



**HAL**  
open science

# Générateurs thermoélectriques imprimés sur substrats souples à base de matériaux hybrides pour des applications autour de la température ambiante

Salim Ferhat

► **To cite this version:**

Salim Ferhat. Générateurs thermoélectriques imprimés sur substrats souples à base de matériaux hybrides pour des applications autour de la température ambiante. Energie électrique. Université de Limoges, 2018. Français. NNT : 2018LIMO0032 . tel-01875552

**HAL Id: tel-01875552**

**<https://theses.hal.science/tel-01875552v1>**

Submitted on 17 Sep 2018

**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 de Limoges

ED 610 - Sciences et Ingénierie des Systèmes, Mathématiques,  
Informatique (SISMI)

XLIM - RF et Electronique Imprimée pour Télécom et Energie

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Electronique organique et hybride, capteurs thermoélectriques

Présentée et soutenue par

**Salim FERHAT**

Le 12 juin 2018

**Générateurs thermoélectriques imprimés sur substrats souples à  
base de matériaux hybrides pour des applications autour de la  
température ambiante.**

Thèse dirigée par Bruno LUCAS et Bernard RATIER

JURY :

Président du jury

M. Christophe GOUPIL, Professeur des Universités, Laboratoire LIED, Paris

Rapporteurs

M. Stefan DILHAIRE, Professeur des Universités, Laboratoire LOMA, Bordeaux

M. Jean-Pierre SIMONATO, Directeur de Recherche, CEA, Grenoble

Examineurs

M. Christophe GOUPIL, Professeur des Universités, Laboratoire LIED, Paris

M. Christophe DOMAIN, Ingénieur Chercheur, EDF R&D, Moret-sur-Loing

M. Julien VIDAL, Ingénieur Chercheur, EDF R&D, Moret-sur-Loing

M. Bernard RATIER, Professeur des Universités, HDR, XLIM, Limoges

M. Bruno LUCAS, Maître de Conférences, HDR, XLIM, Limoges





*Là où la volonté est grande, les difficultés diminuent.*

**Nicolas Machiavel**

## Remerciements

---

Ces travaux de recherche ont été réalisés au sein du laboratoire XLIM à Limoges dans l'équipe « *Electronique Imprimée pour les Télécoms et l'Energie* » (ELITE). Je commencerais par remercier le professeur **Bernard RATIER** qui est à la tête de l'équipe et qui a co-dirigé cette thèse. Je lui suis reconnaissant d'avoir été exigeant tout au long de cette thèse et d'avoir toujours montré de l'enthousiasme pour partager avec moi sa culture scientifique, et pas que scientifique. Je tiens particulièrement à remercier mon directeur de thèse, **Bruno LUCAS**, maître de conférences et HDR à l'Université de Limoges, de m'avoir accordé une large liberté et une grande autonomie dans mon travail tout en veillant à me guider grâce à sa sagacité et à sa vision globale de ce projet de recherche. Je tiens aussi à le remercier d'avoir été compréhensif.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers nos partenaires industriels chez EDF, en particulier envers **Didier NOËL**, chercheur senior, qui a permis la réalisation de cette thèse, et envers **Julien VIDAL** et **Christophe DOMAIN**, ingénieurs chercheurs, dont l'aide m'a été très précieuse. Merci également au CNRS et à INSIS, qui ont permis la réalisation de cette thèse.

Je voudrais remercier **Stefan DILHAIRE**, Professeur à l'Université de Bordeaux, et **Jean-Pierre SIMONATO**, Directeur de Recherche à CEA-Grenoble, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, mais aussi l'examineur **Christophe GOUPIL**, Professeur à l'Université Paris-Diderot, pour l'intérêt porté à cette thèse.

Un grand merci à **Johann BOUCLE** et **Sylvain VEDRAINE** pour leur professionnalisme, leur présence, leur curiosité et leur aide, quoique nos thématiques de recherche soient différentes. Je remercie aussi **Thierry TRIGAUD** de m'avoir donné des pistes pour investir dans les éoliennes, et **Rémi ANTONY** pour sa gentillesse, son sens de l'humour et son implication pour bien faire tourner les machines du laboratoire.

Je remercie aussi les doctorants, postdoctorants et stagiaires sans lesquels la vie au laboratoire aurait été plus terne : **Hescham, Malika, Shrabani et son mari, Anthony, Sandy, Sudip, Wisly, Raphaëlle, Richard** et les autres.

Je voudrais aussi remercier **Marie-Laure GUILLAT** pour tout son travail et sa chaleur humaine.

Bien évidemment, je remercie toute ma famille, ma femme pour son aide titanesque et Vassilek parce qu'il m'a justement rappelé que, dans la vie, il y a autre chose que la thèse.

.

## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



## Table des matières

Table des illustrations.....	9
Table des tableaux.....	16
Liste des abréviations.....	17
Introduction.....	20
Chapitre I. Fondamentaux de la thermoélectricité organique et hybride.....	23
I. Effets thermoélectriques : phénomènes physiques.....	23
I. 1. Dépendance du niveau de Fermi vis-à-vis de la température.....	23
I. 2. Equations de base.....	24
I. 2. 1. Coefficient Seebeck. [9], [12], [14], [15].....	25
I. 2. 2. Coefficient Peltier.....	28
I. 2. 3. Conductivité électrique.....	31
I. 2. 4. Conductivité thermique.....	32
I. 2. 5. Facteur de mérite ZT.....	33
I. 2. 5. a. Exclusion mutuelle.....	33
I. 3. Principe d'un dispositif thermoélectrique. [10], [13], [15], [19]–[22].....	34
I. 3. 1. Refroidissement.....	35
I. 3. 2. Conversion électrique.....	37
II. Semi-conducteurs organiques et hybrides appliqués à la thermoélectricité.....	40
II. 1. Matériaux organiques et hybrides.....	40
II. 1. 1. Polymères.....	41
II. 1. 2. Matériaux hybrides.....	42
II. 1. 3. Dopage et conductivité.....	43
II. 1. 4. Transport dans les bandes d'états localisés.....	45
II. 1. 4. a. Modèles de transport dans les bandes d'états localisés.....	45
II. 2. Thermoélectricité organique.....	46
II. 2. 1. Rôle des états localisés.....	46
II. 2. 2. Intérêt des matériaux organiques et hybrides dans la thermoélectricité.....	48
II. 2. 3. Etat de l'art.....	49
II. 2. 3. a. Matériaux thermoélectriques organiques et hybrides.....	50
II. 2. 3. b. Dispositifs thermoélectriques à base de matériaux organiques et hybrides.....	56
II. 2. 4. Applications.....	58
II. 2. 4. a. Thermoélectricité pour la production d'énergie renouvelable.....	59
II. 2. 4. b. Internet des objets.....	61
III. Conclusion.....	63
Chapitre II. Développement de matériaux thermoélectriques.....	65
I. Instrumentations et techniques de mesures.....	65
I. 1. Mesure de la conductivité électrique.....	65
I. 2. Mesure du coefficient Seebeck.....	65
I. 3. Mesure d'épaisseur de couches minces.....	66
I. 4. Diffractométrie de rayons X (DRX).....	66
II. Matériau de type p.....	67
II. 1. PEDOT:PSS.....	67
II. 1. 1. Différentes formulations du PEDOT:PSS.....	68
II. 2. L'accroissement de l'ordre morphologique du PEDOT:PSS.....	68

II. 2. 1. Mélange du PEDOT:PSS avec le DMSO. ....	68
II. 2. 2. Traitement thermique du PEDOT:PSS/DMSO (PH1000). ....	71
II. 2. 3. Dédopage sélectif du PEDOT:PSS/DMSO par traitement dans l'éthylène glycol. ....	73
II. 3. Modulation de la concentration de porteurs de charge dans le PEDOT:PSS/DMSO. ....	76
II. 3. 1. Réduction du PEDOT:PSS (PH1000) en utilisant l'hydrazine. ....	76
II. 3. 1. a. Stabilité du PEDOT:PSS/DMSO après réduction par hydrazine. ....	79
II. 3. 2. Dopage du PEDOT:PSS (PH1000) par l'acide p-toluène sulfonique. ....	79
II. 4. Mécanismes de transport du PEDOT:PSS, du PEDOT:PSS/DMSO et du PEDOT:PSS/DMSO+EG. ....	82
III. Matériaux de type n. ....	84
III. 1. (PEDOT) <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	84
III. 1. 1 Processus d'intercalation de PEDOT dans le V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	86
III. 1. 2. Performances thermoélectriques. ....	88
III. 1. 2. a. (PEDOT) <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> élaboré à partir d'une poudre de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	89
III. 1. 2. b. Xérogels (PEDOT) <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O. ....	90
III. 1. 3. Etude de la stabilité à l'air ambiant du nanocomposite (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	93
III.1.4. Electrochromisme dans le (PEDOT) <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	94
III. 1. 5 Propriétés de transport du V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et du (PEDOT) <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	95
III.2. Nanocomposite TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> . ....	100
III. 2. 1. Synthèse du nanocomposite TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> . ....	102
III. 2. 2. Formation de couches de TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> . ....	103
III. 2. 3 Processus d'intercalation et d'exfoliation dans le TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> . ....	105
III. 2. 4. Performances thermoélectriques du TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> . ....	106
III. 2. 5. Stabilité à l'air ambiant du TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> . ....	108
III. 2. 6. Propriétés de transport du TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> . ....	109
IV. Bilan du 2 <sup>ème</sup> chapitre. ....	109
Chapitre III. Dispositifs thermoélectriques imprimés. ....	112
Introduction. ....	112
I. Adaptation des matériaux thermoélectriques au procédé d'impression jet d'encre. ....	112
I. 1. Impression jet d'encre. ....	112
I. 2. Instrumentations et systèmes de mesures. ....	114
I. 2.1. Imprimante DIMATIX 381. ....	114
I. 2. 2. Viscosité. ....	115
I. 2. 3. Tension de surface et angle de contact. ....	116
I. 3. Formulation d'encre à partir de matériaux thermoélectriques organiques et hybrides. ....	117
I. 3. 1. Stratégie d'adaptation du matériau thermoélectrique à l'impression jet d'encre. ....	117
I. 3. 2. Rhéologie des matériaux. ....	117
I. 3. 3. Adhésion au substrat. ....	119
I. 3. 4. Signal électrique. ....	119
I. 4. 1. Formulation de l'encre de (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	120
I. 4. 1. a. Rhéologie. ....	120
I. 4. 1. b. Adhésion au substrat. ....	122
I. 4. 1. c. Filtration. ....	123
I. 4. 1. d. Onde électrique générée. ....	123

I. 4. 1. e. Propriétés thermoélectriques de l'encre (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	124
I. 4. 1. f. Résultats.	125
I. 4. 2. Formulation de l'encre de TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> .	125
I. 4. 2. a. Rhéologie.	125
I. 4. 2. b. Filtration.	126
I. 4. 2. c. Adhésion au substrat.	126
I. 4. 2. d. Onde électrique générée.	127
I. 4. 2. e. Propriétés thermoélectriques de TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> imprimé.	127
I. 4. 2. f. Résultats.	128
I. 4. 3. Encre PEDOT:PSS (PJET 700).	128
II. Modélisation et calculs numériques de dispositifs thermoélectriques pour la génération de puissance électrique.	130
II. 1. Forme de la source de chaleur et la température appliquée.	130
II. 2. Les architectures.	131
II. 3. Calculs des performances d'un générateur thermoélectrique.	132
II. 4. COMSOL Multiphysics.	133
II. 4. 1. Simulations du comportement thermique.	135
II. 4. 2. Simulations des performances électriques.	139
II. 4. 2. a. Architecture « π » symétrique.	141
II. 4. 2. b. Géométrie « π » asymétrique.	142
II. 4. 2. c. Architecture « Accordéon ».	142
III. Fabrication et caractérisation de générateurs thermoélectriques organiques et hybrides.	143
III. 1. Fabrication de dispositifs thermoélectriques organiques et hybrides.	143
III. 1. 1. Choix de substrat.	144
III. 1. 2. Contacts électriques.	145
III. 1. 3. Banc de caractérisation et méthodes de mesure.	145
III. 2. Mesure de ΔT.	147
III. 3. Générateurs à base de PEDOT:PSS.	148
III. 4. Générateurs à base de PEDOT:PSS et (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	153
III. 4. 1. Structure symétrique.	153
III. 4. 2. Structures asymétriques.	157
III. 5. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> .	161
III. 4. Générateurs de structure « Accordéon ».	164
III. 5. Flexibilité mécanique des générateurs thermoélectriques imprimés.	165
III. 6. Discussion sur les résultats de performances des générateurs.	167
IV. Bilan du 3 <sup>ème</sup> chapitre.	169
Conclusion générale.	171
Références bibliographiques.	175
Références personnelles et interventions.	189
Annexes	191

## Table des illustrations

Figure I. 1. Evolution du niveau de Fermi en fonction de la température. ....	24
Figure I. 2. Exemple de l'effet Seebeck dans un semi-conducteur de type n. ....	25
Figure I. 3. Analyse de l'effet Seebeck avec les diagrammes des bandes d'énergie. a) Pas de chaleur appliquée, b) chaleur appliquée. ....	26
Figure I. 4. Exemple de l'effet Peltier dans un semi-conducteur de type n. ....	29
Figure I. 5. Analyse de l'effet Peltier avec les diagrammes des bandes d'énergie. ....	30
Figure I. 6. Facteur de puissance, $\sigma$ , S en fonction de la position de $E_F$ . ....	34
Figure I. 7. Thermocouple lors de refroidissement thermoélectrique (Effet Peltier). ....	35
Figure I. 8. Flux de chaleur dans une patte lors d'une tension appliquée. ....	36
Figure I. 9. Thermocouple, génération d'énergie électrique (Effet Seebeck). ....	37
Figure I. 10. Paramètres de résistance électrique d'une patte n. ....	38
Figure I. 11. Générateur thermoélectrique. ....	40
Figure I. 12. Diagramme d'orbitales moléculaires d'une liaison carbone-carbone. ....	40
Figure I. 13. Conductivité électrique de divers matériaux inorganiques et organiques. ....	41
Figure I. 14. Exemples de polymères conjugués conducteurs. ....	42
Figure I. 15. Liaisons simples et doubles dans une chaîne polymère. ....	42
Figure I. 16. (a) Les états localisés introduits par les déformations et défauts dans les semi-conducteurs de faible ordre macroscopique. Profil de densité d'états : (b) queues de bandes (modèle C.F.O.); (c) bandes au voisinage du niveau de Fermi (modèle Mott-Davis) ; (d) bandes polaroniques près des bandes de valence et de conduction (modèle Marschall et Owen). ....	45
Figure I. 17. Evolution du profil de DOS en fonction de l'ordre structurel d'un polymère. Réseau polaronique (a-b)), réseau bipolaronique (c) – d)). ....	47
Figure I. 18. Electronique imprimée. (a) processus d'impression (Advanced Materials), (b) éclairage OLED flexible par Konica Minolta, (c) écran AMOLED flexible par Plastic Logic, (d) RFID (Sunchon National University). ....	48
Figure I. 19. Evolution des propriétés thermoélectriques du PEDOT :Tos en fonction de son niveau d'oxydation [69]. ....	51
Figure I. 20. Progression du ZT record en fonction de l'année de publication des matériaux organiques et hybrides de type p (ronds oranges), de type n (carrés bleus), inorganiques de type p (triangles verts). ....	54
Figure I. 21. Polymères de coordination adapté à un générateur thermoélectrique. ....	56
Figure I. 22. Générateur composé de PEDOT:PSS imprimé sur des fiches de papier connectées en séries. ....	57
Figure I. 23. Conversion de la chaleur du corps humain en électricité à l'aide du dispositif à base des composites PEDOT:PSS/Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> et PEDOT:PSS/Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . ....	57

Figure I. 24. Module thermoélectrique flexible réalisé à partir des SWCNT dopé au tpp et au TCNQ.....	58
Figure I. 25. Module thermoélectrique composé de 32 pattes de Te-PEDOT:PSS sur deux rangées [86] . .....	58
Figure I. 26. Revenus annuels du marché des dispositifs thermoélectriques selon IDTechEx [95]. .....	59
Figure I. 27. a) Production d'énergie mondiale en 2014 selon IEA-KeyWorld [96]; b) Conséquences du second principe de la thermodynamique – perte d'une grande partie d'énergie lors de la transformation en travail. ....	60
Figure I. 28. Comparaison des efficacités de conversion thermoélectrique (évolution en fonction de la température) avec d'autres technologies de conversion d'énergie [99]. .....	61
Figure I. 29. a) Distribution thermique d'une paume [106] ; b) Image MEB d'un tissu imprégné de PEDOT:PSS et c) photographie de textile de polyester après revêtement au PEDOT :PSS pour la thermoélectricité [103] ; d) semi-conducteurs organiques imprimés sur tissu (Sphelar Power). .....	62
Figure I. 30. Capteurs intégrés dans les textiles sont adaptés aux variétés d'applications dans le domaine de santé et de sport [107]. .....	62
Figure II. 1. Principe de mesure de la conductivité électrique par la méthode des 4 pointes. ....	65
Figure II. 2. Principe de diffraction de Bragg. ....	66
Figure II. 3. Composantes du PEDOT:PSS. ....	68
Figure II. 4. Hypothèses de changements morphologiques dans le PEDOT:PSS. ....	69
Figure II. 5. Evolution des propriétés thermoélectriques du PEDOT:PSS en fonction de la quantité de DMSO ajouté: (a) conductivité électrique (b) Facteur de puissance. ....	70
Figure II. 6. Conductivité électrique en fonction de la température de recuit sous différentes conditions atmosphériques. ....	72
Figure II. 7. Coefficient Seebeck en fonction de la température de recuit sous différentes conditions atmosphériques. ....	73
Figure II. 8. Facteur de puissance en fonction de la température de recuit sous différentes conditions atmosphériques. ....	73
Figure II. 9. L'élimination du PSS en excès favorise la mobilité des trous. ....	74
Figure II. 10. Evolution des paramètres thermoélectriques du PEDOT:PSS en fonction du temps d'immersion dans l'EG: (a) épaisseur, (b) conductivité électrique, (c) coefficient Seebeck, (d) facteur de puissance. ....	75
Figure II. 11. Variation de la conductivité électrique (vert) et du coefficient Seebeck du PEDOT:PSS en fonction du taux de réduction par l'HI. ....	77
Figure II. 12. Facteur de puissance du PEDOT:PSS en fonction du taux de réduction par l'HI. ....	77
Figure II. 13. Spectre RPE du PEDOT:PSS réduit par l'HI. ....	78
Figure II. 14. Evolution du coefficient Seebeck pour des taux de réduction élevés. Avec le temps, le pouvoir thermoélectrique diminue. ....	79

Figure II. 15. Evolution de la conductivité électrique du PEDOT:PSS en fonction du taux d'oxydation au p-TSA. ....	80
Figure II. 16. Evolution du coefficient Seebeck du PEDOT:PSS en fonction du taux d'oxydation au p-TSA. ....	80
Figure II. 17. Evolution du facteur de puissance du PEDOT:PSS en fonction du taux d'oxydation au p-TSA. ....	81
Figure II. 18. Evolution des performances thermoélectriques des couches de PEDOT:PSS/DMSO/p-TSA par traitement surfacique au DMSO : (a) conductivité électrique et coefficient Seebeck (b) facteur de puissance.....	82
Figure II. 19. Evolution de la conductivité électrique du PEDOT:PSS en fonction de la température.....	83
Figure II. 20. Evolution de la conductivité électrique du PEDOT:PSS en fonction de la température comparée au modèle de transport polaronique SPH. ....	83
Figure II. 21. Evolution de la conductivité électrique du PEDOT:PSS/DMSO et du PEDOT:PSS/DMSO+EG en fonction de la température. ....	83
Figure II. 22. Synthèse du xérogel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ . ....	85
Figure II. 23. Principe d'intercalation du PEDOT et d'expulsion des molécules d'eau situées entre les plans du pentoxyde de vanadium.....	86
Figure II. 24. Spectres DRX de (a) pentoxydes de vanadium élaborés à partir de poudre et (b) xérogels de pentoxyde de vanadium. ....	87
Figure II. 25. Evolution des paramètres thermoélectriques du $(PEDOT)_xV_2O_5$ en fonction de son taux de dopage (quantité d'EDOT ajoutée) : (a) conductivité électrique, (b) coefficient Seebeck. ....	90
Figure II. 26. Evolution de la conductivité électrique du $(PEDOT)_xV_2O_5$ fabriqué à partir de xérogel en fonction de son taux de dopage (quantité d'EDOT ajoutée) des échantillons sans traitement thermique (violet) et avec traitement thermique (rouge). ....	91
Figure II. 27. Evolution du coefficient Seebeck du $(PEDOT)_xV_2O_5$ fabriqué à partir de xérogel en fonction de son taux de dopage (quantité d'EDOT ajoutée). (a) échantillons sans traitement thermique, (b) échantillons avec traitement thermique. ....	91
Figure II. 28. Evolution du facteur de puissance en fonction du taux de dopage (quantité d'EDOT ajoutée) de (a) $(PEDOT)_xV_2O_5$ fabriqué à partir du $V_2O_5$ solide, (b) $(PEDOT)_xV_2O_5$ fabriqué à partir du $V_2O_5$ xérogel. ....	92
Figure II. 29. Variation de la conductivité électrique (a) et du coefficient Seebeck (b) du $(PEDOT)_xV_2O_5$ (fabriqué à partir de poudre) en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant. ....	93
Figure II. 30. Variation de la conductivité électrique (a) et du coefficient Seebeck (b) du $(PEDOT)_xV_2O_5$ (fabriqué à partir du xérogel) en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant. ....	94
Figure II. 31. Changement de couleur progressif (de rouge au vert ou bleu) avec la diminution du taux d'oxydation du $(PEDOT)_xV_2O_5$ (de gauche à droite). ....	94
Figure II. 32. Spectre UV-Vis de $(PEDOT)_xV_2O_5$ à différents taux de dopage. ....	95

Figure II. 33. Limites de bande et densité d'états des électrons du $V_2O_5$ calculées [162].	95
Figure II. 34. Conductivité électrique en fonction de la température du $V_2O_5$ pur.	96
Figure II. 35. Conductivité électrique en fonction de la température pour 0,03 et 0,5 d'EDOT ajouté.	96
Figure II. 36.. Courbes $\ln(\sigma) = f(1/T)$ pour différentes concentrations d'EDOT: a) 0%, b) 3%, c) 50%. La pente permet d'identifier l'énergie d'activation.	97
Figure II. 37. Dépendance $\ln(\sigma T)$ de $1/T$ selon le modèle SPH des échantillons de $V_2O_5$ contenant (a) 0% d'EDOT ( $V_2O_5$ pur), (b) 3% (c) 50% d'EDOT.	99
Figure II. 38. Facteur de puissance en fonction de la température pour a) 3% d'EDOT ajouté et b) 50% d'EDOT ajouté.	100
Figure II. 39. Synthèse du $TiS_2(HA)_x$ [91].	101
Figure II. 40. Photographies des couches de $TiS_2(HA)_x$ a) exfolié à l'aide d'une sonde à ultrasons b) déposé et recuit à l'air ambiant, c) recuit sous atmosphère inerte à $130^\circ C$ , d) recuit à $100^\circ C$ sous atmosphère inerte. L'échantillon d) a montré les meilleurs résultats TE et homogénéité de couche.	104
Figure II. 41. Spectres DRX de la poudre de $TiS_2$ , et des couches de $TiS_2(HA)_x$ sans exfoliation, et exfolié à la pointe et au bain.	105
Figure II. 42. Conductivité électrique du $TiS_2(HA)_x$ en fonction du HA ajouté (en mg) pour 20 mg de $TiS_2$ . Le ratio molaire 1:4 correspond à 72 mg de HA.	107
Figure II. 43. Coefficient Seebeck des échantillons de $TiS_2(HA)_x$ en fonction de la quantité d'HA ajoutée.	107
Figure II. 44. Facteur de puissance des échantillons de $TiS_2(HA)_x$ en fonction de la quantité d'HA ajoutée.	108
Figure II. 45. Evolution de la conductivité électrique du $TiS_2(HA)_x$ en fonction de son temps d'exposition à l'air ambiant.	109
Figure II. 46. Evolution de la conductivité électrique du $TiS_2(HA)_x$ en fonction de la température appliquée.	109
Figure III. 1. Classification de différents types de la technologie jet d'encre (175).	113
Figure III. 2. Les principaux types d'impression jet d'encre DoD : thermique (a) et piézoélectrique (b) (175,178).	114
Figure III. 3. Structure de l'imprimante DIMATIX DMP 381 (a) et de la cartouche (b.).	115
Figure III. 4. Visualisation de gouttes éjectées (Drop Watcher).	115
Figure III. 5. OCA 15EC, système de mesure de tension de surface et d'angle de contact d'un liquide.	116
Figure III. 6. Mouillabilité en fonction de l'angle de contact à l'équilibre de la goutte.	117
Figure III. 7. Illustration du principe de viscosité. Profil d'une couche liquide (bleue) entre deux plans (gris) dont un plan fixe et un mobile. Le cisaillement sur le liquide est induit par les plans.	118

Figure III. 8. Illustration du principe de génération d'onde de pression éjectant la goutte dans un système DoD.....	120
Figure III. 9. Profil de l'onde électrique. ....	120
Figure III. 10. Evolution de la tension de surface du $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ en fonction de la quantité et du type de tensioactif ajouté. ....	121
Figure III. 11. Profils de gouttes de $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ pendantes sans tensioactif ajouté (a) et avec tensioactif (Triton X-100) ajouté (b). ....	122
Figure III. 12. Angle de contact des gouttes de $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ sans tensioactif (a) avec tensioactif (b) sur papier laqué. ....	122
Figure III. 13. Angle de contact des gouttes de $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ sans tensioactif (a) avec tensioactif (b) sur verre.....	122
Figure III. 14. Evolution de la conductivité électrique du $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ en fonction du diamètre des pores du filtre utilisé. ....	123
Figure III. 15. Profil d'onde électrique de génération de gouttes de $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ . ....	123
Figure III. 16. Visualisation de la formation d'une goutte de $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ , de son éjection et de sa propagation.....	124
Figure III. 17. Evolution de la conductivité électrique du $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ imprimé sur papier en fonction de l'épaisseur.....	125
Figure III. 18. Photographies de quelques échantillons d'impression de $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ sur verre (gauche) et papier (droite). ....	125
Figure III. 19. Profil d'une goutte de $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$ en suspension. ....	126
Figure III. 20. Angle de contact de goutte $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$ déposée sur papier (a) et sur verre (b).....	126
Figure III. 21. Photographie d'une image imprimée avec le $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ , le solvant NMF se propage dans tout le substrat mais les particules restent figées. ....	127
Figure III. 22. Profil d'onde électrique de génération de gouttes de $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$ . ....	127
Figure III. 23. Photographie d'un motif imprimée avec le $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ sur papier.....	128
Figure III. 24. Profils de gouttes suspendues de PEDOT:PSS (PJET700) non-dilué (a) et dilué (b) dans l'eau. ....	129
Figure III. 25. Angle de contact de gouttes de PEDOT:PSS sur verre (a) et sur papier (b). ....	129
Figure III. 26. Evolution de la conductivité électrique du PEDOT:PSS imprimé sur papier avec l'épaisseur de la couche.....	129
Figure III. 27. Module Peltier utilisé en tant que source de chaleur tout au long de cette étude. ....	130
Figure III. 28. Architectures « $\pi$ » et « accordéon ». Le passage 2D-3D est possible avec matériaux et substrats flexibles. ....	132
Figure III. 29. Organigramme du travail d'étude sur les dispositifs thermoélectriques. ....	134
Figure III. 30. Schéma du principe de base de dissipation thermique par l'air lors de simulations. ....	136

Figure III. 31. Montage géométrique d'un thermocouple dans COMSOL.....	136
Figure III. 32. Exemple et principe de simulation thermique dans un thermocouple.....	137
Figure III. 33. Distribution thermique dans un thermocouple (PEDOT:PSS et (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) en fonction du temps.....	138
Figure III. 34. Résultats de simulation pour une représentation de $\Delta T$ en fonction des longueurs de branches pour différents matériaux.....	139
Figure III. 35. Application des conditions limites « Terre » et « Terminal ».....	140
Figure III. 36. Principe d'application des résistances de contacts (expérimentalement mesurées) lors de simulations.....	141
Figure III. 37. Distribution de potentiel dans un générateur composé de 4 thermocouples (la chaleur est appliquée aux électrodes basses).....	141
Figure III. 38. Distribution du potentiel électrique dans une structure asymétrique.....	142
Figure III. 39. Simulations thermiques de « l'Accordéon » sur COMSOL.....	143
Figure III. 40. Photographies de dispositifs thermoélectriques imprimés sur papier.....	143
Figure III. 41. L'impression des dispositifs est séquentielle.....	144
Figure III. 42. L'encre d'argent n'est pas adaptée à l'impression sur verre.....	145
Figure III. 43. Dispositif thermoélectrique sans (gauche) et avec (droite) renforts de contacts.....	145
Figure III. 44. Banc de caractérisation de générateurs thermoélectriques.....	146
Figure III. 45. Profil courant-tension d'un générateur thermoélectrique.....	146
Figure III. 46. Evolution de $V_{OC}$ en fonction de la longueur des branches peut être corrélée à l'évolution du $\Delta T$ . (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (a), PEDOT:PSS (b) et TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> (c).....	148
Figure III. 47. Photographies de générateurs thermoélectriques à base de PEDOT:PSS avec 1TC, 3TCs et 5TCS.....	149
Figure III. 48. Profil I(V) des générateurs à base de PEDOT:PSS.....	149
Figure III. 49. Evolution de $V_{OC}$ (a), $I_{SC}$ (b), et $P_{max}$ (c) obtenus expérimentalement et comparées aux résultats par simulations COMSOL et par calculs. Générateurs à base de PEDOT:PSS.....	151
Figure III. 50. Evolution de $I_{SC}$ (a), et $P_{max}$ (b) obtenus expérimentalement et comparées aux résultats par simulations COMSOL et par calculs en tenant compte des résistances de contacts. Générateurs à base de PEDOT:PSS.....	152
Figure III. 51. Photographies de dispositifs à base de PEDOT:PSS et (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> symétrique (8 thermocouples), et asymétrique (2 thermocouples).....	153
Figure III. 52. Profil I(V) des générateurs à base de PEDOT:PSS et de (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> symétriques.....	153
Figure III. 53. Evolution de $V_{OC}$ (a), $I_{SC}$ (b), et $P_{max}$ (c) expérimentale comparées aux résultats de simulations COMSOL et de calculs. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> symétriques.....	155

Figure III. 54. Evolution de $I_{SC}$ (a), et $P_{max}$ (b) expérimentale comparées aux résultats de simulations COMSOL et de calculs en tenant compte des résistances de contacts. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$ symétriques. ....	156
Figure III. 55. Profil I(V) des générateurs à base de PEDOT:PSS et $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$ asymétriques. ....	157
Figure III. 56. Evolution de $V_{OC}$ (a), $I_{SC}$ (b), et $P_{max}$ (c) expérimentale comparée aux résultats de simulations COMSOL et de calculs. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$ asymétriques. ....	159
Figure III. 57. Evolution de $I_{SC}$ (a), et $P_{max}$ (b) expérimentale comparée aux résultats de simulations COMSOL et de calculs compte tenu des résistances de contacts. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$ asymétriques. ....	160
Figure III. 58. Profil I(V) des générateurs à base de PEDOT:PSS et $TiS_2(HA)_x$ asymétriques. ....	161
Figure III. 59. Evolution de $V_{OC}$ (a), $I_{SC}$ (b), et $P_{max}$ (c) expérimentale comparée aux résultats de simulations COMSOL et de calculs. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de $TiS_2(HA)_x$ asymétriques. ....	162
Figure III. 60. Evolution de $I_{SC}$ (a), et $P_{max}$ (b) expérimentaux comparés aux résultats de simulations COMSOL et aux calculs compte tenu des résistances de contacts. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de $TiS_2(HA)_x$ asymétriques. ....	163
Figure III. 61. Photographies de dispositifs de type « Accordéon » imprimé sur papier. ....	164
Figure III. 62. Profil I(V) d'un générateur « Accordéon » à base de PEDOT:PSS et $TiS_2(HA)_x$ . ....	164
Figure III. 63. Flexions intérieures et extérieures des dispositifs thermoélectriques imprimés sur papier. ....	165
Figure III. 64. $R_i$ du générateur constitué de PEDOT:PSS et de $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$ imprimé sur papier a une variation très légère avec flexions extérieures. ....	166
Figure III. 65. $R_i$ du générateur constitué de PEDOT:PSS et de $TiS_2(HA)_x$ imprimé sur papier a une variation très légère avec flexions extérieures. ....	166

## Table des tableaux

---

Tableau I. 1. Etat de l'art des matériaux organiques et hybrides thermoélectriques.....	55
Tableau II. 1. Propriétés thermoélectriques de différentes formulations du PEDOT:PSS (recuit à l'air à 130°C).....	71
Tableau II. 2. Performances thermoélectriques du (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	93
Tableau II. 3. Valeurs des énergies d'activation pour 0, 0,03 et 0,5 de ratio molaire EDOT:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	98
Tableau II. 4. Coefficients de corrélation pour les courbes expérimentales contre les droites ajustées.....	99
Tableau II. 5. Paramètres étudiés pour chaque étape de synthèse du TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> .....	103
Tableau II. 6. Performances thermoélectriques du TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> et conditions optimales de synthèse.....	108
Tableau III. 1. Comparaison des propriétés thermoélectriques entre (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> déposé par drop casting et sa formulation en encre déposée sur verre. ....	124
Tableau III. 2. Performances de TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> imprimé sur verre, papier et réalisé par dépôt drop casting.....	127
Tableau III. 3. $\kappa$ des matériaux utilisés lors de simulations thermiques.....	138
Tableau III. 4. Paramètres thermoélectriques des matériaux lors de simulations électriques. ....	140
Tableau III. 5. Résultats de simulations, de calculs et de mesures expérimentales de générateurs à base de PEDOT:PSS. ....	150
Tableau III. 6. Résultats de simulations, calculs et de mesures expérimentales de générateurs à base de PEDOT:PSS et de (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> symétriques. ....	154
Tableau III. 7. Résultats de simulations, de calculs et de mesures expérimentales pour des générateurs à base de PEDOT:PSS et (PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> asymétriques. ....	158
Tableau III. 8. Résultats de simulations, calculs et de mesures expérimentales de générateurs à base de PEDOT:PSS et TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> asymétriques.....	161
Tableau III. 9. Résultats de simulations, de calculs et de mesures expérimentales d'un générateur « Accordéon » à base de PEDOT:PSS et TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub> .....	164

## Liste des abréviations

Abréviation	Nom complet
Ag	Argent
CNT	Nanotube de carbone
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DoD	Drop on Demand
DOS	Densité d'états
EDOT	3,4-éthylènedioxythiophène
EG	Ethylène Glycol
GO	Oxyde de graphène
HA	Hexylamine
HI	Hydrazine
I <sub>sc</sub>	Courant court-circuit
NMF	N-Methylformamide
OSC	Semi-conducteurs organiques
PEDOT:PSS	poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate)
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)
PF	Facteur de puissance
p-TSA	Acide p-toluènesulfonique
P <sub>max</sub>	Puissance maximale
R <sub>i</sub>	Résistance interne
SC	Semi-conducteurs
SDS	Dodécylsulfate de sodium
SPH	Small Polaron Hopping
TC	Thermocouple
TiS <sub>2</sub>	Disulfure de titane
Triton X-100	Polyéthylène glycol p-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)-phenyl ether

$V_2O_5$	Pentoxyde de vanadium
$V_{oc}$	Tensions circuit ouvert
VRH	Variable Range Hopping
ZT	Facteur de mérite

# **Introduction.**

## Introduction.

---

Le progrès technologique a connu un essor particulièrement rapide depuis l'avènement de la méthode scientifique il y a quelques siècles et, plus tard, de la Révolution Industrielle. L'impact de la machine à vapeur et d'autres inventions mécaniques a engendré un développement fulgurant de nos sociétés, un bouleversement de nos modes de vie et une profonde transformation du monde dans lequel nous vivons. Ces machines ont permis de dépasser les limites physiques du corps humain et de créer des quantités immenses d'énergie mécanique. Or, à l'aube du troisième millénaire, nous nous trouvons devant une autre rupture technologique attribuable, entre autres, aux avancées dans l'informatique, la connectabilité des objets, les énergies renouvelables et les nouvelles méthodes de mise en œuvre. L'avènement de l'Intelligence Artificielle, du *Big Data*, de l'Internet des Objets et de systèmes de communication de machine à machine perpétuels et sophistiqués nous permettra de dépasser les limites cognitives de notre espèce [1]–[3]. Bien qu'il soit toujours difficile de mesurer l'impact de technologies nouvelles surtout lorsqu'elles en sont encore à leurs débuts de développement, beaucoup de penseurs contemporains, fascinés, se prennent à penser que l'espèce *Homo Sapiens* deviendra obsolète, face à la cadence endiablée du développement technologique et qu'à long terme, elle évoluera vers une espèce différente [4]. Quoi qu'il en soit pour le futur distant, il est certain que nous avons une décennie très intéressante devant nous.

L'arrivée de l'informatique ubiquitaire ouvre une nouvelle ère où les ordinateurs seront miniaturisés, sans fil, d'un prix abordable. Ces dispositifs « intelligents » échangent constamment des informations, communiquent de façon invisible, et seront en outre facilement intégrables à tout système numérique. Cette combinaison mène au phénomène de « télépathie entre machines » qui sera omniprésent dans un futur proche. De ce fait, une partie importante des capteurs numériques interconnectés et connectés aux services d'analyse de données opéreront dans des lieux éloignés du réseau électrique où le câblage est impossible, d'où la nécessité d'un système d'alimentation autonome, peu encombrant, peu coûteux et de longue durée de fonctionnement. Actuellement, les piles sont incapables de remplir ce rôle. Pour alimenter la multitude des capteurs autonomes, les dispositifs de récupération d'énergie semblent être la solution *ad hoc*.

Ainsi, l'électronique organique et hybride a des chances de trouver son utilité dans ces technologies récentes et de faire partie d'un marché très important. L'impression de semi-conducteurs carbonés sur substrats flexibles permet à la fois la production de capteurs et celle de dispositifs d'alimentation peu coûteux, légers, peu encombrants et flexibles. Cependant, beaucoup d'efforts sont encore nécessaires pour réaliser le potentiel des dispositifs organiques et hybrides et pour franchir des obstacles liés principalement aux performances et à la dégradation de certains matériaux organiques à l'air ambiant.

Dans ce projet de thèse, nous nous intéressons aux dispositifs de récupération de chaleur régis par le phénomène thermoélectrique. L'objectif est d'explorer les capacités des générateurs thermoélectriques à base de matériaux organiques et hybrides pour la récupération d'une chaleur proche de la température ambiante, et de proposer des solutions pour avancer cette technologie. Pour cela, nous avons opté pour une approche intégrale en commençant par le développement des matériaux organiques et hybrides qui ont été la brique élémentaire de ce travail. Nous avons ensuite procédé à la conception de générateurs à l'aide

d'outils de modélisation numérique pour aboutir *in fine* à la réalisation de divers dispositifs thermoélectriques par la technologie d'impression jet d'encre. Ce *process-flow* est résumé sur la figure Intro.

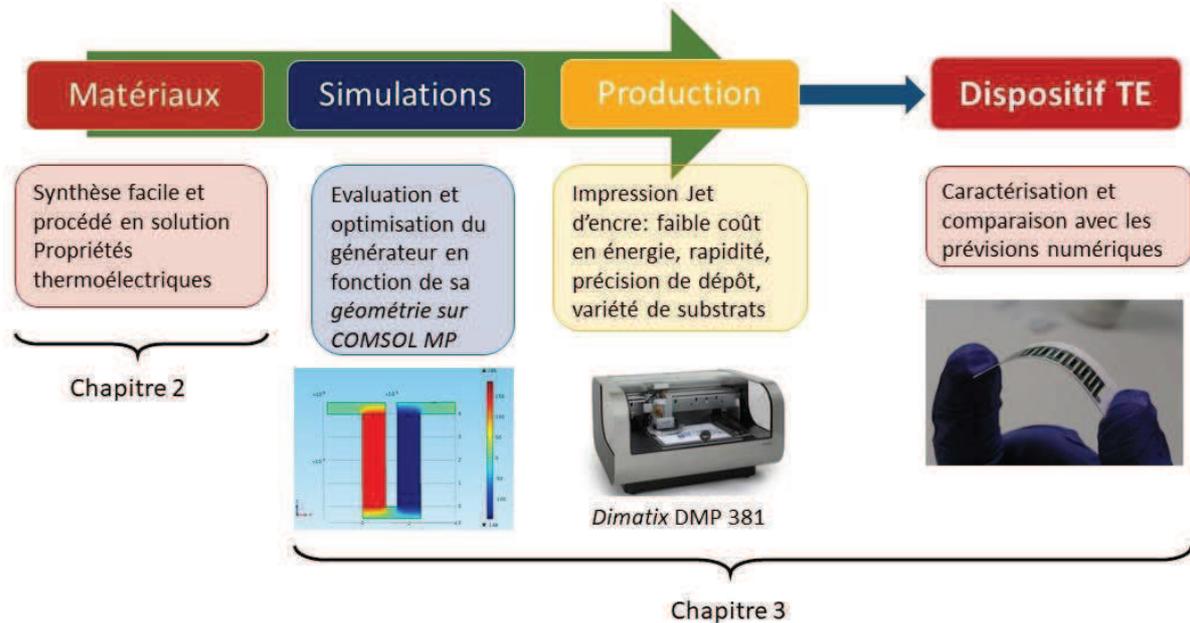


Figure Intro. Etapes de recherche.

Ce manuscrit, dont la structure suit à peu près ce *process-flow*, se compose de trois chapitres.

Le premier chapitre s'ouvre sur un rappel des fondements de la physique des semi-conducteurs et sur une présentation des bases du phénomène thermoélectrique ainsi que des objectifs et des défis de la thermoélectricité. Ensuite sont exposés les fondamentaux des semi-conducteurs organiques et hybrides, lesquels seront étudiés en tant que matériaux thermoélectriques. Une synthèse bibliographique permettant d'établir l'état de l'art des matériaux et dispositifs thermoélectriques est également présente. Ce chapitre se termine par l'étude des applications potentielles des dispositifs thermoélectriques organiques et hybrides qui seraient susceptibles d'être pertinentes aujourd'hui.

Le deuxième chapitre présente le travail effectué sur le développement des matériaux thermoélectriques. Nous y exposons nos résultats et nos essais pour améliorer les performances thermoélectriques du matériau de type p, et pour développer certains matériaux de type n. Nous y faisons aussi quelques brèves études sur les mécanismes de transport dans ces matériaux.

Le troisième chapitre rassemble les deux dernières étapes de notre projet de recherche qui portent sur la conception du dispositif. Après avoir exposé le travail de formulation des matériaux développés en encres imprimables pour la technologie d'impression jet d'encre, nous présentons nos méthodes de simulations et de modélisations numériques de dispositifs. Enfin, il sera question de la fabrication et de la caractérisation de diverses formes de générateurs thermoélectriques.

# **Chapitre I. Fondamentaux de la thermoélectricité organique**

## Chapitre I. Fondamentaux de la thermoélectricité organique et hybride.

La grande majorité des dispositifs à l'état solide sont fabriqués à partir d'une classe de matériaux appelés semi-conducteurs. Les propriétés électriques spécifiques des semi-conducteurs ont permis la réalisation des transistors qui font partie des éléments actifs et donc la naissance de l'électronique. Les semi-conducteurs sont également les matériaux de base dans les technologies telles que les diodes électroluminescentes (LEDs), les cellules solaires et les modules thermoélectriques. Le comportement électrique des semi-conducteurs peut être modifié sous l'effet de perturbations externes (lumière incidente, champ électrique ou gradient de température) ou suite à un dopage approprié (incorporation d'impuretés) [5]–[8]. C'est précisément cela qui permet la fabrication de dispositifs à conversion d'énergie ou d'amplification. Le lecteur peut se référer à l'annexe A. 1. du présent ouvrage pour avoir une vue d'ensemble sur les bases de la physique des semi-conducteurs.

### I. Effets thermoélectriques : phénomènes physiques.

#### I. 1. Dépendance du niveau de Fermi vis-à-vis de la température.

La position du niveau de Fermi  $E_F$  pour une valeur de température donnée peut être déduite à partir des équations (I. 1. 1.) et (I. 1. 2.):

$$E_F - E_C = k_B T \ln \left( \frac{n}{N_C} \right) \quad (\text{Eq. I. 1. 1.})$$

$$E_V - E_F = k_B T \ln \left( \frac{p}{N_V} \right) \quad (\text{Eq. I. 1. 2.})$$

Ces relations sont toujours valables si  $E_F$  est situé suffisamment loin de  $E_C$  et  $E_V$  ( $E_C - E_F \geq 3k_B T$  et  $E_F - E_V \geq 3k_B T$ ). Pour un semi-conducteur dopé,  $E_F$  va s'approcher du niveau de Fermi du semi-conducteur intrinsèque  $E_i$  (milieu du gap) avec la température croissante (figure I. 1). Lorsque la température  $T$  augmente,  $E_F$  va décroître dans le cas du semi-conducteur de type n (équ. I. 1. 3.), et croître dans le cas d'un semi-conducteur de type p (équ. I. 1. 4.):

$$\frac{\partial E_F}{\partial T} < 0 \quad (\text{type n}) \quad (\text{Eq. I. 1. 3.})$$

$$\frac{\partial E_F}{\partial T} > 0 \quad (\text{type p}) \quad (\text{Eq. I. 1. 4.})$$

La position de  $E_F$  est donc fonction de la température (en plus du taux de dopage). Cette dépendance de la température est très importante dans la compréhension des mécanismes des effets thermoélectriques, nous reviendrons sur ces processus dans la section suivante.

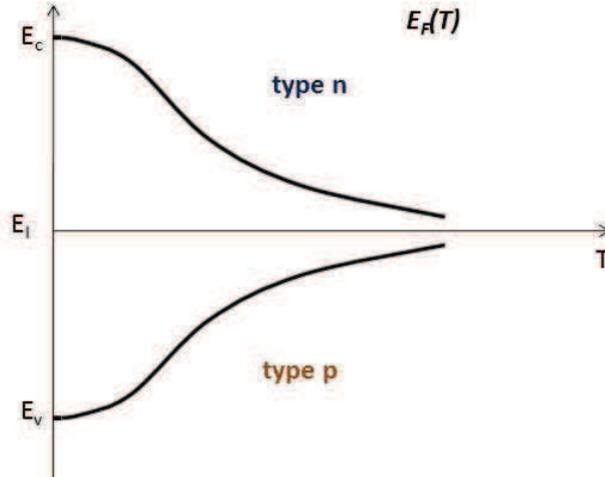


Figure I. 1. Evolution du niveau de Fermi en fonction de la température.

## I. 2. Equations de base.

La thermoélectricité implique un flux de charges électriques et de chaleur. Pour expliquer les effets thermoélectriques, il faut considérer les équations de densité de courant électrique (loi d'Ohm) et de conduction de chaleur (loi de Fourier)[9]–[13].

La loi d'Ohm exprime la densité de courant  $J_e$  traversant un matériau qui est proportionnelle à la conductivité électrique  $\sigma$  pour un champ électrique  $\vec{E}$  donné :

$$\vec{J}_e = \sigma \vec{E} = \frac{1}{\rho} \vec{E} \quad (\text{Eq. I. 1. 5.})$$

où  $\rho$  est la résistivité du matériau, exprimée en  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Lorsque nous appliquons un gradient de température  $\vec{\nabla}T$  dans un matériau, l'équation I. 1. 5. devient :

$$\vec{J}_e = \sigma \vec{E} - \sigma S \vec{\nabla}T \quad (\text{Eq. I. 1. 6.})$$

La densité de courant résultant fait intervenir deux termes, l'un lié au champ électrique interne et l'autre au gradient de température qui va induire une diffusion interne des porteurs. Ce dernier terme fait apparaître un coefficient thermoélectrique  $S$ , appelé coefficient Seebeck, et exprimé en volts par Kelvin ( $\text{VK}^{-1}$ ). Le coefficient Seebeck est d'importance fondamentale dans la thermoélectricité.

Une autre propriété thermoélectrique capitale est la conduction thermique sans déplacement global de la matière que l'on définit comme le rapport entre la densité de flux de chaleur  $\vec{J}_q$  et le gradient de température  $\vec{\nabla}T$  selon la loi de Fourier :

$$\vec{J}_q = -\kappa \vec{\nabla}T \quad (\text{Eq. I. 1. 7.})$$

où  $\kappa$  est appelée conductivité thermique. Elle traduit la capacité du milieu à conduire la chaleur et est mesurée en Watt par mètre par Kelvin ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

Lors de l'application d'un courant électrique  $\vec{J}_e$ , l'expression de la densité du flux de chaleur (éq. I. 1. 7.) prend forme :

$$\vec{J}_q = S \cdot T \cdot \vec{J}_e - \kappa \vec{\nabla} T \quad (\text{Eq. I. 1. 8.})$$

Où le terme  $S \cdot T$  est associé au coefficient Peltier ( $\Pi = S \cdot T$ ). La contribution du courant électrique au flux de chaleur par effet Peltier est fondamentalement différente de l'effet Joule, qui est un chauffage dû à la dissipation de courant électrique le long du matériau conducteur.

### I. 2. 1. Coefficient Seebeck. [9], [12], [14], [15]

Le but de cette section est de comprendre les origines physiques des coefficients Seebeck et Peltier, ainsi que des relations associées à la physique des semi-conducteurs. Prenons comme exemple un semi-conducteur de type n relié à deux électrodes à ses extrémités comme présenté dans la figure I. 2. De la chaleur est appliquée à l'électrode droite, ayant une température  $T_2$  supérieure à la température de l'électrode gauche  $T_1$ . On applique ainsi un gradient de température  $\vec{\nabla} T$  entre les deux électrodes. L'énergie cinétique devra être suffisamment élevée pour que les porteurs de charge (ici, des électrons) puissent diffuser de la zone chaude vers la zone froide. Dans le cas d'un circuit ouvert, une différence de potentiel  $V_{OC}$  entre l'électrode chaude et froide sera ainsi créée grâce à l'effet thermoélectrique. Dans le cas de semi-conducteurs dopés n la tension sera positive car les excédents de charges qui apparaissent de part et d'autre des électrodes sont positifs du côté chauds et négatifs du côté froid. Pour un semi-conducteur dopé p, la différence de potentiel entre l'électrode chaude et l'électrode froide sera négative car les trous vont diffuser de la partie chaude vers la partie froide et créer une tension de signe opposé.

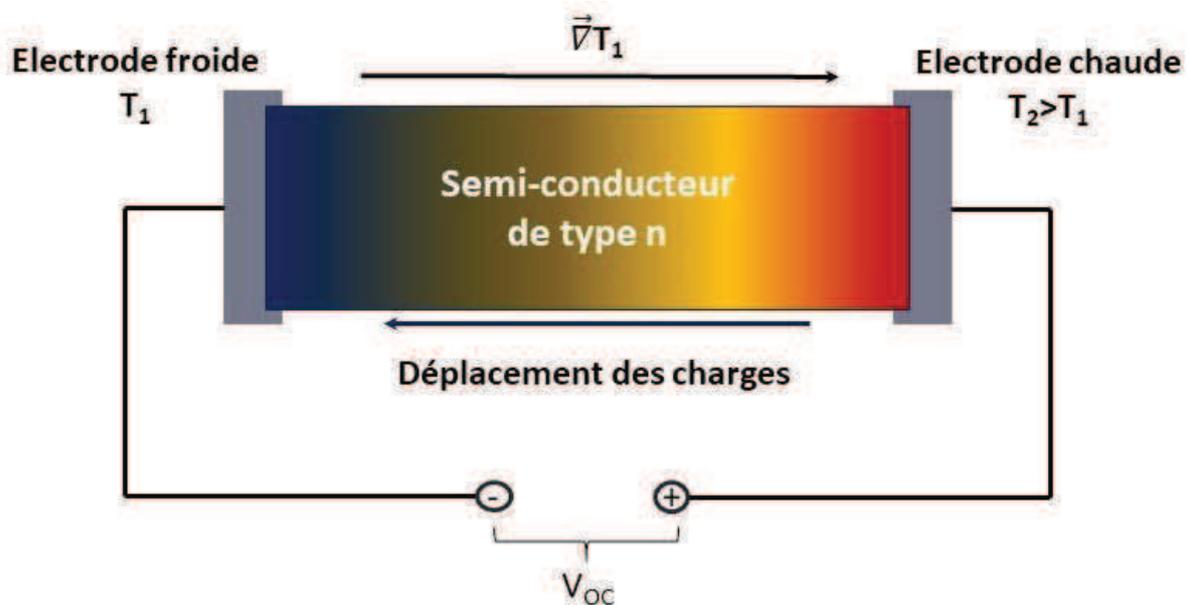


Figure I. 2. Exemple de l'effet Seebeck dans un semi-conducteur de type n.

L'effet Seebeck peut être expliqué à partir du diagramme de bandes d'énergies (idéalisé) représenté sur la figure I. 3. On considère à nouveau un semi-conducteur de type n mis en contact avec deux électrodes métalliques de part et d'autre. Dans un cas idéalisé, nous négligeons la courbure de bandes à l'interface entre le semi-conducteur et le métal; nous

admettons les contacts parfaits [16]. Il y a cependant une barrière énergétique  $\phi_{cn}$  à cette interface qui se traduit simplement par la différence entre l'énergie du bord de la bande de conduction  $E_C$  du semi-conducteur et l'énergie de Fermi  $E_F$ .

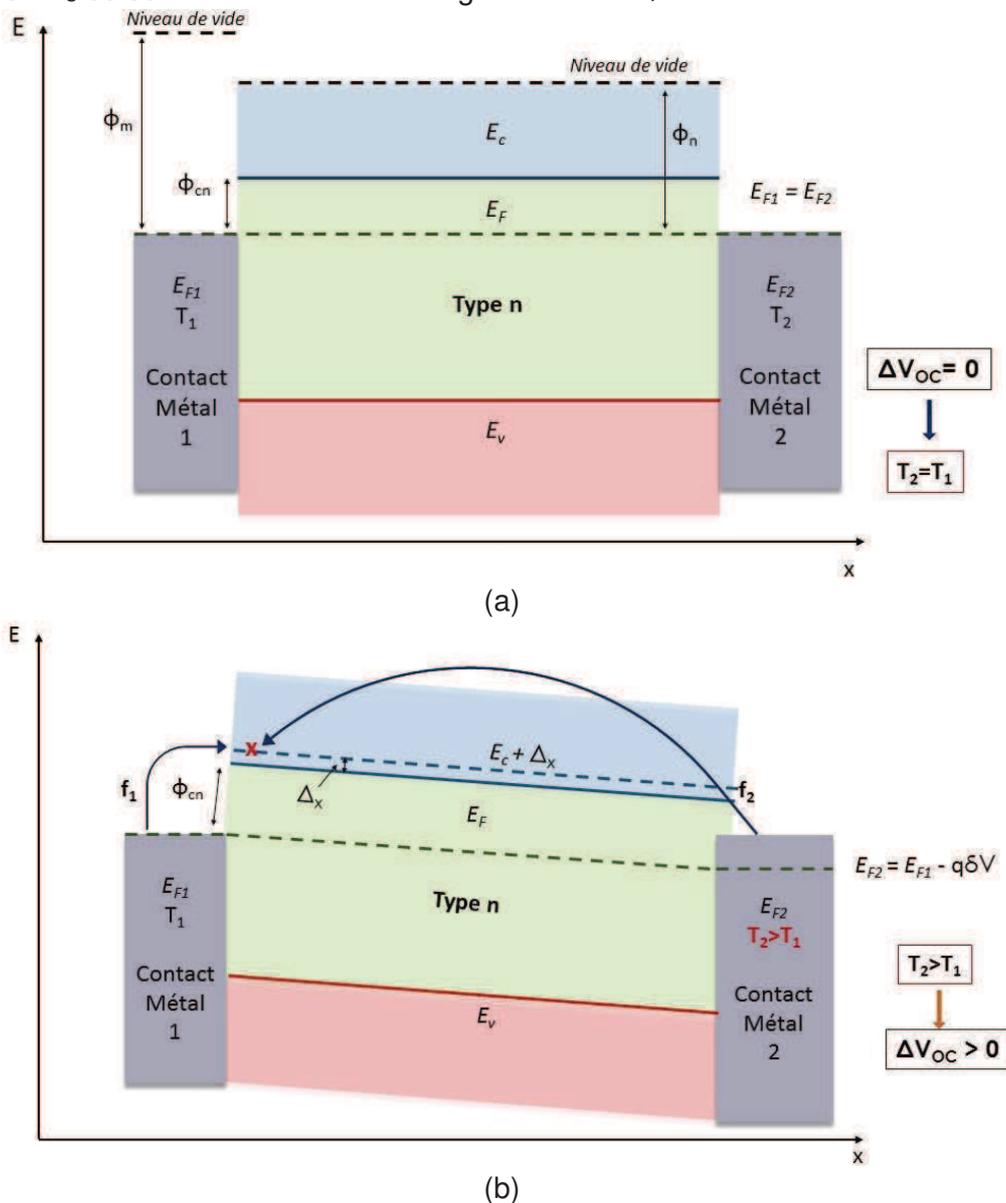


Figure I. 3. Analyse de l'effet Seebeck avec les diagrammes des bandes d'énergie. a) Pas de chaleur appliquée, b) chaleur appliquée.

En l'absence de gradient de température (Fig I. 3. (a)), les niveaux de Fermi sont alignés ; il n'y a pas de tension de sortie générée ( $\Delta V_{OC} = 0$ ). Par contre, lorsque la température du contact 2 augmente ( $T_2 > T_1$ ), le niveau de Fermi du côté du semi-conducteur près du contact chaud baissera en se rapprochant du niveau de Fermi du semi-conducteur intrinsèque  $E_i$  (*section I. 1.*). Ainsi, les électrons franchiront plus facilement la barrière énergétique du côté du contact chaud (fig. I. 3 b)).

Comme les densités d'états apparaissent à des niveaux d'énergie légèrement au-dessus de  $E_C$ , nous appellerons  $\Delta_x$  l'énergie moyenne où les électrons se situent (ligne pointillée au-dessus de  $E_C$  fig. I. 3 (b)).

Le gradient de température va générer une tension positive  $V_+$  sur le contact 2 chaud, créant ainsi une différence de potentiel  $\delta V$  suite à la différence de niveau de Fermi entre les contacts chaud et froid :

$$E_{F2} = E_{F1} - q\delta V \quad (\text{Eq. I. 1. 9.})$$

Dans les conditions de circuit ouvert, le courant électrique  $J_x$  est nul et les électrons ne pourront pas se déplacer. La tension générée s'ajuste à la différence de température pour équilibrer énergétiquement le système et empêcher le déplacement des électrons.

En effet, si le courant électrique s'annule ( $J_x = 0$ ), cela se traduit par l'égalisation de la probabilité  $f_1$  qu'il y ait un saut d'un électron du contact 1 froid vers  $E_c + \Delta_x$  avec la probabilité  $f_2$  de déplacement d'un électron du contact 2 chaud vers  $E_c + \Delta_x$  :

$$f_1 = f_2 \Rightarrow f_1[E_c(0) + \Delta_x] = f_2[E_c(0) + \Delta_x]$$

En utilisant la distribution de Fermi-Dirac pour  $f_1$  et  $f_2$ , on obtient l'égalité suivante :

$$\frac{1}{1+e^{(E_c+\Delta_x-E_{F1})/k_B T_1}} = \frac{1}{1+e^{(E_c+\Delta_x-E_{F2})/k_B T_2}}$$

Ce qui conduit à :

$$(E_c + \Delta_x - E_{F1})/k_B T_1 = (E_c + \Delta_x - E_{F1} + q\delta V)/k_B T_2$$

Pour obtenir finalement :

$$\delta V = \frac{E_c + \Delta_x - E_{F1}}{qT_1} \delta T \quad (\text{Eq. I. 1. 10.})$$

On obtient donc une expression de  $\delta V$  en fonction de  $\delta T$ . On peut encore écrire cette équation en associant un facteur multiplicatif au coefficient de Seebeck :

$$S = -\frac{E_c + \Delta_x - E_{F1}}{qT_1} \quad (\text{Eq. I. 1. 11.})$$

Le coefficient de Seebeck est quantitativement défini comme une constante de proportionnalité entre la tension générée et la température appliquée.

$$\delta V = -S\delta T \quad (\text{Eq. I. 1. 12.})$$

$$S = -\frac{\delta V}{\delta T} \quad (\text{Eq. I. 1. 13.})$$

Le coefficient Seebeck, également appelé pouvoir thermoélectrique, peut donc être défini comme la capacité d'un matériau à produire une tension électrique en réponse à une différence de température dans un matériau.

Finalement l'expression du coefficient de Seebeck s'écrira :

$$S = -\frac{E_c - E_{F_1}}{qT_1} - \frac{\Delta_x}{qT_1} = -\left(\frac{k_B}{q}\right) \left(\frac{E_c - E_{F_1}}{k_B T_1} + \frac{\Delta_x}{k_B T_1}\right)$$

$$S = -\left(\frac{k_B}{q}\right) \left(\frac{E_c - E_{F_1}}{k_B T_1} + \delta_x\right) \quad (\text{Eq. l. 1. 14.})$$

Où  $\delta_x = \frac{\Delta_x}{k_B T_1}$ .

On peut par la même méthode définir le coefficient Seebeck d'un semi-conducteur de type p par la relation :

$$S = \left(\frac{k_B}{q}\right) \left(\frac{E_{F_1} - E_V}{k_B T_1} - \delta_x\right) \quad (\text{Eq. l. 1. 15.})$$

Le coefficient de Seebeck est par convention négatif pour les semi-conducteurs de type n, et positif pour les semi-conducteurs de type p :

$$S < 0 \quad \text{Type n.}$$

$$S > 0 \quad \text{Type p.}$$

En analysant l'expression (l. 1. 14.) et (l. 1. 15.), on note que le coefficient Seebeck est proportionnel à la différence énergétique entre l'énergie proche des bords de bandes  $((E_c + \Delta_x)$  ou  $(E_V - \Delta_x)$  et l'énergie du niveau de Fermi. Cela implique que dans le cas de matériaux fortement dégénérés, comme les métaux ou certains semi-conducteurs fortement dopés, le niveau de Fermi est très proche de  $E_c$  (ou de  $E_V$ ) et que, par conséquent, le coefficient Seebeck tend vers zéro. Les métaux ne sont donc pas envisagés en tant que matériaux thermoélectriques viables. Par contre, les semi-conducteurs légèrement dopés auront des pouvoirs thermoélectriques élevés.

