



HAL
open science

Photothermoélectricité: Modélisation en régime harmonique et caractérisation de matériaux thermoélectriques solides et liquides

Karim Touati

► **To cite this version:**

Karim Touati. Photothermoélectricité: Modélisation en régime harmonique et caractérisation de matériaux thermoélectriques solides et liquides. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2016. Français. NNT: 2016DUNK0418 . tel-01425340

HAL Id: tel-01425340

<https://theses.hal.science/tel-01425340v1>

Submitted on 3 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

École doctorale **SMRE 104**

Unité de recherche **Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires**

Thèse présentée par **Karim TOUATI**

Soutenue le **12 décembre 2016**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

Discipline **Physique**

Spécialité **Sciences des matériaux**

Titre de la thèse

Photothermoélectricité : Modélisation en régime harmonique et caractérisation de matériaux thermoélectriques solides et liquides

Composition du jury

<i>Président du jury</i>	Sylvie HEBERT	Directrice de Recherche au CNRS, ENSICAEN
<i>Rapporteurs</i>	Christ GLORIEUX Fulvio MERCURI	Professeur à l'Université Catholique de Louvain Professeur à l'Université de Rome "Tor Vergata"
<i>Examineur</i>	Sawako NAKAMAE	Ingénieur chercheur HDR au CEA Saclay
<i>Directeurs de thèse</i>	Abdelhak HADJ SAHRAOUI Michael DEPRIESTER	Professeur à l'ULCO (directeur de thèse) Maître de conférences à l'ULCO (co-encadrant)

Win yetruzun asalu
Iteddu akken yufa
Mačči akken yebɣa

M.MAMMERI

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM) de l'Université du Littoral Côte d'Opale, dirigée par Monsieur Abdelhak Hadj Sahraoui qui est aussi mon directeur de thèse. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, pour ses conseils précieux et pour avoir mis à ma disposition tout le nécessaire pour mener à bien ce travail. J'espère qu'il trouvera ici des résultats à la hauteur de ses espérances.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Michael Depriester, mon encadrant de thèse, pour sa disponibilité, sa gentillesse, son soutien et pour la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ces trois années de thèse.

Je remercie Monsieur Christ Glorieux, Professeur à l'Université Catholique de Louvain (Belgique), et Monsieur Fulvio Mercuri, Professeur à l'Université de Rome Tor Vergata (Italie), pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mes travaux de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Madame Sylvie Hebert, Directrice de recherche au CNRS et à Madame Sawako Nakamae, Ingénieur chercheur au CEA pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Dorin Nicolae Dadarlat, Professeur à l'Université de Cluj-Napoca (Roumanie), pour sa gentillesse et pour les échanges très précieux que nous avons eus durant sa visite au laboratoire.

Que la région Nord Pas de Calais et le Pôle métropolitain de la Côte d'Opale soient ici remerciés pour avoir financé ce travail de recherche.

Mes remerciements vont également à Monsieur Emmanuel Guilmeau, Chargé de recherche au CNRS, à Monsieur Andrés Sotelo Mieg, Professeur à l'Université de Saragosse (Espagne), et à Monsieur Pascal Masselin, Maître de Conférences à l'Université du Littoral Côte d'Opale, pour leurs collaborations très enrichissantes.

Je tiens à remercier aussi Messieurs Jan Leys et Dharmendra Pratap Singh ainsi que Madame Mihaela Streza pour les échanges très fructueux que nous avons eus lors de leurs passages au sein du laboratoire.

Je remercie vivement Stéphane Longuemart et Maju Kuriakose pour leur gentillesse et leurs conseils très précieux ainsi que Benoit Duponchel et Benoit Escorne pour leur soutien technique.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des collègues de l'UDSMM : Philippe Hus, Sylvain Delenclos, Fabrice Goutier, Mathieu Bardoux, Allen Mathew, Eliane Bsaibess, Abdelaziz Ellass, Corinne Kolinsky et Abdelylah Daoudi pour leur soutien et leur sympathie.

Un grand Merci à Virginie Picotin et à Véronique Vanvincq pour leur collaboration administrative.

Une pensée spéciale à Alejandro Segovia Mera, Jean Kaczmarek, Yahia Boussoualem et Kirill Kondratenko, l'ambiance que vous avez su créer dans le bureau est inoubliable, je vous remercie infiniment pour ces moments.

Que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail soient ici remerciées.

Enfin, je voudrais remercier mes parents ainsi que toute ma famille pour leurs inestimables encouragements et leur soutien, et ce tout au long de mon parcours.

PHOTOTHERMOÉLECTRICITÉ : MODÉLISATION EN RÉGIME HARMONIQUE ET CARACTÉRISATION DE MATÉRIEAUX THERMOÉLECTRIQUES SOLIDES ET LIQUIDES

Résumé

Ce mémoire de thèse porte sur l'exploitation de l'effet Seebeck pour la caractérisation thermophysique des matériaux thermoélectriques (TE) solides et liquides.

Lors de travaux récents au sein du laboratoire, la technique photothermoélectrique (PTE) a été développée pour la caractérisation thermique de matériaux TE solides de faibles conductivités électriques. Dans ce travail, l'utilisation de cette technique a été généralisée à tous les matériaux TE solides (de faibles ou de hautes conductivités électriques). Cela est rendu possible par la prise en compte de la nature gaussienne de l'excitation thermique modulée à laquelle le matériau est soumis ainsi que par la compréhension des effets de couplage des mécanismes de transport thermique et électrique dans les matériaux TE. Dans cette thèse, plusieurs matériaux thermoélectriques solides ont été étudiés : le trisulfure de titane (TiS_3), les oxydes type ($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$), le séléniure du tellure de bismuth ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$).

La tension auto-induite par effet Seebeck a été aussi exploitée pour la détection des transitions de phases que présentent certains matériaux thermoélectriques, ici le cas du séléniure de cuivre a été étudié. Une nouvelle procédure qui permet de déterminer l'évolution de la diffusivité thermique d'un matériau TE en fonction de la température est présentée.

En plus des matériaux TE solides, la technique PTE a été étendue à l'étude des matériaux thermoélectriques liquides (LTE). Un modèle théorique qui décrit le signal délivré par un matériau LTE soumis à une excitation thermique périodique a été développé. Ensuite, une étude de l'évolution des propriétés thermiques d'un matériau LTE en fonction de la concentration d'un soluté a été réalisée.

Enfin, l'approche dite de cavité résonnante d'ondes thermiques (TWRC) a été utilisée pour investiguer thermiquement des matériaux LTE. À notre connaissance, c'est la première fois que l'approche TWRC est utilisée pour l'analyse du signal généré par un liquide thermoélectrique. L'utilisation des LTE comme capteurs thermiques a été aussi abordée dans ce travail.

Mots clés : matériaux thermoélectriques, effet seebeck, propriétés thermiques, modélisation, physique des matériaux, techniques photothermiques

Abstract

The use of the self-induced Seebeck effect in thermophysical characterization of solid and liquid thermoelectric (TE) materials is described in this manuscript.

In previous works, the photothermoelectric technique (PTE) has been developed in our laboratory for the thermal characterization of solid TE materials having low electrical conductivities. In this work, we first generalized the use of the PTE technique to all solid thermoelectric materials (with high or low electrical conductivities). This is achieved by taking into account the Gaussian shape of the thermal source exciting the material as well as by the understanding of the coupling effects between thermal and electrical transport mechanisms when a TE material is submitted to a modulated thermal excitation. In this thesis, several solid thermoelectric materials were studied: Titanium trisulfide (TiS_3), $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ oxydes and Bismuth Selenido-telluride ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$).

Then, the self-induced Seebeck voltage was used for the detection of phase transitions exhibited by certain thermoelectric materials. The case of the copper selenide (Cu_2Se) was studied. A new procedure allowing to follow the temperature dependance of the thermal diffusivity of solid TE materials is also presented.

In this work, the PTE technique was extended to liquid thermoelectric (LTE) materials. Indeed, a theoretical model describing the signal delivered by a LTE material subject to a periodic thermal excitation has been developed. Then, a study of the evolution of the thermal properties of an electrolyte as function of a solute concentration was performed.

Finally, the thermal-wave resonator cavity (TWRC) approach was used to characterize thermally LTE materials. As far as we know, this is the first method proposing a TWRC approach applied directly to the sensor itself. The use of LTE such as heat sensors was also addressed here.

Keywords: thermoelectric materials, seebeck effect, thermal properties, modelisation, materials physics, photothermal techniques

Sommaire

Remerciements	v
Résumé	vii
Sommaire	ix
Introduction générale	1
1 Matériaux thermoélectriques et techniques de caractérisation thermique	5
1.1 Thermoélectricité	6
1.1.1 Effet Seebeck dans les matériaux solides	7
1.1.2 Effet Seebeck dans les liquides	8
1.2 Matériaux thermoélectriques	10
1.2.1 Matériaux conventionnels	11
1.2.2 Matériaux non organiques récents	12
1.2.3 Matériaux polymères	16
1.2.4 Matériaux thermoélectriques liquides	17
1.2.5 Propriétés physiques de différents matériaux thermoélectriques	18
1.3 Principales techniques de caractérisation thermique	18
1.3.1 Méthode Flash	18
1.3.2 Méthode du Hot Disk	20
1.3.3 Méthode 3ω	21
1.3.4 Radiométrie photothermique infrarouge	23
1.3.5 Technique photothermoélectrique	24
2 Théorie du signal photothermoélectrique	29
2.1 Introduction	30
2.2 Couplage entre champ de température et champ électrique	31
2.2.1 Régime continu	31
2.2.2 Régime harmonique	33
2.3 Effet de la nature gaussienne de l'excitation thermique sur le signal photothermoélectrique	34
2.3.1 Méthode des éléments finis	34
2.3.2 Cas des matériaux thermoélectriques à faibles conductivités électriques	36
2.3.3 Cas des matériaux thermoélectriques à conductivités électriques élevées	39
2.4 Modèle tridimensionnel du signal photothermoélectrique	42
2.4.1 Distribution de la température	42

2.4.2	Expression de la tension thermoélectrique	44
2.5	Validation du modèle tridimensionnel du signal PTE par comparaison aux résultats obtenus par la méthode des éléments finis	46
2.6	Effet de la position des contacts sur le signal PTE	47
2.7	Conclusion	49
3	Etude des propriétés thermiques de matériaux thermoélectriques solides à l'aide du signal photothermoélectrique	51
3.1	Introduction	52
3.2	Application expérimentale de la technique photothermoélectrique . . .	53
3.2.1	Dispositif expérimental	53
3.2.2	Matériaux thermoélectriques de faibles conductivités électriques	54
3.2.3	Matériaux thermoélectriques de conductivités électriques élevées : le sélénure du tellure de bismuth ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$)	61
3.3	Détection des transitions de phases avec le signal photothermoélectrique	65
3.4	Détermination de l'évolution de la diffusivité thermique en fonction de la température	68
3.4.1	Développement théorique	68
3.4.2	Étude expérimentale	69
3.4.3	Résultats et discussions	70
3.5	Conclusion	72
4	Caractérisation thermique des liquides thermoélectriques par analyse fré- quentielle	73
4.1	Introduction	74
4.2	Expression théorique du signal photothermoélectrique	75
4.2.1	Expression de la température	75
4.2.2	Expression de la tension générée par l'effet Seebeck	77
4.2.3	Résolution analytique	78
4.2.4	Résolution numérique	78
4.3	Étude expérimentale	79
4.3.1	Préparation des échantillons	79
4.3.2	Acquisition du signal photothermoélectrique	79
4.4	Résultats et discussions	80
4.5	Utilisation des liquides thermoélectriques comme capteurs thermiques	85
4.6	Conclusion	88
5	Le concept de cavité résonante d'ondes thermiques appliqué à la caractérisa- tion thermique des liquides thermoélectriques	89
5.1	Introduction	90
5.2	Étude théorique	91
5.2.1	Théorie du signal photothermoélectrique en configuration Z-scan	91
5.2.2	Expression théorique du signal photopyroélectrique	93
5.3	Étude expérimentale	94
5.4	Résultats et discussions	95
5.4.1	Exploitation du signal photothermoélectrique	95
5.4.2	Exploitation du signal photopyroélectrique	97
5.4.3	Analyse des incertitudes	99
5.5	Utilisation des liquides thermoélectriques comme des capteurs thermiques	100

5.6 Conclusion	101
Conclusion Générale	103
Publications et communications orales	107
Bibliographie	109

Introduction générale

Depuis la révolution industrielle, la consommation mondiale en électricité est en croissance exponentielle. En raison de l'impact de la production de cette énergie sur l'environnement et l'épuisement des ressources fossiles (pétrole, gaz, uranium, etc), les politiques énergétiques de nombreux pays à travers le monde sont orientées vers des énergies renouvelables et des énergies propres telles que l'énergie solaire, l'éolien, l'hydroélectrique, la biomasse, etc. Malgré le développement de toutes ces technologies, il demeure qu'environ la moitié de l'énergie globale produite par l'homme (centrales thermiques, nucléaires, industries, usines, voitures, etc.) est perdue sous forme de chaleur.

Une partie de cette énergie fatale est récupérée et convertie en énergie mécanique à l'aide de turbines à vapeur pour produire de l'électricité. Malgré les nombreux efforts fournis dans ce sens, une grande partie de la chaleur perdue demeure non exploitée. C'est pour cette raison que de plus en plus d'industriels et d'universitaires s'intéressent à la valorisation de ce gisement énergétique. Parmi les solutions envisagées, nous pouvons citer : les dispositifs thermoioniques, piézoélectriques et thermoélectriques. Ces dispositifs ne font pas appel à des pièces en mouvement, ils présentent l'avantage de ne générer ni bruit, ni vibrations. Ils sont autonomes et ne nécessitent qu'un minimum de maintenance.

Les effets thermoélectriques ont été découverts au début du 19^{ème} siècle, depuis ils ne cessent d'attirer l'attention de la communauté scientifique. Les différents travaux effectués sur les matériaux présentant ces effets ont permis d'envisager plusieurs applications. Ils sont utilisés dans les mesures de températures (thermocouples), dans le refroidissement (modules Peltier) ainsi que dans la génération de l'énergie électrique. C'est cette dernière application qui est à l'origine du regain d'intérêt que suscite la thermoélectricité ces dernières décennies, cela est dû aux défis énergétiques auxquels est confronté notre monde.

La compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans la thermoélectricité a permis la découverte et l'optimisation de plusieurs matériaux thermoélectriques (TE)

semi-conducteurs. Cependant, à cause de leurs faibles rendements et leurs coûts élevés, l'utilisation de ces matériaux a été restreinte à quelques secteurs bien précis tels que le spatial où l'industrie militaire.

Le déploiement à grande échelle des dispositifs thermoélectriques passe par une amélioration de leur capacité de conversion de la chaleur en électricité. Pour cela, deux principaux axes de recherche sont suivis depuis les années 1990 : le premier consiste en l'étude de matériaux TE à basses dimensionnalités (puits quantiques, nanofils (1D), couches minces (2D), etc) et le deuxième consiste en le développement de nouveaux matériaux TE [1].

Par ailleurs, plusieurs groupes de recherche s'intéressent au développement d'autres familles de matériaux thermoélectriques non conventionnels telles que : les polymères conducteurs [2, 3] ou les matériaux thermoélectriques liquides (électrolytes et liquides ioniques) [4–6]. Ces derniers ont l'avantage de présenter des coefficients Seebeck plusieurs ordres de grandeur supérieurs à ceux des meilleurs semi-conducteurs et une conductivité thermique assez faible. Mais à cause de leurs médiocres conductivités électriques, les matériaux thermoélectriques liquides (LTE) présentent des rendements qui demeurent très faibles (plusieurs ordres de grandeur plus faibles que ceux des semi-conducteurs) [7].

Le rendement des matériaux TE dépend de leur coefficient Seebeck et de leurs conductivités électrique et thermique. L'estimation de ce rendement passe donc par une mesure précise de ces trois paramètres. Plusieurs techniques de caractérisation électrique des matériaux thermoélectriques sont bien établies. En revanche, des mesures précises des conductivités thermiques de ces matériaux demeurent un vrai challenge. De manière générale, la conductivité thermique de ces matériaux n'est pas mesurée directement, elle est obtenue à travers les mesures de la diffusivité et de la capacité thermiques réalisées à l'aide de techniques distinctes.

Lors de travaux récents, l'équipe "phénomènes de transport thermique" de l'UDSMM a mis au point une technique pour la caractérisation thermique des matériaux thermoélectriques solides (polymères conducteurs) appelée technique photothermoélectrique (PTE) [8, 9]. Elle permet la détermination de l'effusivité et de la diffusivité thermiques à partir de l'analyse du signal électrique délivré par le matériau thermoélectrique lui-même en réponse à une excitation thermique modulée. Cette analyse est effectuée à l'aide d'un modèle théorique unidimensionnel de la diffusion de la chaleur. Nous montrerons dans le cadre de ce mémoire que ce précédent modèle ne peut être utilisé que dans le cas de matériaux TE de faibles conductivités électriques.

Dans la première partie de ce travail, nous proposons un nouveau modèle théorique plus général décrivant le signal PTE. Ce modèle tient compte de la diffusion tridimensionnelle de la chaleur et du couplage des phénomènes de transport thermiques et électriques. L'utilisation de ce nouveau modèle permet de caractériser thermiquement toute sorte de matériaux TE solides : de conductivités électriques faibles tels que les polymères conducteurs ou élevées tels que les semi-conducteurs.

Dans une seconde partie, nous présentons l'extension de la technique photothermoélectrique à la caractérisation thermique des matériaux thermoélectriques liquides.

Après de brefs rappels sur les effets thermoélectriques, nous dressons dans le chapitre 1 un inventaire des techniques de caractérisation thermique les plus utilisées pour l'investigation des matériaux thermoélectriques.

Dans le chapitre 2, nous développons le modèle théorique qui décrit le signal PTE dans le cas d'une excitation thermique périodique de forme gaussienne.

Ce nouveau modèle PTE est utilisé dans le chapitre 3 pour la caractérisation thermique de différents matériaux thermoélectriques solides (à faible ou à haute conductivité électrique). Ensuite, nous présentons une nouvelle procédure de mesure des propriétés thermiques de ces matériaux en fonction de la température. Enfin, nous utilisons le signal photothermoélectrique pour la détection des transitions de phases que présentent certains matériaux TE.

Le chapitre 4 est consacré à l'adaptation de la technique PTE à l'étude des matériaux thermoélectriques liquides (LTE). La configuration utilisée et la procédure de normalisation sont décrites. Une étude de l'évolution des propriétés thermiques d'un matériau LTE en fonction de la concentration du soluté a été réalisée.

Enfin, dans le chapitre 5 nous rapportons une méthode de caractérisation thermique des liquides thermoélectriques basée aussi sur l'analyse de l'évolution du signal PTE en fonction de leurs épaisseurs. Dans cette partie, nous traitons aussi de la possibilité d'utiliser les liquides thermoélectriques comme des capteurs thermiques.

Chapitre **1**

Matériaux thermoélectriques et
techniques de caractérisation thermique

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu de brefs rappels sur la thermoélectricité. Ensuite, nous dressons un état de l'art sur les principales familles des matériaux thermoélectriques. Enfin, nous présentons les principales techniques de caractérisation thermique des matériaux thermoélectriques.

1.1 Thermoélectricité

La thermoélectricité est un phénomène physique qui permet de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique et vice versa. Ce phénomène est connu depuis le 19^{ème} siècle. Le premier effet thermoélectrique fut observé par le physicien allemand Thomas SEEBECK en 1821. Ce dernier a rapporté l'apparition d'un courant continu dans un circuit fermé de deux conducteurs dont les jonctions sont maintenues à deux températures différentes.

La tension électrique (ΔV) générée par un matériau thermoélectrique soumis à une différence de température (ΔT) est donnée par la relation suivante :

$$\Delta V = - S \Delta T \quad (1.1)$$

S représente le coefficient Seebeck dont l'unité est le Volt par Kelvin.

En 1834, l'horloger français Jean Charles PELTIER, a complété les travaux de Thomas Seebeck et a démontré que la jonction de deux matériaux de nature différente traversée par un courant électrique est le siège d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur selon le sens du courant. Cet effet, appelé «Effet Peltier», est souvent accompagné par un effet Joule. Le coefficient Peltier (π) représente la puissance thermique absorbée ou dégagée par unité d'intensité de courant :

$$\pi = \frac{P}{I} \quad (1.2)$$

Il est relié au coefficient Seebeck par :

$$\pi = ST \quad (1.3)$$

Son unité est le Volt.

En 1851 William THOMSON (Lord Kelvin) relie les deux effets thermoélectriques présentés ci-dessus et rapporte l'effet Thomson [10]. En effet, le passage d'un courant électrique au sein d'un matériau homogène soumis à un gradient thermique sera accompagné par un dégagement ou une absorption de chaleur (Q).

$$Q = -\tau I \Delta T \quad (1.4)$$

Le coefficient de Thomson (τ) est relié à celui de Seebeck par :

$$\tau = \frac{dS}{dT}T \quad (1.5)$$

Son unité est le Volt par Kelvin.

1.1.1 Effet Seebeck dans les matériaux solides

La compréhension des mécanismes qui sont à l'origine de la thermoélectricité n'est pas toujours évidente. La génération d'un signal thermoélectrique peut être influencée par la nature des porteurs de charges et leurs interactions, la microstructure du matériau et ses dimensions, etc. Ici, nous parlerons des trois principaux mécanismes qui contribuent à l'effet Seebeck (pouvoir thermoélectrique) [10]. La contribution majeure au pouvoir thermoélectrique d'un matériau conducteur vient de la diffusion des porteurs de charges. Le maintien d'un gradient thermique entre les deux extrémités d'un matériau thermoélectrique (TE) donne naissance à une tension électrique entre ces deux points. Cela est dû à la diffusion des charges du côté chaud vers le côté froid. La figure 1.1 montre la migration des électrons (dans la branche n) et des trous (dans la branche p) du côté chaud vers le côté froid d'un système thermoélectrique constitué par la combinaison de deux matériaux TE semi-conducteurs. L'accumulation de ces charges au niveau du côté froid donne naissance à un champ électrique qui tend à contrebalancer le flux des charges provoqué par la différence de température. Comme conséquence à l'opposition de ces deux phénomènes, il y a établissement d'un équilibre dynamique donnant une tension électrique permanente.

L'autre contribution principale au signal thermoélectrique vient du fait que le réseau cristallin n'est pas en équilibre lorsque le matériau est soumis à un gradient thermique. En effet, les phonons transfèrent une partie de leur quantité de mouvement vers les porteurs de charges. Cela crée un déséquilibre du système électronique. Par conséquent, un champ électrique est généré pour contrer ce déséquilibre [10].

La dernière contribution au pouvoir thermoélectrique est celle appelée "magnon-drag". Cette contribution prend place dans les conducteurs magnétiques. Elle apparaît suite à l'interaction magnons-électrons. Cette contribution est souvent négligée [10].

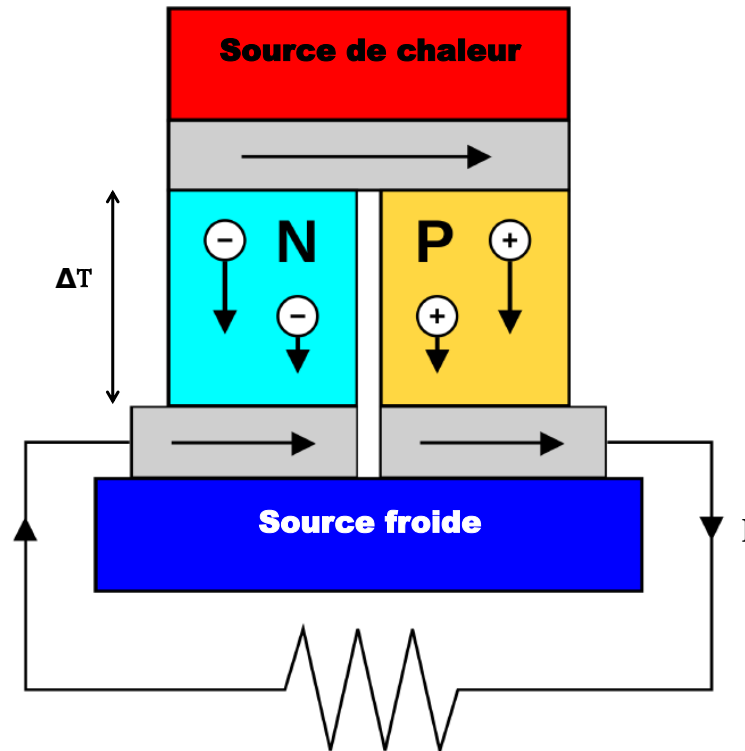


FIGURE 1.1 – Schéma du principe de génération d'électricité par effet Seebeck dans les matériaux thermoélectriques semi-conducteurs.

1.1.2 Effet Seebeck dans les liquides

Les cellules électrochimiques sont équivalentes aux modules thermoélectriques formés par des semi-conducteurs [11]. Dans le cas des semi-conducteurs, toute perturbation de la distribution homogène de la densité électronique donnera naissance à l'apparition d'un champ électrique. Cet effet est moins prononcé dans le cas des électrolytes vu que toutes les espèces chargées sont mobiles. Suite à l'application d'un gradient de température, un champ électrique apparaît au sein d'un électrolyte à cause des comportements différents des ions chargés en raison des disparités dans les coefficients de diffusion et de thermodiffusion de ces ions [12]. La conduction dans les matériaux thermoélectriques liquides peut être exprimée de la même manière que dans les matériaux thermoélectriques semi-conducteurs. La différence entre les deux types de matériaux est le moyen de transport. Dans le premier cas, le transport est assuré par les cations et les anions et dans le deuxième cas, ce sont les électrons et les trous qui assurent le transport [13].

L'effet Seebeck dans les matériaux thermoélectriques liquides est considéré comme une variété de l'effet Soret [12] qui décrit la différence de concentration des particules qui apparaît dans un fluide complexe. Cela est une conséquence d'un flux massique

généralisé par un gradient de température appliqué aux bornes du fluide [14]. L'effet Soret est relié à la somme des chaleurs de transport ionique des ions positifs et négatifs. Contrairement à ce dernier, l'effet Seebeck est relié à la différence des chaleurs de transport ionique des ions positifs et négatifs [4, 15]. La chaleur de transport associée à chaque ion est divisée en deux contributions : une première partie qui dépend des interactions ion-solvant et une deuxième partie qui évolue avec la racine carrée de la concentration, en raison des interactions ion-ion [15].

L'effet Seebeck dans les LTE correspond à l'apparition d'une tension entre les deux faces d'un matériau due à la distribution non-uniforme des ions au sein du matériau, cela est une conséquence du maintien d'une différence de température entre ces deux faces. Le gradient thermique au sein du matériau conduit différemment les ions positifs et négatifs. En effet, au sein du matériau, les ions peuvent migrer vers le côté froid ou vers le côté chaud, cela dépend de plusieurs paramètres. Parmi ces derniers, nous pouvons citer : la température, le signe du coefficient Seebeck, la taille des particules et leur énergie de solvatation [14, 16]. Comme cela est illustré sur la figure 1.2, les ions positifs et négatifs migrent le long du gradient thermique. En général, l'une des espèces se déplace plus rapidement que l'autre, ce qui entraîne une différence de potentiel entre les faces chaudes et froides de l'échantillon. Cela donne naissance à une différence de potentiel qui est proportionnelle à la différence de température [4, 17].

Les travaux de BONETTI *et al.* [6] ont démontré que la tension qui apparaît dans un électrolyte est due principalement à l'entropie de transfert des ions dans le solvant. La contribution électrostatique due à la polarisation du milieu diélectrique est négligeable devant la première contribution. L'équilibre mécanique est obtenu quand les forces thermodynamiques et les forces de coulomb s'annulent mutuellement. Le champ électrique est formé par deux contributions : la première est reliée au gradient des densités de charges, la deuxième est reliée au gradient de température [18].

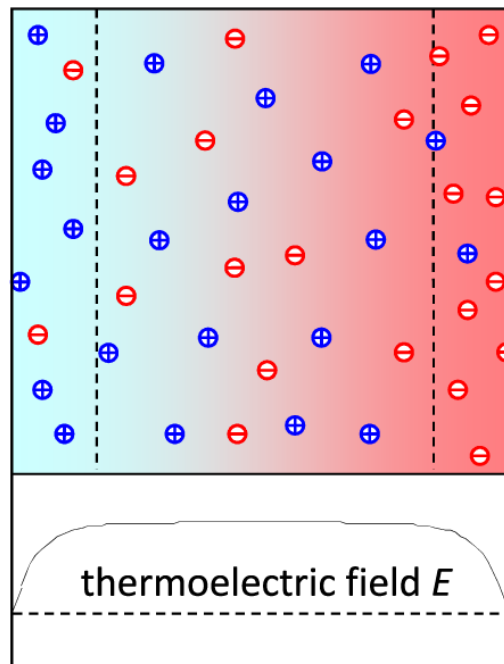


FIGURE 1.2 – Schéma du principe de génération d'une tension électrique par effet Seebeck dans un électrolyte. Les cations et les anions s'accumulent sur le coté froid et le coté chaud, respectivement (d'après MAJEE & WÜRGER [17]).

1.2 Matériaux thermoélectriques

La capacité de conversion de la chaleur en électricité d'un matériau thermoélectrique est liée à la différence de température qui lui est imposée ainsi qu'à son facteur de mérite ZT :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_p} T$$

ce paramètre adimensionnel est dépendant du coefficient Seebeck S du matériau TE, de sa conductivité électrique σ et de sa conductivité thermique κ . Cette conductivité thermique est la somme de deux contributions : κ_e qui représente la contribution des porteurs de charges et κ_p qui représente la contribution du réseau.

Dans cette section, nous passons en revue des matériaux thermoélectriques qui ont des facteurs de mérite intéressants ou susceptibles d'être améliorés.

1.2.1 Matériaux conventionnels

Depuis la découverte de la thermoélectricité en 1821 et pendant plus d'un siècle, les seuls matériaux thermoélectriques connus et étudiés étaient des métaux. À cause de leurs faibles propriétés thermoélectriques, l'utilisation de ces matériaux étaient très limitée. Dans les années 1950, le physicien russe Abram Ioffe découvre les propriétés thermoélectriques que présentent les semi-conducteurs [20]. Ces matériaux présentent des propriétés thermoélectriques beaucoup plus intéressantes que celles des métaux. En effet, les matériaux de faible concentration en porteurs de charges (isolants) donneront les coefficients Seebeck les plus élevés et les conductivité électriques les plus faibles tandis que les matériaux à forte concentration de porteurs (métaux) donneront les conductivités électriques les plus élevées et les coefficients Seebeck les plus faibles. En conséquence, les meilleurs matériaux thermoélectriques appartiendront donc à la classe des matériaux semi-conducteurs. Ces derniers présentent des propriétés intermédiaires entre les métaux et les isolants. La figure 1.3 illustre l'évolution des paramètres thermiques et électriques, dont dépend le facteur de mérite ZT , en fonction de la concentration en porteurs de charges. Le produit du coefficient Seebeck et de la

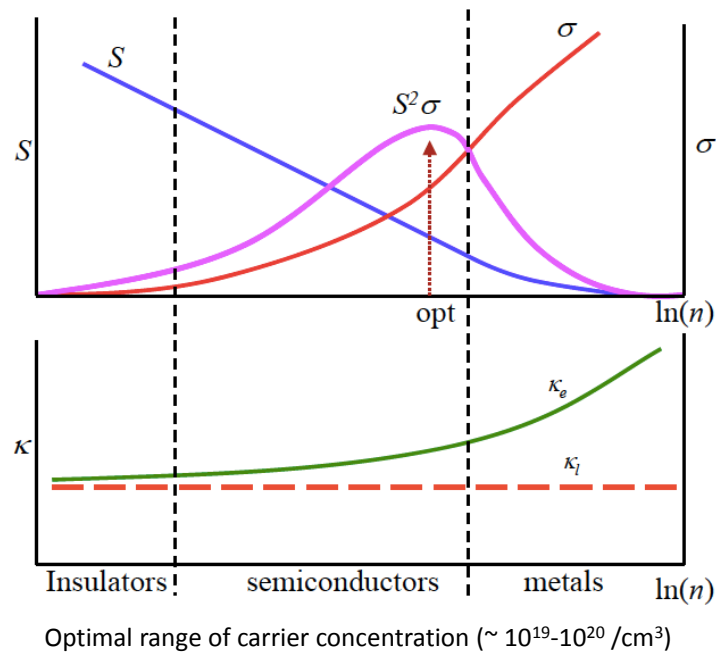


FIGURE 1.3 – Évolution du coefficient Seebeck S , de la conductivité électrique σ ainsi que de la contribution des porteurs de charges κ_e et du réseau κ_l à la conductivité thermique κ en fonction de la concentration des porteurs de charges n dans un matériau thermoélectrique (d'après Rosi [19]).

conductivité électrique ($S^2\sigma$), appelé facteur de puissance, atteint sa valeur optimale pour des concentrations en porteurs de charges allant de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} [10, 19]. Ce qui correspond à des matériaux semi-conducteurs fortement dopés.

La découverte d'Ioffe a donné un nouveau souffle à la recherche dans le domaine de la thermoélectricité et a permis le développement de la majorité des matériaux semi-conducteurs qui sont étudiés jusqu'à nos jours. Parmi ces derniers, nous citons :

- **Matériaux type Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 et leurs dérivés**

Ces matériaux sont les plus répandus et sont parmi les plus rentables pour des dispositifs fonctionnant à des températures proches de l'ambiante. Ils ont des facteurs de mérite proches de 1. Ils peuvent être élaborés en type p ou n (coefficient Seebeck positif ou négatif) en modifiant légèrement leurs stœchiométries. À cause de leurs instabilités chimiques, les alliages de type Bi_2Te_3 ne sont pas utilisés à hautes températures [1].

- **Matériaux type PbTe , SnTe et leurs dérivés**

Ces matériaux sont souvent utilisés à des températures comprises entre 200 °C et 500 °C. Ils ont des facteurs de mérite proches de l'unité autour de 420 °C. Les types p ou n du PbTe peuvent être obtenus par écart à la stœchiométrie ou bien par un dopage de ce matériau avec d'autres éléments [1].

- **Matériaux type Si-Ge**

Grâce à leur bonne stabilité thermique et chimique, les alliages Si-Ge sont souvent utilisés à hautes températures. L'alliage $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ permet un facteur de mérite proche de 1 à environ 870 °C [21].

1.2.2 Matériaux non organiques récents

Malgré l'impulsion donnée par la découverte d'Abram Ioffe, les matériaux thermoélectriques peinent à s'imposer réellement dans le domaine de la génération d'électricité, leurs rendements restent faibles. La figure 1.4 illustre l'efficacité thermodynamique de conversion de la chaleur en électricité d'un matériau TE comparée à celles des autres cycles thermodynamiques. Le rendement des matériaux TE est relié à leur facteurs de mérite par la relation suivante [22–24] :

$$\eta = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_f/T_c}$$

cela est valable quand les propriétés électriques et thermiques du matériau TE sont considérées comme indépendantes de la température. T_c et T_f représentent respectivement les températures du côté chaud et du côté froid du matériau TE.

L'amélioration du rendement η d'un matériau TE passe nécessairement par l'amélioration de son facteur de mérite. Cela requiert une conductivité électrique élevée afin de réduire autant que possible le chauffage du matériau par effet Joule ; un grand coefficient Seebeck pour maximiser la conversion de la chaleur en énergie électrique ou vice versa et enfin une faible conductivité thermique pour réduire la conduction à travers le matériau et pouvoir ainsi maintenir un gradient thermique.

Comme nous l'avons déjà souligné dans l'introduction de ce manuscrit, deux approches principales sont suivies pour augmenter le facteur de mérite et donc le rendement des matériaux thermoélectriques :

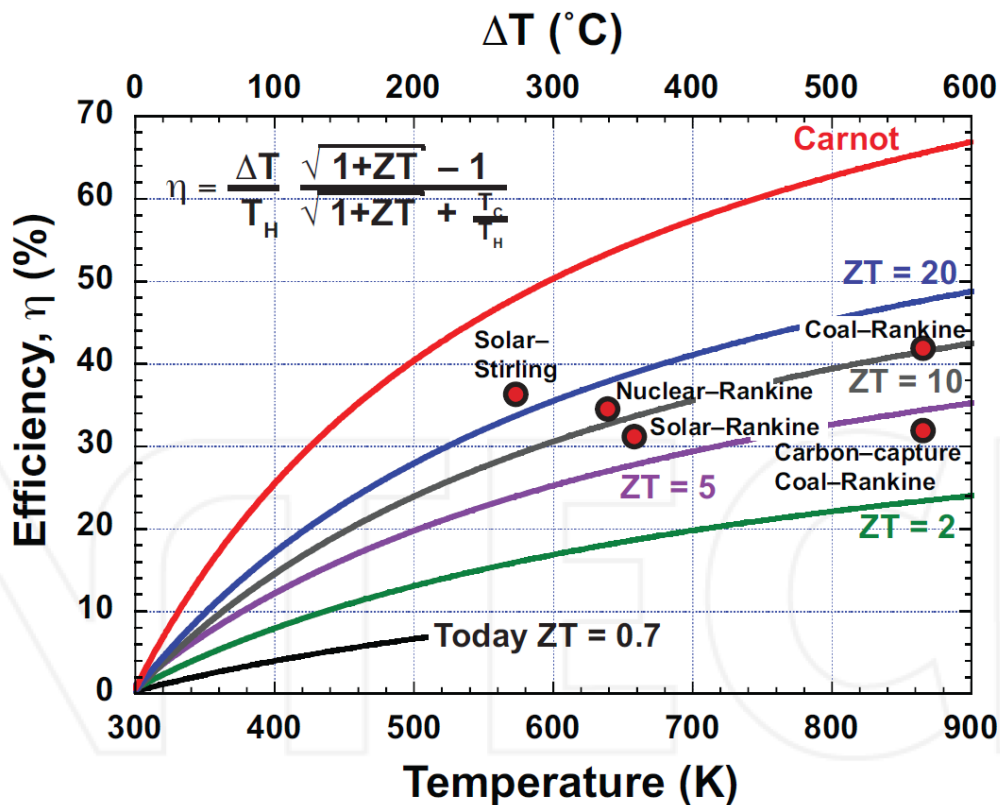


FIGURE 1.4 – Efficacité de conversion de l'énergie thermique en électricité des matériaux thermoélectriques en fonction de leur facteur de mérite ZT . Les rendements de différents cycles thermodynamiques classiques sont aussi présentés à titre de comparaison (d'après DOUGLAS [25]).

a) Développement de matériaux TE de basses dimensionnalités

Des études théoriques [26–28] puis expérimentales [29] ont montré que les matériaux TE présentent des facteurs de mérite plusieurs fois plus élevés aux basses dimensionnalités qu'à l'état massif. Cela est dû à deux effets principaux : le premier est le découplage des conductivités thermique et électrique, cela permet de réduire la conductivité thermique sans altérer la conductivité électrique. Cette réduction est due

à la diminution de la contribution du réseau (diffusion des phonons par les joints de grains). Le deuxième effet est dû au confinement des porteurs de charges modifiant les propriétés de transport électrique (coefficient Seebeck et conductivité électrique) [30]. En 2001, VENKATASUBRAMANIAN *et al.* [29] a rapporté un facteur de mérite de 2,4 obtenu sur un film mince du $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ autour de la température ambiante. En 2012, grâce à l'introduction de nanostructures dans une matrice de tellure de plomb, un facteur de mérite de 2,2 a été atteint autour de 650 °C [31].

b) Développement de nouveaux matériaux à structures complexes

Selon SLACK [32], un bon matériau thermoélectrique doit avoir un comportement suivant le concept de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystal), c'est à dire avoir la conductivité thermique d'un verre et la conductivité électrique d'un bon conducteur. Pour atteindre ce comportement, les matériaux TE semi-conducteurs doivent : former des structures cristallines complexes, avoir des atomes faiblement liés au réseau, avoir un réseau formé d'éléments lourds et avoir des lacunes ou des fluctuations de masse considérables au sein du réseau [1, 10, 27, 30]. Dans ce sens plusieurs familles de matériaux TE sont identifiées et étudiées :

Les clathrates

Les clathrates sont des composés qui ont une « structure cage » dérivées du composé binaire A_8X_{46} . Leurs réseaux d'atomes (X) sont en silicium, en Germanium ou en GaGe. Cette structure cage leur confère la possibilité d'encapsuler des atomes invités (A). Ces derniers sont des atomes lourds (terres-rares ou des alcalino-terreux), ils vont permettre de diffuser les phonons acoustiques dominant le transport thermique par réseau [30, 33]. Les meilleurs facteurs de mérite obtenus avec ces matériaux approchent l'unité autour de 500 °C.

