devient très grand, alors que la conductance électrique devient très faible. Des mesures à température ambiante de S et g prises sur des nanofils de Si et Si/Ge en configuration de transistor à effet de champ sont données dans l'article [36], montrant une forte augmentation de S en bord de bande. Pour augmenter la puissance, on peut prendre de grands réseaux de nanofils en parallèle [34], puisque les conductances électriques s'ajoutent, alors que les coefficients Seebeck s'automoyennent. Les performances de tels réseaux ont été discutées dans l'article [34]. Dans l'article [35], il a été souligné que ces réseaux pouvaient fournir aussi des outils pour contrôler par des grilles le transfert de chaleur aux échelles micrométriques : si l'énergie de Fermi des électrons de conduction est située au bas de la bande de conduction, les électrons des nanofils absorbent les phonons du substrat vers la source et les émettent vers le collecteur quand on applique une tension entre la source et le collecteur. L'étude de différents effets de cliquet caractérisant le transport thermoélectrique dans des dispositifs à plusieurs terminaux en régime activé a fait l'objet de l'article [19].

Les articles [37,38] montrent que la nature ondulatoire des électrons limite la puissance et le rendement thermoélectriques, limites qui n'existent pas en thermodynamique classique. Dans tout moteur thermique ou réfrigérateur, il y a une limite supérieure (une limite quantique) de la puissance délivrée par unité de surface. Les articles [37–39] montrent, dans le cadre d'une approche de diffusion à la Landauer pour des systèmes à deux ou trois terminaux, comment majorer le rendement d'un thermoélectrique à puissance fixée : Dans ces deux cas, la fonction de transmission doit filtrer une certaine bande d'énergie. Il est argumenté que ce choix est préférable à celui d'une transmission avec un pic delta, qui ne donne qu'une puissance nulle en sortie. La limite supérieure pour le rendement reste inférieure à la limite de Carnot, et ne s'en approche que quand la puissance délivrée reste très inférieure à la limite quantique. Il n'est pas encore certain que ces limites s'obtiennent en dehors d'une théorie de diffusion, par exemple quand les effets de charge à un électron deviennent importants.

L'article [40] étudie la génération de puissance non locale dans un dispositif quantique à quatre terminaux. La chaleur va du chaud vers le froid dans la partie A du dispositif, et engendre une puissance électrique dans une autre partie B. Il est à remarquer que le système quantique considéré (boîtes quantiques en blocage coulombien) fait que la puissance électrique peut être créée dans la partie B du dispositif, même quand il n'y a pas d'échange d'énergie en moyenne entre A et B. Il est démontré que cet effet exotique ne viole pas la conservation de l'énergie ou les lois de la thermodynamique.

References

- [1] E. Pop, S. Sinha, K. Goodson, Heat generation and transport in nanometer-scale transistors, Proc. IEEE 94 (2006) 1587, <http://dx.doi.org/10.1109/jPROC.2006.879794>.
- [2] G. Benenti, G. Casati, K. Saito, R.S. Whitney, Fundamental aspects of steady-state conversion of heat to work at the nanoscale, Preprint, arXiv: 1608.05595.
- [3] A.F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements, and Thermoelectric Cooling, Infosearch Limited, 1957.
- [4] H.J. Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity, Springer-Verlag, 2010.
- [5] D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1995.
- [6] F.J. DiSalvo, Thermoelectric cooling and power generation, Science 285 (1999) 703, <http://dx.doi.org/10.1126/science.285.5428.703>.
- [7] A. Shakouri, M. Zebarjadi, Nanoengineered materials for thermoelectric energy conversion, in: S. Volz (Ed.), Thermal Nanosystems and Nanomaterials, Springer, Heidelberg, 2009, Chap. 9.
- [8] A. Shakouri, Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials, Annu. Rev. Mater. Res. 41 (2011) 399, <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100445>.
- [9] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Large thermoelectric power in NaCo₂O₄ single crystals, Phys. Rev. B 56 (1997) R12685, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7738>.
- [10] M. Bonneti, S. Nakamae, M. Roger, P. Guenoun, Huge Seebeck coefficients in non-aqueous electrolytes, J. Chem. Phys. 134 (2011) 114513, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3561735>.
- [11] <http://www.college-de-france/site/antoine-georges>.
- [12] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.G. Yang, H. Lee, D.Z. Wang, Z.F. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, New directions for low-dimensional thermoelectric materials, Adv. Mater. 19 (2007) 1043, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600527>.
- [13] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, Nat. Mater. 7 (2008) 105, <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2090>.