### I. 2. 2. Coefficient Peltier.

L'effet Peltier est étroitement lié à l'effet Seebeck. Pour comprendre cet effet on doit se poser la question suivante : comment un courant électrique génère-t-il un flux de chaleur ? Dans la figure I. 4 nous reprenons l'exemple de la figure I. 2 du matériau semi-conducteur de type n mis en contact avec deux électrodes. Cette fois, le circuit est fermé et un courant électrique  $J_x$  est induit dans le matériau : les électrons entrent par le contact 1 et ressortent du contact 2 (de la gauche vers la droite, fig. I. 4). Par convention le courant est de direction opposée (de droite à gauche).

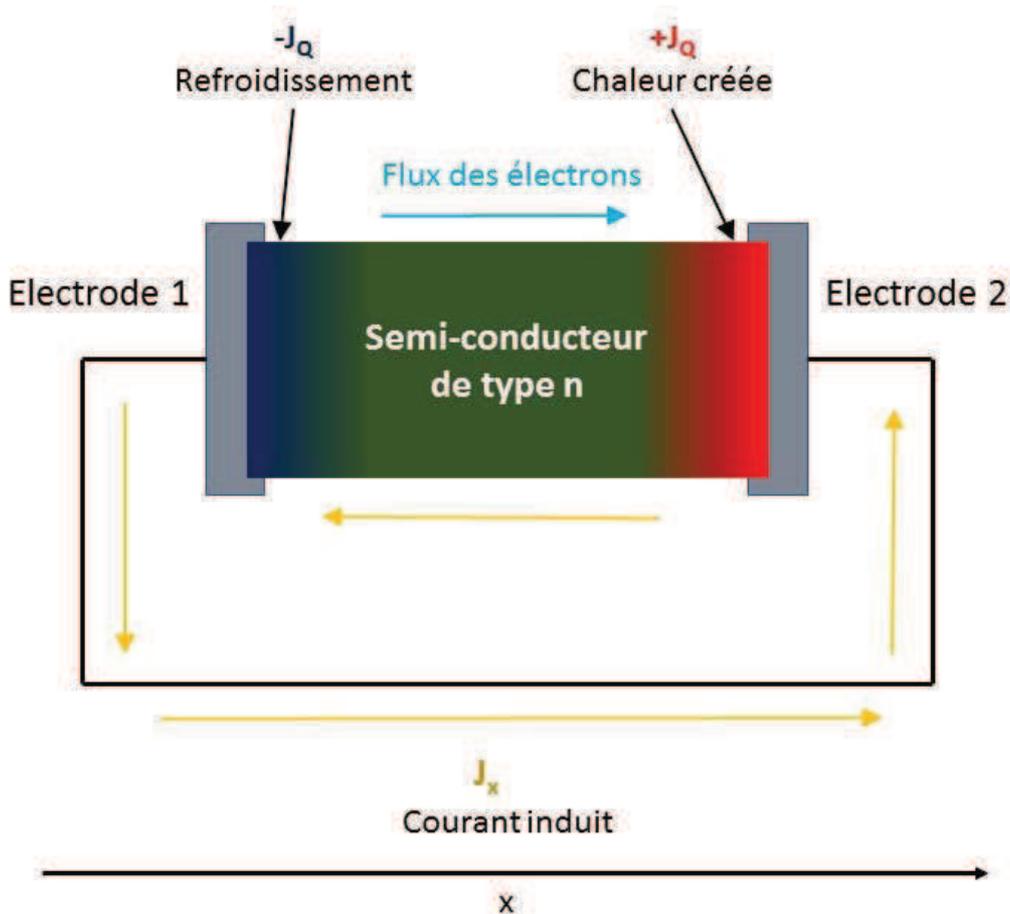


Figure I. 4. Exemple de l'effet Peltier dans un semi-conducteur de type n.

L'expérience montre que, dans cette configuration, l'extrémité gauche du matériau, près du contact 1, se refroidira : il y a en effet prélèvement de chaleur de l'environnement. En revanche, l'extrémité droite (contact 2) se réchauffera : il y aura donc émission de chaleur  $J_Q$ . Cette chaleur générée est exprimée en fonction du courant injecté, on définit ainsi un coefficient Peltier  $\Pi$  par la relation :

$$\vec{J}_Q = \Pi \vec{J}_x \quad (\text{Eq. I. 1. 16.})$$

Dans cette relation  $J_Q$  est positif car sa direction est dans le sens de l'axe x.  $J_x$  est cependant négatif car sa direction est contraire au sens de l'axe x. Par convention,  $\Pi$  est négatif.

Pour comprendre le lien entre la chaleur générée avec le courant induit et l'origine du coefficient de Peltier, on va se référer au diagramme des bandes d'énergie :

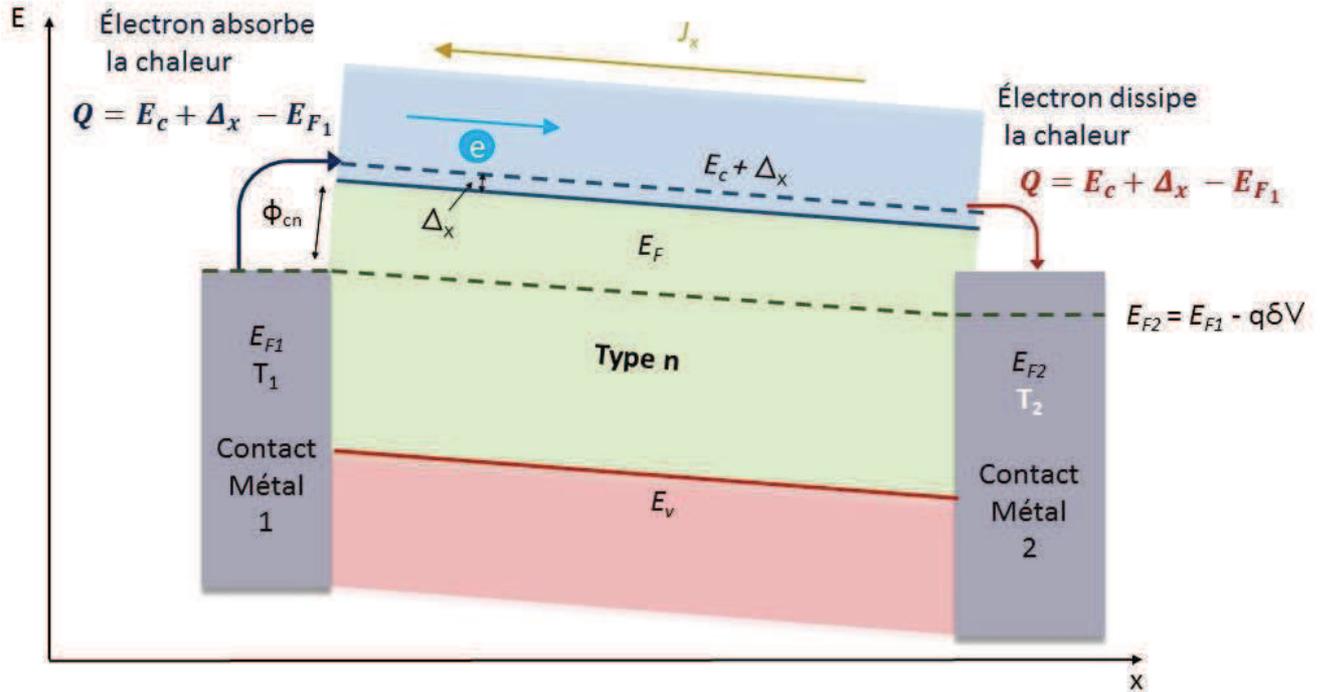


Figure I. 5. Analyse de l'effet Peltier avec les diagrammes des bandes d'énergie.

En l'absence de tension induite et lorsque les températures des deux contacts sont égales, les niveaux de Fermi sont alignés le long du semi-conducteur et des contacts (figure I. 3 (a)). Lorsqu'on applique une tension électrique positive sur le contact 2 (figure I. 5) en gardant les températures des deux contacts égales, le niveau de Fermi baissera du côté du contact 2, et les électrons auront tendance à se déplacer du contact 1 vers le contact 2. Pour qu'il y ait déplacement de charges et circulation d'un courant, les électrons du contact 1 doivent franchir la barrière énergétique qui existe entre  $E_{F1}$  et  $E_c + \Delta_x$ . Pour cela, les charges vont absorber de l'énergie thermique de l'environnement pour réaliser le saut vers  $E_c + \Delta_x$  et éventuellement circuler dans le semi-conducteur. L'électron, en prélevant la chaleur, refroidira le contact 1. L'énergie de Fermi du contact 2 étant diminuée par la tension induite, la barrière énergétique entre le matériau et le contact 2 est inférieure à celle du contact 1. En arrivant au contact 2, l'excès énergétique des électrons se dissipera sous forme thermique, chauffant ainsi l'extrémité du contact 2.

On peut exprimer le transfert thermique lors du franchissement des barrières énergétiques pour un électron par :

$$Q_a = E_c(0) + \Delta_x - E_{F1} \quad (\text{Eq. I. 1. 17.})$$

$$Q_d = -(E_c(G) + \Delta_x - E_{F1}) \quad (\text{Eq. I. 1. 18.})$$

où  $Q_a$  est la chaleur absorbée et  $Q_d$  la chaleur dissipée.

Le flux de chaleur (contact 1 -> contact 2) peut être exprimé sous forme d'équation :

$$J_Q = (E_c(G) + \Delta_x - E_{F1}) \cdot \left(-\frac{J_x}{q}\right) = \Pi J_x \quad (\text{Eq. I. 1. 19.})$$

où le terme  $-\frac{J_x}{q}$  désigne le flux des électrons de gauche à droite.

Il découle de l'équation (I. 1. 19) une expression simple du coefficient Peltier :

$$\Pi = -\frac{(E_c(G)+\Delta_x - E_{F_1})}{q} \quad (\text{Eq. I. 1. 20.})$$

De même que pour le coefficient Seebeck, le coefficient Peltier est négatif pour les semi-conducteurs dopés n et positif pour les semi-conducteurs de type p. On peut réarranger cette équation en :

$$\begin{aligned} \Pi &= -\frac{E_c(G) - E_{F_1}}{q} - \frac{\Delta_x}{q} = -\left(\frac{k_B T_1}{q}\right) \left(\frac{E_c - E_{F_1}}{k_B T_1} + \frac{\Delta_x}{k_B T_1}\right) \\ \Pi &= -\left(\frac{k_B T_1}{q}\right) \left(\frac{E_c - E_{F_1}}{k_B T_1} + \delta_x\right) \quad (\text{Eq. I. 1. 21.}) \end{aligned}$$

Par analogie, le coefficient de Peltier pour un semi-conducteur de type p s'exprime comme suit :

$$\Pi = \left(\frac{k_B T_1}{q}\right) \left(\frac{E_{F_1} - E_V}{k_B T_1} - \delta_x\right) \quad (\text{Eq. I. 1. 22.})$$

En comparant ces équations à l'expression de Seebeck (éqs. I. 1. 14. et I. 1. 15.), on observe que les coefficients Seebeck et Peltier sont des grandeurs physiques étroitement liées. Cette liaison entre les deux phénomènes a été observée par Lord Kelvin, qui a exprimé cette liaison par la relation de Thomson (deuxième relation de Thomson) :

$$\Pi = TS \quad (\text{Eq. I. 1. 23.})$$

Le coefficient Peltier est défini comme le produit de la température par le coefficient Seebeck. Ces deux grandeurs font partie du même phénomène physique, et les flux de courant électrique et de chaleur sont des phénomènes couplés.

Ainsi on voit l'aspect physique de l'effet Peltier, à savoir le phénomène de génération d'un gradient de température en appliquant une tension électrique. Le processus est réversible : en changeant la polarité de la tension appliquée, le contact 1 sera chauffé, et le contact 2 sera refroidi ; le sens du gradient de température dépend donc du signe de la tension induite (ou du sens du courant).

Cependant, il est important de souligner la différence fondamentale entre l'effet Peltier et l'effet Joule. L'effet Joule est dû à la dissipation de l'énergie électrique en énergie thermique en raison de la résistivité du matériau. En conséquence, il n'y a pas de gradient de température le long du matériau mais une distribution homogène de la dissipation thermique. De plus, l'effet Joule suit une loi quadratique  $Q = I^2 R$ , et non linéaire comme pour l'effet Peltier. L'effet Joule est souvent utilisé comme un terme supplémentaire lors de calculs et de simulations des modules thermoélectriques, comme on le verra plus tard dans la partie simulations du Chapitre 3 de ce manuscrit.

### I. 2. 3. Conductivité électrique.

La conductivité électrique  $\sigma$  est un paramètre de matériau important dans le domaine de la thermoélectricité. Elle détermine la propriété inhérente au matériau de conduire le courant, et

est donc directement liée au transport de charges [17]. D'après l'équation (I. 1. 5.) on peut exprimer la conductivité électrique  $\sigma$  sous forme :

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (\text{Eq. I. 1. 24.})$$

Dans un matériau homogène, la densité de courant  $J$  est égale au courant de dérive ou de conduction  $J_d$ :  $J = J_d$ . Dans les semi-conducteurs, la densité résultante de courant (d'électrons et de trous) est donnée par la relation :

$$J_d = J_{d_n} + J_{d_p} = q(\mu_n n + \mu_p p)E \quad (\text{Eq. I. 1. 25.})$$

où  $\mu_n$  et  $\mu_p$  sont respectivement les mobilités des électrons et des trous, mesurées en  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $q$  est la charge, et  $n$  et  $p$  sont les concentrations de porteurs de charge, respectivement électrons et trous. À l'aide des équations (I. 1. 24. et I. 1. 25.), on peut définir l'expression de la conductivité électrique pour les semi-conducteurs intrinsèques :

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (\text{Eq. I. 1. 26.})$$

avec

$$\sigma_n = q\mu_n n \quad (\text{Eq. I. 1. 27.})$$

$$\sigma_p = q\mu_p p \quad (\text{Eq. I. 1. 28.})$$

La mobilité électrique est un paramètre clé dans la caractérisation du transport des charges ainsi que des performances de dispositifs. Elle détermine l'aisance avec laquelle les charges électriques migrent au sein du matériau. La mobilité a une dépendance inverse au nombre de collisions des charges avec le réseau atomique thermiquement activé ou avec des impuretés. Dans les semi-conducteurs inorganiques, la mobilité des porteurs de charge ne dépend pas du taux de dopage en-dessous d'un certain taux de dopage (environ  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour le Si). Cependant au-dessus de ce seuil, la mobilité diminue avec le taux de dopage : les impuretés introduites avec le dopage créent des points de collision supplémentaires.

#### I. 2. 4. Conductivité thermique.

Un autre paramètre important qui intervient dans les processus de transferts de chaleur par conduction est la conductivité thermique [17]. La conductivité thermique est donnée par le coefficient  $\kappa$  qui lie le transfert de chaleur avec le gradient de température (Loi de Fourier, équation (I. 1. 7.)). La dépendance au flux thermique du gradient de température montre que le transfert de l'énergie thermique est un processus aléatoire basé sur la diffusion et les collisions des particules au sein du milieu de propagation.

L'expression de la conductivité thermique dans des solides diélectriques a été proposée pour la première fois par Debye [17]:

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l \quad (\text{Eq. I. 1. 29.})$$

où  $C$  est la capacité calorifique par unité de volume,  $v$  la vitesse moyenne d'une particule et  $l$  le libre parcours moyen de la particule.

Pour les solides non-métalliques, le transfert thermique est gouverné par les vibrations du réseau atomique. Un atome vibrant fortement cédera une partie de son énergie à des atomes de vibrations plus faibles. Ce transfert d'énergie se traduit par des propagations d'ondes du réseau, appelées *phonons*.

Dans le cas des métaux, les conductivités thermiques et électriques sont liées. En effet, les porteurs de charge contribuent au flux de chaleur de manière importante. La conductivité thermique est donc due essentiellement aux électrons car les collisions électron-électron sont les plus nombreuses. Ce comportement est quantifié par la loi de Wiedemann-Franz :

$$\kappa = \sigma L T \quad (\text{Eq. I. 1. 30.})$$

où  $L$  est le nombre de Lorentz. Le nombre de Lorentz dépend de différents facteurs comme la structure de bande, le dimensionnement, la diffusion et le niveau de dégénérescence.

En raison de la quantité abondante d'électrons du nuage électronique et de leur haute mobilité, les métaux ont une très haute conductivité thermique. On voit aussi que la conductivité thermique est proportionnelle à la température  $T$ , cependant il ne faut pas oublier que dans les métaux  $\sigma$  diminue avec  $T$ .

### I. 2. 5. Facteur de mérite ZT.

En considérant ces coefficients de transport apparaissant dans les phénomènes thermoélectriques, A.F. Ioffe [18] a introduit un paramètre d'estimation de la qualité du matériau du point de vue de l'efficacité thermoélectrique. Ce paramètre, appelé « facteur de mérite » et habituellement noté « ZT », combine la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck dans une seule expression :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (\text{Eq. I. 1. 31.})$$

ZT est un nombre scalaire et sans dimensions. Seules les propriétés des matériaux interviennent dans l'expression du ZT ; le facteur de mérite est donc un terme qui exprime l'efficacité du matériau dans la conversion chaleur-électricité (et vice-versa). Le facteur de mérite est la référence dans la classification des matériaux thermoélectriques. Plus le ZT est grand, plus le matériau est efficace pour la conversion thermoélectrique.

Un autre paramètre d'évaluation de matériaux thermoélectriques, le *facteur de puissance* (PF, de *Power Factor*), est parfois utilisé lorsque la conductivité thermique  $\kappa$  est ignorée (comme par exemple, dans des études où  $\kappa$  ne varie pas, ou dans les cas de  $\kappa$  très petites comme dans les matériaux organiques où on s'intéresse principalement aux performances électriques). PF est défini en considérant uniquement le numérateur du Z :

$$PF = S^2 \sigma \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \quad (\text{Eq. I. 1. 32.})$$

#### I. 2. 5. a. Exclusion mutuelle.

En examinant l'expression du ZT on s'aperçoit de la difficulté principale dans l'amélioration du ZT. Le numérateur est composé de deux variables électriques, alors que le dénominateur est une composante thermique. Pour améliorer le ZT, il faut donc améliorer les trois ou au moins l'un des trois paramètres (sans dégrader les autres).

En dopant le matériau, la conductivité électrique va certes augmenter avec la hausse de concentration des porteurs de charge mais le niveau de Fermi  $E_F$  se rapprochera des bords

de bandes de conduction pour un dopage n, ou de valence pour un dopage p. Et ceci se traduira par une diminution du coefficient Seebeck (éqs. I. 1. 14. et I. 1. 15.). A l'inverse, lorsqu'on tente d'augmenter le coefficient Seebeck,  $E_F$  s'éloignera des bords de bandes et la conductivité électrique du matériau diminuera. Ce comportement est illustré figure I. 6 :

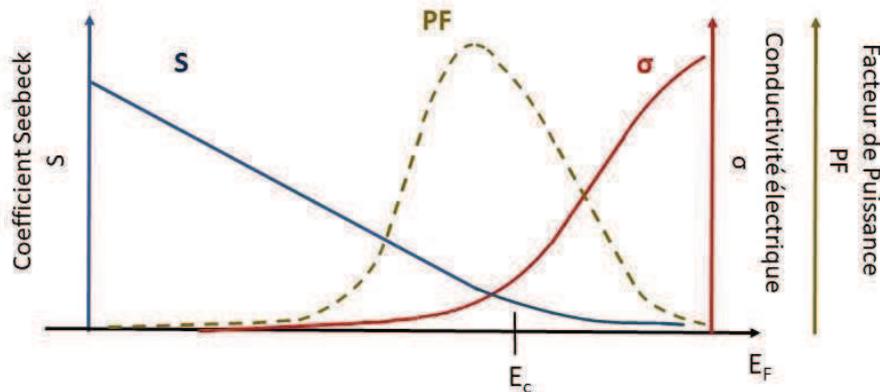


Figure I. 6. Facteur de puissance,  $\sigma$ ,  $S$  en fonction de la position de  $E_F$ .

Ainsi, les principales composantes sont interdépendantes et l'augmentation d'une composante par voie de dopage entraîne la chute d'une autre. On voit à l'aide de la figure I. 6, que la valeur optimale du facteur de puissance correspond à  $E_F$  légèrement en-dessous de la bande de conduction pour le dopage n (au-dessus de la bande de valence pour le dopage p). Une interdépendance similaire entre  $\kappa$  et  $\sigma$  règne dans certains matériaux où la loi de Wiedemann-Franz (éq. I. 1. 30.) est manifestée.

Par conséquent la stratégie visant à augmenter l'efficacité thermoélectrique d'un matériau consiste dans la majorité des cas à déterminer l'énergie du niveau de Fermi optimale en ajustant le taux de dopage. Le but est d'obtenir une conductivité électrique suffisante pour pouvoir générer un courant et un coefficient de Seebeck pas trop petit pour que le matériau puisse générer l'effet thermoélectrique ; les performances optimales sont donc un compromis entre ces 2 paramètres.

De plus pour un semi-conducteur, la conductivité thermique  $\kappa$  est régie principalement par les phonons et les vibrations du réseau. Ainsi la diminution de  $\kappa$  représente un enjeu primordial pour augmenter le ZT par l'ingénierie de la composante réseau de  $\kappa$  sans affecter les autres paramètres thermoélectriques. Cette démarche, néanmoins, s'est avérée difficile [12], [19] (voir la section II. 2. 3. « Etat de l'art »).

Cette exclusion mutuelle des composantes déterminant l'efficacité d'un matériau est le principal obstacle rencontré dans la thermoélectricité, et les progrès consisteront à pouvoir augmenter une grandeur sans affecter les autres.

Typiquement, les matériaux à plus grand ZT sont des semi-conducteurs fortement dopés ou des semi-métaux, dont les plus connus sont le tellure de bismuth, ou d'antimoine ou de plomb [12], [19] (voir la section II. 2. 3. « Etat de l'art »).

### I. 3. Principe d'un dispositif thermoélectrique. [10], [13], [15], [19]–[22]

L'unité de base d'un système de conversion thermoélectrique (générateur ou réfrigérateur) est le *thermocouple* (TC), schématisé sur la figure I. 7.

Un dispositif est composé de deux matériaux thermoélectriques (un semi-conducteur de type p et un autre de type n appelés « *pattes* » ou « *branches* ») connectés électriquement en série par une électrode métallique et thermiquement en parallèle ; le tout étant placé entre deux

plaques céramiques (conducteurs thermiques). Un TC est la brique élémentaire dans la conception de dispositifs thermoélectriques[11], [15], [19]–[24].

Un thermocouple peut être utilisé dans trois cas :

- Génération d'électricité (conversion de la puissance thermique en puissance électrique).
- Réfrigération (conversion de la puissance électrique en absorption de chaleur).
- Pompage à chaleur (transfert de chaleur d'un milieu froid vers un milieu chaud).

Dans les analyses ci-dessous, on supposera que les paramètres des matériaux ( $S$ ,  $\kappa$ , et  $\sigma$ ) sont indépendants de la température par souci de simplicité.

### I. 3. 1. Refroidissement.

On considère un thermocouple composé de deux semi-conducteurs de type p et n, et d'électrodes métalliques. Lorsqu'un courant passe à travers le dispositif, la chaleur est absorbée au niveau de la plaque froide en passant du semi-conducteur p au semi-conducteur n avant d'être dissipée au niveau de la plaque chaude lors du passage inverse de de n vers p (figure I. 7): la jonction haute chauffe ( $T_H$ ) et dégage de la chaleur  $Q_H$ ; la jonction basse se refroidit ( $T_C$ ).

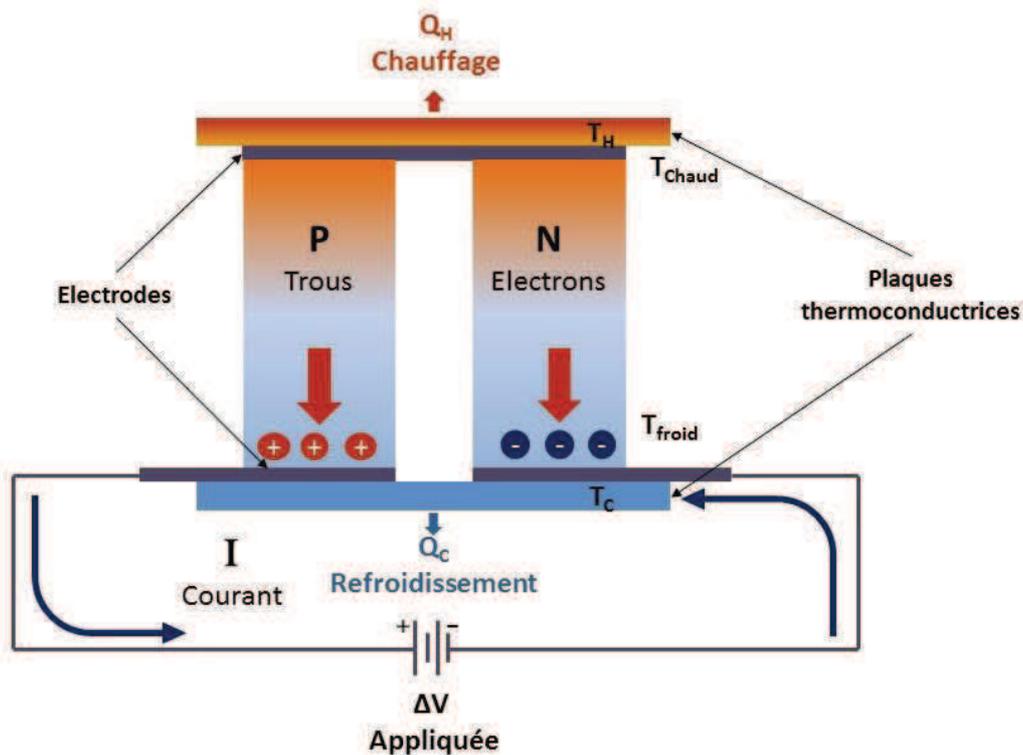


Figure I. 7. Thermocouple lors de refroidissement thermoélectrique (Effet Peltier).

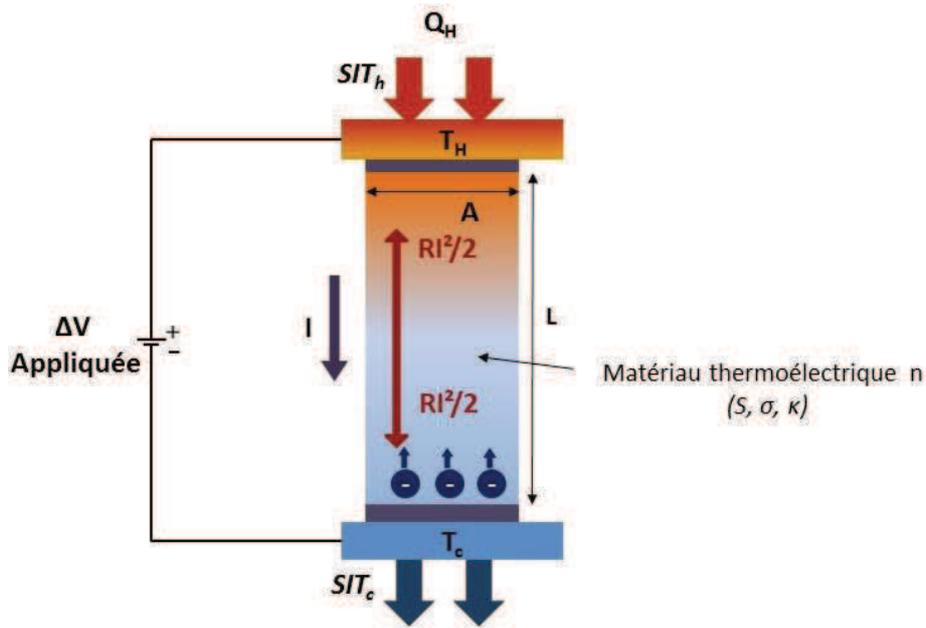


Figure I. 8. Flux de chaleur dans une patte lors d'une tension appliquée.

Pour effectuer un bilan thermique, considérons une patte de type n comme illustrée figure I. 7. On suppose d'une part que la chaleur  $Q_H$  se propage de la partie chaude vers la partie froide et traverse uniquement la patte thermoélectrique, et d'autre part, que la résistance thermique de contacts est négligeable pour simplifier les calculs.

Le flux de l'énergie thermique peut être décomposé de la manière suivante :

- Le transfert de chaleur exprimé par la loi de Fourier  $K\Delta T$ , qui est parallèle à la direction du déplacement des charges ;  $K$  étant la conductance thermique :

$$K = \frac{\kappa_n A_n}{L_n} \quad (\text{Eq. I. 1. 33.})$$

Où  $A_n$  et  $L_n$  sont respectivement la section et la longueur de la branche.

- La dissipation du courant électrique en chaleur par effet Joule  $\frac{1}{2}RI^2$  et appliquée à chaque jonction, où  $R$  est la résistance électrique de la patte.
- La puissance  $S_n T_H I$  qui correspond à la dissipation de l'énergie électrique des charges (par effet Peltier) au contact  $T_H$ ,  $S_n T_C I$  pour l'absorption de l'énergie thermique des charges au contact  $T_C$ .

Les puissances thermiques résultantes au contact chaud  $Q_H$  et au contact froid  $Q_C$ , mesurées en Watt, sont donc :

$$Q_H = S_n T_H I - \frac{1}{2}RI^2 + K\Delta T \quad (\text{Eq. I. 1. 34.})$$

$$Q_C = S_n T_C I - \frac{1}{2}RI^2 - K\Delta T \quad (\text{Eq. I. 1. 35.})$$

$Q_C$  est également appelée la puissance de refroidissement. Pour un thermocouple, les équations I. 1. 33., I. 1. 34. et I. 1. 35. peuvent se réécrire ainsi :

$$Q_H = (S_p - S_n)T_H I - \frac{1}{2}RI^2 + K\Delta T \quad (\text{Eq. I. 1. 36.})$$

$$Q_C = (S_p - S_n)T_C I - \frac{1}{2}RI^2 - K\Delta T \quad (\text{Eq. I. 1. 37.})$$

$$K = \frac{\kappa_p A_p}{L_p} + \frac{\kappa_n A_n}{L_n} \quad (\text{Eq. I. 1. 38.})$$

L'évaluation en termes de performance d'un dispositif de réfrigération est habituellement associée au *coefficient de performance* (COP)  $c$ , défini en tant que rapport entre  $Q_C$  et la puissance électrique fournie  $P_{elec} = (S_p - S_n)(T_H - T_C)I + RI^2$ :

$$c = \frac{Q_C}{P_{elec}} = \frac{(S_p - S_n)T_C I - \frac{1}{2}RI^2 - K\Delta T}{(S_p - S_n)(T_H - T_C)I + RI^2} \quad (\text{Eq. I. 1. 39.})$$

Il est possible de déterminer le COP maximal par rapport au courant injecté si on fixe  $dc/dI = 0$ . On définira  $T_M = (T_2 - T_1)/2$ . Le courant pour lequel  $c$  est maximal est :

$$I_C = \frac{(S_p - S_n)(T_H - T_C)}{R[(1 + ZT_M)^{1/2} - 1]} \quad (\text{Eq. I. 1. 40.})$$

Le COP maximal devient :

$$c_{max} = \frac{T_C[(1 + ZT_M)^{1/2} - T_H/T_C]}{(T_H - T_C)[(1 + ZT_M)^{1/2} + 1]} \quad (\text{Eq. I. 1. 41.})$$

### I. 3. 2. Conversion électrique.

Une autre façon d'employer l'effet thermoélectrique est de générer une puissance électrique, en appliquant un gradient de température : le TC est traversé par un flux de chaleur générant un courant (figure I. 9).

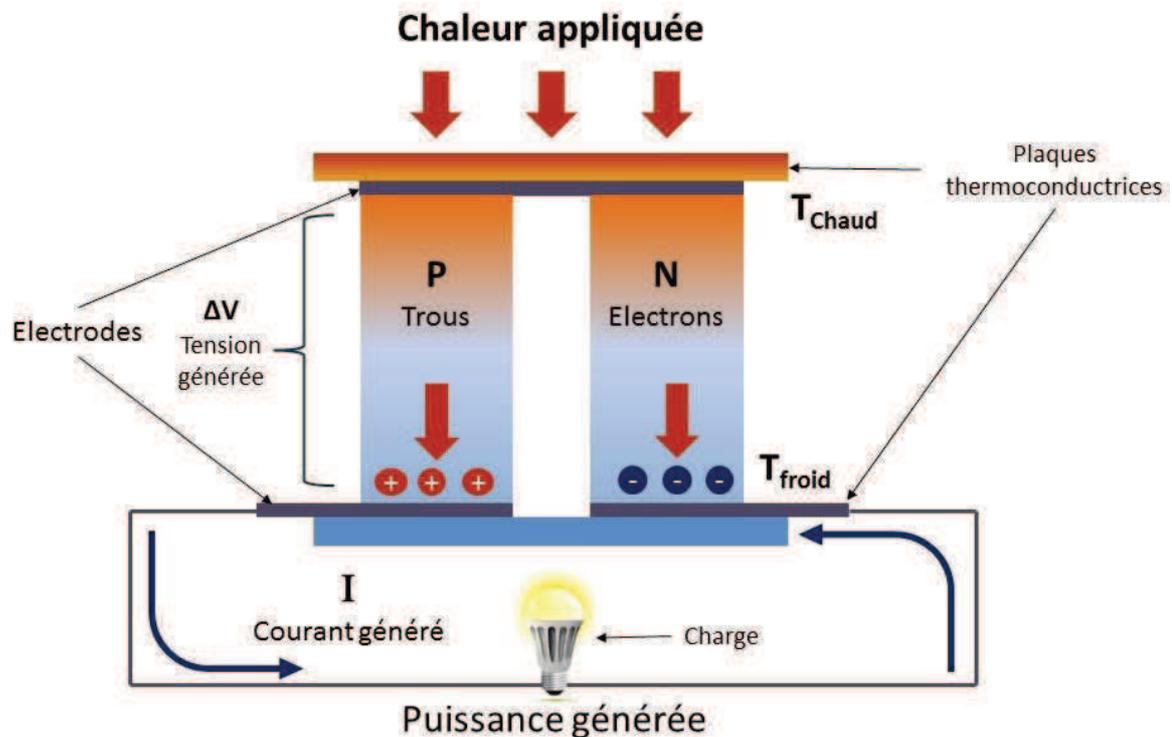


Figure I. 9. Thermocouple, génération d'énergie électrique (Effet Seebeck).

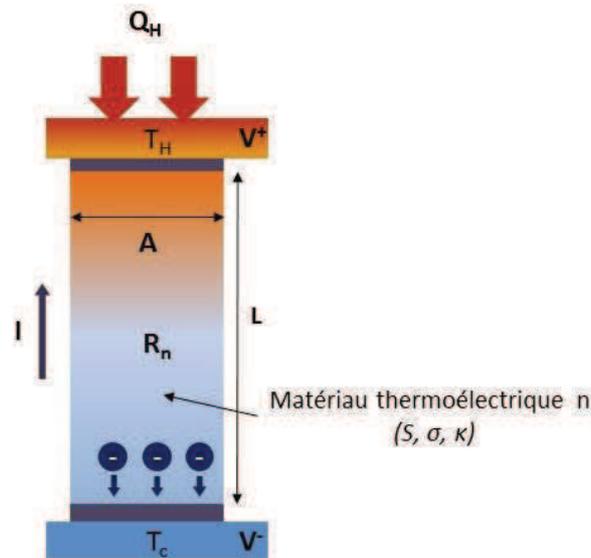


Figure I. 10. Paramètres de résistance électrique d'une patte n.

La base du fonctionnement du thermocouple est l'effet Seebeck. Lorsque le circuit est ouvert et qu'une chaleur  $Q_h$  est appliquée de sorte qu'une différence de température  $T_H - T_c$  est maintenue sur les deux extrémités, la tension du circuit ouvert  $V_{OC}$  du TC s'écrira :

$$V_{OC} = \int_{T_c}^{T_H} (S_p - S_n) dT = (S_p - S_n)(T_H - T_c) \quad (\text{Eq. I. 1. 42.})$$

où  $S_p$  et  $S_n$  sont les coefficients de Seebeck de chaque patte du thermocouple.

Pour maximiser  $V_{OC}$ ,  $S_p$  et  $S_n$  doivent être de signes différents (en considérant une différence de température constante). C'est principalement pour cette raison que les TCs sont composés de deux semi-conducteurs de types de dopage différents pour chaque patte.

Si une charge externe de résistance  $R_L$  est ajoutée dans le cas d'un circuit fermé, un courant  $I_{SC}$  sera généré :

$$I_{SC} = \frac{(S_p - S_n)(T_H - T_c)}{R_{TC} + R_L} \quad (\text{Eq. I. 1. 43.})$$

Où  $R_{TC}$  est la résistance interne du thermocouple. Une patte peut être assimilée à un bloc de longueur  $L$  et de section  $A$ . En considérant des électrodes parfaitement conductrices (sans résistance de contact), la résistance du thermocouple  $R_{TC}$  peut être donnée à partir de l'équation suivante :

$$R_{TC} = R_n + R_p = \left( \sigma_n \cdot \frac{A_n}{L_n} \right)^{-1} + \left( \sigma_p \cdot \frac{A_p}{L_p} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. I. 1. 44.})$$

Où  $R_n$ ,  $R_p$  sont respectivement les résistances internes des pattes n et p.

$\sigma_n$ ,  $\sigma_p$  sont respectivement les conductivités électriques des pattes n et p.

$A_n$ ,  $A_p$  sont respectivement les sections des pattes n et p.

$L_n$ ,  $L_p$  sont respectivement les longueurs des pattes n et p.

La puissance électrique  $P$  générée se calcule par la relation :

$$P = V \cdot I = I^2 R_L = \left[ \frac{(S_p - S_n)(T_H - T_C)}{R_{TC} + R_L} \right]^2 R_L \quad (\text{Eq. I. 1. 45.})$$

Dans le cas d'un générateur thermoélectrique, le rendement  $\eta$  de conversion chaleur-électricité est le rapport entre la puissance électrique de sortie  $P$  et l'apport thermique de la source  $Q_H$  :

$$\eta = \frac{P}{Q_H} = \frac{I^2 \cdot R_L}{Q_H} = \frac{I^2 R_L}{(S_p - S_n) T_H I - \frac{1}{2} I^2 R_{TC} + K \Delta T} \quad (\text{Eq. I. 1. 46.})$$

La puissance électrique générée et le rendement dépendent de la résistance de charge  $R_L$ . Par adaptation d'impédance pour maximiser  $P$ , la résistance de charge doit être égale à la résistance interne du générateur [22]:  $R_L = R_i$ . Définissons une variable  $M = R_L / R_i$ , on obtient ainsi :

$$\eta = \frac{(T_H - T_C)}{T_H} \cdot \frac{ZM}{Z(1+M) + \frac{(1+M)^2}{T_H} - \frac{1}{2} Z(1 - T_H/T_C)} \quad (\text{Eq. I. 1. 47.})$$

Où  $Z$  est le facteur de mérite du dispositif :  $Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{K \cdot R_{TC}}$ . Comme l'a montré Ioffe [20], [21] la valeur optimale de  $M$  devient :

$$M_{opt} = \left[ 1 + \frac{1}{2} Z(T_H - T_C) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. I. 1. 48.})$$

En substituant cette expression de  $M_{opt}$  dans l'équation (I. 1. 47.), le rendement maximal devient :

$$\eta_{max} = \frac{(T_H - T_C)}{T_H} \cdot \frac{\left( \left[ 1 + \frac{1}{2} Z(T_H - T_C) \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right)}{\left( \left[ 1 + \frac{1}{2} Z(T_H - T_C) \right]^{\frac{1}{2}} + T_H/T_C \right)} \quad (\text{Eq. I. 1. 49.})$$

Cette dernière relation fait apparaître un premier terme  $\frac{(T_H - T_C)}{T_H}$  qui correspond au rendement du cycle de Carnot pour les processus réversibles. Le deuxième facteur représente le rendement propre au système thermoélectrique qui prend en compte les propriétés physiques du matériau. Si le cycle thermoélectrique était réversible, l'efficacité de conversion aurait atteint le rendement maximum de Carnot (machine thermique qui opère entre  $T_H$  et  $T_C$ ). En réalité l'efficacité de conversion thermoélectrique est réduite par des processus irréversibles exprimés entre autres en fonction du  $ZT$ .

La figure I. 11 illustre un système de conversion thermoélectrique qui est un assemblage de plusieurs TCs électriquement connectés en série en un seul *module*. Les modules thermoélectriques peuvent être conçus et fabriqués avec des géométries variables, en fonction de l'application, du gradient de température visé et des propriétés des matériaux.

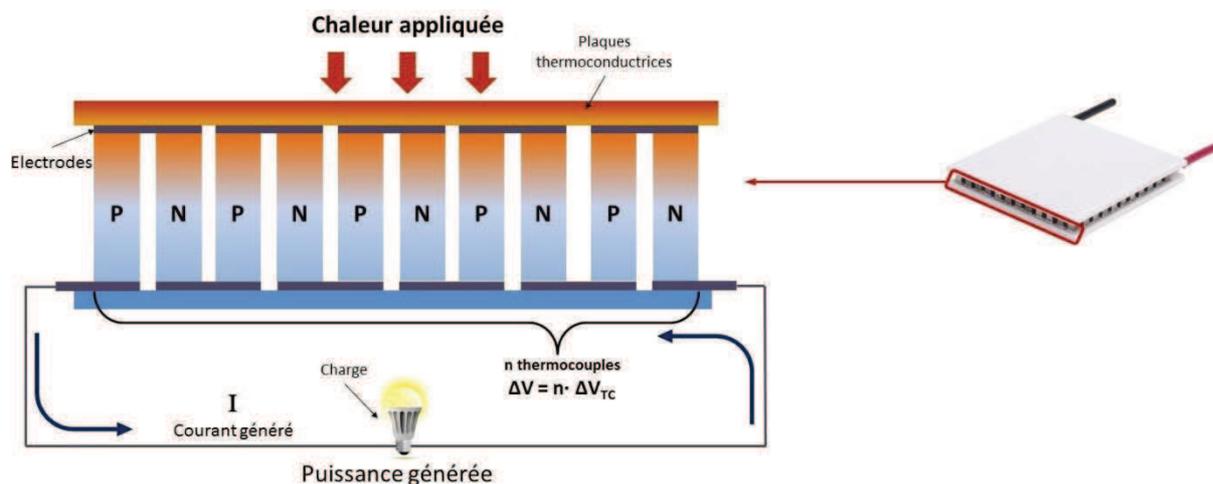


Figure I. 11. Générateur thermoélectrique.

## II. Semi-conducteurs organiques et hybrides appliqués à la thermoélectricité.

### II. 1. Matériaux organiques et hybrides.

Les atomes de carbone sont liés par des liaisons covalentes engendrées par l'interaction entre deux électrons où chaque atome fournit un électron à la liaison covalente. Lors du rapprochement de deux atomes de carbone, les orbitales atomiques  $s$  et  $p$  se combinent en orbitales moléculaires, créant ainsi des orbitales moléculaires symétriques (figure I. 12). L'une de ces orbitales, appelée « liante », est une combinaison linéaire de deux orbitales de même signe. Un électron appartenant à cette liaison liante possède une énergie inférieure à un électron d'un atome isolé. Le principe de Pauli permet aux deux électrons de spins opposés de fusionner dans l'orbitale liante, contribuant ainsi à la stabilité de la molécule. La deuxième orbitale est « anti-liante » quand les orbitales atomiques interagissent en opposition de phase : son électron a une énergie supérieure à un électron appartenant à l'orbitale d'un atome isolé et de ce fait, l'orbitale anti-liante s'oppose à la stabilité de la liaison.

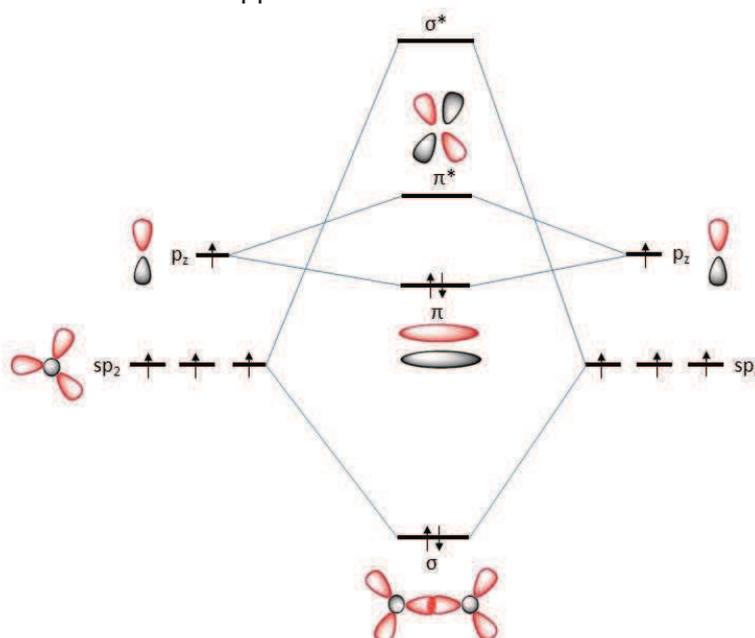


Figure I. 12. Diagramme d'orbitales moléculaires d'une liaison carbone-carbone.

L'atome de carbone, ayant six électrons dont quatre sur la couche de valence, a pour configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Lors d'une liaison entre deux atomes de carbone les orbitales  $2s$  et  $2p$  fusionnent et deviennent des orbitales *hybrides* ( $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ). L'hybridation donnant lieu à la double liaison entre atomes de carbone entraîne la formation de deux types d'orbitales ( $sp^2$  et  $2p_z$ ). D'une part les orbitales  $sp^2$  forment par recouvrement axial les liaisons  $\sigma$  entre atomes de carbone, et d'autre part, le recouvrement latéral des orbitales  $2p_z$  de chaque atome de carbone contenant chacune un électron non apparié forme l'orbitale moléculaire  $\pi$  (figure I. 12). Les deux électrons  $p$  s'apparient dans l'orbitale  $\pi$  stabilisée liante : c'est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). En revanche, l'orbitale anti-liante  $\pi^*$  ne contient pas d'électrons : c'est l'orbitale moléculaire la plus basse en énergie inoccupée, la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La HOMO et la LUMO sont séparées par un gap énergétique. On observe immédiatement une analogie avec la bande de valence pour la HOMO et la bande de conduction pour la LUMO.

### II. 1. 1. Polymères.

Les matériaux plastiques sont appliqués dans un très grand nombre de technologies. L'utilité des polymères réside principalement dans leurs propriétés uniques telles que leur résistance mécanique, leur légèreté et leur flexibilité mécanique ; historiquement, ils ont été utilisés en tant que matériaux isolants (gaines de câbles etc.) vu leur haute résistivité. Cependant, différentes classes de polymères ont été mis-au-point et en particulier aux propriétés conductrices (figure I. 13). Nous donnons sur la figure I. 14 des exemples de polymères conducteurs. La conductivité électrique des polymères a été découverte par accident lors d'une expérience suivie par des analyses lucides dans les années 70 [25]–[27]. Le chercheur japonais Hideki Shirakawa a employé une quantité excessive de catalyseur par erreur lors de la préparation du polyacétylène exposé à l'iode. Cela a causé la formation d'une couche argentée sur les parois du récipient. Cette découverte a attiré l'intérêt de A. MacDiarmid et A. Heeger et les a poussés à tester la conductivité électrique du matériau ainsi obtenu. Il a été montré que l'oxydation du polyacétylène avec de l'iode conduit à une augmentation de l'ordre de  $10^7$  de sa conductivité électrique; la conductivité de ce matériaux dopé est proche de celle de l'argent (figure I. 13). L'importance de cet événement a été marquée par l'attribution du prix Nobel en 2000 à ce trio.

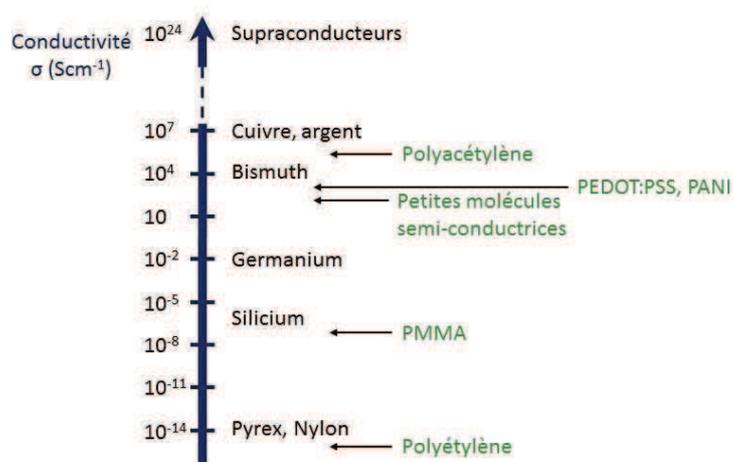


Figure I. 13. Conductivité électrique de divers matériaux inorganiques et organiques.

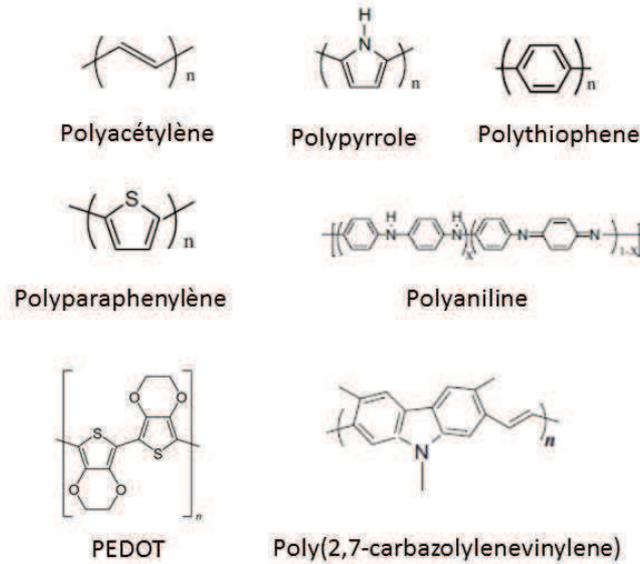


Figure I. 14. Exemples de polymères conjugués conducteurs.

Dans une structure polymère, les atomes de carbone s'enchaînent en unités répétables. La petite molécule à partir de laquelle est formé le polymère est nommée *monomère*. La principale caractéristique de ces polymères conjugués est l'alternance de simples et doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne (figure I. 15). Cette structure est appelée *conjuguée*, où il y a recouvrement continu des orbitales  $p_z$  et étalement de la fonction d'onde le long de la chaîne du polymère ; ainsi le déplacement des porteurs de charge devient possible. Finalement ce sont les liaisons  $\pi$  qui permettent la conduction au sein d'un matériau organique. Cependant, les électrons  $\pi$  *localisés* sur les liaisons doubles engendrent un gap énergétique. Les électrons  $\pi$  localisés peuvent passer à un état excité lors de l'absorption de photons du spectre visible ; compte tenu de la faible énergie des électrons  $\pi$ , la probabilité que l'électron appartenant à la liaison  $\pi$  quitte son état fondamental est plus élevée que pour l'électron  $\sigma$ . Les propriétés électriques, les mécanismes de transports et les processus optiques de ces matériaux sont donc étroitement liés à leur structure de bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  pour mettre en évidence le caractère semi-conducteur des polymères conjugués.

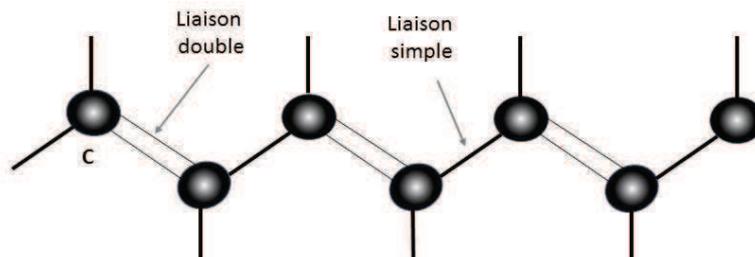


Figure I. 15. Liaisons simples et doubles dans une chaîne polymère.

## II. 1. 2. Matériaux hybrides.

Un matériau hybride est un assemblage constitué d'un matériau organique (*matrice*) et d'un matériau inorganique (souvent dispersé sous forme nanométrique). Ainsi, le résultat est un matériau composite où la matrice organique peut être isolante ou conductrice et où les nanoparticules inorganiques peuvent se présenter sous diverses formes (nanofils, nanotubes, forme sphérique...). L'intérêt de l'hybridation réside dans le fait que leur faible dimensionnalité (1D ou 2D), leur structure, leurs propriétés et donc le lien entre structure et propriétés dépende

implicitement de la nature des molécules organiques et des centres inorganiques impliqués dans la synthèse. Selon le type de précurseur organique/inorganiques choisis, il est possible d'accroître les possibilités pour orienter les synthèses et obtenir des matériaux hybrides construits « à la carte » possédant des propriétés modulables et ajustables. C'est la nature des interactions entre les réseaux organiques et inorganiques qui affecte et dicte les propriétés de transport [28]–[31]. Pour la thermoélectricité, la dispersion des nanoparticules au sein d'une matrice polymère crée des interfaces entre les nanostructures et la matrice qui peut disperser davantage les phonons, réduisant ainsi la composante réseau de la conductivité thermique [32]. En 1993, Mildred Dresselhaus a proposé de réduire la taille des particules à l'échelle nanométrique et les résultats expérimentaux ont montré la diminution de la conductivité thermique avec la diminution de la dimensionnalité (de 3D à 1D) [28]. L'échelle nanométrique des particules inorganiques peut agir sur la densité d'état électronique près du niveau de Fermi, ce qui devrait en théorie améliorer significativement les performances [28]. Le faible dimensionnement des matériaux est devenu la nouvelle voie pour améliorer les propriétés thermoélectriques ; c'est l'une des raisons pour lesquelles les matériaux hybrides sont particulièrement intéressants pour des applications thermoélectriques.

### **II. 1. 3. Dopage et conductivité.**

Les charges qui transitent au sein des matériaux organiques peuvent avoir plusieurs origines [33], dont le dopage électronique qui utilise l'électronégativité des atomes dopants. Ainsi les porteurs de charge supplémentaires introduits volontairement peuvent conduire soit à une *oxydation* partielle des chaînes de polymères avec des atomes dopants de type *accepteurs* d'électrons (dopage p, par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques), soit à une *réduction* partielle avec des atomes dopants de type *donneurs* d'électrons (dopage n). Le dopage des polymères conjugués est le résultat de leur interaction avec les donneurs ou les accepteurs. La réduction des matériaux organiques est souvent un défi : le dopage n des matériaux organiques souffre d'une instabilité à l'air ambiant [34], [33], [35], [36] en raison de leur faible affinité électronique (potentiel d'ionisation); en effet l'oxygène aura tendance à arracher les électrons de la matrice.

Le processus de dopage des matériaux organiques est différent de celui qui est utilisé pour les inorganiques. Pour un dopage efficace, les polymères conducteurs requièrent une quantité de dopants plus importante que pour le dopage des semi-conducteurs inorganiques [35]; la raison est la faible probabilité de dopage. Le dopage est généralement effectué soit par voie électrochimique (technique qui consiste à injecter des charges par application d'une tension entre deux électrodes placées dans une solution), soit par voie chimique (mélange en solution avec le dopant ou en phase gazeuse sous vide ou encore par trempage du polymère dans une solution de dopants).

Pour les semi-conducteurs inorganiques (appartenant au groupe IV ou III-V), la structure cristalline est rigide et faiblement déformable sous l'effet du champ électrique. En conséquence, on assimile le déplacement des électrons et des trous à un déplacement libre dans le matériau tandis que les atomes sont immobiles. Le comportement est différent dans le cas des matériaux organiques. Tout d'abord, les liaisons entre molécules organiques sont de nature faible, notamment dans les structures polycristallines ou amorphes typiques des polymères. Le réseau atomique est donc plus facilement déformable. Le contexte se complique davantage avec l'affaiblissement de l'écrantage mutuel entre porteurs de charge et le réseau dans les matériaux organiques. Les interactions coulombiennes entre un porteur de charge et le réseau atomique provoquent un couplage électron-phonon. Un électron attirera les ions positifs et repoussera les charges négatives voisines. Par conséquent, ceci entraînera

une déformation des molécules organiques lors du déplacement des charges et, à l'instar des matériaux inorganiques, une localisation importante des états des électrons [37], [33], [38]–[40].

L'électron et les ions positifs mutuellement attirés peuvent être traités ensemble comme une particule commune, appelée *polaron* (concept introduit par Landau [41]). Il en est de même pour un trou attirant des charges négatives, appelé par analogie trou polaronique. Pour un polaron, l'électron est situé dans un puit de potentiel suite aux déplacements des charges positives. La typologie des polarons dépend des caractéristiques du puit de potentiel :

- *Petits polarons*. Dans certains matériaux le puit de potentiel peut être suffisamment petit pour être confiné dans un volume comparable à une maille élémentaire. On a affaire alors à des *petits polarons*. Généralement, le transport des petits polarons s'effectue par sauts thermiquement activé.
- *Bipolarons*. Un polaron peut subir des forces d'attraction en raison des déformations du réseau induites par un deuxième polaron. En théorie, deux polarons peuvent être mutuellement attirés et le couplage de deux polarons peut être traité comme une seule particule nommée *bipolaron*. Les bipolarons sont souvent présents dans des matériaux organiques fortement dopés.
- *Grands polarons*. On considère qu'un polaron est grand si son rayon est supérieur à la maille élémentaire (distance entre atomes voisins). Sa mobilité est souvent limitée (pour certaines plages de températures) en raison de diffusions causées par des phonons optiques.

En raison des déformations locales du réseau engendrées par le dopage des matériaux organiques, la théorie des bandes employée dans les matériaux inorganiques n'est plus parfaitement adaptée aux matériaux organiques. L'absence d'ordre macroscopique et les déformations locales se traduisent par un réarrangement énergétique et spatial des électrons et des trous. Le résultat est l'introduction des états localisés dans la bande interdite (figure I. 16 (a)). L'existence des états localisés a été pour la première fois proposée par Anderson en 1958 [42]. Dans le modèle de Cohen, Fritzsche, Ovshinsky [43], dit « CFO » les bords de bandes abruptes sont remplacés par une distribution d'une partie des états électroniques sous forme de queues (queues de bandes) situées dans la région interdite (comme illustrée dans la figure I. 16 (b)). Les queues de bandes d'états localisées de forme exponentielle se recouvrent au milieu du gap et la largeur de ces queues dépend du degré du désordre [44], [45]. D'autre part, une quantité très importante de défauts structuraux introduit des niveaux d'énergie supplémentaires très localisés au milieu du gap, appelés états localisés profonds. Ce cas est traité par le modèle Mott-Davis [45] illustré dans la figure I. 16 (c), cette bande d'états localisés est située au voisinage du niveau de Fermi. Des fluctuations géométriques peuvent produire un éclatement en deux bandes « bandes de Hubbard » de types donneur et accepteur. Marschall et Owen [33], [46] ont suggéré que dans certains matériaux amorphes les bandes de Hubbard peuvent être situées près des bords de bandes (la bande « donneur » près de la bande de conduction et la bande « accepteur » près de la bande de valence (figure I. 16 (d)). Ils suggèrent que les interstitiels, les anions et/ou les cations présents dans le réseau sont à l'origine de ces bandes. Le positionnement du niveau de Fermi sera affecté par la concentration des donneurs et des accepteurs de ces deux bandes.

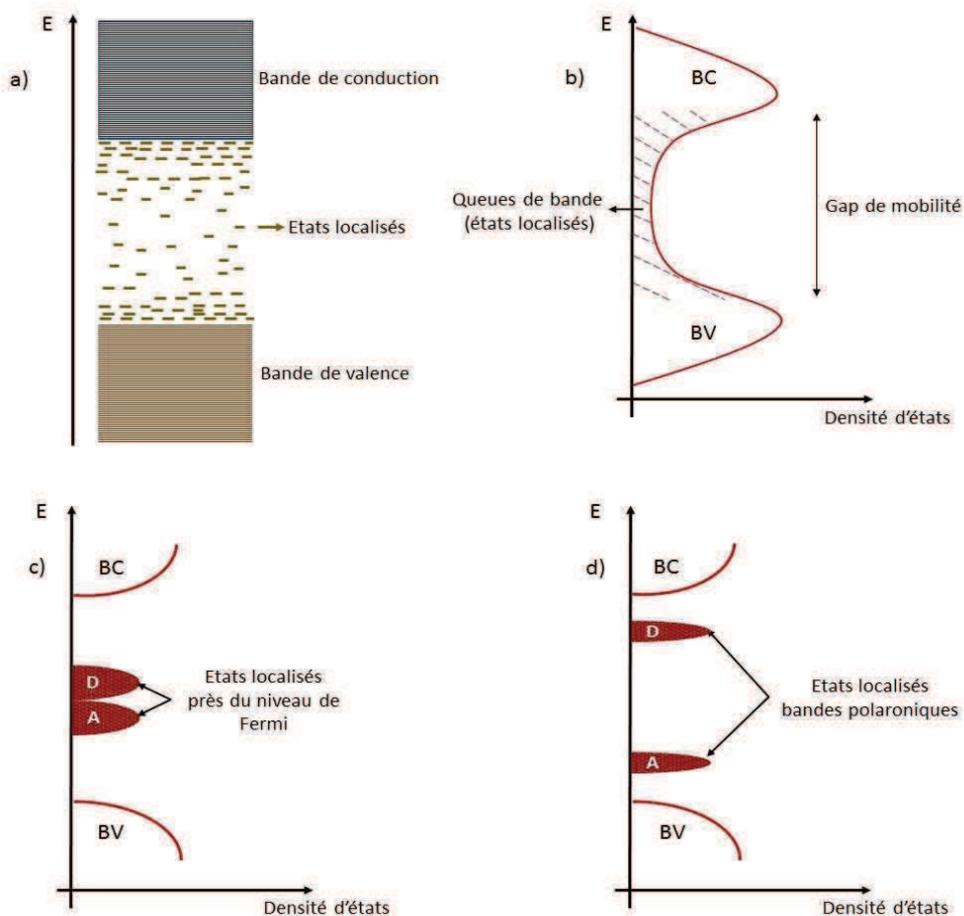


Figure I. 16. (a) Les états localisés introduits par les déformations et défauts dans les semi-conducteurs de faible ordre macroscopique. Profil de densité d'états : (b) queues de bandes (modèle C.F.O.); (c) bandes au voisinage du niveau de Fermi (modèle Mott-Davis) ; (d) bandes polaroniques près des bandes de valence et de conduction (modèle Marschall et Owen).