Les skuttérudites

Les skutterudites binaires de la forme MX_3 (avec M un métal de transition de la colonne du cobalt ou le nickel, et X un pnictogène P, As, Sb) sont une famille dérivée du minéral CoAs_3 [30]. L'insertion d'une terre rare dans la structure binaire conduit à une structure cubique remplie $\text{R}_y\text{M}_4\text{X}_{12}$ ($y \sim 1$). Ce remplissage permet d'abaisser fortement la conductivité thermique du réseau de la structure ternaire remplie par rapport à celle des binaires. Les plus faibles valeurs de λ_L ont été observées lorsque la cage est la plus large et donc l'amplitude de vibration est la plus forte. Actuellement, cette famille permet d'atteindre des ZT supérieurs à 1 à des températures d'environ 500 °C. Par des substitutions adéquates permettant de conserver le caractère semi-conducteur/semi-métallique, les valeurs de ZT de ces matériaux peuvent être améliorées de manière

significative [1].

Les phases Zintl

Un matériau TE en phase Zintl a une structure complexe. Il est le produit d'une réaction entre un métal alcalin du groupe 1 ou un alcalino-terreux du groupe 2 et d'un métal de transition ou métalloïde du groupe 13, 14, 15 ou 16 du tableau périodique. Ces matériaux de formule générale $A_{14}MPn_{11}$ présentent un fort potentiel pour des applications à hautes températures. Ils sont présentés comme de véritables candidats pour le remplacement des matériaux Si-Ge à hautes températures. Parmi les plus connus de ces matériaux, nous pouvons citer le $Yb_{14}MnSb_{11}$ qui a donné un ZT proche de l'unité à environ 900 °C [34].

Les Verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont des matériaux vitreux. Ils ont souvent des structures complexes et désordonnées. Ce sont des matériaux thermodynamiquement métastables qui possèdent de l'énergie interne en excès. Les verres de chalcogénures ont l'avantage d'avoir des conductivités thermiques basses et des coefficients Seebeck élevés. Mais leurs résistivités électriques demeurent élevées [1].

Les composés de type semi-Heusler

Les composés de type semi-Heusler dérivent des alliages de Heusler qui ont une formule générale de X_2YZ . Si un des sites des sous-réseaux cubiques à faces centrées formant ces matériaux est vide, alors la phase semi-Heusler XYZ se forme. X et Y sont des métaux de transition et Z est un métalloïde ou un métal. Ces composés présentent des coefficients Seebeck élevés à basses températures. Cependant, leurs conductivités thermiques demeurent trop élevées. Les meilleurs facteurs de mérite obtenus avec ces matériaux sont de l'ordre de 0,7 à environ 500 °C [1, 30].

De nos jours, les matériaux thermoélectriques les plus efficaces sont réalisés à partir d'alliages comportant des matériaux semi-conducteurs relativement rares tels que le bismuth, le tellure et le sélénium. Leurs propriétés thermoélectriques proviennent des interactions complexes entre les nombreux électrons contenus dans les alliages de ces éléments lourds. Cependant ceux-ci sont chers et souvent toxiques. Les recherches actuelles portent sur des matériaux alternatifs, bon marché et ne contenant pas d'éléments toxiques tels que :

Les oxydes

Ces matériaux suscitent de plus en plus d'intérêt car ils sont formés d'éléments non toxiques et ils sont abondants. L'un des avantages de ces matériaux réside dans leur stabilité chimique à hautes températures (atmosphère oxydante). Les oxydes thermoélectriques possèdent des coefficients Seebeck élevés ($S > 100 \mu\text{V.K}^{-1}$) et des conductivités thermiques faibles. Les performances de ces matériaux sont actuellement limitées par leurs résistivités électriques élevées. Parmi les oxydes les plus étudiés ces dernières années, nous retrouvons les cobaltites et les oxydes à misfit [1, 35, 36].

Les composés Mg_2X

Les composés intermétalliques du type Mg_2X ($X = \text{Si}, \text{Ge}$ ou Sn) ainsi que leurs solutions solides sont des matériaux thermoélectriques très prometteurs. Cela est dû aux faits que ces matériaux présentent des facteurs de mérite proches de ceux des matériaux TE conventionnels, les éléments les constituant sont abondants (donc faibles coûts), ils sont non-toxiques et ils supportent des températures élevées [37, 38]. Ce type de matériaux sont notamment étudiés en Russie au sein de l'institut Ioffe et en France dans le cadre du projet RENOTER.

La majorité de ces matériaux TE ne présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes qu'aux hautes températures. En plus des matériaux TE non organiques, la recherche de nouveaux matériaux TE fonctionnant à des températures proches de l'ambiante porte aussi sur des matériaux organiques tels que les polymères conducteurs ou les liquides thermoélectriques.

1.2.3 Matériaux polymères

Pour des applications proches de la température ambiante, les polymères conducteurs peuvent constituer une réelle alternative aux matériaux non organiques. Ces matériaux ont l'avantage d'être : flexibles, légers, moins toxiques et abordables. Les connaissances actuelles des propriétés et phénomènes de conduction dans les matériaux thermoélectriques polymères ne sont pas aussi avancées que celles acquises sur les matériaux inorganiques. Cependant, les travaux déjà menés sur les polymères thermoélectriques permettent déjà d'atteindre des facteurs de mérite de l'ordre de 0,42 à température ambiante en injectant du poly(styrenesulphonate) dans le poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [39, 40]. Récemment, un ZT de 1,02 a été également rapporté pour un matériau à base de poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [41, 42]. Ces matériaux polymères se distinguent surtout par leurs faibles conductivités thermiques [39, 43]. Les recherches actuelles portent sur l'amélioration de leurs propriétés électriques.

1.2.4 Matériaux thermoélectriques liquides

Les effets thermoélectriques que présentent les électrolytes liquides sont connus depuis le 19^{ème} siècle [6]. Ces matériaux ont été très peu étudiés dans un but de génération d'énergie électrique. Depuis quelques années, à cause des défis énergétiques auxquels nous sommes confrontés, ces matériaux suscitent de plus en plus d'attention [5, 44–50]. Ils présentent un intérêt particulier pour des applications à des températures autour de l'ambiante (inférieures à quelques centaines de degrés Celsius).

Comparativement aux solides thermoélectriques semi-conducteurs, les matériaux thermoélectriques liquides (LTE) ont l'avantage d'avoir des coefficients Seebeck élevés (supérieurs à 1 mV.K^{-1}) [6, 44], d'être très faciles à synthétiser et géométriquement flexibles.

Durant ces dernières années, plusieurs matériaux thermoélectriques liquides ont été étudiés, nous pouvons citer :

- Les liquides ioniques qui sont constitués de cations (de type dialkylimidazolium, tétraalkylammonium, etc.) et d'anions (de type tétrafluoroborate, nitrate, etc.),
- Les électrolytes aqueux (de type solutions de ferri/ferrocyanure de potassium)
- Les électrolytes non aqueux (de type tetrabutylammonium nitrate ou tetraoctylphosphonium bromide dans du 1-octanol, tetrabutylammonium nitrate dans de l'éthylène glycol, etc.).

1.2.5 Propriétés physiques de différents matériaux thermoélectriques

Dans un souci de synthèse, un tableau récapitulant les propriétés thermiques et électriques de différents éléments thermoélectriques appartenant aux différentes familles de matériaux citées précédemment est exposé ci-après.

Système	S ($\mu\text{V K}^{-1}$)	σ (S cm^{-1})	κ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	T (K)	ZT	Référence
Bi_2Te_3	~ 240	~ 500	$\sim 1,4$	~ 298	$\sim 0,6$	[51]
$\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$	~ 170	~ 360	$\sim 1,15$	~ 550	$\sim 0,5$	[52]
$\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$	~ 235	~ 588	$\sim 3,6$	~ 1150	$\sim 1,03$	[21]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ Thin-film				~ 300	$\sim 2,4$	[29]
$\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x}$	~ 300	~ 150	$\sim 1,1$	~ 800	~ 1	[53]
$\text{Yb}_{0,19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	~ 220	~ 1000	~ 3	~ 600	~ 1	[54]
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	~ 185	~ 185	$\sim 0,7$	~ 1200	~ 1	[55]
$\text{Hf}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{NiSn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$	~ 200	~ 1300	$\sim 4,5$	~ 873	~ 1	[56]
$(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0,7}\text{CoO}_2$	~ 240	~ 435	~ 3	~ 973	$\sim 0,87$	[57]
Mg_2Si	~ 200	~ 833		~ 823	~ 1	[58]
PEDOT-tosylate	~ 220	~ 67	$\sim 0,37$	T_{amb}	$\sim 0,25$	[59]
PP-PEDOT	~ 100	~ 1270	$\sim 0,37$	T_{amb}	$\sim 1,02$	[41]
dodecanol/TBAN ($c=10^{-1}$ mol l^{-1})	7160	$1,17 \cdot 10^{-5}$	0,169	306	$1,1 \cdot 10^{-4}$	[6]

TABLEAU 1.1 – Propriétés thermiques et électriques de différents matériaux thermoélectriques.

1.3 Principales techniques de caractérisation thermique des matériaux thermoélectriques

Ci-après, une liste non-exhaustive des techniques de mesure, parmi les plus utilisées par la communauté des thermoélectriciens, est présentée.

1.3.1 Méthode Flash

La méthode Flash initialement développée par PARKER *et al.* [60] est une méthode en régime transitoire qui permet de mesurer la diffusivité thermique des matériaux. Cette méthode consiste à envoyer une impulsion lumineuse (lampe flash, laser, etc.) sur la face avant d'un échantillon pendant un laps de temps très court (quelques millisecondes) et de suivre, à l'opposé de la face irradiée, l'évolution temporelle de la température

(fig.1.5). La détection de la température sur la face arrière du matériau peut se faire par différents moyens, une caméra infrarouge, un thermocouple, etc.

Dans un cas expérimental idéal où :

- l'échantillon est optiquement opaque,
 - la durée de l'impulsion est courte,
 - le flux thermique d'excitation est uniformément réparti sur toute la face avant de l'échantillon ,
 - il n'y a pas d'échange thermique avec le milieu environnant (milieu adiabatique),
- l'expression de la température sur la face arrière de l'échantillon est donnée par [61] :

$$T(L, t) = \frac{\dot{g}}{\rho C_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t\right) \right] \quad (1.6)$$

où \dot{g} représente l'énergie absorbée par unité de surface (J.m^{-2}). Les paramètres L , ρ et C_p , α , sont respectivement l'épaisseur, la masse volumique, la capacité et la diffusivité thermiques de l'échantillon. L'évolution de la température en fonction du temps permettra de déterminer la diffusivité thermique du matériau selon la relation :

$$\alpha = 1.38 \frac{L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (1.7)$$

avec $t_{1/2}$, le temps pour lequel la température sur la face arrière de l'échantillon atteint la moitié de sa valeur maximale.

En raison de la difficulté à estimer avec précision le flux thermique (Q), la capacité thermique du matériau est rarement mesurée à l'aide de cette technique. Au sein de la communauté des thermoélectriciens, la DSC est souvent utilisée pour la détermination de la capacité thermique massique (C_p) [51, 62, 63]. Les deux paramètres ainsi obtenus permettront de calculer la conductivité thermique du matériau.

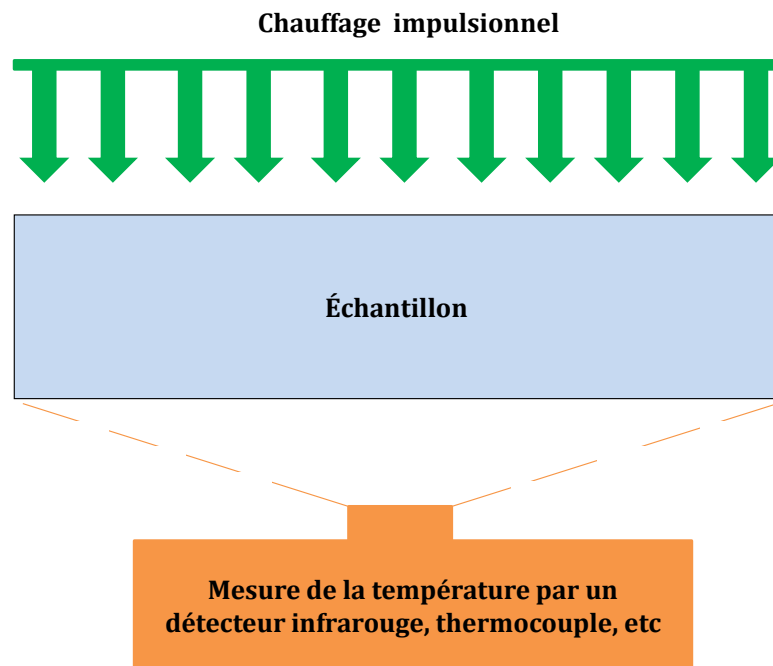


FIGURE 1.5 – Configuration de mesure de la diffusivité thermique par la méthode Flash.

1.3.2 Méthode du Hot Disk

La méthode du Hot Disk permet la mesure des propriétés thermiques (la conductivité et la diffusivité thermiques) de différents types de matériaux (les métaux, les alliages, les céramiques, les poudres, les liquides, etc.). Cette méthode utilise une source de chaleur de forme plane en régime transitoire. Cette source est placée entre deux moitiés de l'échantillon à caractériser dans le cas des matériaux solides, ou bien plongée directement dans l'échantillon pour les poudres et les liquides (fig.1.6). Cette source agit à la fois comme une source de chaleur pour augmenter la température de l'échantillon à caractériser et comme une sonde (thermomètre à résistance) pour enregistrer cette élévation de température. Dans cette configuration, la température est régie par l'équation de diffusion de la chaleur suivante :

$$\alpha \nabla^2 T + \frac{Q}{\rho C_p} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.8)$$

Q représente la puissance thermique volumique (W.m^{-3}) fournie par la source.

La résolution de l'équation (1.8) donnera l'expression de l'évolution de la température à la surface de la sonde en fonction du temps. L'élévation de température ($\Delta \bar{T}(t)$) est dépendante des propriétés thermiques du matériau étudié. Elle est déterminée à

travers la mesure de la résistance électrique $R(t)$ de la sonde [64, 65] :

$$R(t) = R_0[1 + \Lambda \Delta \bar{T}(t)] \quad (1.9)$$

où R_0 est sa résistance initiale de la sonde (à $t = 0$), Λ est un coefficient de proportionnalité (coefficient de température en résistance) relié à la nature de la sonde [64, 65].

L'analyse de l'évolution de cette résistance en fonction du temps permettra d'obtenir la conductivité et la diffusivité thermique du matériau.

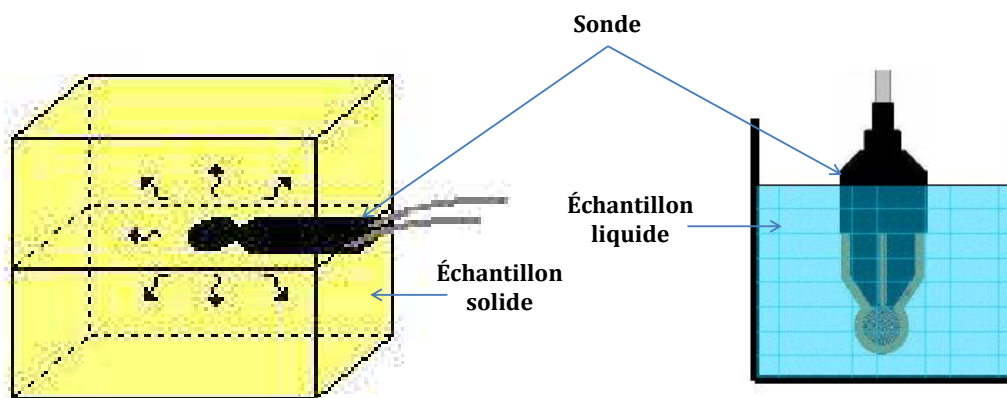


FIGURE 1.6 – Configuration de mesure des propriétés thermiques par la méthode Hot Disk.

1.3.3 Méthode 3ω

La méthode 3ω est une technique de mesure avec contact. Elle permet de caractériser thermiquement différents types de matériaux, allant des couches minces aux matériaux massifs. Dans ce procédé, un fil mince électriquement conducteur (or, argent, platine, etc.) est déposé par évaporation ou pulvérisation sur l'échantillon dont nous souhaitons mesurer la conductivité thermique. Ce fil sert à la fois comme une source de chauffage de l'échantillon et comme un capteur de température.

Le principe de cette technique est basé sur l'injection d'un courant sinusoïdale de

pulsation ω . Ce courant électrique provoquera par effet Joule un échauffement périodique du fil déposé à une pulsation 2ω . Par l'effet thermo-résistif, la résistance électrique du fil métallique évoluera de la même manière que la température. La chaleur générée au sein du fil diffuse dans l'échantillon, la profondeur de pénétration est déterminée par la diffusivité thermique de l'échantillon et la fréquence du courant alternatif injecté [66, 67]. La tension aux bornes du fil comportera une composante de pulsation 3ω . La mesure de cette composante à deux fréquences f_1 et f_2 permettra d'extraire la conductivité thermique (κ) de l'échantillon au travers de la formule suivante [68] :

$$\kappa = \frac{V^3 \ln(f_2/f_1)}{4\pi l R^2 (V_{3,1} - V_{3,2})} \frac{dR}{dT} \quad (1.10)$$

où V représente la tension aux bornes du fil à une pulsation ω . R la résistance moyenne du fil métallique qui a une longueur l . $V_{3,1}$ est la composante 3ω de la tension (troisième harmonique) à la fréquence f_1 . $V_{3,2}$ est la composante 3ω de la tension à la fréquence f_2 .

Le principe de mesure est illustré par la figure 1.7. La différence majeure entre cette technique et les autres techniques de mesure avec contact est l'exploitation de la dépendance de la température en fonction de la fréquence au lieu du temps [68].

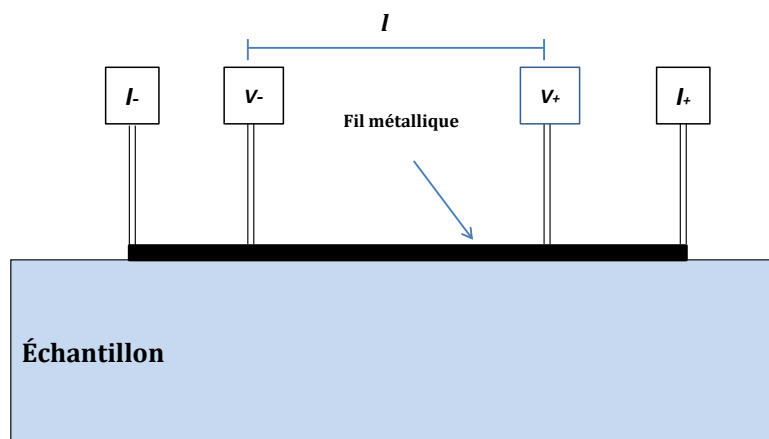


FIGURE 1.7 – Configuration de mesure de la conductivité thermique par la technique 3ω .

1.3.4 Radiométrie photothermique infrarouge

La radiométrie photothermique infrarouge est une technique non destructive et sans contact de caractérisation thermique des matériaux [69]. Elle consiste en la détection d'un rayonnement infrarouge (IR) émis par un matériau suite à une variation périodique de sa température de surface. La variation de flux du rayonnement infrarouge émis par un matériau illuminé par un laser modulé est proportionnelle à la variation de sa température de surface (dans le cas des faibles changements de températures). Le rayonnement IR est capté par une cellule photoélectrique (HgCdTe, PbS, InSb, ...etc) qui le convertit en signal électrique. L'expression complexe de ce signal électrique est donné par [70] :

$$S(f) = \Gamma(f)T_m \quad (1.11)$$

L'amplitude et la phase de ce signal qui sont fonction de la fréquence d'illumination (f) sont récupérées par un amplificateur à détection synchrone relié électriquement au capteur IR. Le terme $\Gamma(f)$ représente une fonction de transfert électronique dépendante de la fréquence. Les paramètres thermiques du matériau sont contenus dans le terme (T_m) qui représente la variation de la température à la surface du matériau [70]. Si

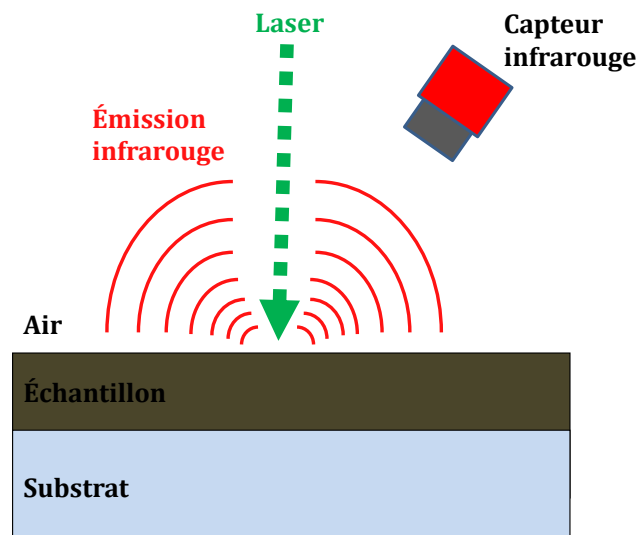


FIGURE 1.8 – Configuration de mesure des propriétés thermiques de matériaux solides par radiométrie photothermique infrarouge en face avant.

nous considérons que le matériau est opaque à la lumière incidente et que le flux de chaleur peut être considéré comme unidimensionnel, alors la température sur la surface illuminée est exprimée par :

$$T_m = \frac{F_0}{2k_s\sigma_s} \frac{1 + \gamma_{sb} \exp(-2\sigma_s L_s)}{1 - \gamma_{sb} \exp(-2\sigma_s L_s)} \quad (1.12)$$

où F_0 représente la densité de flux thermique générée par l'excitation lumineuse. Les indices s, b indiquent respectivement l'échantillon et le substrat ; L_s est l'épaisseur de l'échantillon ; γ_{sb} représente le coefficient de réflexion des ondes thermiques à l'interface échantillon-substrat ; k_s est la conductivité thermique du matériau ; le nombre d'onde complexe de l'échantillon (σ_s) qui dépend de la diffusivité thermique (α) est donné par : $\sigma_s = (1 + i) \sqrt{\pi f / \alpha}$.

Devant la difficulté d'estimer la fonction de transfert électronique $\Gamma(f)$, le signal électrique récupéré à l'aide du détecteur synchrone doit être normalisé. Pour cela, deux balayages en fréquence sont effectués en posant l'échantillon sur deux substrats différents dont les paramètres thermiques sont bien connus. Les deux balayages doivent se faire dans des conditions identiques. Le principe de mesure est illustré par la figure 1.8.

Le signal normalisé ainsi obtenu ne sera dépendant que des paramètres thermiques du matériau étudié et de ceux des substrats. Dans le cas d'un matériaux thermiquement épais, le signal normalisé se réduit à [71] :

$$\mathbf{S}_n(f) = \frac{1 + (\gamma_{sb} - 1) \exp(-2\sigma_s L_s)}{1 - (\gamma_{sb} - 1) \exp(-2\sigma_s L_s)} \quad (1.13)$$

La résolution numérique ou analytique de l'équation (1.13) permettra l'accès à la diffusivité et à l'effusivité thermiques du matériau.

1.3.5 Technique photothermoélectrique

La technique photothermoélectrique (PTE) a été développée au sein de l'équipe "phénomènes de transport thermique" de notre laboratoire. Elle permet une détermination directe de la diffusivité (α) et de l'effusivité (e) thermiques des matériaux thermoélectriques solides. La combinaison de ces deux paramètres permet de remonter à la conductivité thermique (κ) en utilisant la relation $\kappa = e\sqrt{\alpha}$.

La technique est basée sur l'exploitation de l'effet Seebeck qui apparait dans les matériaux thermoélectriques. L'illumination de l'une des deux faces d'un matériau thermoélectrique (TE) par un laser créera un gradient thermique au sein du matériau (fig.1.9). La différence de température ΔT entre les deux faces du matériau va générer

par effet Seebeck une tension électrique ΔV :

$$\Delta V = - S \Delta T \quad (1.14)$$

où S représente le coefficient Seebeck.

Distribution de la température lors d'un transfert thermique 1D

La figure 1.10 montre la configuration du système étudié qui consiste en un échantillon thermoélectrique (milieu 1) intercalé entre 2 milieux thermiquement semi-infinis l'air : (milieu 0) et un substrat (milieu 2). Dans le cas d'une excitation périodique et d'un transfert thermique unidimensionnel le long de l'axe z dans un milieu i (fig.1.10), l'équation de la chaleur en l'absence de source interne de chaleur se réduit à l'équation suivante :

$$\frac{d^2 \bar{T}_i}{dz^2} - \sigma_i^2 \bar{T}_i = 0 \quad (1.15)$$

avec $\sigma_i^2 = j\omega/\alpha_i$ où $j^2 = -1$ et $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence de modulation et α_i étant la diffusivité thermique du milieu (i) considéré. La solution générale à cette équation différentielle s'écrit :

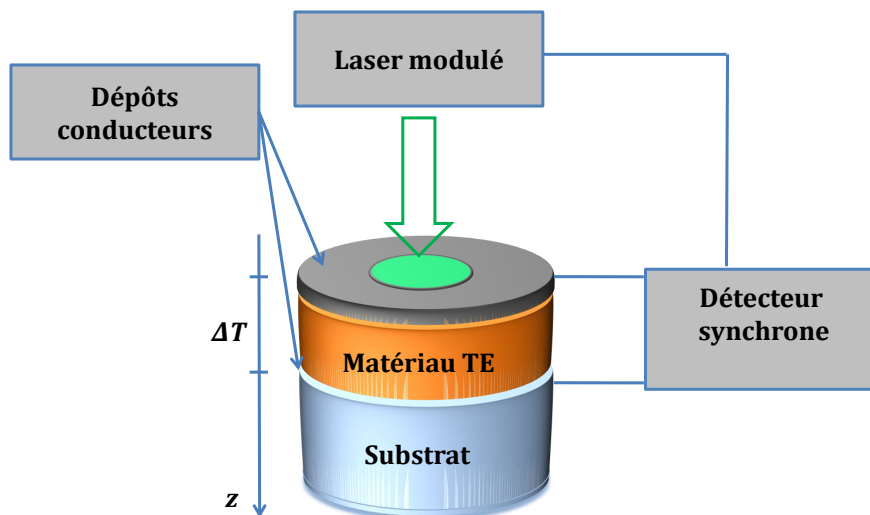


FIGURE 1.9 – Principe de mesure des paramètres thermiques des matériaux thermoélectriques par la technique PTE.

$$\bar{T}_i(z, \omega) = A_i \exp(-\sigma_i z) + B_i \exp(\sigma_i z) \quad (1.16)$$

Cette expression peut être réécrite pour chacune des couches ($i = 0, 1, 2$) du système étudié (fig.1.10) :

$$\bar{T}_0(z, \omega) = A_0 \exp(-\sigma_0 z) + B_0 \exp(\sigma_0 z), \quad -\infty \leq z \leq 0 \quad (1.17)$$

$$\bar{T}_1(z, \omega) = A_1 \exp(-\sigma_1 z) + B_1 \exp(\sigma_1 z), \quad 0 \leq z \leq L_1 \quad (1.18)$$

$$\bar{T}_2(z, \omega) = A_2 \exp(-\sigma_2(z - L_1)) + B_2 \exp(\sigma_2(z - L_1)), \quad L_1 \leq z \leq +\infty \quad (1.19)$$

À partir des conditions aux limites, les coefficients $A_0, A_1, A_2, B_0, B_1, B_2$ peuvent être déterminées. La continuité de la température (conditions de Dirichlet) entre les différentes couches permet d'écrire :

$$\bar{T}_0(z = -\infty) = 0 \quad (1.20)$$

$$\bar{T}_0(z = 0) = \bar{T}_1(z = 0) \quad (1.21)$$

$$\bar{T}_1(z = L_1) = \bar{T}_2(z = L_1) \quad (1.22)$$

$$\bar{T}_2(z = +\infty) = 0 \quad (1.23)$$

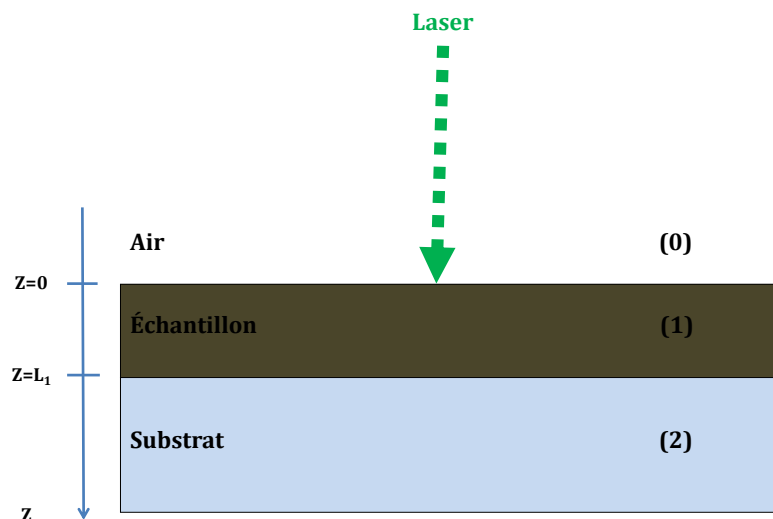


FIGURE 1.10 – Configuration de la cellule photothermoélectrique.

La surface de l'échantillon ($z=0$) est soumise à une densité de flux thermique modulé et uniforme $F = \frac{F_0}{2} \exp(j\omega t)$. Vu que nous travaillons dans le domaine fréquentiel, le terme temporel $\exp(j\omega t)$ ne va pas être repris dans les développements qui vont suivre.

Si nous considérons que les flux thermiques dans cet échantillon sont régis uniquement par la loi de Fourier, les conditions de continuité de ces flux aux interfaces (conditions de Neumann) s'écrivent :

$$-\kappa_0 \left. \frac{d\bar{T}_0}{dz} \right|_{z=0} + \frac{F_0}{2} = -\kappa_1 \left. \frac{d\bar{T}_1}{dz} \right|_{z=0} \quad (1.24)$$

$$-\kappa_1 \left. \frac{d\bar{T}_1}{dz} \right|_{z=L_1} = -\kappa_2 \left. \frac{d\bar{T}_2}{dz} \right|_{z=L_1} \quad (1.25)$$

L'application de ces conditions aux limites en tenant compte des équations 1.17-1.19 permet d'obtenir le système d'équations suivant :

$$\bar{T}_0 = B_0 \exp(\sigma_0 z) \quad , \quad A_0 = 0 \quad (1.26)$$

$$A_1 + B_1 = B_0 \quad (1.27)$$

$$\bar{T}_2 = A_2 \exp(-\sigma_2 z) \quad , \quad B_2 = 0 \quad (1.28)$$

$$A_1 \exp(-\sigma_1 L_1) + B_1 \exp(\sigma_1 L_1) = A_2 \quad (1.29)$$

$$-k_0 \sigma_0 B_0 + \frac{F_0}{2} = k_1 \sigma_1 A_1 - k_1 \sigma_1 B_1 \quad (1.30)$$

$$k_1 \sigma_1 A_1 \exp(-\sigma_1 L_1) - k_1 \sigma_1 B_1 \exp(\sigma_1 L_1) = k_2 \sigma_2 A_2 \quad (1.31)$$

En résolvant ce système d'équations, nous obtenons l'ensemble des coefficients $A_0, A_1, A_2, B_0, B_1, B_2$. Les coefficients A_1, B_1 qui interviennent dans l'expression de la température de l'échantillon \bar{T}_1 sont :

$$A_1 = \frac{F_0}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 + b_{01})} \left(\frac{1}{1 - \gamma_{10} \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \right)$$

$$B_1 = \frac{F_0}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 + b_{01})} \left(\frac{\gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)}{1 - \gamma_{10} \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \right)$$

En introduisant ces termes dans l'expression de \bar{T}_1 , nous obtenons finalement :

$$\bar{T}_1(z, \omega) = \frac{F_0}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 + b_{01})} \left[\frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 (L_1 - z))}{1 - \gamma_{10} \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \right] \exp(-\sigma_1 z) \quad (1.32)$$

avec γ_{ij} le coefficient de réflexion des ondes thermiques qui est donné par :

$$\gamma_{ij} = \frac{b_{ij} - 1}{b_{ij} + 1}, \quad b_{ij} = \frac{e_i}{e_j}$$

e_i ou e_j sont les effusivités thermiques des milieux considérés.

Expression de la tension électrique lors d'un transfert 1D

À partir de la relation 1.14, la différence du potentiel $\Delta\bar{V}$ mesurée aux bornes de l'échantillon d'épaisseur L_1 s'écrit :

$$\Delta\bar{V}(\omega) = \bar{V}(z=0, \omega) - \bar{V}(z=L_1, \omega) = -S_1 \left[\bar{T}_1(z=0, \omega) - \bar{T}_1(z=L_1, \omega) \right] \quad (1.33)$$

En remplaçant \bar{T}_1 par son expression donnée par l'équation (1.32), nous obtenons :

$$\Delta\bar{V}(\omega) = \frac{-S_1 F_0}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 + b_{01})} \left(\frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1) - (1 + \gamma_{12}) \exp(-\sigma_1 L_1)}{1 - \gamma_{10} \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \right) \quad (1.34)$$

Afin d'éliminer les grandeurs difficilement quantifiables ou maîtrisables tels que la densité de puissance du faisceau thermique où la fonction de transfert électronique de la chaîne de mesure, le signal photothermoélectrique doit être normalisé. Le signal normalisé $\Delta V_n(\omega)$ correspond au rapport du signal obtenu avec un substrat $\Delta\bar{V}(\omega)$ sur le signal obtenu sans substrat $\Delta\bar{V}_0(\omega)$ [8] :

$$\Delta\bar{V}_n(\omega) = \frac{\Delta\bar{V}(\omega)}{\Delta\bar{V}_0(\omega)} = 1 + \frac{(1 - \gamma_{12}) \exp(-\sigma_1 L_1)}{1 - \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \quad (1.35)$$

Cette expression contient uniquement les paramètres thermiques du matériau TE étudié, de l'air et du substrat sur lequel ce matériau est déposé. La résolution analytique ou numérique (ajustement numérique par la méthode des moindres carrés) de l'équation (1.35) permet de déterminer la diffusivité et l'effusivité thermiques et par conséquent la conductivité thermique de l'échantillon étudié.

Chapitre **2**

Théorie du signal photothermoélectrique

2.1 Introduction

La technique photothermoélectrique (PTE), décrite dans la partie 1.3.5, est le fruit de plusieurs travaux réalisés au sein de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires [8, 9, 72]. Plusieurs matériaux thermoélectriques (TE) ont été caractérisés thermiquement en utilisant cette technique. Parmi ces derniers, nous pouvons citer : du trisulfure du titane (TiS_3) et des nanocomposites à base du polyaniline dopés aux nanotubes de carbone oxydés ou non oxydés. En dépit de ces premiers résultats obtenus sur des matériaux TE à faibles conductivités électriques, la technique a montré des limites dès qu'on s'est intéressé à la caractérisation thermique de matériaux TE qui ont une conductivité électrique élevée ($> 10^3 \text{ S.m}^{-1}$) tels que le $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$.

En effet, le modèle décrit par l'équation (1.35) ne rend pas compte fidèlement des signaux expérimentaux fournis par les matériaux TE bons conducteurs électriques. Cela est d'autant plus valable dans le domaine de fréquences où on est le plus sensible aux paramètres thermiques des matériaux étudiés. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine du décalage entre le modèle théorique et les signaux expérimentaux :

- La non-prise en compte du couplage des phénomènes de transport thermiques et électriques lors de l'expression de la température et du signal photothermoélectrique.
- La non-prise en compte de la forme gaussienne du spot laser utilisé pour la création d'un gradient thermique au sein des échantillons thermoélectriques.

Dans ce chapitre, nous proposons donc de compléter et d'étendre la théorie de la technique PTE présentée dans la partie 1.3.5. La théorie du signal photothermoélectrique va être établie ici à l'aide du formalisme d'Onsager. Ce développement plus général permettra de mettre en évidence l'influence des phénomènes que nous venons d'énumérer et qui ne pouvaient être prévus par la précédente approche.