- [14] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, New and old concepts in thermoelectric materials, *Angew. Chem., Int. Ed.* 48 (2009) 8616, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200900598>.
- [15] C.J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M.G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics: big efficiency gains from small features, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3970, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201000839>.
- [16] <http://www.college-de-france/site/bernard-derrida>.
- [17] B. Roche, P. Roulleau, T. Jullien, Y. Jompol, I. Farrer, D.A. Ritchie, D.C. Glattli, Harvesting dissipated energy with a mesoscopic Ratchet, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6738, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7738>.
- [18] F. Hartmann, P. Pfeffer, S. Höfling, M. Kamp, L. Worschech, Voltage fluctuation to current converter with Coulomb-coupled quantum dots, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015) 146805, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.146805>.
- [19] R. Bosisio, G. Fleury, J.-L. Pichard, C. Gorini, Nanowire-based thermoelectric Ratchet in the hopping regime, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 165404, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.165404>.
- [20] L.W. Molenkamp, T. Gravier, H. van Houten, O.J.A. Buijk, M.A.A. Mabesoone, C.T. Foxon, Peltier coefficient and thermal conductance of a quantum point contact, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3765, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.3765>.
- [21] J. Eom, C.-J. Chien, V. Chandrasekhar, Phase dependent thermopower in Andreev interferometers, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 437, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.437>.
- [22] N.J. Appleyard, J.T. Nicholls, M.Y. Simmons, W.R. Tribe, M. Pepper, Thermometer for the 2D electron gas using 1D thermopower, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 3491, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3491>.
- [23] H.-L. Engquist, P.W. Anderson, Definition and measurement of the electrical and thermal resistances, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 1151(R), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.24.1151>.
- [24] U. Sivan, Y. Imry, Multichannel Landauer formula for thermoelectric transport with application to thermopower near the mobility edge, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 551, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.33.551>.
- [25] M. Zebajadi, K. Esfarjani, A. Shakouri, Nonlinear Peltier effect in semiconductors, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 122104, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2785154>.
- [26] B. Muralidharan, M. Grifoni, Performance analysis of an interacting quantum dot thermoelectric setup, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 155423, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155423>.
- [27] J. Meair, P. Jacquod, Scattering theory of nonlinear thermoelectricity in quantum coherent conductors, *J. Phys. Condens. Matter* 25 (2013) 082201, <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/25/8/082201>.
- [28] R.S. Whitney, Nonlinear thermoelectricity in point-contacts at pinch-off: a catastrophe aids cooling, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 064302, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.064302>.
- [29] J. Azema, P. Lombardo, A.-M. Daré, Conditions for requiring nonlinear thermoelectric transport theory in nanodevices, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 205437, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.205437>.
- [30] A. Crépieux, F. Michelini, Mixed, charge and heat noises in thermoelectric nanosystems, *J. Phys. Condens. Matter* 27 (2015) 015302, <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/27/1/015302>.
- [31] M. Campisi, R. Fazio, The power of a critical heat engine, *Nat. Commun.* 7 (2016) 11895, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms11895>.
- [32] R. Bosisio, G. Fleury, J.-L. Pichard, Gate-modulated thermopower in disordered nanowires: I. Low temperature coherent regime, *New J. Phys.* 16 (2014) 035004, <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/16/3/035004>.
- [33] R. Bosisio, C. Gorini, G. Fleury, J.-L. Pichard, Gate-modulated thermopower in disordered nanowires: II. Variable-range hopping regime, *New J. Phys.* 16 (2014) 095005, <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/095005>.
- [34] R. Bosisio, C. Gorini, G. Fleury, J.-L. Pichard, Using activated transport for energy harvesting and hot-spot cooling, *Phys. Rev. Appl.* 3 (2015) 054002, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.3.054002>.
- [35] R. Bosisio, C. Gorini, G. Fleury, J.-L. Pichard, Absorbing/emitting phonons with one dimensional MOSFETs, *Physica E* 74 (2015) 340, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2015.07012>.
- [36] Y.U. Brovman, J.P. Small, Y. Hu, Y. Fang, C.M. Lieber, P. Kim, Electric field effect thermoelectric transport in individual silicon and germanium/silicon nanowires, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 234304, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4953818>.
- [37] R.S. Whitney, Most efficient quantum thermoelectric at finite power output, *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014) 130601, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.130601>.
- [38] R.S. Whitney, Finding the quantum thermoelectric with maximal efficiency and minimal entropy production at given power output, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 115425, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.115425>.
- [39] R.S. Whitney, Quantum coherent three-terminal thermoelectrics: maximum efficiency at given power output, *Entropy* 18 (2016) 208, <http://dx.doi.org/10.3390/e18060208>.
- [40] R.S. Whitney, R. Sánchez, F. Haupt, J. Splettstoesser, Thermoelectricity without absorbing energy from the heat sources, *Physica E* 75 (2016) 257, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2015.09.025>.

Jean-Louis Pichard
 SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France
 E-mail address: jean-louis.pichard@cea.fr

Robert S. Whitney
 Laboratoire de physique et modélisation des milieux condensés (UMR 5493), Université Grenoble Alpes & CNRS,
 Maison des magistères, 25, avenue des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble, France
 E-mail address: robert.whitney@grenoble.cnrs.fr