## II. 1. 4. Transport dans les bandes d'états localisés.

Lorsque les états localisés sont situés près des bandes de conduction et/ou de valence, un passage d'une bande vers un état localisé est possible. Dans ce cas, les défauts agissent en tant que pièges en diminuant la mobilité des porteurs de charge (les porteurs de charge piégés ont une mobilité bien inférieure à ceux qui appartiennent aux bandes délocalisées). La bande interdite dans les matériaux organiques et amorphes n'est plus un élément énergétique mais un élément de mobilité ; en d'autres termes, il existe une zone intermédiaire dans laquelle la mobilité est très petite (nulle à  $T = 0K$ ) malgré le fait que la densité d'état ne soit pas nulle. On parle alors de *gap de mobilité*.

### II. 1. 4. a. Modèles de transport dans les bandes d'états localisés.

Un déplacement de charges entre les états localisés peut avoir lieu à l'aide d'excitation thermique. C'est un mécanisme de conduction basé sur des sauts discrets des charges à travers une barrière énergétique, soit par effet tunnel. Spatialement cela équivaut au saut d'un nœud vers un nœud voisin.

Comme un électron ou un trou peuvent traverser la barrière par saut ou par effet tunnel, la probabilité de franchissement dépendra de la forme de la barrière énergétique, de la distance

entre les nœuds et de l'énergie thermique apportée. Ainsi, il y a dépendance entre la conductivité électrique et la température, et cette dépendance est le critère principal qui permet de différencier les mécanismes de transport dans les bandes d'états localisés. Il existe différents modèles qui prévoient une telle dépendance. De façon globale, les modèles de transport dans les semi-conducteurs organiques suivent la loi d'Arrhenius où  $\sigma$  devrait augmenter avec  $T$ . Ceci est différent pour les semi-conducteurs inorganiques cristallins ou dégénérés, où  $\sigma$  décroît avec  $T$ .

En 1968, Mott a modélisé un mécanisme de transport appelé saut à distance variable (Variable Range Hopping – VRH) [47]. En effet, Mott a empiriquement observé une dépendance  $\ln \sigma \sim T^{-1/4}$  de la conductivité électrique et part du cas de température basse où  $k_B T$  est inférieure à l'énergie de séparation entre deux niveaux localisés ( $\Delta E$ ). Les porteurs de charge ne pourront sauter que sur des niveaux énergétiquement proches malgré la distance spatiale. La dépendance de la conductivité vis-à-vis de la température est décrite par l'expression :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad (\text{Eq. 1. 2. 1.})$$

Dans le cas de températures plus élevées où  $k_B T$  est supérieure à  $\Delta E$ , le formalisme HNN (Hopping to Nearest Neighbour) prévoit un saut de porteurs de charge vers un niveau spatialement voisin, même si cela se fait au détriment de la proximité énergétique. Une dépendance de forme  $\ln \sigma \sim T^{-1}$  entre température et conductivité électrique est définie dans ce modèle :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (\text{Eq. 1. 2. 2.})$$

Un autre modèle est applicable à des températures élevées (dont la température ambiante) et lorsque les pièges (états localisés) ont une taille et une forme qui les rendent capable de confiner un porteur de charge. On parle alors de petits polarons. Ce mécanisme de transport généralement appelé SPH (Small Polaron Hopping) est associé au saut thermiquement activé des polarons entre différents états localisés [47]–[49]. Ce modèle suggère une dépendance  $\ln \sigma T \sim T^{-1}$  :

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. 1. 2. 3.})$$

## II. 2. Thermoélectricité organique.

### II. 2. 1. Rôle des états localisés.

La présence des états localisés et des bandes polaroniques ou bipolaroniques a une conséquence fondamentale sur le comportement thermoélectrique des matériaux organiques. De nombreux articles décrivent des modèles théoriques sur les mécanismes de conduction spécifiques aux solides organiques dans les états délocalisés, localisés ou polaroniques [50]–[52]. Pour commencer, nous allons aborder les phénomènes de transport associés au déplacement des polarons. Prenons le cas d'un semi-conducteur dopé p avec une bande polaronique à moitié remplie et le niveau de fermi  $E_F$  situé au sein des états localisés (figure I.

17 (a)). Pour les réseaux bipolaroniques à dopage élevé, la bande bipolaronique est vide et  $E_F$  est situé entre la bande bipolaronique et la bande de valence (fig. I. 17 (c)). Le désordre structurel et les défauts induisent également des queues d'états localisés. Lorsque le désordre structurel s'affaiblit, les états se délocalisent et les queues de bandes disparaissent (fig. I. 17 (b) et (d)). Dans ce cas, les matériaux polaroniques connaîtront une transition vers un mode de transport métallique (la bande polaronique se remplit partiellement, figure I. 17 (b)), avec une large conductivité électrique mais un faible coefficient Seebeck ( $<10 \mu\text{VK}^{-1}$ ). En revanche, dans le cas des réseaux bipolaroniques, il y a passage vers un mode semi-métallique [52]. Le mode semi-métallique est particulièrement intéressant pour la thermoélectricité car la conductivité électrique et le coefficient Seebeck augmentent de manière simultanée.

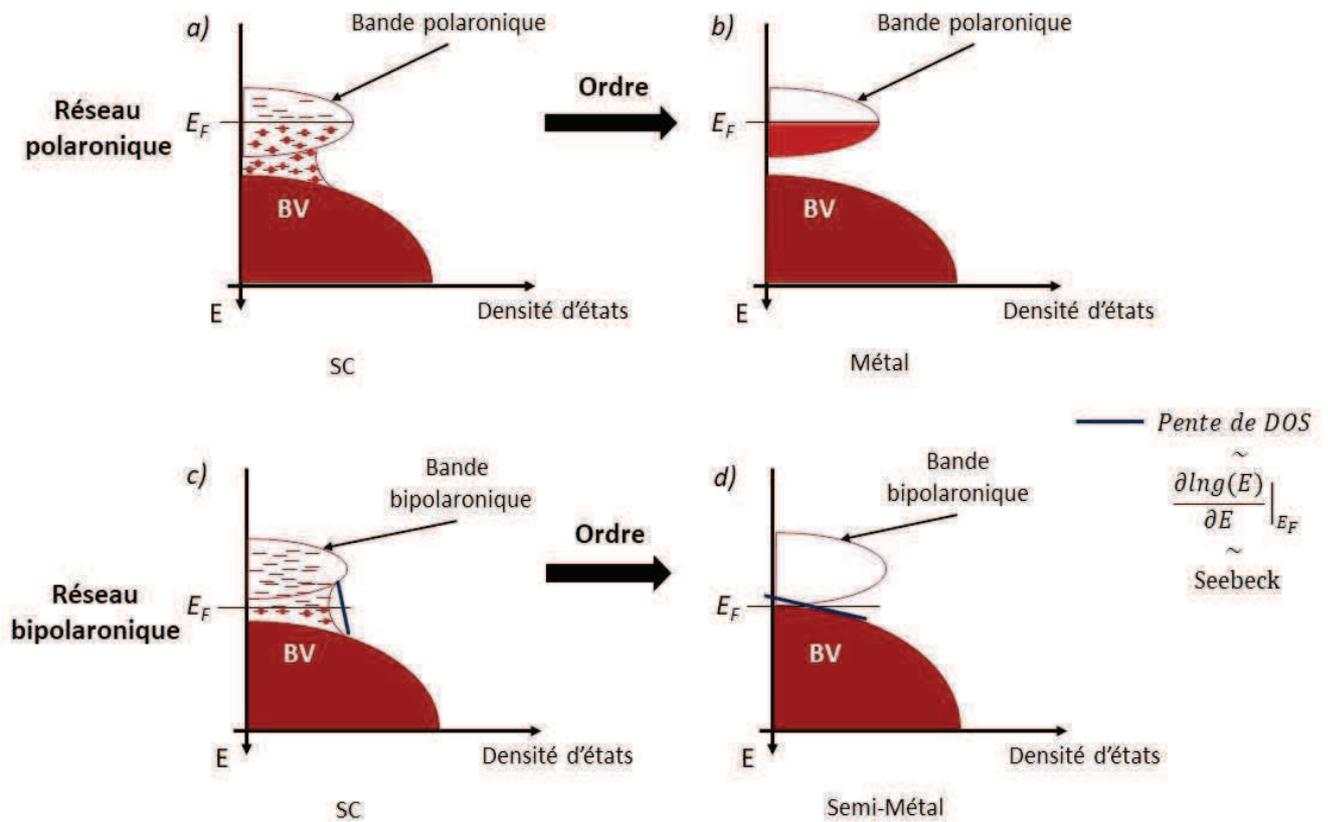


Figure I. 17. Evolution du profil de DOS en fonction de l'ordre structurel d'un polymère. Réseau polaronique (a)-b)), réseau bipolaronique (c) – d)).

En effet, le coefficient Seebeck peut s'écrire sous forme de [53]:

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \frac{\partial}{\partial E} \ln[\sigma(T, E)]_{E=E_F} \quad (\text{Eq. I. 2. 4.})$$

Cette formule est valide dans la limite où  $k_B T \ll E - E_F$ , c'est-à-dire pour des énergies proches du niveau de Fermi ; et elle peut être approximée à la relation suivante :

$$S \sim \frac{d(\ln g(E))}{dE} \Big|_{E=E_F} \quad (\text{Eq. I. 2. 5.})$$

Où  $g(E)$  est la densité d'état.

Le coefficient Seebeck est très sensible aux porteurs dont l'énergie est proche de  $E_F$ ; d'après l'équation (I. 2. 5.), le coefficient Seebeck est proportionnel à la pente de la densité d'états au niveau de Fermi [53], [54]. Il est maximal si la densité d'état présente une pente élevée comme illustré sur la figure I. 17 (d). Dans ce cas, l'ordre structurel réduit les états localisés près de  $E_F$ ; ce qui amplifie l'asymétrie de la densité d'état électronique (DOS) entre la bande de valence et la bande bipolaronique et permet d'augmenter le pouvoir thermoélectrique. Ainsi la pente de la DOS est augmentée lorsque l'ordre structurel s'accroît. En diminuant le désordre structurel, nous avons la possibilité d'augmenter simultanément  $\sigma$  et  $S$  et par conséquent d'améliorer le facteur de mérite  $ZT$ . L'exclusion mutuelle peut être donc évitée dans certains matériaux organiques fortement dopés, ce qui constitue un avantage non négligeable pour la thermoélectricité organique.

## II. 2. 2. Intérêt des matériaux organiques et hybrides dans la thermoélectricité.

Traditionnellement, les dispositifs thermoélectriques sont réalisés à partir de matériaux inorganiques comme les alliages de tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) ou de tellure de plomb (Pb-Te) et sont aujourd'hui d'usage commercial. Les inconvénients de ces derniers sont la toxicité, le coût élevé (métaux rares) et le fort coût de fabrication puisqu'il faut souvent recourir à des méthodes de production nécessitant de hautes températures. Face à ces inconvénients des matériaux thermoélectriques traditionnels, les matériaux organiques et hybrides présentent bien des avantages. Tout d'abord, l'abondance générale des matériaux carbonés réduit le coût de ces matériaux et les rend plus disponibles. En outre, ces matériaux peuvent être utilisés sous forme liquide, en solution ou dispersion, donnant la possibilité d'employer des méthodes de fabrication de dispositifs très pratiques et peu coûteuses sans aucun apport thermique nécessaire. L'exemple est la technologie d'impression jet d'encre (Inkjet Printing) qui allie dépôt de précision, rapidité et bas coût; c'est pourquoi elle est aujourd'hui à l'avant-garde en matière des technologies de dépôt de matériaux (figure I. 18).

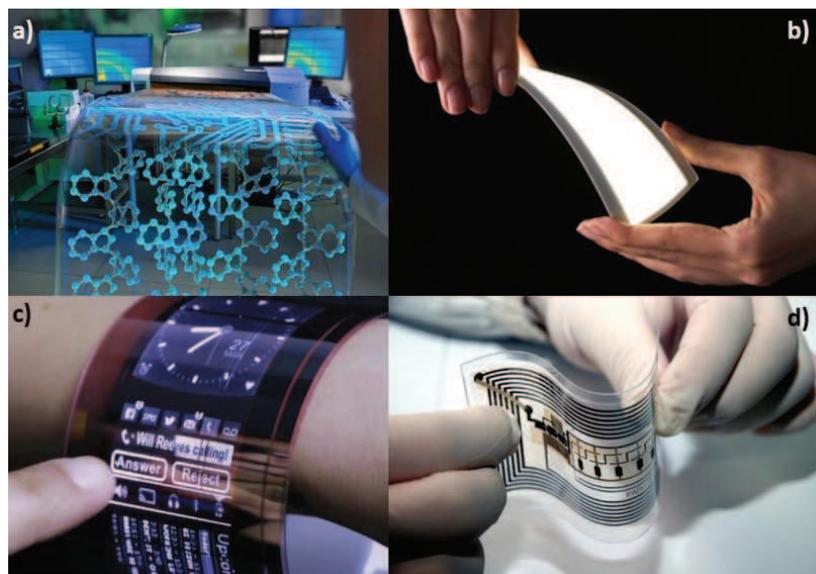


Figure I. 18. Electronique imprimée. (a) processus d'impression (Advanced Materials), (b) éclairage OLED flexible par Konica Minolta, (c) écran AMOLED flexible par Plastic Logic, (d) RFID (Suncheon National University).

Les matériaux organiques et hybrides sont souvent moins toxiques que les matériaux thermoélectriques traditionnels. L'utilisation de dispositifs thermoélectriques organiques et leur élimination sont potentiellement sans risque pour l'environnement.

Du point de vue de l'ingénierie et du « design » des dispositifs, les matériaux organiques peuvent aussi présenter des intérêts. La plasticité et la robustesse des polymères permettent le dépôt sur des substrats flexibles, produisant ainsi des dispositifs larges et mécaniquement flexibles. La flexibilité mécanique est un atout conséquent, car elle donne la possibilité d'adapter géométriquement le générateur thermoélectrique aux différentes formes de sources de chaleur.

Un autre atout est la faible conductivité thermique propre à la grande majorité des matériaux organiques et hybrides (cependant des exceptions existent, comme les nanotubes de carbone et le graphène). Typiquement  $\kappa$  ne dépasse pas  $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , et la plupart des polymères ont un  $\kappa$  autour de  $0,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Contrairement aux métaux et aux semi-métaux inorganiques fortement dopés, les organiques/hybrides ne sont pas soumis à la loi de Wiedemann-Franz (voir section I. 2. 4. de ce chapitre), c'est-à-dire que doper d'avantage un polymère n'augmentera pas ou peu la conductivité thermique contrairement à l'exclusion mutuelle de  $\kappa$  à l'égard du transport des phonons dans les matériaux organiques [30], [35], [55], [56]. L'indépendance de  $\sigma$  vis-à-vis de  $\kappa$  est une manière de contourner l'exclusion mutuelle des paramètres de ZT.

Un autre avantage réside dans la possibilité de moduler facilement le taux de dopage des molécules organiques, souvent par des méthodes de dopage simples comme le mélange d'un polymère avec le dopant en solution. L'oxydation ou la réduction contrôlée du polymère est une stratégie classique dans la recherche du ZT maximal. Enfin, il est également possible d'améliorer les propriétés de transport des matériaux organiques et hybrides à l'aide de divers traitements appelés « dopage secondaire ».

### II. 2. 3. Etat de l'art.

A ce jour, un facteur de mérite ZT supérieur à 1 est généralement retenu pour des applications thermoélectriques. Ce facteur de mérite caractérise l'efficacité du matériau et de façon idéale il faudrait que l'on ait un matériau possédant à la fois :

- a. Un coefficient Seebeck élevé pour obtenir une grande tension de sortie.
- b. Une conductivité électrique élevée pour assurer un courant de sortie suffisamment grand.
- c. Une faible conductivité thermique pour maintenir une différence de température élevée le long de pattes.

Les isolants et les semi-conducteurs intrinsèques sont très peu conducteurs mais leur pouvoir thermoélectrique peut être très élevé (arrivant à quelques  $\text{mVK}^{-1}$ ); par contre les métaux ont typiquement un coefficient Seebeck plutôt bas et une conductivité thermique trop élevée pour être exploitable pour des applications thermoélectriques. De ce fait, les semi-métaux ou les semi-conducteurs fortement dopés sont les principaux candidats pour la thermoélectricité.

Pendant de nombreuses années le ZT est resté bloqué autour de 1 [57]. Il n'y a pas eu d'évolution majeure depuis le début des années 1950 où Ioffe et al. ont trouvé des matériaux *ad hoc* basés sur des alliages de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  comme  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  [20]. Plus récemment, dans les années 90, des idées innovantes dans l'amélioration du ZT sont apparues qui emploient la nano structuration des matériaux [28]. Ceci a effectivement permis d'améliorer le ZT et d'atteindre des valeurs autour de 1,2 voire 1,4 [58]. Certaines publications parlent d'un ZT très

élevés de 2,5 [59], [60] cependant elles font l'objet de controverse car leur performances thermoélectriques ont été mesurées dans des conditions particulières où ces performances ont des durées extrêmement courtes.

La grande majorité des matériaux thermoélectriques inorganiques commencent à avoir un ZT intéressant à partir de hautes températures d'utilisation (600 K et plus). Par exemple, comme il a été rapporté par K. Biswas et al. (2012) en jouant sur les effets de diffusion des phonons aux joints de grain, la conductivité thermique a été fortement réduite, ce qui a permis d'augmenter considérablement les performances jusqu'à des valeurs de ZT record de 2,2 à 900K dans le PbTe. Poudel et al. (2008) ont utilisé des nanocristaux de  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ce qui leur a permis d'atteindre des ZT de 1,2 à la température ambiante et de 1,4 à 100 °C [58].

### ***II. 2. 3. a. Matériaux thermoélectriques organiques et hybrides.***

Les propriétés thermoélectriques des matériaux organiques sont étudiées depuis les années 70. Cependant, ces mesures étaient destinées à étudier des comportements électroniques plutôt qu'à révéler des propriétés thermoélectriques performantes. Cette tendance a changé depuis quelques années quand les travaux de recherche sur les matériaux organiques et hybrides se sont davantage portés sur l'optimisation et le potentiel d'application thermoélectrique [35], [55], [56], [61]. Depuis, les chercheurs ont essayé d'obtenir avec les matériaux organiques les bonnes propriétés thermoélectriques pour des applications potentielles en thermoélectricité.

Nous allons présenter les performances thermoélectriques remarquables des polymères conjugués (ou polymères conducteurs), des polymères de coordination, des petites molécules organiques et des matériaux hybride/organique.

**Polymères conjugués.** Actuellement les « polymères conducteurs » font partie des matériaux les plus étudiés dans la thermoélectricité organique. Le polyacétylène dopé à l'iode ( $\text{PA:I}_x$ ) est un des rares polymères qui montrent des propriétés TE très performantes atteignant un PF de  $900 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$  et un ZT proche de 0,4 grâce à sa conductivité électrique très élevée [62], [63]. Cependant, ce polymère n'est pas stable à l'air ambiant, ce qui fait de lui un matériau inapplicable en thermoélectricité. Par ailleurs, il a été montré que la polyaniline (PANI) pouvait atteindre un ZT de  $2 \times 10^{-3}$  lors du dopage à l'acide camphorsulfonique (CSA) et possédait une excellente stabilité à l'air [64]. D'autres polymères ont également été étudiés : le polypyrrole (PPy) [65], le polythiophène (PTh) [66], le polycarbazole et le polyphénylènevinylène (PPV) [67], [68]. Les performances sont résumées dans le tableau I. 1.

Le Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), notamment lorsqu'il est dopé avec le polystyrène sulfonate (PSS), a été sûrement le polymère le plus étudié au cours de ces dernières années en raison de sa large disponibilité commerciale sous forme de dispersion colloïdale dans l'eau, mais aussi de sa bonne stabilité à l'air et de sa conductivité électrique élevée [35], [55]–[57], [69], [70]. L'équipe de Kim et al. (2013) ont publié un ZT record de 0,42 du PEDOT:PSS à température ambiante ; ce résultat a été obtenu en ajoutant du diméthyl sulfoxyde (DMSO) à la solution de PEDOT:PSS puis en traitant les films dans un bain d'éthylène glycol (EG) ou de DMSO [71]. L'équipe rapporte une augmentation simultanée du coefficient Seebeck (de  $20 \mu\text{VK}^{-1}$  à  $60 \mu\text{VK}^{-1}$ ) et de la conductivité électrique (de  $600 \text{Scm}^{-1}$  à  $1000 \text{Scm}^{-1}$ ), ils expliquent ce comportement par un changement de morphologie des chaînes du polymère.

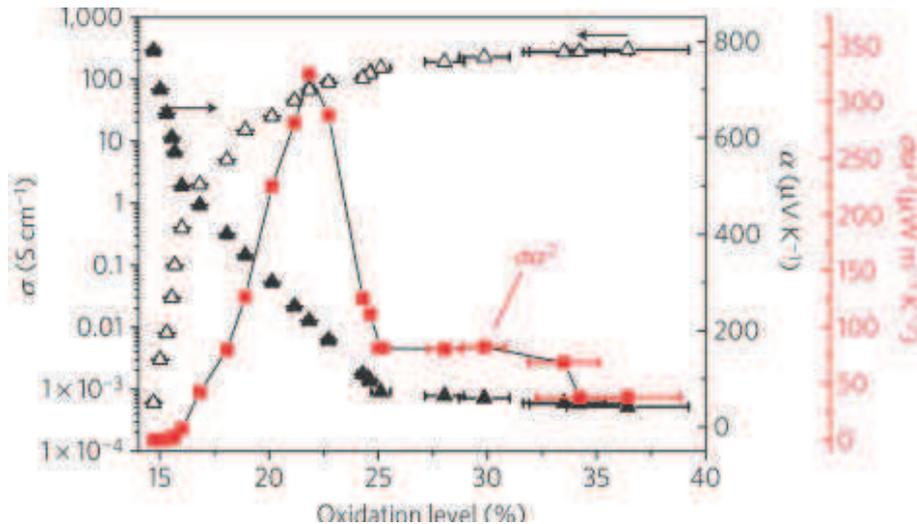


Figure I. 19. Evolution des propriétés thermoélectriques du PEDOT :Tos en fonction de son niveau d'oxydation [69].

Parmi les travaux les plus prometteurs, on peut citer ceux de Bubnova et al. (2011) qui ont obtenu un ZT de 0,25 en contrôlant le taux d'oxydation des films de PEDOT:Tos (dopage du PEDOT par l'anion Tosylate) par exposition aux vapeurs de tetrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE) (figure I. 19) [69]. Sur la base de ces bons résultats, un module thermoélectrique a été fabriqué et évalué.

L'un des rares exemples de polymères semi-conducteurs de type n étudiés pour la thermoélectricité est le P(NDIOD-T<sub>2</sub>) proposé par Schlitz et al. (2014) [72]. Les auteurs ont réalisé avec succès le dopage de ce polymère avec les molécules de 4-(1,3-diméthyl-2,3-dihydro-1H-benzoimidazol-2-yl)phenyl (N-DMBI). L'avantage de ce matériau est sa stabilité à l'air, son procédé en solution et surtout son dopage de type n, cependant ses performances sont bien faibles, avec pour facteur de puissance maximal obtenu 0,6 μWm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>.

De façon générale, le travail d'optimisation des performances des polymères conjugués s'effectue généralement par deux méthodes, soit en ajustant la concentration de porteurs de charge, soit en ordonnant la morphologie des molécules.

**Polymères de coordination.** Les polymères de coordinations (CP) sont des matériaux contenant des centres d'ions métalliques liés par des molécules organiques, dits « ligands ». Dans les années 70, D'Sa et al. (1979) ont effectué les premières analyses thermoélectriques des polymères de coordination [73]. Mais c'est en 2012 que le potentiel thermoélectrique des CPs est révélé par l'équipe de Zhu [74] avec les CPs constitués de ligands 1,1,2,2-ethenetetrathiolate (ett) et de centres métalliques de K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> et Cu<sup>2+</sup>. Les polymères contenant K<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> ont montré des résultats particulièrement intéressants avec des ZT de 0,1 pour le poly[Na<sub>x</sub>(Ni-ett)] et de 0,2 pour le poly[K<sub>x</sub>(Ni-ett)]. Le point important est la nature n du poly[K<sub>x</sub>(Ni-ett)] et du poly[Na<sub>x</sub>(Ni-ett)] qui font partie des rares matériaux organiques de type n ayant un ZT comparable aux matériaux de type p. Par ailleurs, le poly[Cu<sub>x</sub>(Ni-ett)] de type p a montré un ZT autour de 0,01. Le défaut de ces matériaux est leur forme solide (poudre) insoluble dans l'eau, ce qui rend très difficile la fabrication de dispositifs. Plus récemment cette même équipe a tenté d'adapter ce matériau à la technologie d'impression en dispersant des nanoparticules broyées du poly[K<sub>x</sub>(Ni-ett)] et du poly[Cu<sub>x</sub>(Ni-ett)] dans le solvant diélectrique DMSO [75]. Les couches imprimées ont montré un ZT de 10<sup>-4</sup>, bien inférieur à la forme solide.

**Les petites molécules.** Les petites molécules semi-conductrices organiques ont attiré une certaine attention pour leur possible application thermoélectrique en raison de la faisabilité du dopage n. Parmi les petites molécules, les complexes à transfert de charges (CTC) ont été l'objet de recherches intenses dans ce domaine. Les CTCs sont un assemblage de deux molécules *donneur* et *accepteur*, liées par des interactions électrostatiques moléculaires fortes et dans lequel un transfert de charge a lieu entre les deux molécules. La grande majorité de ces molécules sont des dérivées de tetrathiofulvalenes (TTFs) dont le complexe TTF-TCNQ est l'exemple typique de ces matériaux ; le TTF joue le rôle du donneur d'électrons et le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) celui de l'accepteur d'électrons. Un PF de  $39 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  a été rapporté par Chaikin et al. (1976) sur du TTF-TCNQ monocristallin avec un pouvoir thermoélectrique de  $-28 \mu\text{VK}^{-1}$ , une conductivité électrique autour de  $300\text{-}500 \text{ Scm}^{-1}$  et une conductivité thermique autour de  $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , ce qui donne un ZT de  $10^{-2}$  [76]. Par contre avec du TTF-TCNQ polycristallin [77], le ZT est au moins divisé par un facteur 100 car sa conductivité électrique est autour de  $6\text{-}7 \text{ Scm}^{-1}$ .

Parmi les petites molécules de type p, le pentacène est la plus étudiée en raison de sa forte mobilité de charge ; sa faible concentration de porteurs de charge intrinsèques requiert un dopage. Le pentacène est très largement associé avec le  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  qui est un fort accepteur d'électrons et représente aujourd'hui le dopant de type p de référence. Harada et al. (2010) [78] ont montré que le dopage du pentacène en y ajoutant des molécules de  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  par diffusion thermique améliore nettement la conductivité électrique pour atteindre un maximum autour de  $0,43 \text{ Scm}^{-1}$  avec un facteur de puissance de  $2 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ . Une autre façon de doper le pentacène est de l'exposer aux vapeurs d'iode dans des conditions de vide secondaire. T. Minakata et al (1992) ont ainsi pu obtenir une conductivité de  $60 \text{ S cm}^{-1}$  et un Seebeck entre  $40$  et  $60 \mu\text{VK}^{-1}$ , ce qui conduit à un facteur de puissance autour de  $13 \mu\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$  [79] ; l'inconvénient du dopage du pentacène à l'iode est son instabilité à l'air.

Les recherches se sont également portées sur les fullerènes. Les molécules comme le  $\text{C}_{60}$  peuvent être dopées par des métaux alcalins comme le potassium (K) [80], [81] ou le rubidium (Rb) [82] : des conductivités d'environ  $100 \text{ S cm}^{-1}$  et des coefficients de Seebeck variant de  $-11 \mu\text{VK}^{-1}$  à  $-18 \mu\text{VK}^{-1}$  ont été obtenus . Pour les deux types de dopant, le PF est autour de  $2 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ .

Par ailleurs, un facteur de puissance de  $20,5 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  a été obtenu grâce à la diffusion du dopant  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  dans la couche  $\text{C}_{60}$  en structure bicouche déposée par évaporation thermique [83]. A. Barbot et al. (2013), au sein du laboratoire Xlim, ont effectué le dopage du  $\text{C}_{60}$  par le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  par co-sublimation, ce qui a donné un PF légèrement supérieur autour de  $28,8 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  [84].

Enfin, d'autres matériaux carbonés comme le graphène et les nanotubes de carbone (CNT) se sont montrés très intéressants. Si leur conductivité thermique extrêmement élevée et leurs propriétés métalliques ont plutôt poussé les chercheurs à les étudier dans le cadres des recherches portant sur des matériaux hybrides, certaines études ont néanmoins pu montrer le potentiel thermoélectrique de ces matériaux sans utiliser de matrice. Y. Nonoguchi et al. (2013) ont notamment réalisé un dopage des nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNT) de type p (avec le TCNQ) et de type n (avec le triphénylphosphine (tpp)) [85]. Dans les deux cas, le facteur de puissance est de l'ordre de  $25 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ .

**Matériaux hybrides.** L'idée d'hybrider des nanoparticules de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ou de Te avec une matrice polymère a suscité beaucoup d'intérêt compte tenu du haut ZT du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et de Te à température ambiante ainsi que de la faible conductivité thermique des polymères conducteurs. Cette hybridation pourrait avoir un intérêt dans le cas d'applications à basse

température (<200°C) en raison de la décomposition de la matrice polymère à des températures élevées. Les travaux menés par Eun Jin Bae et al (2016) [86] ont été remarquables avec l'hybride Te-PEDOT (type p) traité à l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; ils ont permis d'obtenir un ZT de 0,39. D'autres études fort nombreuses ont été réalisées avec des hybrides de type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Polymère [30], [55], [56], [87], cependant les performances restent inférieures à celles des matériaux isolés ; ceci a été attribué aux résistances aux interfaces polymère-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Les nanotubes de carbone (CNT) sont dotés de hautes conductivités thermiques et électriques. Leur dispersion dans des matrices polymères telles que le P3HT, le PANI ou le PEDOT:PSS pourrait théoriquement réduire la conductivité thermique grâce à la diffusion des phonons aux interfaces des CNT. Un Facteur de puissance de 2710 μWm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup> a été obtenu avec le matériau multicouche PANI/Graphène-PEDOT:PSS/PANI/DWNT-PEDOT:PSS, déposé couche par couche [88]. Ce matériau a montré une conductivité électrique très importante de l'ordre de 1900 Scm<sup>-1</sup>, et un Seebeck assez important de 120 μVK<sup>-1</sup> ; cependant les auteurs n'ont pas réussi à mesurer la conductivité thermique, elle a été estimée entre 0,4 et 24,6 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Par conséquent, vu cette grande disparité dans l'estimation de κ, le ZT pourrait avoir une valeur entre 3·10<sup>-2</sup> et 2. De plus, la synthèse et le dépôt de cette structure multicouche PANI/Graphène-PEDOT:PSS/PANI/DWNT-PEDOT:PSS sont complexes et difficiles. Par ailleurs, C. Yu et al. (2011) ont obtenu un Facteur de puissance 100 μVK<sup>-1</sup> en intégrant des CNTs dans une matrice de PEDOT:PSS[89].

Un matériau hybride de type n très intéressant a été présenté par C. Wan et al. en 2015 [90]. Cet hybride TiS<sub>2</sub>[(hexylammonium)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>(DMSO)<sub>z</sub>] est synthétisé à l'aide d'une intercalation forcée par l'électrodéposition de la composante organique hexylammonium (HA) entre les feuillets du disulfide de titane monocristallin (TiS<sub>2</sub>, composante inorganique). Ce matériau présente à ce jour des performances records en termes de ZT dans la catégorie des matériaux hybrides de type n. En effet, il a été reporté une conductivité égale à 790 Scm<sup>-1</sup>, un Seebeck égal à -80 μVK<sup>-1</sup>, et une conductivité thermique égale à 0,12 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>, ce qui donne un ZT de 0,28 à température ambiante. L'inconvénient de ce matériau est sa méthode de synthèse complexe et coûteuse qui rend la fabrication de ce dispositif difficile et économiquement peu rentable. En 2016 [91], cette même équipe a travaillé sur une méthode de synthèse plus simple et en solution, en utilisant l'intercalation et l'exfoliation mécanique; les performances ont été diminuées, le ZT est de l'ordre de 0,12.

La figure I. 20 représente l'évolution du ZT à température ambiante en fonction de l'année de publication pour les dix dernières années. Le ZT record (à température ambiante) inorganique est également présenté à titre comparatif. Les performances des matériaux organiques et hybrides sont en progression constante depuis dix ans. La montée est surtout remarquable pour des matériaux de type p où le ZT a quadruplé en trois ans (de 0,1 en 2010 à 0,42 en 2013); la majorité des études portent sur le PEDOT:PSS en raison de sa conductivité électrique élevée, de sa stabilité et surtout de sa large disponibilité commerciale.

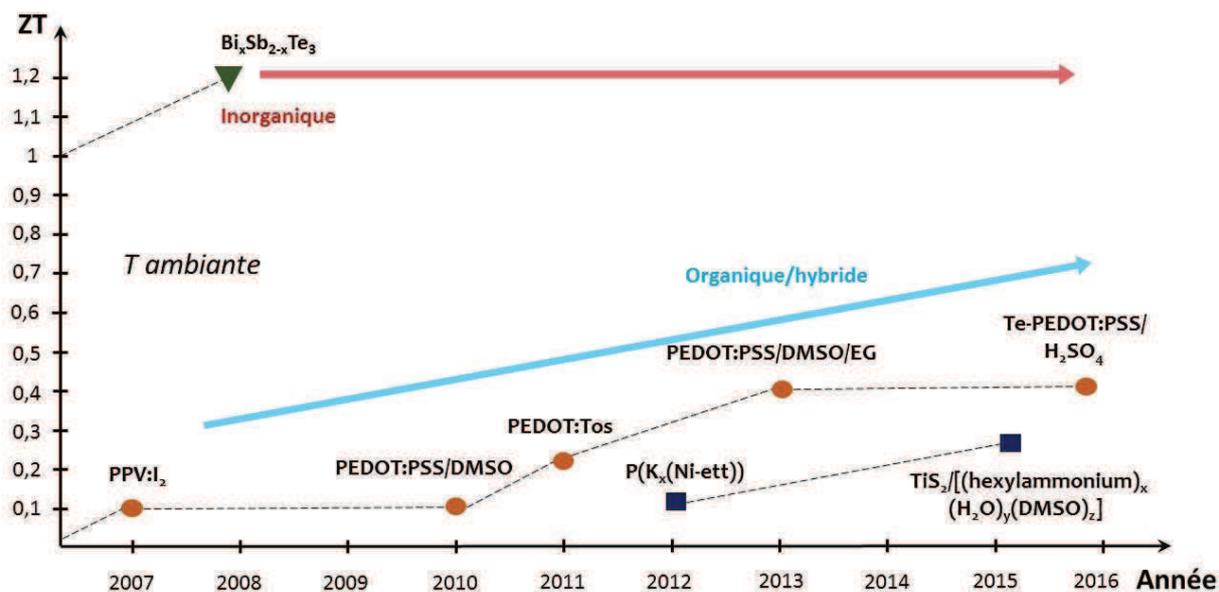


Figure I. 20. Progression du ZT record en fonction de l'année de publication des matériaux organiques et hybrides de type p (ronds oranges), de type n (carrés bleus), inorganiques de type p (triangles verts).

Par comparaison avec les semi-conducteurs organiques de type p, les progrès sont bien plus lents pour les semi-conducteurs de type n en raison de leur faible stabilité à l'air. Néanmoins on peut observer l'émergence récente de quelques matériaux de type n intéressants: en 2012 les polymères à coordination (poly[K<sub>x</sub>(Ni-ett)]) [74] et en 2015 le matériau hybride TiS<sub>2</sub>[(HA)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>(DMSO)<sub>z</sub>] [90].

De plus, on peut noter que les performances des matériaux inorganiques stagnent depuis presque une décennie (sans progrès notable depuis 2008). En admettant que cette tendance perdure, les matériaux organiques et hybrides pourront rattraper les matériaux inorganiques en termes de performances. Ces résultats prometteurs indiquent que ces matériaux auront probablement un rôle important à jouer dans la thermoélectricité. Néanmoins, il restera à optimiser la durée de vie et l'efficacité de ces matériaux pour envisager de potentielles applications. Le tableau I. 1 présente une synthèse de l'état de l'art de la thermoélectricité organique et hybride.

Tableau I. 1. Etat de l'art des matériaux organiques et hybrides thermoélectriques.

Matériau	Type	$\sigma$ $Scm^{-1}$	$\kappa$ $WK^{-1}m^{-1}$	S $\mu VK^{-1}$	PF $\mu Wm^{-1}$	ZT @T.A.	Stabilité à l'air	Références
<b>Polymères conjugués</b>								
PANI:CSA	P	260	-	14	-	$2 \cdot 10^{-3}$	Stable	[64]
PA:lx	P	11110	0,69	28,4	900	0,39	Instable	[62], [63]
PEDOT:PSS	P	0,1	-	-	-	-	Stable	[70]
PEDOT:PSS/DMSO	P	640	0,37	18	20	$10^{-2}$	Stable	[70]
PEDOT:PSS/DMSO/EG	P	830	0,23	60	300	0,42	Stable	[71]
PEDOT:Tos	P	80	0,37	200	324	0,25	Stable	[69]
P(NDIOD-T2)/N-DMBI	N	$8 \cdot 10^{-3}$		-850	0.6		Stable	[72]
<b>Polymères de coordination</b>								
Poly[Na(Ni-ett)]	N	40	0,16	-75	23	0,042	Stable	[74]
Poly[Cu(Cu-ett)]	P	9,5	0,27	83	6,5	0,01	Stable	[74]
Poly[K(Ni-ett)]	N	44	0,16	-122	66	0,2	Stable	[74]
<b>Petite molécules</b>								
Pentacène/F <sub>4</sub> TCNQ	P	0,43	-	200	2	$7 \cdot 10^{-3}$	Stable	[78]
Pentacène/Iode	P	60	-	40-60	13	-	Stable	[79]
C <sub>60</sub> /Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	N	5	-	-200	25	-	Instable	[84]
C <sub>60</sub> /Rb	N	100	-	-18	2	-	Instable	[81]
C <sub>60</sub> /K	N	100	-	-11	1,2	-	Instable	[80]
TTF-TCNQ	N	300-500	1	-28	23,5	$10^{-2}$	Instable	[76]
$\tau$ -(EDO- S,S -DMEDT-TTF) <sub>2</sub> (AuBr <sub>2</sub> ) <sub>1+y</sub> ( y<0.875)	N	200	7	-85	145	$10^{-2}$	Instable	[92]
<b>Matériaux Hybrides</b>								
TiS <sub>2</sub> /[(HA) <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> (DMSO) <sub>z</sub> ]	N	790	0,12	-80	500	0,28	Stable	[90]
PANI/Graphène-PEDOT:PSS/PANI/DWNT-PEDOT-PSS	P	1900	0,4-24,6	120	2710	$3 \cdot 10^{-2}$ - 2	Stable	[88]
Te-PEDOT:PSS/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	P	214,86	0,2	114,97	284	0,39	Stable	[86]

### II. 2. 3. b. Dispositifs thermoélectriques à base de matériaux organiques et hybrides.

Les recherches sur la conception de dispositifs à base de matériaux organiques et hybrides n'ont pas suivi le même élan de développement que pour les matériaux et le ZT. Actuellement, ce sont principalement des chimistes et des spécialistes en matériaux qui montrent de l'intérêt pour la thermoélectricité organique et orientent la recherche vers la course au ZT. Une autre raison qui explique la lente avancée est la difficulté de transférer certains matériaux de grand ZT aux technologies de fabrication de dispositifs. Néanmoins quelques études ont porté sur des générateurs organiques et hybrides.

Bubnova et al. (2011) [69] sont parvenus à fabriquer un générateur thermoélectrique constituée de 54 thermocouples connectés en série. Les pattes p et n ont respectivement été fabriquées par jet d'encre à base de PEDOT-Tos et de TTF-TCNQ (dimension de chaque patte : 25 mm x 25 mm x 30  $\mu\text{m}$ ). Le générateur ainsi fabriqué a fourni une puissance de 0,124  $\mu\text{W}$  pour une différence de température de 10 K.

Les polymères de coordination de Y. Sun et al (2011) [74] (le Poly[Na(Ni-ett)] (type n) et le Poly[Cu(Cu-ett)] (type p)) ont également été utilisés comme matériaux de base dans un générateur thermoélectrique. Le dispositif est constitué de 35 thermocouples déposés sur un substrat en nitrure d'aluminium (AlN) (figure I. 21). Le dépôt a été réalisé par compression hydraulique de la poudre des polymères et par sa transformation en cubes de 5x2x0,9 mm<sup>3</sup> d'architecture verticale. Les thermocouples sont connectés électriquement en série par des électrodes en argent. A  $\Delta T = 30\text{K}$ , le générateur a fourni une densité de puissance autour de 1  $\mu\text{W cm}^{-2}$ .

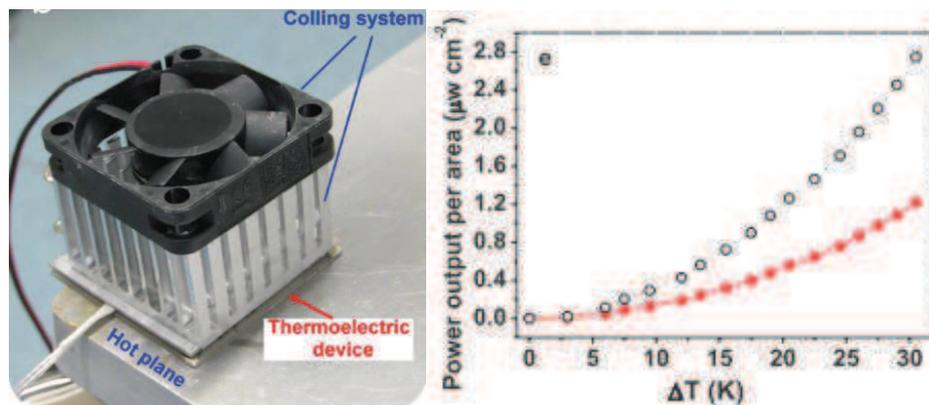


Figure I. 21. Polymères de coordination adaptés à un générateur thermoélectrique.

En 2014, Wei et al. (2014) ont fabriqué par impression un dispositif basé exclusivement sur un seul type de matériau thermoélectrique, le PEDOT:PSS/DMSO (type p) [93]. Chaque branche est constituée d'une couche de PEDOT:PSS de 2,5 mm de largeur, 40 mm de longueur et 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, déposée sur un substrat de papier de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ainsi, 11 branches sont imprimées sur chaque substrat de papier et espacées de 8 mm entre elles. Le générateur est illustré dans la figure I. 22. Les auteurs ont réalisé avec de la pâte d'argent deux types de connections : en série (pour amplifier la tension) et en parallèle (pour amplifier le courant).



Figure I. 22. Générateur composé de PEDOT:PSS imprimé sur des fiches de papier connectées en séries.

Ce module a permis d'obtenir une puissance de sortie de  $50 \mu\text{W}$  pour une température appliquée de  $100 \text{ K}$ . Les auteurs ont également étudié la stabilité du dispositif et ils ont montré une chute de la puissance générée avec le temps provenant de la dégradation de l'interface PEDOT:PSS/pâte d'argent, provoquée par l'acidité du PSS attaquant le métal.

Par ailleurs, un générateur à base d'hybrides PEDOT:PSS/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (branche n) et PEDOT:PSS/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (branche p) a été réalisé par We et al. [94]. Le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (type n) et le  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (type p) sont déposées par sérigraphie sur un substrat de polyimide ; le polymère PEDOT:PSS/DMSO est ensuite déposé par spin-coating afin de remplir les micropores des matériaux inorganiques. Comme il a déjà été souligné, la composante organique a un très faible impact sur les performances thermoélectriques. Le dispositif réalisé comprend 7 thermocouples reliés par des électrodes d'argent (figure I. 23). La puissance de sortie et la tension engendrée augmentent de façon linéaire avec le gradient de température ; ce dispositif a atteint une densité de puissance de  $1,2 \text{ mWcm}^{-2}$  pour un  $\Delta T = 50 \text{ K}$ .



Figure I. 23. Conversion de la chaleur du corps humain en électricité à l'aide du dispositif à base des composites PEDOT:PSS/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  et PEDOT:PSS/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Les auteurs ont mené des expériences qui utilisent la récupération de chaleur du corps humain comme source de chaleur : pour un  $\Delta T$  de  $5 \text{ K}$ , le générateur a fourni une tension de  $12 \text{ mV}$  (figure I. 23).

Les nanotubes de carbones ont aussi été testés pour produire des générateurs thermoélectriques comme le rapporte Nonoguchi et al. [85] (figure I. 24). Pour obtenir les composante p et n des SWCNT, ils ont utilisé respectivement comme dopant le TCNQ et le triphénylphosphine (tpp). Le dispositif flexible ne comprend que trois thermocouples p-n reliés par des électrodes en cuivre laminées entre deux couches de polyimide.

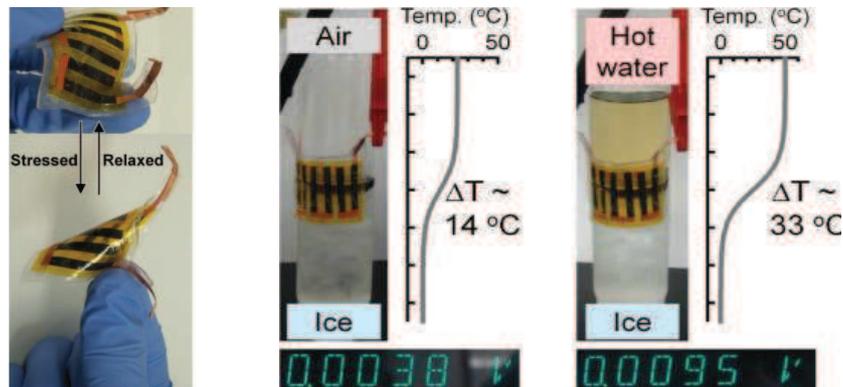


Figure I. 24. Module thermoélectrique flexible réalisé à partir des SWCNT dopé au tpp et au TCNQ.

Les SWCNT ont été déposés par compression sous vide. Le générateur a fourni une tension de 6 mV et une puissance de sortie de 110 nW pour un gradient de température de 20 K. Récemment Bae et al. (2016) [86] ont fabriqué un générateur à partir de l'hybride Te-PEDOT:PSS traité à l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ . Le dispositif a été conçu uniquement à partir du matériau dopée p et il est constitué de 32 pattes disposées en deux rangées (figure I. 25). Le but étant la génération de l'électricité à partir du corps humain : pour un  $\Delta T = 10$  K, le dispositif a généré environ 10 nW de puissance.

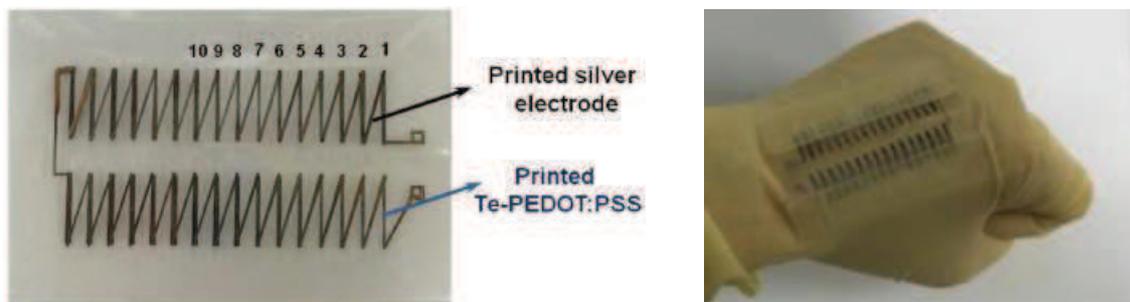


Figure I. 25. Module thermoélectrique composé de 32 pattes de Te-PEDOT:PSS sur deux rangées [86].

## II. 2. 4. Applications

Le spectre d'application de l'effet thermoélectrique est très étendu. La conversion de chaleur en électricité, ou vice-versa, peut être utilisée dans des secteurs tels que la santé, la défense, l'électronique grand marché, l'industrie, les équipements scientifiques, les énergies renouvelables et d'autres domaines. Cependant, le faible ZT des matériaux a longtemps contraint la thermoélectricité à viser des applications de niche comme la récupération de la chaleur pour alimenter l'électronique embarquée dans une automobile et réduire la consommation d'essence des voitures de luxe, des incinérateurs pour produire de l'électricité ou encore l'alimentation en énergie lors de missions spatiales (où l'on rencontre de larges différences de température).

Cependant, le marché des générateurs thermoélectriques a connu une augmentation ces dernières années (figure I. 26). En 2014, le revenu annuel des générateurs thermoélectriques avoisinait 40 millions \$US [95]; en 2016, les revenus ont doublé (plus de 90 millions \$US). IDTechEx estime que le revenu annuel des dispositifs thermoélectriques va approcher 1.1

milliards \$US en 2026 [95]. L'émergence des technologies révolutionnaires comme l'*Internet des objets* et les problèmes dus au réchauffement climatique feront probablement gagner de l'importance au marché des dispositifs thermoélectriques.

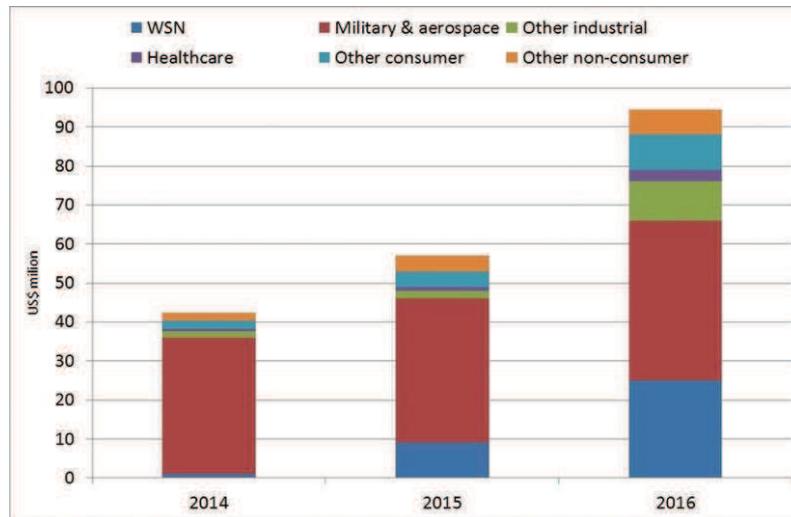


Figure I. 26. Revenus annuels du marché des dispositifs thermoélectriques selon IDTechEx [95].

#### **II. 2. 4. a. Thermoélectricité pour la production d'énergie renouvelable**

Dans le contexte actuel de l'accroissement de la population, de la consommation de biens, de l'industrialisation et de l'expansion des technologies, la consommation énergétique de la planète ne cesse d'augmenter. En 2014, il a fallu 13.699 Mtep d'énergie pour alimenter la planète en énergie [96] et l'on estime que ce chiffre va doubler en 2050. A ce jour, les combustibles fossiles, principale source d'énergie, sont à l'origine d'environ 81% de la production mondiale d'énergie électrique. En vertu du second principe de la thermodynamique, on peut affirmer qu'en grande partie les combustibles fossiles (environ 65%, figure I. 27), lors de leur exploitation dans une machine thermique, se dissipent en chaleur évacuée dans l'atmosphère et la biosphère. Ceci engendre des problèmes environnementaux bien connus comme le réchauffement climatique, ainsi que des difficultés pour conserver les ressources énergétiques non renouvelables. Afin de nous détacher des ressources carbonées fossiles, l'attention des chercheurs s'est portée sur les moyens de convertir diverses sources d'énergie (énergie solaire, nucléaire, hydroélectrique, marémotrice, énergie du vent...) en énergie électrique.

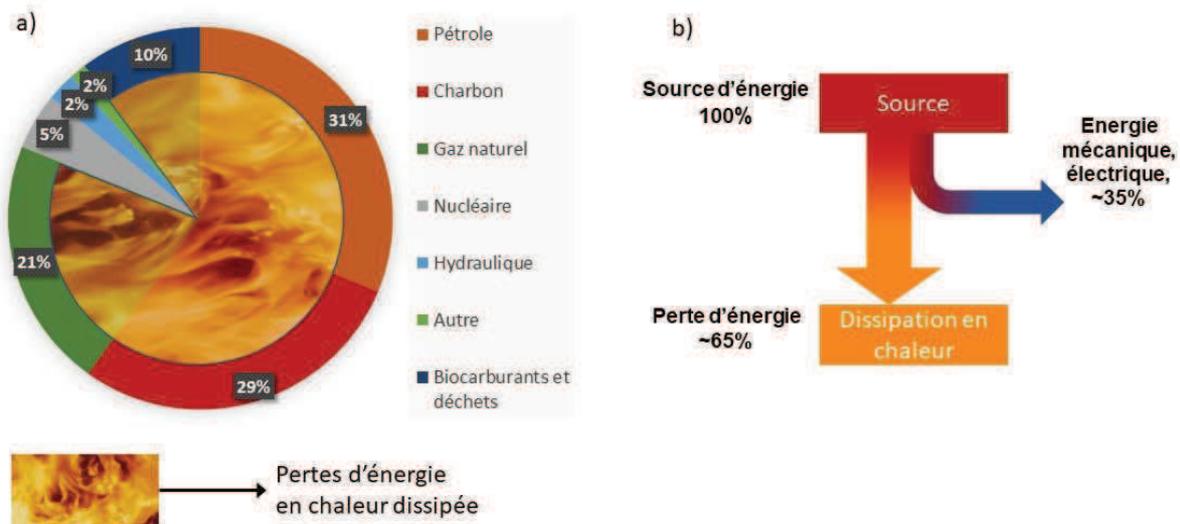


Figure I. 27. a) Production d'énergie mondiale en 2014 selon IEA-KeyWorld [96]; b) Conséquences du second principe de la thermodynamique – perte d'une grande partie d'énergie lors de la transformation en travail.

L'effet thermoélectrique associé à l'effet Seebeck permet de récupérer une partie de cette chaleur dissipée et de la transformer en énergie électrique. Il y a lieu d'espérer que le phénomène thermoélectrique puisse être l'une des technologies clés de la production d'énergie renouvelable. L'intérêt des générateurs thermoélectriques réside dans leur adaptabilité à la taille et à la forme des sources d'énergie. Il faut également prendre en compte le fait que les dispositifs thermoélectriques sont idéaux pour la récupération des basses températures, c'est-à-dire moins de 200 °C, qui constituent la grande partie (autour de 60%) des énergies thermiques dissipées [97], [98]. Les sources des basses températures dissipées dans l'environnement proviennent majoritairement des processus de production d'énergie et des processus industriels, des transports, des composants électroniques et des êtres biologiques. À ce jour, il n'existe pas de technologie de récupération d'énergie de basses températures économiquement viable, ni de dispositifs de petites dimensions. La thermoélectricité a le potentiel de satisfaire cette application. Cependant, il est très probable que dans le cadre de la production d'énergie, la thermoélectricité restera une application de niche comme le suggère C. B. Vining (2009) [99]. L'auteur exprime son scepticisme quant à l'utilité de la thermoélectricité pour lutter contre le réchauffement climatique et justifie son doute par la faible augmentation de l'efficacité de la conversion avec le ZT comme l'illustre la figure I. 28. Son argumentation se fonde sur le fait que même à des ZT ambitieux autour de 4, l'efficacité thermoélectrique est bien en-dessous des efficacités de conversion des technologies de conversion existantes ; et pour être compétitif, il faudrait des ZT supérieurs à 20 dont la probabilité est très faible.

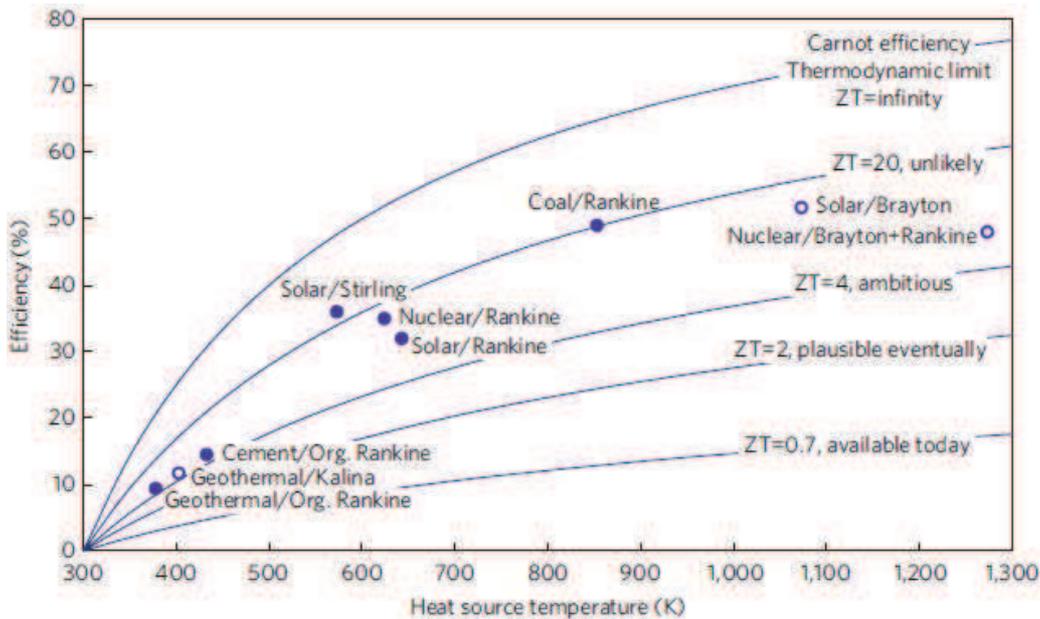


Figure I. 28. Comparaison des efficacités de conversion thermoélectrique (évolution en fonction de la température) avec d'autres technologies de conversion d'énergie [99].

Cependant, C. B. Vining, dans sa critique, considère la thermoélectricité comme une machine thermique en soi et la compare à d'autres générateurs électriques. Or, le potentiel d'application de la thermoélectricité réside dans des dispositifs thermoélectriques de petites dimensions appliqués aux générateurs électriques et dans sa complémentarité aux technologies de génération d'énergie.

#### II. 2. 4. b. Internet des objets.

La rupture technologique attendue depuis quelques années, l'internet des objets (IoT pour *Internet of Things*), aura un fort impact sur le marché de la plupart des technologies et des industries et sur tous les domaines de société en général. Une multitude de capteurs connectés par Internet *sans fil* assureront des interconnexions entre des milliards « d'objets » et de dispositifs. On arrivera ainsi à des réseaux sophistiqués et omniprésents en communication permanente activée par des équipements électroniques et des capteurs autonomes. Un plus grand nombre de dispositifs, c'est naturellement plus de données (ce qu'on appelle *Big Data*) et donc une information d'une plus grande précision. Gartner [100] prévoit qu'en 2020 on utilisera 25 milliards « d'objets » connectés. Avec les milliards de capteurs et de dispositifs électroniques autonomes qui existeront, des milliards de sources d'énergie seront nécessaires. Plusieurs types de sources d'énergie pouvant être employés pour alimenter les capteurs, le choix de la source doit se faire en fonction de la nature de l'information reçue (température, luminosité, humidité, pression, mouvement etc.). Naturellement, dans le cas d'analyses en température, les éléments thermoélectriques organiques/hybrides peuvent être utilisés pour alimenter les dispositifs IoT. Dans cette application, un module thermoélectrique présentera de nombreux avantages par rapport à une pile conventionnelle :

- Flexibilité et adaptation facile à la taille et la forme du capteur IoT.
- Maintenance non nécessaire.
- Durée de vie proche de l'infini, dans la mesure où le générateur thermoélectrique a été conçu correctement.

- Compatibilité avec la protection de l'environnement vu l'omniprésence prévue de l'IoT.
- Alimentation ne nécessitant aucun câblage.
- Capteurs IoT n'exigeant pas de puissances d'alimentation particulièrement élevées.

L'arrivée de l'*Internet des objets* pourrait faire passer la thermoélectricité (ainsi que d'autres technologies de récupération d'énergie) d'une application de niche vers un marché important, comme l'estiment NanoMarkets [101], IDTechEx [95] et d'autres [102].

La thermoélectricité organique et hybride offre un intérêt particulier pour la confection des textiles collecteurs d'énergie du corps humain [103]–[105]. En effet, la souplesse des matrices polymères et leur adhésion facile aux tissus pourront transformer les vêtements en interfaces de génération d'énergie électrique capables d'alimenter des équipements électroniques mobiles et intégrés dans les tissus.