2.2 Couplage entre champ de température et champ électrique

2.2.1 Régime continu

Lorsqu'il existe un gradient d'une grandeur intensive dans un système, un flux de la grandeur extensive associée à cette dernière apparaîtra. Par exemple, quand une différence de température existe entre deux points, apparaît alors un flux de chaleur (plus exactement d'entropie) qui tend à réduire la différence de température initiale (loi de Fourier). Ou encore, quand on impose une différence de potentiel électrique, il en résulte un courant électrique qui tend également à diminuer le déséquilibre initial (loi d'Ohm). Pour un certain nombre de phénomènes, il arrive qu'une différence d'une grandeur intensive soit à l'origine d'un flux d'une grandeur extensive qui ne lui est pas associée. C'est le cas de la thermoélectricité où une différence de température conduira à l'apparition d'un courant électrique et réciproquement une différence de potentiel électrique sera à l'origine d'un flux de chaleur, on parle alors de couplage.

Lars Onsager a montré que les flux sont reliés aux forces thermodynamiques au travers des lois dites de réciprocité [73]. En effet, pour des systèmes hors équilibre mais suffisamment proches de celui-ci pour que l'on puisse admettre l'existence d'un équilibre local, les flux J sont reliés aux forces thermodynamiques X par des combinaisons linéaires de la forme [73, 74] :

$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \vec{X}_j \quad (2.1)$$

Les termes L_{ij} sont des coefficients de conduction, avec $L_{ij}=L_{ji}$ en l'absence d'un champ magnétique et de la force de Coriolis. Dans le cas des matériaux thermoélectriques, les relations de réciprocité prennent la forme suivante [23] :

$$\vec{J}_Q = \frac{T^2}{e} \sigma_T S \left(-\frac{1}{T} \nabla \mu_e \right) + (T^3 \sigma_T S^2 + T^2 \kappa_J) \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.2)$$

$$\vec{J}_N = \frac{T}{e^2} \sigma_T \left(-\frac{1}{T} \nabla \mu_e \right) + \frac{T^2}{e} \sigma_T S \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.3)$$

J_Q et J_N sont respectivement les densités de flux thermique et de flux de particules chargées où T représente la température, σ_T la conductivité électrique à température constante, S le coefficient Seebeck, κ_J la conductivité thermique à courant nul, μ_e le potentiel électrochimique et e la charge électrique élémentaire.

En réorganisant les expressions précédentes, en posant la densité de courant électrique $\vec{J} = e \vec{J}_N$ et en utilisant les expressions locales suivantes $\vec{E} = -\frac{\nabla \mu_e}{e}$ et $\nabla \left(\frac{1}{T} \right) =$

$-\frac{1}{T^2}\nabla T$, avec \vec{E} le vecteur du champ électrique, nous obtenons [23] :

$$\vec{J}_Q = S T \vec{J} - \kappa_J \nabla T \quad (2.4)$$

$$\vec{J} = \sigma_T \vec{E} - \sigma_T S \nabla T \quad (2.5)$$

Ces deux relations décrivent entièrement les flux thermiques et électriques au sein d'un matériau thermoélectrique ainsi que leur couplage.

En suivant une démarche similaire à celle consistant à retrouver l'équation de la chaleur à partir de la loi de Fourier, nous exprimerons ici les équations différentielles couplées décrivant les bilans thermiques et électriques au sein d'un matériau thermo-électrique homogène. Il est bien connu que l'équation de la chaleur dans un matériau TE s'écrit :

$$\rho c_p \frac{\delta T}{\delta t} + \nabla \cdot \vec{J}_Q = \dot{q} \quad (2.6)$$

avec ρ la masse volumique, c_p la capacité thermique massique et \dot{q} la production interne de chaleur [W.m^{-3}]. L'équation de continuité de la densité de courant électrique s'écrit [75] :

$$\nabla \cdot \left(\vec{J} + \frac{\delta \vec{D}}{\delta t} \right) = 0 \quad (2.7)$$

Où \vec{D} représente le champ d'induction électrique [C.m^{-2}].

En injectant d'une part l'équation 2.4 dans l'équation 2.6 et en reportant d'autre part l'équation 2.5 dans l'équation 2.7, avec $\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \vec{P}$ (ici le vecteur polarisation $\vec{P} = 0$), nous obtenons :

$$\rho c_p \frac{\delta T}{\delta t} + \nabla \cdot (S T \vec{J} - \kappa_J \nabla T) = \dot{q} \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \left(\sigma_T \vec{E} - \sigma_T S \nabla T + \epsilon \frac{\delta \vec{E}}{\delta t} \right) = 0 \quad (2.9)$$

La grandeur ϵ représente la permittivité diélectrique du matériau TE étudié.

En reportant l'expression 2.5 du flux de particules dans l'équation 2.8, en posant $\vec{E} = -\nabla V$ (en l'absence de champ magnétique variable) et en supposant que les variations de température et de potentiel soient suffisamment faibles pour que l'on puisse considérer les coefficients thermodynamiques comme constants, les relations 2.8 et 2.9 deviennent respectivement [76] :

$$\rho c_p \frac{\delta T}{\delta t} - \sigma_T S T \nabla^2 V - (\sigma_T S^2 T + \kappa_J) \nabla^2 T = \dot{q} \quad (2.10)$$

$$\sigma_T \nabla^2 V + \sigma_T S \nabla^2 T + \epsilon \nabla^2 \frac{\delta V}{\delta t} = 0 \quad (2.11)$$

Ces deux équations font état des bilans thermiques et électriques au sein d'un matériau TE.

2.2.2 Régime harmonique

Comme nous l'avons présenté précédemment, la technique PTE est basée sur le traitement d'un signal modulé délivré par un matériau TE. Afin d'étudier l'influence du couplage thermoélectrique sur le signal photothermoélectrique, les équations 2.10 et 2.11 doivent être adaptées au régime harmonique. Dans ce sens, une transformation de Fourier est appliquée aux deux équations respectivement. Cette opération donne :

$$\rho c_p j \omega \bar{T} - \sigma_T S T \nabla^2 \bar{V} - (\sigma_T S^2 T + \kappa_J) \nabla^2 \bar{T} = \bar{q} \quad (2.12)$$

$$\sigma_T \nabla^2 \bar{V} + \sigma_T S \nabla^2 \bar{T} + j \omega \epsilon \nabla^2 \bar{V} = 0 \quad (2.13)$$

avec $j^2 = -1$ et $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence de modulation, \bar{T} et \bar{V} sont respectivement les composantes modulées de la température et du potentiel électrique. L'équation 2.13 peut être réécrite de la manière suivante :

$$\nabla^2 \bar{V} = -\frac{\sigma_T S}{\sigma_T + j \omega \epsilon} \nabla^2 \bar{T} \quad (2.14)$$

Finalement, en incorporant cette dernière relation dans la relation 2.12, nous obtenons :

$$\rho c_p j \omega \bar{T} + \left(\sigma_T S^2 T \left(\frac{\sigma_T}{\sigma_T + j \omega \epsilon} - 1 \right) - \kappa_J \right) \nabla^2 \bar{T} = \bar{q} \quad (2.15)$$

À partir de cette équation, nous pouvons observer que lorsque la condition $\omega \epsilon \ll \sigma_T$ est vérifiée, ce qui est le cas pour les matériaux thermoélectriques les plus étudiés, l'équation 2.15 se réduit à l'équation classique de la chaleur en régime harmonique (1.15) étudiée dans la section 1.3.5.

$$\rho c_p j \omega \bar{T} - \kappa_J \nabla^2 \bar{T} = \bar{q} \quad (2.16)$$

Ce résultat est particulièrement intéressant car il montre qu'en régime harmonique la distribution de température dépendra uniquement de la conductivité thermique intrinsèque du matériau TE. Pour que l'effet du couplage puisse apparaître sur la distribution de température et donc sur l'allure du signal PTE, il faudrait que $\omega \epsilon$ soit

du même ordre de grandeur que σ_T . Cela est peu susceptible de se produire car :

- Les gammes de fréquences dans lesquelles les matériaux thermoélectriques usuels sont investigués ne sont pas très élevés.
- Le produit de la pulsation d'excitation (ω) et de la constante diélectrique (ϵ) de la majorité des matériaux TE est négligeable devant leurs conductivités électriques.

Au final, nous pouvons conclure que le décalage entre le signal PTE théorique, obtenu avec l'équation (1.35), et les signaux expérimentaux délivrés par certains matériaux TE ne provient pas du couplage thermoélectrique non pris en compte lors de l'expression de la température et du signal photothermoélectrique dans la section 1.3.5.

À présent, nous abordons le deuxième point qui pouvait être à l'origine de l'écart entre les signaux PTE théoriques et expérimentaux. Il s'agit de la non prise en compte de la nature gaussienne de l'excitation thermique.

2.3 Effet de la nature gaussienne de l'excitation thermique sur le signal photothermoélectrique

Pour étudier l'influence de la nature gaussienne de l'excitation thermique sur le signal photothermoélectrique, nous allons simuler, à l'aide de la méthode des éléments finis, la distribution du potentiel électrique au sein de différents matériaux thermoélectriques.

2.3.1 Méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis (MEF) permet de trouver une solution approchée à des équations aux dérivées partielles (EDP) dans une partie d'un espace (appelée domaine Ω) où les phénomènes modélisés dépendent de conditions aux limites ($\delta\Omega$). Le principe consiste à discrétiser l'espace à l'aide d'un maillage. Chacune des cellules (sous domaines) de ce maillage constitue un élément fini. Pour chacun des éléments du système modélisé, une approximation linéaire des EDP est réalisée. Un système d'équations écrit sous forme matricielle existe alors pour chaque sous domaine. Ce système d'équations est résolu aux nœuds du maillage. La solution dépendant des conditions aux limites, les systèmes matriciels en chaque nœuds doivent être rassemblés dans une matrice globale appelée matrice de rigidité (*stiffness matrix*) pour être résolus. La solution est uniquement connue aux nœuds du réseau et en raison de la discrétisation de l'espace, la qualité du résultat sera fonction de la densité du maillage. Un compromis entre précision et temps de calcul doit ainsi être trouvé.

Afin de modéliser l'effet de la distribution gaussienne de la source d'excitation ther-

mique sur le signal photothermoélectrique, nous considérons le système multicouche de la figure 2.1. L'échantillon d'épaisseur L_1 se trouve compris entre deux fines couches conductrices d'épaisseurs L_d . Cet ensemble repose sur un substrat d'épaisseur L_2 .

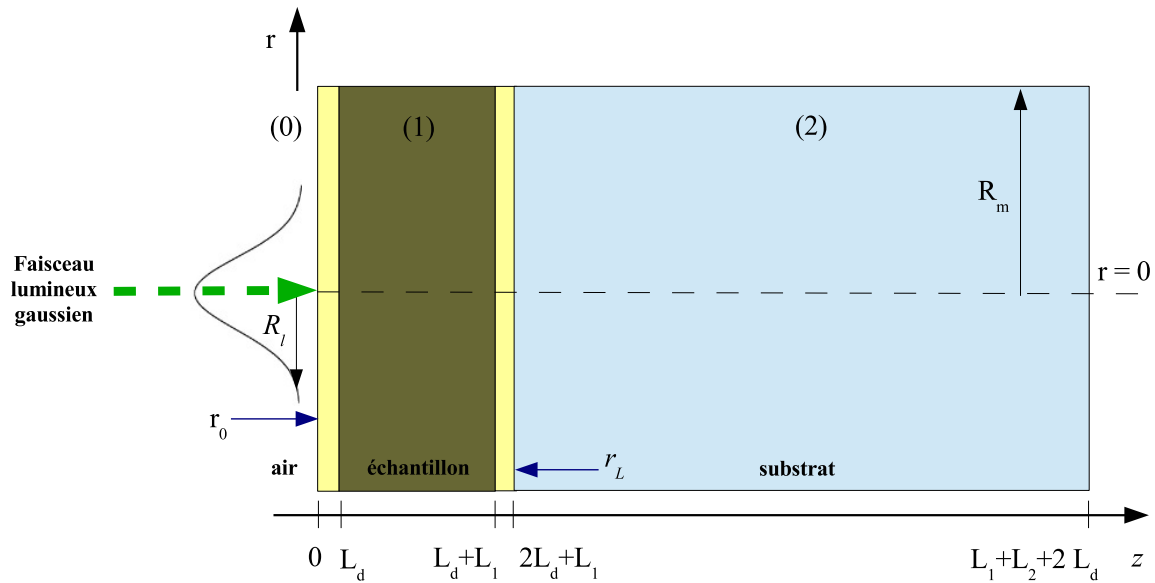


FIGURE 2.1 – Configuration de la cellule utilisée pour la modélisation du signal photothermoélectrique par la méthode des éléments finis.

Chaque domaine Ω_i est décrit par un système d'équations aux dérivées partielles de type elliptique comme suit :

$$-\nabla \cdot (\underline{\mathbf{c}} \otimes \nabla \mathbf{u}) + \underline{\mathbf{a}} \mathbf{u} = \mathcal{F} \quad (2.17)$$

En comparant avec les équations 2.12 et 2.13, les différents coefficients peuvent être exprimés par :

$$\underline{\mathbf{a}} = \begin{bmatrix} \rho c_p j \omega & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{u} = \begin{bmatrix} \bar{T} \\ \bar{V} \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

$$\underline{\mathbf{c}} = \begin{bmatrix} \kappa + \sigma_T S^2 T & \sigma_T S T \\ \sigma_T S & \sigma_T + \epsilon j \omega \end{bmatrix}, \quad \mathcal{F} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

Sur la face avant ($z=0$) et le pourtour latéral du domaine Ω les conditions aux limites de Neumann (condition sur les flux) sont appliquées. Donc, à $z=0$, un flux thermique

est apporté par un faisceau lumineux gaussien de rayon R_l ¹ et aucun courant électrique ne traverse cette frontière. Mathématiquement, cela se traduit par :

$$\underline{c} \otimes \nabla \mathbf{u}|_{z=0} = \begin{bmatrix} \frac{F_0}{2} \exp(-r^2/R_l^2) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Au niveau des parois latérales ($r = R_m$), nous supposons qu'aucun flux de chaleur ou de charge ne traverse la frontière entre l'échantillon et son environnement, cela s'écrit :

$$\underline{c} \otimes \nabla \mathbf{u}|_{r=R_m} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

On considère aussi que la face arrière du système ($z = L_1 + 2L_d + L_2$) est suffisamment éloignée de la face avant pour que l'onde thermique puisse l'atteindre. En conséquence, la température et le potentiel électrique ne sont pas influencés et donc posés égaux à 0 (conditions de Dirichlet), ce qui donne :

$$\mathbf{u}|_{z=L_1+L_2+2L_d} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

En introduisant ce modèle dans un logiciel supportant la simulation par la MEF (type Matlab, Ansys ou Comsol), la distribution théorique de la température et du potentiel électrique dans un matériau TE peut être déterminée, en fonction de la position dans l'espace (z et r) et de la fréquence de modulation. Les systèmes étudiés ici sont supposés avoir une symétrie circulaire. Dans ce qui suit, deux types de matériaux TE seront théoriquement investigués par la MEF, un matériau TE de faible conductivité électrique (TiS₃) et un matériau TE à conductivité électrique élevée (Bi₂Te_{2,4}Se_{0,6}).

2.3.2 Cas des matériaux thermoélectriques à faibles conductivités électriques

Dans cette étude, nous avons simulé la distribution du potentiel électrique dans un matériau TE à faible conductivité électrique en utilisant les équations 2.12 et 2.13. Pour cela, le résolveur PDE "Partial Differential Equations" de Matlab a été utilisé.

Les propriétés du matériau TE (TiS₃), des fines couches conductrices (en or) et du substrat (eau) utilisées lors de ces simulations sont reportées dans le tableau 2.1. La surface du matériau TE ($z = 0$) est illuminée par un faisceau lumineux gaussien de rayon $R_l = 6$ mm et d'intensité $F = 9726$ W.m⁻² centré en $r = 0$. La fréquence de modulation de cette source est $f = 1$ Hz. Le matériau TE est supposé circulaire, son rayon $R_m = 1$ cm et son épaisseur $L_1 = 500$ μm. Ces paramètres sont choisis de manière à se rapprocher

1. Le rayon du faisceau laser est défini comme la distance séparant le centre et le point où l'intensité lumineuse est égale à "exp(-1) x l'intensité lumineuse au centre du faisceau".

le plus possible de nos conditions expérimentales. Il est à noter que les coefficients Seebeck des couches conductrices et du substrat n'ont pas été pris en compte dans ces simulations. Celui du TiS_3 a été pris égal à $-570 \mu\text{V.K}^{-1}$ [77].

Les figures 2.2 et 2.3 montrent la distribution de l'amplitude et de la phase du potentiel électrique sur les deux surfaces de ce type de matériaux. Sur ces deux figures, nous observons une distribution non homogène de l'amplitude et de la phase du signal obtenu. Cette distribution de potentiel est à l'image de la nature gaussienne du chauffage. Ainsi, nous ne pouvons pas utiliser le modèle 1D tel que présenté dans la section 1.3.5.

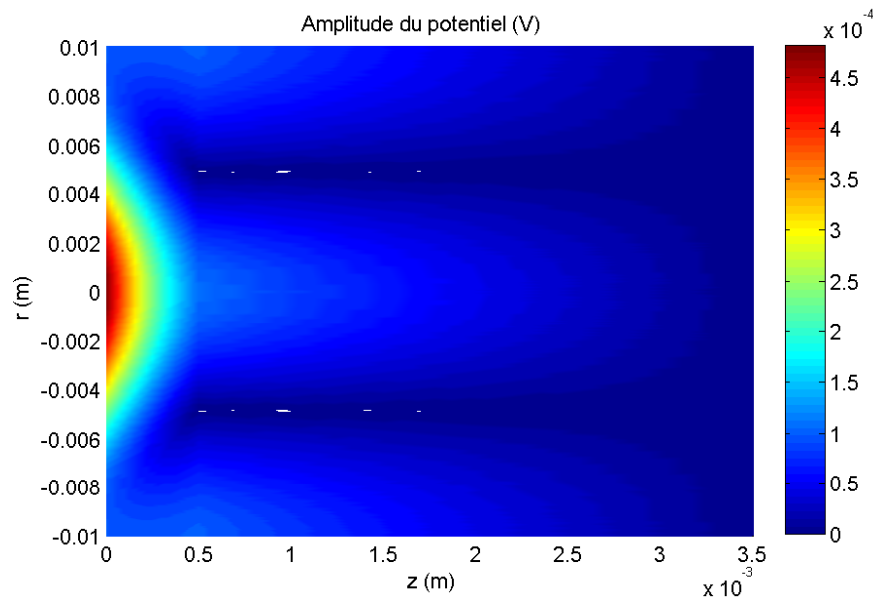


FIGURE 2.2 – Distribution de l'amplitude du potentiel électrique (V) dans un matériau thermoélectrique (TiS_3) de conductivité électrique faible (de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur) et dans le substrat suite à une excitation thermique de forme gaussienne (6 mm de rayon) modulée à 1 Hz

matériau	κ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	C_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	σ_T (S.m^{-1})	ϵ ($8,85.10^{-12}\text{F.m}^{-1}$)	ρ (kg.m^{-3})
TiS_3	1,81	710	71	20^a	3220^b
Or	317	129	$45,6.10^6$	–	19400
Eau	0,6	4185	$5,5.10^{-4}$	78,5	1000

TABLEAU 2.1 – Paramètres physiques du trisulfure de titane (TiS_3), de l'or et de l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

a. 78.

b. 79.

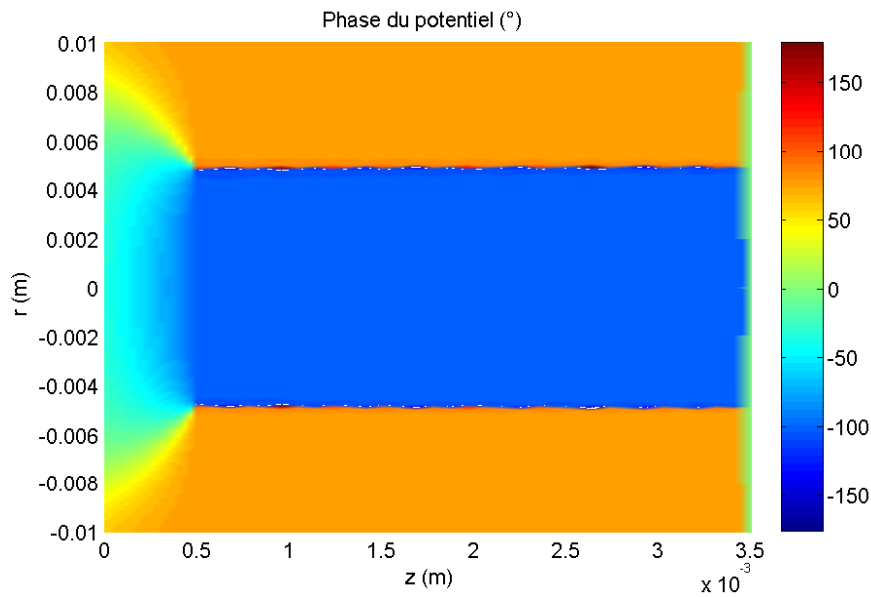


FIGURE 2.3 – Distribution de la phase du potentiel électrique (V) dans un matériau thermoélectrique (TiS_3) de conductivité électrique faible (de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur) et dans le substrat suite à une excitation thermique de forme gaussienne (6 mm de rayon) modulée à 1 Hz.

Pour pouvoir étudier ce type de matériaux avec le modèle 1D, nous avons déposé deux fines couches conductrices en or sur les surfaces avant et arrière du TiS_3 . Des simulations de la distribution du potentiel électrique au sein du matériau TE ont été faites en prenant en compte des dépôts d'or d'une épaisseur de $10 \mu\text{m}$ sur les surfaces de ce matériau. Les résultats de ces simulations, sont représentés sur les figures 2.4 et 2.5. Ces figures montrent que les dépôts conducteurs ont bien homogénéisé le potentiel électrique sur les surfaces du matériau TE à faible conductivité électrique.

Ainsi, il est donc possible d'utiliser le modèle 1D décrit au niveau de la section 1.3.5 pour étudier des matériaux TE à faible conductivité électrique lorsque des fines couches d'or sont déposées au niveau de leurs surfaces.

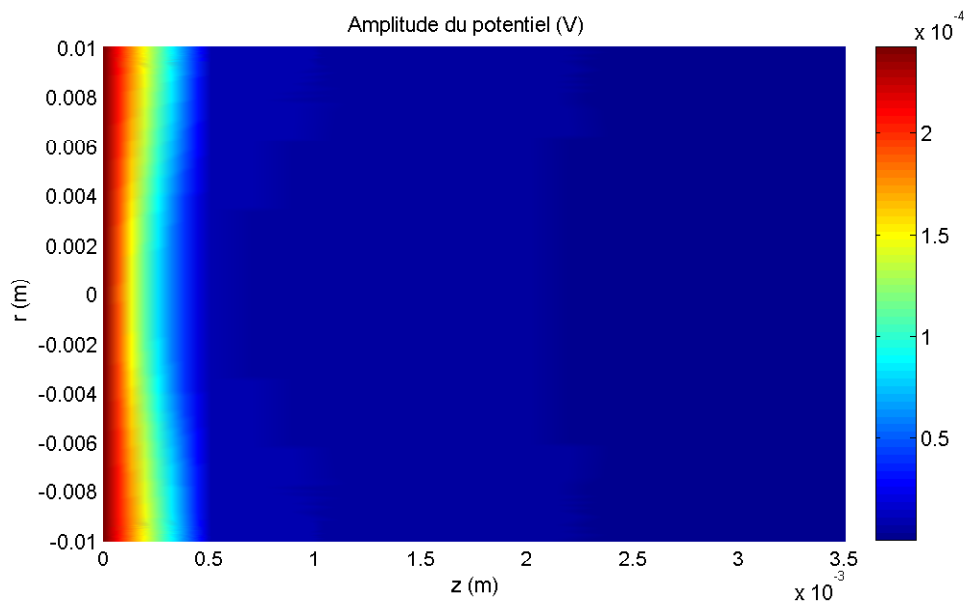


FIGURE 2.4 – Influence de deux couches d'or ($10 \mu\text{m}$ d'épaisseur) déposées sur les deux faces d'un échantillon de TiS_3 sur la distribution de l'amplitude du potentiel électrique.

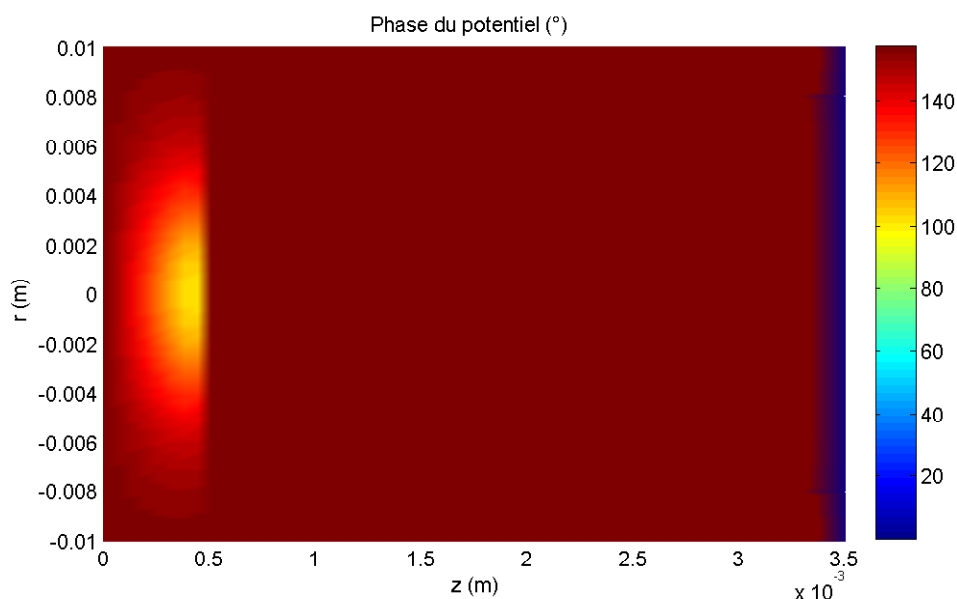


FIGURE 2.5 – Influence de deux couches d'or ($10 \mu\text{m}$ d'épaisseur) déposées sur les deux faces d'un échantillon de TiS_3 sur la distribution de la phase du potentiel électrique.

2.3.3 Cas des matériaux thermoélectriques à conductivités électriques élevées

Nous avons considéré le sélénure du tellure de bismuth ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$) qui a une conductivité électrique élevée et nous avons effectué les mêmes simulations que dans le cas des matériaux TE à faible conductivité électrique. Les propriétés thermiques et électriques ainsi que la masse volumique de ce matériau sont indiquées dans le

tableau 2.2. La permittivité diélectrique du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ a été négligée ($\epsilon_1 = 0$). Les autres paramètres de cette simulation (concernant le substrat, les dépôts d'or, le flux thermique, etc) sont exactement les mêmes que ceux rapportés dans la partie 2.3.2.

matériau	κ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	C_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	σ_T (S.m^{-1})	S ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	ϵ (F.m^{-1})	ρ (kg.m^{-3})
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$	1,3	202,2	5.10^4	-175	-	7220

TABLEAU 2.2 – Paramètres physiques du sélénure du tellure de bismuth ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$) à 20 °C.

Les résultats obtenus en l'absence d'électrodes indiquent que la distribution du potentiel électrique est, dans ce cas aussi, à l'image du profil gaussien de la source thermique. Les distributions obtenues en présence de dépôts d'or de 10 μm d'épaisseur sont représentées sur les figures 2.6 et 2.7. Sur ces figures, nous observons que contrairement aux matériaux TE à faibles conductivités électriques, l'amplitude et la phase du potentiel électrique ne sont pas suffisamment homogénéisés sur les deux surfaces du matériau TE.

En effet, les dépôts d'or ont permis de mieux répartir le potentiel électrique, mais cette répartition reste insuffisante pour garantir une distribution homogène de ce potentiel sur les surfaces de l'échantillon TE bon conducteur électrique. Cette distribution non homogène du potentiel électrique fera apparaître une influence de la position des contacts électriques qui permettent la collecte du signal PTE lors de la mesure de celui-ci.

Pour éviter cet écueil, deux solutions peuvent être envisagées. La première consiste en l'augmentation de l'épaisseur des électrodes en or jusqu'à ce que le potentiel électrique soit homogénéisé en leur sein. La deuxième solution est la prise en compte de la distribution non homogène de la température et du potentiel électrique au sein de ces matériaux lors de l'expression théorique du signal photothermoélectrique.

Le recours à la première solution peut s'avérer rapidement prohibitif en raison des épaisseurs des dépôts métalliques nécessaires, nous avons donc choisi de développer un modèle du signal photothermoélectrique qui tient compte de la distribution non homogène de la température et du potentiel électrique dans le matériau TE.

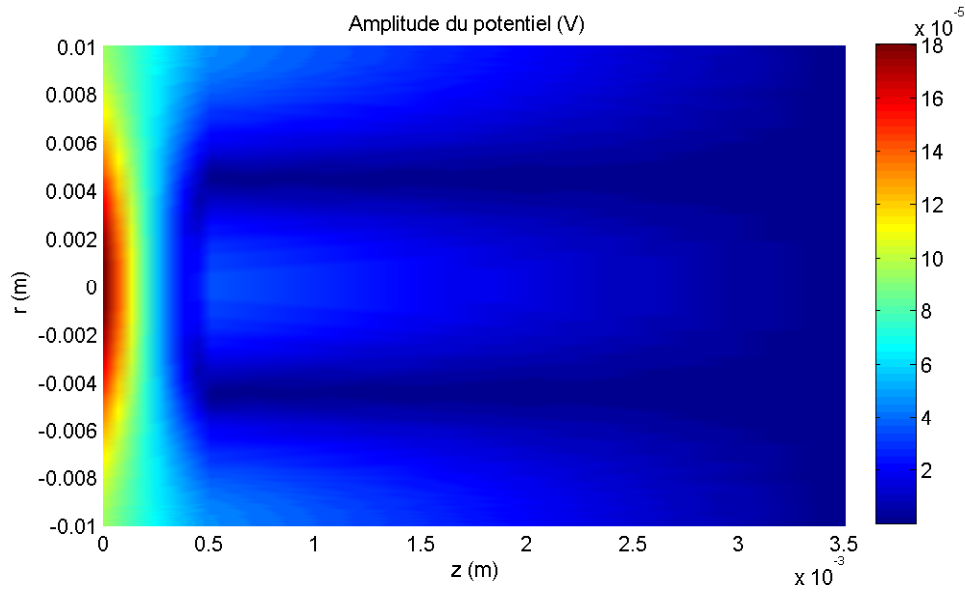


FIGURE 2.6 – Influence de deux couches d'or ($10 \mu\text{m}$ d'épaisseur) déposées sur les deux faces d'un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ sur la distribution de l'amplitude du potentiel électrique.

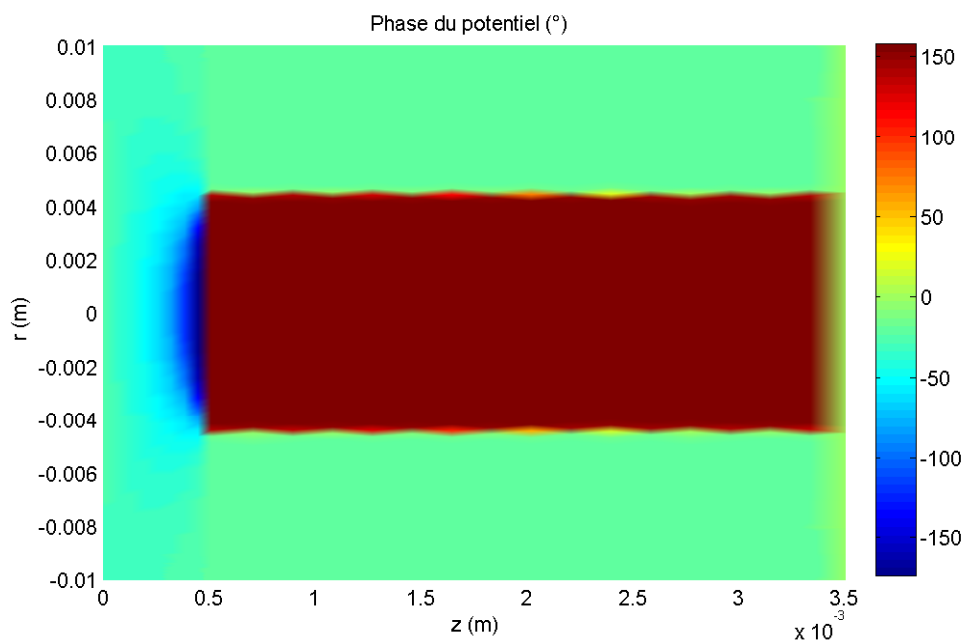


FIGURE 2.7 – Influence de deux couches d'or ($10 \mu\text{m}$ d'épaisseur) déposées sur les deux faces d'un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ sur la distribution de la phase du potentiel électrique.

2.4 Modèle tridimensionnel du signal photothermoélectrique

Lorsque la distribution du potentiel électrique au sein d'un matériau thermoélectrique n'est pas homogène, la relation 1.35 ne peut plus être utilisée pour déterminer les paramètres thermiques de ce matériau. Dans ce qui suit, nous exposerons le développement d'un modèle qui prend en compte la symétrie gaussienne du faisceau laser.

2.4.1 Distribution de la température

Pour un matériau isotrope à symétrie circulaire et de diamètre infini tel que décrit par la figure 2.8, le champ de température dans les trois dimensions de l'espace $\bar{T}_{(3D)}$ peut être obtenu en résolvant l'équation de la chaleur suivante :

$$\nabla^2 \bar{T}_i(r, z, \omega) - \sigma_i^2 \bar{T}_i(r, z, \omega) = 0, \quad (i = 0, 1, 2) \quad (2.23)$$

Les conditions aux limites de Dirichlet de ce système sont :

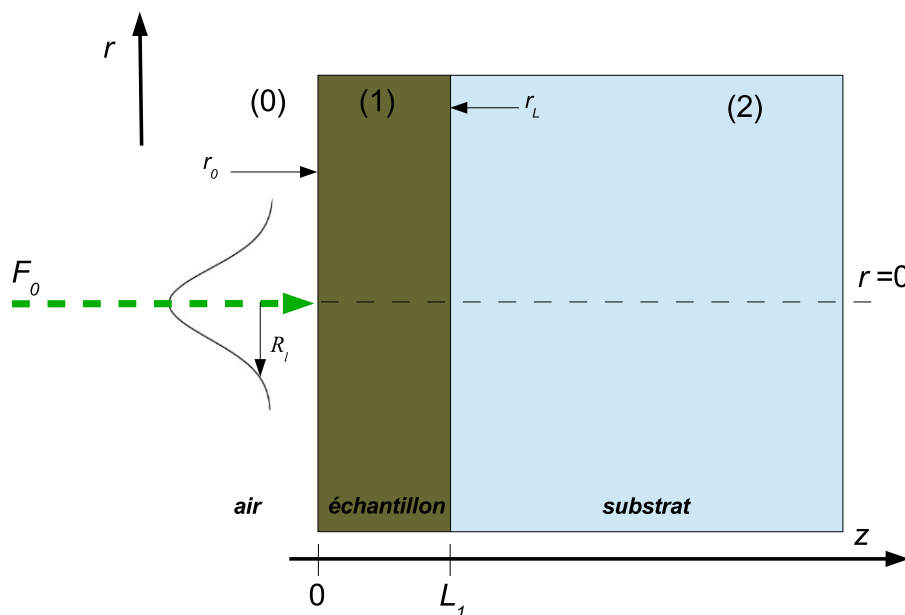


FIGURE 2.8 – Géométrie de la cellule utilisée pour la modélisation tridimensionnelle du signal photothermoélectrique.

$$\bar{T}_0(r, z = -\infty, \omega) = 0 \quad (2.24)$$

$$\bar{T}_0(r, z = 0, \omega) = \bar{T}_1(r, z = 0, \omega) \quad (2.25)$$

$$\bar{T}_1(r, z = L_1, \omega) = \bar{T}_2(r, z = L_1, \omega) \quad (2.26)$$

$$\bar{T}_2(r, z = +\infty, \omega) = 0 \quad (2.27)$$

$$(2.28)$$

Lorsqu'un faisceau gaussien de rayon R_l est absorbé sur la surface du matériau ($z=0$), les conditions de continuité des flux thermiques (conditions de Neumann) sont :

$$-\kappa_0 \left. \frac{d\bar{T}_0(r, \omega)}{dz} \right|_{z=0} + F(r, \omega) = -\kappa_1 \left. \frac{d\bar{T}_1(r, \omega)}{dz} \right|_{z=0} \quad (2.29)$$

$$-\kappa_1 \left. \frac{d\bar{T}_1(r, \omega)}{dz} \right|_{z=L_1} = -\kappa_2 \left. \frac{d\bar{T}_2(r, \omega)}{dz} \right|_{z=L_1} \quad (2.30)$$

avec

$$F(r, \omega) = \frac{F_0}{2} \exp(-r^2/R_l^2)$$

où F_0 représente la densité de flux thermique [80] générée par la source lumineuse au centre du spot lumineux ($r = 0$ et $z = 0$). En utilisant les transformations ainsi que les transformations inverses de Hankel [81], la distribution de la température au sein du matériau est exprimée par la relation suivante [82] :

$$\bar{T}_{1(3D)}(r, z, \omega) = 2R_l^2 \int_0^\infty \bar{T}_{1(1D)}[z, \sigma_1(\omega) \rightarrow s_1(\lambda, \omega)] \exp(-\lambda^2 R_l^2/4) J_0(\lambda r) \lambda d\lambda \quad (2.31)$$

où $\bar{T}_{1(1D)}$ est le champ de température, donné par l'équation (1.32), dans le même matériau quand la propagation de la chaleur est supposée unidimensionnelle. J_0 est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 0, λ représente la variable de Hankel qui est une fréquence spatiale des ondes thermiques planaires [83], s_1 qui représente un nombre d'onde complexe donné par :

$$s_1^2 = \lambda^2 + \sigma_1^2$$

Cela est valable quand le même flux thermique est imposé au matériau lors des propagations 1D et 3D. Les conditions aux limites sont considérées être les mêmes lors des deux propagations.