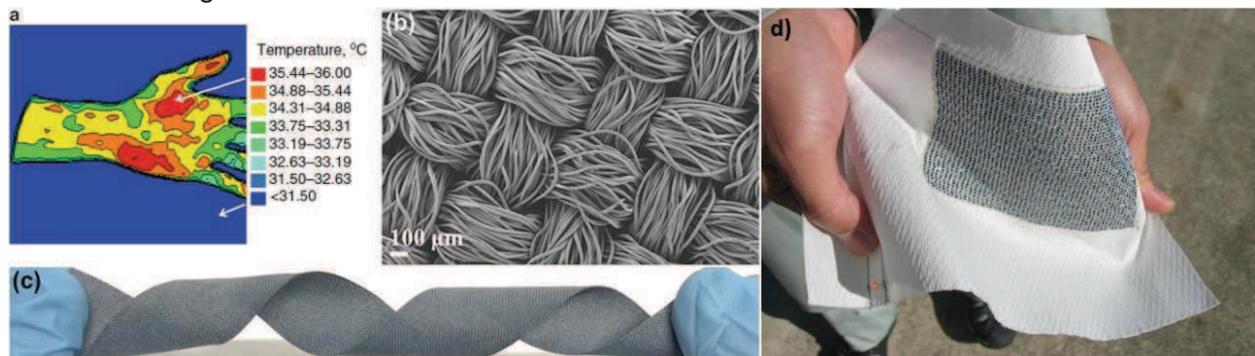


Figure I. 29. a) Distribution thermique d'une paume [106] ; b) Image MEB d'un tissu imprégné de PEDOT:PSS et c) photographie de textile de polyester après revêtement au PEDOT :PSS pour la thermoélectricité [103] ; d) semi-conducteurs organiques imprimés sur tissu (Sphelear Power).

L'intégration de générateurs thermoélectriques s'avère nécessaire dans les textiles intelligents (*E-Textiles*) pour alimenter les capteurs intégrés. Aujourd'hui, le domaine de la santé est particulièrement intéressé par cette technologie car les systèmes de détection permettront de surveiller les paramètres vitaux du corps humain. Les dispositifs thermoélectriques sont capables d'alimenter la majorité des capteurs d'analyses de santé qui en général demandent des puissances de moins de 1 mW [106].

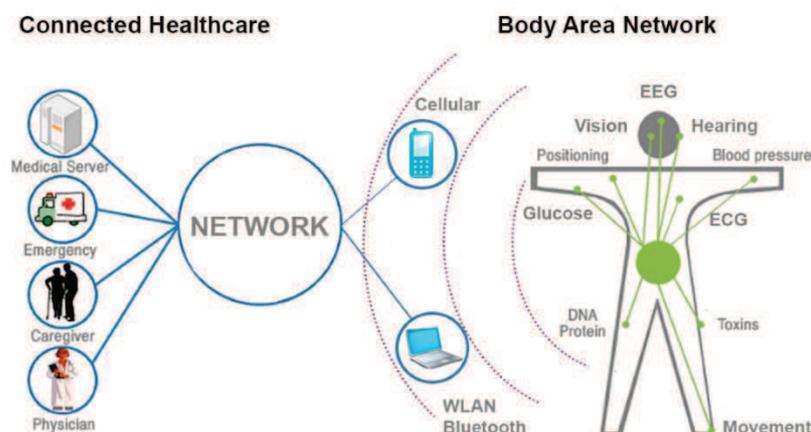


Figure I. 30. Capteurs intégrés dans les textiles sont adaptés aux variétés d'applications dans le domaine de santé et de sport [107].

Le domaine sportif est également un marché potentiel pour les capteurs thermoélectriques intégrés dans les vêtements. L'acquisition d'information sur l'état du corps en temps réel peut

aider les athlètes à organiser leurs entraînements et à mesurer leurs performances [108]. Des dispositifs thermoélectriques peuvent aussi effectuer une opération de refroidissement et de cette manière réguler la température du corps. En outre, de récents travaux ont montré qu'il était possible d'intégrer des matériaux thermoélectriques organiques dans des fibres textiles [103], [104], [106], [107] dont la soie. Des sociétés comme Hexoskin, Ralph Lauren et Google commercialisent déjà des vêtements intelligents [109].

### III. Conclusion.

Nous avons vu dans ce chapitre les bases du phénomène thermoélectrique au sein des matériaux semiconducteurs organiques et inorganiques, ainsi que le principe de fonctionnement des dispositifs thermoélectriques. Les matériaux organiques et hybrides présentent de très nombreux avantages par rapport à leurs partenaires inorganiques : le prix, la souplesse mécanique, la possibilité de procéder par des technologies de dépôt de pointe comme l'impression. De plus, les mécanismes de transports des matériaux organiques, bien qu'encore nécessitant plus de recherche et de compréhension, permettent dans une certaine mesure d'éviter l'exclusion mutuelle dans l'amélioration des performances thermoélectriques. En effet, moduler l'asymétrie de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi peut, pour certains matériaux, augmenter simultanément le pouvoir thermoélectrique (coefficient Seebeck) et la conductivité électrique. De plus, la grande majorité des matériaux carbonés ne sont pas soumis à la loi de Wiedemann-Franz. Cela a pour conséquence qu'augmenter la conductivité électrique d'un matériau organique ou hybride n'aura pas ou peu d'influence sur sa conductivité thermique.

L'émergence de nouvelles technologies connectées ouvrent des marchés nouveaux à la thermoélectricité. Là aussi, les matériaux organiques et hybrides offrent potentiellement de nombreux avantages et de flexibilité et d'intégration pour de telles applications. Nous avons vu le progrès rapide des valeurs de ZT des matériaux organiques et hybrides ces dernières années. Cependant, la synthèse d'une partie importante de ces matériaux rend le transfert à la technologie d'impression très difficile ou voire impossible. Cela se traduit par un manque d'études sur les dispositifs thermoélectriques à bases de matériaux organiques et hybrides. Nous avons également vu le problème d'instabilité des matériaux organiques, surtout dopés n, empêchant ainsi un bon nombre de matériaux organiques d'être appliqués à la thermoélectricité.

Le ZT étant en pleine croissance, dans ce projet de thèse nous allons adresser les deux principaux obstacles qui freinent au développement de la thermoélectricité organique et hybride : les procédés et transfert à la technologie d'impression pour la fabrication de dispositifs thermoélectriques.

## **Chapitre II. Développement de matériaux thermoélectriques.**

## Chapitre II. Développement de matériaux thermoélectriques.

### I. Instrumentations et techniques de mesures.

#### I. 1. Mesure de la conductivité électrique.

Dans ce manuscrit, la conductivité électrique est mesurée par la méthode classique des 4 pointes. Le nom de cette technique de mesure vient du principe de l'appareil qui est constitué de quatre pointes (reliées à une source de courant et à un voltmètre). Les quatre pointes sont équidistantes et alignées. Un courant constant est injecté à travers deux pointes et la chute de potentiel est mesurée par le voltmètre. Le principe de cette technique de mesure est illustré sur la figure II. 1.

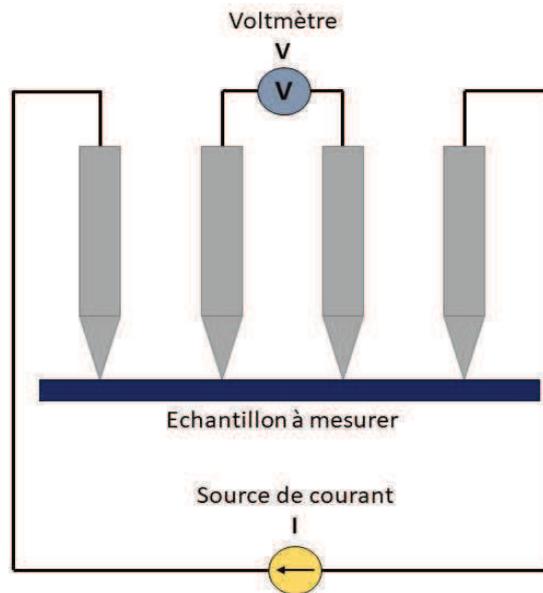


Figure II. 1. Principe de mesure de la conductivité électrique par la méthode des 4 pointes.

Si l'épaisseur  $d$  de l'échantillon est négligeable par rapport à ses autres dimensions, ce qui est le cas des couches minces, on peut alors utiliser l'expression de la résistance de surface  $R_{\square}$ :

$$R_{\square} = K \frac{V}{I} \quad (\text{Eq. II. 1. 1})$$

$R_{\square}$  est exprimée en  $\Omega/\square$ ,  $I$  est le courant injecté (A),  $V$  est la chute de tension mesurée (V) et  $K$  est un facteur géométrique qui dépend du positionnement des pointes. Dans notre cas,  $K = \pi/\ln(2)$ , donc  $K = 4.532$ .

La conductivité électrique  $\sigma$  est alors calculée avec l'expression :

$$\sigma = \frac{1}{R_{\square}d} \quad (\text{Eq. II. 1. 2})$$

La mesure de la conductivité électrique ( $\text{Scm}^{-1}$ ) minimale est limitée à  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  pour des couches d'épaisseur de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire que la  $R_{\square}$  maximale possible à mesurer avec notre équipement de 4 pointes est de l'ordre de  $10^{10} \Omega/\square$ .

#### I. 2. Mesure du coefficient Seebeck.

Le banc de mesure du pouvoir thermoélectrique a été monté dans notre laboratoire. La mesure s'effectue grâce à deux pointes chauffantes munies de thermocouples et reliées à un électromètre Keithley 617. Le calcul du coefficient de Seebeck  $S$  est obtenu à partir de l'expression suivante :

$$S = -\frac{\Delta V_1 - \Delta V_0}{\Delta T_1 - \Delta T_0} \quad (\text{Eq. II. 1. 3})$$

où  $\Delta V_0$  est la tension *offset* mesurée quand la différence de température entre les deux pointes  $\Delta T_0$  est inférieure à 2K ;  $\Delta V_1$  est la mesure de la différence de potentiel de Seebeck lorsqu'une pointe est chauffée jusqu'à l'obtention d'une différence de température  $\Delta T_1$  supérieure à 9K.

### I. 3. Mesure d'épaisseur de couches minces.

Les épaisseurs des échantillons ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre mécanique (Bruker Dektak). Cette technique repose sur un balayage de la surface de l'échantillon par une fine pointe d'un diamètre de 25  $\mu\text{m}$ . La variation d'épaisseur est enregistrée par la position de la pointe, et l'épaisseur de l'échantillon peut être déterminée par la mesure d'une marche entre la hauteur de la couche mince déposée et le substrat. Cette marche peut être réalisée mécaniquement en effectuant une rayure à l'aide d'un scalpel si le substrat est dur (verre).

### I. 4. Diffractométrie de rayons X (DRX).

La DRX est une technique d'analyse utilisée pour l'identification de la phase cristalline et des dimensions de la maille élémentaire d'un matériau. On peut ainsi étudier la structure cristalline et l'espacement entre atomes dans un cristal. Le principe de la DRX repose sur l'observation de l'angle de diffraction des rayons X lors de leur interaction avec le cristal. Les longueurs des ondes X sont comparables aux espacements interatomiques (autour de l'angström (Å)) pour assurer des diffractions à des angles assez grands.

L'observation des rayons X diffractés par le réseau cristallin a été expliquée par W. L. Bragg et M. von Laue [17]. On suppose que les atomes sont arrangés en séries de plans parallèles et espacés d'une distance  $d$ . Le faisceau incident est dans le plan de la figure II. 2, et chaque plan réfléchit une petite fraction du faisceau incident. Les interférences des photons diffractés vont être constructives ou destructives. Lors d'une interférence constructive les ondes diffractées pourront être observées. La différence de marche entre les ondes réfléchies des plans adjacents est égale à  $2d \sin(\theta)$  où  $\theta$  est l'angle entre l'onde (incidente ou réfléchie) et le plan atomique.

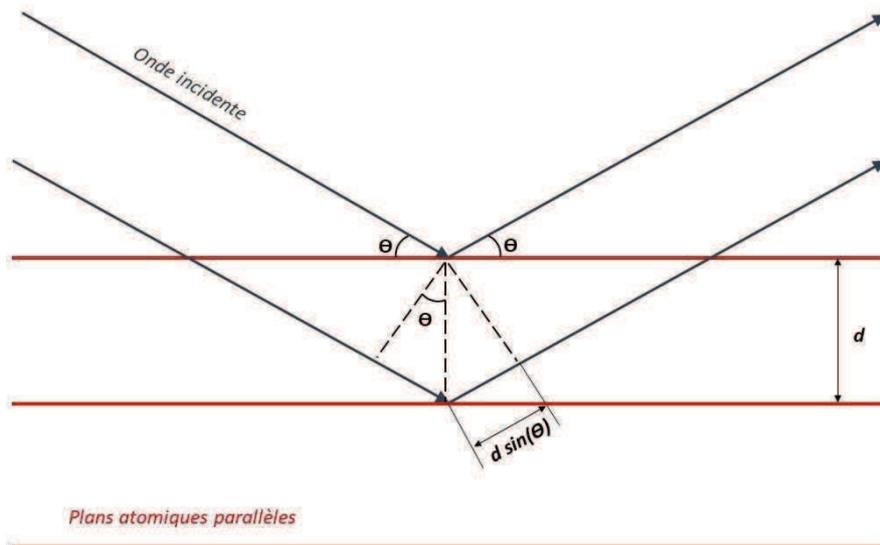


Figure II. 2. Principe de diffraction de Bragg.

Pour qu'une interférence constructive ait lieu, la différence de marche doit être proportionnelle à un entier  $n$  multiplié par la longueur d'onde  $\lambda$ . Ces conditions se réunissent sous la Loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{Eq. II. 1. 4})$$

La Loi de Bragg est la conséquence de la périodicité spatiale du réseau cristallin. Les diffractions peuvent être observées seulement pour des longueurs d'onde  $\lambda \leq 2d$ , d'où l'utilisation des rayons X pour l'onde incidente.

Typiquement un diffractomètre de rayons X est constitué d'un tube générateur de rayons X, d'un porte-échantillon et d'un capteur de rayons X. La génération de rayons X se fait dans un tube en appliquant un courant électrique qui chauffe un filament. Ce filament chauffé générera des électrons. Ces électrons seront accélérés à l'aide d'une cathode vers une cible. Le bombardement de la cible par les électrons produira des rayons X de longueurs d'ondes spécifiques au matériau dont la cible est constituée (Cu, Mo, Cr...) et ce spectre, à son tour, se compose de plusieurs éléments dont les raies  $K_\alpha$  et  $K_\beta$ . Le spectre est ensuite filtré afin de produire des rayons X monochromatiques. L'onde X monochromatique est ensuite projetée directement sur l'échantillon (souvent sous forme de poudre) et est diffractée vers le capteur qui enregistrera l'intensité des rayons réfléchis. Le porte-échantillon est en rotation sous un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident et le capteur en rotation sous un angle de  $2\theta$ . Ainsi, on obtient un diagramme de spectre d'intensité en fonction de  $2\theta$ .

Les analyses DRX ont été menées avec un SIEMENS D5000 (Bruker) utilisant une cible de cuivre (rayonnement  $\text{Cu } K_\alpha$  (1,5418 Å)).

## II. Matériau de type p.

Dans cette section nous présentons les résultats du travail mené sur l'étude et l'optimisation des propriétés thermoélectriques de matériaux de type p. Dans cette thèse, nous avons sélectionné le polymère PEDOT:PSS, car c'est l'un des polymères les plus importants et les plus performants dans plusieurs domaines de l'électronique et particulièrement en thermoélectricité [56], [70], [110], [111] (cf. Chapitre I, section II. 2. 3. « Etat de l'art ») en raison de ses nombreuses qualités. Ce sont des qualités qui se traduisent par la stabilité robuste du PEDOT:PSS à l'air ambiant, son prix, sa stabilité thermique (jusqu'à environ 200°C [112]), sa disponibilité sous forme liquide en dispersion, sa facilité de dépôt en couche mince, son excellente flexibilité mécanique et sa conductivité électrique élevée. Un autre avantage capital est sa vaste disponibilité commerciale sous différentes formulations dont certaines seront exposées plus loin dans ce chapitre.

### II. 1. PEDOT:PSS.

Le PEDOT:PSS est le mélange d'un conducteur ionique le poly(3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT) qui est un dérivé de polythiophène (PTH) et d'un dopant acide le poly(styrène sulfonate) (PSS) (figure II. 3). En effet, le PSS agit en tant que dopant (contre-ion) par oxydation des chaînes de PEDOT; le PSS joue aussi le rôle d'émulsifiant et aide à stabiliser les chaînes de PEDOT dans son milieu de dispersion (l'eau). En effet, le PEDOT:PSS, comme la grande majorité des polymères dopés, est insoluble en raison des interactions électrostatiques entre le dopant et le polymère. Ceci est un inconvénient et actuellement, pour résoudre ce problème, on disperse des chaînes du polymère et de son dopant dans un milieu liquide (par ex. l'eau) à l'aide d'un émulsifiant.

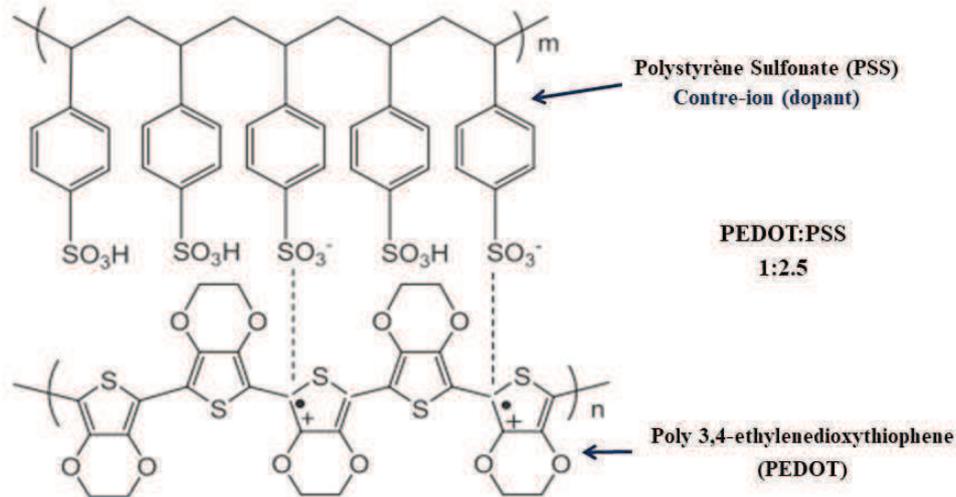


Figure II. 3. Composantes du PEDOT:PSS.

### II. 1. 1. Différentes formulations du PEDOT:PSS.

Le groupe Heraeus a été au cœur du développement et de la distribution de diverses formes de PEDOT:PSS en adaptant ce polymère à des applications variées de l'électronique organique. Nous avons mis à l'épreuve plusieurs formulations de PEDOT:PSS dont nous disposons au sein du laboratoire :

- **PH500**, peu visqueux (8-25 mPas) et moins conducteur que les autres formulations, ce type de PEDOT:PSS est particulièrement utilisé en tant que transporteur de trous dans les cellules solaires organiques.
- **PH1000**, d'une composition proche du PH500 ayant une plus grande conductivité électrique et une plus grande viscosité (15-50 mPas). C'est le PEDOT:PSS standard de recherche en thermoélectricité organique en raison de ses propriétés électriques. En conséquence, il est aussi le PEDOT:PSS principal que nous avons utilisé durant cette thèse.
- **P HC V4**, utilisé en tant qu'électrode et surtout dans des méthodes de dépôt couche par couche (layer by layer). C'est la version très visqueuse du PEDOT:PSS (100 - 250 mPas).
- **F010**, utilisé dans la fabrication de cellules photovoltaïques inverses. Les additifs ajoutés par le fabricant rendent cette composition adhésive à des surface organiques, permettant le dépôt sur des couches organiques.
- **P JET 700**, préalablement adapté pour l'impression jet d'encre par le fabricant.
- **Poly Ink HC**, très conductrice, cette formulation contient des nanotubes de carbone 'multi wall' et est formulée spécifiquement pour l'impression jet d'encre par le fabricant.

Toutes ces formulations de PEDOT:PSS sont sous forme de dispersions colloïdales aqueuses où la matière solide (le polymère) fait 1-1.3% de la masse totale de la dispersion. Ces catégories de PEDOT:PSS ont été achetées et reçues du fabricant (Heraeus) et directement utilisées.

## II. 2. L'accroissement de l'ordre morphologique du PEDOT:PSS.

### II. 2. 1. Mélange du PEDOT:PSS avec le DMSO.

L'ajout de certains solvants polaires comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou l'éthylène glycol (EG) dans le PEDOT:PSS augmente la conductivité électrique du PEDOT:PSS de plusieurs

ordres de grandeur [56], [111], [113]–[115]. Lors d'un tel traitement, la concentration de porteurs de charge ne varie pas et les solvants diélectriques semblent plutôt avoir un effet sur la mobilité des charges. Ce type de traitement est souvent appelé « dopage secondaire ». L'une des interprétations communément évoquées est le possible changement structural du polymère, qui passe d'une conformation aléatoire à une conformation linéaire quasi unidimensionnelle et à une plus grande continuité entre les grains riches en PEDOT, favorisant ainsi le transport de charges intra-chaînes et inter-chaînes [115], [116] (figure II. 4). D'autres interprétations ont été proposées, s'appuyant sur l'hypothèse qu'un solvant à constante diélectrique élevée induit un effet d'écran entre la chaîne ionique PEDOT et le contre-ion PSS [114]. Cet écrantage est supposé réduire les interactions coulombiennes entre les charges négatives du PSS et les charges positives du PEDOT, ce que favoriserait le transport des charges et augmenterait la conductivité électrique. Dans cette partie nous allons présenter nos résultats sur l'effet d'ajout du solvant diélectrique à plus grande constante diélectrique – le DMSO (47.24 à température ambiante), qui s'est montré plus efficace par rapport aux autres solvants (EG, DMF).

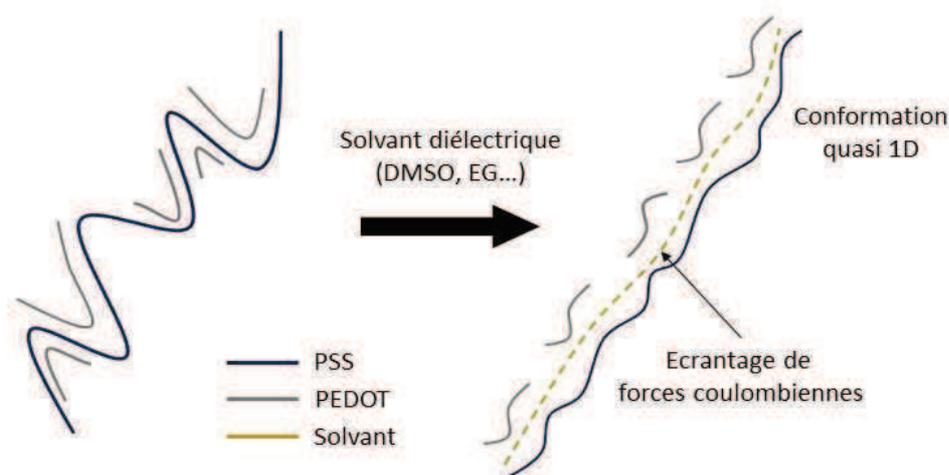


Figure II. 4. Hypothèses de changements morphologiques dans le PEDOT:PSS.

#### ▪ Méthode expérimentale.

##### *Dépôt de couches de PEDOT:PSS.*

Les dispersions ont été déposées par spin coating sur des substrats de verre, préalablement nettoyés dans un bain d'ultrason à l'acétone, puis éthanol et puis isopropanol pendant 45 minutes. Les substrats de verres ont également été traités à l'UV-ozone pendant 5 minutes pour obtenir une meilleure adhésion du polymère au substrat. Les paramètres de rotation du spin coating ont été choisis de manière à obtenir des films relativement épais (90 nm minimum) et homogènes ( $\pm 5$  nm). Les échantillons ont ensuite été recuits sur une plaque chauffante à 130 °C à l'air ambiant pendant 10 minutes avant que leurs caractéristiques thermoélectriques soient mesurées.

##### *Mélange avec le DMSO.*

Le solvant diélectrique (DMSO, liquide) est directement ajouté dans la dispersion du PEDOT:PSS. La quantité du solvant à ajouter est déterminée par le rapport volumique %volume/volume (solvant (DMSO)/(solvant (DMSO) + PEDOT:PSS (dispersion dans l'eau))). Le dépôt du mélange est ensuite effectué comme décrit ci-dessus.

▪ **Résultats.**

L'effet de l'addition du DMSO sur la conductivité électrique est illustré sur la Figure II. 5(a), où l'on a représenté la variation de la conductivité  $\sigma$  pour différents pourcentages de volumes ajoutés entre 0% et 10%. Les résultats présentés sont les valeurs moyennes arithmétiques de l'ensemble de valeurs mesurées expérimentalement ; la barre d'erreur est l'écart type calculé à partir de cet ensemble de valeurs expérimentales. Dans le cas du PEDOT:PSS 'PH1000' sans solvant ajouté, la valeur de  $\sigma$  est initialement de  $0,37 \pm 0,2 \text{ Scm}^{-1}$ . La conductivité électrique commence à augmenter avec l'ajout progressif du solvant et passe par un maximum autour de  $756 \pm 50 \text{ Scm}^{-1}$  pour 5% de volume de DMSO ajouté. On trouve le même comportement pour les formulations P HC V4 et PH 500. Cette amélioration n'a pas été observée pour les trois autres formulations (F010, P JET 700 et Poly Ink HC) qui, d'après leur fiche technique, contiennent déjà des additifs dont nous ne connaissons pas la nature et qui sont probablement déjà dosés pour fournir une conductivité optimale (tableau II. 1).

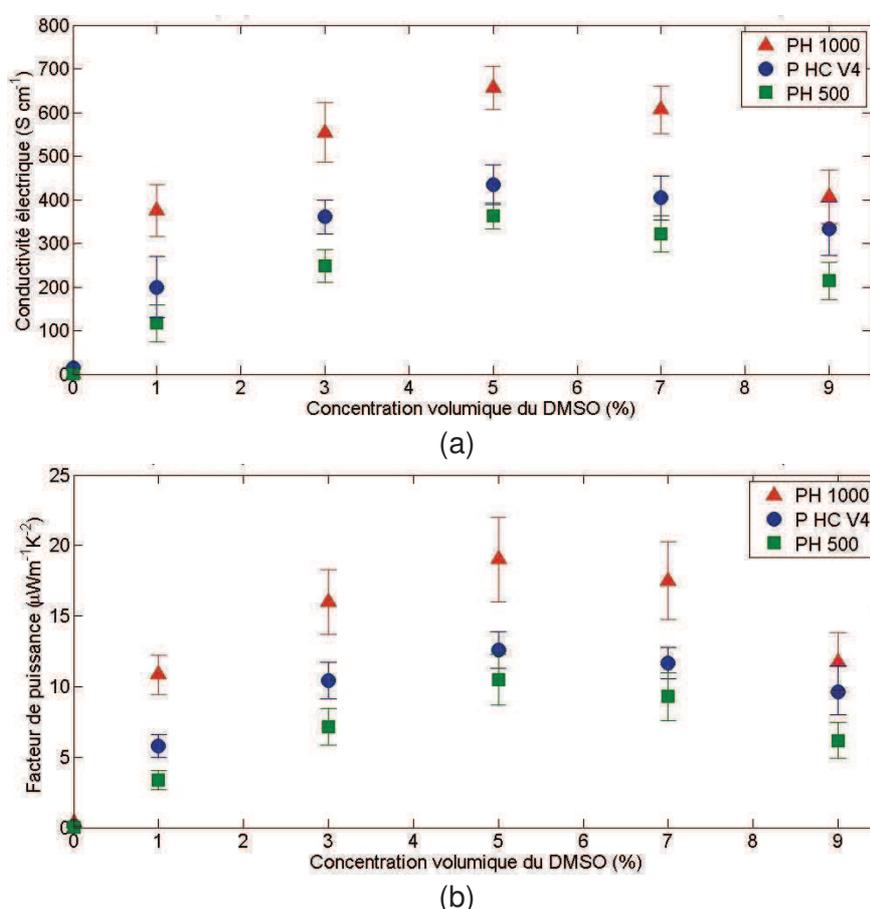


Figure II. 5. Evolution des propriétés thermoélectriques du PEDOT:PSS en fonction de la quantité de DMSO ajouté: (a) conductivité électrique (b) Facteur de puissance.

Cette amélioration conséquente de  $\sigma$  avec l'ajout de ces solvants n'a aucune influence sur le pouvoir thermoélectrique du PEDOT:PSS 'PH1000', qui reste relativement constant autour de  $17 \mu\text{VK}^{-1}$ . Ceci indique que l'augmentation de la conductivité électrique du polymère lors de l'addition du DMSO provient de l'arrangement de la morphologie du polymère associé à une augmentation de la mobilité des charges, et non à la concentration des porteurs de charge, car le coefficient Seebeck dépend aussi de la position du niveau de Fermi et donc du dopage. Dans le Chapitre I (section II. 2. 1.) la question de la possibilité d'augmenter simultanément la conductivité électrique et le coefficient Seebeck avec la mobilité des charges a été évoquée.

Dans cette étude de dopage secondaire, le coefficient Seebeck  $S$  ne diminue pas avec l'augmentation de  $\sigma$ , ce qui veut dire que l'exclusion mutuelle n'entre pas en jeu. Cependant,  $S$  n'augmente pas non plus avec l'ajout du DMSO comme on pourrait l'espérer dans le cas de la diminution du désordre ; ceci peut s'expliquer par le fait que la densité d'états électroniques (DOS) au niveau de  $E_F$  dans le PEDOT:PSS ne varie pas de manière significative (voir chapitre I, section II. 2.).

Par ailleurs, l'augmentation du Facteur de puissance (PF) est donc essentiellement reliée à la croissance de  $\sigma$  (figure II. (b)). Le maximum du PF est atteint à 5% du DMSO ajouté, qui, pour le PH 1000, est égal à  $19 \pm 4 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ .

Tableau II. 1. Propriétés thermoélectriques de différentes formulations du PEDOT:PSS (recuit à l'air à 130°C).

<b>PEDOT:PSS</b>	<b><math>\sigma</math></b> ( $\text{Scm}^{-1}$ )	<b>Seebeck</b> ( $\mu\text{VK}^{-1}$ )	<b>PF</b> ( $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ )
<b>PH500</b>	$5 \cdot 10^{-2}$	$14 \pm 2$	$10^{-4}$
<b>PH500 +5%DMSO</b>	$363 \pm 30$	$14 \pm 2$	$7,1 \pm 2$
<b>PH1000</b>	$0,37 \pm 0,2$	$17 \pm 2$	$10^{-2}$
<b>PH1000 +5% DMSO</b>	$656 \pm 50$	$17 \pm 2$	$19 \pm 4$
<b>P HC V4</b>	0,14	$14 \pm 2$	$10^{-2}$
<b>P HC V4+5% DMSO</b>	$435 \pm 30$	$14 \pm 2$	$8,5 \pm 3$
<b>P Jet 700</b>	$658 \pm 50$	$17 \pm 2$	$19 \pm 4$
<b>F 010</b>	$122 \pm 15$	$14 \pm 2$	$2,4 \pm 1$
<b>Poly Ink HC (contient des nanotubes de carbone)</b>	$272 \pm 20$	$14 \pm 2$	$5,3 \pm 2$

## II. 2. 2. Traitement thermique du PEDOT:PSS/DMSO (PH1000).

La stabilité thermique et l'influence du recuit sur la morphologie du PEDOT:PSS ont déjà été étudiées et discutées dans la littérature [111], [117], [118]. Un traitement thermique peut avoir des effets bénéfiques sur les performances du PEDOT:PSS. Dans cette partie on vise à identifier la température et les conditions de recuit des couches de PEDOT:PSS optimales à partir des propriétés thermoélectriques.

### ▪ Méthode expérimentale.

Les films de PEDOT:PSS/DMSO (5%) (PH1000) sont placés sur une plaque chauffante où l'on fait varier la température de 0 à 250°C sous différentes conditions atmosphériques. Le

recuit des échantillons a été mené soit à l'air ambiant soit sous atmosphère neutre en boîte à gants ( $N_2$ ). Ensuite, les échantillons sont enlevés de la plaque et laissés au repos pendant environ 15 minutes pour refroidir avant d'être caractérisés.

### ▪ Résultats.

Dans un premier temps il sera judicieux de préciser que, d'après nos expériences, la durée du recuit au-delà de 5 minutes n'a pas d'effet significatif sur les propriétés mesurées de nos échantillons de PEDOT:PSS/DMSO. Nous avons donc fixé la durée du recuit à 5 minutes, que nous considérons suffisante pour la suite des analyses.

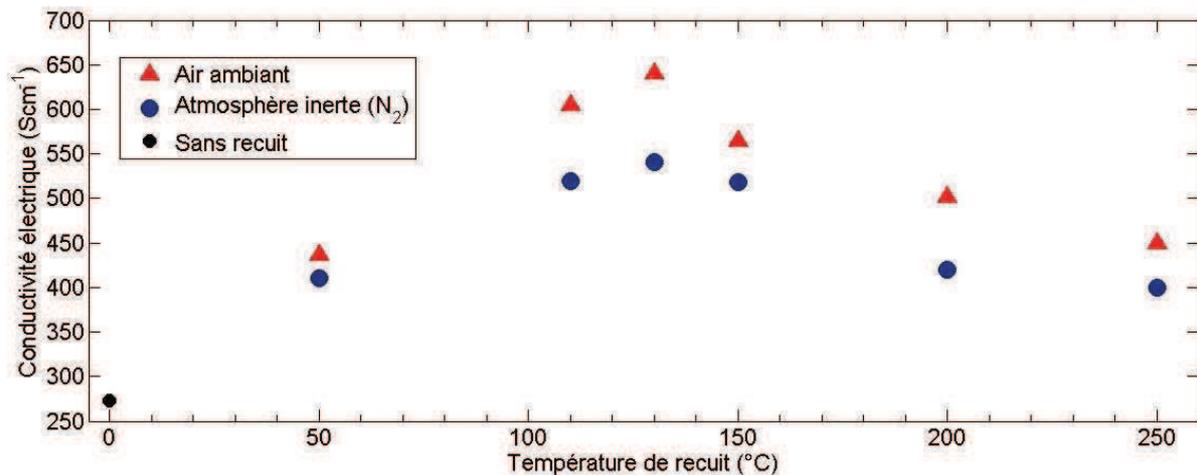


Figure II. 6. Conductivité électrique en fonction de la température de recuit sous différentes conditions atmosphériques.

La figure II. 6 montre l'évolution de  $\sigma$  avec la température de recuit. La conductivité électrique augmente avec la température jusqu'à  $130^\circ C$  sous les deux conditions atmosphériques. A des températures supérieures à  $130^\circ C$ ,  $\sigma$  a tendance à diminuer. La chute de la conductivité électrique est principalement en raison de la destruction de liaisons ioniques entre les chaînes de PEDOT et de PSS [112]. L'échantillon subit une altération progressive en surface visible à l'œil nu, particulièrement à des températures proches de  $200^\circ C$ . Par ailleurs, on peut également noter que l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant pendant le recuit favorise une légère augmentation de la conductivité électrique par rapport au recuit sous atmosphère neutre. En effet, lors du recuit à l'air, il est possible que l'oxygène de l'air ambiant réagisse avec le film du PEDOT:PSS et, en raison de sa forte électronégativité, contribue au dopage en oxydant davantage le polymère.

La figure II. 7 montre une constance dans l'amplitude du coefficient Seebeck en fonction de la température de recuit jusqu'à environ  $150^\circ C$ . Pour des températures supérieures à  $150^\circ C$ , le coefficient Seebeck diminue suite à une dégradation du matériau à partir de cette température.  $S$  est en moyenne légèrement supérieur pour les échantillons recuits sous atmosphère neutre ; ceci peut s'expliquer par l'absence d'oxygène et d'oxydation du PEDOT lors du recuit, ce qui n'altérera pas la concentration des porteurs de charge du PEDOT:PSS.

En traçant la courbe du facteur de puissance en fonction de la température de recuit (figure II. 8), on note une allure similaire à celle de la conductivité électrique. Par conséquent, on fixera par la suite un traitement thermique du PEDOT:PSS autour de  $130^\circ C$  à l'air ambiant, ce qui semble bien convenable pour les performances thermoélectriques. Le facteur de puissance à  $130^\circ C$  de recuit est autour de  $19 \mu W m^{-1} K^{-2}$ .

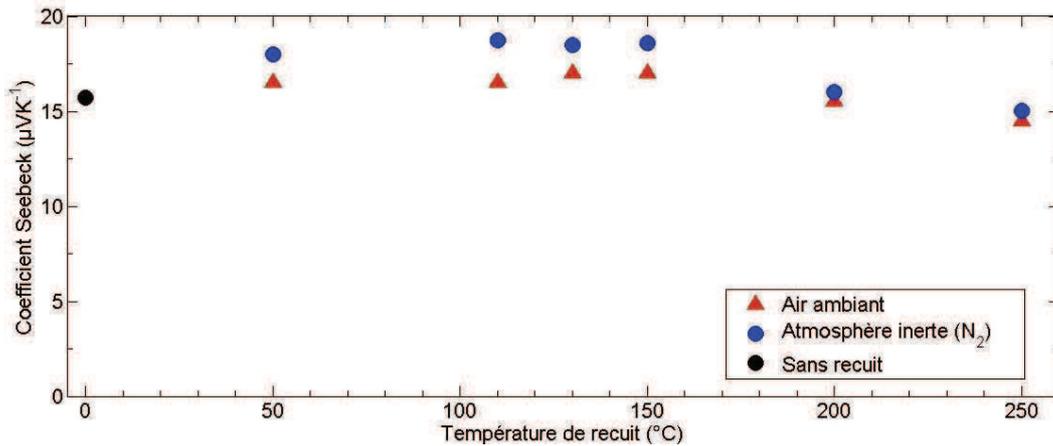


Figure II. 7. Coefficient Seebeck en fonction de la température de recuit sous différentes conditions atmosphériques.

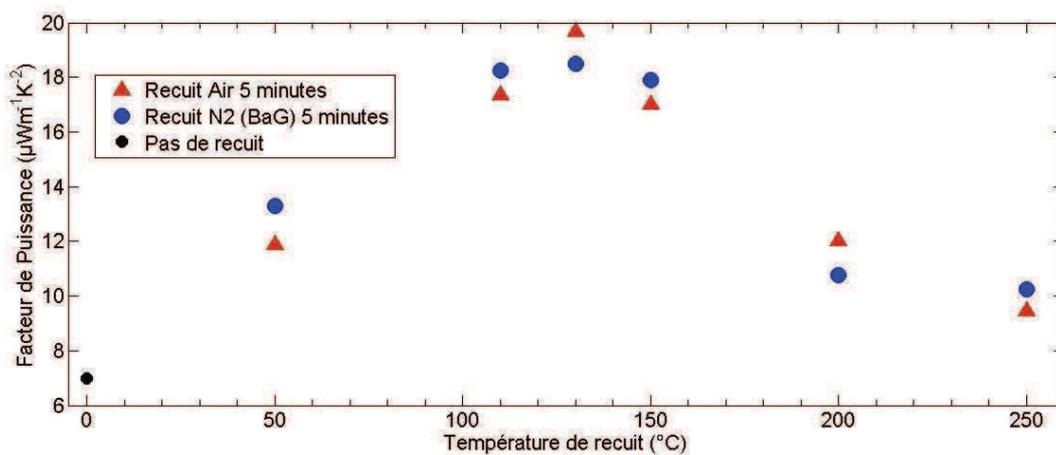


Figure II. 8. Facteur de puissance en fonction de la température de recuit sous différentes conditions atmosphériques.

### II. 2. 3. Dédopage sélectif du PEDOT:PSS/DMSO par traitement dans l'éthylène glycol.

La probabilité de dopage des semi-conducteurs organiques est faible. Par conséquent, des hautes concentrations de dopants sont habituellement employées lors du dopage de matériaux organiques. Dans le cas du PEDOT:PSS, comme cela a été mentionné ci-dessus, le ratio massique polymère-dopant est de 1:2,5. Le PSS est donc la composante dominante et certaines chaînes de PSS non-ionisées n'agissent plus en tant que dopants, mais peuvent bloquer ou diffuser le transport de porteurs de charge (figure II. 9). Par conséquent, il y a une quantité de PSS en excès qui limite la mobilité des porteurs de charge.

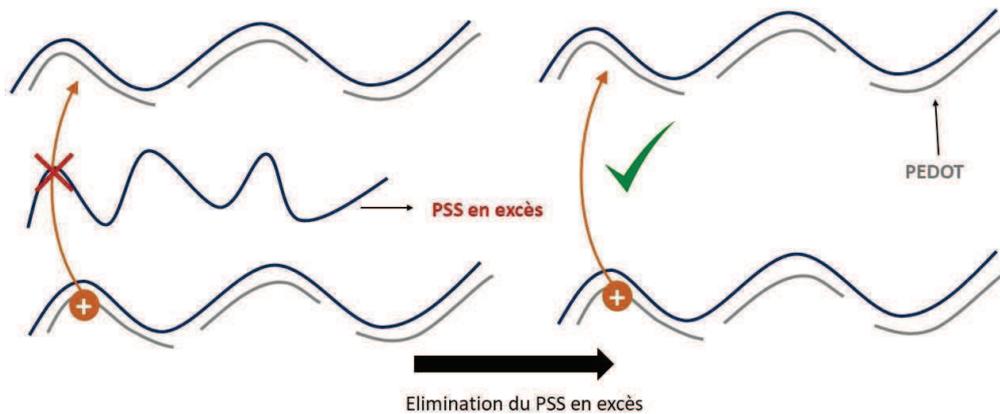


Figure II. 9. L'élimination du PSS en excès favorise la mobilité des trous.

Nous avons tenté d'éliminer le PSS en excès en empruntant la méthode du dédopage sélectif proposée par Kim et al. (2013) [71]. Le dédopage sélectif se réalise en immergeant les couches de PEDOT:PSS dans un bain d'éthylène glycol. La nature hydrophile de l'EG permet de séparer le PSS hydrophile du PEDOT hydrophobe, permettant ainsi l'élimination du PSS en excès.

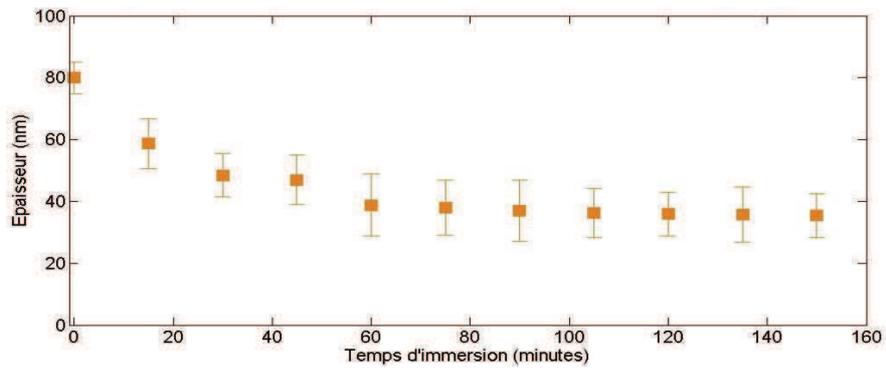
#### ▪ Méthode Expérimentale.

La dispersion de PEDOT:PSS (+5%vol DMSO) a été préalablement filtrée au moyen d'un filtre PTFE 450 nm. Les couches de PEDOT:PSS (PH1000+5%DMSO) ont été déposées par spin-coating et, après un recuit de 5 minutes à 130°C à l'air ambiant, les couches sont immergées dans un bain d'éthylène glycol et laissées pour un temps défini (allant jusqu'à 150 minutes). Une fois les échantillons sortis du bain après traitement, les restes du solvant sur la surface de la couche sont éliminés à l'aide d'un flux d'azote.

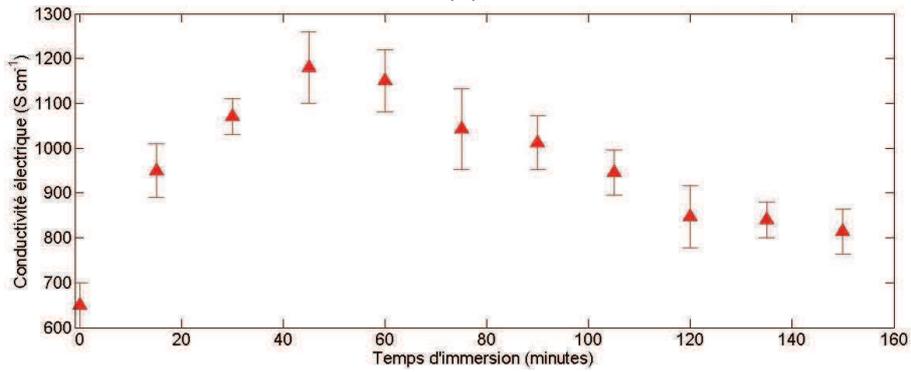
#### ▪ Résultats.

D'après nos expériences, le traitement à l'EG réduit l'épaisseur des couches de PEDOT:PSS ( $80 \pm 5$  nm) progressivement avec le temps jusqu'à environ 60 minutes d'immersion (figure II. 10(a)) où l'épaisseur a diminué de moitié ( $38 \pm 10$  nm). Au-delà de 60 minutes, l'épaisseur demeure relativement constante et ne diminue plus. La diminution de l'épaisseur suggère qu'une partie de PSS a bien été éliminée de la couche. La figure II. 10(b) montre l'augmentation de la conductivité électrique jusqu'à 60 minutes d'immersion. Ceci suggère que la partie de PSS ayant été retirée ne participe ni au transport des charges ni au dopage du PEDOT. Par ailleurs, le coefficient Seebeck (figure II. 10(c)) augmente légèrement au bout de 45 minutes pour atteindre  $24 \pm 3 \mu\text{VK}^{-1}$  et semble se stabiliser à des temps supérieurs, ce qui confirme que le PSS ayant été éliminé par traitement à l'EG ne participait pas au dopage du PEDOT car avec l'élimination d'une fraction de PSS, la densité de trous n'a pas diminué.

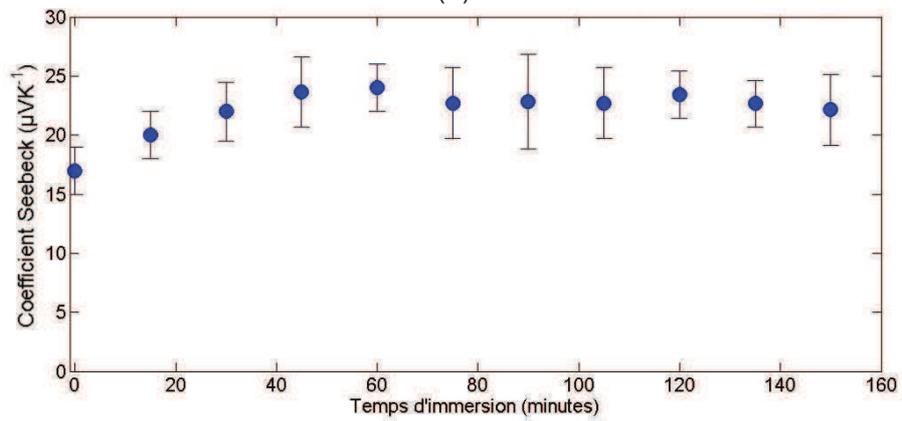
Pour une immersion d'environ 45 minutes, la couche de PEDOT:PSS atteint un facteur de puissance approchant en moyenne  $65 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  (figure II. 10(d)). La valeur maximale est de  $72 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ , ce qui est équivalent à un ZT proche de 0,1 (si on présume la conductivité thermique de  $0.34 \text{ (Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$  [71], [118]–[120]) Ce résultat constitue une nette amélioration des performances thermoélectriques obtenues par rapport au PEDOT:PSS/DMSO. Cependant ces résultats ne sont pas au niveau des résultats rapportés par Kim et al. (2013) [71] ; avec la même procédure, Kim et al. (2013) rapportent l'augmentation de S jusqu'à  $76 \mu\text{VK}^{-1}$  avec un facteur de puissance élevé autour de  $450 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  et un ZT de 0,42.



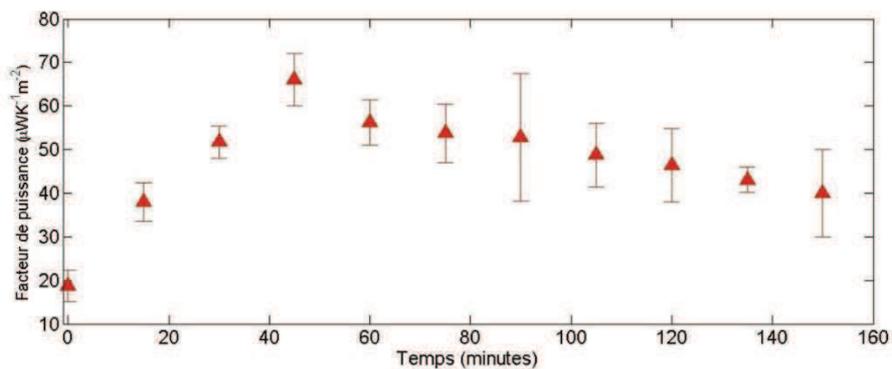
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure II. 10. Evolution des paramètres thermoélectriques du PEDOT:PSS en fonction du temps d'immersion dans l'EG: (a) épaisseur, (b) conductivité électrique, (c) coefficient Seebeck, (d) facteur de puissance.

Le processus de dédopage sélectif par traitement à l'EG et l'addition d'un solvant polaire dans le PEDOT:PSS ont quelques similarités dans leurs buts et résultats. En effet, les deux traitements visent à agrandir l'ordre morphologique du PEDOT:PSS, l'un par élimination du PSS en excès et l'autre par reconfiguration des chaînes de PEDOT en structure unidimensionnelle. Pour ces deux méthodes d'optimisation du ZT, on observe surtout l'absence de l'exclusion mutuelle. De ce fait, ces deux traitements sont qualifiés de « dopages secondaires ».

### **II. 3. Modulation de la concentration de porteurs de charge dans le PEDOT:PSS/DMSO.**

Dans cette section, nous allons explorer une stratégie différente de celle étudiée au début de ce chapitre. Cette fois, pour augmenter le ZT on modifie la concentration de porteurs de charge. La simplicité d'ajustement du niveau de dopage est un avantage propres aux matériaux organiques. Cette stratégie s'est déjà révélée très utile, notamment grâce aux travaux de Bubnova, et al. (2011) [69] et elle est devenue une procédure d'étude *de facto* dans la thermoélectricité organique [70], [121]. L'intérêt de varier la concentration de porteurs de charge est de maximiser le facteur de puissance  $S^2\sigma$  en variant les paramètres qui le composent. Rappelons que dans cette technique d'optimisation, l'exclusion mutuelle est incontournable car on agit sur la position du niveau de Fermi.

Il est encore difficile de réaliser directement des mesures expérimentales sur la concentration de porteurs de charge des polymères. On se réfère donc au niveau de dopage par rapport à la quantité de l'agent réducteur ajouté.

#### **II. 3. 1. Réduction du PEDOT:PSS (PH1000) en utilisant l'hydrazine.**

Pour commencer, nous avons essayé d'augmenter l'amplitude du coefficient Seebeck de manière à maximiser le facteur de puissance. Pour cela nous avons procédé à la réduction du PEDOT:PSS avec l'hydrazine (HI) qui est un agent réducteur à fort potentiel de réduction. Certaines études ont rapporté l'augmentation de  $S$  jusqu'à  $153 \mu\text{VK}^{-1}$  mesuré sous vide [122]. Ainsi, dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à cet agent réducteur qui, en plus de son efficacité de réduction, est soluble dans l'eau ; ceci facilite grandement la manipulation qui consiste essentiellement à mélanger le PEDOT:PSS/DMSO avec l'hydrazine directement en solution aqueuse. Le taux de réduction sera quantifié par rapport à la concentration volumique du HI (%vol/vol).

##### **▪ Méthode expérimentale.**

La réduction se réalise par mélange en solution de l'hydrazine avec la dispersion de PEDOT:PSS/DMSO. Les échantillons sont ensuite déposés sur substrat de verre par spin-coating et recuits à  $130^\circ\text{C}$  à l'air ambiant.

##### **▪ Résultats.**

La figure II. 11 montre la variation de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck en fonction du taux de réduction du PEDOT:PSS/DMSO. La conductivité décroît en fonction du taux d'hydrazine alors que, simultanément, le coefficient Seebeck augmente de façon linéaire. La diminution de porteurs de charge a pour conséquence l'éloignement de  $E_F$  de la bande de valence, ce qui se traduit par la diminution de  $\sigma$  et l'augmentation de  $S$ . On voit ici l'exemple classique d'exclusion mutuelle où l'augmentation d'un paramètre par dopage entraîne la diminution d'un autre.

Cependant, une telle corrélation entre  $S$  et  $\sigma$  peut conduire à une augmentation du facteur de puissance, comme cela est présenté sur la figure II. 12. On observe une légère augmentation

du facteur de puissance à des faibles taux de HI où on obtient un compromis entre une conductivité légèrement diminuée ( $600 \text{ S cm}^{-1}$ ) et un pouvoir thermoélectrique suffisamment élevé ( $23 \mu\text{VK}^{-1}$ ), ce qui est mis en évidence par l'optimum du facteur de puissance de  $31,7 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  pour un taux d'hydrazine autour de 0,02%.

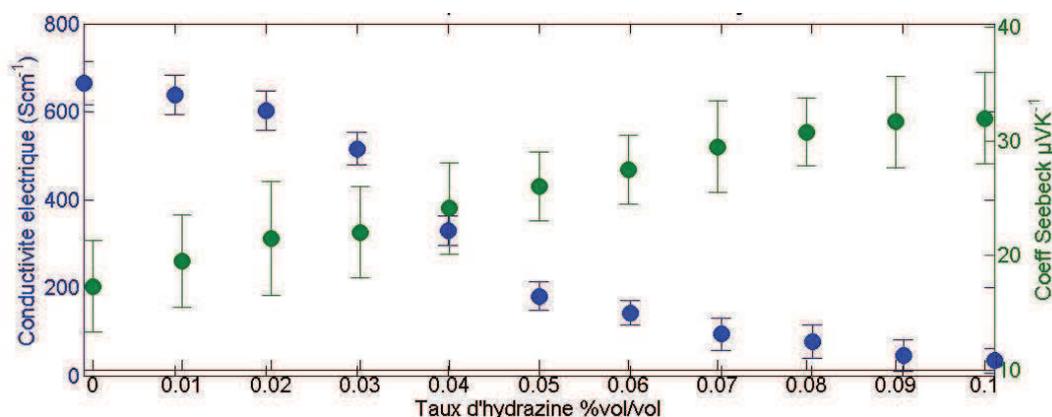


Figure II. 11. Variation de la conductivité électrique (vert) et du coefficient Seebeck du PEDOT:PSS en fonction du taux de réduction par l'HI.

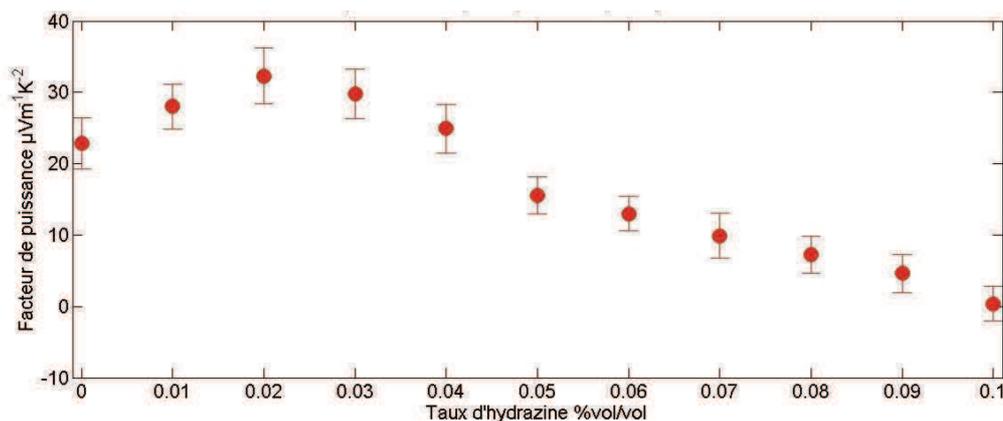


Figure II. 12. Facteur de puissance du PEDOT:PSS en fonction du taux de réduction par l'HI.

Pour mettre en évidence cet effet de variation de concentration de porteurs de charge lors du dédopage du PEDOT:PSS/DMSO, une étude de résonance paramagnétique électronique (RPE) *in situ* a été entreprise sur des films de PEDOT:PSS réduits à différents taux d'hydrazine (figure II. 13) (expériences réalisées au Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles à la Faculté de Pharmacie de Limoges). L'objectif est d'examiner la nature des porteurs de charge par analyse des centres paramagnétiques du PEDOT:PSS/DMSO durant la réduction [123]. En effet, en fonction du taux de dopage les porteurs de charge peuvent être bipolaroniques ou polaroniques. Les bipolarons sont diamagnétiques et donc ne réagissent pas aux signaux magnétiques induits. En revanche, les polarons montrent des propriétés paramagnétiques et portent donc un moment magnétique ce qui permet de les identifier grâce à la RPE. Ainsi par distinction entre polarons et bipolarons comme porteurs de charge majoritaires dans le PEDOT:PSS/DMSO, on pourrait examiner l'influence de la réduction par hydrazine.

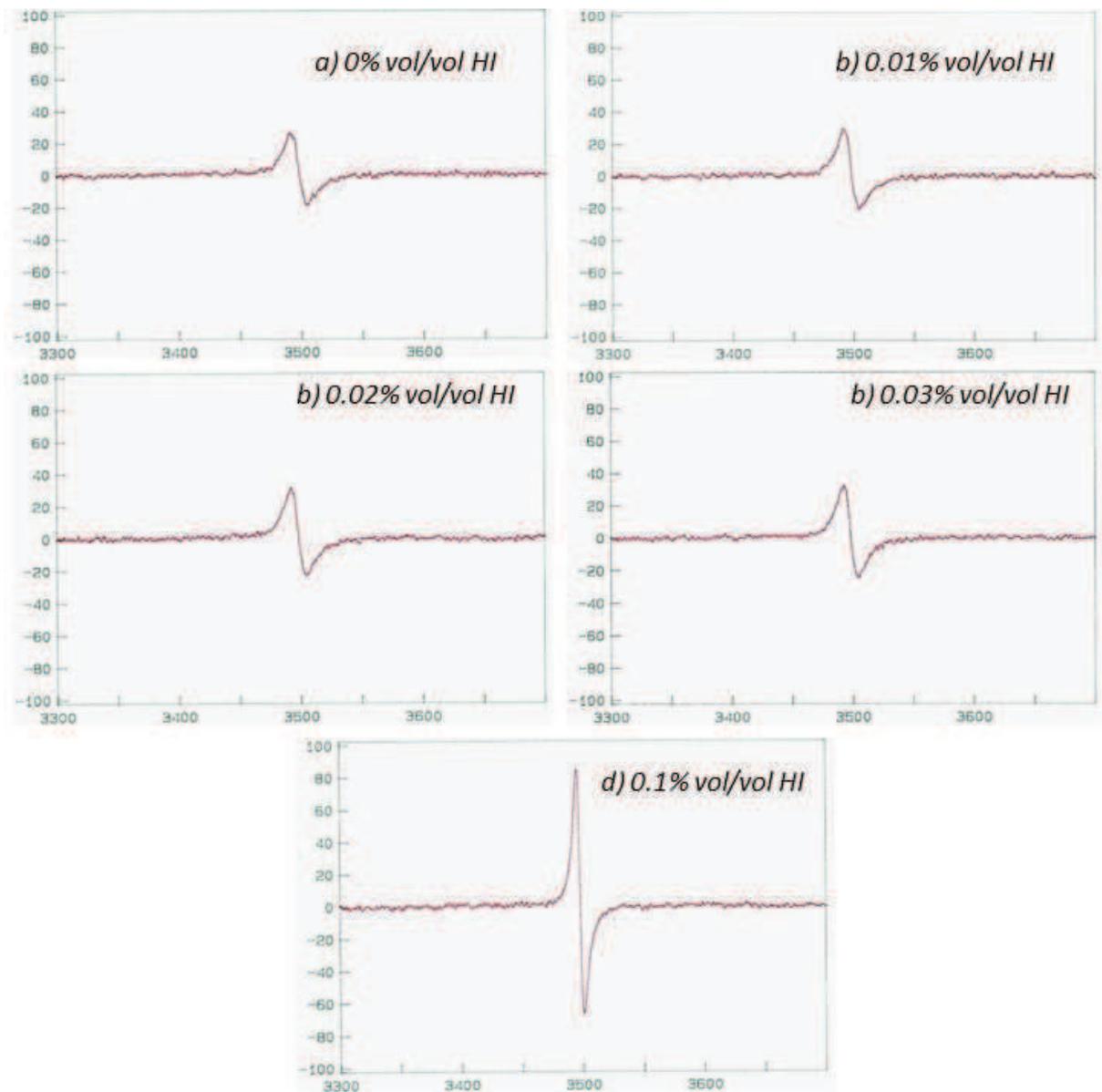


Figure II. 13. Spectre RPE du PEDOT:PSS réduit par l'HI.

La figure II. 13 est formée de courbes qui représentent la double intégrale du signal RPE en fonction du taux d'hydrazine (0%, 0.01%, 0.02%, 0.1% vol/vol). Le PEDOT:PSS/DMSO non-réduit (0% vol/vol HI) montre un pic distinct, ce qui indique que même à des taux de dopage élevés le PEDOT:PSS/DMSO contient des électrons non-appariés. Il est donc probable que les bipolarons et les polarons coexistent au sein des chaînes de PEDOT:PSS/DMSO. L'amplitude du signal pic à pic augmente de façon graduelle en fonction du taux de réduction (de 0.01% à 0.1% vol/vol), ce qui confirme l'introduction des électrons non-appariés avec la réduction à l'hydrazine. Cette augmentation de l'amplitude de pic pourrait être le signe de la décomposition de bipolarons en porteurs de charge de type polarons lors de la réduction du PEDOT:PSS/DMSO (associée à la diminution de la conductivité électrique). Cette corrélation entre le processus de réduction, la conductivité électrique et la décomposition des bipolarons en polarons est en accord avec les résultats rapportés auparavant dans la littérature [50], [123]–[126].

### II. 3. 1. a. Stabilité du PEDOT:PSS/DMSO après réduction par hydrazine.

L'influence de la réduction du PEDOT:PSS sur le coefficient Seebeck pour des taux de réduction élevés (de 0% à 2% vol/vol d'HI) est présentée dans la figure II. 14. Le coefficient Seebeck continue d'augmenter avec la réduction pour atteindre une valeur de l'ordre de  $50 \mu\text{VK}^{-1}$  à partir d'un taux de 0,9% de HI. Cependant, pour ces taux de réduction on observe une instabilité du coefficient Seebeck. En effet, le pouvoir thermoélectrique diminue avec le temps d'exposition à l'air ambiant des échantillons de PEDOT:PSS réduits et cela d'autant plus que le taux de HI est élevé, comme le montrent les mesures faites 7 jours après la préparation des échantillons (figure II. 14). Ce comportement suggère que l'oxygène de l'air ambiant contribue à restituer les porteurs de charge au sein du PEDOT; ceci est d'autant plus vrai à des taux de HI élevés, ce qui laisse suggérer que la stabilité dépend de la quantité de porteurs de trous.

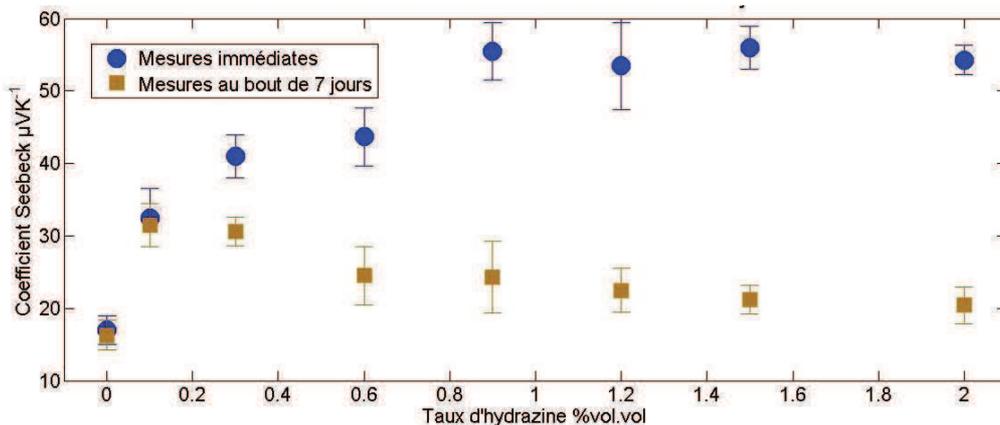


Figure II. 14. Evolution du coefficient Seebeck pour des taux de réduction élevés. Avec le temps, le pouvoir thermoélectrique diminue.

### II. 3. 2. Dopage du PEDOT:PSS (PH1000) par l'acide p-toluène sulfonique.

Dans cette partie nous présentons une autre approche d'optimisation des propriétés thermoélectriques du PEDOT:PSS par contrôle de son taux d'oxydation. Cette approche, basée sur l'oxydation du PEDOT:PSS, consiste à fournir aux chaînes du polymère des porteurs de charge positives dans le but d'augmenter sa conductivité électrique. Cette expérience s'oppose donc à la précédente qui visait à réduire le nombre de porteurs de charge. L'utilisation des acides organiques permet d'oxyder d'avantage le PEDOT:PSS, et de nombreuses études ont montré que la conductivité électrique pouvait être multipliée par un facteur 5-6 et atteindre une valeur autour de  $3000 \text{ Scm}^{-1}$  [111], [127]–[129]. Parmi les acides les plus utilisés dans cette approche d'oxydation on trouve les acides forts, notamment l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Cependant, l'emploi de ces acides forts peut avoir un effet destructeur sur les couches du polymère et affecter ainsi leurs propriétés électriques et mécaniques.

Seung Hwan Lee et al. (2014) ont proposé d'employer comme oxydant l'acide p-toluène sulfonique (TSA), un acide plus faible et moins agressif [130]. Nous nous inspirons de ce travail et, dans cette partie, nous présentons les résultats de l'influence du p-TSA sur les propriétés thermoélectriques du PEDOT:PSS.

#### ▪ Méthode expérimentale.

L'oxydation du PEDOT:PSS se réalise directement par mélange en solution du p-TSA (poudre, Sigma-Aldrich) dissous dans l'eau avec la dispersion de PEDOT:PSS/DMSO. Les échantillons

sont ensuite déposés sur un substrat de verre par spin-coating et recuits à 130°C à l'air ambiant.

### ▪ Résultats

Le p-TSA peut générer des cations radicaux lors de son interaction avec le PEDOT :PSS, ce qui se traduit par la formation de trous polaroniques dans les chaînes de PEDOT [130]; ceci provoque une augmentation de la concentration de porteurs de charge positives. La figure II. 15 montre l'évolution de la conductivité électrique du PEDOT:PSS en fonction de son taux d'oxydation (p-TSA ajouté en %vol). La conductivité électrique augmente progressivement avec l'oxydation du polymère jusqu'à une concentration de 1% en volume de p-TSA ajouté pour laquelle on atteint une conductivité de l'ordre de 1200 Scm<sup>-1</sup>.

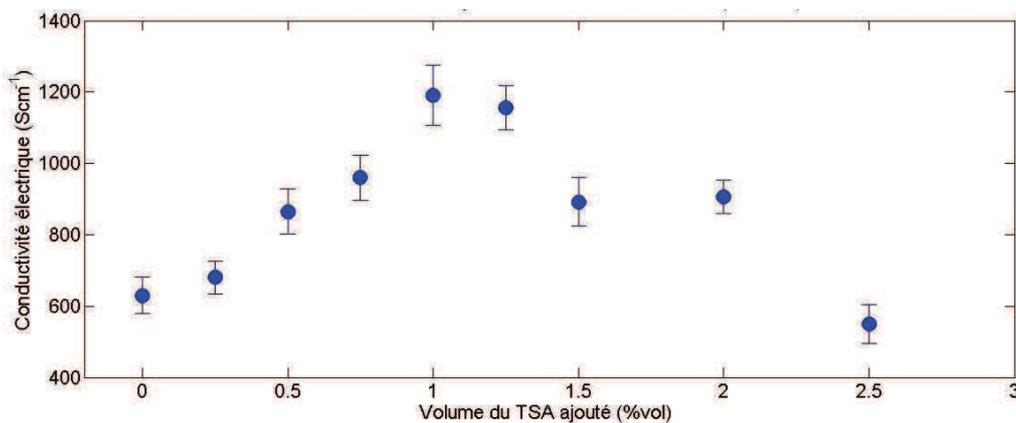


Figure II. 15. Evolution de la conductivité électrique du PEDOT:PSS en fonction du taux d'oxydation au p-TSA.

En ajoutant davantage d'oxydant à des concentrations supérieures à 1%, la fraction des chaînes du polymère diminue en raison de leur destruction par l'acide et conduit à une chute de la conductivité électrique. Pour une concentration de 2,5%, on commence à observer une détérioration de la couche à l'œil nu.

Par ailleurs, le coefficient Seebeck diminue rapidement à de faibles taux de p-TSA, passant de sa valeur initiale 17  $\mu\text{VK}^{-1}$  à environ 13  $\mu\text{VK}^{-1}$  vers 0,25 %vol de p-TSA ajouté. La diminution de S se ralentit considérablement à des concentrations supérieures de l'oxydant (figure II. 16).

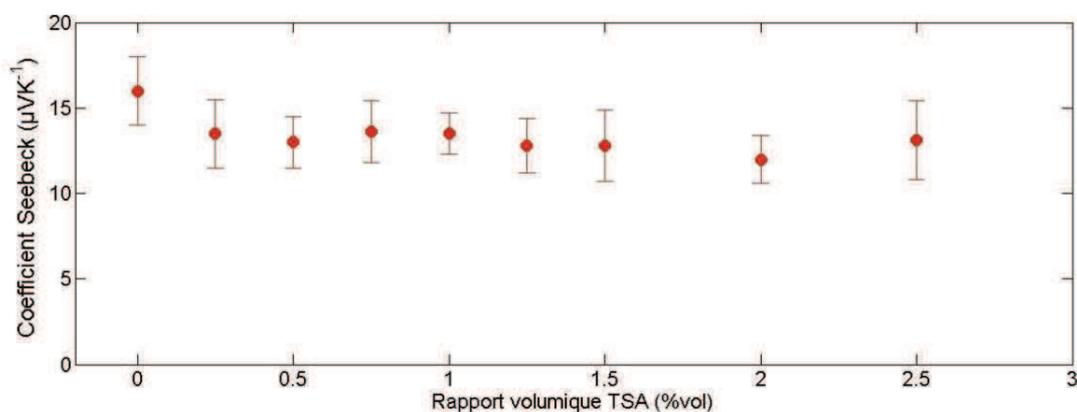


Figure II. 16. Evolution du coefficient Seebeck du PEDOT:PSS en fonction du taux d'oxydation au p-TSA.

La diminution progressive du coefficient Seebeck et l'augmentation progressive de la conductivité électrique (pour des concentrations faibles de p-TSA) avec le taux d'oxydation nous permet de retrouver le comportement typique des propriétés thermoélectriques lors de l'augmentation de porteurs de charge (Chapitre I, partie I).

Finalement, sur la figure II. 17, nous avons tracé l'évolution du facteur de puissance en fonction du taux de dopant ; il apparaît un maximum autour de 1% de l'ordre de  $22 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ .

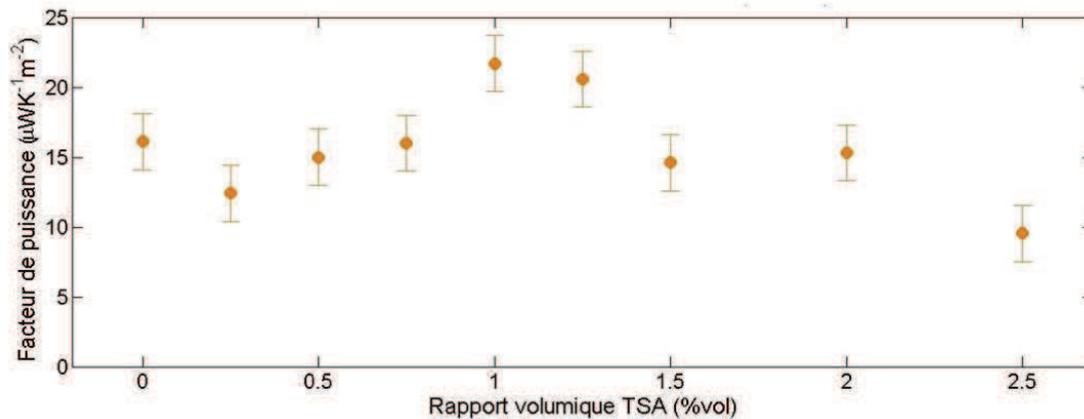
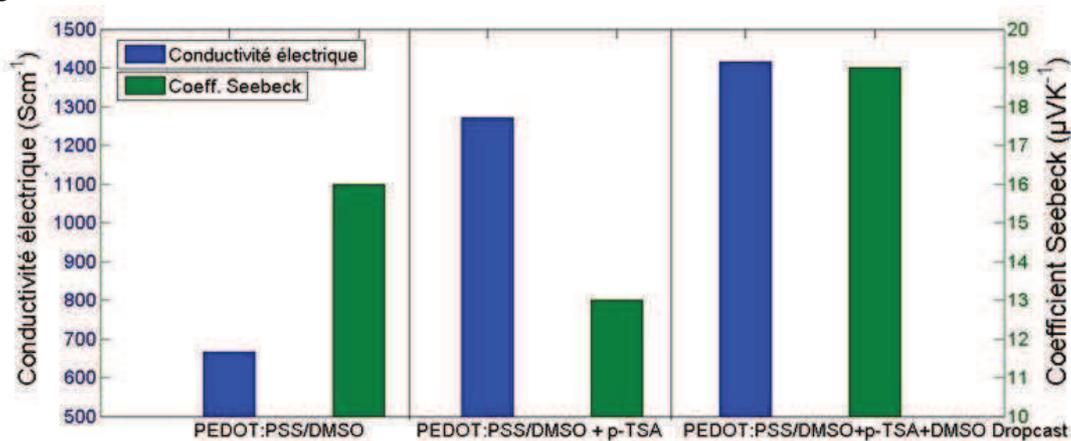
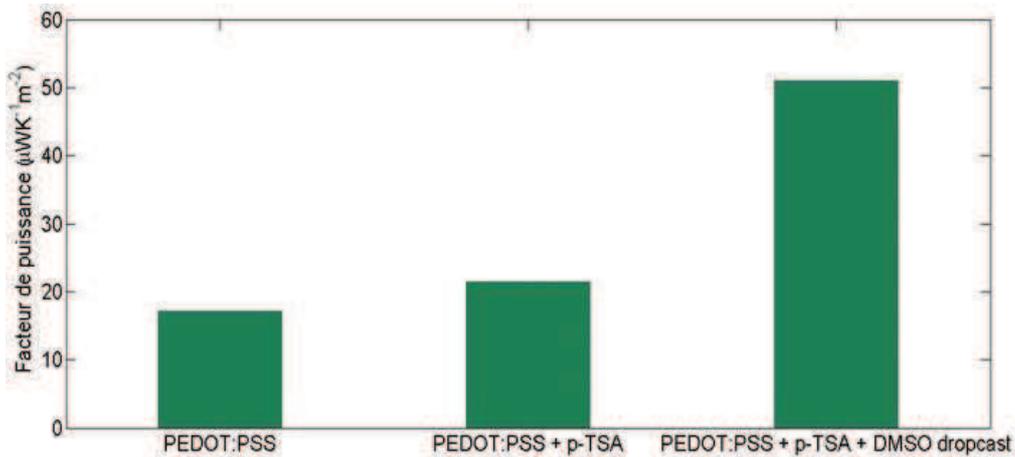


Figure II. 17. Evolution du facteur de puissance du PEDOT:PSS en fonction du taux d'oxydation au p-TSA.

En s'inspirant du principe et des résultats réalisés lors du traitement de PEDOT:PSS/DMSO par l'EG, nous procédons à une étape de dédopage sélectif des couches de PEDOT:PSS/DMSO/p-TSA. Ici, le traitement est surfacique et est effectué avec un autre solvant diélectrique, le DMSO. Le résultat de cette expérience est donné sur les figures II. 18 (a) et 18 (b). On note une augmentation non négligeable du pouvoir thermoélectrique : il augmente de  $13 \mu\text{VK}^{-1}$  à  $19 \mu\text{VK}^{-1}$  ; on note aussi une augmentation de la conductivité électrique qui passe de  $1200 \text{ Scm}^{-1}$  à  $1420 \text{ Scm}^{-1}$ . On obtient alors un facteur de puissance de l'ordre de  $60 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ , multiplié par 3 environ par rapport au facteur de puissance du PEDOT:PSS/DMSO/p-TSA. Comme dans l'étude du dédopage par l'EG, le traitement surfacique par le DMSO permet d'accroître simultanément la conductivité électrique et le coefficient Seebeck. Cela indique que le PSS en excès est éliminé et que l'ordre morphologique du PEDOT:PSS/DMSO augmente, ce qui facilite le transport des porteurs de charge.



(a)



(b)

Figure II. 18. Evolution des performances thermoélectriques des couches de PEDOT:PSS/DMSO/p-TSA par traitement surfacique au DMSO : (a) conductivité électrique et coefficient Seebeck (b) facteur de puissance.

#### II. 4. Mécanismes de transport du PEDOT:PSS, du PEDOT:PSS/DMSO et du PEDOT:PSS/DMSO+EG.

Il est possible d'identifier le processus de transport des charges dans le PEDOT:PSS, le PEDOT:PSS/DMSO et le PEDOT:PSS/DMSO (traité à l'EG) en analysant la dépendance de la conductivité électrique à la température. Les différents types de mécanismes de transport sont décrits dans la section II. 1. 4. a. du chapitre I.

La figure II. 19 montre l'évolution de la conductivité électrique du PEDOT:PSS (sans dopage secondaire) en fonction de la température (entre 25 °C et 85 °C) ; on voit que  $\sigma$  augmente progressivement avec la température  $T$  sur cette plage de température. Ceci indique probablement une mobilité thermiquement activée et un mode de transport polaronique. Les données expérimentales ont été ajustées par un fit pour le modèle SPH (small polaron hopping) et représentées sur la figure II. 20. Les résultats expérimentaux ont globalement une certaine linéarité par rapport à la dépendance  $\ln(\sigma T) \sim T$  ; de plus, le coefficient de corrélation pour ce modèle de transport a pour valeur -0.99365, très proche de -1. Globalement, les résultats expérimentaux pris sur cette plage de température suggèrent plutôt un mécanisme de transport polaronique thermiquement activé correspondant au modèle SPH. Ceci est en accord avec la littérature [131]–[133] où les mécanismes de transport dans le PEDOT:PSS sont souvent attribués aux VRH dans le cas de basses températures, et au SPH pour des températures plus élevées.

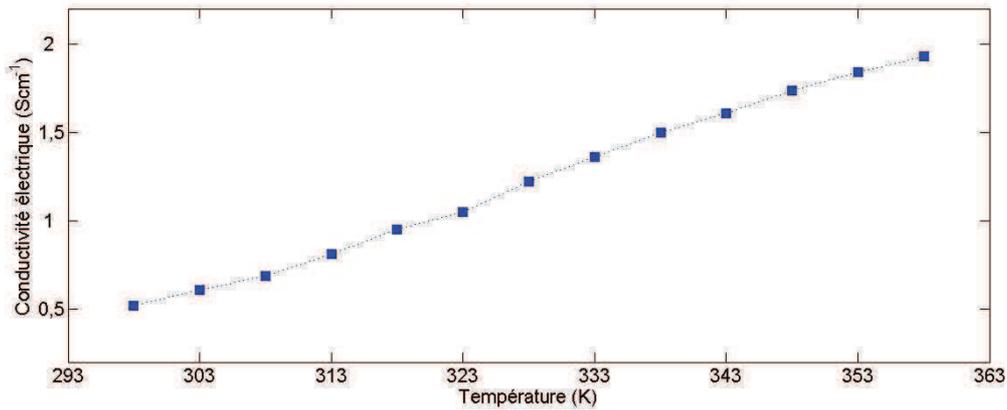


Figure II. 19. Evolution de la conductivité électrique du PEDOT:PSS en fonction de la température.

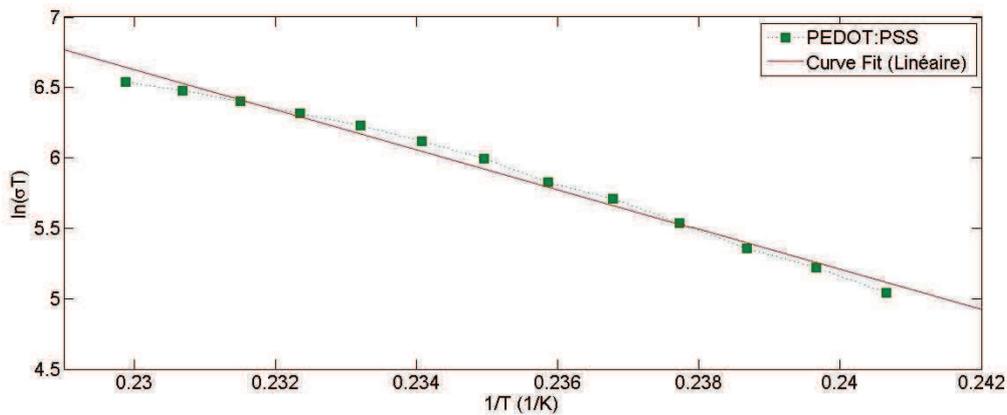


Figure II. 20. Evolution de la conductivité électrique du PEDOT:PSS en fonction de la température comparée au modèle de transport polaronique SPH.

La dépendance  $\sigma(T)$  du PEDOT:PSS/DMSO et du PEDOT:PSS/DMSO traité à l'EG est illustrée figure II. 21. Dans les deux cas, la conductivité électrique diminue progressivement avec la température. Ceci pourrait indiquer un mode de transport métallique ou semi-métallique. Il est probable qu'avec des chaînes mieux ordonnées, les domaines métalliques du matériau percolent et prennent le pas sur la phase semi-conductrice. Pour une meilleure appréciation de ces mécanismes de transport. Il serait judicieux d'effectuer ces expériences sur une échelle de températures plus large pour confirmer ces observations. Néanmoins, le comportement métallique du PEDOT:PSS/DMSO a déjà été observé dans la littérature [111], [134].

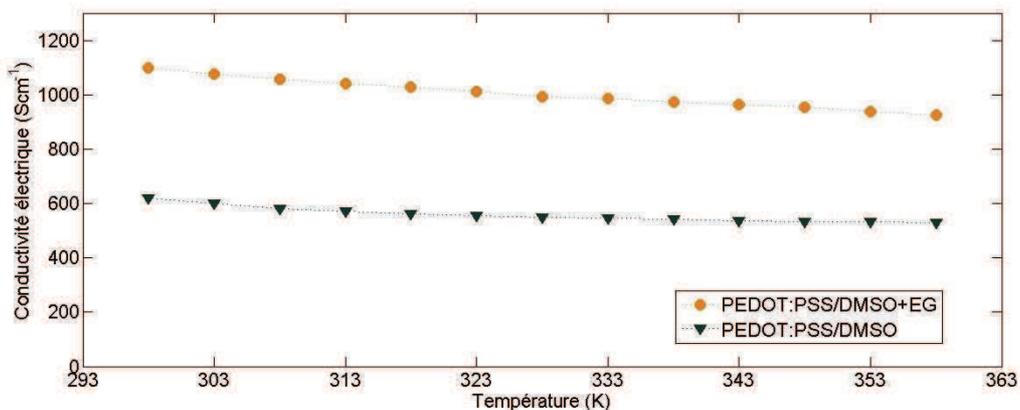


Figure II. 21. Evolution de la conductivité électrique du PEDOT:PSS/DMSO et du PEDOT:PSS/DMSO+EG en fonction de la température.

### III. Matériaux de type n.

La conception d'un générateur thermoélectrique efficace se base idéalement sur deux types de semi-conducteurs : dopés type p (transporteurs de trous) et dopés type n (transporteurs d'électrons). Comme cela a été discuté dans la section dédiée à l'état de l'art dans le chapitre I, les matériaux thermoélectriques de type n n'ont pas à ce jour profité du progrès en performances qu'ont connu les matériaux de type p. Le principal enjeu est de trouver une stratégie de dopage n stable dans des conditions d'air ambiant. En effet, en raison de la faible affinité électronique habituellement rencontrée dans les matériaux organiques de type n, l'oxygène de l'air ambiant aura tendance à les oxyder rapidement. Cette perte d'électrons réduit considérablement l'efficacité du dopage du semi-conducteur n.

La conséquence est qu'à ce jour, contrairement aux matériaux de type p, aucun polymère de type n convenable pour des applications thermoélectriques n'est commercialisé ou même communément utilisé. Par conséquent, dans ce projet de thèse, il était nécessaire, en vue d'obtenir un matériau transporteur d'électrons, de procéder à la synthèse du matériau. Il était impératif de réaliser au moins un matériau de type n stable à l'air ambiant présentant des propriétés thermoélectriques et utilisable en solution afin de rendre possible la fabrication d'un dispositif thermoélectrique imprimable.

Ainsi, dans cette partie nous allons présenter les résultats de nos recherches qui se sont portées sur deux matériaux transporteurs d'électrons :

- 1) Le nanocomposite à base de pentoxyde de vanadium et de PEDOT intercalé  $((\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5)$ , matériau dont nous avons eu l'initiative d'explorer et d'optimiser les propriétés thermoélectriques.
- 2) L'hybride disulfure de titane et hexylammonium  $(\text{TiS}_2(\text{HA}_x))$ , un matériau hybride thermoélectrique très performant que nous avons essayé de reproduire grâce aux travaux de C. Wan et al. (2016) [91].

Il convient de noter que, comme nous le détaillerons par la suite, ces deux matériaux sont des matériaux hybrides et partagent une structure similaire : leur composante organique est intercalée entre des nanofeuillets bidimensionnels inorganiques.

#### III. 1. $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$ .

Les sol-gels du pentoxyde de vanadium ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) ont attiré beaucoup d'attention ces dernières décennies [135], [136]. C'est un oxyde de métal qui peut se présenter sous la forme d'un gel ou d'une structure colloïdale stable dans un milieu aqueux. Une attention particulière a été portée aux xérogels hydratés ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) en raison de leur synthèse simple et de leur bas coût (le vanadium est en effet l'un des métaux les plus abondants sur Terre). Les gels de  $\text{V}_2\text{O}_5$  possèdent d'excellentes propriétés d'intercalation où ils jouent le rôle d'hôtes. Comme ils ont une structure lamellaire avec une distance entre nanofeuillets plutôt large autour de 4.1 Å [137]–[140], divers types de matériaux peuvent y être intercalés, qu'ils soient organiques ou inorganiques [136], [138], [140]–[142]. En raison du processus d'intercalation, ces nanocomposites sont particulièrement utiles pour la conception de piles et de supercondensateurs. Leurs propriétés électrochromiques les rendent potentiellement intéressants pour les écrans d'affichage intelligents [139], [143].

Dans le début des années 90, M. G. Kanatzidis et al. (1990) [136] ont fait état d'une insertion et d'une polymérisation *in-situ* du pyrrole et du 2,2'-Bithiophène dans un xérogel  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Plus tard, C.G Wu et al. (1996) [138] ont mis en évidence une conduction de type n avec un coefficient Seebeck négatif élevé ( $S = -180 \mu\text{VK}^{-1}$  à 300K) lors de l'insertion du polyaniline dans

une matrice de  $V_2O_5$  ; un accroissement de la conductivité électrique du dernier par rapport au  $V_2O_5$  pur a été observé.

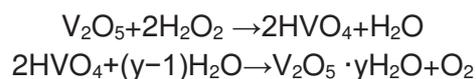
En nous inspirant de ces résultats, nous avons opté pour l'intercalation des chaînes de PEDOT dans la structure du pentoxyde de vanadium. Bien qu'un pouvoir thermoélectrique élevé ait déjà été détecté auparavant [138], ce matériau n'a toutefois pas encore été pleinement exploré ni optimisé pour des applications thermoélectriques. Le but du travail présenté ici est d'optimiser les propriétés thermoélectriques du  $(PEDOT)_xV_2O_5$ , d'étudier sa stabilité à l'air ambiant et d'identifier une synthèse simple et en solution pour une éventuelle fabrication de dispositif par impression (cette étude peut être également trouvée dans Ferhat et al. (2017) [144]).

De manière générale, la synthèse de l'hybride  $(PEDOT)_xV_2O_5$  consiste en l'intercalation des molécules de 3,4-Ethylenedioxythiophène (EDOT, le monomère du PEDOT) entre les plans du  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , suivie par leur polymérisation *in-situ* par un processus d'oxydo-réduction.

#### ▪ Méthode expérimentale.

##### Synthèse du xérogel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .

Le gel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  a été obtenu en dissolvant la poudre de  $V_2O_5$  (99.99%, Alfa Aesar) dans une solution de peroxyde d'hydrogène (30% aq., Sigma Aldrich) dilué davantage dans l'eau avec un ratio volumique de 1:5. La synthèse est inspirée des travaux publiés dans la littérature [143], [145], [146]. La réaction est décrite par les équations suivantes :



Le processus est exothermique, c'est-à-dire que chaleur et gaz sont éjectés lors de la réaction. Au début de la réaction, la suspension est de couleur orange clair ; avec le temps, la suspension floccule et devient de couleur marron. Finalement la réaction aboutit au xérogel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  ; c'est un gel homogène, visqueux et de couleur rouge sombre. Pour 1 g de  $V_2O_5$  et 4.5 ml de  $H_2O_2$  la réaction de synthèse prend plusieurs jours. Le schéma de cette synthèse est représenté sur la figure II. 22.

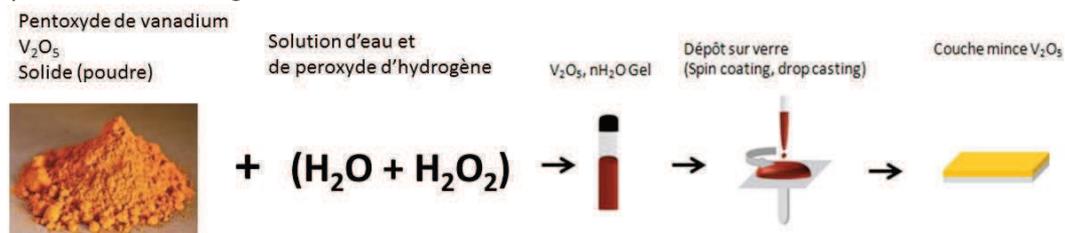


Figure II. 22. Synthèse du xérogel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .

##### Fabrication de couches de $V_2O_5$ élaborées à partir de poudre.

Parallèlement à la synthèse de xérogel, il est possible d'employer une synthèse qui consiste à fabriquer des couches directement à partir de la poudre de  $V_2O_5$ . L'objectif est d'avoir des échantillons de référence de pentoxyde de vanadium non-gel, sans molécule de  $H_2O$  coincée entre les plans du  $V_2O_5$ . Le processus de synthèse se déroule comme suit :

Le  $V_2O_5$  solide, étant insoluble dans l'eau, est broyé dans un mortier. Une quantité d'eau est ajoutée à la poudre broyée (typiquement 1,5 ml pour 100 mg) dans le but d'avoir un milieu de dispersion colloïdale dense. Après agitation à l'air ambiant, les couches du  $V_2O_5$  sont formées grâce au dépôt par dropcasting sur un substrat de verre.

### Synthèse de l'hybride (PEDOT)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Le nanocomposite (PEDOT)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est obtenu par ajout de gouttes de molécules d'EDOT (97%, Sigma Aldrich) dans le gel V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O, ou dans la dispersion de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans l'eau. Le mélange est vigoureusement agité avec un barreau magnétique pendant 3 jours. Finalement, on obtient une dispersion de (PEDOT)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans l'eau de couleur jaune-vert ou vert foncé.

#### ▪ Résultats

Le pentoxyde de vanadium a communément une structure cristalline orthorhombique α-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [147], [148], [149] et se cristallise dans une configuration en couches 2D parallèles. Les cinq atomes d'oxygène entourent un atome de vanadium dans un arrangement pyramidal. L'oxygène peut assurer le lien entre deux atomes de vanadium, mais également le lien entre deux couches grâce à la force de van der Waals [150]. En raison de la nature faible des forces de van der Waals, la distance entre les plans est relativement large (autour de 4.1 Å) et peut subir des variations. Par conséquent, il y a possibilité d'intercalation de divers matériaux entre les lamelles du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui joue le rôle d'hôte. Lors de l'insertion d'un matériau, le V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> devrait perdre sa cristallinité.

### III. 1. 1 Processus d'intercalation de PEDOT dans le V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Le pentoxyde de vanadium, sous sa forme de xérogel (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O), a par défaut l'eau comme matériau intercalé (illustré sur la figure II. 23). La synthèse du nanocomposite (PEDOT)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se réalise grâce à la réaction d'oxydoréduction entre l'hôte et les molécules d'EDOT insérées, ce qui engendre une polymérisation *in situ* des monomères en PEDOT [138], [151]. En raison de l'hydrophobie modérée du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de l'hydrophobie forte de l'EDOT, les molécules d'eau sont éjectées de l'espace interplanaire lors de l'insertion et de la polymérisation des molécules d'EDOT.

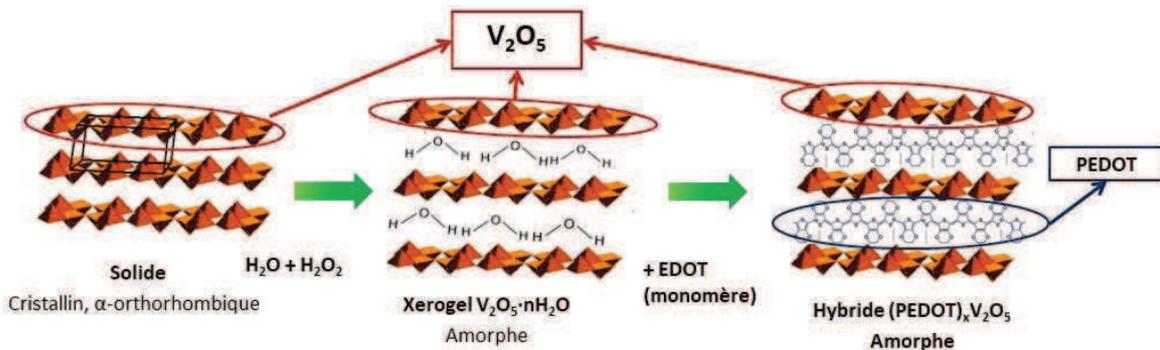
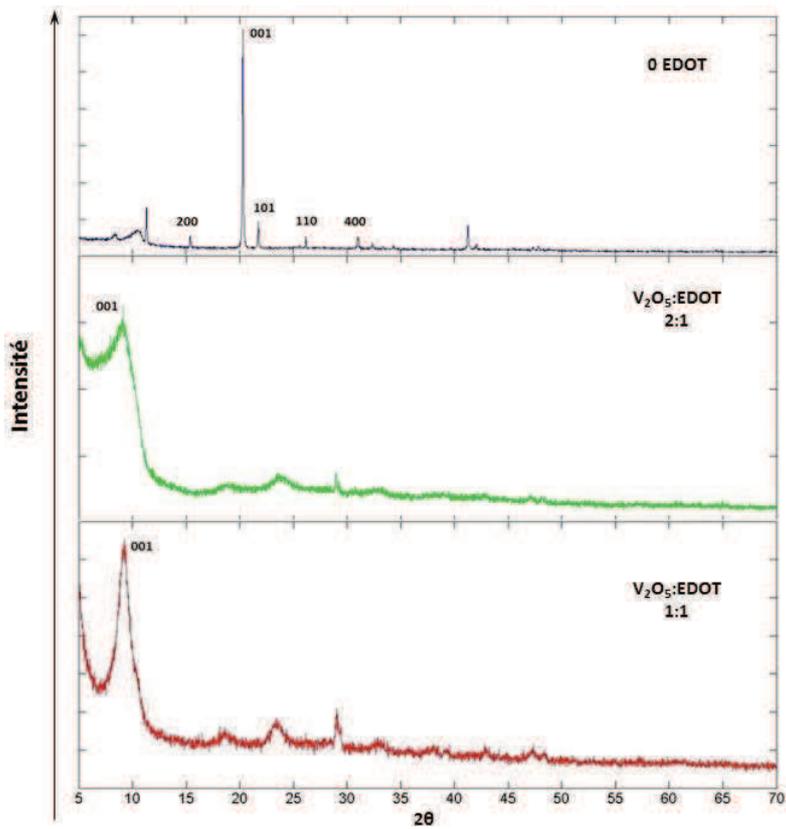
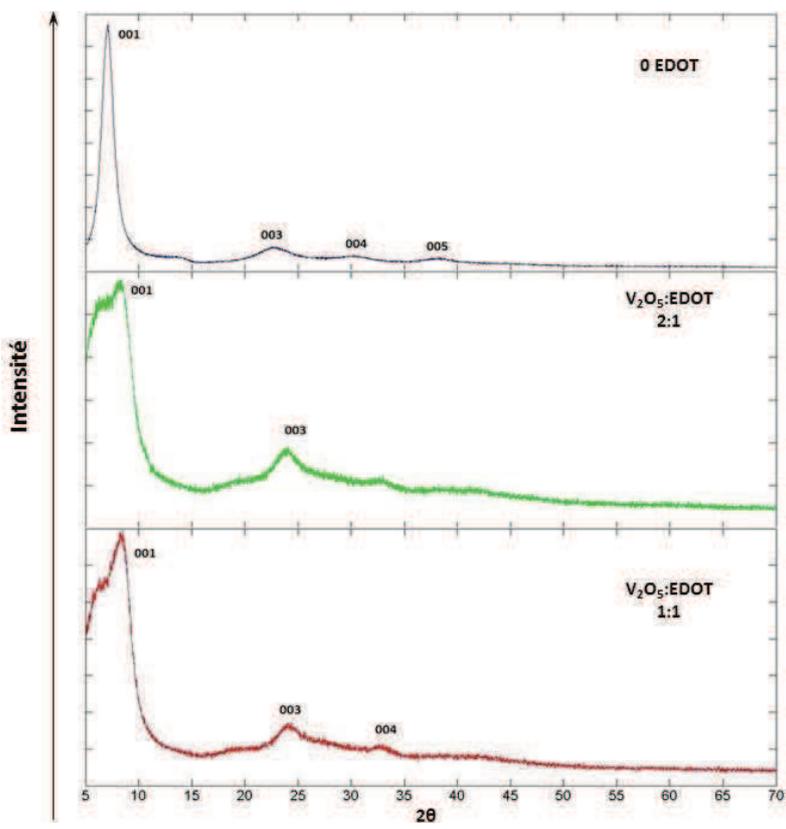


Figure II. 23. Principe d'intercalation du PEDOT et d'expulsion des molécules d'eau situées entre les plans du pentoxyde de vanadium.

Le processus d'intercalation peut être vérifié avec des analyses DRX. En effet, les nanofeuillets sont assimilés aux plans atomiques 2D parallèles, la diffractométrie des rayons X peut ainsi nous fournir des informations sur la distance entre ces plans. En fonction de cette distance, il est possible de conclure si l'intercalation a bien eu lieu.



(a)



(b)

Figure II. 24. Spectres DRX de (a) pentoxydes de vanadium élaborés à partir de poudre et (b) xérögels de pentoxyde de vanadium.

La figure II. 24 (a) montre les spectres de diffraction des échantillons de  $V_2O_5$  (pur, sans EDOT ajouté), de  $(PEDOT)_{0.5}V_2O_5$  (1:2 ratio molaire EDOT : $V_2O_5$ ) et de  $(PEDOT)_1V_2O_5$  (1 :1 ratio molaire EDOT : $V_2O_5$ ) élaborés à partir de poudre et déposés sur substrat de verre. On observe la structure cristalline orthorhombique du  $V_2O_5$  pur. Le pic d'intensité le plus intense correspondant à la réflexion (001) est lié à l'espacement entre les nanofeuillets du  $V_2O_5$ . Dans le cas du  $V_2O_5$  pur, le pic 001 est situé autour de  $2\theta = 21^\circ$  ; en utilisant la loi de Bragg on en déduit que la distance entre plans est égale à 4.1 Å. Cette distance entre les plans du  $V_2O_5$  (élaborés à partir de poudre) correspond bien à la distance rapportée précédemment dans la littérature [152].

Lors de l'addition de molécules d'EDOT dans le  $V_2O_5$  (élaborés à partir de poudre), les pics appartenant aux plans (200), (101), (110) et (400) disparaissent, ce qui indique la perte de la cristallinité du matériau. Le pic (001) est cependant toujours présent et est décalé pour des angles de diffraction plus petits, c'est l'indice d'une expansion de la distance interplanare. Pour le  $(PEDOT)_{0.5}V_2O_5$ , le pic d'intensité (001) s'élargit et se situe à  $2\theta$  autour de  $9,4^\circ$  environ, ce qui est équivalent à des distances interplanaires avoisinant 9.4 Å. L'élargissement du pic (001) et les différentes valeurs de l'espacement entre plans (001) pourraient provenir du fait que la quantité d'EDOT ajoutée est inférieure à la quantité du  $V_2O_5$ . Autrement dit, une partie du  $V_2O_5$  n'a pas subi l'intercalation des chaînes de PEDOT et les distances interplanaires sont donc variables. Or pour les échantillons de  $(PEDOT)_1V_2O_5$  le pic d'intensité devient plus étroit et est centré sur environ  $8,4^\circ$ , ce qui équivaut à une distance entre plans de 10,5 Å. Dans les deux cas, lors de l'ajout des molécules d'EDOT, on observe un accroissement de l'espace interplanare du  $V_2O_5$ ; ceci peut s'expliquer par l'intercalation des molécules de PEDOT dans cet espace. La situation est un peu différente pour le pentoxyde de vanadium sous forme de gel (figure II. 24(b)). Tout d'abord, on voit que le xérogel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  n'a pas de forme cristalline (contrairement au  $V_2O_5$  solide), puisque les pics d'intensité propres à la structure orthorhombique sont à peine visibles. La perte de cristallinité est due à l'eau intercalée. Cependant le pic (001) demeure bien prononcé et, dans le cas du gel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , on en déduit une distance entre nanofeuillets autour de 11,55 Å. Lors de l'ajout des molécules d'EDOT dans le xérogel de pentoxyde de vanadium, il y a décalage du pic (001) vers des angles  $2\theta$  plus élevés, indiquant une contraction de la distance entre les couches. En effet, pour le ratio molaire 1:1  $V_2O_5$ :EDOT, le pic (001) est décalé vers  $2\theta \approx 8,65^\circ$ , ce qui équivaut à une distance interplanare de 10,23 Å. Cette contraction de l'espace entre les couches de  $V_2O_5$  montre que l'eau a été expulsée de cet espace et remplacée par les chaînes de PEDOT. On peut voir que pour des ratios molaires d'EDOT inférieurs (1:2), le pic d'intensité (001) est plus large et couvre des valeurs de distance entre plans allant d'environ 10 Å à 11,55 Å. Ceci signifie qu'une partie du  $V_2O_5$  contient encore de l'eau, car les quantités inférieures d'EDOT ne suffisent pas pour éjecter les molécules  $H_2O$  entièrement. En conséquence, pour des faibles ratios molaires d'EDOT ajouté, il pourrait être approprié de faire une étude de recuit thermique afin d'éjecter et d'évaporer l'eau restante, coincée entre les nanofeuillets du  $V_2O_5$ . Les distances interplanaires des échantillons de xérogel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  et de  $(PEDOT)_xV_2O_5$  mesurées lors de cette étude sont, de façon générale, proches des valeurs rapportées dans la littérature [135], [138], [140], [143], [153].

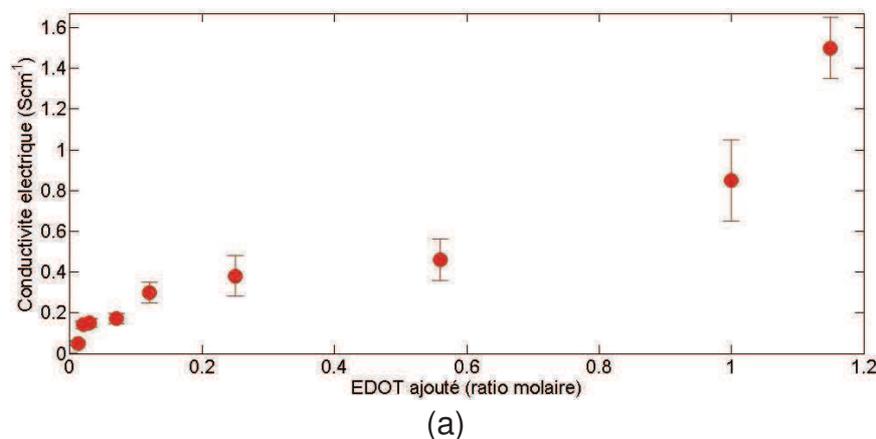
### III. 1. 2. Performances thermoélectriques.

Les propriétés thermoélectriques des échantillons de  $(PEDOT)_xV_2O_5$  préparés soit en mélangeant une poudre de  $V_2O_5$  à une solution d'EDOT, soit à partir du xérogel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ,

ont été étudiées en fonction de la quantité de PEDOT intercalée et en fonction de l'application ou non d'un recuit thermique.

### III. 1. 2. a. $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$ élaboré à partir d'une poudre de $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Pour commencer, nous allons présenter les performances du  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  élaborés à partir de poudre. La figure II. 25 illustre l'évolution de la conductivité électrique (II. 25(a)) et du coefficient Seebeck (II. 25(b)) du  $\text{V}_2\text{O}_5$  pour différentes quantités d'EDOT ajouté (ratio molaire entre 0 et 1,2). On peut observer l'accroissement rapide de la conductivité électrique avec l'addition de l'EDOT. La conductivité électrique augmente de 4 ordres de grandeur de  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  pour le  $\text{V}_2\text{O}_5$  pur à  $1,5 \text{ Scm}^{-1}$  pour le  $(\text{PEDOT})_{1,2}\text{V}_2\text{O}_5$ . Une telle augmentation de la conductivité électrique peut s'expliquer par les mécanismes de transport du nanocomposite  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$ . Le mécanisme de transport de charge du  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  est le résultat du compactage au niveau moléculaire de deux conducteurs électriques anisotropiques [138]. Les deux conducteurs sont de types différents : les porteurs de charge du réseau de pentoxyde de vanadium sont des petits polarons, ce qui est typique de plusieurs oxydes de métaux de transition [154], [155], alors que les porteurs de charge des chaînes de PEDOT sont essentiellement des polarons massifs. Les petits polarons du  $\text{V}_2\text{O}_5$  ont une mobilité bien supérieure à celle des polarons massifs de PEDOT ; cela signifie que la différence de mobilité de ces charges déterminera le mécanisme de transport de charges dans le  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$ . Dans le même temps, la valeur absolue du coefficient Seebeck diminue avec l'addition de l'EDOT : elle passe de  $-480 \mu\text{VK}^{-1}$  pour les échantillons du  $\text{V}_2\text{O}_5$  pur (poudre) pour arriver à  $-30 \mu\text{VK}^{-1}$  pour un ratio molaire de 0,6 d'EDOT ajouté (fig. II. 25(b)). Cela montre une dépendance inverse de la valeur absolue du coefficient de Seebeck vis-à-vis du niveau de réduction des couches de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Le signe négatif du pouvoir thermoélectrique prouve la nature n du  $\text{V}_2\text{O}_5$  et du  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  jusqu'à un ratio molaire d'environ 1:1 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ :EDOT). Il est intéressant d'observer qu'à partir d'un certain ratio molaire proche de 1:1, le nanocomposite  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  commence à avoir un pouvoir thermoélectrique de signe positif, qui atteint une valeur de  $12 \mu\text{VK}^{-1}$  pour le ratio molaire 1:1,2 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ :EDOT). Cela signifie qu'à partir d'une certaine quantité d'EDOT ajouté il y a inversion de dopage de type n en dopage de type p ; cela pourrait suggérer que dans le cas de grandes quantités de monomères ajoutées, il y a inversion des rôles : le pentoxyde de vanadium prend le rôle du dopant et le PEDOT celui de la matrice.



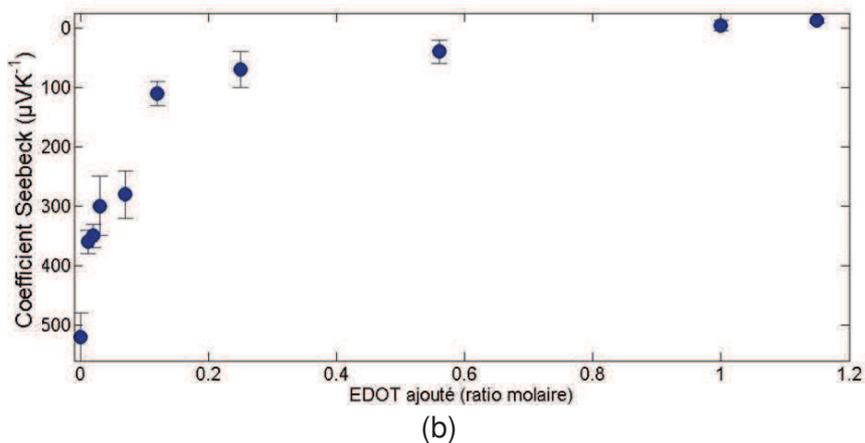


Figure II. 25. Evolution des paramètres thermoélectriques du  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  en fonction de son taux de dopage (quantité d'EDOT ajoutée) : (a) conductivité électrique, (b) coefficient Seebeck.

### III. 1. 2. b. Xérogels $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Les figures II. 26 et II. 27 montrent la dépendance des propriétés thermoélectriques du  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (xérogel) vis-à-vis des différentes quantités d'EDOT ajoutée (ratio molaire entre 0 et 1,2). Il faut également considérer l'influence du recuit thermique sur les propriétés thermoélectriques des gels  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$ . Le recuit thermique a été réalisé sur une plaque chauffante à l'air ambiant à une température de 150°C. A des températures plus élevées, le pentoxyde de vanadium a tendance à s'oxyder et à passer à des états oxydés différents ; des auteurs ont montré des changements de morphologie associés à la formation d'agrégats qui réduisent le transport des charges [156]–[158]. En outre, les chaînes de PEDOT se sont montrées thermiquement instables à des recuits supérieurs à 200°C, comme l'ont rapporté Kim et al. (2009) ainsi Vitoratos et al. (2009) [112], [118]. Nous avons donc limité la température de recuit à 150 °C.

La figure II. 26 montre l'évolution de la conductivité électrique des xérogels  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  sans et avec recuit thermique. Les échantillons sans traitement thermique montrent une faible conductivité électrique à des concentrations d'EDOT modérées (ratio molaire inférieur à 0,2) comparativement aux échantillons qui ont subi un traitement thermique. La différence arrive parfois à un facteur de 20 pour des taux de dopages faibles. Par exemple, le  $(\text{PEDOT})_{0,03}\text{V}_2\text{O}_5$  non recuit a une conductivité de  $0,007 \text{ Scm}^{-1}$ , valeur environ 20 fois inférieure à celle de son homologue recuit qui a une conductivité de  $0,16 \text{ Scm}^{-1}$ . Une telle différence de conductivité électrique pourrait provenir de l'expulsion de l'eau de l'espace interplanaire du  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Barbosa et al. (2005) ont montré l'influence de l'eau contenue dans les gels du pentoxyde de vanadium sur la conductivité électrique et les phénomènes électrochimiques du  $\text{V}_2\text{O}_5$  [156] ; les auteurs ont révélé une hausse en mobilité des porteurs de charge avec l'expulsion de l'eau, qu'ils ont expliqué par une facilitation des sauts des polarons entre les centres  $\text{V}^{4+}$  et  $\text{V}^{5+}$ . Pour des quantités d'EDOT supérieures (à 0,2), le traitement thermique ne semble pas avoir d'influence sur la conductivité électrique, ce qui peut s'expliquer par la quantité élevée de polymère qui expulserait totalement ou presque l'eau de l'espace interplanaire. En effet, pour des quantités importantes d'EDOT, il y aura suffisamment de polymères pour expulser totalement ou quasi-totalement l'eau contenue dans l'espace interlamellaire du  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Or pour des quantités modérées d'EDOT, les chaînes de PEDOT polymérisées ne seront pas assez nombreuses pour expulser entièrement l'eau contenue dans cet espace. Ainsi un traitement thermique des xérogels de  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  apparaît donc nécessaire pour des quantités d'EDOT modérées si l'on souhaite obtenir une conductivité électrique supérieure.

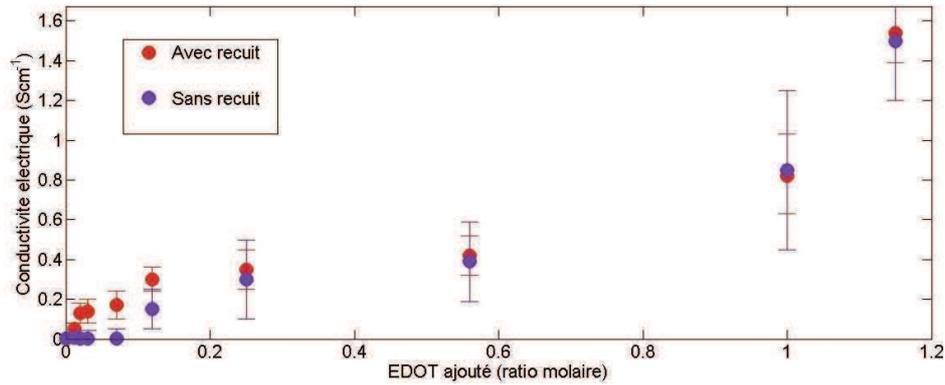


Figure II. 26. Evolution de la conductivité électrique du  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  fabriqué à partir de xérogel en fonction de son taux de dopage (quantité d'EDOT ajoutée) des échantillons sans traitement thermique (violet) et avec traitement thermique (rouge).

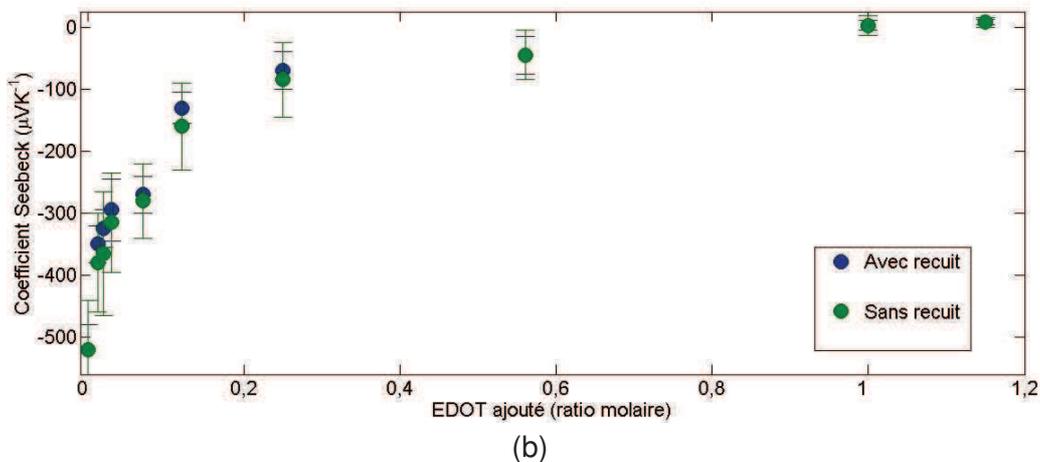


Figure II. 27. Evolution du coefficient Seebeck du  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  fabriqué à partir de xérogel en fonction de son taux de dopage (quantité d'EDOT ajoutée). (a) échantillons sans traitement thermique, (b) échantillons avec traitement thermique.

La figure II. 27 montre l'évolution du coefficient Seebeck des xérogels  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  sans et avec recuit thermique. On observe que  $S$  ne subit pas de variations significatives après traitement thermique. En effet, le pouvoir thermoélectrique des échantillons sans recuit thermique est très légèrement supérieur au pouvoir thermoélectrique des échantillons traités thermiquement (la différence maximale atteint environ  $15 \mu\text{V/K}^{-1}$  pour des concentrations d'EDOT faibles). L'absence de changement important dans le coefficient Seebeck après recuit suggère que le traitement thermique à des températures autour de  $150^\circ\text{C}$  n'a pas d'effet d'oxydation sur les gels de  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  et que, par conséquent, l'augmentation de la conductivité électrique pourrait provenir du changement morphologique dû à l'expulsion de l'eau de l'espace interplanaire du  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

En outre, afin d'identifier la quantité d'EDOT optimale à ajouter, nous présentons les courbes du facteur de puissance en fonction de la concentration des monomères d'EDOT ajoutés (figure II. 28 (a) pour les échantillons élaborés à partir de poudre et figure II. 28 (b) pour les échantillons préparés avec un xérogel traité thermiquement). Dans les deux cas (figures II. 28 (a) et (b)), le facteur de puissance croît très rapidement dès l'addition d'un faible ratio d'EDOT ; cet accroissement suit la tendance de la conductivité électrique. Le décroissement lent du coefficient Seebeck et, en même temps, l'accroissement rapide de la conductivité électrique avec le dopage font que les valeurs intéressantes du facteur de puissance sont situées à des

concentrations faibles d'EDOT (<0,1 d'EDOT ajouté). Précisément, lorsqu'on veut atteindre une valeur maximale autour de  $2 \mu W m^{-1} K^{-2}$ , qui correspond à un ratio molaire d'environ 0,03, on observe que l'augmentation du facteur de puissance du  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$  est de trois ordres de grandeur plus grand par rapport au  $V_2O_5$  pur.

Après avoir atteint son maximum, le facteur de puissance décroît rapidement avec le dopage au-delà d'un ratio molaire de 0.1 : en effet, l'accroissement de la conductivité électrique est beaucoup plus petit par rapport aux diminutions du coefficient Seebeck. Finalement, les deux procédés d'intercalation du PEDOT entre des feuillets de pentoxyde de vanadium permettent d'obtenir des performances identiques.

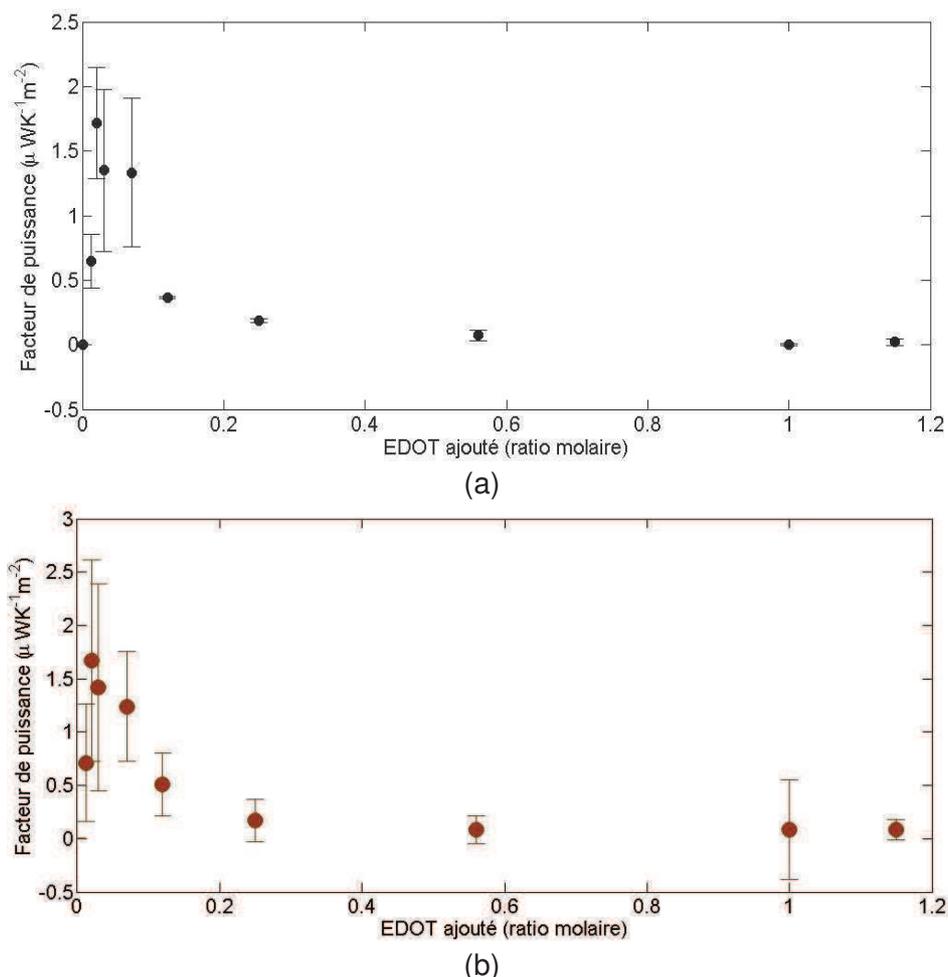


Figure II. 28. Evolution du facteur de puissance en fonction du taux de dopage (quantité d'EDOT ajoutée) de (a)  $(PEDOT)_xV_2O_5$  fabriqué à partir du  $V_2O_5$  solide, (b)  $(PEDOT)_xV_2O_5$  fabriqué à partir du  $V_2O_5$  xérogel.

La conductivité thermique du  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$  xérogel a été mesurée grâce à la méthode 3-omega à Polytech Nantes (UMR CNRS 6607) et a donné comme valeur  $0,68 W m^{-1} K^{-1}$ . Les propriétés thermoélectriques du  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$  optimales sont présentées dans le tableau II. 2.

Tableau II. 2. Performances thermoélectriques du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Matériau	$(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$	Unité
$\kappa$	0,68	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\sigma$	$0,16 \pm 0,03$	$\text{Scm}^{-1}$
S	$-350 \pm 20$	$\mu\text{VK}^{-1}$
Facteur de puissance	$2 \pm 0,5$	$\mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$
ZT	$10^{-3}$	

### III. 1. 3. Etude de la stabilité à l'air ambiant du nanocomposite $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ .

La stabilité à l'air ambiant d'un matériau est un élément d'importance capitale si on envisage d'employer ce matériau pour des applications thermoélectriques. Les figures II. 29 (a) et (b) présentent l'évolution de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck en fonction du temps pour les échantillons de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  et  $(\text{PEDOT})_1\text{V}_2\text{O}_5$  élaborés à partir de poudre. Les films préparés à partir du xérogel ( $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  et  $(\text{PEDOT})_1\text{V}_2\text{O}_5$ ) sont présentés sur les figures II. 30 (a) (conductivité électrique) et II. 30 (b) (coefficient Seebeck). Tous les échantillons ont été maintenus à l'air pendant la période de mesure.

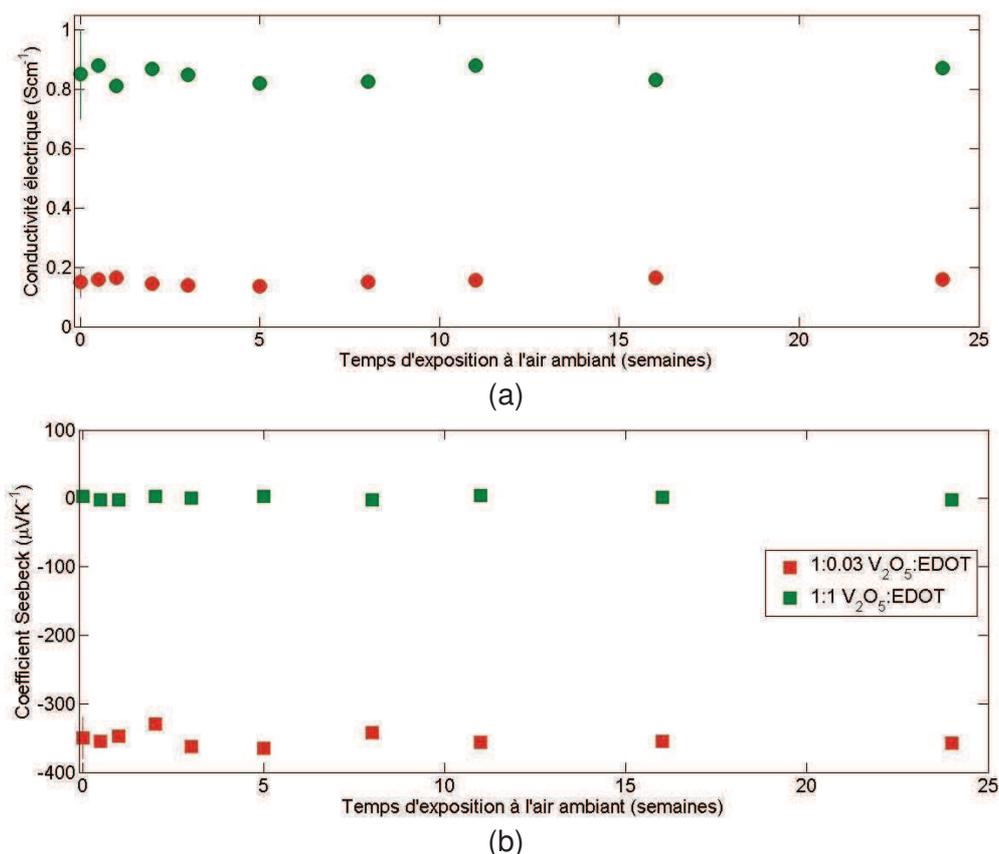


Figure II. 29. Variation de la conductivité électrique (a) et du coefficient Seebeck (b) du  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  (fabriqué à partir de poudre) en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant.