Comme l'expression de la température lors d'une propagation unidimensionnelle dans l'espace de Fourier (\bar{T}_1) est déjà donnée dans la section 1.3.5, ici nous allons

remplacer $\sigma_1(\omega)$ par $s_1(\lambda, \omega)$ dans cette dernière pour remonter à l'expression $\bar{T}_{1(1D)}$ dans l'espace de Hankel et puis à l'expression de $\bar{T}_{1(3D)}$ dans le même espace.

$$\bar{T}_{1(3D)}(r, z, \omega) = 2R_l^2 \int_0^\infty \frac{F_0}{2\kappa_1 s_1(1+B_{01})} \left[\frac{1 + \Gamma_{12} \exp(-2s_1(L_1 - z))}{1 - \Gamma_{10}\Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)} \exp(-s_1 z) \right] \times \exp(-\lambda^2 R_l^2/4) J_0(\lambda r) \lambda d\lambda \quad (2.32)$$

Comme le nombre d'onde complexe dépend de λ , les coefficients de réflexion des ondes thermiques lors de la propagation tridimensionnelle Γ_{ij} et B_{ij} seront donnés par [82, 83] :

$$\Gamma_{ij}(\lambda) = \frac{B_{ij}(\lambda) - 1}{B_{ij}(\lambda) + 1}, \quad B_{ij}(\lambda) = \frac{k_i s_i(\lambda)}{k_j s_j(\lambda)}$$

Les indices i et j indiquent les milieux 0, 1 ou 2 représentés sur la figure 2.8.

2.4.2 Expression de la tension thermoélectrique

Après avoir déterminé la distribution de la température au sein du matériau ($\bar{T}_{1(3D)}$), la différence du potentiel électrique ($\Delta \bar{V}_{1(3D)}$) est obtenue en utilisant l'équation (2.14). Le laplacien du potentiel électrique étant proportionnel au laplacien de la température, la différence de potentiel électrique $\Delta \bar{V}(\omega)$ entre les points ($z = 0, r = r_0$) et ($z = L_1, r = r_L$), s'écrira :

$$\Delta \bar{V}(\omega) = \bar{V}_1(r = r_0, z = 0, \omega) - \bar{V}_1(r = r_L, z = L_1, \omega) = -S_1 \times \left[\bar{T}_1(r = r_0, z = 0, \omega) - \bar{T}_1(r = r_L, z = L_1, \omega) \right] \quad (2.33)$$

où r_0 et r_L sont respectivement les points sur les surfaces $z=0$ et $z=L_1$ où les potentiels électriques sont mesurés. En introduisant la relation 2.32 dans la formule 2.33, le signal photothermoélectrique est exprimé par :

$$\Delta \bar{V}_{(3D)}(\omega) = 2R_l^2 \int_0^\infty \frac{-S_1 F_0}{2\kappa_1 s_1(1+B_{01})} \left[\frac{1 + \Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)}{1 - \Gamma_{10}\Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)} \right] \exp(-\lambda^2 R_l^2/4) J_0(\lambda r_0) \lambda d\lambda - 2R_l^2 \int_0^\infty \frac{-S_1 F_0}{2\kappa_1 s_1(1+B_{01})} \left[\frac{(1 + \Gamma_{12}) \exp(-s_1 L_1)}{1 - \Gamma_{10}\Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)} \right] \exp(-\lambda^2 R_l^2/4) J_0(\lambda r_L) \lambda d\lambda \quad (2.34)$$

Pour s'affranchir des contributions électroniques, une normalisation du signal PTE doit être effectuée. Pour cela, le signal obtenu en présence d'un substrat $\Delta \bar{V}(\omega)$ est normalisé à l'aide du signal suivant obtenu sans substrat (dans l'expression (2.34), Γ_{12}

est remplacé par Γ_{10}) :

$$\begin{aligned} \Delta \bar{V}_{s(3D)}(\omega) = & 2R_l^2 \int_0^\infty \frac{-S_1 F(r, z=0, \omega)}{2\kappa_1 s_1 (1+B_{01})} \left[\frac{1 + \Gamma_{10} \exp(-2s_1 L_1)}{1 - \Gamma_{10}^2 \exp(-2s_1 L_1)} \right] \exp(-\lambda^2 R_l^2/4) J_0(\lambda r_0) \lambda d\lambda \\ & - 2R_l^2 \int_0^\infty \frac{-S_1 F(r, z=0, \omega)}{2\kappa_1 s_1 (1+B_{01})} \left[\frac{(1 + \Gamma_{10}) \exp(-s_1 L_1)}{1 - \Gamma_{10}^2 \exp(-2s_1 L_1)} \right] \exp(-\lambda^2 R_l^2/4) J_0(\lambda r_L) \lambda d\lambda \quad (2.35) \end{aligned}$$

Le rapport des tensions $\bar{V}_{(3D)}(\omega)$ et $\bar{V}_{s(3D)}(\omega)$ donne le signal normalisé $\bar{V}_{n(3D)}$ suivant :

$$\bar{V}_{n(3D)}(\omega) = \frac{\Delta \bar{V}_{(3D)}(\omega)}{\Delta \bar{V}_{s(3D)}(\omega)} \quad (2.36)$$

L'ajustement numérique de l'équation 2.36 aux signaux expérimentaux fournis par des matériaux TE permet de remonter à leurs paramètres thermiques.

2.5 Validation du modèle tridimensionnel du signal PTE par comparaison aux résultats obtenus par la méthode des éléments finis

En utilisant l'équation 2.36, nous avons déterminé l'évolution de l'amplitude et de la phase du signal PTE en fonction de la fréquence d'excitation. Cela a été réalisé pour le cas où les contacts sur les faces avant et arrière du matériau TE sont supposés symétriques et asymétriques. Les évolutions des signaux obtenus avec le modèle 3D ont été comparées à celles obtenues en utilisant la méthode des éléments finis. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 2.9.

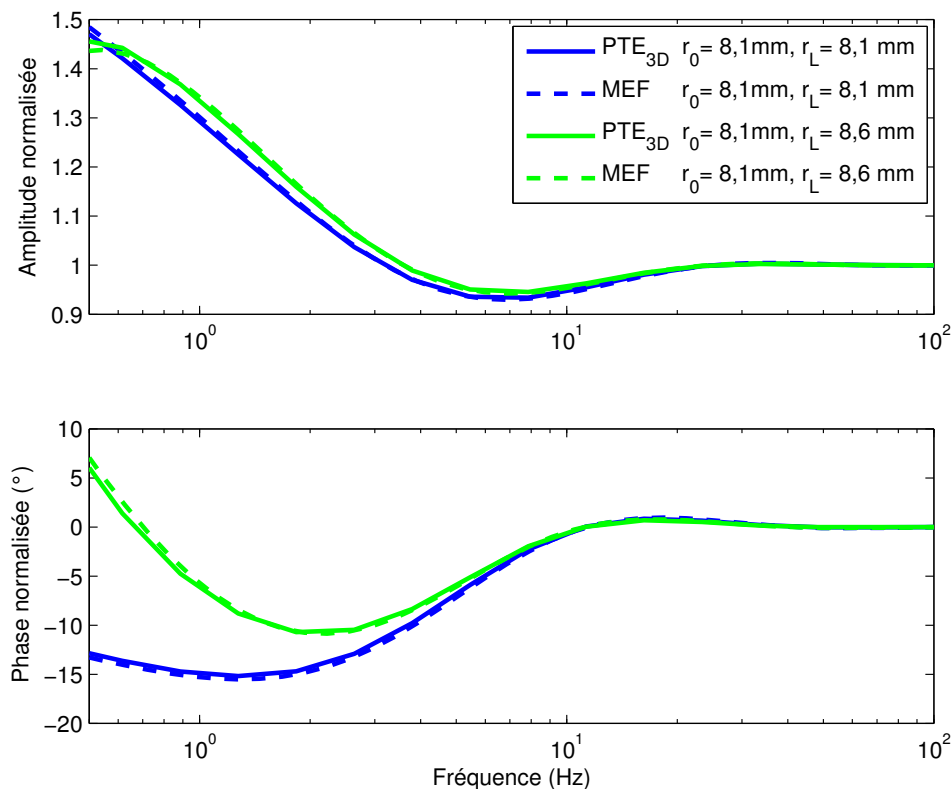


FIGURE 2.9 – Comparaison du signal photothermoélectrique théorique obtenu à l'aide de la MEF en l'absence de dépôts en surface à celui obtenu grâce à l'expression 2.36. Deux cas de figure sont testés : un premier cas où les contacts sur les deux faces du matériau sont positionnés de manière symétrique et un second cas où les contacts sont positionnés de manière asymétrique.

Les paramètres utilisés pour effectuer ces simulations correspondent à ceux de la littérature donnés pour le $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Ses caractéristiques sont données dans la section 2.3.3. Le faisceau laser est supposé avoir un profil gaussien de rayon $R_l=6\text{mm}$. À partir

des résultats représentés sur la figure 2.9, nous constatons que les deux approches donnent des signaux très proches les uns des autres, excepté aux très basses fréquences. Cela peut être dû au fait que la méthode des éléments finis prend en compte l'épaisseur fini du substrat et les effets de bords, ce qui n'est pas le cas de la relation 2.36.

2.6 Effet de la position des contacts sur le signal PTE

Pour montrer l'influence de la distribution non homogène du potentiel électrique au niveau des surfaces d'un matériau TE sur le signal photothermoélectrique, nous avons calculé l'amplitude et la phase de ce signal en fonction de la fréquence de modulation pour différentes positions (r) des contacts. La simulation a porté sur un matériau TE à conductivité électrique élevée ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$) de $450 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

La figure 2.10 représente plusieurs signaux PTE normalisés, obtenus par l'équation (2.36) pour différentes positions des contacts. La position du contact placé sur la face avant de l'échantillon est fixée à 8 mm du centre du faisceau lumineux, le contact de la face arrière est placé à différentes positions ($4 \leq r_L \leq 9 \text{ mm}$) par rapport au centre du faisceau lumineux. Cette figure montre que les positions des contacts affectent sensiblement l'allure du signal PTE. Par conséquent, les paramètres thermiques qui seront déterminés à partir de ces courbes seront aussi affectés. Ce comportement est surtout visible aux basses fréquences d'excitation car les gradients thermiques dans les plans perpendiculaires à l'axe d'excitation sont plus importants à ces fréquences.

La figure 2.10 montre aussi que le signal photothermoélectrique obtenu à partir de l'équation (2.36) est confondu à celui fourni par l'équation (1.35) pour des contacts disposés de manière symétrique sur les deux faces du matériau TE. Ce résultat est important car il permet de conclure que si les contacts sont placés d'une manière rigoureusement symétrique sur les faces de l'échantillon, le modèle 1D (PTE_{1D}) peut être utilisé pour la détermination des paramètres thermiques de l'échantillon. Il est à noter que cette conclusion est valide lorsque la largeur du faisceau laser est grande devant la longueur de diffusion thermique du matériau ($R_l \gg \mu_1$).

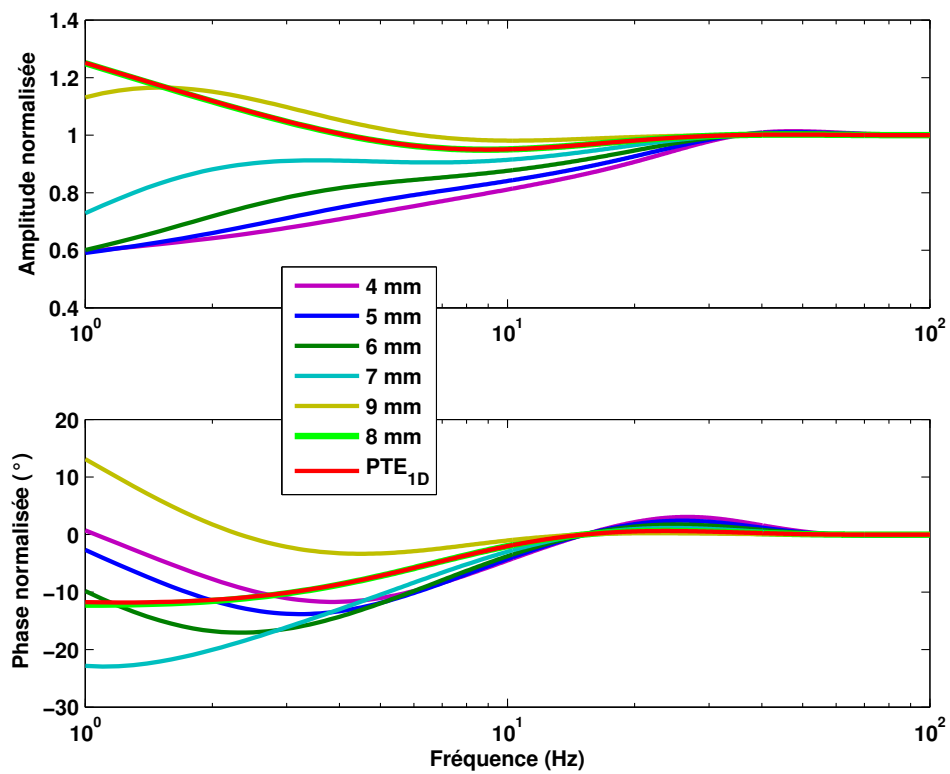


FIGURE 2.10 – Simulation de l'évolution de l'amplitude et de la phase normalisées du signal PTE pour différentes positions du contact placé sur la face arrière de l'échantillon TE ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ de $450 \mu\text{m}$ d'épaisseur). La position du contact placé sur la face avant de l'échantillon est fixée à 8 mm. Le rayon du faisceau laser est égal à 6 mm.

2.7 Conclusion

En utilisant un modèle unidimensionnel du signal photothermoélectrique, nous avons été confrontés pour certains matériaux à un écart non négligeable entre signaux théoriques et expérimentaux. Cela nous a mené à développer un modèle plus général du signal PTE qui tient compte d'une part du couplage entre les phénomènes de transport thermiques et électriques et d'autre part de la nature gaussienne de la source d'excitation thermique.

À partir des relations d'Onsager, nous avons pu établir deux équations différentielles couplées qui régissent le signal photothermoélectrique. Nous avons mis en évidence que ce couplage ne peut pas être négligé dans le cas où il s'agit d'un matériau TE avec une constante diélectrique élevée ou lorsque les fréquences d'excitation sont très élevées. En revanche, pour les matériaux thermoélectriques usuels, nous avons montré qu'il n'est pas nécessaire de prendre en considération ce couplage.

Dans ce chapitre, nous avons pris en considération la nature gaussienne de la source d'excitation thermique. Un modèle tridimensionnel du signal photothermoélectrique a été développé.

Par ailleurs, des simulations à l'aide de la méthode des éléments finis ont montré qu'il est possible d'utiliser le modèle 1D pour la caractérisation des matériaux à faibles conductivités électriques. Cela est possible en déposant de fines couches conductrices permettant l'homogénéisation de la distribution du potentiel électrique. En revanche, dans le cas de matériaux thermoélectriques de conductivités électriques élevées, l'ajout de couches métalliques peut se révéler insuffisant. Les paramètres thermiques pourront alors être extraits du signal soit en tenant compte de la nature gaussienne de l'excitation (PTE_{3D}) ou bien en disposant les contacts d'une manière rigoureusement symétrique sur les faces du matériau (PTE_{1D}).

Chapitre 3

Etude des propriétés thermiques de
matériaux thermoélectriques solides à
l'aide du signal photothermoélectrique

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous traitons de l'exploitation des signaux photothermoélectriques que délivrent les matériaux thermoélectriques (TE) solides quand ils sont soumis à des excitations thermiques périodiques. Ces signaux expérimentaux seront analysés de différentes manières afin de caractériser thermiquement et thermodynamiquement les matériaux TE qui les génèrent.

Dans un premier temps, nous utilisons le modèle photothermoélectrique prenant en compte la nature gaussienne de l'excitation thermique (PTE_{3D}) pour caractériser thermiquement différents matériaux thermoélectriques. Ce modèle a été utilisé pour la caractérisation thermique des matériaux TE à faibles et à hautes conductivités électriques.

Dans le but d'améliorer le rendement des matériaux TE, une partie importante des recherches effectuées sur les matériaux TE concerne leurs comportements à des températures élevées (allant de la température ambiante jusqu'à plusieurs centaines de degrés Celsius). Un des problèmes que rencontrent les thermoélectriciens travaillant aux hautes températures est la mesure précise des propriétés thermiques des matériaux TE. Dans la section 3.4 de ce chapitre, nous présentons une nouvelle procédure de mesure des paramètres thermiques de ces matériaux en fonction de la température.

Enfin, dans la section 3.3 le signal photothermoélectrique sera utilisé pour détecter les transitions de phases que présentent certains matériaux TE.

3.2 Application expérimentale de la technique photothermoélectrique

3.2.1 Dispositif expérimental

Afin de créer un gradient de température, un laser à modulation interne (Ventus VIS 532 nm, Laser Quantum) est utilisé pour irradier une des deux faces d'un échantillon TE. Pour des fréquences allant de 1 à 100 Hz, la différence de température générée entre les deux faces de l'échantillon est inférieure à 0,1 K.

Des fines couches d'or ont été déposées sur les deux faces de chacun des matériaux TE étudiés dans ce travail. Ces dépôts d'or permettent d'absorber le faisceau lumineux incident afin de convertir l'énergie lumineuse en énergie thermique. Ils servent aussi d'électrodes pour la collecte des signaux électriques aux surfaces de chacun des échantillons. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, ces films en or permettent l'homogénéisation du potentiel électrique sur les surfaces des matériaux TE à conductivités électriques faibles, mais pas dans le cas des matériaux à conductivités électriques élevées.

De fins fils électriques en cuivre sont soudés aux électrodes en or par de la laque d'argent, assurant ainsi le transfert du signal électrique délivré par l'échantillon vers un amplificateur à détection synchrone EG&G 7260. Tout le dispositif expérimental est automatisé et piloté à l'aide d'un programme Labview.

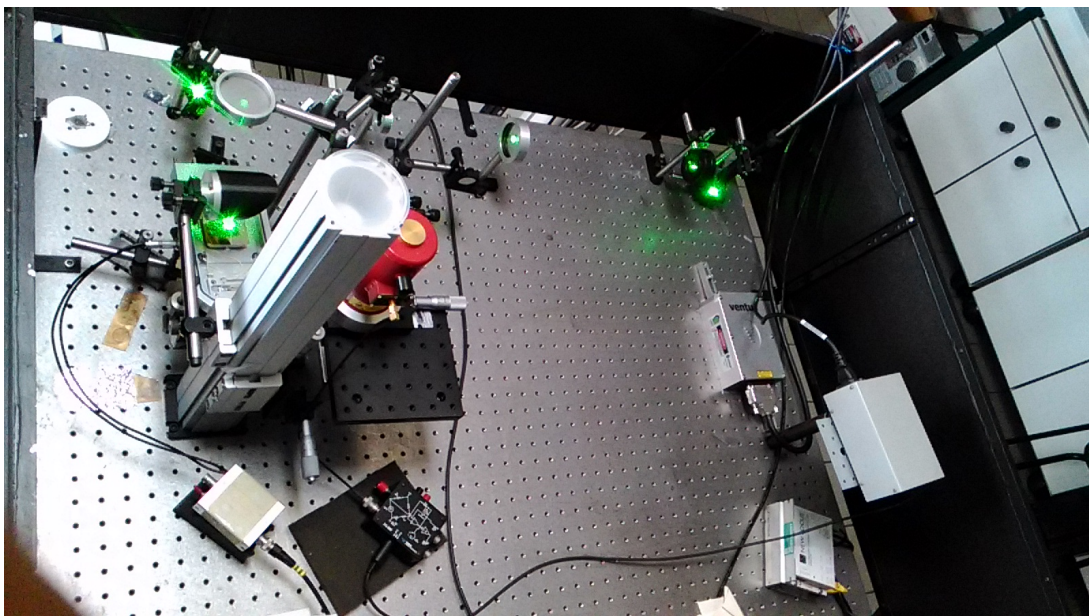


FIGURE 3.1 – Banc de mesure des propriétés thermiques des matériaux thermoélectriques avec la technique PTE.

Les expériences ont été réalisées en utilisant le banc de mesure représenté sur la figure 3.1.

3.2.2 Matériaux thermoélectriques de faibles conductivités électriques

Dans cette partie, nous utilisons la technique PTE_{3D} pour caractériser thermiquement plusieurs matériaux thermoélectriques ayant des faibles conductivités électriques : le trisulfure de titane (TiS₃) et deux oxydes de Bi₂Ca₂Co_{1,7}O_x synthétisés par deux méthodes différentes (réaction à l'état solide et coprécipitation avec de l'acide oxalique).

Trisulfure de titane

Le trisulfure de titane (TiS₃) est un matériau TE qui possède un coefficient de Seebeck élevé ($\approx -600 \mu\text{V.K}^{-1}$) [77, 84]. Il a cependant à son état massif une conductivité électrique encore trop faible ($\sigma_T \approx 70 \text{ S.m}^{-1}$) pour servir dans les applications de conversion énergétique. Mais ses propriétés le rendent très attrayant pour des applications de capteurs photothermiques.

Préparation des échantillons

Les échantillons de TiS₃ que nous avons étudié ont été élaborés au sein du laboratoire CRISMAT de l'ENSICAEN dans le cadre d'une collaboration entre nos deux laboratoires [77, 84]. Un précurseur a été préparé par réaction à l'état solide à partir des poudres du titane (Ti) et du soufre (S) (99,5%, Alfa Aesar) dans un tube scellé sous un vide primaire de 10^{-3} bar à 600 °C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 100 °C/h. Pour éviter la formation du TiS₂, un excès de soufre correspondant à un rapport 1 :4 Ti :S a été utilisé. Ensuite, le mélange obtenu (contenant du TiS₃ et des traces de soufre) a été densifié dans un vide primaire en utilisant une machine SPS (FCT HPD 25). Une masse d'environ 6 g de la poudre préparée a été versée dans un moule en graphite (de diamètre interne égale à 15 mm) et frittée à 600 °C (vitesse de chauffage de 100 °C/h) pendant 10 min sous une pression de 50 MPa.

Détermination des paramètres thermiques

Le TiS₃ a été caractérisé thermiquement à l'aide de la technique PTE. La figure 3.2 montre les signaux PTE délivrés à la température ambiante par un échantillon de TiS₃ d'épaisseur $L_1 = 691 \mu\text{m}$. Pour s'affranchir des contributions électroniques, le signal obtenu en présence d'un substrat (glycérol) est normalisé à l'aide de celui obtenu en l'absence du substrat (air). Les paramètres thermiques de l'air et du glycérol sont reportés dans le tableau 3.1.

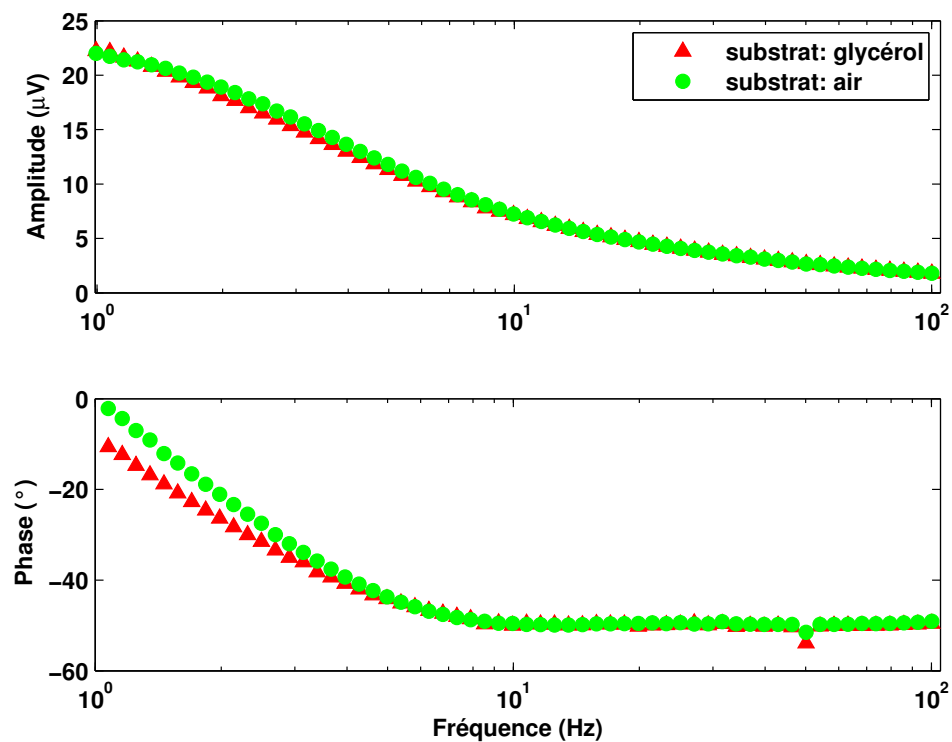


FIGURE 3.2 – Évolution des amplitudes et des phases des signaux PTE expérimentaux en fonction de la fréquence obtenus sur un échantillon de TiS_3 de $691 \mu\text{m}$ d'épaisseur avec du glycérol et de l'air comme substrats.

matériau	α ($10^{-6}\text{m}^2\text{s}^{-1}$)	e ($\text{Ws}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$)	κ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Air	18,7	5,5	0,0238
Glycérol	0,105	901 ^a	0,292 ^b

TABLEAU 3.1 – Paramètres thermiques de l'air et du glycérol utilisées dans les différents ajustements numériques.

a. 85.

b. 86.

L'équation (1.35) (où l'on a considéré que la propagation de la chaleur au sein du matériau est unidimensionnelle (PTE_{1D})) et l'équation (2.36) (où l'on a considéré la nature gaussienne de la source de chaleur (PTE_{3D})) sont ajustées numériquement aux signaux expérimentaux normalisés (fig.3.3).

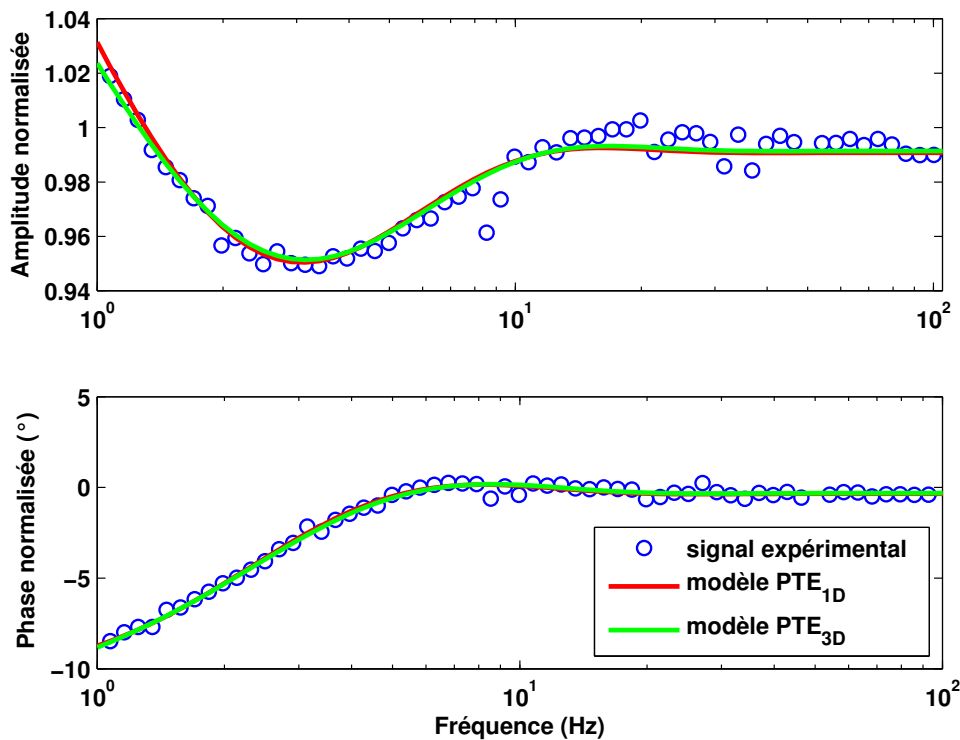


FIGURE 3.3 – Amplitude et phase du signal normalisé obtenu sur un échantillon du TiS_3 de $691 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les traits rouge et vert continus représentent respectivement l'ajustement numérique du signal expérimental avec les équations 1.35 et 2.36.

La diffusivité et l'effusivité thermiques du TiS_3 ainsi obtenues sont données dans le tableau 3.2. Pour valider ces résultats, une comparaison a été effectuée avec les résultats obtenus à l'aide de la radiométrie photothermique infrarouge (PTR) qui est une technique de caractérisation bien établie [70]. Cette comparaison montre que les valeurs obtenues avec la technique PTE_{3D} sont relativement proches de celles obtenues avec la technique PTE_{1D} et la technique PTR. Cependant, nous observons que les incertitudes sont plus importantes lorsque l'on utilise le modèle 3D, car les paramètres ajustés sont au nombre de 6 alors qu'ils ne sont que 4 dans le cas du modèle 1D et de la PTR. Le nombre de paramètres ajustés peut être réduit par la connaissance préalable des positions des contacts et du rayon du faisceau laser avec exactitude. Ce qui permettra une meilleure précision sur les résultats que donne la technique PTE_{3D} .

La figure 3.4 montre l'analyse d'erreur par la méthode des moindres carrés et par la méthode "most squares error analysis" au voisinage de la solution concernant la diffusivité (a) et l'effusivité thermiques (b). Dans le cas de la méthode des moindres carrés classique, l'incertitude est calculée en faisant varier chaque paramètre de l'ajustement numérique autour de sa valeur ajustée tout en gardant les autres paramètres fixes. Tandis que dans le cas de la "most squares error analysis", chaque valeur choisie du paramètre sélectionné (e.g. α) autour de sa valeur réelle est optimisée en variant tous les autres paramètres

Paramètre thermique	PTE _{1D}	PTE _{3D}	PTR
α ($10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$8,18 \pm 0,14$	$8,42 \pm 0,22$	$9,97 \pm 0,1$
e ($\text{W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)	2101 ± 49	2237 ± 101	2261 ± 28
κ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$1,90 \pm 0,06$	$2,05 \pm 0,12$	$2,25 \pm 0,04$

TABLEAU 3.2 – Synthèse des résultats obtenus à température ambiante pour un échantillon de TiS_3 lorsque les données expérimentales sont ajustées à l'aide des équations 1.35 (PTE_{1D}) et 2.36 (PTE_{3D}). Les résultats obtenus avec la radiométrie photothermique infrarouge sont aussi donnés à titre de comparaison.

jusqu'à la minimisation de la valeur du χ^2 [9, 87, 88].

Les deux analyses (fig.3.4) montrent un unique et identique minimum dans le cas de la diffusivité et de l'effusivité thermiques. Un seul minimum signifie que la solution est unique pour les données expérimentales analysées. Cependant, si l'analyse avait montré une ligne droite horizontale, cela aurait signifié l'existence d'une dégénérescence.

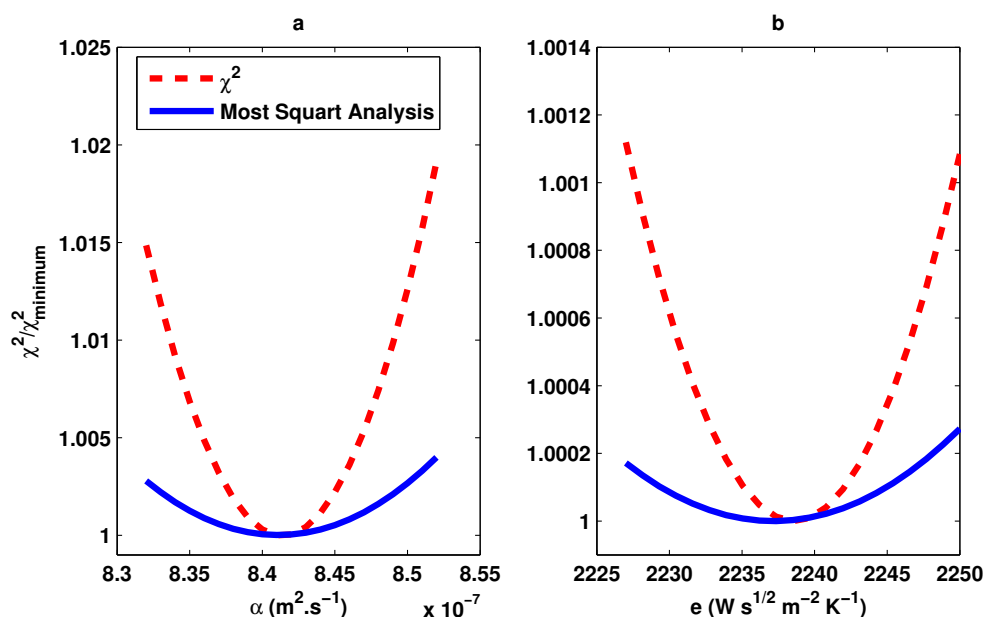


FIGURE 3.4 – Analyse d'erreur par la méthode des moindres carrés (pointillés) et par la méthode des "most squares error analysis" (trait continu) sur la diffusivité (a) et l'effusivité thermiques (b) de l'échantillon TiS_3 .

Oxydes $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$

Les matériaux oxydes attirent de plus en plus d'attention pour les raisons évoquées dans la section 1.2.2. Dans cette partie, deux oxydes thermoélectriques ont été étudiés. Le premier a été préparé avec la technique de réaction à l'état solide et le deuxième a été préparé par la coprécipitation avec de l'acide oxalique. Comme le TiS_3 , le $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ est un matériau avec une conductivité électrique faible d'environ 500 S.m^{-1} [36].

Ces oxydes ont été synthétisés au sein de "Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón" de l'université de Saragosse dans le cadre d'une collaboration entre nos deux laboratoires [35, 36, 89].

Préparation par réaction à l'état solide

Ces oxydes sont préparés par réaction à l'état solide de précurseurs. En effet, ces matériaux sont obtenus d'abord en mélangeant du Bi_2O_3 (99,9%, Aldrich), du CaCO_3 ($\geq 99\%$, Aldrich) et du Co_3O_4 (99,5%, Panreac). Les précurseurs résultants sont ensuite broyés dans un broyeur à billes en agate pendant 2 heures avec une vitesse de rotation de 300 tours par minute. De l'acétone a été utilisé comme milieu de broyage. La suspension résultante a été tamisée et ensuite totalement séchée sous un rayonnement infrarouge jusqu'à ce qu'une poudre fine brunâtre soit obtenue. Le mélange sec est ensuite calciné deux fois à 750 et à 800 °C pendant 12 heures, avec un broyage manuel intermédiaire, pour décomposer le CaCO_3 . Le mélange final a ensuite subi une compression uniaxiale à environ 400 MPa et fritté à 800 °C pendant 24 heures avec un refroidissement final au four.

Préparation par coprécipitation avec de l'acide oxalique

Les éléments Bi_2O_3 (99,9%, Aldrich), CaCO_3 ($\geq 99\%$, Aldrich) et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Aldrich) ont été dissous dans un mélange de HNO_3 (Fluka, PA) et de l'eau distillée. À cette solution, de l'acide oxalique ($\text{HOOC}\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,5\%$, Panreac) a été ajouté par étapes jusqu'à atteindre une valeur de pH d'environ 0,4. Afin d'avoir une précipitation totale des cations, le pH a été initialement ajusté à environ 5,1 par l'addition d'une solution de 30 % en masse de NH_3 dans l'eau (Panreac), ensuite à 8,8 en ajoutant du $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Panreac, PRS-CODEX). La suspension résultante a été maintenue sous agitation continue environ 15 minutes à 75 °C. La suspension a été ensuite filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour isoler un solide rose clair. Le produit a été séché à 150 °C puis porté pendant 1 heure à 450 °C pour décomposer la matière organique. La poudre obtenue est ensuite calcinée à 750 et 800 °C pendant 12 heures avec un broyage manuel intermédiaire pour décomposer le CaCO_3 .

Le composé est pressé à environ 400 MPa et fritté à 800 °C pendant 24 heures suivi d'un refroidissement final dans le four.

Détermination des paramètres thermiques

Les propriétés thermiques de l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ préparé par réaction à l'état solide et par coprécipitation avec de l'acide oxalique ont été déterminées par la technique PTE_{3D}. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux 3.3 et 3.4. Les techniques PTE_{3D}, PTE_{1D} et PTR donnent des paramètres thermiques très proches les uns des autres.

Il est à noter que les paramètres thermiques ont été obtenus en utilisant un ajustement numérique où les positions des contacts sur les deux faces du matériau sont aussi ajustées. L'épaisseur de l'échantillon ainsi que le rayon du faisceau laser sont maintenus fixes.

Paramètre thermique	PTE _{1D}	PTE _{3D}	PTR
α ($10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$6,57 \pm 0,04$	$6,67 \pm 0,15$	$6,32 \pm 0,05$
e ($\text{W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)	1936 ± 12	1987 ± 87	2018 ± 23
κ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$1,57 \pm 0,02$	$1,62 \pm 0,1$	$1,60 \pm 0,02$

TABLEAU 3.3 – Synthèse des résultats obtenus à température ambiante pour un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$, préparé par réaction à l'état solide, lorsque les données expérimentales sont ajustées à l'aide des équations (1.35) (PTE_{1D}) et (2.36) (PTE_{3D}). Les résultats obtenus avec la radiométrie photothermique infrarouge sont aussi donnés à titre de comparaison.

Paramètre thermique	PTE _{1D}	PTE _{3D}	PTR
α ($10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$7,43 \pm 0,6$	$7,76 \pm 0,6$	$7,59 \pm 0,06$
e ($\text{W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)	2420 ± 169	2507 ± 240	2292 ± 21
κ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$2,09 \pm 0,2$	$2,21 \pm 0,3$	$2,00 \pm 0,03$

TABLEAU 3.4 – Synthèse des résultats obtenus à température ambiante pour un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$, préparé par coprécipitation avec de l'acide oxalique, lorsque les données expérimentales sont ajustées à l'aide des équations (1.35) (PTE_{1D}) et (2.36) (PTE_{3D}). Les résultats obtenus avec la radiométrie photothermique infrarouge sont aussi donnés à titre de comparaison.

Résultats et discussions

Les figures 3.5 et 3.6 montrent les images obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage du $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ préparé par réaction à l'état solide (fig.3.5) et celui préparé par coprécipitation avec de l'acide oxalique (fig.3.6). À partir de ces deux images, nous constatons que l'échantillon préparé par coprécipitation est plus compacte et moins poreux que celui préparé par réaction à l'état solide. Cela peut expliquer les différences des propriétés thermiques de ces deux échantillons. En effet, celui élaboré par coprécipitation affiche une conductivité thermique environ 30% plus élevée que celle de l'échantillon élaboré par réaction à l'état solide.