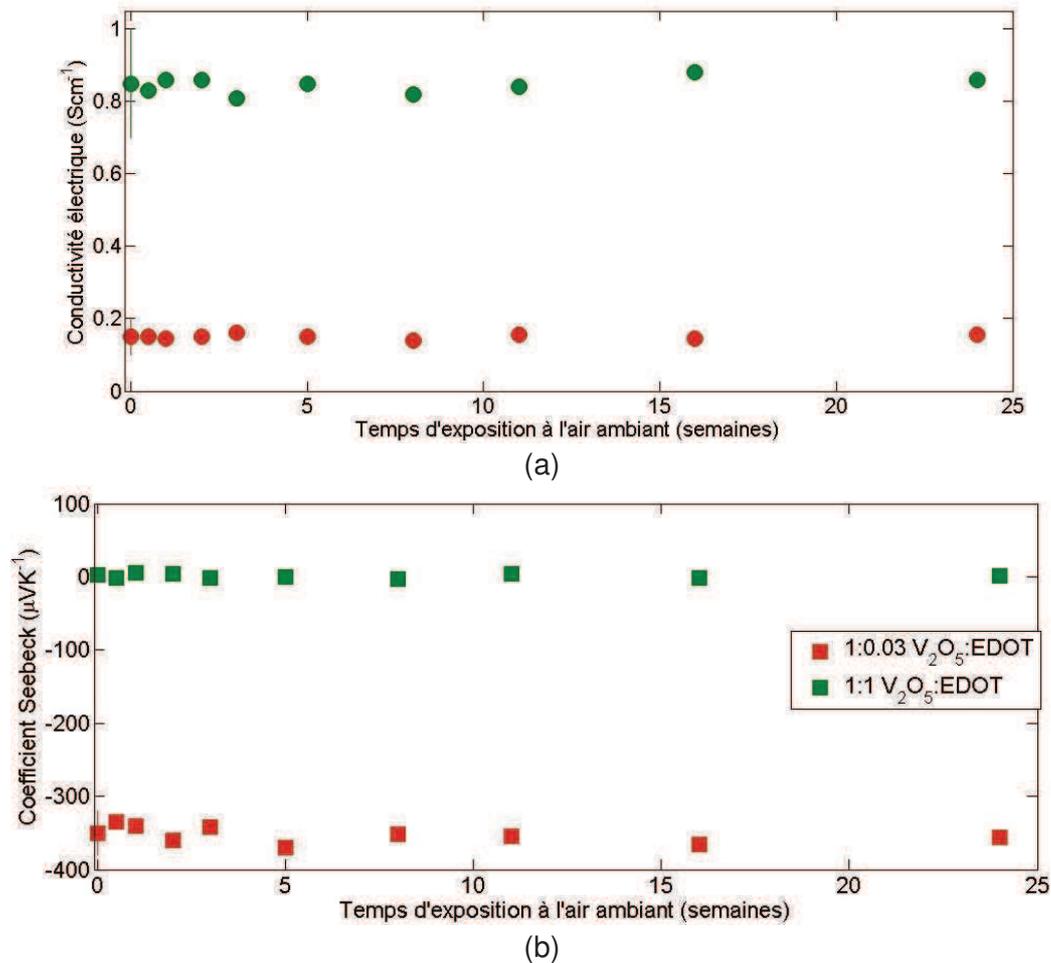


Figure II. 30. Variation de la conductivité électrique (a) et du coefficient Seebeck (b) du (PEDOT)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (fabriqué à partir du xérogel) en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant.

On observe que les valeurs de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique sont constantes pendant au moins 6 mois d'exposition à l'air ambiant. Ceci est vrai pour les xérogels et pour des échantillons en poudre, mais aussi pour les deux concentrations d'EDOT (0,03 et 0,5). Ainsi, on peut considérer que les nanocomposites (PEDOT)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possèdent une excellente stabilité à l'air ambiant.

### III.1.4. Electrochromisme dans le (PEDOT)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Il est difficile d'étudier le pentaoxyde de vanadium sans évoquer ses propriétés électrochromiques. Comme le montre la photographie de la figure II. 31, la coloration du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et des couches de (PEDOT)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varie avec le degré de réduction.

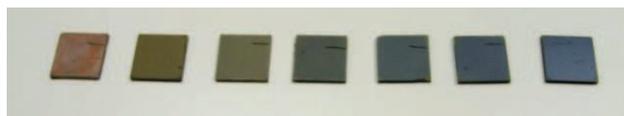


Figure II. 31. Changement de couleur progressif (de rouge au vert ou bleu) avec la diminution du taux d'oxydation du (PEDOT)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (de gauche à droite).

En effet, la couleur de ces échantillons change progressivement : on passe d'une couleur rouge-marron pour le V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur à des couleurs jaunes pour le nanocomposite (PEDOT)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à des faibles concentrations d'EDOT avant d'obtenir des teintes vertes voire bleu foncé à des concentrations d'EDOT plus élevées. Talledo et al. (1996) [159] expliquent ce changement de

coloration avec le degré de réduction par l'élargissement de la bande d'énergie interdite du  $V_2O_5$  et par la diminution de l'absorption des longueurs d'ondes « bleues ». On peut observer un tel comportement avec le spectre de transmission ultraviolet-visible du  $(PEDOT)_xV_2O_5$  et du  $V_2O_5$  présentée sur la figure II. 32. En effet, le dopage augmente la transmission des longueurs d'onde entre 450 et 500 nm, qui correspondent aux couleurs bleue et verte.

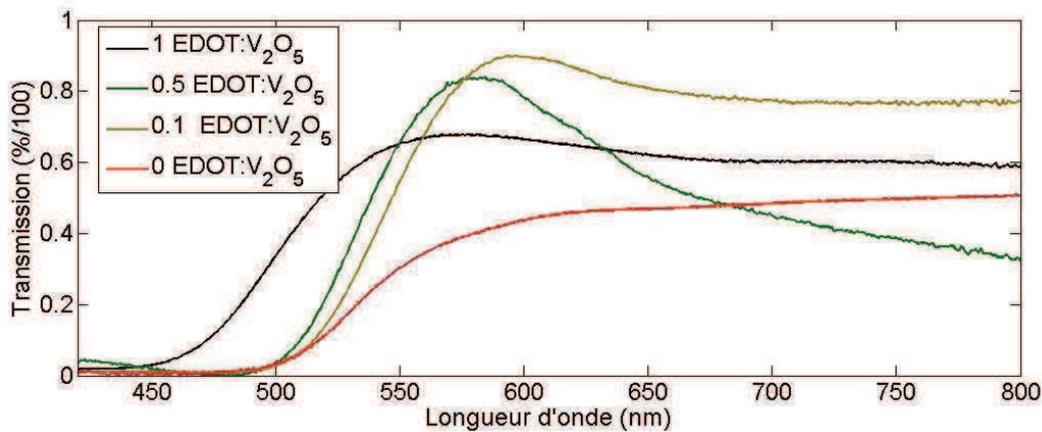


Figure II. 32. Spectre UV-Vis de  $(PEDOT)_xV_2O_5$  à différents taux de dopage.

### III. 1. 5 Propriétés de transport du $V_2O_5$ et du $(PEDOT)_xV_2O_5$ .

L'étude de la conductivité électrique en fonction de la température doit permettre de préciser les mécanismes de conduction du  $V_2O_5$  pur non-dopé et les mécanismes de transport lors de l'intercalation de PEDOT entre les plans du  $V_2O_5$ . Le pentoxyde de vanadium est un semiconducteur avec des états localisés dans sa bande interdite provenant des oxygènes lacunaires et des impuretés présentes au sein du matériau. La mobilité de porteurs de charge (électrons) est relativement petite [160], [161] dans le  $V_2O_5$ . Le diagramme de bande (densité d'états) est présenté sur la figure II. 33 (calculé par D. W. Bullet (1980) [162]).

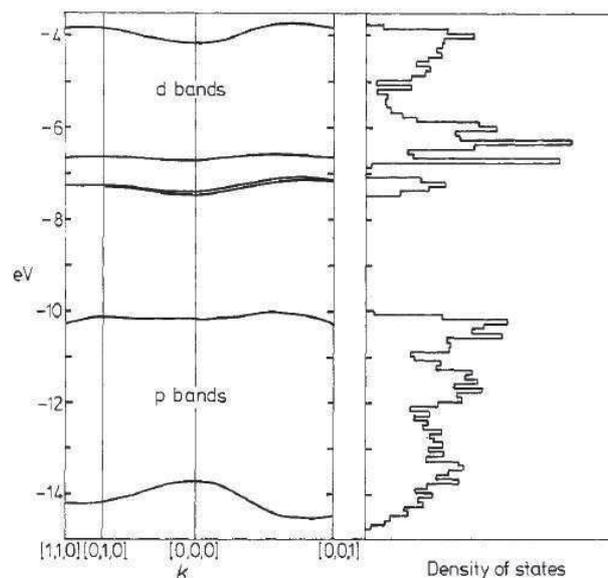


Figure II. 33. Limites de bande et densité d'états des électrons du  $V_2O_5$  calculées [162].

Les courbes  $\sigma=f(T)$  obtenues avec différents ratios molaires d'EDOT (0, 0,03 et 0,5) sont représentées sur les figures II. 34 et 35. Cette dépendance de la conductivité électrique vis-à-vis de la température a été étudiée pour des températures variant de 290K à 360K.

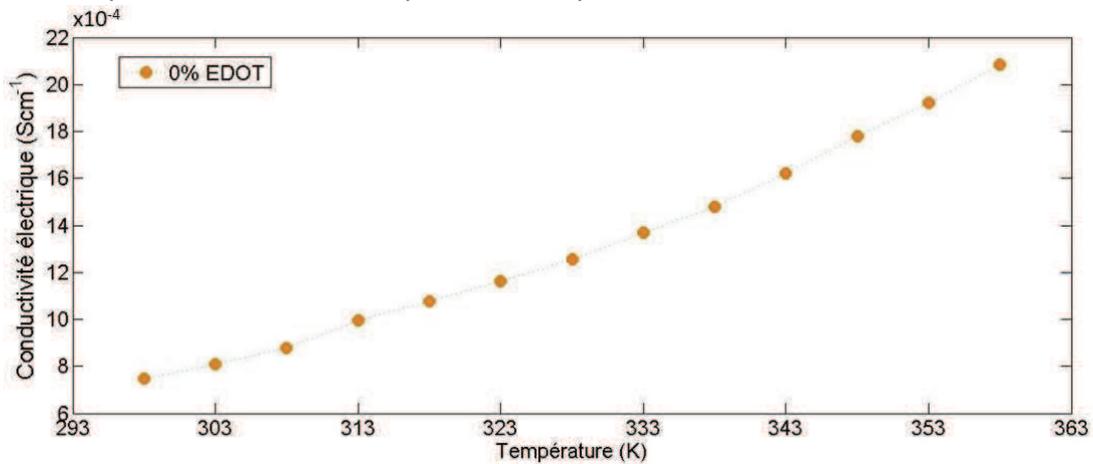


Figure II. 34. Conductivité électrique en fonction de la température du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur.

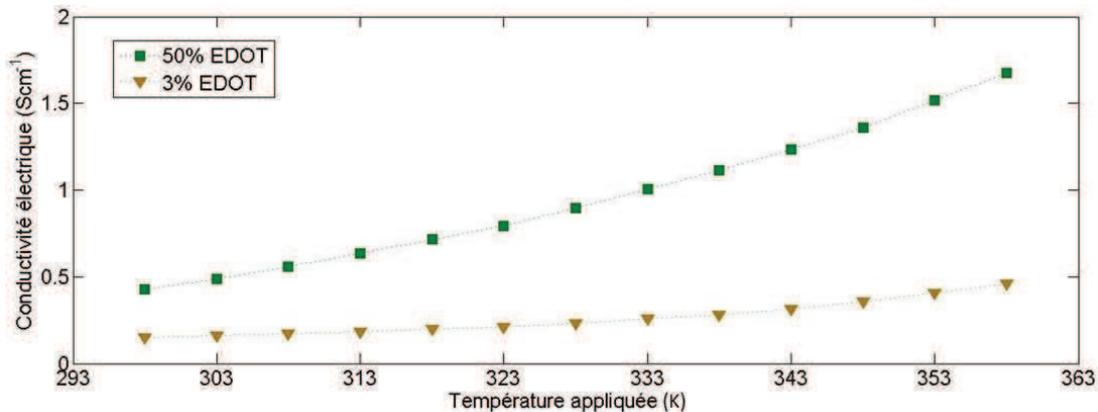
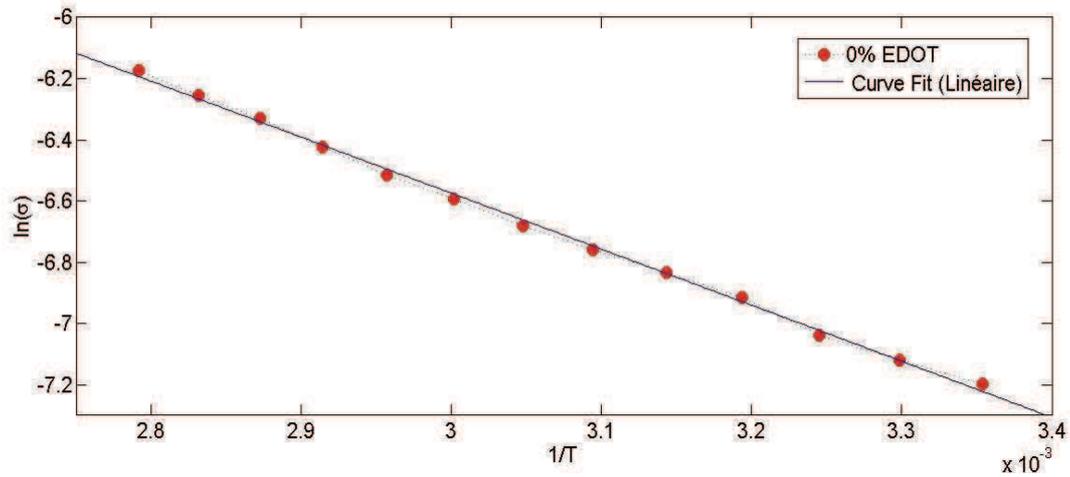


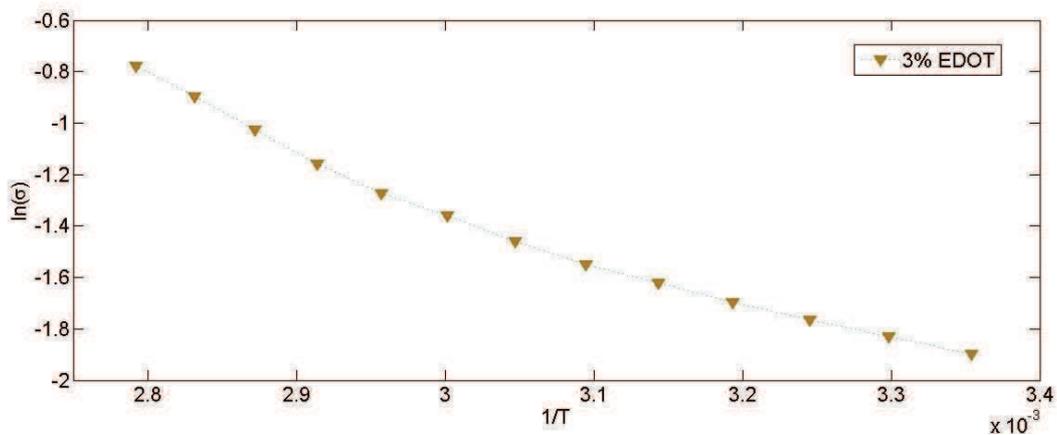
Figure II. 35. Conductivité électrique en fonction de la température pour 0,03 et 0,5 d'EDOT ajouté.

On observe de façon globale pour les 3 courbes une augmentation sensible de la conductivité avec la température. Ceci peut correspondre à des modèles de transport par polarons. Sur le domaine de températures étudié, la conductivité est multipliée par 3 ou 4 (par rapport à la température maximale).

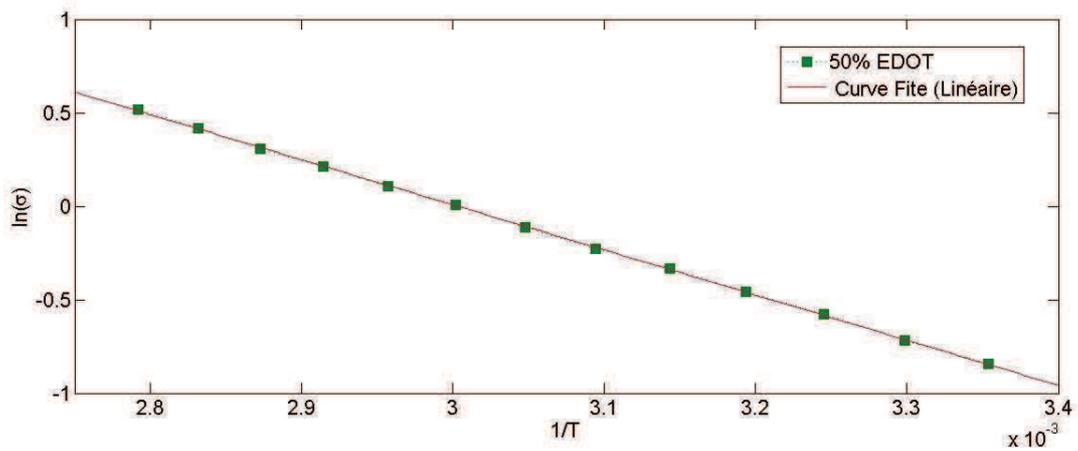
Dans le cas du pentoxyde de vanadium, la conduction résulte des petits polarons se déplaçant par sauts entre des sites voisins V<sup>4+</sup> et V<sup>5+</sup>. La conductivité associée au déplacement par sauts des petits polarons dans un milieu désordonné est généralement thermiquement activée pour des températures suffisamment élevées et elle est donnée par la relation  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$  où  $\Delta E$  correspond essentiellement à l'énergie d'activation associée aux sauts du petit polaron. Nous présentons sur la figure II. 36 (a-c) les courbes de  $\ln(\sigma) = f(1/T)$  qui permettent d'obtenir l'énergie d'activation et de préciser les mécanismes thermiquement activés dans les états localisés de la bande polaronique.



a)



b)



c)

Figure II. 36.. Courbes  $\ln(\sigma) = f(1/T)$  pour différentes concentrations d'EDOT: a) 0%, b) 3%, c) 50%. La pente permet d'identifier l'énergie d'activation.

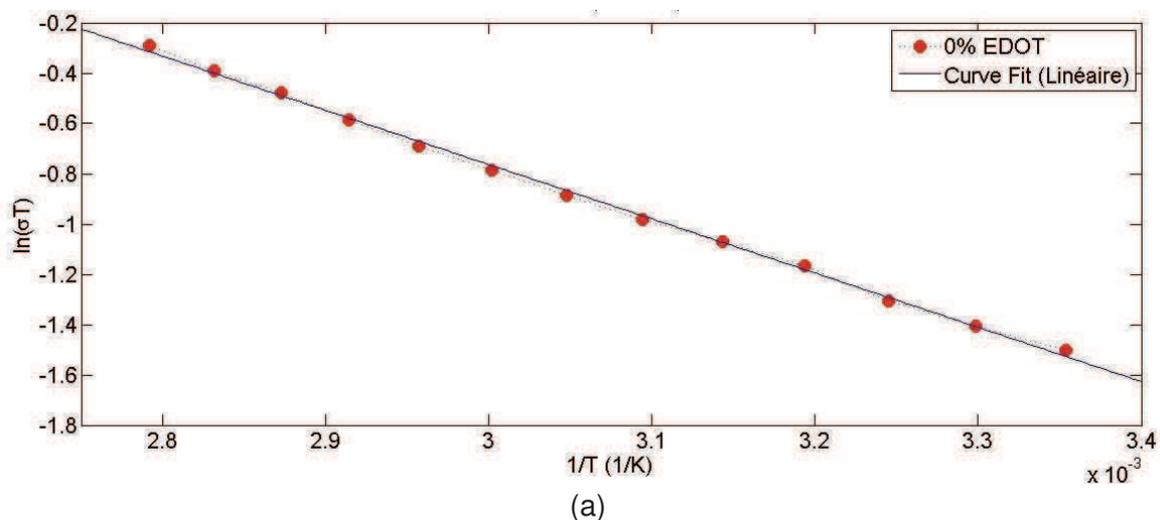
Dans le cas des trois échantillons étudiés, il apparaît qu'aux plus hautes températures la valeur de l'énergie d'activation a augmenté d'environ 0,1 eV par rapport au  $V_2O_5$  pur (tableau II. 3).

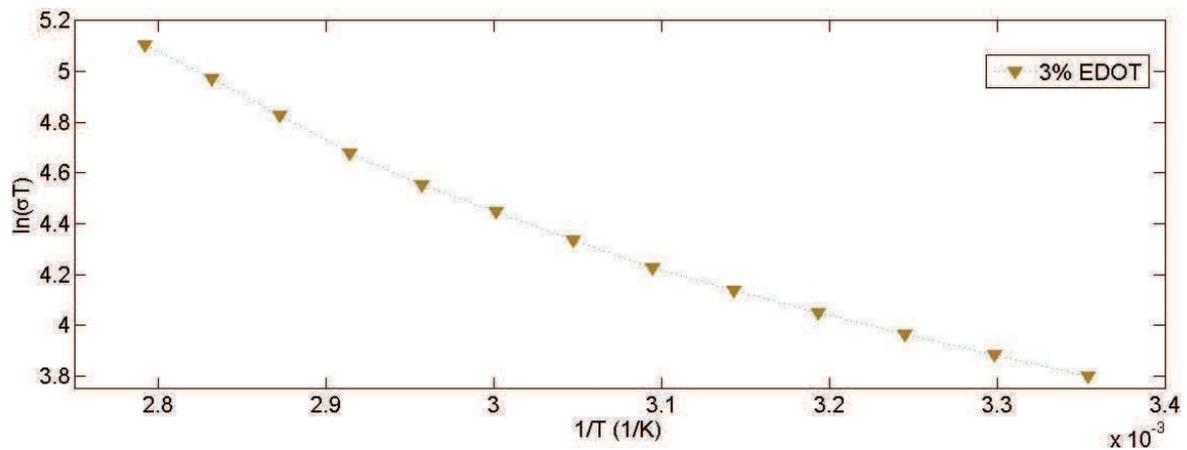
Tableau II. 3. Valeurs des énergies d'activation pour 0, 0,03 et 0,5 de ratio molaire EDOT:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Ratio molaire	Energie d'activation
0	0,15eV sur 290K < T < 360K
0,03	0,12eV sur 290K < T < 330K et 0,24eV sur 330K < T < 360K
0,5	0,22eV sur 290K < T < 360K

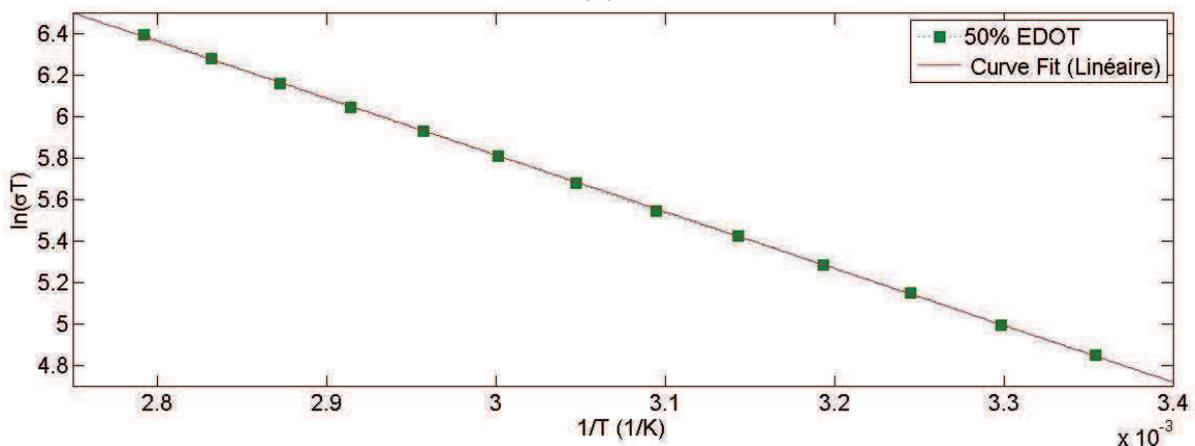
Afin d'étudier de façon plus précise les mécanismes de transport, nous avons tracé les courbes  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$  correspondant au modèle SPH pour les échantillons de 0, 0,03 et 0,5 ratio molaire (EDOT:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (figure II. 37 (a, b, c)). Les courbes ont été ajustées par un fit pour le modèle. Afin de comparer plus précisément les courbes expérimentales au modèle, des coefficients de corrélation pour chaque courbe ont été calculés et répertoriés dans le tableau II. 4.

Globalement, les courbes obtenues sont quasi-linéaires pour le modèle SPH ; cette tendance est confirmée par les coefficients de corrélation obtenus qui sont extrêmement proches de -1. Seule la figure II. 37 (b) correspondant à 0,03 d'EDOT pourrait montrer un certain écart d'une tendance linéaire à plus hautes températures. Cependant, le coefficient de corrélation à cette concentration est également très proche de -1, ce qui peut suggérer une bonne correspondance au modèle SPH sur cette plage de températures. Ceci est globalement en accord avec des résultats issus de la littérature [160]. Comme précisé dans le paragraphe III. 1. 2, le mécanisme de transport de charge du (PEDOT)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est le résultat de la haute mobilité des petits polarons du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui prennent le pas et dominent sur les polarons massifs des chaînes de PEDOT [154], [155].





(b)



(c)

Figure II. 37. Dépendance  $\ln(\sigma T)$  de  $1/T$  selon le modèle SPH des échantillons de  $V_2O_5$  contenant (a) 0% d'EDOT ( $V_2O_5$  pur), (b) 3% (c) 50% d'EDOT.

Tableau II. 4. Coefficients de corrélation pour les courbes expérimentales contre les droites ajustées.

	0	0,03	0,5
SPH	-0,999	-0,987	-0,999

L'évolution du facteur de puissance en fonction de la température est représentée figure II. 38. Pour le domaine de températures étudié, nous obtenons un facteur de puissance maximal d'environ  $5,8 \mu W m^{-1}K^{-2}$  à la température de 358K pour l'échantillon de 0,03 EDOT: $V_2O_5$  (fig. II. 38 (a)). L'échantillon contenant 50% d'EDOT montre aussi une augmentation du facteur de puissance, qui atteint  $0,45 \mu W m^{-1}K^{-2}$  à 358 K (figure II. 38 (b)), soit un facteur multiplié par 4-5 par rapport à la valeur obtenue à température ambiante.

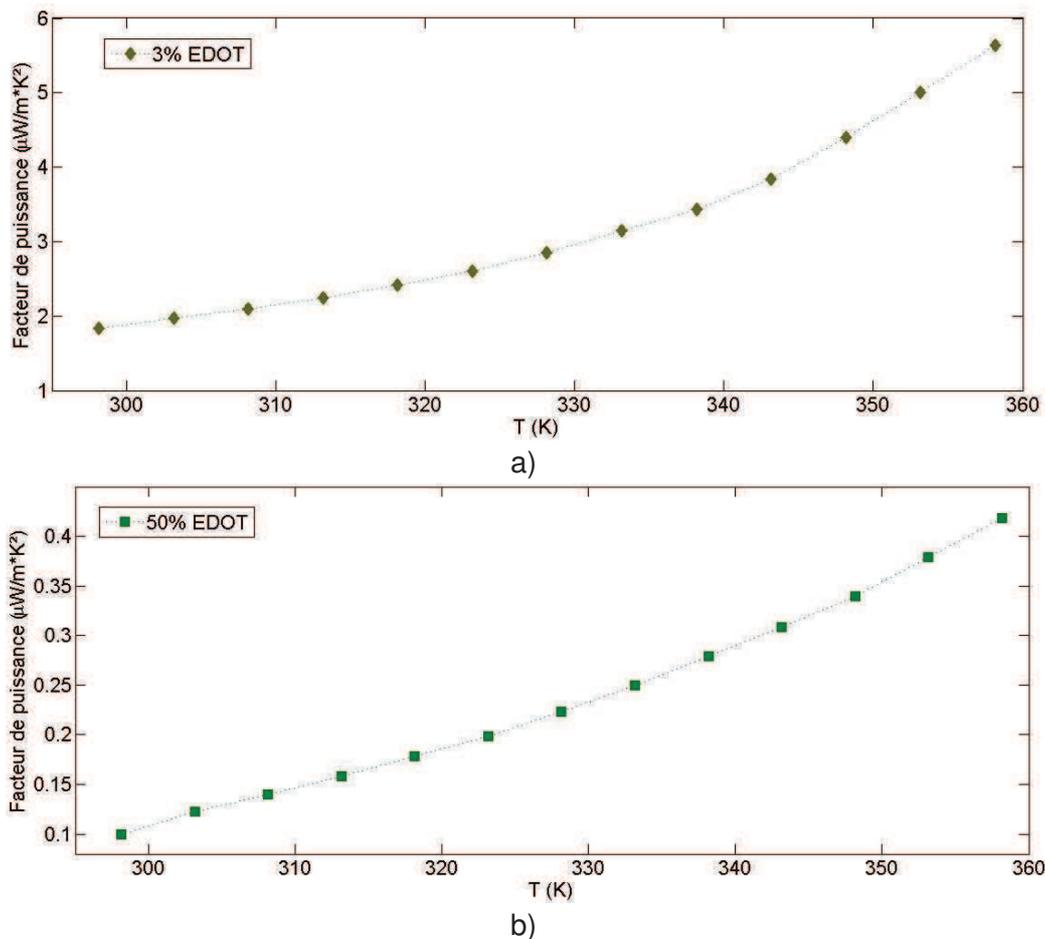


Figure II. 38. Facteur de puissance en fonction de la température pour a) 3% d'EDOT ajouté et b) 50% d'EDOT ajouté.

### III.2. Nanocomposite $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

Le disulfure de titane est un matériau bidimensionnel (di-chalcogénures) tel que  $\text{MX}_2$ , où M est le métal de transition et X est le chalcogène (Sulfide ou Selenium). Ce type de matériau 2D chimiquement et électroniquement actif sous forme monocouche ou multicouches, a connu un essor depuis la découverte des propriétés spectaculaires du graphène [163]–[166]. En fonction de la composante métallique, ces matériaux peuvent avoir des propriétés semi-conductrices ou métalliques. Les atomes de la couche de  $\text{TiS}_2$  sont liés par des interactions covalentes et ioniques (liaisons fortes). Les couches bidimensionnelles sont quant à elles liées par des liaisons faibles de van der Waals. Ainsi, tout comme le pentoxyde de vanadium, le  $\text{TiS}_2$  est une hétérostructure de van der Waals constituée d'empilements de couches 2D. Par conséquent le disulfure de titane, tout comme le pentoxyde de vanadium, possède la capacité d'accueillir d'autres matériaux dans l'espace situé entre ses couches.

La possibilité d'intercalation d'une composante organique dans le  $\text{TiS}_2$  en vue d'améliorer ses propriétés thermoélectriques a été proposée par C. Wan et al (2015) [90]. Dans cette étude, les auteurs ont initialement utilisé le  $\text{TiS}_2$  monocristallin (déposé par CVD). La composante organique, le Chlorure d'hexylammonium  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NClH}$  (HAC), est insérée entre les couches du  $\text{TiS}_2$  monocristallin par intercalation forcée électrochimique (où le  $\text{TiS}_2$  joue le rôle d'électrode et le HAC d'électrolyte). HAC est solubilisé dans le DMSO et lors de l'intercalation électrochimique une partie du solvant DMSO est intercalée dans le  $\text{TiS}_2$ . Les auteurs ont ensuite procédé à l'échange du solvant intercalé avec de l'eau en submergeant le

$\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{DMSO})_w]$  dans l'eau. Au final, le matériau obtenu est un nanocomposite  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{DMSO})_z]$  possédant d'excellentes performances thermoélectriques (ZT de 0,28 à 373K,  $\sigma$  de  $790 \text{ Scm}^{-1}$ , S de  $-75 \mu\text{VK}^{-1}$ ,  $\kappa$  de  $0,12 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). L'intérêt de l'insertion de la composante organique provient de la baisse de la conductivité thermique de plusieurs ordres de grandeur par rapport au  $\text{TiS}_2$  pur sans composante organique, ce qui se traduit par l'augmentation du ZT (0,28 pour l'hybride  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{DMSO})_z]$  contre 0,07 pour le monocristal  $\text{TiS}_2$ ). De plus, le nanocomposite a montré de bonnes qualités de flexibilité mécanique.

Cependant, ce matériau peut présenter moins d'intérêt pour la fabrication de dispositifs thermoélectriques en raison de sa synthèse très complexe. Les étapes particulièrement problématiques comme le dépôt par CVD (formation de monocristaux), l'électrochimie ou encore l'étape d'échange de solvant excluent le transfert vers les technologies de dépôt innovantes de type impression jet d'encre sur substrat flexible. Pourtant, un grand progrès a été réalisé dans les méthodes de synthèse des matériaux 2D [165]. Pour pallier ces difficultés, la même équipe s'est consacrée à explorer une nouvelle méthode de synthèse du nanocomposite  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  plus facile et plus pratique. Une synthèse en solution et simplifiée a fait l'objet d'une publication en 2016 [90] : les auteurs ont remplacé les techniques d'intercalation électrochimique par une intercalation mécanique et une exfoliation liquide ; au dépôt par CVD s'est substituée l'utilisation de la poudre  $\text{TiS}_2$ . La formation de la couche  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  se réalise désormais par autoassemblage des nanofeuillets du matériau lors d'un recuit sous vide. Le processus de synthèse présenté par les auteurs est illustré sur la figure II. 39. Cependant, les performances thermoélectriques sont moindres (ZT de 0,12), principalement en raison de la baisse de la conductivité électrique (de  $790 \text{ Scm}^{-1}$  à  $510 \text{ Scm}^{-1}$ ) et de l'augmentation de la conductivité thermique (de  $0,12 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à  $0,43 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) pour sensiblement le même coefficient Seebeck ( $-70 \mu\text{VK}^{-1}$ ).

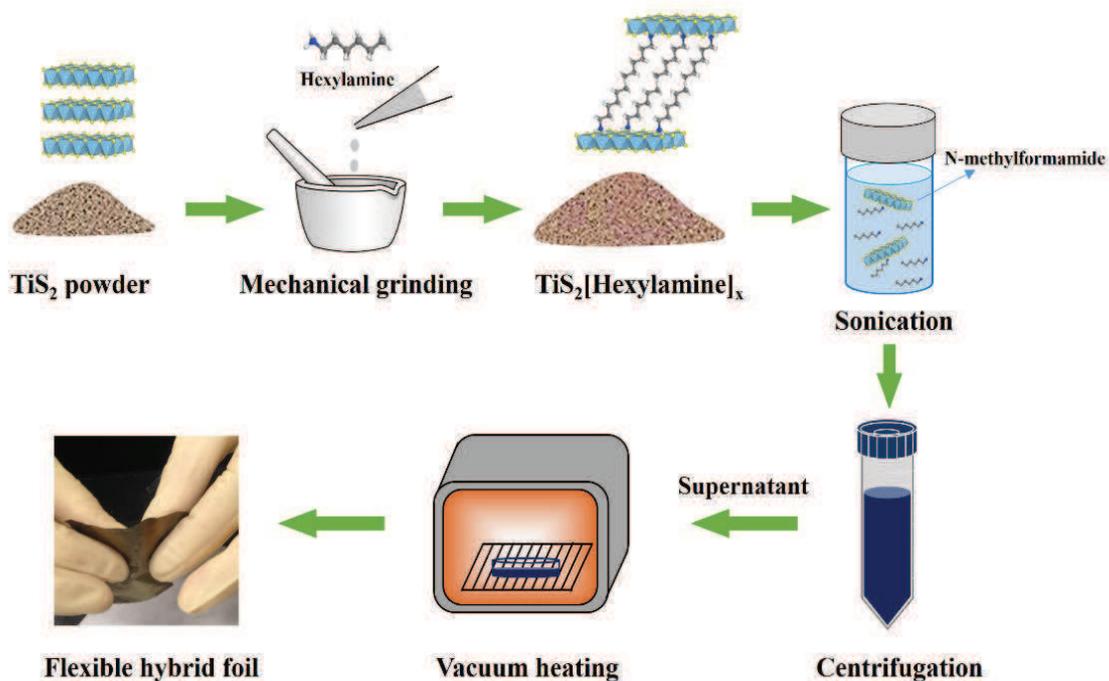


Figure II. 39. Synthèse du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  [91].

Malgré cette diminution des performances, un ZT de 0,12 est néanmoins assez bon pour un matériau de type n, compte tenu de l'état de l'art actuel (voir section « Etat de l'art » dans le

chapitre I). Ainsi nous nous sommes inspiré de la méthode de C. Wan et al. (2016) [91] pour étudier les propriétés thermoélectriques de ce matériau hybride  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

### III. 2. 1. Synthèse du nanocomposite $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

#### ▪ Méthode Expérimentale.

La synthèse du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  peut être décomposée en plusieurs étapes :

##### 1) Intercalation mécanique.

L'intercalation de l'hexylamine ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ , HA) (liquide,  $\geq 99.9\%$  Sigma-Aldrich) dans la poudre  $\text{TiS}_2$  (99.9%, Sigma) est réalisée par broyage au mortier de la poudre  $\text{TiS}_2$  et, en même temps, on ajoute progressivement des gouttes de HA. Pour une masse de 20 mg de poudre de  $\text{TiS}_2$  le processus d'intercalation mécanique prend environ 15 minutes. Plusieurs ratios  $\text{TiS}_2:\text{HA}$  ont été testés et seront présentés par la suite. Lorsque le matériau prend une couleur marron métallique, devient sec et se détache facilement de la surface du mortier, c'est le signe empirique de l'intercalation de l'HA. La poudre hybride est ensuite dispersée dans le N-Méthylformamide (NMF, 99% Sigma-Aldrich) à un volume de 3 ml de NMF pour 20 mg de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

##### 2) Exfoliation liquide.

L'exfoliation a pour but de séparer les monocouches d'une hétérostructure de van der Waals dans le but de produire un matériau 2D. L'exemple d'exfoliation le plus connu et le plus marquant dans l'histoire des sciences récentes est sans doute l'œuvre de Novoselov et de Geim, à l'origine de la découverte du graphène : ils ont employé la méthode d'exfoliation mécanique du graphite à l'aide de scotch [163]. Dans le cas du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ , l'exfoliation a pour finalité de réduire sa structure à des nanofeuillets pour assurer l'autoassemblage en couche [165]–[169], qui est la dernière étape de synthèse.

Les méthodes d'exfoliation sont nombreuses et peuvent être micromécaniques, liquides ou être effectuées par intercalation d'un matériau étranger dans l'espace interlamellaire [169]. Dans le cadre de ce projet, nous travaillons sur l'approche d'exfoliation liquide afin de garder un procédé simple et en solution et d'envisager un transfert vers la technologie de dépôt par impression. L'exfoliation liquide est basée sur l'application d'une énergie ultrasonique sur un matériau dispersé dans un milieu liquide. Ainsi, les forces créées par les ultrasons peuvent provoquer la séparation des couches du matériau hétérostructuré en nanofeuillets bidimensionnels. Le milieu de suspension est un paramètre important à prendre en compte pour pouvoir réaliser avec succès l'exfoliation liquide. Dans ce contexte, il est préférable d'employer un solvant à haut point d'ébullition, de faible viscosité et de faible tension de surface. Le NMF est un solvant qui répond à ces critères et qui, en plus, est doté d'une haute constante diélectrique ; les interactions cation-dipôles sont assez fortes pour réduire les forces interplanaires et permettent ainsi une exfoliation facile du matériau.

Dans cette étude, deux dispositifs de génération d'ultrasons ont été testés pour l'exfoliation liquide du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  [170], [171]. Le premier dispositif est la pointe à ultrasons (Misonix S-4000 400W, 20 KHz), qui est une micro pointe vibrante à 20 KHz qu'on immerge directement dans la suspension contenant les particules à exfolier. Cette méthode peut produire des forces acoustiques puissantes et localisées (juste en dessous de la micro pointe), ce qui se traduit par une efficacité d'exfoliation élevée. Le deuxième dispositif est le bain à ultrasons, qui est, pour l'essentiel, une cuve remplie d'eau (milieu de propagation des ondes ultrasons) où est immergé le récipient contenant la suspension à exfolier. Contrairement à la pointe, le bain à

ultrasons distribue les forces acoustiques de manière beaucoup plus homogène mais avec une puissance moindre [170], [171].

### 3) Centrifugation.

La dispersion du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  est centrifugée afin de séparer le matériau de son milieu de dispersion liquide NMF en excès.

### 4) Recuit.

Une goutte (200  $\mu\text{l}$ ) est déposée sur un substrat de verre, qui est placé sur une plaque chauffante sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) en boîte à gants. Le  $\text{TiS}_2$  est instable à l'air et lors du recuit sous conditions ambiantes il se décompose en dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) en libérant du soufre ; de plus le  $\text{TiS}_2$  est également sensible à l'humidité [172]. Il est donc impératif d'éviter la phase recuit à l'air ambiant. Bien que les auteurs aient opté pour un recuit sous vide, nous avons plutôt choisi d'utiliser une atmosphère neutre pour éviter la sous-pression qui pourrait provoquer la propagation de la suspension au-delà du substrat.

Le recuit thermique permet l'évaporation du NMF et l'assemblage des nanoparticules exfoliées en une couche homogène [165]–[169]. Plusieurs températures et durées de recuit ont été testées (voir tableau II. 5). Le processus se termine par l'obtention d'une couche homogène de couleur métallique grise et dorée sous réflexion (voir figure II. 40 (c) et (d)).

Tableau II. 5. Paramètres étudiés pour chaque étape de synthèse du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

Etape :	Processus :	Paramètre :
Intercalation mécanique	20 mg de $\text{TiS}_2$ (poudre) Broyage 15 minutes (minimum)	Rapports massiques $\text{TiS}_2:\text{HA}$ : 2:1, 1:2, 1:2.5, 1:3, 1:4, 1:4.5, 1:5, 1:5.5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:8.5
Dispersion dans NMF	Ajout du $\text{TiS}_2$ et HA (intercalé) dans le NMF	Volume de NMF (ml) pour 20 mg de $\text{TiS}_2$ : 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4
Exfoliation liquide	Pointe à ultrasons (400 W, 20 KHz)	Temps de traitement (min): 15, 30, 60, 120, 240 Amplitude de sonication (%): 20, 30, 40, 50, 60
	Bains à ultrasons (80 W, 20 KHz)	Temps de traitement : 15 min, 30 min, 60 min, 120 min
Centrifugation	Centrifugeuse	Vitesse de rotation : 3000 RPM. Temps : 30 min.
Recuit thermique	200 $\mu\text{l}$ de $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ déposé sur substrat de verre (1.1 x 1.1 $\text{cm}^2$ ). Atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) en boîte à gants	Températures ( $^\circ\text{C}$ ): 90, 100, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140 Temps de recuit (min) : 30, 60, 90, 120

## III. 2. 2. Formation de couches de $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

### ▪ Résultats.

Dans un premier temps, il est important de déterminer les paramètres de synthèse permettant d'optimiser les performances thermoélectriques du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ . Comme l'ont montré les résultats de nos expériences (présentés dans la suite de cette section), le processus de formation de couche est primordial dans la réalisation de performances thermoélectriques élevées. En effet, l'homogénéité de la couche a une conséquence directe sur la conductivité

électrique du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ . La figure II. 40 montre une série de photographies de différentes couches de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  synthétisées avec différents paramètres de synthèse. On observe par exemple sur la figure II. 40 (a) que l'exfoliation à l'aide d'une pointe à ultrasons ne permet pas de fabriquer des couches homogènes, et le matériau lors du recuit et de l'auto assemblage aura tendance à s'agglomérer. Les échantillons exfoliés à la pointe ont également fait preuve d'une faible conductivité électrique ( $\sigma \approx 0,1 \text{ Scm}^{-1}$ ). Il est probable que cette méthode d'exfoliation par pointe génère des forces acoustiques trop violentes pour ce matériau et cela engendre une diminution de la taille des particules, ce qui pourrait empêcher les nanoparticules de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  de se réassembler en une couche homogène.

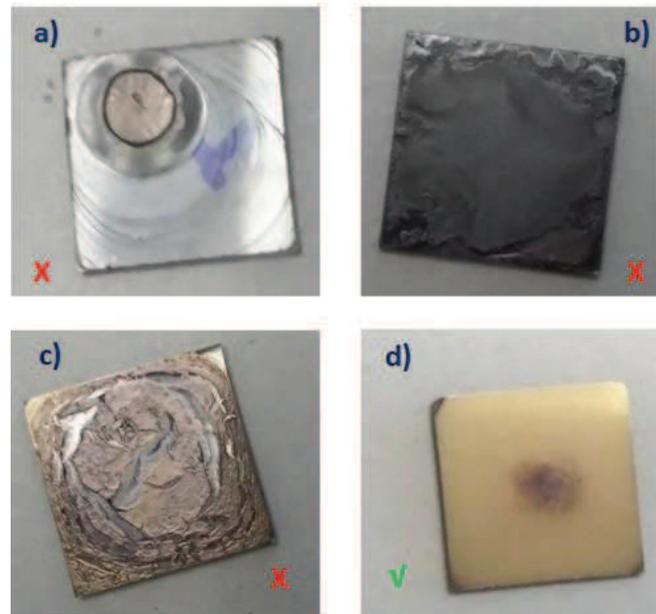


Figure II. 40. Photographies des couches de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  a) exfolié à l'aide d'une sonde à ultrasons b) déposé et recuit à l'air ambiant, c) recuit sous atmosphère inerte à  $130^\circ \text{C}$ , d) recuit à  $100^\circ \text{C}$  sous atmosphère inerte. L'échantillon d) a montré les meilleurs résultats TE et homogénéité de couche.

Le  $\text{TiS}_2$  est connu pour sa dégradation en  $\text{TiO}_2$  à l'air ambiant; M. J. McKelvy et al. (2007) ont montré par leurs analyses thermogravimétriques qu'un recuit à l'air ambiant à des hautes températures ne fait qu'accélérer l'oxydation du  $\text{TiS}_2$  [172]. De plus, nous avons observé un comportement hygroscopique du HA qui pourrait rendre le nanocomposite sensible à l'humidité. Il semblerait que le  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  suive le même comportement car lors du recuit à l'air ambiant à plus de  $100^\circ \text{C}$ , le  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  se forme en une couche de couleur bleu foncé (fig. II. 40 (b)) avec une conductivité électrique proche de zéro.

Lors du recuit en atmosphère inerte, la température de recuit est capitale dans le processus d'auto assemblage de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ . En-dessous de  $100^\circ \text{C}$ , l'apport thermique est insuffisant pour l'évaporation du NMF et l'assemblage du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ . En revanche, au-dessus de  $115^\circ \text{C}$ , le  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  se forme en petit amas, comme illustré sur la photographie de la figures 40 II. (c). Nos expériences ont montré que la température de recuit idéale est dans la gamme de  $100-115^\circ \text{C}$  : elle permet la formation de couches homogènes dorées (figure II. 40 (d)) et dotées d'excellentes qualités thermoélectriques (figures II. 42-44 et tableau II. 6). Pour une goutte de  $200 \mu\text{l}$  de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  et à une température de  $100^\circ \text{C}$ , un recuit d'une durée d'environ une heure est le minimum pour que le NMF s'évapore complètement et que se forme la couche de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ . Les recuits de durées plus longues (jusqu'à 120 minutes) n'ont pas montré d'influences sur les performances des échantillons.

### III. 2. 3 Processus d'intercalation et d'exfoliation dans le $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

La figure II. 41 montre les spectres de DRX de la poudre de  $\text{TiS}_2$ , d'une couche de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  non exfoliée, d'une couche de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  exfoliée à l'aide d'une pointe à ultrasons et d'une couche de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  exfoliée à l'aide de bain à ultrasons.

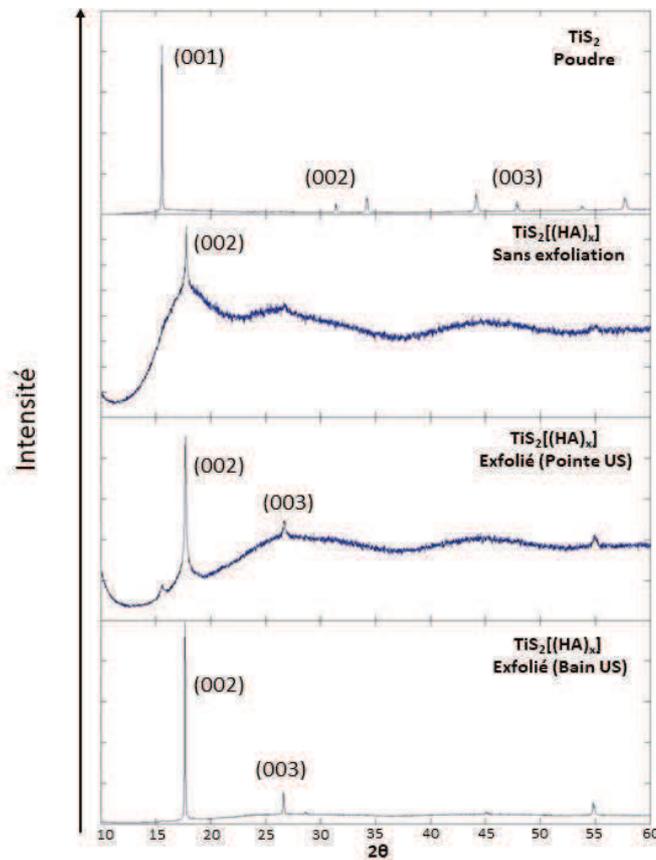


Figure II. 41. Spectres DRX de la poudre de  $\text{TiS}_2$ , et des couches de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  sans exfoliation, et exfolié à la pointe et au bain.

Tout d'abord, on peut noter d'une part que la nature cristalline de la poudre de  $\text{TiS}_2$  est de structure hexagonale compacte, et d'autre part, que son spectre de diffraction correspond aux spectres communiqués dans la littérature [90], [173], [174]. On retrouve notamment les pics (001), (002) et (003) caractéristiques de l'espace interplanaire entre nanofeuillets de  $\text{TiS}_2$ . Comme pour le pentoxyde de vanadium, ces pics seront la base de nos calculs de l'espace entre plans du  $\text{TiS}_2$  visant à vérifier le processus d'intercalation de la composante organique HA. On trouve le pic (001) de la poudre de  $\text{TiS}_2$  situé vers  $2\theta = 15,55^\circ$ , ce qui est équivalent à une distance interplanaire de 5,7 Å. Après broyage de la poudre de  $\text{TiS}_2$  avec le HA, les pics (00 $l$ ) se décalent vers des angles plus petits : le pic (001) est décalé vers  $2\theta$  inférieur à  $10^\circ$  (comme l'ont rapporté C. Wan et al. (2016) [90], [173]) ; cependant, le  $2\theta$  de ces analyses a été initialisé à  $10^\circ$  et, pour cette raison, le pic (001) ne s'affiche plus sur le spectre DRX des échantillons de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ . Il est donc judicieux de prendre le pic (002) pour point de repère. Pour les échantillons de  $\text{TiS}_2$  broyé avec le HA, le pic (002) passe de  $31^\circ$  à  $17^\circ$ , ce qui présente une distance interplanaire respectivement de 5,7 Å et de 10,4 Å. Un tel élargissement atteste l'efficacité de l'intercalation mécanique du HA dans le  $\text{TiS}_2$ . Le bruit (spectre « blanc ») visible dans le spectre du  $\text{TiS}_2$  et du HA broyés montre une perte partielle de cristallinité qui provient probablement du processus de broyage.

Il convient ensuite d'éclairer l'effet d'exfoliation sur la structure cristalline du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ . Dans les deux méthodes d'exfoliation (pointe et bain à ultrasons), les positions des pics (002) et (003) sont identiques et correspondent respectivement à des angles de  $17^\circ$  et  $25,6^\circ$ . Cela équivaut à une distance interplanaire de  $10,4 \text{ \AA}$ , comme pour l'échantillon non-exfolié. Cela signifie que l'exfoliation et la formation de couche n'influent pas sur la distance du gap de van der Waals. Cependant, ce qui peut être noté à partir de ces spectres de DRX, c'est l'absence du spectre « blanc » des échantillons  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  exfoliés au bain. On peut expliquer cette observation par l'effet bénéfique que porte l'exfoliation au bain au processus d'autoassemblage des nanoparticules et donc à la qualité des couches de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  formées. En revanche, le spectre blanc est très présent dans l'échantillon du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  exfolié à l'aide d'une pointe ; ce bruit pourrait appartenir au substrat de verre (amorphe) que l'on peut observer à cause du manque d'homogénéité de la couche.

### III. 2. 4. Performances thermoélectriques du $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

Les propriétés thermoélectriques du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  sont présentées sur les figures II. 42 (conductivité électrique) et II. 43 (coefficient Seebeck). Elles sont analysées pour différentes quantités d'HA intercalées, allant de 10 mg à 170 mg, pour une masse fixe de 20 mg de  $\text{TiS}_2$ . Les échantillons étudiés ont été exfoliés au bain à ultrasons.

Comme le montre la figure II. 42, la conductivité électrique augmente rapidement à partir de 60 mg de HA intercalé et atteint un plateau entre 80 mg et 110 mg, où la valeur de la conductivité électrique est en moyenne de  $422 \pm 80 \text{ Scm}^{-1}$ . La composante organique intercalée réagit avec les plans inorganiques de  $\text{TiS}_2$  de sorte qu'il y a transfert d'électrons des molécules d'HA (principalement provenant des doublets non-liants de N) vers les orbitales 3d vides de  $\text{TiS}_2$ . Il y a donc un processus d'oxydoréduction entre les plans de  $\text{TiS}_2$  et les molécules d'HA intercalées qui agissent en tant que donneurs d'électrons. La conductivité augmente donc grâce à l'apport de porteurs de charge supplémentaires. Cependant, en raison de l'oxydation de l'hexylamine, les cations peuvent créer des forces électrostatiques avec les porteurs de charge (électrons) localisés sur les plans de  $\text{TiS}_2$  [90], diminuant ainsi la mobilité des porteurs de charge négative. Cependant, la pénétration du solvant NMF dans l'espace interplanaire et sa haute constante diélectrique permettent par un effet d'écran de diminuer les forces d'attraction entre les électrons du  $\text{TiS}_2$  et les ions de HA, ce qui réduit la pénalité sur la mobilité des charges [173]. Au-delà de 110 mg de HA ajouté, la conductivité électrique diminue progressivement. Pour ces quantités de HA élevées, l'HA en excès entrave probablement le transport des électrons, d'où la baisse des propriétés conductrices.

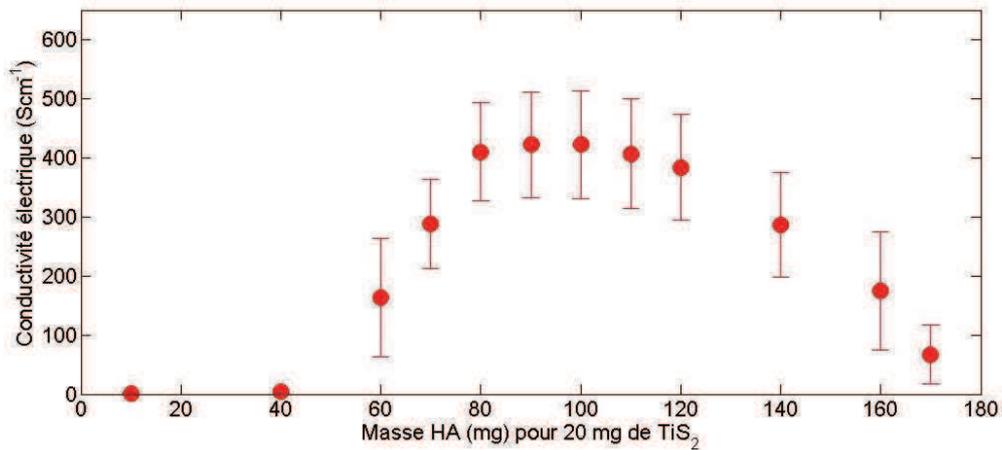


Figure II. 42. Conductivité électrique du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  en fonction du HA ajouté (en mg) pour 20 mg de  $\text{TiS}_2$ . Le ratio molaire 1:4 correspond à 72 mg de HA.

Par ailleurs, la valeur négative du coefficient Seebeck confirme le transport de type n du matériau. En conséquence de l'augmentation de la concentration de porteurs de charge, le coefficient Seebeck diminue légèrement de  $-101 \pm 20 \mu\text{VK}^{-1}$  (à 40 mg de HA) jusqu'à  $-70 \pm 7 \mu\text{VK}^{-1}$  (à 80 mg de HA). En revanche, le coefficient Seebeck reste constant pour des quantités d'HA plus grandes. Il semblerait qu'intercaler davantage le HA au-delà d'une certaine concentration (ici, 60 mg d'HA pour 20 mg de  $\text{TiS}_2$ ) n'a pas d'effet sur la concentration de porteurs de charge, mais sur la morphologie et probablement sur le processus d'auto assemblage des couches de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

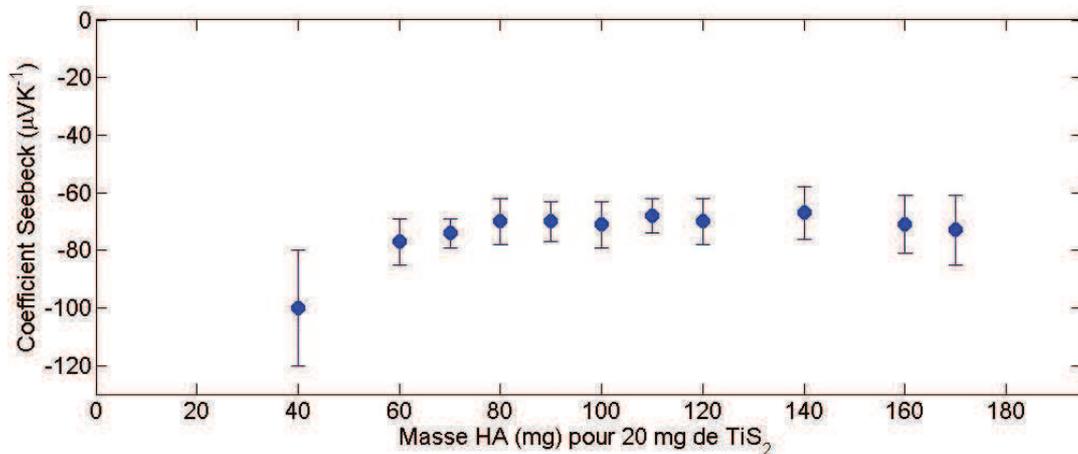


Figure II. 43. Coefficient Seebeck des échantillons de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  en fonction de la quantité d'HA ajoutée.

Finalement, les valeurs du facteur de puissance pour différentes masses d'HA intercalées sont indiquées sur la figure II. 44. On atteint des valeurs de  $207 \pm 81 \mu\text{WK}^{-1}\text{m}^{-2}$  dans la gamme de 80-110 mg d'HA intercalé pour 20 mg de  $\text{TiS}_2$ . Par comparaison avec le  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ , le facteur de puissance de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  est multiplié d'un facteur 100.

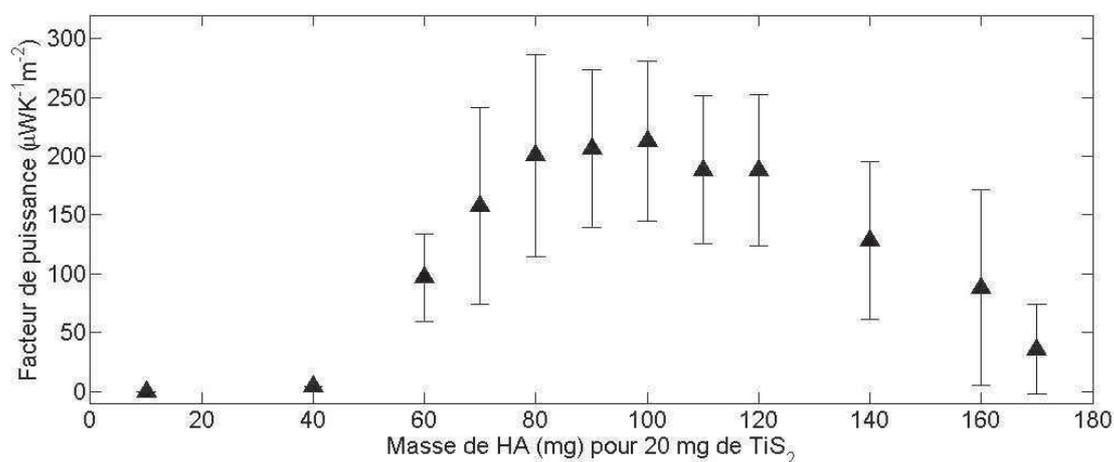


Figure II. 44. Facteur de puissance des échantillons de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  en fonction de la quantité d'HA ajoutée.