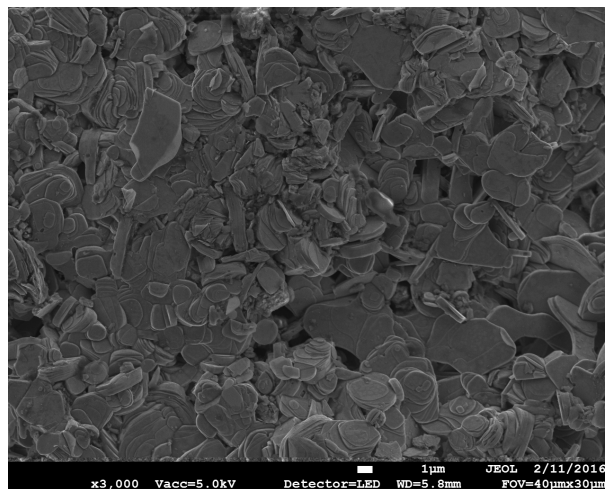


FIGURE 3.5 – Image MEB d'un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ préparé par réaction à l'état solide.

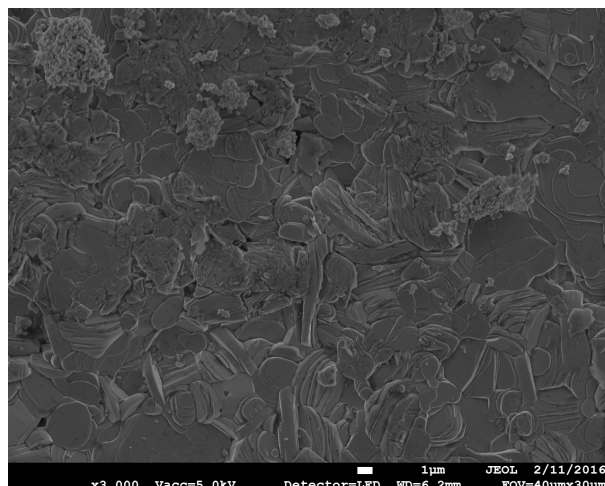


FIGURE 3.6 – Image MEB d'un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ préparé par coprécipitation avec de l'acide oxalique.

3.2.3 Matériaux thermoélectriques de conductivités électriques élevées : le sélénure du tellure de bismuth ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$)

Les assemblages d'éléments de la famille des chalcogènes avec des éléments de la famille des pnictogènes sont connus de longues dates en raison de leurs comportements thermoélectriques leur conférant des performances intéressantes pour les applications de conversion énergétique. Parmi ceux-ci, le Tellure de Bismuth (Bi_2Te_3) est particulièrement renommé pour être le premier matériau thermoélectrique avec suffisamment d'efficacité pour avoir un débouché réel [90]. Il est l'un des matériaux thermoélectriques les plus étudiés, il cristallise suivant l'axe c sous une structure de couches empilées avec une symétrie rhomboédrique-hexagonale [91].

Le sélénure du tellure de bismuth ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$) est un matériau TE développé à partir du tellure de bismuth (Bi_2Te_3), en substituant des atomes de sélénium aux atomes du tellure. Pour les raisons évoquées dans la partie 1.2.2, le sélénium est ici introduit afin de diminuer la conductivité thermique du réseau par rapport au tellure de Bismuth. Ce matériau présente des propriétés thermiques et électriques qui lui permettent d'être un vrai candidat pour la conversion de la chaleur en électricité à des températures proches de l'ambiante [62, 63, 92].

Préparation des échantillons

Les échantillons de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ que nous avons étudié ont été élaborés au sein du laboratoire CRISMAT de l'ENSICAEN [62]. Ils ont été élaboré à partir des éléments purs suivants : bismuth (aiguilles, 99,99 %), tellure (plans, 99,99 %) et sélénium (plans, 99,99 %) achetés chez Alfa Aesar. Un mélange stœchiométrique de ces éléments a été chargé dans un broyeur à billes en carbure de tungstène de 20 ml contenant sept billes de 10 mm de diamètre. Le mélange est ensuite soumis à la mécanosynthèse pendant 30 min répartis en 15 cycles de 2 min chacun à 700 tours par minute. L'appareil utilisé est le Fritsch Pulverisette 7 premium line. La poudre obtenue est frittée en utilisant un frittage flash (SPS) dans un moule cylindrique en graphite, en appliquant une pression de 25 MPa pendant 30 minutes à une température de 723 K. Enfin, des échantillons faisant 15 mm de diamètre ont été découpés sur le cylindre.

Détermination des paramètres thermiques

Dans cette partie, le $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ de type n a été caractérisé thermiquement à l'aide de la technique PTE_{3D} où l'on tient compte la nature gaussienne du faisceau laser incident sur l'échantillon. La largeur du faisceau laser a été fixée à une valeur ($R_l = 5$ mm) grande devant la longueur de diffusion thermique ($R_l \gg \mu_1$) aux fréquences de

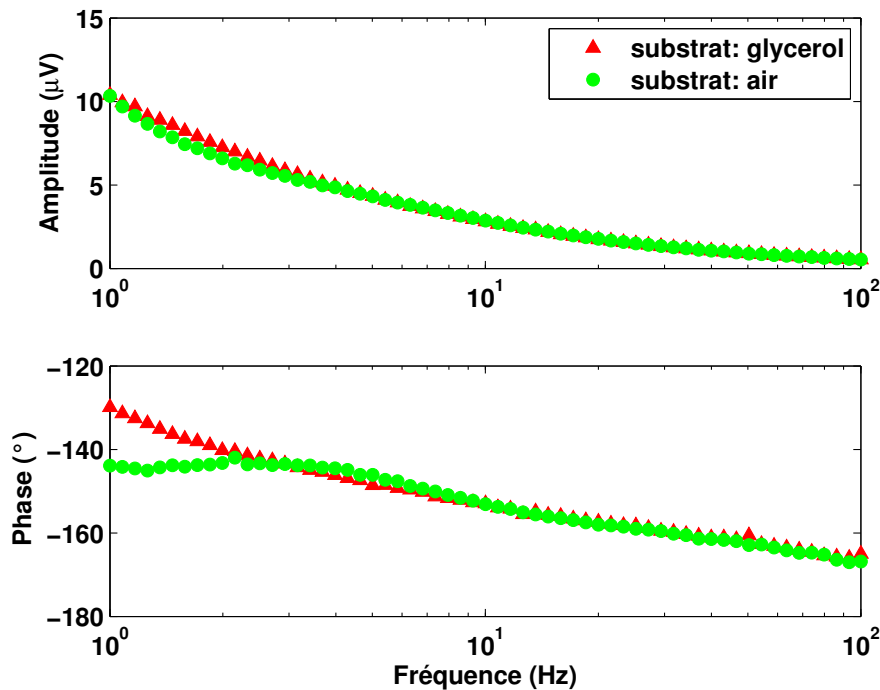


FIGURE 3.7 – Évolution des amplitudes et des phases des signaux PTE expérimentaux en fonction de la fréquence générés par un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ d'épaisseur $L_1=450 \mu\text{m}$ à la température ambiante.

travail, de telle sorte que les gradients thermiques latéraux soient négligeables devant les gradients thermiques en profondeur.

En suivant la procédure expérimentale décrite dans la partie 3.2.1, nous avons obtenu les signaux représentés sur la figure 3.7. Cette figure montre les amplitudes et les phases des signaux expérimentaux fournis par l'échantillon du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ d'une épaisseur $L_1=450 \mu\text{m}$ quand il est posé sur deux substrats différents : de l'air et du glycérol. Le rapport des amplitudes et la différence des phases des signaux complexes de la figure 3.7 donne le signal PTE normalisé représenté dans la figure 3.8.

Nous pouvons remarquer sur la figure 3.8 que l'équation (1.35) (courbe rouge) ne rend pas compte de l'évolution expérimentale du signal PTE normalisé. Ce décalage entre théorie et expérience peut être expliqué par la conductivité électrique relativement élevée du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$: le dépôt d'or sur la surface de l'échantillon n'est pas électriquement assez bon conducteur ou assez épais pour permettre une homogénéisation du potentiel électrique sur chacune des faces du matériau. Ainsi, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 2, le modèle 1D de la technique PTE n'est pas approprié pour décrire l'évolution du signal PTE. Pour ce type de matériaux (conductivités électriques élevées), il est nécessaire d'utiliser le modèle 3D de la technique PTE.

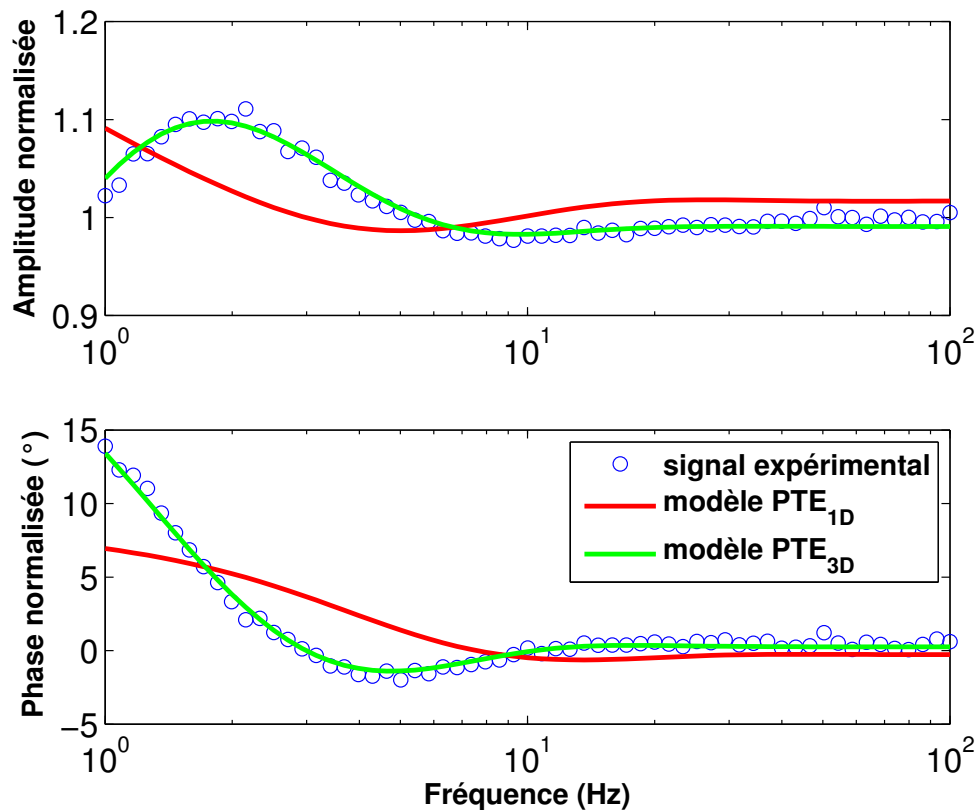


FIGURE 3.8 – Amplitude et phase du signal normalisé obtenus sur un échantillon du $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ de $450 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les trait rouge et vert continus représentent respectivement l'ajustement numérique du signal expérimental avec l'équation (1.35) et l'équation (2.36)

L'ajustement numérique de l'équation (2.36) au signal expérimental a permis d'avoir les résultats présentés dans le tableau 3.5. Cette procédure a concerné la diffusivité et l'effusivité thermiques ainsi que les positions des contacts en face avant et arrière de l'échantillon. Le rayon du faisceau laser et l'épaisseur de l'échantillon sont maintenus fixes. Le même échantillon a été parallèlement investigué à l'aide de la radiométrie photothermique infrarouge (PTR).

Les valeurs reportés dans le tableau 3.5 montrent que la technique PTE_{3D} et la PTR donnent des paramètres thermiques très proches. Les incertitudes statistiques de la PTE_{3D} sont relativement plus élevées que celle de la technique PTR. Cela peut s'expliquer par le nombre de paramètres ajustés (6 paramètres) par la PTE_{3D} au lieu de quatre paramètres pour la PTR.

Une analyse de la robustesse de la solution obtenue avec la technique PTE_{3D} a été entreprise par l'exploration de l'espace de solutions autour des valeurs de α et e trouvées. Les résultats de cette procédure sont montrés dans la figure 3.9.a pour la diffusivité et la figure 3.9.b pour l'effusivité thermique. Cette analyse montre l'unicité

Paramètre thermique	PTE _{3D}	PTR
α ($10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$8,71 \pm 0,3$	$9,79 \pm 0,02$
e ($\text{W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)	1582 ± 72	1432 ± 8
κ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$1,47 \pm 0,1$	$1,42 \pm 0,01$

TABLEAU 3.5 – Paramètres thermiques obtenus à température ambiante pour un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ lorsque les données expérimentales sont ajustées à l'aide des équations (1.35) (PTE_{1D}) et (2.36) (PTE_{3D}). À titre de comparaison, les résultats obtenus avec la radiométrie photothermique infrarouge sont aussi donnés.

de la solution concernant la diffusivité et l'effusivité thermiques puisque l'espace des solutions possède un minimum du χ^2 net à la position correspondant aux valeurs des paramètres thermiques ajustés.

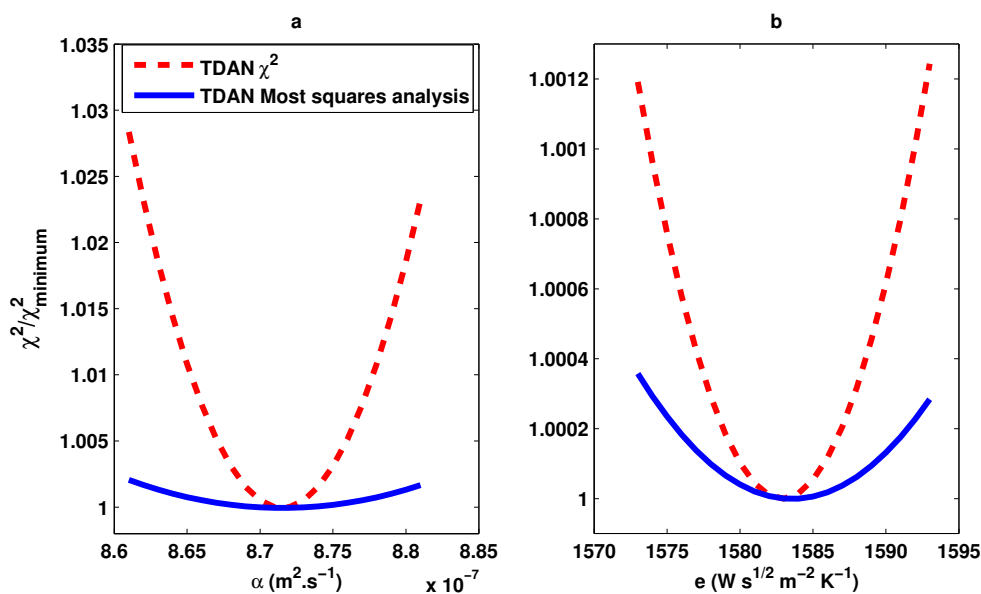


FIGURE 3.9 – Analyse d'erreur par la méthode des moindres carrés (pointillés) et par la méthode des "most squares error analysis" (trait continu) sur la diffusivité (a) et l'effusivité thermiques (b) d'un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$.

3.3 Détection des transitions de phases avec le signal photothermoélectrique

Une grande partie des recherches menées actuellement dans le domaine de la thermoélectricité porte sur l'amélioration de l'efficacité de conversion directe de la chaleur en électricité. Parmi les pistes suivies, nous pouvons citer : la recherche de nouveaux matériaux TE avec un facteur de mérite élevé, la nanostructuration des matériaux déjà connus, la montée en température...etc.

Suite aux travaux récents rapportés dans les références [93–95], nous pouvons rajouter une autre piste qui est explorée depuis peu. En effet, les travaux de BROWN *et al.* [95] et LIU *et al.* [94] ont montré que le facteur de mérite du sélénure de cuivre (Cu_2Se) est deux à trois fois plus élevé à des températures proches de sa température de transition de phase. L'amélioration du ZT est essentiellement due à une augmentation du coefficient Seebeck de ce matériau dans cette zone de températures[95].

Le Cu_2Se présente une transition de phase réversible à une température qui varie entre 120 et 142 °C. Au dessous de cette température le Cu_2Se est organisé sous une structure cristalline qu'on appelle la phase α et au dessus de cette température la structure cristalline de ce matériau est appelée la phase β . Dans la phase β , les atomes qui forment le Cu_2Se sont organisés sous une structure cubique de type antifuorite avec les atomes de sélénium formant une maille cubique à faces centrées et les atomes de cuivre qui prennent place au niveau des sites tétraédriques et octaédriques [94, 96]. Si la plupart des travaux consultés s'accordent sur la structure de la phase β , des divergences demeurent concernant la structure de la phase α . Selon YU *et al.* [93], la phase α du Cu_2Se peut cristalliser sous trois structures différentes : monoclinique, cubique et tétragonale. Même si beaucoup de travaux s'accorde sur une structure monoclinique, des divergences néanmoins existent sur ses différents paramètres de maille [97–100]. La structure de cette phase dépend aussi fortement du traitement thermique que la matériau aurait subit au préalable [101].

En se référant à la littérature, la température de transition de phase $\alpha \rightleftharpoons \beta$ diffère d'un travail à un autre. En effet, XING-XING *et al.* [96] indiquent que cette transition a lieu à 120 °C alors que selon SU *et al.* [102] elle est à 125 °C. En revanche, dans les travaux de ROUTIÉ *et al.* [103] une température de transition de 131 °C est rapportée en accord avec celle donnée par JUNOD [101] auparavant. Cette température de transition est très dépendante de la stœchiométrie des éléments constitutifs. Dans ce sens, DANILKIN *et al.* [104] ainsi que VUČIĆ *et al.* [97] ont rapporté que la température de transition diminue avec l'éloignement de la composition stœchiométrique.

Concernant la nature de la transition de phase, la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ subit une transition continue qui s'amorce à une température d'environ 70 °C. Cette transformation correspond à une distorsion du réseau et à la diminution de sa symétrie. La vitesse de transformation augmente au fur et à mesure qu'on s'approche de la température de transition, cela est une caractéristique des transitions du second ordre [94, 95, 105]. Après cette transition, la phase β avec une symétrie plus élevée apparaît [94].

Dans ce qui suit, la technique PTE a été utilisée pour l'étude de la transition de phase que présente le Cu_2Se (99,99 %, American elements). Cela est effectué en suivant l'évolution de l'amplitude et de la phase du signal PTE en fonction de la température à une fréquence d'excitation thermique constante. Le résultat obtenu est représenté sur la figure 3.10.

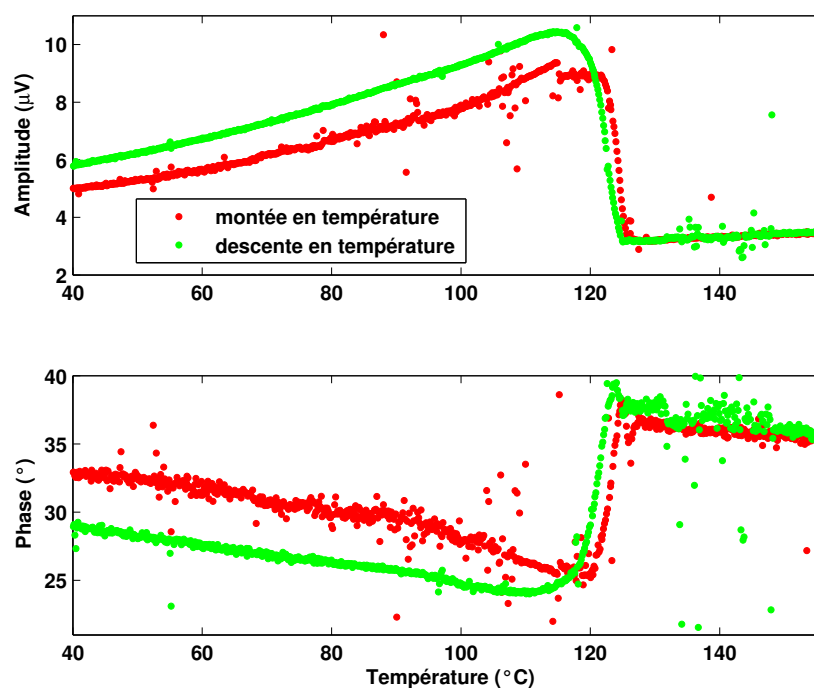


FIGURE 3.10 – Evolution en fonction de la température de l'amplitude et de la phase du signal PTE au voisinage de la transition de phase d'un échantillon de Cu_2Se . Le laser d'une puissance de 600 mW est modulé à la fréquence de 2 Hz. La température varie avec une vitesse de 0,5 °C/min

La température de transition de phase qui a été obtenue a été confirmée par la technique DSC comme cela est indiqué sur la figure 3.11. Cette transition a été aussi détectée à la même température (120 °C environ) à travers l'évolution en fonction de la température de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck mesurés à l'aide de l'appareil de mesure ULVAC ZEM-3 (fig.3.12).

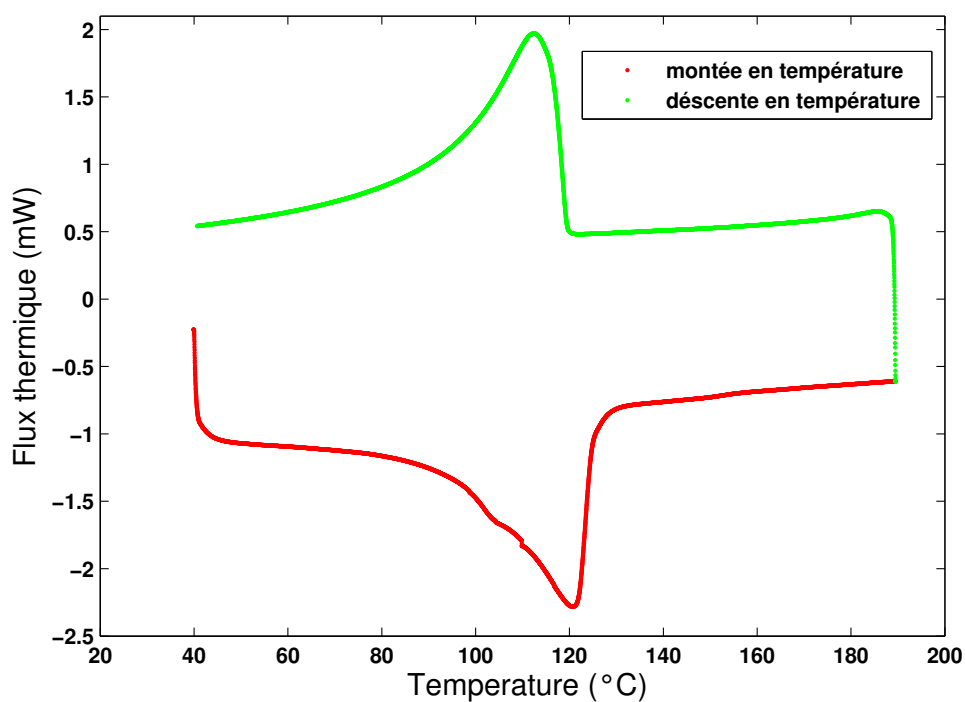


FIGURE 3.11 – Détection de la transition de phase du Cu₂Se avec la DSC. La vitesse de chauffage et de refroidissement est de 2 °C/min.

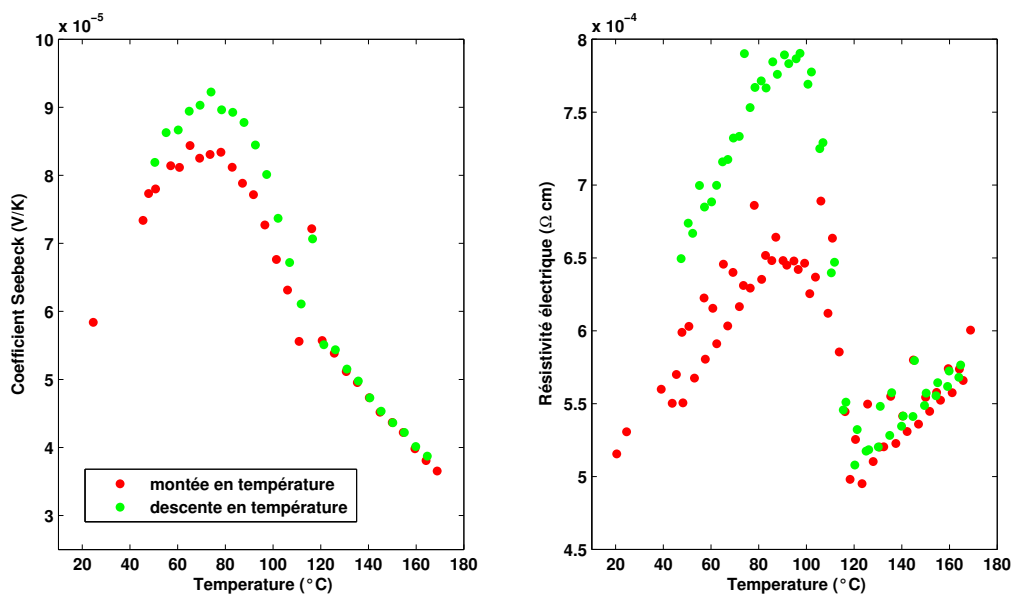


FIGURE 3.12 – Évolution en fonction de la température du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique du Cu₂Se au voisinage de la transition de phase. L'appareil de mesure l'ULVAC ZEM-3 a été utilisé.

3.4 Détermination de l'évolution de la diffusivité thermique en fonction de la température

Les installations pouvant être sources d'énergie thermique pour la récupération de la chaleur perdue fonctionnent souvent à des températures élevées. Ces dernières années, plusieurs matériaux TE supportant les hautes températures ont été développés. Afin d'améliorer leurs efficacités de conversion, ces matériaux TE doivent être caractérisés thermiquement à leurs températures de fonctionnement.

3.4.1 Développement théorique

Nous présentons ici une nouvelle procédure (PTE_{2F}) de mesure de la diffusivité thermique de ces matériaux en fonction de la température en exploitant uniquement la phase du signal photothermoélectrique. À la différence de la procédure expérimentale décrite dans la partie 3.2.1, le balayage est ici effectué en fonction de la température en maintenant la fréquence d'excitation thermique constante.

Nous avons montré dans la section 2.6 qu'il est possible d'utiliser l'équation (1.34) (propagation 1D) pour analyser le signal photothermoélectrique d'un matériau très conducteur électriquement si la disposition des contacts sur les deux faces du matériau est rigoureusement symétrique. Dans ce qui suit, nous avons exploité cette équation pour développer un modèle permettant la détermination de l'évolution de la diffusivité thermique d'un matériau TE en fonction de la température.

Dans le cas d'un matériau TE thermiquement épais ($\exp(-2\sigma_1 L_1) \approx 0$), l'expression (1.34) du signal PTE à une fréquence f_1 peut être simplifiée :

$$\Delta V_1 = \frac{-S_1 F_0}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 + b_{01})} \left[1 - (1 + \gamma_{12}) \exp(-\sigma_1 L_1) \right] \quad (3.1)$$

Afin d'éliminer une partie des contributions expérimentales, nous effectuons une normalisation du signal ΔV_1 par un signal ΔV_2 à une fréquence f_2 :

$$\Delta V_2 = \frac{-S_1 F_0}{2\kappa_1 \sigma_2 (1 + b_{01})} \left[1 - (1 + \gamma_{12}) \exp(-\sigma_2 L_1) \right] \quad (3.2)$$

Le rapport des deux signaux ΔV_1 et ΔV_2 donne le signal normalisé suivant :

$$\Delta V_n = \frac{\Delta V_1}{\Delta V_2} = \frac{\sqrt{f_2}}{\sqrt{f_1}} \left[\frac{1 - (1 + \gamma_{12}) \exp(-\sigma_1 L_1)}{1 - (1 + \gamma_{12}) \exp(-\sigma_2 L_1)} \right] \quad (3.3)$$

Après certains réarrangements, la phase du signal ϕ_n peut être exprimée par :

$$\phi_n = \arctan\left(\frac{2 \exp(-L_1/\mu_1) \sin(L_1/\mu_1)}{1 - 2 \exp(-L_1/\mu_1) \cos(L_1/\mu_1)}\right) - \arctan\left(\frac{2 \exp(-L_1/\mu_2) \sin(L_1/\mu_2)}{1 - 2 \exp(-L_1/\mu_2) \cos(L_1/\mu_2)}\right) \quad (3.4)$$

L'unique paramètre inconnu dans l'expression de la phase du signal normalisé (ϕ_n) est la diffusivité thermique du matériau thermoélectrique. La valeur de α peut être obtenue par la résolution de l'équation :

$$\phi_n - \arctan\left(\frac{2 \exp(-L_1/\mu_1) \sin(L_1/\mu_1)}{1 - 2 \exp(-L_1/\mu_1) \cos(L_1/\mu_1)}\right) - \arctan\left(\frac{2 \exp(-L_1/\mu_2) \sin(L_1/\mu_2)}{1 - 2 \exp(-L_1/\mu_2) \cos(L_1/\mu_2)}\right) = 0 \quad (3.5)$$

En résolvant l'équation (3.5) par la fonction *fzero* de Matlab, l'évolution relative de la diffusivité thermique d'un matériau thermoélectrique en fonction de la température peut être obtenue. La connaissance de la diffusivité thermique à la température ambiante permet de fixer cette courbe relative sur une échelle absolue.

3.4.2 Étude expérimentale

Dans ce travail, nous avons étudié l'évolution de la diffusivité thermique en fonction de la température du sélénure de cuivre (Cu_2Se) (99,99 %, American elements). Ce matériau a une masse volumique de $6,749 \text{ g.cm}^{-3}$, sa composition chimique est donnée dans le tableau 3.6. Afin de créer un gradient de température, un laser à modulation interne (Ventus VIS 532 nm, Laser Quantum) est utilisé pour irradier une des deux faces d'un échantillon de $665 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Pour satisfaire la condition d'un échantillon thermiquement épais et pour des raisons de sensibilité, les balayages en fonction de la température sont effectués à 2 et à 4 Hz. Des mesures de l'amplitude et de la phase du signal sont effectuées tous les $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ pour des températures allant d'environ $25 \text{ }^\circ\text{C}$ à environ $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cu_2Se	Ag (ppm)	Ni (ppm)	Mg (ppm)	Zn (ppm)	Sb (ppm)	Bi (ppm)
99,99 %	5	10	10	2	5	5

TABLEAU 3.6 – Composition chimique du sélénure de cuivre (Cu_2Se).

3.4.3 Résultats et discussions

La figure 3.13 montre l'évolution de l'amplitude et la phase du signal photothermo-électrique délivré par l'échantillon de Cu_2Se en fonction de la température. L'amplitude du signal a la même allure que celle de l'évolution du coefficient Seebeck du Cu_2Se en fonction de la température qu' a rapporté BROWN *et al.* [95]. La différence des phases des deux signaux donne une phase expérimentale normalisée à partir de laquelle la diffusivité thermique du matériau est déterminée.

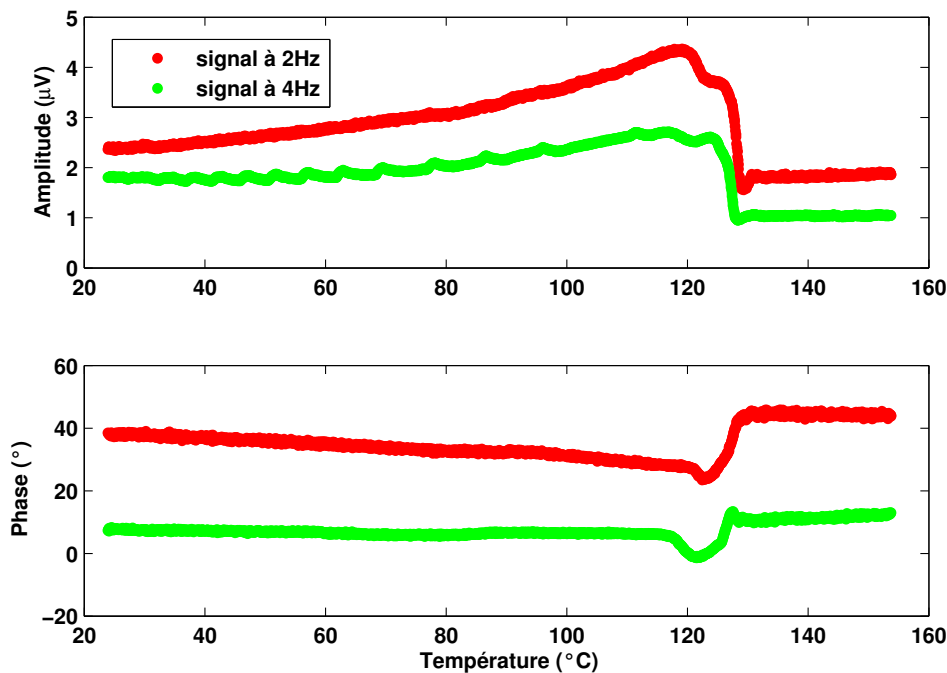


FIGURE 3.13 – Évolution en fonction de la température de l'amplitude et de la phase du signal PTE délivré par le Cu_2Se autour de la température de transition de phase. La vitesse de la montée en température est de $0,2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

La figure 3.14 montre l'évolution de la diffusivité thermique d'un échantillon de Cu_2Se en fonction de la température autour de la température de transition de phase. Par ailleurs, des mesures avec la technique PTR classique ont été effectuées à différentes températures et ont permis de valider les résultats obtenus. Il est à noter que pour des températures allant de $60\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à la température de transition de phase, nous n'avons pas réussi à caractériser le matériau avec la technique PTR. Cela peut être dû à la présence simultanée des phases α et β que le modèle PTR utilisé ne prend pas en compte. L'évolution de la diffusivité thermique avec la température a la même allure que celle rapportée par BROWN *et al.* [95]. L'écart entre les valeurs absolues de α obtenues par ce dernier et celle que nous avons déterminé avec la technique PTE_{2F} peut être dû à un possible écart de structure ou de microstructure.

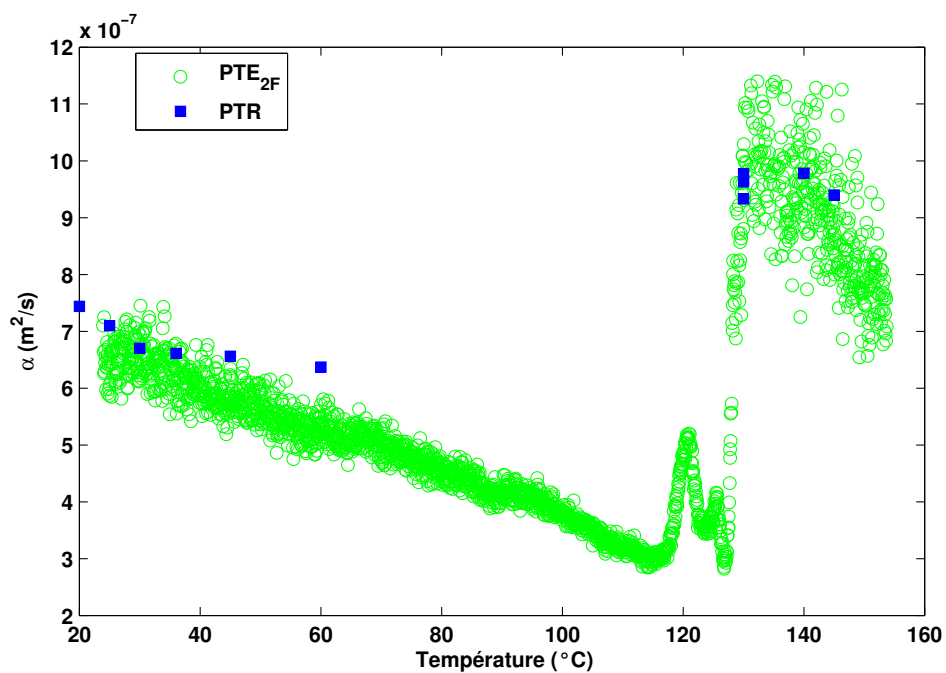


FIGURE 3.14 – Évolution en fonction de la température de la diffusivité thermique du Cu_2Se autour de la température de transition de phase. À titre de comparaison, les résultats obtenus avec la PTR sont aussi donnés.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploité les résultats théoriques développés dans le chapitre 2 pour mesurer les paramètres thermiques de matériaux thermoélectriques à l'état solide avec des conductivités électriques faibles ou élevées. Les résultats expérimentaux obtenus valident les prédictions théoriques en ce qui concerne la possibilité de mesurer les paramètres thermiques des matériaux TE de faibles conductivités électriques à l'aide du modèle 1D et ceux des matériaux à conductivités électriques élevées à l'aide du modèle 3D. Le peu de sources disponibles dans la littérature concernant les propriétés thermiques de ces matériaux nous a amené à comparer ces résultats à ceux obtenus par la PTR.

Par ailleurs, nous avons exploité le signal PTE pour la détection des transitions de phases que présentent certains matériaux thermoélectriques. Ici, la transition de phase $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du sélénure de cuivre a été étudiée.

Enfin, nous avons présenté une nouvelle procédure de mesure de la diffusivité thermique des matériaux TE en fonction de la température qui exploite uniquement la phase du signal photothermoélectrique. Dans cette méthode, un balayage en température est effectué en maintenant la fréquence d'excitation thermique constante. L'évolution de la diffusivité thermique du sélénure de cuivre en fonction de la température a été déterminée au voisinage de sa température de transition de phase.

Chapitre **4**

Caractérisation thermique des liquides
thermoélectriques par analyse
fréquentielle

4.1 Introduction

Les liquides thermoélectriques (LTE) sont des matériaux très prometteurs dans le domaine de la conversion de la chaleur en électricité. Comparativement aux solides thermoélectriques semi-conducteurs, les LTE ont l'avantage d'avoir des coefficients Seebeck élevés, d'être très abondants ou facilement synthétisables, ce qui implique un coût très abordable. Ils sont aussi flexibles et adaptables à différentes géométries. Ces matériaux placés entre deux électrodes forment ce qu'on appelle les "*thermocell*". Ce type de cellule exploite des mécanismes liés aux réactions qui ont lieu au niveau des électrodes, à l'effet Seebeck et à l'effet Soret. Ces effets apparaissent grâce aux flux ioniques générés par un gradient thermique imposé au matériau.

L'efficacité de la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique des matériaux thermoélectriques liquides est reliée au facteur de mérite (ZT) qui est fonction du coefficient Seebeck (S), de la conductivité électrique (σ) et de la conductivité thermique (κ) :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (4.1)$$

Ainsi, une détermination précise de ces quantités est plus que nécessaire pour l'évaluation et l'amélioration du rendement de ces matériaux. Bien que les mesures du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique soit souvent rapportées, la conductivité thermique des liquides thermoélectriques n'est pas toujours mesurée mais seulement évaluée indirectement à l'aide de lois empiriques [6, 106], ce qui induit systématiquement un manque de précision sur ce paramètre. Pour parer à ce problème, un recours à une méthode de mesure directe semble nécessaire. Les techniques photothermiques

sont connues pour être précises pour la détermination des paramètres thermiques tels que la diffusivité (α), l'effusivité (e) et la chaleur spécifique (C_p). Dans ce type de techniques, l'échantillon est chauffé périodiquement et l'évolution de la température au sein de l'échantillon est analysée à l'aide d'un capteur de température. Ce dernier, peut être en contact ou non de l'échantillon (par exemple : les capteurs pyroélectriques, la radiométrie photothermique infrarouge, etc.).

Dans ce chapitre, nous présentons une nouvelle méthode de caractérisation thermique des LTE inspirée des techniques photothermiques. Cette méthode, appelée la méthode PTE F-scan, ne fait pas appel à un capteur externe, elle est basée sur l'analyse du signal Seebeck généré par l'échantillon lui-même lorsqu'il est soumis à un gradient thermique périodique.

Afin de créer une différence de température au sein du LTE, un chauffage modulé

est imposé à l'une des deux électrodes entre lesquelles le matériau liquide est placé. La source de chaleur provient de la conversion de l'énergie lumineuse d'un laser, d'une LED, etc. Le signal photothermoélectrique ainsi généré est périodique et de fréquence égale à la fréquence de modulation du chauffage. L'analyse de ce signal (amplitude et phase) mesuré à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone permet d'accéder aux paramètres thermiques de l'échantillon.

4.2 Expression théorique du signal photothermoélectrique

Afin d'accéder aux paramètres thermiques des liquides thermoélectriques à l'aide de la technique PTE F-scan, nous devons développer l'expression théorique du signal électrique généré par ce type de matériaux. Pour ce faire, l'expression de la température sur chacune des faces de l'échantillon à investiguer doit être connue.

4.2.1 Expression de la température

Le liquide thermoélectrique à étudier est placé entre deux fenêtres parallèles distantes d'une épaisseur L_1 . Pour simplifier l'étude, une configuration expérimentale adéquate doit être utilisée. Dans le cas présent, une configuration à trois couches (fenêtre face avant, LTE, fenêtre face arrière) respectant certaines conditions mènera à une expression de la température aisément exploitable (fig. 4.1).

Les fenêtres doivent être électriquement isolantes, thermiquement semi-infinies et optiquement transparentes. Des dépôts métalliques fins électriquement conducteurs et opaques à la lumière (typiquement quelques centaines de nanomètres) doivent être déposés sur les fenêtres au niveau de leur interface avec le LTE. Le revêtement permet d'absorber la lumière incidente et la convertir en une source de chaleur bien uniforme sur toute la surface du dépôt et ensuite servir d'électrodes pour la récupération du signal délivré par le LTE.

La propagation de l'onde thermique au sein du LTE est supposée unidirectionnelle (dans la direction z) et la taille du spot du laser est supérieure à la longueur de diffusion thermique de l'échantillon (μ_1) qui est donnée par la relation $\mu_1 = \sqrt{\alpha_1/(\pi f)}$, où f représente la fréquence de modulation du faisceau laser.

En considérant que le chauffage est périodique sur la face avant ($z = 0$), la partie modulée de la température du LTE en fonction de la profondeur z et de la fréquence d'illumination f peut être exprimée par la relation [69, 82] :

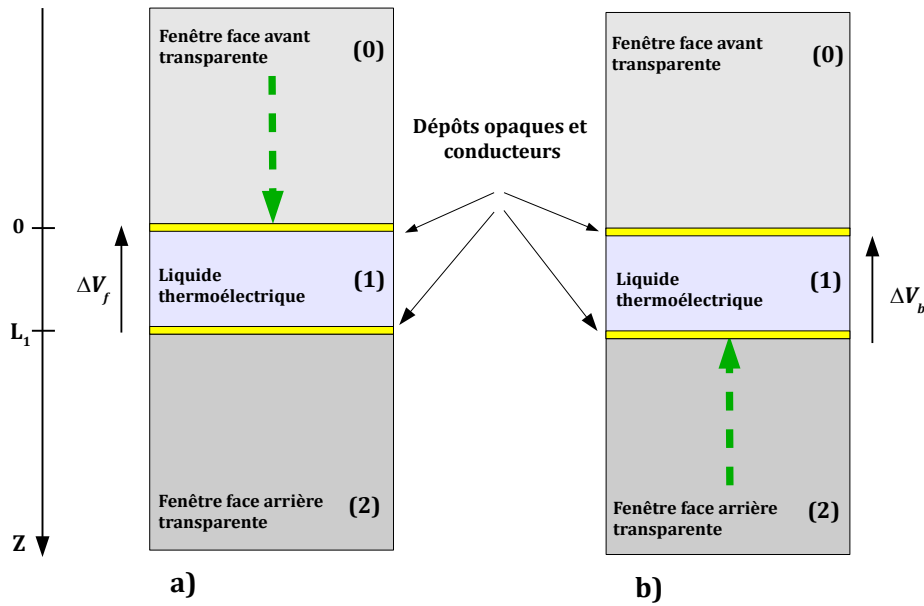


FIGURE 4.1 – Principe de mesure des paramètres thermiques des LTE avec la méthode photothermoélectrique. a) illumination du LTE à travers la fenêtre en face avant, b) illumination du LTE à travers la fenêtre en face arrière.

$$T(z, f) = \frac{F_0(1 + R)}{4\kappa_1\sigma_1} \left[\frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1(L_1 - z))}{1 - R\gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \right] \exp(-\sigma_1 z) \quad (4.2)$$

Les indices 0, 1 et 2 représentent la fenêtre face avant (CaF_2), l'échantillon et la fenêtre face arrière (quartz), respectivement. F_0 indique la densité de flux thermique absorbée. R est le coefficient de transfert d'ondes thermiques à l'interface fenêtre-matériau. κ_1 indique la conductivité thermique de l'échantillon et σ_1 représente le nombre d'onde thermique complexe, il est donné par :

$$\sigma_1 = (1 + i) \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}} \quad (4.3)$$

où α_1 représente la diffusivité thermique du matériau. γ_{01} et γ_{12} sont les coefficients de réflexion des ondes thermiques aux niveau des deux interfaces (fenêtres-matériau), ils sont donnés par :

$$\gamma_{01} = \frac{b_{01} - 1}{b_{01} + 1} \quad (4.4)$$

$$\gamma_{12} = \frac{b_{12} - 1}{b_{12} + 1} \quad (4.5)$$

avec $b_{01} = e_0/e_1$ et $b_{12} = e_1/e_2$. Les paramètres e_0 , e_1 et e_2 représentent respectivement les effusivités thermiques de la fenêtre face avant, de l'échantillon et de la fenêtre face arrière.

Cette expression de la température nous permettra d'exprimer la tension thermoélectrique générée par le LTE soumis à un gradient thermique.

4.2.2 Expression de la tension générée par l'effet Seebeck

La tension générée par un matériau thermoélectrique quand ses deux faces sont maintenues à deux températures différentes est exprimée par [107] :

$$\Delta V = -\Gamma S_1 \int_{z=L_1}^{z=0} \left(\frac{dT}{dz} \right) dz \quad (4.6)$$

où Γ représente la fonction de transfert électronique du dispositif de mesure qui dépend aussi de la fréquence de modulation.

L'incorporation de l'équation (4.2) dans l'équation (4.6) puis l'intégration de cette dernière permet d'obtenir l'équation de la tension générée :

$$\Delta V = \frac{-\Gamma S_1 F_0 (1+R)}{4\kappa_1 \sigma_1} \frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1) - (1 + \gamma_{12}) \exp(-\sigma_1 L_1)}{1 - R\gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \quad (4.7)$$

Pour s'affranchir des contributions instrumentales contenues dans Γ et F_0 , une normalisation de ce signal doit être réalisée. Pour cela, nous effectuons deux balayages en fréquence, en illuminant l'échantillon d'abord à travers sa face-avant et ensuite à travers sa face-arrière.

Dans le cas où la continuité de la température et du flux thermique est supposée, nous pouvons considérer que les coefficients de transfert et de réflexion des ondes thermiques, à l'interface milieu avant-matériau, sont égaux ($R = -\gamma_{01}$) [82]. L'expression de la tension générée aux bornes de l'échantillon illuminé par sa face-avant est donnée par :

$$\Delta V_f = \frac{-\Gamma S_1 F_0 (1 - \gamma_{01})}{4\kappa_1 \sigma_1} \frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1) - (1 + \gamma_{12}) \exp(-\sigma_1 L_1)}{1 + \gamma_{01} \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \quad (4.8)$$

Dans le cas de l'illumination de la face arrière nous pouvons considérer, pour la

même raison de continuité de température et de flux, que $R = -\gamma_{21}$. Par conséquent, l'expression de la tension générée aux bornes de l'échantillon suite à cette illumination sera :

$$\Delta V_b = \frac{-\Gamma S_1 F(1 - \gamma_{21})}{4\kappa_1 \sigma_1} \frac{1 + \gamma_{10} \exp(-2\sigma_1 L_1) - (1 + \gamma_{10}) \exp(-\sigma_1 L_1)}{1 + \gamma_{21} \gamma_{10} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \quad (4.9)$$

Le rapport des expressions complexes (4.8) et (4.9) nous permettra d'obtenir un signal normalisé indépendant de toute contribution instrumentale :

$$V_n = \frac{\Delta V_f}{\Delta V_b} = \frac{1 - \gamma_{01}}{1 - \gamma_{21}} \frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1) - (1 + \gamma_{12}) \exp(-\sigma_1 L_1)}{1 + \gamma_{10} \exp(-2\sigma_1 L_1) - (1 + \gamma_{10}) \exp(-\sigma_1 L_1)} \quad (4.10)$$

Connaissant les effusivités thermiques des fenêtres (face avant et face arrière), la résolution analytique ou numérique de l'équation (4.10) permettra d'accéder aux paramètres thermiques du liquide thermoélectrique.

Après avoir déterminé la diffusivité et l'effusivité thermiques de l'échantillon, sa conductivité thermique peut être calculée en s'appuyant sur la relation $\kappa_1 = e_1 \sqrt{\alpha_1}$.

4.2.3 Résolution analytique

Le signal normalisé V_n donné par l'équation (4.10) est complexe car les termes $\exp(-2((1+i)\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}})L_1)$ et $\exp(-((1+i)\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}})L_1)$ sont complexes. La phase du signal V_n sera égale à zéro quand la partie imaginaire des deux exponentielles est nulle. Cela est satisfait pour : $\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}}L_1 = n\pi$, où n est un entier naturel non nul [108]. Il existe ainsi plusieurs fréquences pour lesquelles la phase du signal normalisé sera nulle. La première de ces fréquences, appelée le "zero crossing", est donnée par :

$$f_0 = \frac{\alpha_1 \pi^2}{L_1^2} \quad (4.11)$$

Cette fréquence f_0 peut être déterminée expérimentalement suite à un balayage en fréquence. La relation (4.11) montre que la diffusivité thermique du matériau peut être déterminée si l'on connaît l'épaisseur de l'échantillon.

4.2.4 Résolution numérique

En plus de la méthode analytique, les deux paramètres thermiques (α_1 et e_1) du LTE peuvent être déterminés en effectuant un ajustement numérique de l'équation (4.10) par rapport à l'amplitude et à la phase expérimentales à l'aide de la méthode des moindres carrés. Dans ce travail, nous avons analysé uniquement les informations

contenues dans la phase du signal photothermoélectrique car l'amplitude de ce signal est très influencée par les fluctuations de l'intensité du laser.

L'avantage de la résolution numérique réside dans le fait que tous les points du signal sont pris en compte pour la détermination des paramètres thermiques. À l'inverse, la méthode analytique ne prend en compte qu'un seul point, celui du "zero crossing", pour la détermination de la diffusivité thermique [108].

4.3 Étude expérimentale

Pour valider notre technique de caractérisation, nous avons étudié un électrolyte non aqueux (1-octanol/Tetradodecylammonium nitrate), avec un coefficient Seebeck très élevé. Il est estimé à $6,15 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$ à $37 \text{ }^\circ\text{C}$ [6].

4.3.1 Préparation des échantillons

Le matériau a été préparé en suivant la procédure décrite par BONETTI *et al.* [6]. Le sel "Tetradodecylammonium nitrate (TDAN)" qui a une pureté $\geq 99.0 \%$ est acheté chez Sigma Aldrich. Ce dernier est incorporé avec une concentration $c=10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans un solvant qui est le 1-octanol avec une pureté $\geq 98.0 \%$ (acheté chez Fisher Scientific) à température ambiante. Ensuite, le mélange a été agité et chauffé à environ $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min pour améliorer la solubilisation du TDAN dans le 1-octanol.

Un échantillon du mélange 1-octanol/TDAN est introduit dans une cellule de précision en quartz (Hellma Ltd., $e_2 = 1590 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) d'une épaisseur $L_1 = 100 \pm 5 \mu\text{m}$ qui est refermée par une fenêtre en fluorure de calcium (CaF_2) d'une épaisseur de 2 mm (Crystran UK, $e_0 = 5135 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ [109]), voir la figure 4.2. La connaissance avec exactitude de l'épaisseur de la cellule permet une meilleure précision sur les résultats expérimentaux. L'utilisation de matériaux avec un large contraste thermique est nécessaire pour obtenir simultanément la diffusivité et l'effusivité thermiques du liquide étudié [72].

4.3.2 Acquisition du signal photothermoélectrique

Une fine couche d'or a été déposée sur la surface interne de la cellule et celle de la fenêtre (en CaF_2) en contact avec le liquide thermoélectrique. Ce dépôt d'or permet d'absorber le faisceau lumineux incident pour ensuite servir de source de chaleur, comme il servira aussi d'électrode pour la collecte du signal électrique à la surface de l'échantillon. Ce film en or qui est un très bon conducteur électrique forme une surface

équipotentielle sur l'échantillon, ce qui permet d'éviter les effets 3D sur le signal dont il a été question au chapitre 2. Des fils électriques soudés aux électrodes par de la laque d'argent assurent le transfert du signal électrique délivré par l'échantillon à un amplificateur à détection synchrone EG&G 7260.

Dans le but de créer un gradient de température et d'induire une onde thermique au sein de l'échantillon, un laser à modulation interne (Ventus VIS 532 nm, Laser Quantum) a été utilisé pour irradier la surface de l'échantillon. Pour des fréquences allant de 1 à 100 Hz, la différence de température générée entre les deux faces de l'échantillon est inférieure à 1K.

Les expériences ont été réalisées en utilisant le banc de mesure représenté sur la figure 4.2.

4.4 Résultats et discussions

L'amplitude et la phase du signal photothermoélectrique, fourni par le matériau "solution de 1-octanol dopée au TDAN" avec une concentration de $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, sont présentées sur la figure 4.3. Nous observons que l'amplitude du signal diminue avec la

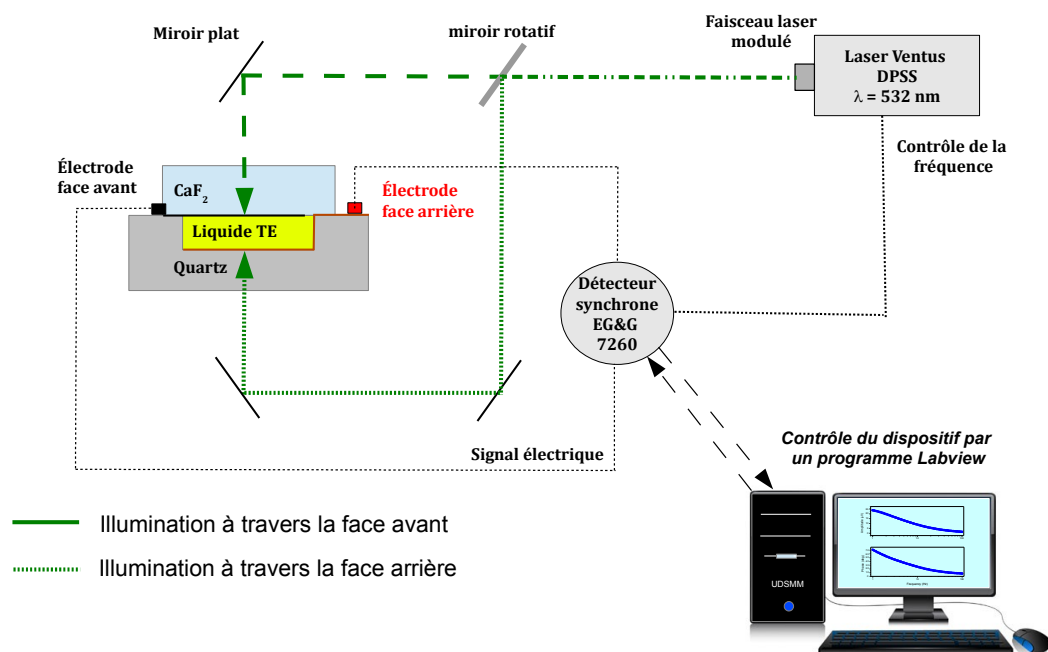


FIGURE 4.2 – Vue d'ensemble du dispositif PTE de mesure des paramètres thermiques de liquides thermoélectriques.

fréquence. Cela s'explique par le fait qu'à hautes fréquences, la période de chauffage diminue, par conséquent une moindre quantité de chaleur est déposée sur la surface illuminée. Ainsi la différence de température entre les deux faces de l'échantillon diminue entraînant une diminution du signal photothermoélectrique. La figure 4.4 illustre l'évolution de la température de chaque face du matériau ainsi que la différence de température entre les deux faces.

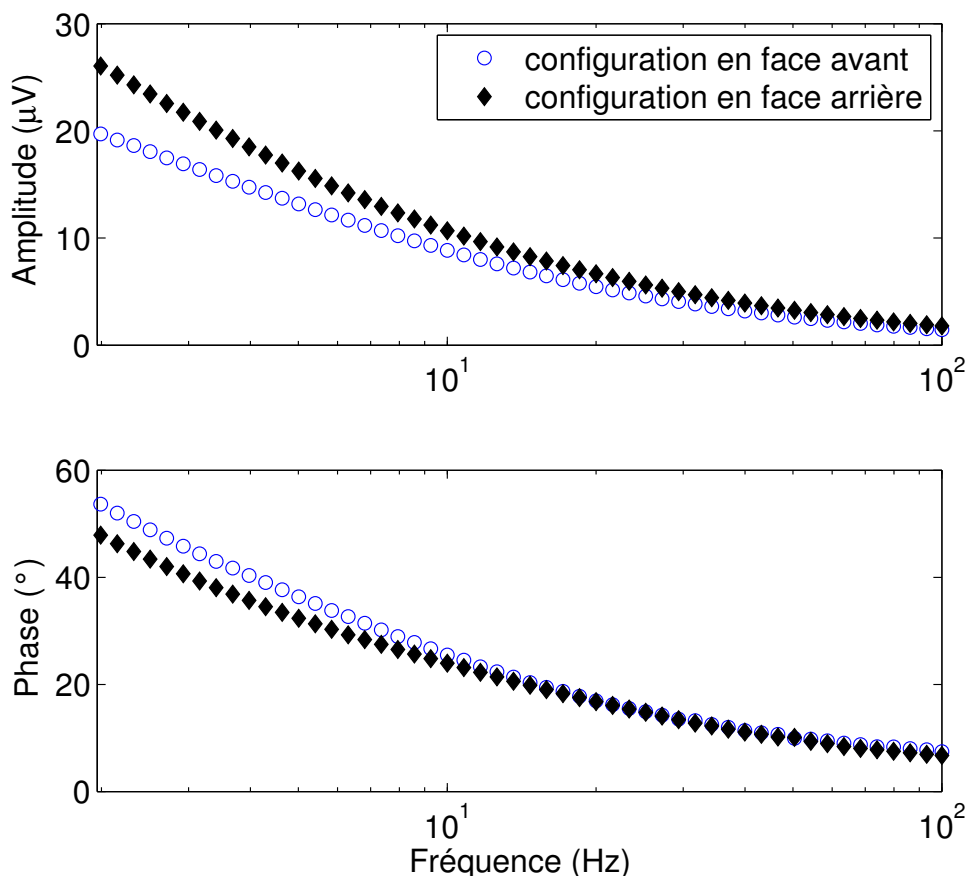


FIGURE 4.3 – Évolution du signal expérimental (amplitude et phase) délivré par le 1-octanol/TDAN en fonction de la fréquence de modulation. Les losanges représentent le signal obtenu en face avant et les cercles représentent le signal obtenu en face arrière

La procédure de normalisation décrite dans la section 4.2.2 est utilisée ici pour normaliser le signal expérimental délivré par le liquide thermoélectrique. Le signal normalisé est donné dans la figure 4.5. L'amplitude et la phase du signal photothermoélectrique normalisé décrit par l'équation (4.10) sont ajustés numériquement au signal expérimental, comme le montre la figure 4.5.

Pour satisfaire les exigences du modèle (fenêtres thermiquement épaisses et propagation unidirectionnelle de la chaleur) et pour des raisons de sensibilité, les mesures ont été réalisées dans la gamme de fréquence allant de 3 à 100 Hz.

À partir de ces mesures, une valeur de la diffusivité thermique de $\alpha_1 = (6,76 \pm 0,08) 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une valeur de l'effusivité thermique de $e_1 = (423 \pm 5) \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ont été déterminées. Ce qui donne une valeur de la conductivité thermique k_1 égale à $0,110 \pm 0,002 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Dans cette étude, la contribution de la convection au transport thermique a été négligée car le nombre de Péclet [45] calculé est très faible ($Pe = 0,07$). Cela est dû aux dimensions assez petites de l'échantillon ainsi qu'au faible gradient thermique imposé entre ses deux faces. Cela est confirmé par une simulation des variations de la température au niveau de chacune des deux faces en s'appuyant sur l'équation (4.2). Les résultats de cette simulation sont illustrés par la figure 4.4. Sur cette figure, nous pouvons voir que la différence de température entre les deux faces de l'échantillon décroît avec l'augmentation de la fréquence d'illumination. Le gradient de température ΔT maximal atteint entre les deux faces ne dépasse pas les 0,2 K.

Pour valider cette nouvelle technique, les résultats sont comparés à ceux obtenus par des techniques déjà bien établies telles que la radiométrie photothermique infrarouge dans sa configuration *Back-Front* (BF-PTR) qui permet uniquement la mesure de la

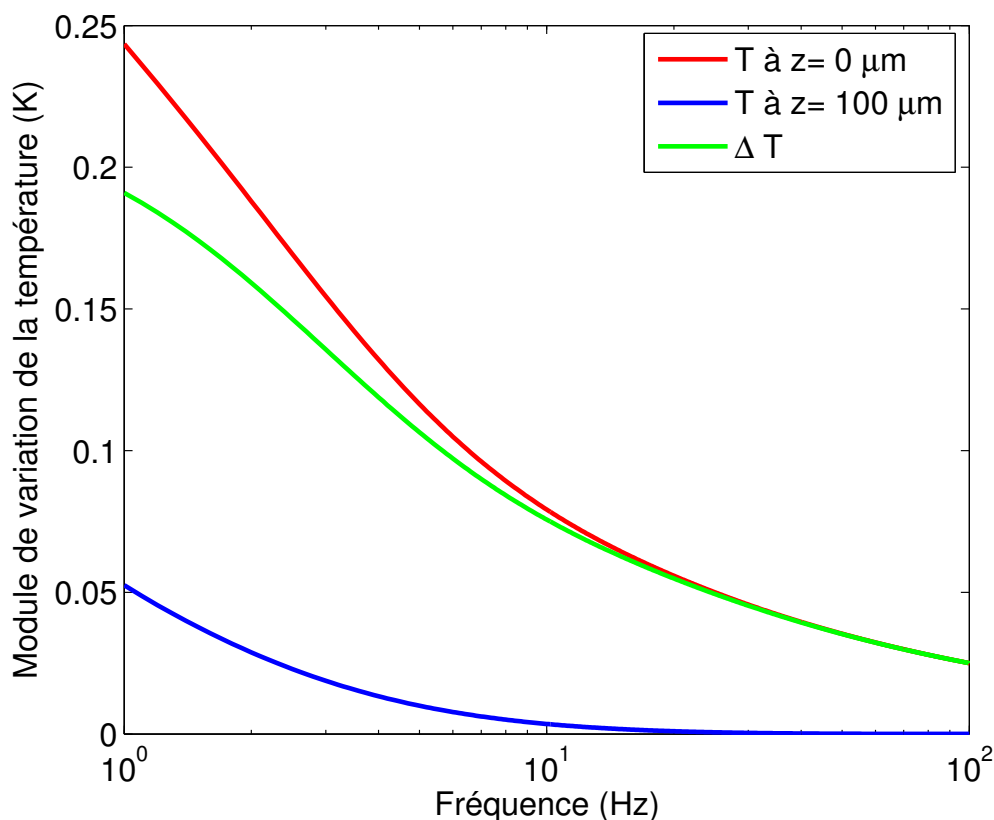


FIGURE 4.4 – Estimation de la variation de la température sur chacune des deux faces du liquide thermoélectrique en fonction de la fréquence, pour un flux thermique de $0,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

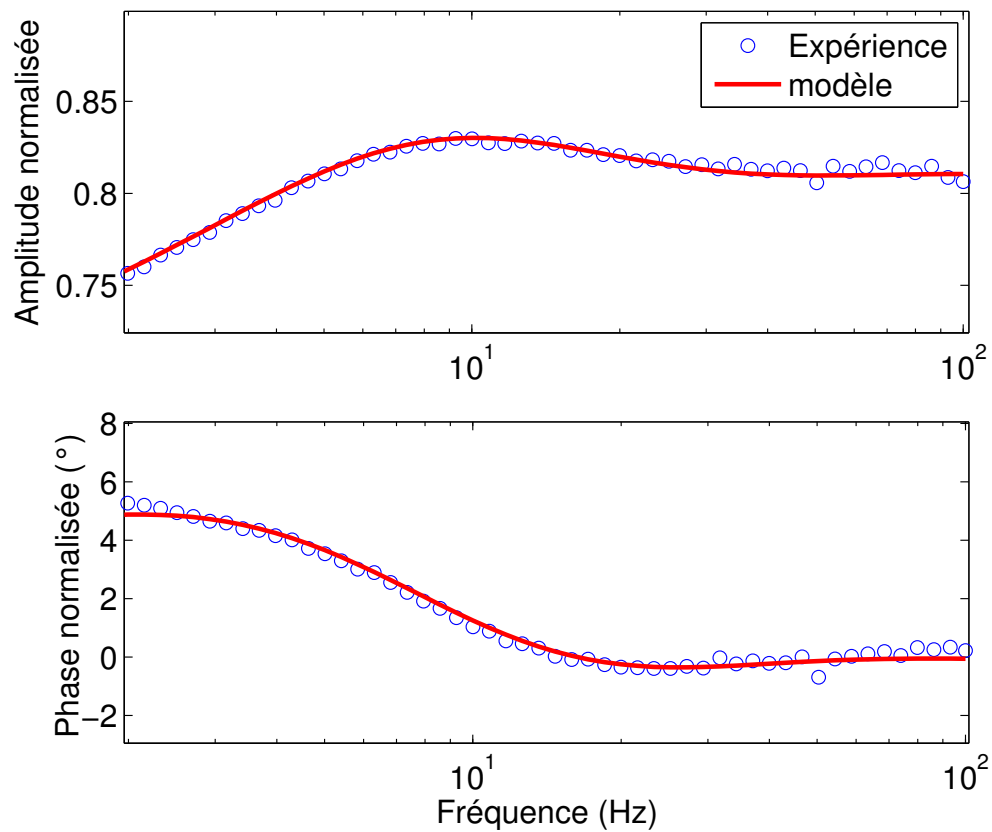


FIGURE 4.5 – Évolution en fonction de la fréquence du signal PTE normalisé (amplitude et phase) pour le 1-octanol/TDAN. Les cercles en bleu représentent le signal expérimental normalisé et la courbe rouge représente le meilleur ajustement numérique.

diffusivité [109] ou bien la technique photopyroélectrique (PPE) [110, 111] utilisée pour déterminer l'effusivité thermique.

En ce qui concerne la diffusivité thermique, les résultats obtenus par la PTE F-scan et la BF-PTR sont en accord étroit ; l'écart entre les deux techniques est inférieure à 1%. Pour l'effusivité thermique, l'écart entre la PTE F-scan et la PPE est inférieur à 5%. Par conséquent, la conductivité thermique calculée par la PTE est très proche de celle calculée en combinant la diffusivité obtenue par la BF-PTR et l'effusivité déterminée par la PPE. L'écart entre les deux conductivités est inférieur à 5%, ce qui confirme la précision de la technique photothermoélectrique.

Afin de suivre la dépendance de la conductivité thermique du 1-octanol/TDAN en fonction de la concentration en tétradodécylammonium nitrate, une étude sur des échantillons avec trois concentrations différentes a été réalisée 10^{-3} mol.l⁻¹, 10^{-4} mol.l⁻¹ et 10^{-5} mol.l⁻¹. Pour les deux dernières concentrations, les amplitudes des signaux délivrés sont dans le même ordre de grandeur que celui délivré par le 10^{-3} mol.l⁻¹. Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas de variation de la diffusivité, de l'effusivité ni de la conductivité thermique dans cette gamme de concentrations. Cela peut être expliqué par le fait que les concentrations en additifs sont assez faibles pour avoir un effet notable sur la conductivité thermique. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.1.

c (mol.l ⁻¹)	α 10 ⁻⁸ (m ² .s ⁻¹)		e (W.s ^{1/2} .m ⁻² .K ⁻¹)		κ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	
	PTE	PTR	PTE	PPE	PTE	PTR et PPE
10 ⁻³	6,76 ± 0.08	6,72 ± 0,35	423 ± 5	440 ± 3	0,110 ± 0,002	0,114 ± 0,004
10 ⁻⁴	5,4 ± 0,08	6,06 ± 0.2	469 ± 8	444 ± 3	0,109 ± 0,003	0,109 ± 0,003
10 ⁻⁵	5,67 ± 0,2	6,91 ± 0,3	446 ± 16	437 ± 5	0,106 ± 0,006	0,115 ± 0,004

TABLEAU 4.1 – Paramètres thermiques du 1-octanol/TDAN (à différentes concentrations en TDAN) déterminés à température ambiante (20 °C) avec différentes techniques : PTE, PTR et PPE .

Analyse des incertitudes

Les incertitudes reportées dans le tableau 4.1 indiquent des incertitudes statistiques émanant de l'ajustement numérique par rapport aux signaux expérimentaux. L'analyse d'erreur par la méthode des moindres carrés et la méthode "most squares error analysis" représentée sur la figure 4.6 montre un unique et identique minimum dans le cas de la diffusivité (courbe de gauche) et de l'effusivité thermiques (courbe de droite).

L'analyse montre un seul minimum, cela veut dire que la solution est unique pour les données expérimentales analysées. Cependant, si l'analyse avait montré une ligne droite horizontale, cela aurait signifié l'existence d'une dégénérescence. Autrement dit, les paramètres d'ajustement satisfont plus d'une solution pour les mêmes données expérimentales. La forme parabolique indique l'inexistence de dégénérescence entre les différents paramètres de l'ajustement. La pente de la parabole est une preuve d'une faible incertitude statistique et d'une précision élevée des mesures expérimentales.

Il est à noter que dans le tableau 4.1, il n'a pas été tenu compte des incertitudes sur des paramètres expérimentaux tels que l'épaisseur. Dans tous les cas, la somme des incertitudes sur les mesures des deux paramètres étudiés ici ne dépasse pas les 5 %.

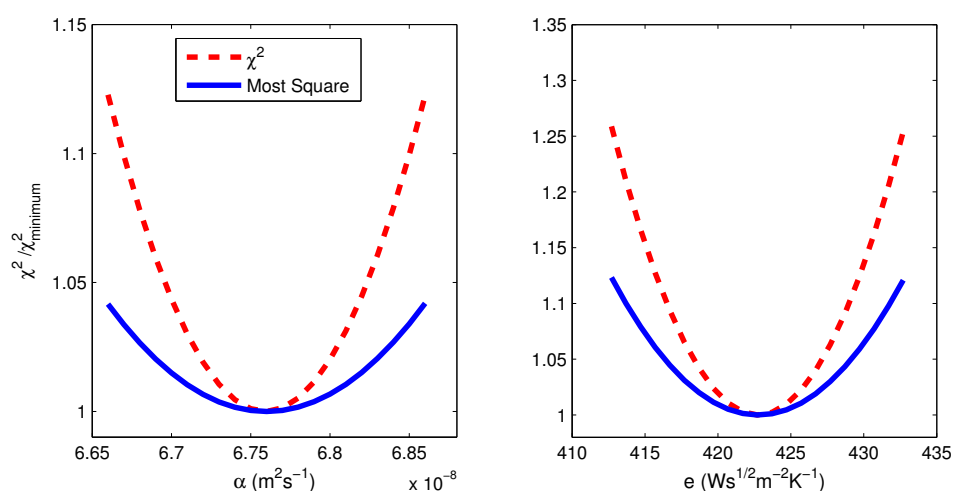


FIGURE 4.6 – Analyse d'erreur par la méthode des moindres carrés (traits discontinus) et par la méthode des "most squares error analysis" (traits continus) sur la diffusivité (figure à gauche) et l'effusivité thermique (figure à droite) de l'échantillon 1-octanol/ 10^{-3} mol.l $^{-1}$ TDAN.

4.5 Utilisation des liquides thermoélectriques comme capteurs thermiques

Par analogie avec la technique photopyroélectrique, Il nous apparaît possible et judicieux d'utiliser les liquides thermoélectriques comme des capteurs thermiques afin de déterminer les paramètres thermiques d'un matériau solide en contact avec le LTE. Pour cela, nous pourrions utiliser la configuration représentée sur la figure 4.7.

Dans cette configuration, l'expression de la partie modulée de la température en fonction de la profondeur du matériau et de la fréquence de modulation est donnée par la relation suivante [82] :

$$T(z, f) = \frac{F_0(1 + R_1)}{4\kappa_1\sigma_1} \left[\frac{\exp(-\sigma_1 z) + P_{21} \exp(-\sigma_1(2L_1 - z))}{1 - P_{21}R_1 \exp(-2\sigma_1 L_1)} \right] \quad (4.12)$$

où :

$$P_{21} = \frac{(1 - b_{21}) + R_2(1 + b_{21}) \exp(-2\sigma_2 L_2)}{(1 + b_{21}) + R_2(1 - b_{21}) \exp(-2\sigma_2 L_2)} \quad (4.13)$$

R_1 et R_2 représentent les coefficients de transfert d'ondes thermiques aux interfaces air/matériau et LTE/Quartz : $R_1 = \frac{\kappa_1\sigma_1 - h_1}{\kappa_1\sigma_1 + h_1}$ et $R_2 = \frac{\kappa_2\sigma_2 - h_2}{\kappa_2\sigma_2 + h_2}$. Avec h_1 et h_2 représentant des coefficients de convection dans les milieux 1 et 2. En considérant que les transferts

thermiques au niveau des interfaces sont dominés par la conduction (les transferts par convection peuvent être négligés), donc les paramètres R_1 et R_2 seront égaux à 1.

En utilisant les équations (4.6) et (4.12), nous pouvons déterminer la tension générée par le capteur LTE dans le cas de la configuration représentée sur la figure 4.7.a :

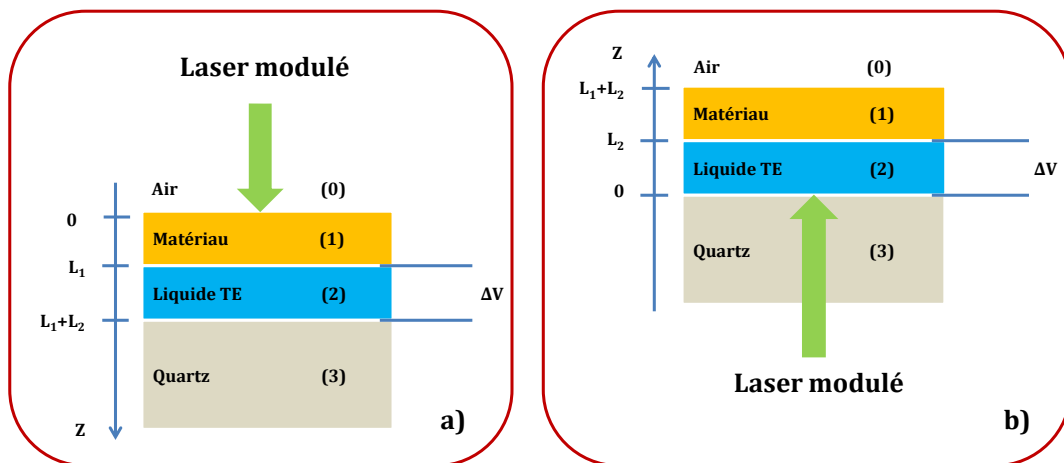


FIGURE 4.7 – Principe de mesure de paramètres thermiques des matériaux solides par la méthode PTE F-scan. a) excitation du LTE par sa face avant à travers le matériau, b) excitation du LTE par sa face arrière.

$$\Delta V_{fs} = \frac{-\Gamma S F_0 (1 + P_{21}) \exp(-\sigma_1 L_1) - \exp(-\sigma_1(L_1 + L_2)) - P_{21} \exp(-\sigma_1(L_1 - L_2))}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 - P_{21} \exp(-2\sigma_1 L_1))} \quad (4.14)$$

Pour les mêmes raisons que celles déjà évoquées dans la section 4.2.2, une procédure de normalisation de ce signal est nécessaire. Pour cela, nous avons utilisé le signal fourni par le LTE dans le cas de la configuration (b) de la figure 4.7 :

$$\Delta V_{bs} = \frac{-\Gamma S F_0 (1 + P_{12} \exp(-2\sigma_2 L_2)) - (1 + P_{12}) \exp(-\sigma_2 L_2)}{2\kappa_2 \sigma_2 (1 - P_{12} \exp(-2\sigma_2 L_2))} \quad (4.15)$$

avec

$$P_{12} = \frac{(1 - b_{12}) + R_2(1 + b_{12}) \exp(-2\sigma_1 L_1)}{(1 + b_{12}) + R_2(1 - b_{12}) \exp(-2\sigma_1 L_1)} \quad (4.16)$$

Le rapport des expressions complexes (4.14) et (4.15) donne le signal normalisé suivant :

$$\Delta V_{ns} = \frac{\kappa_2 \sigma_2 (1 - P_{12} \exp(-2\sigma_2 L_2))}{\kappa_1 \sigma_1 (1 - P_{21} \exp(-2\sigma_1 L_1))} \times \frac{(1 + P_{21}) \exp(-\sigma_1 L_1) - \exp(-\sigma_1(L_1 + L_2)) - P_{21} \exp(-\sigma_1(L_1 - L_2))}{1 + P_{12} \exp(-2\sigma_2 L_2) - (1 + P_{12}) \exp(-\sigma_2 L_2)} \quad (4.17)$$

En connaissant les propriétés thermiques du liquide thermoélectrique, la diffusivité, l'effusivité et la conductivité thermiques du matériau solide, en contact thermique avec le LTE, peuvent être déterminées par la résolution numérique de l'équation (4.17).