Les performances optimales TE du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  sont résumées dans le tableau II. 6 (la valeur de la conductivité thermique est issue de la littérature [173]). On aboutit à un ZT pouvant atteindre une valeur de 0,1 à température ambiante, ce qui constitue un bon résultat pour un matériau hybride organique. Un ZT de 0,1 fait partie des facteurs de mérite parmi les plus élevés dans l'état de l'art de la thermoélectricité organique et hybride.

Notons que pour l'étude de ce matériau, les barres d'erreurs des mesures de la conductivité électrique, du coefficient Seebeck et, par conséquent, du facteur de puissance sont assez larges. Cette variabilité des résultats provient vraisemblablement de la multiplicité des étapes de synthèse et aussi de la qualité aléatoire de la couche formée lors du dépôt.

Tableau II. 6. Performances thermoélectriques du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  et conditions optimales de synthèse.

Paramètre (@300K)	Valeur	Conditions optimales de synthèse (pour 20mg $\text{TiS}_2$ )	
$\sigma$	$422 \pm 80 \text{ Scm}^{-1}$	Ratio massique ( $\text{TiS}_2:\text{HA}$ )	0,18 – 0,25
S	$-70 \pm 7 \mu\text{VK}^{-1}$	Solvant	3 ml NMF
$\kappa_{//}$ (planaire)*[173]	$0,43 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Exfoliation	Bain à ultrasons, 30-60 min
PF	$207 \pm 81 \mu\text{WK}^{-1}\text{m}^{-2}$	Centrifugation	3000 RPM, 30 min
ZT	$0,08 \pm 0,06$	Recuit	100-115 °C, 60 min

### III. 2. 5. Stabilité à l'air ambiant du $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

Les échantillons de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  fabriqués avec des conditions de synthèse optimales, comme présentées dans le tableau II. 6, ont été gardés à l'air ambiant et à température ambiante pendant un mois et leurs propriétés thermoélectriques ont été évaluées continuellement. L'évolution de la conductivité électrique du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant est présentée sur la figure II. 45.

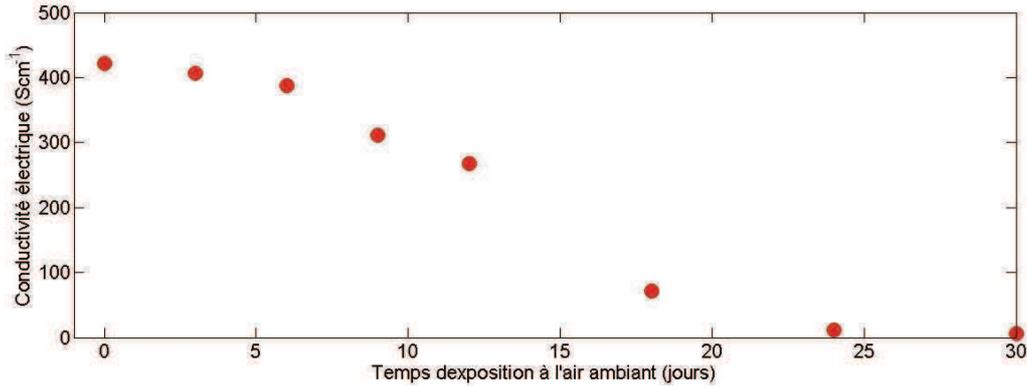


Figure II. 45. Evolution de la conductivité électrique du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  en fonction de son temps d'exposition à l'air ambiant.

La conductivité électrique du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  diminue progressivement avec le temps : elle est réduite de moitié après environ 15 jours d'exposition à l'air ambiant et elle se stabilise au bout de 25 jours à  $\sigma \approx 6 \text{ Scm}^{-1}$ . Ce matériau présente donc le défaut important de perdre ses propriétés thermoélectriques avec le temps sous des conditions ambiantes. Les recherches devraient se porter désormais sur sa stabilité et sur les mécanismes de dégradation de ce matériau à l'air ambiant. L'encapsulation du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  lors de son intégration en tant que composante n d'un dispositif pourrait également être une option envisageable, à condition que cela soit économiquement rentable.

### III. 2. 6. Propriétés de transport du $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

La diminution progressive de  $\sigma$  avec la température indique un comportement de type métallique pour le  $\text{TiS}_2\text{HA}_x$  (figure II. 56). En effet, C. Wan et al. (2016) [91] rapportent une concentration des porteurs de charge dans le  $\text{TiS}_2\text{HA}_x$  autour de  $1,76 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Typiquement l'ordre de grandeur de cette concentration est associé aux semi-conducteurs dégénérés, qui, de manière générale, montrent des comportements et certaines propriétés proches de ceux des métaux [5], [6], [8], [17].

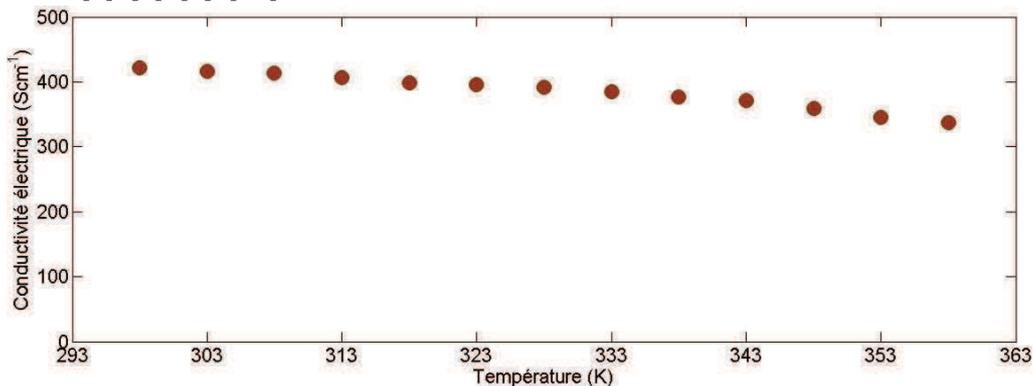


Figure II. 46. Evolution de la conductivité électrique du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  en fonction de la température appliquée.

## IV. Bilan du 2<sup>ème</sup> chapitre.

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats de nos travaux sur le développement des semi-conducteurs organiques et hybrides pour la thermoélectricité.

Pour le développement de la composante semi-conductrice p, nous avons employé diverses stratégies d'amélioration de l'efficacité thermoélectrique du PEDOT:PSS. Ces stratégies reposent principalement sur :

- Des traitements de « dopage secondaire » qui consistent à ordonner la morphologie du polymère dans le but de faciliter le déplacement des trous et d'augmenter leur mobilité.
- La variation du taux d'oxydation du PEDOT:PSS par réduction à l'hydrazine ou par oxydation au p-TSA. L'enjeu est de trouver la position du niveau de Fermi et le taux de dopage idéal pour maximiser le facteur de puissance.

Un ZT du PEDOT:PSS proche de 0,1 a été obtenu grâce au mélange avec le DMSO et le traitement à l'EG.

En ce qui concerne la composante semi-conductrice de type n, nous avons proposé d'étudier le nanocomposite  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  comme matériau de type n potentiellement intéressant pour la thermoélectricité. Ce matériau a montré des propriétés thermoélectriques modérées, mais stables, et présente l'avantage d'une fabrication facile entièrement réalisable par voie liquide. Nous avons pu comparer les performances de  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  élaboré par deux types de synthèses : l'une à partir de la poudre, et l'autre à partir du xérogel. Les deux synthèses ont livré sensiblement les mêmes propriétés thermoélectriques, cependant nous allons utiliser la synthèse à partir du xérogel pour la fabrication de dispositif pour éviter des agrégats et des tailles importantes de particules.

De plus, nous avons reproduit avec succès les travaux de C. Wan et al (2016) qui se basent sur le nanocomposite  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ . Ce matériau a montré de bonnes performances avec un ZT maximal proche de 0,14, ce qui est très encourageant pour un semi-conducteur hybride de type n. Cependant, nous avons détecté des problèmes de stabilité à l'air ambiant avec le  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ , ce qui montre que ce matériau nécessite des recherches supplémentaires pour être parfaitement applicable en tant que matériau thermoélectrique.

Ayant donc un OSC de type p et deux matériaux hybrides de type n, nous estimons disposer d'assez de matériaux pour pouvoir explorer la fabrication des dispositifs thermoélectriques.

## **Chapitre III. Dispositifs thermoélectriques imprimés.**

## Chapitre III. Dispositifs thermoélectriques imprimés.

---

### Introduction.

Ce dernier chapitre présente les résultats de la dernière étape de cette thèse : fabrication et caractérisation des dispositifs thermoélectriques à base de matériaux organiques et hybrides (traités dans le chapitre précédent). Le chapitre débutera par le travail de formulation des matériaux thermoélectriques à la technologie d'impression jet d'encre. Pour la fabrication de générateurs thermoélectriques imprimables, nous avons sélectionné quatre matériaux :

- Le PEDOT:PSS (PJET 700). La formulation du PEDOT:PSS de type P est préalablement adaptée aux imprimantes DIMATIX. Par ailleurs, les performances thermoélectriques du PJET 700 se sont montrées assez proches du PEDOT : PSS de formulation PH1000 selon nos expériences (chapitre 2, partie II. 2.). Les divers traitements post dopage du PEDOT:PSS comme son immersion dans l'EG ou sa réduction à l'HI, vus dans le chapitre précédent, ne seront pas utilisés ici car ils sont inapplicables au dépôt par impression et peuvent endommager les dispositifs imprimés.
- Le  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ . La synthèse est facile à mettre en œuvre, de plus le matériau est stable et présente des bonnes performances thermoélectriques. Par conséquent, ce matériau a été choisi en tant que composante n d'un dispositif thermoélectrique. L'intérêt provient surtout de son pouvoir thermoélectrique élevé et de l'influence qu'il aura sur les performances du dispositif. De plus, sa formulation en encre imprimable pourrait dévoiler de potentielles applications de ce matériau au-delà de la thermoélectricité.
- Le  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ . La puissance de ce matériau de type n et sa haute conductivité électrique le rendent particulièrement intéressant surtout si le transfert vers la technologie d'impression est réussi.
- L'encre d'argent FL Ag-4101 de Novacentrix. Cette encre d'argent servira à la connection électrique entre couches thermoélectriques. L'encre est préalablement adaptée à l'impression; les instructions et les données techniques nécessaires à l'impression sont fournies par le fabriquant.

Ensuite, nous présenterons le travail sur les simulations numériques réalisées à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics pour déterminer les dimensions optimales des dispositifs et leurs performances. Pour finir, nous avons comparé nos travaux de modélisation numérique à la réalité expérimentale des dispositifs thermoélectriques réalisés au laboratoire.

### I. Adaptation des matériaux thermoélectriques au procédé d'impression jet d'encre.

#### I. 1. Impression jet d'encre.

L'impression est depuis longtemps une technologie courante voire indispensable dans le monde actuel. L'impression est un processus de copie d'un motif sur substrat de façon à reproduire une image ou un texte. Dans les méthodes d'impressions classiques (gravure, lithographie etc.), le motif à imprimer doit exister sous forme physique préexistante. Cela est un inconvénient car tout changement de l'image à imprimer implique un changement physique du motif. L'impression jet d'encre, en revanche, a un principe différent. Elle se base sur le dépôt consécutif et progressif d'un grand nombre de petites gouttes sur substrat. Le point

important est que la goutte est générée et déposée sous contrôle numérique. Le motif à imprimer est défini numériquement et ne nécessite donc pas de modèle physique. Ceci réduit le coût et le temps d'impression, et permet en outre un processus d'impression plus flexible et facile.

On a recours principalement à deux techniques de formation de gouttes :

- Le « jet d'encre continu » (CIJ pour Continuous Inkjet).
- La « goutte à la demande » (DoD pour Drop on Demand).

Dans les deux cas, l'encre est éjectée à travers un orifice habituellement appelé « buse ». La différence entre ces deux techniques vient essentiellement du processus de formation des gouttes.

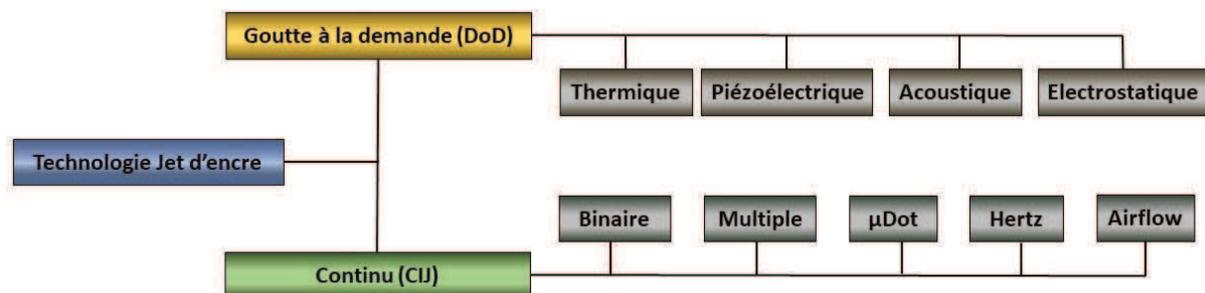


Figure III. 1. Classification de différents types de la technologie jet d'encre (175).

Dans une imprimante type CIJ, le flux de l'encre éjecté est continu et est intrinsèquement instable ; il peut éventuellement se décomposer en gouttes sous l'influence des forces de tension de surface. Ce comportement est appelé *l'instabilité de Rayleigh-Plateau* et il est la base de la technologie jet d'encre continu; les physiciens Joseph Plateau et John William Strutt Rayleigh sont à l'origine de la technologie jet d'encre [175]–[177]. Ce phénomène physique a été exploité par Elmqvist dans le début des années 1950 et par Sweet dans les années 1960 en vue de développer une imprimante type CIJ [178]. Le jet est décomposé en gouttes régulières et équidistantes par variation de la pression appliquée à la buse. Les gouttes appropriées sont sélectionnées par déflection et sont déposées sur un substrat ; les gouttes non sélectionnées sont recyclées dans le système.

La classification de la technologie jet d'encre continu est déterminée en fonction de la technique de déflection : la déflection peut être binaire (Sweet), multiple (Sharp et Applicon), en technologie microdot (Hitachi), de Hertz (Université de Lund et Iris Graphics) ou « Airflow » (Kodak). L'avantage du jet d'encre continu vient de sa cadence d'impression et pour cette raison, les imprimantes fondées sur cette technique sont aujourd'hui standards [177], [179] (figure III. 1).

Dans la technologie DoD la formation des gouttes se réalise par impulsion : l'encre éjectée est d'une quantité plus petite que celle du CIJ et se forme, dans le cas idéal, en une seule goutte lors de son trajet ou, dans un cas moins parfait, en plusieurs gouttelettes dites « satellites ». La base de ce procédé est l'application d'une pression dans un canal contenant l'encre qui permet d'expulser la goutte à travers la buse. L'avantage de la DoD par rapport au CIJ est sa précision et sa résolution qui offre une meilleure qualité d'image. Il existe plusieurs méthodes pour générer la pression d'éjection (électrostatique, acoustique, piézoélectrique et thermique, voir figure III. 1). Les méthodes les plus couramment utilisées aujourd'hui sont au nombre de deux : l'une à base de déformations piézoélectriques et l'autre à base de déformations

thermiques (figure III. 2). Dans le jet d'encre thermique, la goutte est générée et éjectée grâce à l'expansion d'une bulle de vapeur formée par surpression et créée par un chauffage local du liquide. Dans un système piézoélectrique, la pression sur le canal contenant l'encre est créée par déformation d'une membrane piézoélectrique sous l'effet d'un signal électrique qui entraîne l'éjection de la goutte à travers la buse. Les deux systèmes ont leur intérêt. La technologie DoD thermique est plus simple à concevoir et sa fabrication est moins coûteuse; cependant, le choix d'encre est limité car elle nécessite des types d'encre à points d'ébullition précis. Une imprimante piézoélectrique permet en revanche un choix d'encre plus étendu, mais est plus coûteuse et complexe à fabriquer. Dans le cadre de notre recherche, nous avons utilisé une imprimante à base de la technologie DoD piézoélectrique.

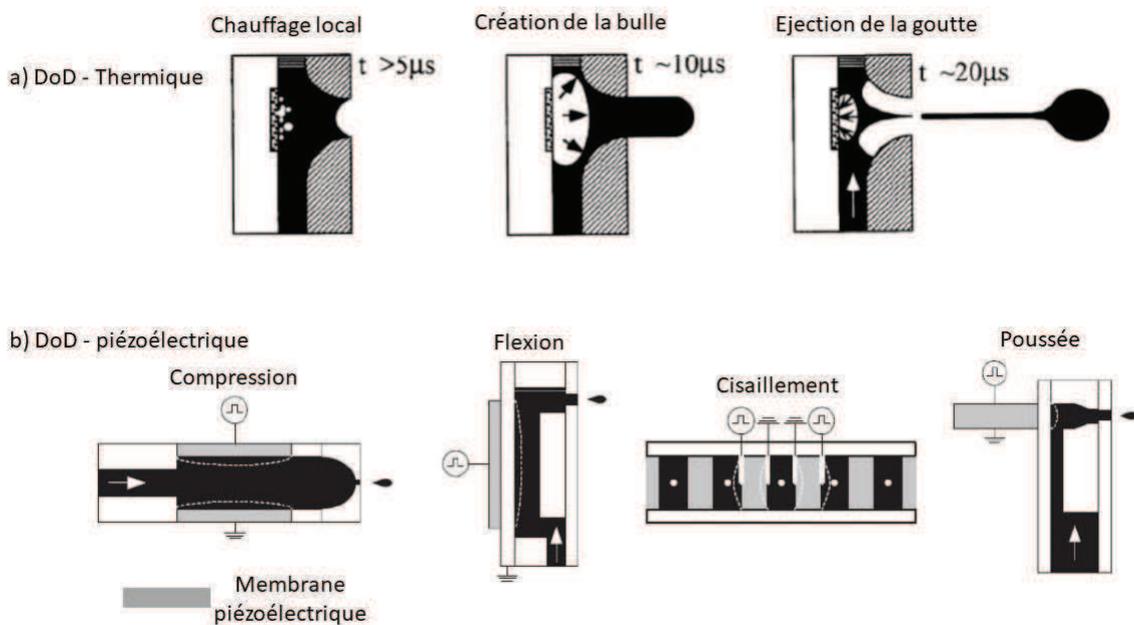


Figure III. 2. Les principaux types d'impression jet d'encre DoD : thermique (a) et piézoélectrique (b) (175,178).

## I. 2. Instrumentations et systèmes de mesures.

### I. 2.1. Imprimante DIMATIX 381.

Dans ce projet d'impression de générateurs thermoélectriques nous avons utilisé la Dimatix DMP381 de Fujifilm, qui est une imprimante de matière de technologie jet d'encre « goutte à la demande » piézoélectrique (figure III. 3 (a)). C'est un système de dépôt de matériaux précis capable de reproduire des motifs à haute résolution et d'imprimer une variété d'encre sur pratiquement tout type de substrat. Cette imprimante a été conçue spécifiquement pour la R&D, les tests de procédés ou le prototypage.

C'est une imprimante qui emploie des cartouches (figure III. 3(b)) jetables qui assurent le dépôt du matériau sans contact avec le substrat. Typiquement, la cartouche est composée, d'une part, d'un récipient d'encre à imprimer, qui est facilement remplissable par l'utilisateur à l'aide d'une seringue, d'autre part, d'une tête d'impression qui contient 16 canaux et buses d'éjection linéairement espacées. Il existe des têtes d'impression avec des canaux de 1 pl ou de 10 pl en volume.

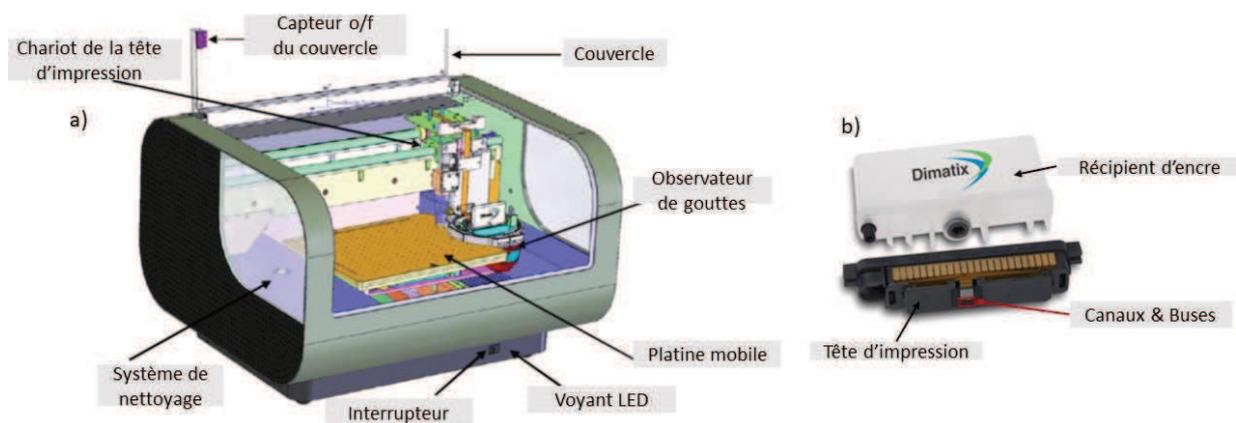


Figure III. 3. Structure de l'imprimante DIMATIX DMP 381 (a) et de la cartouche (b).

L'imprimante DIMATIX est composée :

- d'un chariot de déplacement de la cartouche XYZ d'une précision de l'ordre du micromètre,
- d'une platine mobile de surface 210 x 315mm<sup>2</sup> doté d'un système de chauffage intégré allant jusqu'à 60° C et d'un système d'aspiration pour fixer le substrat,
- d'un système d'observation de gouttes intégré (Drop Watcher), permettant de visualiser en temps réel l'éjection de l'encre au niveau des buses et la formation des gouttes (figure III. 4) grâce à une caméra stroboscopique,
- d'une caméra fiducielle de visualisation du substrat ayant une résolution de 2,54 microns par pixel, qui permet la gestion du point de référence, du point d'origine de l'impression et l'alignement du substrat. Cette caméra est aussi utile pour visualiser en détail la qualité du motif imprimé.

Le logiciel *Dimatix Drop Manager* permet un contrôle numérique complet de l'imprimante. Ceci comprend entre autres la création du motif à imprimer à l'aide d'une interface graphique.

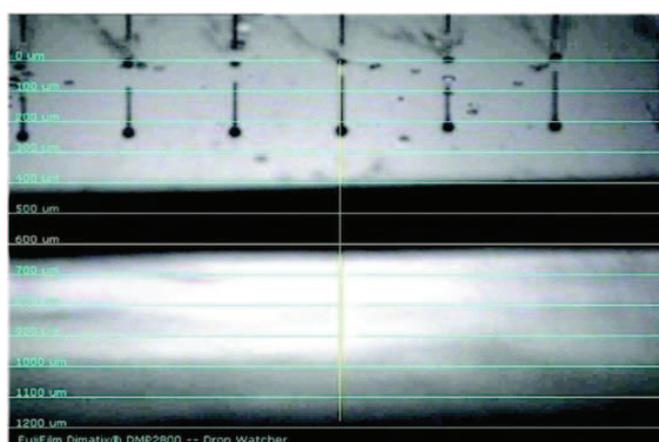


Figure III. 4. Visualisation de gouttes éjectées (Drop Watcher).

## I. 2. 2. Viscosité.

Les mesures de la viscosité des liquides ont été effectuées avec le viscosimètre SV-1A ; c'est un viscosimètre vibrationnel où un résonateur électromécanique est immergé dans le liquide

à caractériser. En observant l'oscillation du résonateur, on analyse l'effet d'amortissement qu'exerce le liquide sur le résonateur de manière à identifier la viscosité. Cet instrument peut déterminer une large plage de viscosité (entre 0.3 mPa·s et 1000 mPa·s.)

### I. 2. 3. Tension de surface et angle de contact.

Les mesures de tension de surface de l'encre ont été réalisées grâce au système de mesure OCA 15EC ; cet instrument optique et vidéo mesure l'angle de contact et on analyse la forme des gouttes (figure III. 5).

Pour avoir accès à la tension de surface, nous avons utilisé la méthode de la goutte pendante ; c'est une technique communément utilisée grâce aux puissants outils de calcul et aux méthodes numériques d'analyse de fluide dont nous disposons aujourd'hui. La méthode de la goutte pendante a pour avantage de pouvoir être appliquée à des interfaces air-liquide ou liquide-liquide et de ne nécessiter qu'une faible quantité du liquide à analyser. Cette technique permet d'analyser la forme d'une goutte pendante au bout d'une seringue : la forme de la goutte dépend de l'équilibre entre gravité et capillarité. Le profil visuel de la goutte obtenue juste avant sa chute est comparé numériquement à une goutte théorique issue de la résolution de l'équation de Young-Laplace (éq. III. 1. 1.) [177], [180], [181].

$$\gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = -\Delta\rho g y + \gamma \cdot \frac{2}{R_0} \quad (\text{Eq. III. 1. 1.})$$

Où  $\gamma$  est la tension de surface,  $\Delta\rho$  est la différence entre la densité de l'air et la densité du liquide de la goutte,  $g$  est l'accélération de la pesanteur, et  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ , sont les rayons des courbures en différents points de la goutte. L'équation de Young-Laplace est ensuite convertie en un système d'équations paramétriques et leur résolution donnera  $\gamma$  du liquide.



Figure III. 5. OCA 15EC, système de mesure de tension de surface et d'angle de contact d'un liquide.

Le système de mesure OCA 15 EC est également utilisé pour des mesures de mouillabilité de l'encre sur un substrat. L'étalement du fluide est caractérisé par la forme que prend la goutte liquide déposée sur le substrat : plus la goutte est étalée, plus on la considère adhésive au substrat. La mouillabilité peut être déterminée en mesurant l'angle de contact  $\theta_{eq}$  à l'équilibre entre la surface du substrat et la tangente à la surface de la goutte du liquide déposée. Ce phénomène est une combinaison de trois forces interfaciales : liquide-gaz ( $\gamma_{LG}$ ), solide-liquide ( $\gamma_{SL}$ ) et solide-gaz ( $\gamma_{SG}$ ). Dans le cas d'un substrat homogène plan, l'angle de contact s'écrit [177], [180], [182] :

$$\cos \theta_{eq} = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (\text{Eq. III. 1. 2.})$$

Cette équation est appelée l'équation de Young ; la mouillabilité en fonction de l'angle de contact est illustrée sur la figure III. 6.

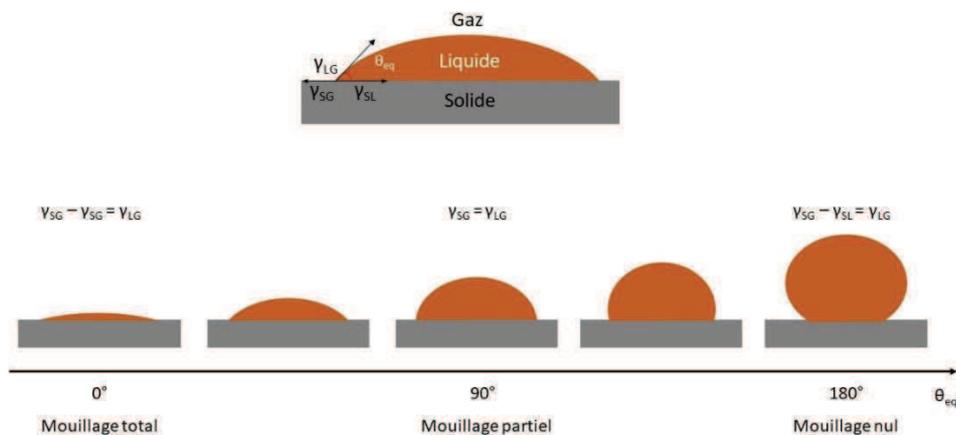


Figure III. 6. Mouillabilité en fonction de l'angle de contact à l'équilibre de la goutte.

### I. 3. Formulation d'encre à partir de matériaux thermoélectriques organiques et hybrides.

#### I. 3. 1. Stratégie d'adaptation du matériau thermoélectrique à l'impression jet d'encre.

Nous présenterons ici le travail mené sur le transfert des matériaux (cf. chapitre II) vers la technologie d'impression jet d'encre.

La formulation d'un matériau en une encre imprimable est un travail pluridisciplinaire. En effet, une impression réussie dépend d'une multitude de facteurs tels que les propriétés du matériau (rhéologie, taille des particules, densité du fluide, point d'ébullition etc.), l'interaction du matériau avec le milieu d'impression (adhésion au substrat, absorption du liquide par le substrat), et les paramètres d'éjection envoyés à l'imprimante (propriétés de l'onde électrique dans le cas d'une imprimante DoD: amplitude, durée du signal, fréquence d'éjection etc.). L'idéal consiste essentiellement à obtenir, d'une part, des formes sphériques de gouttes et, d'autre part, des vitesses de gouttes suffisamment grandes pour avoir des trajectoires droites et une rapidité d'impression convenable. Cependant, une vitesse de gouttes trop élevée pourrait provoquer des impacts violents et des éclaboussures lors du dépôt de la goutte sur le substrat. Finalement, l'adhésion au substrat doit être sans étalement excessif de la goutte pour une représentation fidèle du motif.

#### I. 3. 2. Rhéologie des matériaux.

La rhéologie du matériau est la première étape à considérer lors de la formulation d'encre. Les propriétés physiques du matériau qui sont principalement responsables de son éjection et de la qualité de l'impression sont la viscosité ( $\eta$ ) et la tension de surface ( $\gamma$ ). La taille des particules du matériau est aussi un paramètre important à contrôler afin d'éviter l'obstruction des buses par des particules trop larges.

La tension de surface d'un liquide présente la dynamique des interactions moléculaires dans le liquide lorsqu'il est en contact avec un milieu extérieur. En effet, les atomes et les molécules à la surface du liquide à l'interface avec le milieu ont des énergies plus élevées que ceux situées dans le volume. Le système (la goutte liquide) aura tendance à minimiser son énergie en réduisant sa surface. Géométriquement, la forme de la surface minimale (et donc d'énergie minimale) est une sphère. Par conséquent, en l'absence de forces extérieures

(électrostatiques, gravitationnelles), une goutte liquide prendra la forme d'une sphère. Le processus de formation d'une goutte est dicté par l'aptitude du liquide à prendre une forme qui correspond à son énergie minimale, d'où l'importance capitale de la tension de surface du liquide pour l'impression. En général, la tension de surface doit être assez élevée pour garder l'encre dans la buse sans qu'elle coule, mais assez basse pour pouvoir l'éjecter. Pour l'imprimante DIMATIX DMP381, la tension de surface de l'encre doit être comprise entre 30 et 40 mNm<sup>-1</sup>.

La viscosité du liquide (ou viscosité dynamique,  $\eta$ ) peut être définie comme sa résistance aux déformations et à l'écoulement. Cette résistance est engendrée par les forces intermoléculaires du liquide ; elle se manifeste lorsque les couches adjacentes du fluide subissent des forces de frottement, ou lorsque les couches sont en mouvement relatif (Figure III. 7).

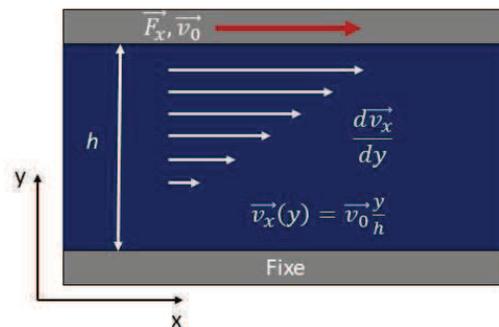


Figure III. 7. Illustration du principe de viscosité. Profil d'une couche liquide (bleue) entre deux plans (gris) dont un plan fixe et un mobile. Le cisaillement sur le liquide est induit par les plans.

On peut se référer à la figure III. 7 pour expliquer la viscosité d'un liquide. Un liquide est situé entre deux plans parallèles de surface  $S$  ; le plan supérieur se meut à une vitesse  $\vec{V}_0$  en raison d'une force appliquée  $\vec{F}_x$  et le plan inférieur est fixe. La vitesse au sein du liquide  $\vec{v}_x$  varie avec la position de l'axe  $y$  entre les plans.

Dans le cas d'un fluide newtonien, la force de cisaillement est proportionnelle au gradient de vitesse :

$$\vec{F}_x = S \cdot \eta \cdot \frac{d\vec{v}_x}{dy} \quad (\text{Eq. III. 1. 3.})$$

Ainsi la viscosité dynamique  $\eta$  peut s'exprimer sous la forme :

$$\eta = \frac{dy \vec{F}_x}{\vec{v}_x S} \quad (\text{Eq. III. 1. 4.})$$

La viscosité est mesurée en Pascal · secondes (Pa·s), et pour un fluide newtonien, elle est indépendante de la vitesse de cisaillement ; c'est-à-dire que sa viscosité est constante et ne dépend pas des forces extérieures. Les liquides où, au contraire, voient  $\eta$  varier sous l'effet d'une contrainte mécanique sont appelés non-newtoniens.

Dans tous les cas, cependant, la viscosité dépend de la température car les forces attractives entre atomes et molécules y sont concernées. Dans le cas des liquides, la cohésion des molécules est le facteur déterminant de la viscosité et donc diminue avec l'augmentation de la température (les molécules deviennent plus agitées, ce qui diminue leur cohésion). Pour

l'imprimante DIMATIX DMP381, la viscosité de l'encre doit être idéalement autour de 10 mPa·s.

### **I. 3. 3. Adhésion au substrat.**

L'interaction de l'encre avec la matière du substrat est primordiale pour la qualité du motif imprimé. Lors du dépôt d'une goutte d'encre sur la surface du substrat, la goutte aura tendance à :

- S'étendre. L'étalement déterminera la précision et la qualité du motif imprimé. Dans le cas d'un mouillage total, la résolution de l'image sera mauvaise. Or, lors d'un mouillage nul, les gouttes d'encre ne se combineront pas en une seule image homogène. Ce comportement est conditionné par la tension de surface. Dans l'idéal, il faut ajuster  $\gamma$  pour obtenir un comportement de mouillage partiel de l'encre. Dans notre étude, nous considérons  $\theta$  situé dans la plage de valeurs entre  $30^\circ$  et  $70^\circ$  comme convenable pour une bonne reproduction du motif à imprimer [183].
- Partiellement s'absorber dans le substrat. Lorsque le substrat est un milieu poreux (comme le papier), des difficultés se présentent. Différents modèles et méthodes de simulations d'impression sur de tels milieux ont été proposés [184]–[186]. Ce qui nous intéresse, dans le cas de l'impression de matériaux thermoélectriques, c'est principalement l'influence de l'absorption partielle sur les performances TE des matériaux.
- Sécher. Il est important d'employer des solvants d'encre à une température d'ébullition pas trop élevée afin que la goutte déposée sèche éventuellement à température ambiante ou au moins à des températures de recuit proche de l'ambiant. Dans notre cas, nous ne dépasserons pas les  $130^\circ\text{C}$  de température de recuit pour éviter de détruire le substrat papier.

### **I. 3. 4. Signal électrique.**

La formation des gouttes dans une imprimante DoD piézoélectrique se réalise par compression d'une membrane piézoélectrique au niveau du canal contenant l'encre. Un signal électrique régule la compression de la membrane piézoélectrique pour assurer l'éjection de l'encre mais aussi la qualité d'impression.

Le principe d'éjection de la goutte par génération d'onde de pression est illustré sur la figure III. 8. Une tension électrique élargit le canal, créant ainsi une pression négative grâce à laquelle l'encre remplira le canal (fig. III. 8. a, b). Les membranes vont ensuite se compresser et réduire la section du canal contenant l'encre, ce qui permet l'éjection de l'encre de la buse et ainsi, la formation de la goutte (fig. III. 8. c, d). DIMATIX DMP381 permet une amplitude du signal jusqu'à 40 V.

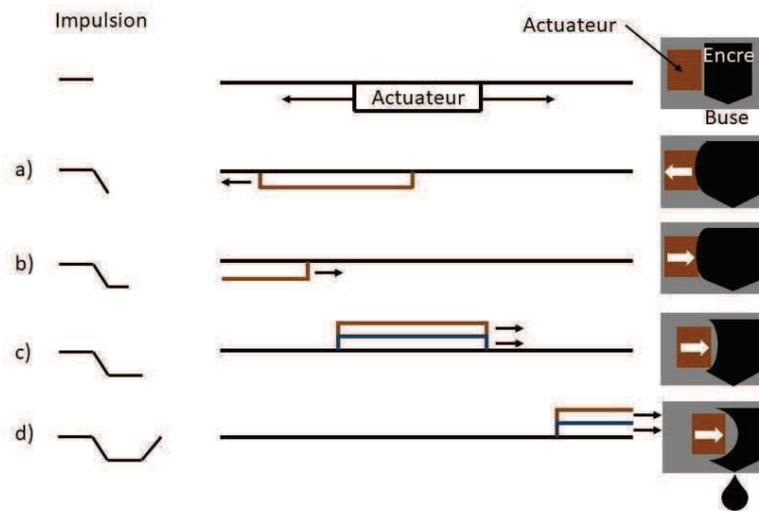


Figure III. 8. Illustration du principe de génération d'onde de pression éjectant la goutte dans un système DoD.

Au final, la pulsation d'éjection d'encre que l'on obtient a un profil de trapèze. Généralement, on additionne un signal supplémentaire pour atténuer des oscillations résiduelles engendrées dans le canal par l'onde d'éjection. Cette onde peut être de même polarité que l'onde d'éjection (unipolaire) ou de polarité opposée (bipolaire) (figure III. 9) 46, 51, 52-55 [187]–[190].

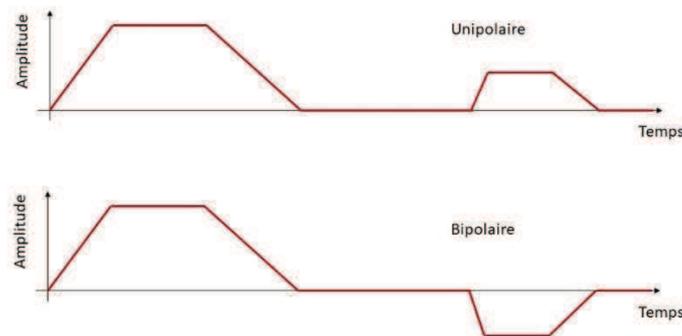


Figure III. 9. Profil de l'onde électrique.

Dans ce travail, les paramètres de l'onde d'éjection (forme de l'onde, temps d'impulsion, amplitude du signal) sont déterminés pour chaque matériau par des tests expérimentaux.

#### I. 4. 1. Formulation de l'encre de $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ .

##### I. 4. 1. a. Rhéologie.

###### ▪ Viscosité.

La première étape consiste à assurer l'éjection de l'encre. Le  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  fabriqué avec la méthode de synthèse présentée dans le deuxième chapitre de cette thèse (section III) est trop visqueux pour pouvoir être éjecté facilement (sa viscosité est supérieure à 30 mPa·s). Augmenter l'amplitude du signal électrique permettrait d'éjecter le fluide, mais empêcherait d'obtenir une goutte de forme sphérique et entraînerait une vitesse de trajectoire trop grande, compromettant ainsi la qualité d'impression. Augmenter la température de la cartouche pourrait diminuer la viscosité du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ . Cependant, le  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  possède un point d'ébullition plutôt bas ( $<100^\circ\text{C}$ ) ; ainsi, appliquer une élévation de température pourrait

sécher rapidement le matériau et le solidifier au niveau des buses, ce qui causerait leur obstruction. La solution la plus efficace et la plus sûre semble donc être de diluer davantage le gel  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  dans son milieu de dispersion - l'eau. Après l'avoir dilué dans l'eau, la viscosité du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  a diminué jusqu'à  $5\text{mPa}\cdot\text{s}$  (à  $25^\circ\text{C}$ ), rendant l'éjection de l'encre possible à une amplitude de signal proche de  $28\text{ V}$  de tension appliquée.

#### ▪ Tension de surface.

La tension de surface du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  est mesurée à  $71\text{ mN}^{-1}$  (figure III. 10 et III. 11 (a)), valeur très proche de la tension de surface de l'eau ( $72,5\text{ mN}^{-1}$ ), qui est le milieu de dispersion. La diminution de la tension de surface du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  est donc obligatoire car elle est bien trop grande et dépasse fortement la limite imposée par l'imprimante. Ceci a été réalisé en ajoutant des tensioactifs dans le liquide à imprimer. La figure III. 10 présente l'évolution de la tension de surface mesurée de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  en fonction de la quantité des tensioactifs ajoutés (rapport volumique en %). Ici, nous avons comparé l'efficacité de deux tensioactifs : SDS (dodécylsulfate de sodium) et Triton X-100 (Polyéthylène glycol p-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)-phenyl ether). Nos expériences ont montré que globalement le Triton X-100 semble être bien plus efficace dans la diminution de  $\gamma$  que le SDS.  $\gamma$  atteint son minimum à environ  $0,5\text{ %vol}$  pour le SDS ajouté ou  $0,6\text{ %vol}$  pour le Triton X-100 ajouté. Au-delà de ces quantités,  $\gamma$  reste constante, et nous avons également observé que le  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  aura tendance à sédimenter beaucoup plus rapidement à des quantités élevées des tensioactifs, surtout pour le SDS.

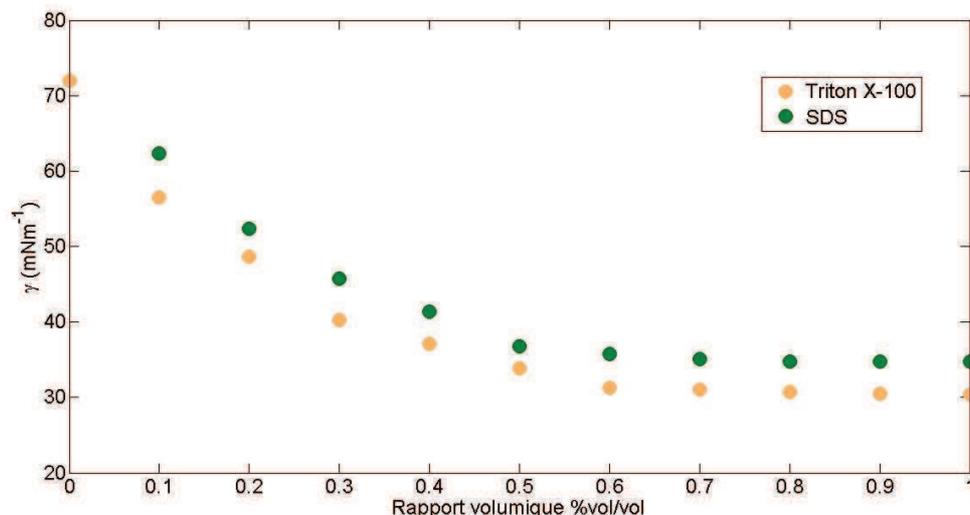


Figure III. 10. Evolution de la tension de surface du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  en fonction de la quantité et du type de tensioactif ajouté.

Ainsi, une tension de surface de  $31\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  pour le  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  est obtenue en ajoutant  $0,6\text{ %vol/vol}$  du tensioactif Triton X-100. La figure III. 11 montre le profil d'une goutte en suspension sans tensioactif ajouté (a) et avec  $0,6\text{ %vol/vol}$  de Triton X-100 ajouté (b) lors de l'analyse et du calcul de  $\gamma$  par le logiciel OCA 15 EC.

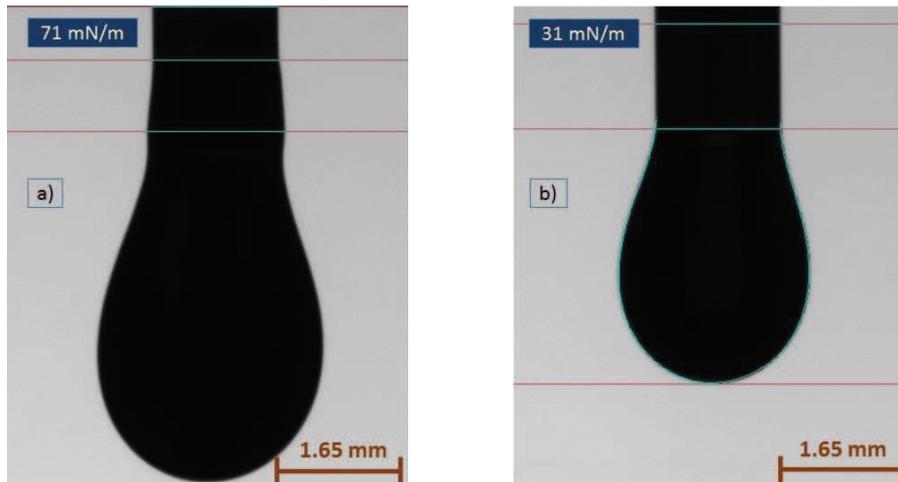


Figure III. 11. Profils de gouttes de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  pendantes sans tensioactif ajouté (a) et avec tensioactif (Triton X-100) ajouté (b).

#### I. 4. 1. b. Adhésion au substrat.

L'angle de contact d'une goutte de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  déposée sur un substrat papier laqué (Photo Everyday 180gr A4 100f. APLI) est présenté sur la figure III. 12. L'ajout du tensioactif diminue l'angle de contact de  $8^\circ$  (allant de  $56^\circ$  à  $48^\circ$  avec l'addition de 0.6 %vol/vol de Triton X-100 (figure III. 12 (b)). La diminution de la tension de surface réduit légèrement l'angle de contact entre la goutte et le substrat, ce qui se traduit par une plus grande adhésion au substrat. Dans les deux cas, l'angle de contact de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  sur papier correspond à un mouillage partiel et il est très convenable pour une reproduction précise du motif à imprimer.

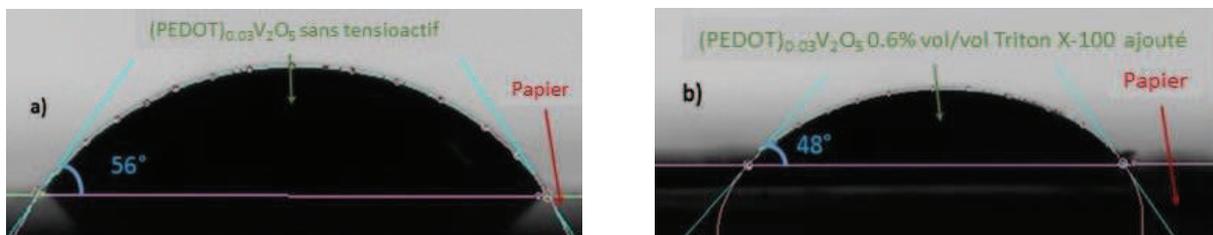


Figure III. 12. Angle de contact des gouttes de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  sans tensioactif (a) avec tensioactif (b) sur papier laqué.

Cependant, dans le cas du substrat de verre, l'encre se montre bien plus adhérente (figure III. 13) où  $\theta$  est initialement de  $29.4^\circ$ . Avec l'ajout de tensioactif Triton X-100,  $\theta$  diminue jusqu'à  $10.6^\circ$ . L'angle de contact est petit et correspond à un comportement de mouillage quasi-total. Il faudra par conséquent s'attendre à des imprécisions du motif imprimé sur du verre en raison de l'étalement du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  sur du verre. Pour y remédier, on peut ajuster les dimensions du motif à imprimer en prenant en compte l'étalement de l'encre.

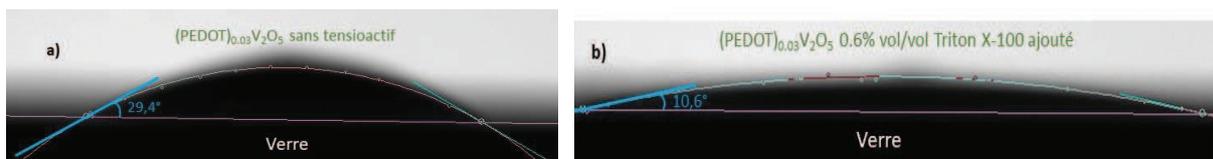


Figure III. 13. Angle de contact des gouttes de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  sans tensioactif (a) avec tensioactif (b) sur verre.

#### I. 4. 1. c. Filtration.

L'agrégation de particules solides contenues dans la dispersion peut boucher les buses de la cartouche et empêcher l'éjection de l'encre. Le diamètre des buses de la DIMATIX est de 21,5  $\mu\text{m}$ . Une étape de filtrage est donc nécessaire pour séparer les particules larges des particules plus petites. Cependant un filtrage trop excessif peut engendrer une perte de performances, comme il est montré sur la figure III. 14. En effet, d'après nos mesures, l'emploi de filtres à petits diamètres de pores (2  $\mu\text{m}$  et moins) diminue fortement la conductivité électrique de l'encre. Toutefois, un filtrage à l'aide de membranes de pores de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre semble suffisant pour assurer une bonne éjection de l'encre de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  sans pour autant dégrader les performances de l'encre imprimée (tests réalisés sur échantillons déposés sur verre).

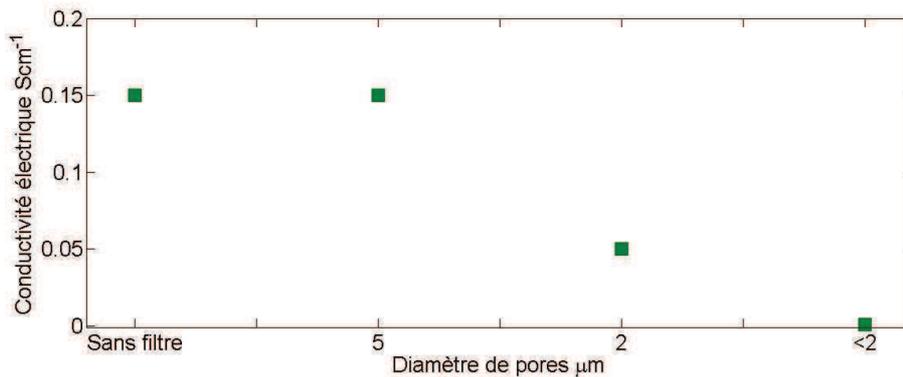


Figure III. 14. Evolution de la conductivité électrique du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  en fonction du diamètre des pores du filtre utilisé.

#### I. 4. 1. d. Onde électrique générée.

Nous avons ensuite élaboré une forme d'onde du signal électrique afin de générer des gouttes de forme sphérique, sans satellites et de trajectoire droite. Pour le  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  le profil de l'onde est présenté dans la figure III. 15. C'est une forme d'onde inspirée principalement d'une onde employée pour l'impression des nanotubes de carbone dispersés dans du PEDOT:PSS (Polyink). Durant le « temps de montée » de la tension appliquée (a), le canal s'élargit et il est en phase de remplissage d'encre jusqu'à ce qu'une tension maximale soit atteinte (ici 28 V). La tension appliquée reste ensuite constante pour une période de temps déterminée (ici 2,6  $\mu\text{s}$ ) du « temps d'arrêt ». La tension est ensuite diminuée et la chambre se rétrécit et éjecte le fluide (c) ; la montée est suivie par deux plateaux du « temps d'arrêt ». L'onde est générée à une fréquence de 7 kHz.



Figure III. 15. Profil d'onde électrique de génération de gouttes de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Au final, nous obtenons un processus d'éjection efficace de gouttes sphériques, à la trajectoire droite, qui se propagent vers le substrat à une vitesse proche de  $2 \text{ ms}^{-1}$ , comme illustré dans la figure III. 16.

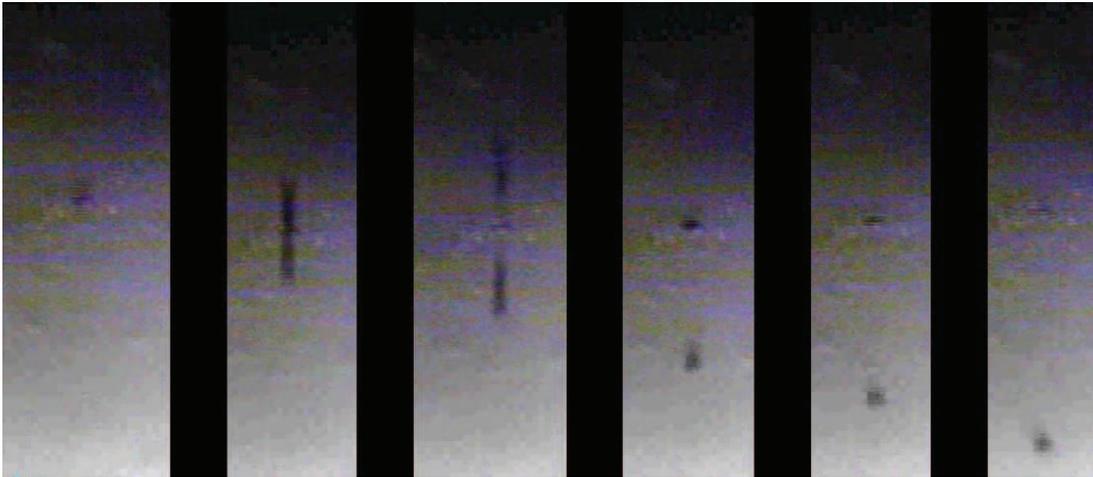


Figure III. 16. Visualisation de la formation d'une goutte de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ , de son éjection et de sa propagation.

#### I. 4. 1. e. Propriétés thermoélectriques de l'encre $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique de l'encre imprimée sur verre ont montré des résultats comparables aux échantillons non adaptés à l'impression et déposés par drop casting (voir chapitre 2 section III. 1.). Les résultats sont référencés dans le tableau III. 1. La situation est plus complexe lors de l'impression sur papier. En effet, les performances ont été reproduites seulement à partir d'une certaine quantité de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  imprimée. La conductivité électrique est naturellement indépendante de l'épaisseur de l'échantillon. Or, comme le montre la figure III. 17, la conductivité électrique du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  imprimé sur papier évolue et croît avec l'épaisseur. En effet, pour des épaisseurs inférieures à  $1 \mu\text{m}$  la conductivité électrique est proche de zéro; le matériau imprimé commence à montrer des propriétés conductrices au-delà de  $1,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Ce comportement provient très probablement de l'absorption de l'encre par le papier où la portion du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  absorbé dans le papier ne contribue pas au transport de charges. Il est probable que les porosités du papier empêchent les domaines de l'encre de percoler.

Tableau III. 1. Comparaison des propriétés thermoélectriques entre  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  déposé par drop casting et sa formulation en encre déposée sur verre.

Type	$(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$	Formulation d'encre du $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$
Electrical conductivity ( $\text{Scm}^{-1}$ )	$0,16 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,03$
Seebeck coefficient ( $\mu\text{VK}^{-1}$ )	$-350 \pm 20$	$-350 \pm 20$
Power Factor ( $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^2$ )	$2 \pm 0,5$	$1,85 \pm 0,59$

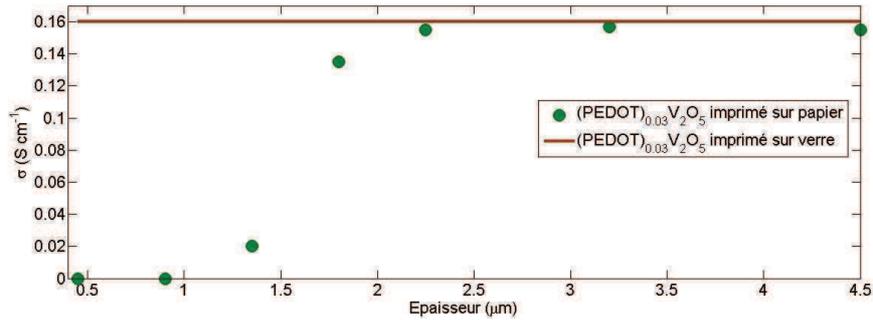


Figure III. 17. Evolution de la conductivité électrique du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  imprimé sur papier en fonction de l'épaisseur.

Il est important de noter que l'épaisseur du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  imprimé sur papier ne peut pas être directement mesurée de façon précise en raison de l'état de la surface du papier. L'épaisseur est donc estimée par rapport au nombre de couches déposées par impression. Un balayage de la cartouche d'impression dépose une couche de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  d'épaisseur de 45 nm ; pour produire une couche de 4.5 μm d'épaisseur, environ 100 balayages sont nécessaires.

#### I. 4. 1. f. Résultats.

L'image imprimée est précise et sans étalement excessif de l'encre (figure III. 18) ; les images imprimées sur les deux substrats correspondent toutes les deux au motif désiré. L'encre  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  s'est donc montrée éjectable avec une forme de gouttes proche du sphérique et d'une trajectoire droite ; les gouttes ont montré un comportement d'adhérence au substrat très convenable et les performances thermoélectriques restent globalement intactes à partir d'une certaine épaisseur de couche imprimée sur papier.



Figure III. 18. Photographies de quelques échantillons d'impression de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  sur verre (gauche) et papier (droite).

Typiquement, l'impression de la composante  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  lors de la production d'un générateur constitué de huit thermocouples prend environ 2 heures. L'optimisation du processus pour une impression plus rapide pourrait être intéressante et faire suite à cette recherche. Une impression plus rapide pourrait être obtenue en augmentant la taille des gouttes, la vitesse, la fréquence de jet et la vitesse de balayage de la cartouche. Ces paramètres doivent être optimisés sans dégrader la qualité d'impression.

#### I. 4. 2. Formulation de l'encre de $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

##### I. 4. 2. a. Rhéologie.

La viscosité du  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$  mesurée est proche de 4 mPa·s ; cela est tout à fait convenable pour l'imprimante utilisée et aucun ajustement n'est nécessaire. La tension de surface mesurée est de 37 mNm<sup>-1</sup> (figure III. 19), équivalente à celle du solvant NMF. Ainsi, grâce au solvant NMF, le  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$  est éjectable par défaut et sa rhéologie ne nécessite pas d'adaptation particulière à l'imprimante utilisée.

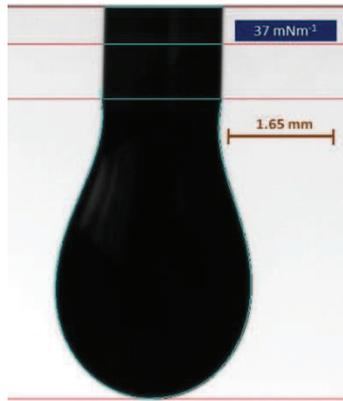


Figure III. 19. Profil d'une goutte de  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$  en suspension.

#### **I. 4. 2. b. Filtration.**

Le  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$  ne requiert pas de filtrage particulier car les particules de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  sont de taille nanométrique, bien inférieure au diamètre des buses ( $21,5 \mu\text{m}$ ). Cependant, avec le temps, nous avons remarqué que ces particules ont tendance à s'agglomérer, ce qui pourrait parfois empêcher des sessions d'impression longues (d'une durée de plus de 5 heures) car ces particules agglomérées risquent de boucher les buses. L'intégralité du motif ne sera donc pas imprimée en raison du blocage des buses. Un traitement périodique du conteneur d'encre au bain d'ultrason semble redisperser les particules et aider à prolonger le temps d'impression.

#### **I. 4. 2. c. Adhésion au substrat.**

Les profils des gouttes de  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$  déposées sur le substrat de papier et sur le substrat de verre sont présentés dans la figure III. 20. Dans les deux cas, le  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$  fait preuve d'une forte adhésion avec les deux types de substrats et a un mouillage quasi-total. On s'attendrait donc théoriquement à une mauvaise résolution du motif imprimé.

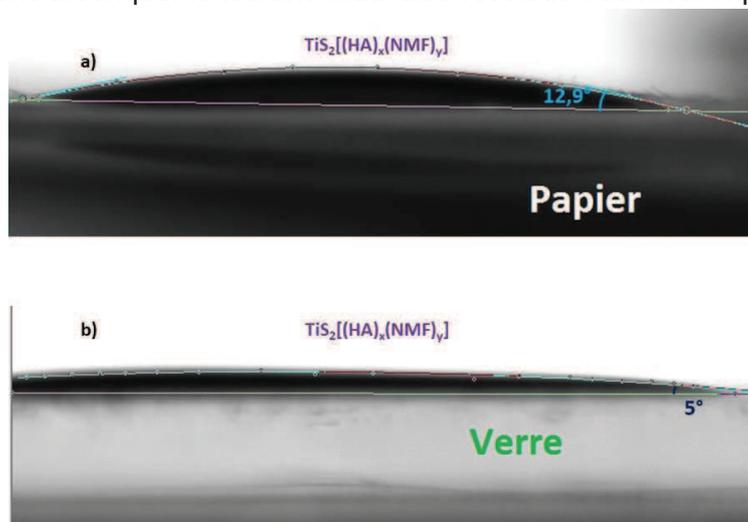


Figure III. 20. Angle de contact de goutte  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$  déposée sur papier (a) et sur verre (b).

Or, l'expérience a montré un résultat différent dans le cas du dépôt sur papier, comme en atteste la figure III. 21 (photographie d'un échantillon de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  imprimé sur papier avec pour motif quatre rectangles de 3 mm de large et de 6 mm de long). En effet, l'image imprimée correspond bien au motif souhaité, mais on observe des traces du solvant NMF étalées le long du substrat. Cela laisse suggérer que les particules de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  sont coincées dans les pores

du papier au moment du dépôt des gouttes sur le substrat par impression. Le solvant s'étale et se propage sur la surface du substrat en raison de son comportement de mouillage total sans pour autant déplacer les particules de  $TiS_2(HA)_x$ , Ceci permet au  $TiS_2(HA)_x$  d'être imprimé précisément sur le substrat papier.

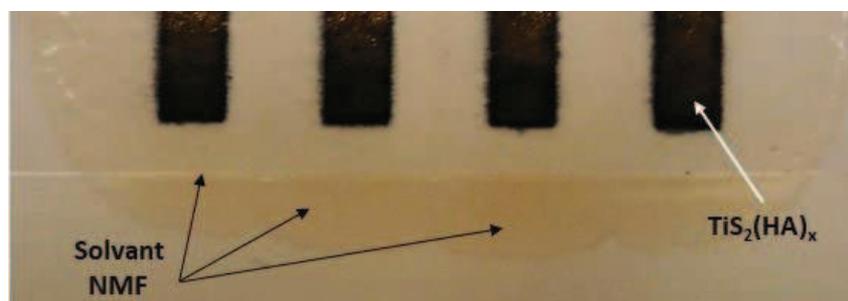


Figure III. 21. Photographie d'une image imprimée avec le  $TiS_2(HA)_x$ , le solvant NMF se propage dans tout le substrat mais les particules restent figées.