4.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons rapporté une nouvelle méthode photothermique adaptée à la détermination des paramètres thermiques des liquides thermoélectriques. Il a été démontré que les paramètres thermiques (diffusivité, effusivité et conductivité thermiques) des liquides thermoélectriques peuvent être déterminés simultanément.

Le formalisme pour l'obtention du signal photothermoélectrique est développé et une procédure pour l'extraction des paramètres thermiques est également proposée. Ensuite, les paramètres thermiques retrouvés par la procédure d'ajustement numérique de la technique PTE F-scan ont été comparés à ceux obtenus par des techniques bien connues à savoir la radiométrie photothermique infrarouge dans sa configuration *Back-Front* et la technique photopyroélectrique. Le bon accord des résultats obtenus par ces trois techniques démontre la faisabilité et la pertinence de cette nouvelle méthode. Cette approche originale offre donc un moyen simple et précis pour la détermination de la conductivité thermique des matériaux thermoélectriques liquides. En plus de la simplicité et de la précision, l'autre avantage principal est l'obtention des propriétés thermiques des échantillons TE sans avoir recours à un capteur de température externe.

Dans le chapitre qui suit, nous présenterons une autre méthode PTE permettant l'obtention des paramètres thermiques des liquides thermoélectriques. La particularité de cette nouvelle méthode est l'utilisation de l'épaisseur du LTE comme paramètre de balayage.

Le concept de cavité résonante d'ondes
thermiques appliqué à la caractérisation
thermique des liquides
thermoélectriques

5.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà signalé dans les chapitres précédents, il existe plusieurs techniques de caractérisation thermique des matériaux liquides. Parmi ces techniques, nous avons cité : la méthode Hot Disk, la méthode Flash, la méthode BF-PTR, etc. Le point commun de toutes ces techniques est l'utilisation d'un capteur de mesure externe. L'analyse et l'exploitation des signaux délivrés par ces capteurs dans le domaine temporel ou fréquentiel, suite à une excitation thermique, donne accès aux paramètres thermiques d'un matériau liquide maintenu à un volume constant.

Dans ce chapitre, nous présentons une nouvelle méthode de caractérisation thermique spécifique aux matériaux liquides thermoélectriques (LTE). Cette technique, appelée dans la suite de ce chapitre PTE Z-scan, exploite le concept de cavité résonante d'ondes thermiques (*Thermal-wave resonator cavity [TWRC]*) [112–114]. Elle a pour avantage la non utilisation d'un capteur externe. Cela est possible car les LTE agissent eux-même comme des capteurs de température. Le principe de cette technique est basé sur l'apparition d'une tension électrique au sein d'un LTE lorsqu'il est soumis à un gradient thermique grâce à l'effet Seebeck. L'exploitation de l'évolution de ce signal électrique en fonction de l'épaisseur du matériau LTE permet de déterminer sa diffusivité et son effusivité thermiques.

À la fin de ce chapitre nous allons traiter aussi de la possibilité d'envisager l'utilisation de ces liquides thermoélectriques comme des capteurs pour la caractérisation thermique de différents matériaux solides.

5.2 Étude théorique

5.2.1 Théorie du signal photothermoélectrique en configuration Z-scan

La technique PTE Z-scan consiste à placer un liquide thermoélectrique (LTE) en sandwich entre deux plaques, une plaque est maintenue fixe alors que l'autre est mobile, cela permet de changer la distance qui les sépare et par conséquent l'épaisseur du LTE. Quand une des deux faces d'un LTE est chauffée par un laser modulé à une fréquence constante, une différence de température est créée à travers ce matériau. À son tour, ce gradient thermique génère une différence de potentiel grâce à l'effet Seebeck que présente ce type de matériaux. La relation entre la différence de température et la tension générée est donnée par l'équation suivante [115] :

$$\Delta V_{TE} = -\Gamma S_1 \int_{z=L_1}^{z=0} \left(\frac{dT}{dz} \right) dz \quad (5.1)$$

Γ étant la fonction de transfert électronique du dispositif de mesure et S_1 représente le coefficient Seebeck du LTE.

La résolution de l'équation de la chaleur en 1D dans le cas d'une excitation thermique modulée d'un matériau, donne l'expression de la partie modulée de la température au sein de ce dernier en fonction : de ses propriétés thermiques, de la fréquence de modulation (f) et de la profondeur (z) par rapport à la surface chauffée :

$$T(z, f) = \frac{F_0(1+R)}{4\kappa_1\sigma_1} \left[\frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1(L_1 - z))}{1 - R\gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \right] \exp(-\sigma_1 z) \quad (5.2)$$

Après l'insertion de l'équation (5.2) dans l'équation (5.1) et l'intégration de cette dernière, la tension générée par le LTE est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta V_{TE_{global}} = \frac{-\Gamma S_1 F_0(1+R)}{4\kappa_1\sigma_1} \frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1) - (1 + \gamma_{12}) \exp(-\sigma_1 L_1)}{1 + \gamma_{01} \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \quad (5.3)$$

Pour cette méthode, la procédure de normalisation est effectuée à l'aide du signal délivré par le matériau quand il est thermiquement épais. Un matériau est considéré thermiquement épais quand $L_1 > \mu_1$ (μ_1 étant la longueur de diffusion thermique). Le LTE devient thermiquement épais à des épaisseurs plus ou moins élevées selon la fréquence de modulation. Dans ce cas, les termes exponentiels de l'équation (5.3) deviennent négligeables devant 1. Par conséquent, l'expression du signal fourni par le LTE devient :

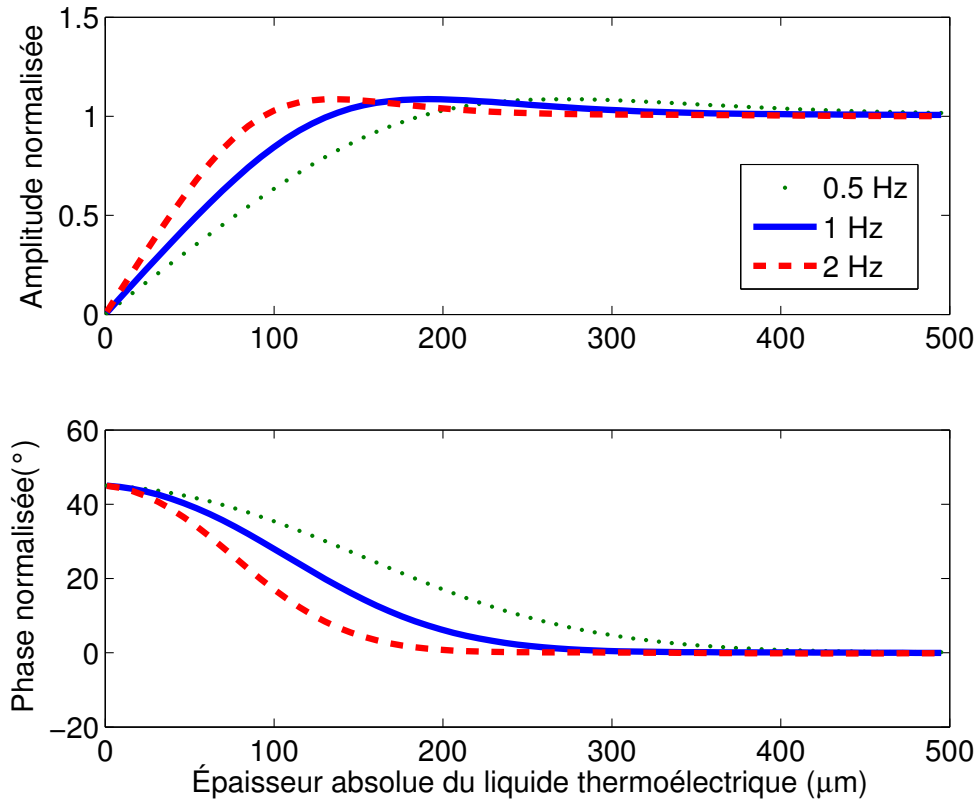


FIGURE 5.1 – Évolution théorique de l'amplitude et de la phase du signal photothermo-électrique en fonction de l'épaisseur du 1-octanol/TDAN. Les paramètres thermiques suivants ont été utilisés, $\alpha_1 = 7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $e_1 = 500 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$; $e_2 = 3600 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

$$\Delta V_{TE_{\text{épais}}} = \frac{-\Gamma S_1 F_0 (1 + R)}{4\kappa_1 \sigma_1} \quad (5.4)$$

En faisant le rapport des deux signaux (rapport de l'équation (5.3) sur l'équation (5.4)), nous obtenons un signal normalisé ΔV_{TE_n} indépendant de toute contribution instrumentale :

$$\Delta V_{TE_n} = \frac{\Delta V_{TE_{\text{global}}}}{\Delta V_{TE_{\text{épais}}}} = \frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1) - (1 + \gamma_{12}) \exp(-\sigma_1 L_1)}{1 + \gamma_{01} \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \quad (5.5)$$

En utilisant l'équation (5.5), des simulations numériques ont permis d'étudier l'évolution de l'amplitude et de la phase du signal photothermoélectrique normalisé en fonction de l'épaisseur. Cette étude a été effectuée pour trois fréquences de modulation différentes (0,5, 1 et 2 Hz). Les courbes théoriques représentées sur la figure 5.1 montrent l'épaisseur à partir de laquelle l'échantillon devient thermiquement épais. Cette épaisseur diminue avec l'augmentation de la fréquence d'excitation.

L'ajustement numérique du signal théorique, décrit par l'équation (5.5), au signal expérimental permettra de déterminer la diffusivité (α_1), l'effusivité (e_1) et par suite la conductivité thermiques du LTE. Dans ce travail nous avons analysé uniquement les informations contenues dans la phase du signal PTE, car nous estimons que la phase permet des résultats plus précis que l'amplitude du signal. En effet, la phase représente uniquement un retard temporel du signal fourni par l'échantillon par rapport à un signal de référence. La phase, contrairement à l'amplitude, ne dépend pas de probables fluctuations de la puissance du faisceau laser incident et elle est moins affectée par les inhomogénéités locales du matériau [83, 116].

Dans ce travail, nous avons utilisé la technique PTE Z-scan pour déterminer la diffusivité et l'effusivité thermiques de deux liquides thermoélectriques. Pour valider les résultats ainsi obtenus, nous avons utilisé simultanément la détection photopyroélectrique pour mesurer la diffusivité thermique des mêmes LTE. La configuration utilisée pour la mesure de la diffusivité thermique avec la technique photopyroélectrique (PPE) est décrite dans la section suivante.

5.2.2 Expression théorique du signal photopyroélectrique

La technique photopyroélectrique (PPE) a été utilisée en configuration arrière [112–114, 117, 118]. Avec cette dernière, l'échantillon et le capteur photopyroélectrique doivent être thermiquement épais [119, 120]. L'échantillon doit aussi être opaque à la lumière incidente [119]. Dans ces conditions, l'évolution de la phase du signal photopyroélectrique en fonction de l'épaisseur de l'échantillon est linéaire. En réalité cette dépendance linéaire n'apparaît que dans une zone d'épaisseurs bien limitée. Dans cette zone, la phase du signal photopyroélectrique est donnée par la relation suivante :

$$\theta = \theta_0 - L_1 \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}} \quad (5.6)$$

où θ_0 est le déphasage introduit par le dispositif électronique de mesure et f représente la fréquence d'excitation.

L'équation (5.6) montre que la réalisation d'un seul balayage en épaisseur du LTE peut permettre l'obtention de la diffusivité thermique (α_1) de ce dernier. En effet, la pente de la courbe ($p = \sqrt{\pi f / \alpha_1}$) représentant l'évolution de la phase du signal PPE en fonction de l'épaisseur relative (L_1) du LTE permet d'accéder à α_1 .

Il est à noter que toutes les mesures sont effectuées à la température ambiante.

5.3 Étude expérimentale

Le capteur pyroélectrique est à base de Tantalate de Lithium (LiTaO_3) monocristallin sur lequel deux électrodes Cr-Au sont déposées sur ses faces supérieure et inférieure. L'épaisseur du LiTaO_3 est de $500 \mu\text{m}$, son effusivité thermique (e_2) est de $3600 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Les échantillons thermoélectriques étudiés ici sont des électrolytes non-aqueux (1-octanol dopé à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ du Tétradodecylammonium nitrate (TDAN) ou du Tetrabutylammonium nitrate (TBAN)). Ces échantillons sont préparés en suivant la même procédure que celle décrite dans la section 4.3.1.

L'échantillon liquide est placé dans une cellule en verre qui a pour base la face supérieure du capteur pyroélectrique, comme cela est représenté sur la figure 5.2. Une feuille métallique de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur est placée en contact avec le LTE, elle sert à la fois d'électrode et de source de chaleur. En effet, la face supérieure de cette feuille est noircie pour avoir une meilleure absorption de la lumière incidente. Cette lumière fournie par un laser modulé d'une puissance de 200 mW est convertie en chaleur qui diffuse à travers le LTE. La fréquence du laser utilisé dans ce travail est réglée à 1 Hz.

La variation de l'épaisseur du LTE est assurée par le changement de la position de la

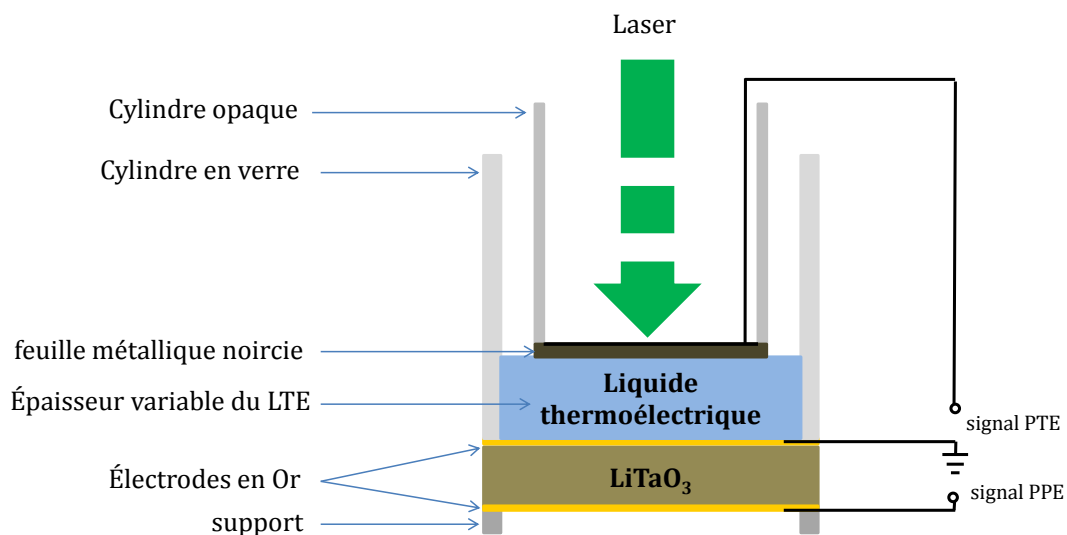


FIGURE 5.2 – Cellule de mesure adaptée à l'utilisation simultanée des techniques photothermoélectrique et photopyroélectrique pour la caractérisation thermique de liquides thermoélectriques.

feuille métallique avec un pas de $0,038 \mu\text{m}$ en utilisant le picomoteur "9062M-XYZ-PPP Gothic-Arch-Bearing Picomotor". Le contrôle du parallélisme entre les faces supérieure et inférieure du LTE (donc entre la feuille métallique et le capteur pyroélectrique) est assuré par une platine tournante autour de 3-axes. Lors des mesures, la variation de l'épaisseur du LTE est minutieusement contrôlée.

L'enregistrement des tensions fournies par le LiTaO_3 et le LTE est effectué tous les 100 pas. Pour cela, deux amplificateurs à détection synchrone SR 830 ont été utilisés. En ce qui concerne la technique PPE, le signal électrique est récupéré par deux électrodes placées sur chacune des deux faces du LiTaO_3 . Le signal PTE est récupéré par l'électrode placée sur la face supérieure du LiTaO_3 et celle placée sur la feuille métallique.

Le contrôle de la fréquence d'excitation et de référence pour les deux amplificateurs à détection synchrone est assuré par l'oscillateur interne de l'amplificateur récupérant le signal PPE. Il est à souligner que le rapport du signal sur le bruit dans le cas des deux mesures est supérieur à 100. Dans la section suivante, nous exposerons les résultats obtenus lors de cette étude.

5.4 Résultats et discussions

En suivant la procédure expérimentale décrite dans la section précédente, nous avons obtenu l'évolution, en fonction de l'épaisseur du LTE, de l'amplitude et de la phase du signal généré par chacun des deux liquides thermoélectriques étudiés ici (1-octanol/TDAN et 1-octanol/TBAN).

Afin de déterminer les paramètres thermiques du LTE, nous avons choisi d'analyser uniquement la phase du signal (avec les deux techniques PTE et PPE) pour les raisons déjà évoquées dans la sous section 5.2.1 et parce qu'en général la phase présente une plus grande sensibilité aux variations de ces paramètres.

5.4.1 Exploitation du signal photothermoélectrique

Les figures 5.3 et 5.4 illustrent l'évolution de la phase du signal photothermoélectrique en fonction de l'épaisseur du LTE. Comme prévu par la simulation numérique, la phase du signal diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du LTE jusqu'à ce que ce dernier devienne thermiquement épais. Alors, la phase du signal tend vers la stabilisation.

La diffusivité et l'effusivité thermiques du LTE ont été obtenus en ajustant numériquement la phase du signal PTE décrit par l'équation (5.5) à la phase du signal expérimental. En plus de ces deux paramètres, cet ajustement a permis aussi de déterminer la différence entre l'épaisseur relative et l'épaisseur absolue du LTE ($\Delta L_1 = L_{1_{rel}} - L_{1_{abs}}$).

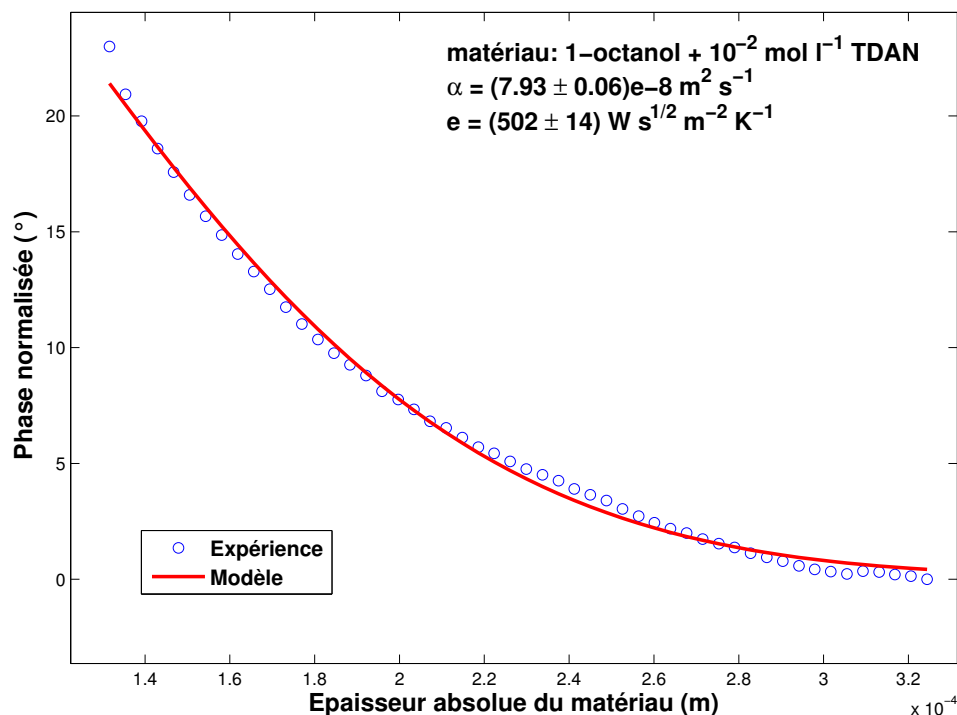


FIGURE 5.3 – Évolution de la phase normalisée du signal PTE délivré par le 1-octanol/TDAN en fonction de son épaisseur absolue. Les cercles en bleu représentent le signal expérimental et la courbe rouge représente le meilleur ajustement numérique du modèle.

Nous avons pu ainsi accéder à l'épaisseur absolue de l'échantillon qui n'est pas fournie par le dispositif expérimental. L'ajustement numérique a été effectué à l'aide d'un algorithme basé sur la méthode des moindres carrés. La courbe représentée en trait continu sur la figure 5.3 a permis de déterminer la diffusivité et l'effusivité thermiques du matériau 1-octanol/TDAN, et celle qui est sur la figure 5.4 a permis de déterminer les propriétés thermiques du 1-octanol/TBAN. À partir de ces deux paramètres, nous avons pu calculer la conductivité thermique de chacun des deux LTE. Tous les résultats et toutes les incertitudes statistiques sont reportés dans le tableau 5.1.

Les valeurs de la conductivité thermique sont comparées à celle du 1-octanol pur calculée en utilisant la loi empirique rapportée par Le Neindre dans la référence [106]. Les conductivités obtenues avec notre nouvelle méthode sont relativement moindres que celles prévu par la référence précédente. Cela peut être dû à la contribution du dopage (TDAN/TBAN).

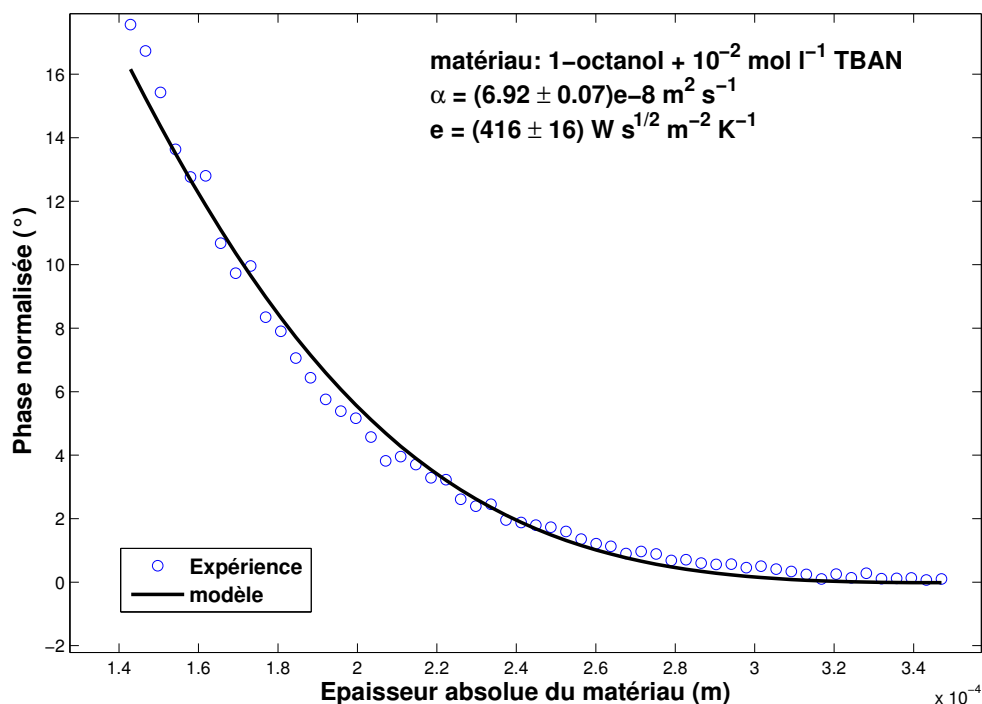


FIGURE 5.4 – Évolution de la phase normalisée du signal PTE délivré par le 1-octanol/TBAN en fonction de son épaisseur absolue. Les cercles en bleu représentent le signal expérimental et la courbe noire représente le meilleur ajustement numérique du modèle.

matériau	α (10^{-8} m ² s ⁻¹)	e (Ws ^{1/2} m ⁻² K ⁻¹)	κ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
1-octanol/TDAN	7,93 ± 0,06	502 ± 14	0,141 ± 0,004
1-octanol/TBAN	6,92 ± 0,07	416 ± 16	0,109 ± 0,005

TABLEAU 5.1 – Paramètres thermiques du 1-octanol/TDAN et du 1-octanol/TBAN déterminés par l'utilisation de la technique PTE Z-scan.

5.4.2 Exploitation du signal photopyroélectrique

La phase du signal photopyroélectrique délivré par le tantalate de lithium en fonction de l'épaisseur relative de chacun des deux matériaux thermoélectriques est donnée par la figure 5.5. En suivant la procédure détaillée dans la section 5.2.2, la diffusivité thermique de chacun des LTE est calculée à partir de la pente de la phase du signal. Les résultats sont reportés dans le tableau 5.2.

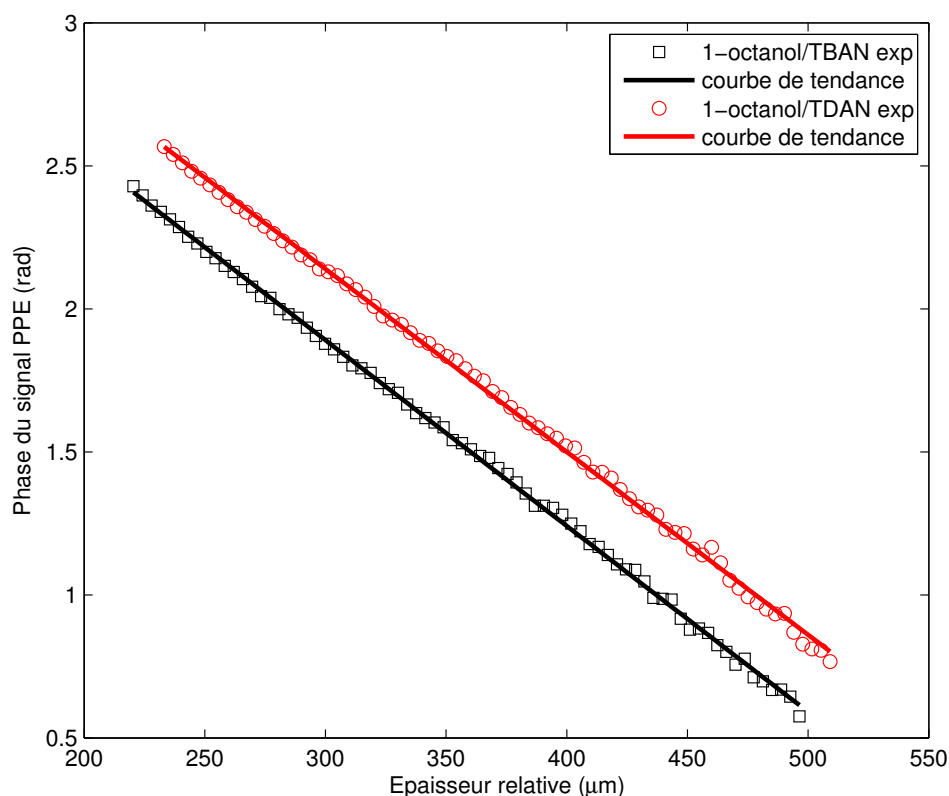


FIGURE 5.5 – Phases des signaux PPE délivrés par le Tantalate de Lithium en fonction des épaisseurs relatives des électrolytes 1-octanol/TDAN et 1-octanol/TBAN.

matériau	α ($10^{-8}\text{m}^2\text{s}^{-1}$)
1-octanol/TDAN	$7,89 \pm 0,12$
1-octanol/TBAN	$6,91 \pm 0,1$

TABLEAU 5.2 – Diffusivités thermiques du 1-octanol/TDAN et du 1-octanol/TBAN déterminées par l'utilisation de la technique PPE en configuration arrière.

Au final, deux valeurs de la diffusivité thermique d'un même LTE sont obtenues simultanément suite au balayage en épaisseur. En comparant les valeurs de la diffusivité thermique des deux matériaux, obtenues avec la technique PTE Z-scan à celles obtenues avec la technique PPE en configuration arrière, nous constatons que les résultats sont très proches, l'écart entre les deux techniques est inférieur à 1%. Ce qui confirme la précision de la technique PTE Z-scan développée dans ce travail.

5.4.3 Analyse des incertitudes

L'ajustement numérique de trois paramètres à la fois (diffusivité, effusivité et ΔL_1) pourrait laisser penser qu'une dégénérescence entre ces paramètres peut avoir lieu. Pour s'assurer de l'unicité de la solution et l'inexistence de dégénérescence, une analyse d'erreur par la méthode des moindres carrés et la méthode des "*most squares error analysis*" a été effectuée sur chacun des paramètres thermiques déterminés lors de cette étude. Les incertitudes statistiques émanant de l'ajustement numérique de l'équation (5.5) par rapport aux signaux expérimentaux sont reportées dans le tableau 5.1.

Les figures 5.6 (a et b) montrent respectivement les analyses d'erreurs effectuées sur la diffusivité et l'effusivité thermiques de chacun des deux échantillons étudiés. La forme parabolique des courbes indique l'absence de dégénérescence entre les différents paramètres de l'ajustement. Nous pouvons remarquer aussi, que la courbe du "*most squares error analysis*" est plus large que celle du χ^2 , cela est dû au fait que la méthode des "*most squares error analysis*" tient compte de la covariance entre chacun des paramètres. Les courbes d'analyse des erreurs sur la diffusivité (figure 5.6 (a)) et l'effusivité thermiques (figure 5.6 (b)), obtenues avec la méthode des moindres carrés et la méthode des "*most squares error analysis*" affichent un seul et même minimum. Cela est une preuve de l'unicité des résultats reportés dans le tableau 5.1.

L'incertitude sur la diffusivité thermique du LTE, déterminée avec la technique PPE, est calculée à partir de l'erreur commise sur la valeur de la pente de la courbe représentant l'évolution la phase du signal photopyroélectrique en fonction de l'épaisseur du LTE.

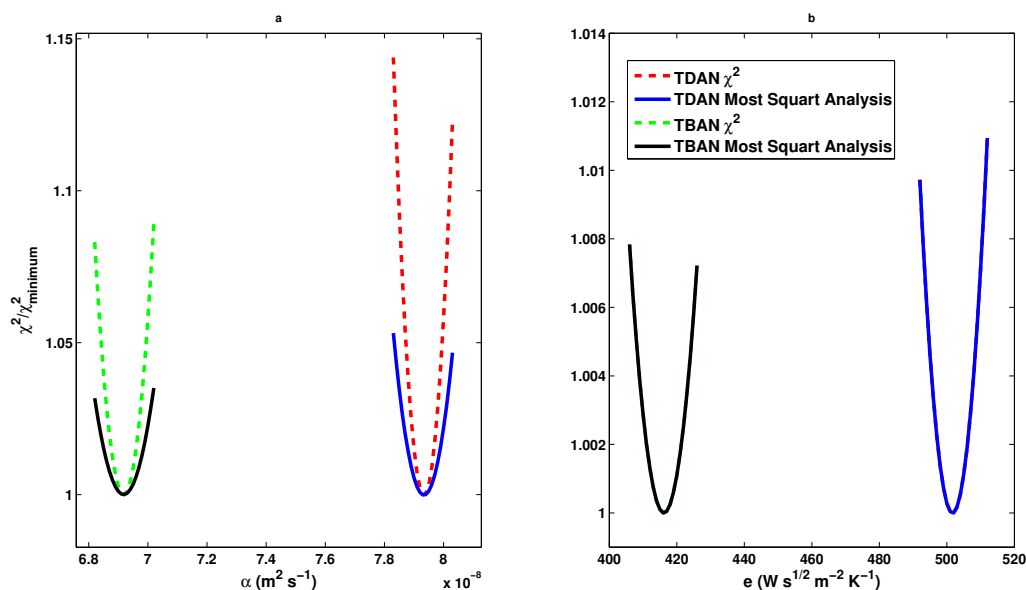


FIGURE 5.6 – Analyse d'erreur par la méthode des moindres carrés (traits discontinus) et par la méthode des "most squares error analysis" (traits continus) sur la diffusivité (a) et l'effusivité thermique (b) des échantillons : 1-octanol/ $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ TDAN et 1-octanol/ $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ TBAN.

5.5 Utilisation des liquides thermoélectriques comme des capteurs thermiques

Les liquides thermoélectriques peuvent être utilisés aussi comme des capteurs de température. En effet, le signal PTE peut être exploité dans le but de déterminer les propriétés thermiques des matériaux solides qui seront en contact thermique avec les LTE (du LiTaO_3 dans la configuration présentée dans ce chapitre). Avec la configuration utilisée dans le présent travail, seulement l'effusivité thermique du solide peut être obtenue. Mais en adaptant la configuration de mesure, même la diffusivité thermique du solide pourra être obtenue. Cela peut être possible en travaillant à des fréquences d'excitation pour lesquelles le solide à caractériser sera thermiquement fin.

Les intérêts de l'utilisation des LTE comme capteurs sont multiples, parmi lesquels nous pouvons citer ; leurs coûts très abordables, la simplicité de la technique de mesure qu'ils permettent, son caractère non destructif ainsi que sa capacité d'adaptation à la géométrie de tout type d'échantillon et de dispositif de mesure.

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'effet Seebeck que présente certains matériaux liquides peut être exploité pour les caractériser thermiquement. Ces matériaux peuvent être également envisagés comme des capteurs pour la caractérisation thermique de matériaux solides.

La méthode présentée ici repose sur l'analyse de l'évolution de la tension électrique générée par un liquide thermoélectrique en fonction de son épaisseur quand il est soumis à un gradient thermique. Un modèle décrivant l'évolution de cette tension en fonction de l'épaisseur du liquide thermoélectrique a été développé. L'ajustement numérique de ce modèle aux signaux thermoélectriques expérimentaux permet l'accès à la diffusivité et à l'effusivité thermiques du LTE ou du solide en contact avec ce dernier.

Parmi les multiples avantages de cette méthode nous pouvons citer :

- Le non recours à un balayage de normalisation du signal photothermoélectrique.
- Le travail à une seule fréquence de modulation, ce qui implique un bruit et une fonction de transfert électroniques constants.
- Le non recours à un capteur externe dans le cas de la caractérisation du liquide thermoélectrique lui même.
- Dans cette procédure, il n'est pas nécessaire de connaître la valeur absolue de l'épaisseur, seule sa variation relative doit être connue avec précision, cela présente un avantage certain par rapport à un balayage en fréquence car l'incertitude sur l'épaisseur absolue est inévitable et non négligeable pour des épaisseurs de quelques dizaines de micromètres.

Jusqu'à présent, les coefficients Seebeck des matériaux thermoélectriques à l'état solide ont été considérés comme trop faibles pour rivaliser avec la technique PPE déjà bien établie [110, 121–124]. En plus de leur intérêt énergétique, les LTE peuvent trouver aussi une place parmi les différents matériaux utilisés comme capteurs thermiques. Avec des coefficients Seebeck de l'ordre de $S = 10 \text{ mV.K}^{-1}$ et au-delà, une percée sera atteinte, plaçant la PTE Z-scan en technique très sensible pour la caractérisation thermique des matériaux solides.

Conclusion Générale

Dans ce travail, une théorie générale du signal photothermoélectrique en régime harmonique basée sur le formalisme de la théorie d'Onsager a été proposée. Elle a permis de montrer que les mécanismes de couplage entre température et potentiel électrique disparaissaient dans les conditions expérimentales rencontrées usuellement.

Les deux équations différentielles couplées gouvernant le signal photothermoélectrique ont ensuite été utilisées pour simuler, à l'aide de la méthode des éléments finis, la distribution du potentiel électrique au sein de matériaux thermoélectriques pour tenir compte de la nature gaussienne de la source lumineuse. Nous avons montré à l'aide des simulations réalisées par cette méthode que pour un matériau thermoélectrique (TE) de faible conductivité électrique (approximativement inférieure à 10^3 S.m^{-1}), une couche d'or de l'ordre de quelques centaines de nanomètres déposée sur les surfaces de l'échantillon analysé suffisait à homogénéiser la distribution des charges électriques aux surfaces de l'échantillon. La tension Seebeck ainsi générée par le dispositif est alors proportionnelle à la différence des températures moyennes régnant sur chacune des faces du matériau TE. Un simple modèle de conduction unidimensionnel peut alors être utilisé pour extraire les paramètres thermiques à partir du signal photothermoélectrique.

Il en va autrement lorsqu'un matériau thermoélectrique de conductivité électrique élevée (approximativement supérieure à 10^3 S.m^{-1}), un dépôt d'une couche d'or sur les deux faces peut se révéler largement insuffisant pour obtenir une équipotentielle, les simulations ont montré que le signal devenait alors une fonction de la position où celui-ci était recueilli. Pour contourner cet obstacle, l'épaisseur de l'électrode peut être augmentée. Cependant cette solution devient vite rédhibitoire pour les matériaux les plus conducteurs, ceux que l'on cherche justement à caractériser thermiquement pour évaluer leurs performances à transformer efficacement l'énergie thermique en électricité. Pour que la technique photothermoélectrique puisse être utilisée pour la caractérisation thermique de matériaux TE prometteurs pour la conversion d'énergie, un modèle de conduction analytique tenant compte de la forme gaussienne de la source lumineuse, des positions des contacts et des paramètres thermiques a été développé.

Les simulations réalisées à l'aide de ce modèle s'accordent parfaitement avec celles réalisées par la méthode des éléments finis, validant ainsi cette approche. Nous avons également montré par simulation que dans le cas particulier où les contacts disposés en face avant et arrière étaient positionnés rigoureusement de manière symétrique par rapport à l'axe d'application du faisceau laser, le signal pouvait alors être analysé par l'intermédiaire d'un simple modèle de conduction unidimensionnel à condition que la largeur du faisceau soit grande devant la longueur de diffusion thermique de l'échantillon.

Différents matériaux thermoélectriques ont par la suite été investigués à l'aide de la technique photothermoélectrique, les signaux alors obtenus ont été analysés à l'aide des expressions théoriques des signaux que nous avons développées. Des matériaux de faibles conductivités électriques comme le trisulfure de titane et les oxydes $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ ont été investigués. Les paramètres thermiques ont été extraits du signal en utilisant successivement les modèles de conduction 1D et 3D. Les résultats obtenus avec les deux modèles montrent une bonne correspondance démontrant ainsi que le modèle 3D se réduit bien à celui 1D dans ce cas de figure. Ensuite, un matériau de conductivité électrique élevée a été étudié, il s'agit du sélénure du tellure de bismuth. Comme prévu par la théorie, le signal expérimental n'a pas pu être décrit par le modèle de conduction unidimensionnel. Les données expérimentales ont alors été ajustées numériquement à l'aide du modèle 3D. Un faisceau laser suffisamment large a été utilisé afin de limiter l'amplitude des gradients thermiques latéraux. Les valeurs obtenues par cette procédure sont en bon accord avec ceux obtenus à l'aide de la radiométrie photothermique infrarouge. Cependant, les incertitudes statistiques sur les paramètres thermiques sont néanmoins élevées, conséquence du nombre important de paramètres libres utilisés durant l'ajustement. La précision sur ces paramètres pourrait être améliorée par une localisation précise de la position des contacts (ou d'éventuelles sondes automatisées asservies en position). Ces résultats expérimentaux corroborent ainsi les prédictions théoriques précédemment mentionnées.

Ces résultats sont riches d'enseignements dans l'objectif de réaliser un capteur photothermoélectrique pour la caractérisation thermique de matériaux mis à son contact. En effet, la recherche d'un capteur de faible conductivité électrique, associé à un coefficient Seebeck élevé devra être privilégié afin de :

- réduire le nombre de paramètres et donc limiter les incertitudes.
- réduire le temps de calcul lors de l'exploitation du signal par l'utilisation d'un simple modèle 1D, le modèle 3D requérant une intégration numérique gourmande en puissance de calcul.

Cependant, une conductivité électrique trop faible peut se révéler préjudiciable

pour une application de type capteur si l'impédance de l'élément thermoélectrique n'est plus négligeable devant l'impédance d'entrée de l'amplificateur à détection synchrone, conduisant alors à une diminution de l'amplitude du signal. Un compromis devra alors être recherché.

Par ailleurs, une transition de phase structurale du séléniure de cuivre a été mise en évidence par le signal auto-induit émis par l'échantillon subissant cette transition montrant ainsi que la technique photothermoélectrique permet également de détecter des changements d'état. L'évolution du signal avec la température montre une bonne correspondance avec le thermogramme obtenu par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), validant ainsi l'approche.

À partir de l'expression du signal 1D, une procédure qui permet l'obtention de la diffusivité thermique de matériaux TE, uniquement à partir de l'analyse de la phase du signal à deux fréquences différentes, a été établie. Cette démarche est particulièrement intéressante pour des balayages en température ou pour l'étude de la réponse d'un matériau à un champ. Elle a été appliquée à la détermination de la diffusivité thermique du séléniure de cuivre en fonction de la température au voisinage de la transition de phase. Les résultats obtenus sur la diffusivité sont en accord avec ceux déterminés par la radiométrie photothermique infrarouge. Ces résultats démontrent les potentialités importantes de la photothermoélectricité pour la caractérisation thermophysique.

Le formalisme établi dans la partie théorique a permis de développer une nouvelle méthode originale pour caractériser des liquides thermoélectriques. Ces derniers sont enfermés dans une cellule entourés de deux milieux thermiquement semi-infinis. L'ensemble des paramètres thermiques d'électrolytes non aqueux ont ainsi pu être déterminés par un balayage en fréquence d'une manière simple et précise sans la nécessité d'un recours à un capteur externe.

Les paramètres thermiques de matériaux liquides thermoélectriques ont également été déterminés par l'approche dite de cavité résonnante d'ondes thermiques, plus connue sous le nom de Z-scan. Après avoir établi l'expression du signal dans cette configuration, nous avons montré que l'ensemble des paramètres thermiques pouvaient être obtenus. Il s'agit de la première fois qu'en mode cavité résonnante d'ondes thermiques le liquide soit le milieu à l'origine du signal. Ce dispositif présente de nombreux avantages en comparaison avec un classique balayage en fréquence. Ces résultats ont été corroborés avec l'aide de la technique photopyroélectrique en mode Z-scan.

Enfin, lorsque les paramètres thermiques des liquides thermoélectriques sont connus avec une grande précision, ils peuvent servir pour déterminer les paramètres thermiques

de matériaux solides qui leurs sont adjacents que ce soit dans le cas d'un balayage en fréquence ou dans le cas d'un balayage en épaisseur. Des électrolytes de type liquides ioniques conviendraient parfaitement à cette fin en raison de leurs grandes stabilités thermiques.

Suite à ce travail, plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- Ajouter des nanoparticules électriquement conductrices dans des électrolytes liquides afin de tenter d'accroître leurs facteurs de mérite ;
- Bien que les signaux obtenus avec les liquides thermoélectriques soient de l'ordre d'une dizaine de microvolts (pour une épaisseur de $100 \mu\text{m}$), les rapports signal sur bruit sont cependant largement satisfaisants. Néanmoins, l'association de la cellule de mesure avec un montage suiveur permettrait en principe de bénéficier pleinement des valeurs élevées des coefficients Seebeck de ces électrolytes ;
- Les conditions d'optimalités en termes de paramètres physiques et de géométrie des capteurs photothermoélectriques pour la caractérisation de matériaux pourront être recherchées. Des éléments thermoélectriques thermiquement stables conviendraient parfaitement dans cette optique ;
- Un dispositif de pointes motorisées se déplaçant sur la surface d'un matériau TE solide permettrait en principe de déterminer les composantes transversales et longitudinales de la conductivité thermique de matériaux anisotropes par l'exploitation du signal généré en réponse à une perturbation par une source lumineuse de faible diamètre.

Publications et communications orales

Publications

- **Touati, K.**, Depriester, M., Sahraoui, A. H., Tripon, C. and Dadarlat, D. Combined photopyroelectric-photothermoelectric detection for thermal characterization of liquid thermoelectrics. *Thermochimica Acta* 642, 39–44, (2016).
- M. Streza, S. Longuemart, E. Guilmeau, K. Strzalkowski, **K. Touati**, M. Depriester, A. Maignan, A. Hadj Sahraoui, An active thermography approach for thermal and electrical characterization of thermoelectric materials, *Journal of Physics D*, (2016), 49, 28.
- **Touati, K.**, Depriester, M., Kuriakose, M. and Hadj Sahraoui, A. New methodology for the thermal characterization of thermoelectric liquids. *Review of Scientific Instruments* 86, (2015).
- A. Sotelo, Sh. Rasekh, **K. Touati**, C. Salvador, M. Depriester, M. A. Torres, P. Bosque, M. A. Madre and J. C. Diez, Use of nanoparticles for improved ceramics : A case study of thermoelectric $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$, *Materials Letters Journal*, (soumis).
- **K. Touati**, M. Depriester, E. Guilmeau, A. Sotelo and A. Hadj Sahraoui, General approach of the photothermoelectric technique for thermal characterization of solid thermoelectric materials, (en cours de rédaction).

Communications orales

- **K. Touati**, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui, D. Dadarlat, The use of the thermoelectric liquids as sensors for the thermal characterization of different solid materials, 2016 spring meeting of the E-MRS, Symposium W “Materials and systems for micro-energy harvesting and storage”, Lille, France, May 02nd - 06th, 2016.

- **K. Touati**, M. Depriester, M. Kuriakose, A. Hadj Sahraoui, Thermal characterization of thermoelectric liquids using the photo-thermally generated Seebeck voltage, 34th Annual International Conference On Thermoelectrics and 13th European Conference On Thermoelectrics, Dresden, Germany, June 28th to July 02nd, 2015.
- **K. Touati**, M. Depriester, M. Kuriakose, A. Hadj Sahraoui, Une nouvelle méthode photo-thermique pour la caractérisation des matériaux thermoélectriques, Journée des jeunes chercheurs en génie des procédés, Mons, Belgium, October 23rd, 2014.

Bibliographie

1. GODART, C. Matériaux à effets thermoélectriques. *Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents* (2016) (cf. p. 2, 12, 14–16).
2. DU, Y., SHEN, S. Z., CAI, K. & CASEY, P. S. Research progress on polymer–inorganic thermoelectric nanocomposite materials. *Progress in Polymer Science* **37**. Topical Issue on Nanocomposites, 820–841. ISSN : 0079-6700 (2012) (cf. p. 2).
3. JUN, L., LIAN-MENG, Z., LI, H. & XIN-FENG, T. Synthesis and thermoelectric properties of polyaniline. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* **18**, 53–55. ISSN : 1993-0437 (2003) (cf. p. 2).
4. WÜRGER, A. Thermal non-equilibrium transport in colloids. *Reports on Progress in Physics* **73**, 126601 (2010) (cf. p. 2, 9).
5. ABRAHAM, T. J., MACFARLANE, D. R. & PRINGLE, J. M. Seebeck coefficients in ionic liquids prospects for thermo electrochemical cells. *Chem. Commun.* **47**, 6260–6262 (22 2011) (cf. p. 2, 17).
6. BONETTI, M., NAKAMAE, S., ROGER, M. & GUENOUN, P. Huge Seebeck coefficients in nonaqueous electrolytes. *The Journal of Chemical Physics* **134** (2011) (cf. p. 2, 9, 17, 18, 74, 79).
7. LEE, S., YANG, Y., GHASEMI, H., KRAEMER, D. & CHEN, G. An electrochemical system for efficiently harvesting low-grade heat energy. *Nature Communications* (2014) (cf. p. 2).
8. KURIAKOSE, M., DEPRIESTER, M., CHAN YU KING, R., ROUSSEL, F. & HADJ SAHRAOUI, A. Photothermoelectric effect as a means for thermal characterization of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers and carbon nanotube. *Journal of Applied Physics* **113** (2013) (cf. p. 2, 28, 30).
9. KURIAKOSE, M. Thermal investigations on polymer dispersed liquid crystal composites & thermo-electric polymer composites using photothermal techniques. *thèse de doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale* (2013) (cf. p. 2, 30, 57).
10. MAURICE GERL, J.-P. Issi. *Physique des Matériaux*, 701 (1997) (cf. p. 6, 7, 12, 14).
11. MACFARLANE, D. *et al.* Energy applications of ionic liquids. *Energy Environ. Sci.* **7**, 232–250 (1 2014) (cf. p. 8).
12. CHIKINA, I., SHIKIN, V. & VARLAMOV, A. A. Seebeck effect in electrolytes. *Phys. Rev. E* **86**, 011505 (1 juil. 2012) (cf. p. 8).
13. KEPPNER, H. *et al.* Ionic Liquid-based Thermoelectric Generator : Links between Liquid Data and Generator Characteristics. *Materials Today : Proceedings* **2**. 12th European Conference on Thermoelectrics, 680–689. ISSN : 2214-7853 (2015) (cf. p. 8).

14. WÜRGER, A. Is Soret equilibrium a non-equilibrium effect ? *Comptes Rendus Mecanique* **341**, 438–448 (avr. 2013) (cf. p. 9).
15. PUTNAM, S. A. & CAHILL, D. G. Transport of Nanoscale Latex Spheres in a Temperature Gradient. *Langmuir* **21**, 5317–5323 (2005) (cf. p. 9).
16. PIAZZA, R. Thermophoresis : moving particles with thermal gradients. *Soft Matter* **4**, 1740–1744 (9 2008) (cf. p. 9).
17. MAJEE, A. & WÜRGER, A. Charging of Heated Colloidal Particles Using the Electrolyte Seebeck Effect. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 118301 (11 mar. 2012) (cf. p. 9, 10).
18. MAJEE, A. & WURGER, A. Thermocharge of a hot spot in an electrolyte solution. *Soft Matter* **9**, 2145–2153 (7 2013) (cf. p. 9).
19. ROSI, F. Thermoelectricity and thermoelectric power generation. *Solid State Electronics* **11**, 833 (sept. 1968) (cf. p. 11, 12).
20. IOFFE, A. *Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling* (Infosearch, ltd., 1957) (cf. p. 11).
21. FLEURIAL, J. P. Design and Discovery of Highly Efficient Thermoelectric Materials. *International Union of Materials Research Society, Florence, Italy* (1998) (cf. p. 12, 18).
22. ROWE, D. *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano* 1014. ISBN : 9780849322648 (CRC Press, 2006) (cf. p. 12).
23. GOUPIL, C., SEIFERT, W., ZABROCKI, K., MÜLLER, E. & SNYDER, G. J. Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications. *Entropy* **13**, 1481. ISSN : 1099-4300 (2011) (cf. p. 12, 31, 32).
24. GORSSE, S. Matériaux thermoélectriques nanostructurés et architecturés. *Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents* (2016) (cf. p. 12).
25. DOUGLAS, P. *Thermoelectric Energy Harvesting* ISBN : 978-953-51-1218-1 (intechopen, 2014) (cf. p. 13).
26. VENKATASUBRAMANIAN, R. Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures. *Phys. Rev. B* **61**, 3091–3097 (4 jan. 2000) (cf. p. 13).
27. CAHILL, D. G., WATSON, S. K. & POHL, R. O. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Phys. Rev. B* **46**, 6131–6140 (10 sept. 1992) (cf. p. 13, 14).
28. HICKS, L. D. & DRESSELHAUS, M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B* **47**, 12727–12731 (19 mai 1993) (cf. p. 13).
29. VENKATASUBRAMANIAN, R., SIVOLA, E., COLPITTS, T. & O'QUINN, B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 597–602 (413 oct. 2001) (cf. p. 13, 14, 18).
30. BÉRARDAN, D. *Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type RM4Sb12 : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité* Thèse (Université Paris XII Val de Marne, juillet 2004) (cf. p. 14, 15).
31. BISWAS, K. *et al.* High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *nature* **489**, 414–418 (sept. 2012) (cf. p. 14).

32. SLACK, G. *CRC Handbook of Thermoelectrics* (éd. ROWE, D.) ISBN : 9780849301469 (CRC Press, 1995) (cf. p. 14).
33. SLACK, G. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **34**, 321–335. ISSN : 0022-3697 (1973) (cf. p. 14).
34. SNYDER, G. J. & TOBERER, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* **7**, 105–114 (fév. 2008) (cf. p. 15).
35. SOTELO, A. *et al.* Tailoring Ca₃Co₄O₉ microstructure and performances using a transient liquid phase sintering additive. *Journal of the European Ceramic Society* **36**, 1025–1032. ISSN : 0955-2219 (2016) (cf. p. 16, 58).
36. SOTELO, A. *et al.* Solution-based synthesis routes to thermoelectric Bi₂Ca₂Co_{1.7}O_x. *Journal of the European Ceramic Society* **31**, 1763–1769. ISSN : 0955-2219 (2011) (cf. p. 16, 58).
37. ESPINOSA, N., LAZARD, M., AIXALA, L. & SCHERRER, H. Modeling a Thermoelectric Generator Applied to Diesel Automotive Heat Recovery. *Journal of Electronic Materials* **39**, 1446–1455 (2010) (cf. p. 16).
38. BOULET, P. & RECORD, M.-C. Influence of the modified Becke-Johnson exchange potential on thermoelectric properties : Application to Mg₂Si. *The Journal of Chemical Physics* **135** (2011) (cf. p. 16).
39. WEI, Q., MASAKAZU, M., KAZUHIRO, K., YASUHISA, N. & TAKAO, I. Recent Progress on PEDOT-Based Thermoelectric Materials. *Materials (1996-1944)* **8**, 732–750. ISSN : 19961944 (2015) (cf. p. 16).
40. KIM, G.-H., and K. ZHANG, L. S. & PIPE, K. P. Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nature Materials* **12**, 719–723 (2013) (cf. p. 16).
41. PARK, T., PARK, C., KIM, B., SHIN, H. & KIM, E. Flexible PEDOT electrodes with large thermoelectric power factors to generate electricity by the touch of fingertips. *Energy Environ. Sci.* **6**, 788–792 (3 2013) (cf. p. 16, 18).
42. CULEBRAS, M., GÓMEZ, C. M. & CANTARERO, A. Review on Polymers for Thermoelectric Applications. *Materials* **7**, 6701. ISSN : 1996-1944 (2014) (cf. p. 16).
43. PERON, J. Matériaux thermoélectriques polymères. *Techniques de l'ingénieur Propriétés électriques et électrochimiques* (2016) (cf. p. 16).
44. ABRAHAM, T. J. *Ionic Liquid Electrolytes in Thermoelectrochemical Cells* Thesis (Monash University, août 2013) (cf. p. 17).
45. WÜRGER, A. Transport in Charged Colloids Driven by Thermoelectricity. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 108302 (10 sept. 2008) (cf. p. 17, 82).
46. QUICKENDEN, T. & VERNON, C. Thermogalvanic conversion of heat to electricity. *Solar Energy* **36**, 63–72. ISSN : 0038-092X (1986) (cf. p. 17).
47. HU, R. *et al.* Harvesting Waste Thermal Energy Using a Carbon-Nanotube-Based Thermo-Electrochemical Cell. *Nano Letters* **10**, 838–846 (2010) (cf. p. 17).
48. LAUX, E. *et al.* Aspects of Protonic Ionic Liquid as Electrolyte in Thermoelectric Generators. *Journal of Electronic Materials* **45**, 3383–3389 (2016) (cf. p. 17).
49. BONETTI, M. *et al.* Thermoelectric energy recovery at ionic-liquid/electrode interface. *The Journal of Chemical Physics* **142** (2015) (cf. p. 17).

50. HUANG, B. T. *et al.* Thermoelectricity and thermodiffusion in charged colloids. *The Journal of Chemical Physics* **143** (2015) (cf. p. 17).
51. LIU, W. *et al.* Studies on the Bi₂Te₃-Bi₂Se₃-Bi₂S₃ system for mid-temperature thermoelectric energy conversion. *Energy Environ. Sci.* **6**, 552–560 (2 2013) (cf. p. 18, 19).
52. LALONDE, A. D. & MORAN, P. D. Synthesis and Characterization of p-Type Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te Thermoelectric Power Generation Elements by Mechanical Alloying. *Journal of Electronic Materials* **39**, 8–14. ISSN : 1543-186X (2010) (cf. p. 18).
53. ANNO, H., HOKAZONO, M., KAWAMURA, M., NAGAO, J. & MATSUBARA, K. *Thermoelectric properties of Ba₈GaxGe_{46-x} clathrate compounds in Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT '02. Twenty-First International Conference on (août 2002), 77–80* (cf. p. 18).
54. NOLAS, G. S., KAESER, M., LITTLETON, R. T. & TRITT, T. M. High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials. *Applied Physics Letters* **77**, 1855–1857 (2000) (cf. p. 18).
55. BROWN, S. R., KAUZLARICH, S. M., GASCOIN, F. & SNYDER, G. J. Yb₁₄MnSb₁₁ : New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation. *Chemistry of Materials* **18**, 1873–1877 (2006) (cf. p. 18).
56. JOSHI, G. *et al.* Enhancement in Thermoelectric Figure-Of-Merit of an N-Type Half-Heusler Compound by the Nanocomposite Approach. *Advanced Energy Materials* **1**, 643–647 (2011) (cf. p. 18).
57. SHIKANO, M. & FUNAHASHI, R. Electrical and thermal properties of single-crystalline (Ca₂CoO₃)_{0.7}CoO₂ with a Ca₃Co₄O₉ structure. *Applied Physics Letters* **82**, 1851–1853 (2003) (cf. p. 18).
58. AIXALA, L. RENOTER Project. *3rd Thermoelectric Applications Workshop Baltimore* (2012) (cf. p. 18).
59. BUBNOVA, O. *et al.* Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Nature Materials* **10**, 429–433 (juin 2011) (cf. p. 18).
60. PARKER, W. J., JENKINS, R. J., BUTLER, C. P. & ABBOTT, G. L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *Journal of Applied Physics* **32**, 1679–1684 (1961) (cf. p. 18).
61. DEGIOVANNI, A. Conductivité et diffusivité thermique des solides. *Techniques de l'ingénieur Mesure des grandeurs thermophysiques*. fre (2016) (cf. p. 19).
62. LOGNONÉ, Q. *et al.* Quantitative Texture Analysis of Spark Plasma Textured n-Bi₂Te₃. *Journal of the American Ceramic Society* **97**, 2038–2045. ISSN : 1551-2916 (2014) (cf. p. 19, 61).
63. LI, D. *et al.* Improved thermoelectric properties for solution grown Bi₂Te₃-xSex nanoplatelet composites. *RSC Adv.* **3**, 2632–2638 (8 2013) (cf. p. 19, 61).
64. HE, Y. Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor : Part 1. Theoretical considerations. *Thermochimica Acta* **436**, 122–129. ISSN : 0040-6031 (2005) (cf. p. 21).

65. GUSTAFSSON, S. E. Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. *Review of Scientific Instruments* **62**, 797–804 (1991) (cf. p. 21).
66. BORCA-TASCIUC, T., KUMAR, A. R. & CHEN, G. Data reduction in 3ω method for thin-film thermal conductivity determination. *Review of Scientific Instruments* **72**, 2139–2147 (2001) (cf. p. 22).
67. GAUTHIER, S. *Thermal characterization of matter using the 3ω method* Theses (Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, déc. 2012) (cf. p. 22).
68. CAHILL, D. G. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K : the 3ω method. *Review of Scientific Instruments* **61**, 802–808 (1990) (cf. p. 22).
69. ALMOND, D. & PATEL, P. *Photothermal Science and Techniques* ISBN : 9780412578809 (Springer, 1996) (cf. p. 23, 75).
70. DEPRIESTER, M., HUS, P., DELENCLOS, S. & SAHRAOUI, A. H. New methodology for thermal parameter measurements in solids using photothermal radiometry. *Review of Scientific Instruments* **76** (2005) (cf. p. 23, 56).
71. DEPRIESTER, M., HUS, P., DELENCLOS, S. & HADJ SAHRAOUI, A. Study of thermal parameters' temperature dependence in solids using photothermal radiometry. *Review of Scientific Instruments* **78** (2007) (cf. p. 24).
72. KURIAKOSE, M., DEPRIESTER, M., KING, R. C. Y., ROUSSEL, F. & SAHRAOUI, A. H. Use of Photothermally Generated Seebeck Voltage for Thermal Characterization of Thermoelectric Materials. *Journal of Electronic Materials* **43**, 1740–1743 (2014) (cf. p. 30, 79).
73. ONSAGER, L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. *Phys. Rev.* **37**, 405–426 (4 fév. 1931) (cf. p. 31).
74. ONSAGER, L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. *Phys. Rev.* **38**, 2265–2279 (12 déc. 1931) (cf. p. 31).
75. ANTONOVA, E. E. & LOOMAN, D. C. *Finite elements for thermoelectric device analysis in ANSYS in ICT 2005. 24th International Conference on Thermoelectrics, 2005.* (juin 2005), 215–218 (cf. p. 32).
76. ROJO, M. M. *et al.* Modeling of transient thermoelectric transport in Harman method for films and nanowires. *International Journal of Thermal Sciences* **89**, 193–202. ISSN : 1290-0729 (2015) (cf. p. 32).
77. STREZA, M. *et al.* An active thermography approach for thermal and electrical characterization of thermoelectric materials. *Journal of Physics D : Applied Physics* **49**, 285601 (2016) (cf. p. 37, 54).
78. HSIEH, P.-L., JACKSON, C. & GRÜNER, G. Disorder effects in the linear chain compound TiS₃. *Solid State Communications* **46**, 505–507. ISSN : 0038-1098 (1983) (cf. p. 37).
79. HUERTAS, G. *Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium* Theses (Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, déc. 2006) (cf. p. 37).

80. KALOGIANNAKIS, G. *et al.* Thermal characterization of anisotropic media in photo-thermal point, line, and grating configuration. *Journal of Applied Physics* **100** (2006) (cf. p. 43).
81. QU, H., WANG, C., GUO, X. & MANDELIS, A. Reconstruction of depth profiles of thermal conductivity of case hardened steels using a three-dimensional photo-thermal technique. *Journal of Applied Physics* **104** (2008) (cf. p. 43).
82. MANDELIS, A. *Diffusion-Wave Fields : Mathematical Methods and Green Functions* 741. ISBN : 9780387951492 (Springer, 2001) (cf. p. 43, 44, 75, 77, 85).
83. FABBRI, L. & CERNUSCHI, F. Finite laser beam size effects in thermal wave interferometry. *Journal of Applied Physics* **82**, 5305–5311 (1997) (cf. p. 43, 44, 93).
84. GUILMEAU, E. *et al.* ZrSe₃-Type Variant of TiS₃ : Structure and Thermoelectric Properties. *Chemistry of Materials* **26**, 5585–5591 (2014) (cf. p. 54).
85. RIGHETTI, M., SALVETTI, G. & TOMBARI, E. Heat capacity of glycerol from 298 to 383 K. *Thermochimica Acta* **316**, 193–195. ISSN : 0040-6031 (1998) (cf. p. 55).
86. R.LIDE, D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* English, 2512. ISBN : 0849304784 (CRC Press, 1997) (cf. p. 55).
87. MENON, P. C., RAJESH, R. N. & GLORIEUX, C. High accuracy, self-calibrating photopyroelectric device for the absolute determination of thermal conductivity and thermal effusivity of liquids. *Review of Scientific Instruments* **80** (2009) (cf. p. 57).
88. JACKSON, D. D. Most squares inversion. *Journal of Geophysical Research* **81**, 1027–1030. ISSN : 2156-2202 (1976) (cf. p. 57).
89. SOTELO, A. *et al.* Effect of synthesis methods on the Ca₃Co₄O₉ thermoelectric ceramic performances. *Journal of Solid State Chemistry* **221**, 247–254. ISSN : 0022-4596 (2015) (cf. p. 58).
90. GOLDSMID, H. J. & DOUGLAS, R. W. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics* **5**, 386–390 (nov. 1954) (cf. p. 61).
91. TRITT, T. M. & SUBRAMANIAN, M. A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications : A Bird's Eye View. *MRS Bulletin* **31**, 188–198 (1^{er} jan. 2011) (cf. p. 61).
92. GIROUD-GARAMPON, C. *Réalisation et étude des propriétés thermoélectriques de couches minces et nanofilms de types Bi₂-XSbxTe₃ et Bi₂Te₃-xSex* Thèse (Université de Grenoble, jan. 2011) (cf. p. 61).
93. YU, B. *et al.* Thermoelectric properties of copper selenide with ordered selenium layer and disordered copper layer. *Nano Energy* **1**, 472–478. ISSN : 2211-2855 (2012) (cf. p. 65).
94. LIU, H. *et al.* Structure-transformation-induced abnormal thermoelectric properties in semiconductor copper selenide. *Materials Letters* **93**, 121–124. ISSN : 0167-577X (2013) (cf. p. 65, 66).
95. BROWN, D. R. *et al.* Phase transition enhanced thermoelectric figure-of-merit in copper chalcogenides. *APL Mater.* **1** (2013) (cf. p. 65, 66, 70).
96. XING-XING, X., WEN-JIE, X., XIN-FENG, T. & QING-JIE, Z. Phase transition and high temperature thermoelectric properties of copper selenide Cu_{2-x}Se (0 ≤ x ≤ 0.25). *Chinese Physics B* **20**, 087201 (2011) (cf. p. 65).

97. VUČIĆ, Z., MILAT, O., HORVATIĆ, V. & OGORELEC, Z. Composition-induced phase-transition splitting in cuprous selenide. *Phys. Rev. B* **24**, 5398–5401 (9 nov. 1981) (cf. p. 65).
98. VUČIĆ, Z., HORVATIC, V. & OGORELEC, Z. Influence of the cation disordering on the electronic conductivity of superionic copper selenide. *Journal of Physics C : Solid State Physics* **15**, 3539 (1982) (cf. p. 65).
99. KASHIDA, S. & AKAI, J. X-ray diffraction and electron microscopy studies of the room-temperature structure of Cu₂Se. *Journal of Physics C : Solid State Physics* **21**, 5329 (1988) (cf. p. 65).
100. GULAY, L., DASZKIEWICZ, M., STROK, O. & PIETRASZKO, A. Crystal structure of Cu₂Se. *Chemistry of metals and alloys*, 200–205 (2011) (cf. p. 65).
101. JUNOD, P. *Relations entre la structure cristalline et les propriétés électroniques des combinaisons Ag₂S, Ag₂Se, Cu₂Se* thèse de doct. (Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich, 1959) (cf. p. 65).
102. SU, X. *et al.* Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing. *Nat Commun* **5** (2014) (cf. p. 65).
103. ROUTIÉ, R., SUDRES, M. & MAHENC, J. Pouvoir thermoélectrique du sélénure de cuivre. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **25**, 489–496. ISSN : 0022-0728 (1970) (cf. p. 65).
104. DANILKIN, S. *et al.* Crystal structure and lattice dynamics of superionic copper selenide Cu_{2-δ}Se. *Journal of Alloys and Compounds* **361**, 57–61. ISSN : 0925-8388 (2003) (cf. p. 65).
105. KIM, H. *et al.* Ultralow thermal conductivity of -Cu₂Se by atomic fluidity and structure distortion. *Acta Materialia* **86**, 247–253. ISSN : 1359-6454 (2015) (cf. p. 66).
106. LE NEINDRE, B. Conductivité thermique des liquides et des gaz. *Techniques de l'ingénieur Équations d'états et constantes thermiques* (2016) (cf. p. 74, 96).
107. TOUATI, K., DEPRIESTER, M., KURIAKOSE, M. & HADJ SAHRAOUI, A. New methodology for the thermal characterization of thermoelectric liquids. *Review of Scientific Instruments* **86** (2015) (cf. p. 77).
108. HADJ SAHRAOUI, A. *et al.* The application of the photopyroelectric method for measuring the thermal parameters of pyroelectric materials. *Review of Scientific Instruments* **73**, 2766–2772 (2002) (cf. p. 78, 79).
109. KURIAKOSE, M., DEPRIESTER, M., DADARLAT, D. & SAHRAOUI, A. H. Improved methods for measuring thermal parameters of liquid samples using photothermal infrared radiometry. *Measurement Science and Technology* **24**, 025603 (2013) (cf. p. 79, 84).
110. LONGUEMART, S. *et al.* Study of thermal parameter temperature dependence of pyroelectric materials. *Review of scientific instruments* **74**, 805–807 (2003) (cf. p. 84, 101).

111. ZAMMIT, U., MARINELLI, M., MERCURI, F., PAOLONI, S. & SCUDIERI, F. Invited Review Article : Photopyroelectric calorimeter for the simultaneous thermal, optical, and structural characterization of samples over phase transitions. *Review of Scientific Instruments* **82** (2011) (cf. p. 84).
112. SHEN, J. & MANDELIS, A. Thermal wave resonator cavity. *Review of Scientific Instruments* **66**, 4999–5005 (1995) (cf. p. 90, 93).
113. SHEN, J., MANDELIS, A. & ALOYSIUS, B. D. Thermal-wave resonant-cavity measurements of the thermal diffusivity of air : A comparison between cavity-length and modulation-frequency scans. *International Journal of Thermophysics* **17**, 1241–1254 (1996) (cf. p. 90, 93).
114. BALDERAS-LÓPEZ, J. A., MANDELIS, A. & GARCIA, J. A. Thermal-wave resonator cavity design and measurements of the thermal diffusivity of liquids. *Review of Scientific Instruments* **71**, 2933–2937 (2000) (cf. p. 90, 93).
115. TOUATI, K., DEPRIESTER, M., SAHRAOUI, A. H., TRIPON, C. & DADARLAT, D. Combined photopyroelectric-photothermoelectric detection for thermal characterization of liquid thermoelectrics. *Thermochimica Acta* **642**, 39–44. ISSN : 0040-6031 (2016) (cf. p. 91).
116. LONGUEMART, S. *Nouvelle méthodologie pour la mesure des paramètres thermiques et pyroélectriques de matériaux solides pyroélectriques et cristaux liquides ferroélectriques* Thèse (Université du Littoral Côte d'Opale, Décembre 2002) (cf. p. 93).
117. BALDERAS-LÓPEZ, J. A. & MANDELIS, A. Self-consistent photothermal techniques : Application for measuring thermal diffusivity in vegetable oils. *Review of Scientific Instruments* **74**, 700–702 (2003) (cf. p. 93).
118. DELENCLOS, S. *et al.* On the accurate determination of thermal diffusivity of liquids by using the photopyroelectric thickness scanning method. *Review of Scientific Instruments* **78** (2007) (cf. p. 93).
119. DADARLAT, D. Photopyroelectric calorimetry of liquids ; recent development and applications. English. *Laser Physics* **19**, 1330–1339. ISSN : 1054-660X (2009) (cf. p. 93).
120. CHIRTOC, M., ANTONIOW, J. S. & EGEÉ, M. The effective thermal thickness : A new concept for photothermal investigation of layered systems. *AIP Conference Proceedings* **463**, 84–86 (1999) (cf. p. 93).
121. MERCURI, F., MARINELLI, M., ZAMMIT, U., FOGLIETTA, S. & SCUDIERI, F. Photopyroelectric method. *Journal of thermal analysis* **47**, 87–92. ISSN : 1572-8943 (1996) (cf. p. 101).
122. MANDELIS, A. & ZVER, M. M. Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. *Journal of Applied Physics* **57**, 4421–4430 (1985) (cf. p. 101).
123. CHIRTOC, M., DADARLAT, D. & BIĆANIĆ, D. *Standard Versus New Photopyroelectric (PPE) Techniques : Reflection (RPPE) and Inverse (IPPE) Configurations* 103–112. ISBN : 978-3-662-13876-2 (1992) (cf. p. 101).
124. MARINELLI, M. *et al.* Photopyroelectric study of specific heat, thermal conductivity, and thermal diffusivity of Cr₂O₃ at the Néel transition. *Phys. Rev. B* **49**, 9523–9532 (14 avr. 1994) (cf. p. 101).

PHOTOTHERMOÉLECTRICITÉ : MODÉLISATION EN RÉGIME HARMONIQUE ET CARACTÉRISATION DE MATÉRIEAUX THERMOÉLECTRIQUES SOLIDES ET LIQUIDES

Résumé

Ce mémoire de thèse porte sur l'exploitation de l'effet Seebeck pour la caractérisation thermophysique des matériaux thermoélectriques (TE) solides et liquides.

Lors de travaux récents au sein du laboratoire, la technique photothermoélectrique (PTE) a été développée pour la caractérisation thermique de matériaux TE solides de faibles conductivités électriques. Dans ce travail, l'utilisation de cette technique a été généralisée à tous les matériaux TE solides (de faibles ou de hautes conductivités électriques). Cela est rendu possible par la prise en compte de la nature gaussienne de l'excitation thermique modulée à laquelle le matériau est soumis ainsi que par la compréhension des effets de couplage des mécanismes de transport thermique et électrique dans les matériaux TE. Dans cette thèse, plusieurs matériaux thermoélectriques solides ont été étudiés : le trisulfure de titane (TiS_3), les oxydes type ($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$), le séléniure du tellure de bismuth ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$).

La tension auto-induite par effet Seebeck a été aussi exploitée pour la détection des transitions de phases que présentent certains matériaux thermoélectriques, ici le cas du séléniure de cuivre a été étudié. Une nouvelle procédure qui permet de déterminer l'évolution de la diffusivité thermique d'un matériau TE en fonction de la température est présentée.

En plus des matériaux TE solides, la technique PTE a été étendue à l'étude des matériaux thermoélectriques liquides (LTE). Un modèle théorique qui décrit le signal délivré par un matériau LTE soumis à une excitation thermique périodique a été développé. Ensuite, une étude de l'évolution des propriétés thermiques d'un matériau LTE en fonction de la concentration d'un soluté a été réalisée.

Enfin, l'approche dite de cavité résonnante d'ondes thermiques (TWRC) a été utilisée pour investiguer thermiquement des matériaux LTE. À notre connaissance, c'est la première fois que l'approche TWRC est utilisée pour l'analyse du signal généré par un liquide thermoélectrique. L'utilisation des LTE comme capteurs thermiques a été aussi abordée dans ce travail.

Mots clés : matériaux thermoélectriques, effet seebeck, propriétés thermiques, modélisation, physique des matériaux, techniques photothermiques

Abstract

The use of the self-induced Seebeck effect in thermophysical characterization of solid and liquid thermoelectric (TE) materials is described in this manuscript.

In previous works, the photothermoelectric technique (PTE) has been developed in our laboratory for the thermal characterization of solid TE materials having low electrical conductivities. In this work, we first generalized the use of the PTE technique to all solid thermoelectric materials (with high or low electrical conductivities). This is achieved by taking into account the Gaussian shape of the thermal source exciting the material as well as by the understanding of the coupling effects between thermal and electrical transport mechanisms when a TE material is submitted to a modulated thermal excitation. In this thesis, several solid thermoelectric materials were studied: Titanium trisulfide (TiS_3), $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ oxydes and Bismuth Selenido-telluride ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$).

Then, the self-induced Seebeck voltage was used for the detection of phase transitions exhibited by certain thermoelectric materials. The case of the copper selenide (Cu_2Se) was studied. A new procedure allowing to follow the temperature dependance of the thermal diffusivity of solid TE materials is also presented.

In this work, the PTE technique was extended to liquid thermoelectric (LTE) materials. Indeed, a theoretical model describing the signal delivered by a LTE material subject to a periodic thermal excitation has been developed. Then, a study of the evolution of the thermal properties of an electrolyte as function of a solute concentration was performed.

Finally, the thermal-wave resonator cavity (TWRC) approach was used to characterize thermally LTE materials. As far as we know, this is the first method proposing a TWRC approach applied directly to the sensor itself. The use of LTE such as heat sensors was also addressed here.

Keywords: thermoelectric materials, seebeck effect, thermal properties, modelisation, materials physics, photothermal techniques