Les résultats d'impression sur verre n'ont pas été satisfaisantes, en raison de l'étalement de l'encre au-delà du motif désiré.

#### I. 4. 2. d. Onde électrique générée.

Nous avons employé une forme d'onde du signal électrique intégrée dans la base de données de DIMATIX et généralement utilisée pour l'impression de solvants diélectriques (figure III. 22). L'onde est générée à une fréquence de 5 kHz et à une amplitude de 26 V. Les gouttes générées ont été de formes sphériques et leurs trajectoires droites.



Figure III. 22. Profil d'onde électrique de génération de gouttes de  $TiS_2[(HA)_x(NMF)_y]$ .

#### I. 4. 2. e. Propriétés thermoélectriques de $TiS_2(HA)_x$ imprimé.

Des échantillons de  $TiS_2(HA)_x$  imprimés sur verre et papier ont été comparés aux échantillons de  $TiS_2(HA)_x$  fabriqués par la méthode présentée dans le chapitre 2 (section III. 2. 1.) qui sert de référence. Les valeurs des mesures de conductivité et de pouvoir thermoélectrique sont présentées dans le tableau III. 2 ci-après :

Tableau III. 2. Performances de  $TiS_2(HA)_x$  imprimé sur verre, papier et réalisé par dépôt drop casting.

Paramètre (@300K)	$TiS_2(HA)_x$ (Référence)	$TiS_2(HA)_x$ Imprimé sur verre	$TiS_2(HA)_x$ Imprimé sur papier
$\sigma$ ( $Scm^{-1}$ )	$422 \pm 80$	$430 \pm 68$	$428 \pm 40$
S ( $\mu VK^{-1}$ )	$-70 \pm 7$	$-70 \pm 6$	$-70 \pm 6$
PF ( $\mu WK^{-1}m^{-2}$ )	$207 \pm 81$	$211 \pm 70$	$210 \pm 56$

Le  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  imprimé sur verre ou sur papier a montré des performances thermoélectriques sensiblement identiques comparées à celles d'un film de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  obtenu par drop casting. De même que pour les autres encres formulées, l'épaisseur du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  imprimé sur papier ne peut pas être mesurée de façon directe et précise par le profilomètre ; elle est donc estimée par rapport au nombre de couches déposées par impression. Un balayage de la cartouche d'impression dépose une couche de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  d'épaisseur de 120 nm ; on peut donc déduire qu'une couche de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur nécessite environ 34 balayages.

#### ***I. 4. 2. f. Résultats.***

La formation du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  par autoassemblage des nanoparticules requiert un traitement thermique dans des conditions atmosphériques contrôlées (voir chapitre 2 section III. 2. 2.). Le NMF est un solvant à haute température d'ébullition (proche de 180° C [191]), ce qui permet de conserver le  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$  sous sa forme liquide pendant l'impression. Le substrat avec le  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$  imprimé est ensuite placé dans une boîte à gants pour un recuit thermique à 110°C sous atmosphère d'azote, c'est ainsi que sont formées les couches de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

Au final, le résultat d'impression du  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$  sur papier est satisfaisant en termes de reproduction du motif et de qualité du motif imprimé (figure III. 23). En ce qui concerne l'impression sur verre, il est difficile de reproduire le motif désiré car l'encre s'étale trop en raison d'un mouillage quasi-total du  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$ .

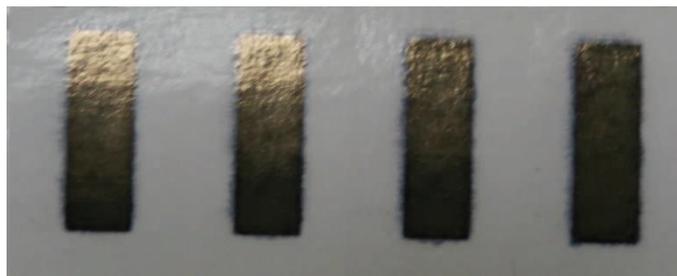


Figure III. 23. Photographie d'un motif imprimée avec le  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  sur papier.

Finalement, l'impression du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  n'a pas nécessité d'adaptation particulière du matériau au niveau de sa rhéologie pour obtenir des qualités d'impression satisfaisantes pour les applications visées dans cette thèse. Les propriétés du milieu de dispersion du solvant NMF facilitent l'éjection du liquide. Cependant, ce matériau peut présenter des problèmes d'adhérence pour certains substrats non-poreux en raison de sa mouillabilité trop importante. De plus, la sédimentation des nanoparticules peut potentiellement interrompre des séances d'impressions longues. Ces deux points pourraient être étudiés dans le cadre de recherches portant sur l'optimisation de la formulation d'encre du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  qui feraient suite à nos travaux. Nous ne nous attarderons pas sur les problèmes rencontrés avec un substrat de verre puisque ce travail de recherche concerne plus précisément la thermoélectricité flexible.

#### **I. 4. 3. Encre PEDOT:PSS (PJET 700).**

Le PJET 700 est un PEDOT:PSS préalablement adapté à l'impression jet d'encre par le fabricant (Heraeus) et en théorie il ne nécessite pas d'adaptation particulière par l'utilisateur. Cependant le PJET 700 est trop visqueux pour la DIMATIX, sa viscosité étant de 20 mPa·s à température ambiante (25°C). En diluant davantage la formulation du PJET700 dans de l'eau, on peut réduire sa viscosité : 30% de volume d'eau ajoutée suffit pour diminuer la viscosité jusqu'à environ 12 mPa·s. La dilution dans l'eau ne semble pas affecter la tension de surface

(figure III. 24) qui demeure autour de  $18 \text{ mNm}^{-1}$ , une  $\gamma$  très convenable pour l'impression avec la DIMATIX.

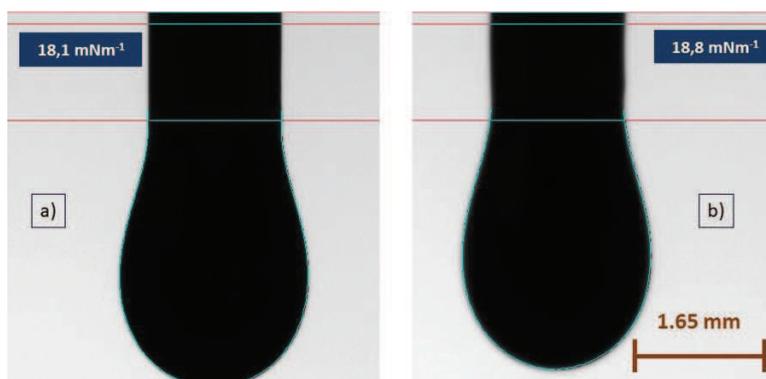


Figure III. 24. Profils de gouttes suspendues de PEDOT:PSS (PJET700) non-dilué (a) et dilué (b) dans l'eau.

Par ailleurs, le PJET 700 s'est montré très adhérent au verre avec un mouillage presque total (figure III. 25 (a)), ce qui peut laisser prévoir de possibles problèmes d'impression de ce matériau sur substrat de verre. En revanche, la mouillabilité du PJET 700 sur papier est partielle avec un angle de contact de  $31^\circ$  (b) ; le motif imprimé sur papier avec le PEDOT:PSS ne devrait pas présenter de défaut de netteté ou de résolution.

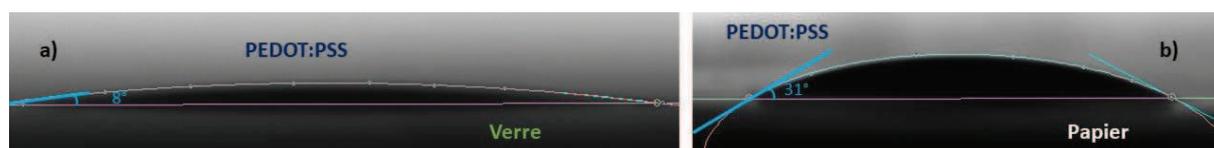


Figure III. 25. Angle de contact de gouttes de PEDOT:PSS sur verre (a) et sur papier (b).

Dans le cas de l'impression du PEDOT:PSS sur papier, on retrouve la tendance de la conductivité électrique à varier avec l'épaisseur de la couche imprimée (figure III. 26). Comme expliqué pour le  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ , le papier absorbe une portion du polymère déposé, réduisant ainsi ses propriétés conductrices. A partir d'une certaine épaisseur ( $>1.5\mu\text{m}$ ) le PEDOT:PSS imprimé percole et présente de bonnes propriétés conductrices.

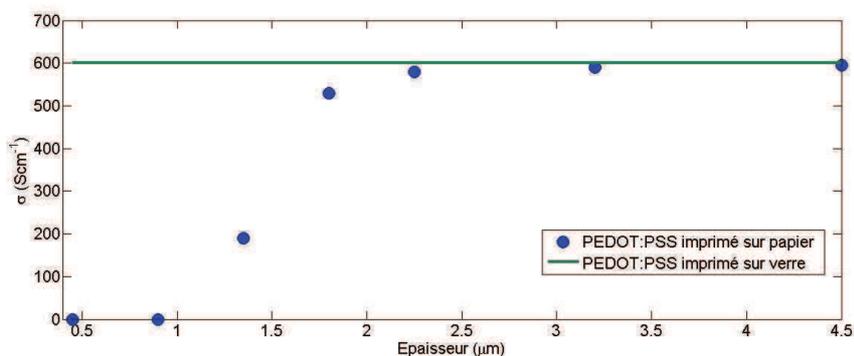


Figure III. 26. Evolution de la conductivité électrique du PEDOT:PSS imprimé sur papier avec l'épaisseur de la couche.

## II. Modélisation et calculs numériques de dispositifs thermoélectriques pour la génération de puissance électrique.

L'un des sujets principaux de ce chapitre est l'élaboration et l'emploi d'outils numériques pour l'évaluation des performances de modules thermoélectriques. Ce travail s'est porté exclusivement sur la conversion de chaleur en énergie électrique : les dispositifs que nous modélisons et fabriquons sont donc des générateurs d'électricité (une partie de ce travail peut être également consultée dans Ferhat et al. [144]). Les performances thermoélectriques d'un générateur peuvent être améliorées par deux moyens : l'un est d'augmenter le ZT des matériaux, l'autre est de jouer sur l'ingénierie de l'architecture et des dimensions géométriques du générateur. La conception architecturale et géométrique du dispositif thermoélectrique permet son optimisation. Il est donc préférable, voire nécessaire d'avoir une méthode d'optimisation géométrique du générateur par rapport à différents paramètres, tels que les propriétés thermoélectriques des matériaux, la température appliquée, la taille et la forme de la source de chaleur. Avant de commencer les études numériques et la conception de générateurs thermoélectriques, nous nous sommes posées les questions suivantes :

- 1) Quelle sera la forme et la taille de la source de chaleur ?
- 2) Quelles seront les températures appliquées au dispositif ?
- 3) Quelle sera l'architecture du générateur ?
- 4) Quelles seront les dimensions géométriques du générateur ?
- 5) Que donneront les résultats des évaluations numériques ?

### II. 1. Forme de la source de chaleur et la température appliquée.

La source de chaleur utilisée ici est un module Peltier de température contrôlée. C'est une source de chaleur de forme carrée où la surface chauffante est de  $4 \times 4 \text{ cm}^2$  qu'on peut visualiser sur la figure III. 27.

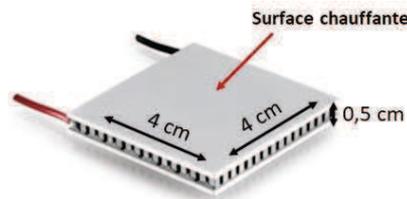


Figure III. 27. Module Peltier utilisé en tant que source de chaleur tout au long de cette étude.

Il est ainsi possible d'appliquer un gradient de température sur une des extrémités du dispositif thermoélectrique en le posant directement à plat sur le côté chauffant. Une autre possibilité est, dans le cas d'un dispositif flexible, d'enrouler le générateur est de le poser sur le côté chaud. D'autres manières d'utiliser la source de chaleur peuvent être adoptées en fonction de l'architecture du générateur.

Au cours de cette étude, nous avons opéré avec une différence de température entre extrémités de générateur de 20K, principalement pour les raisons suivantes :

- Constance des paramètres thermoélectriques des matériaux. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la conductivité électrique des matériaux (PEDOT:PSS,  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ ) varie avec la température et fait preuve de non-linéarité. Par souci de facilité et d'exactitude des résultats de simulation et de caractérisation des dispositifs thermoélectriques, nous voulons éviter cette non-linéarité en employant

un gradient de température suffisamment bas pour que la variation de la conductivité électrique soit négligeable dans le domaine d'utilisation.

- Vu l'intérêt croissant de la thermoélectricité organique et hybride dans les applications de e-textiles et de capteurs d'énergie du corps humain, il était judicieux d'employer, pour cette étude, des températures proches de la différence entre la température ambiante et celle du corps humain.
- Comme la plupart des matériaux carbonés, les matériaux que nous utilisons dans cette thèse sont fragiles à des températures élevées [111], [112], [117], [192], [193]. Par précaution, nous ne dépasserons pas des gradients de températures susceptibles de détruire nos dispositifs (supérieurs à 130°C).
- Comme il est expliqué dans la suite de ce chapitre (dans la section II. 2. 2. a. Simulations du comportement thermique), un gradient de température important implique des grandes longueurs de branches au niveau des dispositifs. Dans ce travail de recherche, il convient d'utiliser des générateurs de petite taille en raison du temps de fabrication par impression et de leur maniement aisé lors des caractérisations.

Le travail de recherche sur les générateurs thermoélectriques a donc été réalisé exclusivement pour des différences de température de 20K ( $\Delta T = 20K$ ).

## II. 2. Les architectures.

La flexibilité des matériaux organiques/hybrides et des substrats sur lesquels ils peuvent être déposés, ainsi que la polyvalence de la technologie d'impression jet d'encre, tout cela nous ouvre la possibilité d'expérimenter différentes formes et différentes architectures de dispositifs thermoélectriques. Grâce à cette liberté de conception et de réalisation dans l'architecture des dispositifs, il est désormais possible d'aller au-delà des géométries planes et de passer en trois dimensions.

Par exemple, Lee et al. (2016) [194] ont fabriqué avec succès des dispositifs de structure verticale et horizontale. En 2016, Menon et al. (2016) [195] ont proposé un modèle numérique d'une structure radiale à base de PEDOT:PSS qui serait optimale pour envelopper des sources de chaleur cylindriques. Récemment, un générateur thermoélectrique de structure hélicoïdale à base de matériaux hybrides a été fabriqué [196].

En ce qui nous concerne, nous avons travaillé sur deux types d'architectures : la structure «  $\pi$  » et « l'accordéon » (figure III. 28).

- La structure «  $\pi$  » est inspirée de la forme la plus classique et la plus employées dans les générateurs thermoélectriques inorganiques. A l'instar des dispositifs à base de matériaux traditionnels inorganiques (qui sont un assemblage de blocks 3D), ici, les matériaux sont déposés sous forme de couches minces et nous fabriquons donc des dispositifs bidimensionnels. Comme cela est présenté sur la figure III. 28, la chaleur est appliquée sur la section de la couche mince et se propage le long de la couche. Il est possible de passer en 3D en enroulant le dispositif comme le montre la figure III. 28, si la flexibilité du substrat le permet. L'architecture est classique et n'est pas novatrice en soit ; pour autant, il est possible d'être créatif avec cette structure et de réaliser des structures asymétriques qui seront présentées plus loin dans ce chapitre.

- « L'accordéon » est une nouvelle architecture que nous avons expérimentée durant cette thèse. Cette architecture dispose de qualités mécaniques qui lui permettent d'être adaptée à diverses formes de sources de chaleur, là où l'architecture «  $\pi$  » en rouleau, par exemple, ne pourrait pas être utilisée. Nous nous sommes attachés à déterminer les performances thermoélectriques de la forme « accordéon » et à vérifier sa viabilité.

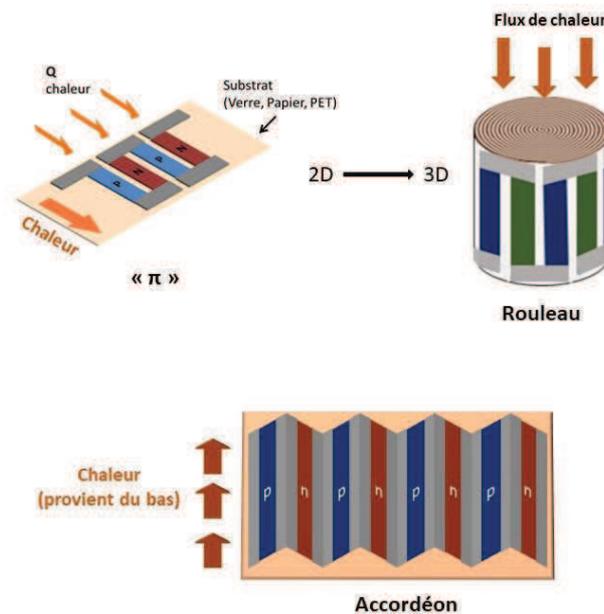


Figure III. 28. Architectures «  $\pi$  » et « accordéon ». Le passage 2D-3D est possible avec matériaux et substrats flexibles.

### II. 3. Calculs des performances d'un générateur thermoélectrique.

Les performances d'un générateur thermoélectrique sont gouvernées par des processus internes et externes. Les processus internes sont régulés essentiellement par les pertes ohmiques du courant électrique et par la dissipation de chaleur ; les processus externes concernent pour l'essentiel la construction du gradient de température  $\Delta T$  par la source de chaleur. Il existe de nombreuses analyses théoriques exhaustives sur ce sujet [197]–[202]. Rowe et Angrist ont élaboré des modèles approximatives utilisant des expressions simplifiées de la génération de tension, de courant et de puissance de sortie d'un générateur thermoélectrique [21], [203], [204] que nous allons employer, entre autres, par la suite.

Typiquement, l'optimisation d'un générateur thermoélectrique sous-entend maximiser la tension et le courant de sortie. La tension du système, ou la tension du circuit ouvert, est donnée par l'expression :

$$V_{OC} = nS_{pn}\Delta T \quad (\text{Eq. III. 2. 1.})$$

où  $n$  est le nombre de thermocouples,

$S_{pn} = S_p - S_n$  est le coefficient Seebeck du thermocouple,

et  $\Delta T = T_h - T_c$  est la différence de température entre les extrémités chaudes et froides du TEG.

Le courant est alors donné sous la forme:

$$I = \frac{nS_{pn}\Delta T}{R_i + R_L} \quad (\text{Eq. III. 2. 2.})$$

Où  $R_L$  est la résistance de charge externe branchée au générateur thermoélectrique; dans le cas d'un courant de circuit fermé  $R_L = 0$ .  $R_i$  est la résistance interne du dispositif thermoélectrique, exprimée sous la forme suivante (sans tenir compte des résistances de contacts):

$$R_i = R_p + R_n = n \left[ \left( \sigma_p \frac{A_p}{L_p} \right)^{-1} + \left( \sigma_n \frac{A_n}{L_n} \right)^{-1} \right] \quad (\text{Eq. III. 2. 3.})$$

Où

$\sigma_p, \sigma_n$ , sont respectivement les conductivités électriques des branches p et n,

$A_p, A_n$ , sont respectivement les aires des branches p et n,

$L_p, L_n$ , sont respectivement les longueurs des branches p et n.

Les paramètres géométriques comme la longueur ou la section des branches sont essentiels dans la conception et l'optimisation du dispositif thermoélectrique. En effet il est possible d'évaluer de manière approximative les performances des dispositifs à partir des équations précédemment citées. Dans ce travail, ces équations sont un moyen supplémentaire d'évaluer nos dispositifs et de les comparer aux simulations numériques.

#### II. 4. COMSOL Multiphysics.

Lorsque les solutions analytiques sont difficiles à employer, les méthodes numériques peuvent être une alternative intéressante. Les simulations numériques sont un outil puissant dans l'optimisation du dispositif. Avec la modélisation 3D par éléments finis et les simulations d'effets physiques multidimensionnels engendrés par le transfert de chaleur, il est possible d'évaluer un comportement thermoélectrique avec plus de précision et de proximité au cas réel. Dans ce travail, nous avons utilisé COMSOL MULTIPHYSICS comme outil numérique de simulations. COMSOL MP est un logiciel de simulations et d'analyses basé sur la méthode des éléments finis qui permet d'implémenter des équations différentielles partielles et de modéliser et de résoudre des problèmes physiques couplés.

Il est possible de modéliser un problème thermoélectrique dans COMSOL en couplant différentes interfaces physiques comme les courants électriques, le transfert de chaleur dans les solides, l'électromagnétisme ainsi que l'effet thermoélectrique. Depuis la mise à jour 5.1, COMSOL MP propose un module thermoélectrique où les différents domaines de physique sont déjà implémentés.

Les équations fondamentales qu'emploie COMSOL MP lors de simulations thermoélectriques sont :

$$\begin{array}{l} \text{Flux de chaleur} \left\{ \begin{array}{l} \vec{q} = S \cdot T \cdot \vec{j} - \kappa \cdot \vec{\nabla} T \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{q} = \vec{j} \cdot \vec{E} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (\text{Eq. III. 2. 4.}) \\ (\text{Eq. III. 2. 5.}) \end{array} \\ \\ \text{Courant électrique} \left\{ \begin{array}{l} \vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} - \sigma \cdot S \cdot \vec{\nabla} T \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (\text{Eq. III. 2. 6.}) \\ (\text{Eq. III. 2. 7.}) \end{array} \end{array}$$

Où  $\vec{q}$  est le flux thermique,  $\vec{j}$  la densité de courant,  $\vec{E}$  le champ électrique. Par ailleurs, l'origine de ces équations est expliquée dans le Chapitre I section I. 2.

COMSOL couple toutes ces équations. Par exemple, en utilisant l'expression du champ électrique dans un cas unidimensionnel (direction x) :

$$\vec{E}_x = S \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\vec{j}_x}{\sigma} \quad (\text{Eq. III. 2. 8.})$$

Ceci permet d'obtenir une équation différentielle partielle exprimant le processus thermoélectrique:

$$\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \vec{e}_x - \vec{j}_x \frac{\partial (ST)}{\partial x} + \vec{j}_x \cdot S \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{j_x^2}{\sigma} \vec{e}_x \quad (\text{Eq. III. 2. 9.})$$

On voit que COMSOL MP utilise les équations fondamentales du flux de charges électriques et de chaleur qui sont à la base du phénomène thermoélectrique (voir chapitre I, I. 2.). COMSOL procède ensuite à l'implémentation de ces équations dans le modèle géométrique construit par l'utilisateur en prenant en compte les contraintes physiques qu'il a introduites. Pour plus de détails sur le calcul et la résolution des équations différentielles partielles par COMSOL dans le cas de simulations thermoélectriques, le lecteur peut consulter la littérature [205]–[207].

Au cours de cette thèse, les simulations numériques ont été réalisées en deux étapes :

La première étape de simulation traite des phénomènes thermiques. Elle a pour but d'évaluer la longueur de branches minimale de chaque matériau pour maintenir le gradient de température souhaité (ici  $\Delta T = 20\text{K}$ ). Les simulations de comportement thermique ont été réalisées dans un mode temporel. Les résultats ont ensuite été testés expérimentalement.

L'objectif de la deuxième étape est d'évaluer les performances thermoélectriques du générateur (tension, courant et puissance de sortie). Cette étape se base sur des phénomènes électriques et elle est réalisée dans un mode stationnaire. Les simulations électriques tiennent compte des résultats des simulations thermiques. On a ensuite procédé aux tests expérimentaux (partie III. de ce chapitre).

La procédure est schématisée figure III. 29 :

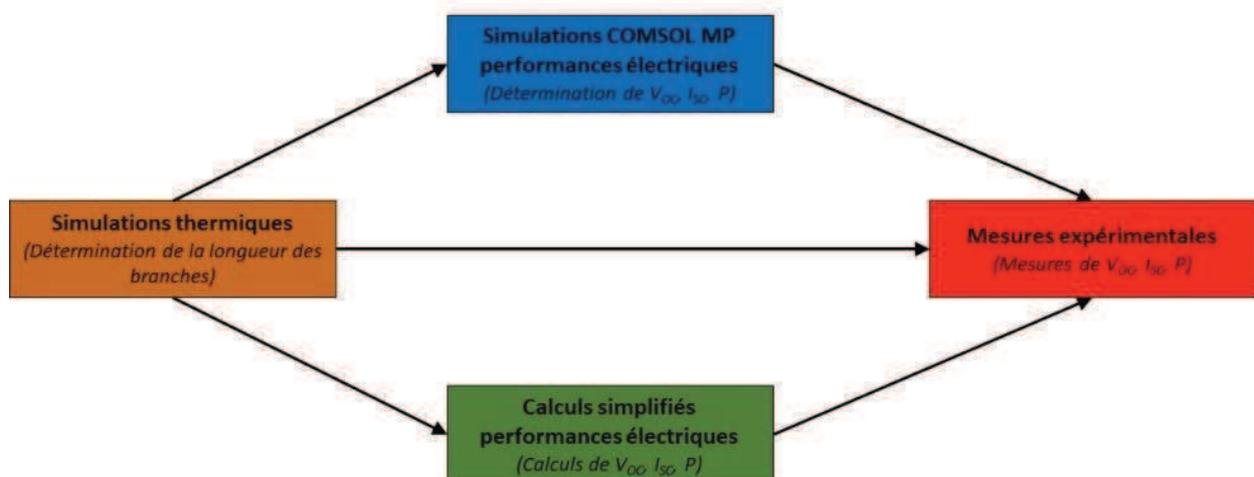


Figure III. 29. Organigramme du travail d'étude sur les dispositifs thermoélectriques.

## II. 4. 1. Simulations du comportement thermique.

Les simulations multiphysiques permettent d'analyser certains aspects du comportement thermique au sein d'un module thermoélectrique et ses effets sur les performances électriques.

Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement à l'établissement et au maintien d'une différence de température  $\Delta T=20K$  entre les extrémités du module afin d'obtenir une efficacité thermique élevée. Le paramètre géométrique susceptible d'influencer la distribution thermique dans un module est la longueur des pattes. D'une part, les longueurs des branches doivent être réduites dans le but de diminuer la résistance interne du générateur (voir équation III. 2. 3.) et donc d'augmenter la densité de courant. Cependant, il sera impossible de maintenir le gradient de température souhaité entre la source chaude et la source froide si les branches du générateur sont trop courtes. De ce fait, il doit y avoir une longueur d'onde intermédiaire et optimale qui fera un compromis entre la résistance interne et le gradient de température. Le but des simulations thermiques est de déterminer cette longueur optimale des branches du module pour un gradient de température fixé.

De façon classique, l'évaluation numérique du comportement thermique d'un thermocouple ou d'un générateur se réalise grâce au modèle des résistances thermiques [197], [208], [209]. Toutefois, ce modèle de résistances thermiques présente des limites qui pourraient potentiellement induire des erreurs importantes dans le cas de simulations de générateurs d'épaisseurs fines. Les erreurs peuvent avoir plusieurs origines :

- Le modèle de résistances thermiques prévoit des évacuations thermiques seulement aux extrémités du dispositif (généralement, les simulations se basent sur l'évacuation de la chaleur uniquement à l'extrémité froide du dispositif).
- Les résistances thermiques aux contacts sont extrêmement difficiles à mesurer expérimentalement et elles font souvent l'objet de modélisations et de calculs fastidieux [197], [208].
- Ce modèle repose sur l'idée d'utiliser des dissipateurs thermiques. Ceci est pertinent pour les générateurs thermoélectriques inorganiques classiques en raison de leur structure massive 3D. Dans le cas de générateurs organiques et hybrides imprimés, ce modèle cesse d'être convenable étant donné la structure quasi-2D en couches fines actives éliminent l'utilité et la possibilité d'un dissipateur thermique appliquée aux extrémités.

Par conséquent, nous avons décidé d'utiliser COMSOL MP pour élaborer un modèle où, contrairement au modèle de résistances thermiques, la dissipation de chaleur se produit en tout point du dispositif pour se rapprocher du cas réel. Ainsi, nous avons élaboré un modèle où l'évacuation de la chaleur distribuée dans le dispositif se réalise grâce au contact de la surface du module avec l'air ambiant. La source de chaleur est appliquée aux électrodes basses, la surface des branches et des électrodes hautes sont exposées à l'air ambiant qui est considéré à  $T_f=293.15$  K. Le rôle de l'air ambiant est assimilé au transfert de chaleur par convection pendant l'intervalle de temps  $dt$  :

$$dq = h_c dS(T - T_f)dt \quad (\text{Eq. III. 2. 10})$$

où  $h_c$  est le coefficient de convection thermique ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ),  $T_f$  est la température de l'air ambiant ou « température froide »,  $dS$  est la surface exposée à l'air ambiant de l'objet modélisé (branche, thermocouple, dispositif). Le principe est illustré sur la figure III. 30.

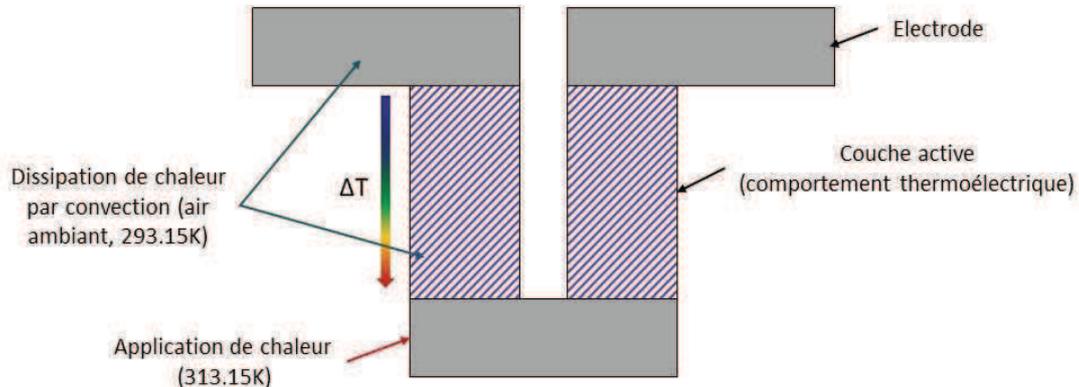


Figure III. 30. Schéma du principe de base de dissipation thermique par l'air lors de simulations.

#### ▪ Méthodes et conditions aux limites.

Le modèle géométrique du module thermoélectrique que nous avons conçu et utilisé lors de simulations thermiques est présenté figure III. 31. Ce module est essentiellement constitué d'une branche p et d'une branche n connectées en série dans une disposition classique « π ». L'épaisseur du module est fixée à 4  $\mu m$ .

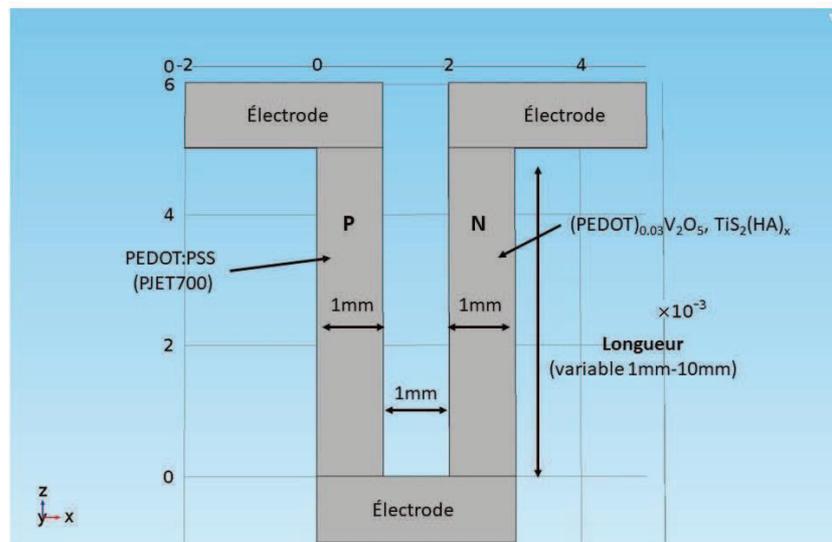


Figure III. 31. Montage géométrique d'un thermocouple dans COMSOL.

Après avoir établi la structure géométrique de l'objet à étudier, il faut spécifier les conditions physiques à chaque composante géométrique. Dans un premier temps, nous avons implémenté le module Transfert de Chaleur dans les Solides (Heat Transfert in Solids) sur toutes les composantes comme condition physique générale qui définira la base de la physique de transfert de chaleur dans l'objet simulé. Nous avons aussi ajouté le module Courants Electriques (Electric Currents) sur toutes les composantes pour introduire la physique du transport des charges électriques. Finalement, nous avons ajouté le module Multiphysique qui a pour rôle de coupler les processus thermiques avec les processus de déplacement du courant électrique et d'introduire le phénomène thermoélectrique dans le modèle.

Après avoir défini les domaines physiques généraux, il est important de définir les conditions aux limites du modèle pour que le logiciel puisse résoudre le problème posé et donner des solutions. Ceci peut être réalisé en modifiant et en introduisant des sous-domaines physiques qui appartiennent au domaine général. Pour simuler la dissipation thermique par l'air ambiant, nous avons intégré la conditions Flux de Chaleur (Heat Flux) où le transfert de chaleur par convection peut être implémenté. Cette condition physique a été introduite sur toutes les composantes exposées à l'air ambiant à l'exception de l'électrode inférieure où une condition limite de température chaude (313.15K) a été appliquée pour simuler la source de chaleur. La figure III. 32 montre le principe de la chaleur appliquée et dissipée dans COMSOL.

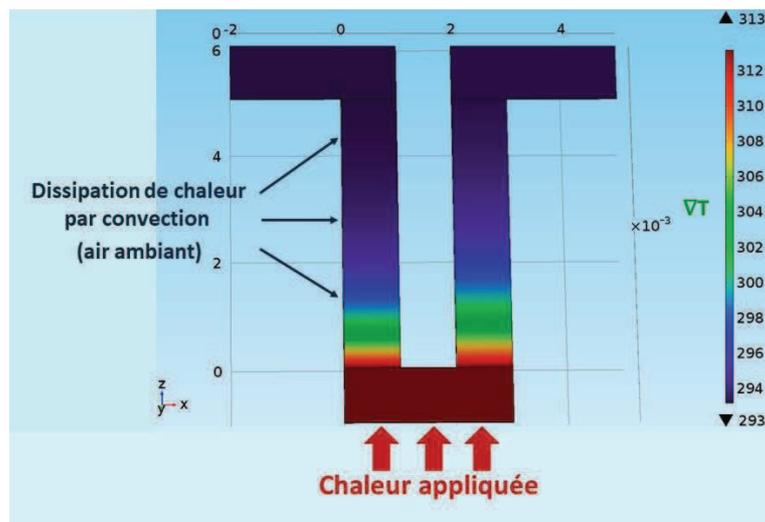


Figure III. 32. Exemple et principe de simulation thermique dans un thermocouple.

Ensuite un maillage adéquat a été choisi et appliqué. Les maillages tétraédriques fins au minimum sont obligatoires pour cette étude en raison de la faible épaisseur du dispositif. Les matériaux ont été attribués à leur composantes géométriques respectives.

Quatre paramètres doivent être considérés dans cette étude sur le comportement thermique :

- La longueur des branches  $l$ . C'est l'un des principaux paramètres à déterminer dans l'établissement du gradient de température visé. La détermination de ce paramètre pour chacun des matériaux utilisés est la motivation principale de cette étude numérique sur le comportement thermique. Nous avons fait varier  $l$  entre 1 mm et 10mm pour chacun des matériaux utilisés.
- La conductivité thermique  $\kappa$ .
- Le coefficient de convection thermique  $h_c$ . Ce paramètre détermine l'intensité dissipative de chaleur par l'air. Afin de simuler la dissipation de chaleur par l'air ambiant nous fixerons  $h_c = 10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  [207], [210].
- Le temps  $t$ . Les processus thermiques sont temporels et doivent donc être considérés en fonction du temps du processus. Nous cherchons le temps au bout duquel le gradient de température dans le thermocouple est stabilisé.

Les valeurs des conductivités thermiques pour les matériaux utilisés lors de ces simulations thermiques sont répertoriées dans le tableau III. 3 ci-après :

Tableau III. 3.  $\kappa$  des matériaux utilisés lors de simulations thermiques.

Paramètre	PEDOT:PSS	(PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub>
$\kappa$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,34 [71], [118]– [120], [211]	0,68	0,43 [90], [91]

▪ **Résultats.**

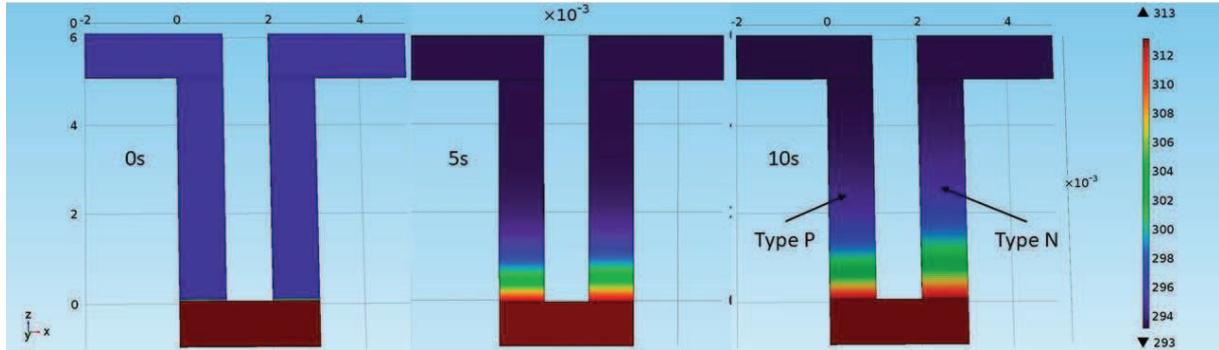


Figure III. 33. Distribution thermique dans un thermocouple (PEDOT:PSS et (PEDOT)<sub>0.03</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en fonction du temps.

La figure III. 33 présente la distribution thermique dans un thermocouple composé d'une branche p (PEDOT:PSS) et d'une branche n ((PEDOT)<sub>0.03</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) de longueurs 5 mm, électriquement connectées par une électrode d'argent. Le thermocouple est soumis à un gradient de température ( $\Delta T = 20K$ ). La distribution thermique est paramétrée en fonction du temps. On observe une diffusion de la chaleur avec le temps de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide, le profil thermique se stabilise après environ 10 secondes. Pour une longueur de branche de 5 mm, la distribution en température dans la branche n est plutôt symétrique : la différence de température entre une des extrémités chaude ou froide et le milieu de la branche est sensiblement égale à  $\Delta T = 10K$ . En revanche pour la branche p, la distribution thermique est légèrement moins symétrique en raison d'une conductivité thermique du PEDOT:PSS plus faible par rapport à celle du (PEDOT)<sub>0.03</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

La figure III. 34 montre les résultats de simulations de  $\Delta T$  entre les extrémités chaudes et froides en fonction de la longueur des branches pour différents matériaux. Selon les simulations sur COMSOL, la différence de température commence par augmenter avec la longueur des branches pour tous les matériaux et arrive à un plateau où  $\Delta T$  ne varie plus. Pour les branches constituée du PEDOT:PSS et de TiS<sub>2</sub>(HA)<sub>x</sub>,  $\Delta T$  augmente dans la gamme de 1-3 mm et converge vers 20K à 4mm, indiquant ainsi la longueur de branche minimale du PEDOT:PSS pour maintenir un  $\Delta T$  de 20K. Le (PEDOT)<sub>0.03</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> montre un comportement similaire avec pour différence que son gradient de température atteint le maximum et se stabilise à 5mm. Cette petite différence de longueurs de branche entre matériaux est due à l'écart entre leurs conductivités thermiques. En effet, le (PEDOT)<sub>0.03</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est thermiquement plus conducteur que le PEDOT:PSS et le TiS<sub>2</sub>(HA)<sub>x</sub>. Ainsi, une longueur de 5 mm semble pour un  $\Delta T$  de 20K dans le cas où l'une des branches du thermocouple est constituée du (PEDOT)<sub>0.03</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

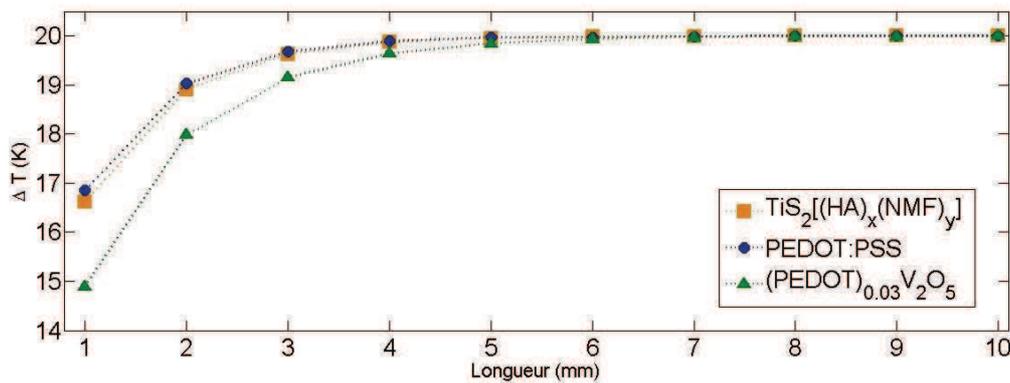


Figure III. 34. Résultats de simulation pour une représentation de  $\Delta T$  en fonction des longueurs de branches pour différents matériaux.

## II. 4. 2. Simulations des performances électriques.

L'objectif des simulations électriques est d'évaluer les performances thermoélectriques des générateurs. Ainsi, nous avons essayé d'une part de trouver les dimensions géométriques optimales pour maximiser les performances, et aussi d'analyser deux types d'architectures différentes : l'architecture «  $\pi$  » et l'architecture « accordéon ».

Pour plus de clarté, nous reporterons les résultats numériques de ces travaux de simulations à la fin de ce chapitre dans la section III. Fabrication et caractérisation de générateurs thermoélectriques organiques et hybrides. Le but est de faciliter au lecteur la comparaison des données numériques et expérimentales en les situant côte à côte.

### ▪ Méthodes et conditions aux limites.

Les méthodes de calculs reposent sur des hypothèses simplificatrices :

- Le régime est linéaire. Nous avons négligé la dépendance non-linéaire des performances thermoélectriques de la température appliquée, ce qui est justifié vu la faible gradient de température utilisé.
- Le mode est stationnaire. Dans le cadre de simulations électriques, le temps  $t$  est fixé.
- Le dispositif est électriquement isolé. Les forces électromagnétiques extérieures sont supposées inexistantes et ne perturbent pas le transport électrique au sein du dispositif.

De façon similaire à l'étude numérique du processus thermique, nous avons intégré le module Transfert de Chaleur dans les Solides (Heat Transfert in Solids) sur toutes les composantes comme condition physique générale, le module Courants Electriques (Electric Currents) sur toutes les composantes, ainsi que le module Multiphysique où les processus thermiques et de transport du courant électrique sont couplés (effet thermoélectrique).

Les conditions limites liées au domaine de transfert de chaleur sont identiques à celles employées dans la partie simulations thermiques. Cependant, d'autres conditions limites doivent être implémentées dans les domaines liés au courant électrique. Le sous-domaine de conservation de courant (Current Conservation) est intégré dans toutes les composantes de l'objet étudié ainsi que l'isolation électrique aux surfaces de l'objet. Pour simuler le déplacement de charges, une condition limite associée à la terre est appliquée sur une extrémité du dispositif ; l'autre extrémité opposée du dispositif est associée au terminal d'entrée de courant (figure III. 35). Il est possible de régler ce terminal pour définir une résistance de

charge externe ; on peut également choisir entre le mode circuit ouvert (OC) ou circuit fermé (SC) ou encore en présence d'une résistance externe de charge  $R_L$ .

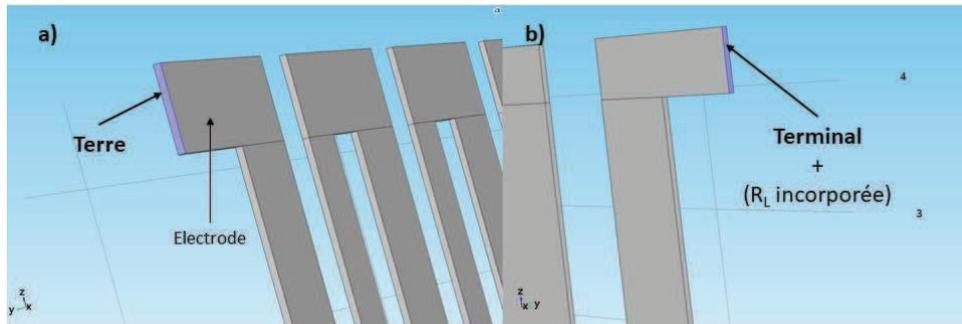


Figure III. 35. Application des conditions limites « Terre » et « Terminal ».

Les paramètres thermoélectriques des matériaux utilisés dans ces simulations sont essentiellement les valeurs moyennes des paramètres mesurés expérimentalement (voir chapitre II), et sont répertoriées dans le tableau III. 4.

Tableau III. 4. Paramètres thermoélectriques des matériaux lors de simulations électriques.

Matériau	PEDOT:PSS	(PEDOT) <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiS <sub>2</sub> (HA) <sub>x</sub>	Argent (Ag)
$\kappa$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,34 [71], [118]– [120], [211]	0,68	0,43 [90], [91]	429 [212]
$\sigma$ (Scm <sup>-1</sup> )	600	0,16	427	6, 7·10 <sup>5</sup> [213]
Coeff. Seebeck (μVK <sup>-1</sup> )	17	-350	-70	< 1

#### ▪ Calcul de la puissance maximale $P_{max}$ .

Les performances des générateurs thermoélectriques peuvent se formuler soit sous forme d'efficacité de conversion maximale (rendement)  $\eta_{max}$ , soit de puissance électrique maximale  $P_{max}$  (voir le chapitre I partie I. 3. de cette thèse pour plus de détails). Les deux paramètres sont fonction de la résistance de charge  $R_L$ . Pour des différences de températures faibles et proches de la température ambiante, comme celle utilisée dans cette étude, le rendement peut-être approximé à celle de la puissance électrique générée [214]–[217]. Dans cette thèse, nous avons choisi la puissance électrique comme paramètre de mesure des performances des générateurs imprimés.

La puissance  $P$  dépend de la résistance de charge  $R_L$ . Selon la technique d'adaptation d'impédances, la condition de maximisation de la puissance électrique générée est régie entre autres par la résistance de charge qui doit être égale à la résistance interne du dispositif [214], [218], [219]. On détermine alors  $P_{max}$  lorsque  $R_L = R_i$ . De façon simple,  $P_{max}$  peut être calculée avec l'expression suivante :

$$P = \frac{I_{sc}V_{oc}}{4} \quad (Eq. III. 2. 11)$$

#### ▪ Résistances de contacts.

L'étude sur les résistances de contacts sont au-delà de ce projet de thèse et ne seront donc pas théoriquement évaluées. Cependant il est possible d'intégrer des résistances de contacts déjà connues (mesurées expérimentalement) lors des simulations sur COMSOL MP (figure III.

36). Pour cela il faut intégrer le module physique Circuits Electriques qui contient la condition limite « Résistance » à appliquer à un block géométrique.

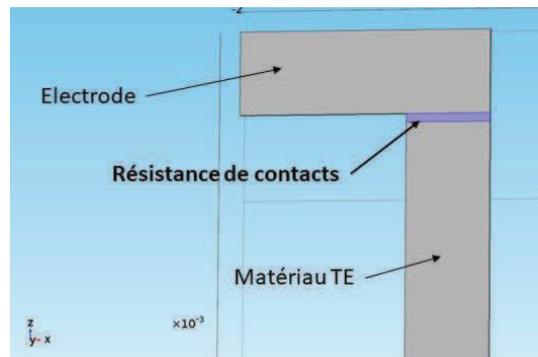


Figure III. 36. Principe d'application des résistances de contacts (expérimentalement mesurées) lors de simulations.

Pour estimer les résistances de contacts  $R_{contact}$ , on calcule la différence entre la résistance interne du dispositif mesurée expérimentalement  $R_{exp}$  et la résistance interne théorique obtenue par calculs ou simulations  $R_i$  :  $R_{contact} = R_{exp} - R_i$ .

#### II. 4. 2. a. Architecture « $\pi$ » symétrique.

La figure III. 37 montre un exemple de simulations avec la distribution du potentiel électrique engendré par une différence de température de  $\Delta T = 20K$  dans un générateur «  $\pi$  » constitué de 4 thermocouples composés de branches p (PEDOT:PSS) et n ((PEDOT)<sub>0,03</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) avec une résistance externe branchée ( $R_L = R_i$ ). Il est possible d'extraire la tension générée par le dispositif (ici  $V = 14,7$  mV), sa résistance interne, le courant et la puissance en manipulant le modèle interactif.

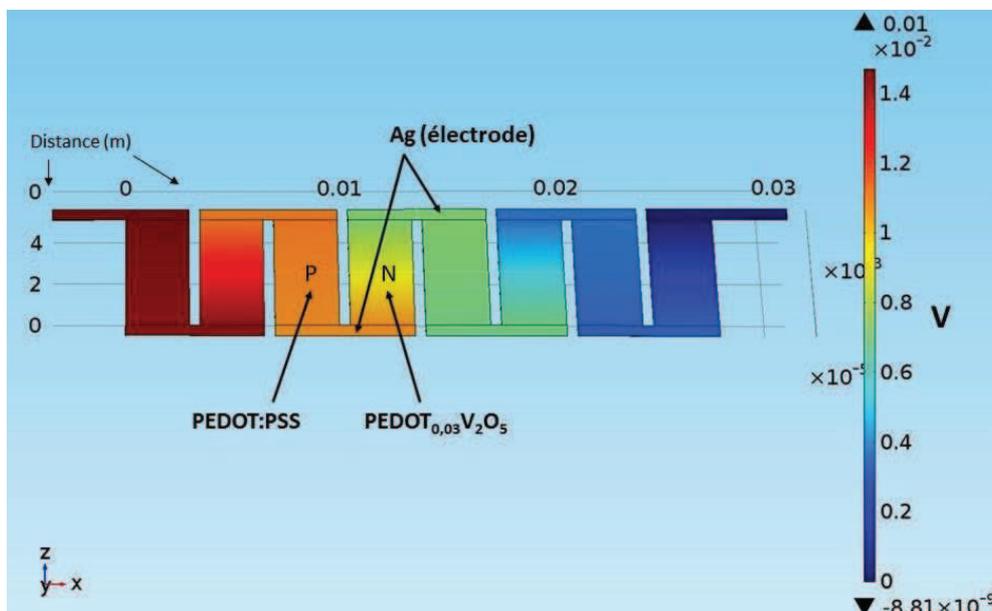


Figure III. 37. Distribution de potentiel dans un générateur composé de 4 thermocouples (la chaleur est appliquée aux électrodes basses).

#### II. 4. 2. b. Géométrie « $\pi$ » asymétrique.

En considérant l'équation III. 2. 3., on voit qu'il est possible de diminuer la résistance interne en augmentant la section des branches du dispositif thermoélectrique. Ainsi, pour des dispositifs composés de matériaux à fort déséquilibre dans leurs conductivités électriques, nous avons expérimenté avec l'élargissement des branches du matériau le moins conducteur. C'est le cas des générateurs PEDOT:PSS et  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ , où le dernier est bien moins conducteur et il est préférable de minimiser la section de la branche p et d'augmenter la section de la branche n. L'idée est de tenter de rééquilibrer les résistances internes des branches par des moyens géométriques, adoptant ainsi une architecture «  $\pi$  » asymétrique du dispositif (figure III. 38).

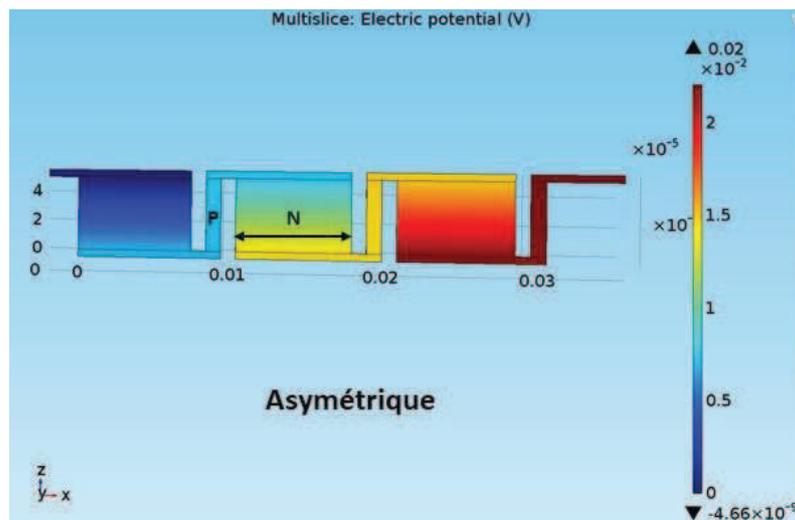


Figure III. 38. Distribution du potentiel électrique dans une structure asymétrique.

Une question se pose : quelle est la perte de tension contre le gain en courant en élargissant les branches? En effet, si on fixe une largeur totale du générateur symétrique ou asymétrique, l'élargissement d'une des branches nécessitera de réduire le nombre de thermocouples, ce qui engendrera une diminution de la tension de sortie. L'intérêt des simulations (et éventuellement des tests expérimentaux) est de déterminer si le gain en courant permet de compenser la chute de tension en augmentant la puissance électrique du générateur.

#### II. 4. 2. c. Architecture « Accordéon ».

L'exemple de l'architecture « accordéon » sur COMSOL est présenté sur la figure III. 39. Les simulations numériques pourront nous renseigner sur la faisabilité et le fonctionnement d'un tel dispositif. L'avantage avec ce type de structure au-delà des propriétés mécaniques pourrait être un courant de sortie élevé étant donné que l'on peut obtenir de grandes largeurs au niveau des sections des branches thermoélectriques. Pour notre étude, nous avons réalisé des dispositifs jusqu'à 30 mm de largeur. L'angle de pliage entre chaque branche est un paramètre important dans l'étude de cette structure, car il déterminera le nombre de thermocouples possibles pour une surface donnée. Ici, nous fixons l'angle à  $45^\circ$  pour les simulations et la réalisation expérimentale de cette architecture « accordéon ».

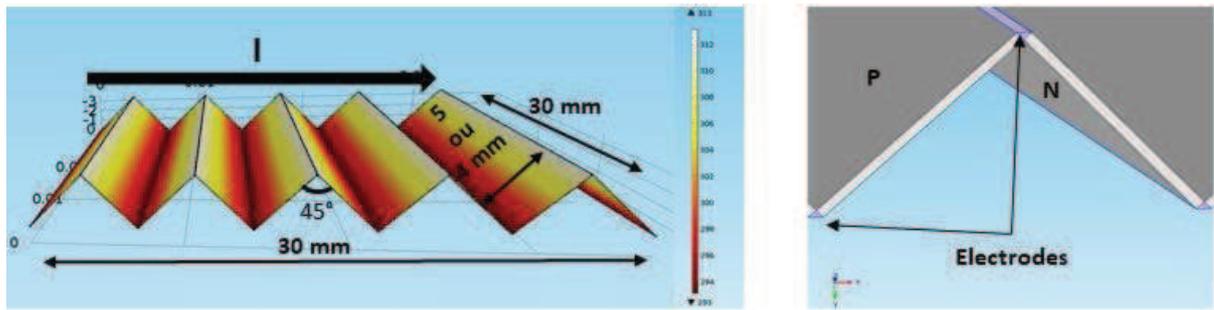


Figure III. 39. Simulations thermiques de « l'Accordéon » sur COMSOL.

### III. Fabrication et caractérisation de générateurs thermoélectriques organiques et hybrides.

Les générateurs thermoélectriques ont été réalisés par impression jet d'encre. Afin de mesurer les performances des dispositifs, un banc de caractérisation a été installé. Les paramètres mesurés sont la résistance du générateur  $R_i$ , la tension en circuit ouvert  $V_{OC}$ , le courant en circuit fermé  $I_{SC}$  et la puissance maximale de sortie  $P_{max}$ ; les analyses expérimentales ont principalement été menées sur un système d'acquisition courant-tension ( $I(V)$ ), et sur un multimètre pour mesurer  $R_i$  (voir paragraphe III. 1. 3. de ce chapitre). Les analyses expérimentales ont été comparés, d'une part aux résultats de simulations numériques, et d'autre part, à des calculs utilisant les équations simplifiées vues précédemment (éqs. III. 2. 1. - III. 2. 3.).

Tous les dispositifs thermoélectriques étudiés ont une longueur de 32 mm pour correspondre à la dimension de la source de chaleur; l'épaisseur des couches actives imprimées est d'environ  $4 \mu m$  (sans compter l'épaisseur de substrat). La différence de température appliquée a été fixée à 20K pour l'ensemble des tests sur les modules.

#### III. 1. Fabrication de dispositifs thermoélectriques organiques et hybrides.

La réussite de la formulation d'encre pour tous les matériaux employés et leur transfert vers la technologie de dépôt jet d'encre nous a permis de réaliser des dispositifs thermoélectriques entièrement par impression jet d'encre. Quelques exemples photographiques pour illustrer des dispositifs imprimés sur papier sont présentés sur la figure III. 40.

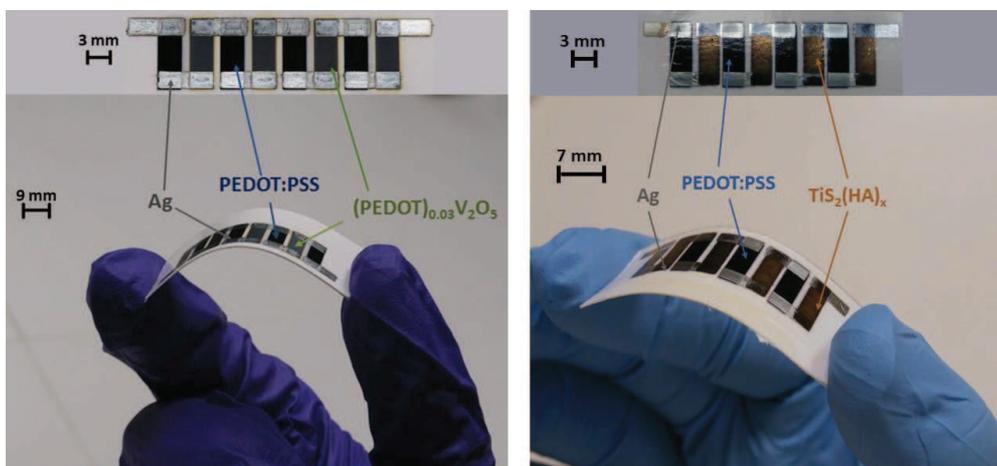


Figure III. 40. Photographies de dispositifs thermoélectriques imprimés sur papier.

La fabrication de dispositifs thermoélectriques se réalise par dépôt séquentiel des composantes correspondantes à chaque matériau. La mise en œuvre commence par l'impression du semi-conducteur p (PEDOT:PSS), suivie par l'impression du semi-conducteur n ((PEDOT)<sub>0.03</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou TiS<sub>2</sub>(HA)<sub>x</sub>) et se termine par le dépôt des électrodes d'argent par-dessus les matériaux thermoélectriques comme indiqué sur la figure III. 41. Les couches d'argent imprimées d'épaisseur de 1 μm sont suffisantes pour assurer une connectivité entre les couches thermoélectriques. L'épaisseur fine des couches déposées rendent nécessaire l'impression des électrodes par-dessus pour assurer un meilleur recouvrement et, par conséquent, un bon contact électrique.

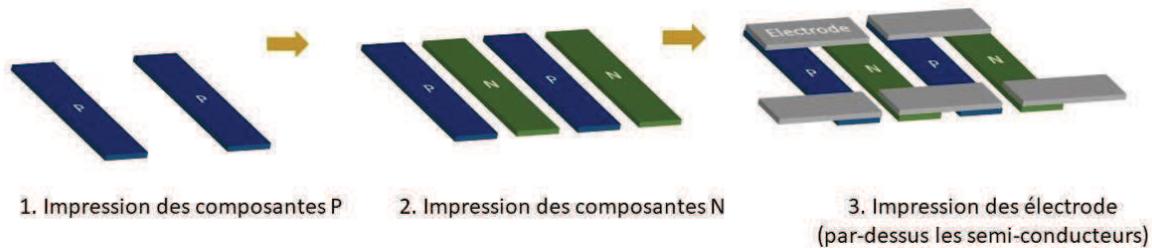


Figure III. 41. L'impression des dispositifs est séquentielle.

### III. 1. 1. Choix de substrat.

Nous avons initialement envisagé de travailler avec trois types de substrats : le verre, le PET (PolyÉthylène Téréphtalate) et le papier. Le PEDOT:PSS et le (PEDOT)<sub>0.03</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont montré une bonne adhésion sur le verre (fig. III. 42) ; le PEDOT:PSS a effectivement une tendance de s'étaler sur verre comme les mesures d'angles de contacts l'ont annoncé. En revanche, l'encre d'argent imprimée présente des difficultés pour adhérer au verre et de prendre forme du motif désiré, ce qui a emmené à une absence de contact électrique entre les couches actives. Par ailleurs, l'utilisation de verre en tant que substrat présente un intérêt moindre en raison de son absence de flexibilité mécanique. Dans le cas de l'impression sur le PET, nous avons observé des problèmes similaires d'adhésion pour l'encre d'argent; un autre problème apparaît lors de l'impression des matériaux semi-conducteurs qui ont tendance à se décoller du substrat PET pour des épaisseurs déposées supérieures au micromètre. Le papier en tant que substrat s'est montré beaucoup plus favorable et il est particulièrement bien adapté aux encres que nous avons développées. Nous n'avons observé aucun problème particulier d'adhésion des matériaux au papier ; les impressions se sont montrées robustes même sous torsion mécanique (figure III. 40, et section III. 5. de ce chapitre). De manière globale, le papier présente de nombreux avantages par rapport aux autres substrats pour les applications visées dans ce travail : sa flexibilité mécanique, sa légèreté, son bas coût et sa faible conductivité thermique (inférieure à 0,1 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Le seul inconvénient que nous avons observé pour l'impression sur papier est l'absorption des encres dans les pores et fibres du papier ; ce problème peut être résolu en augmentant l'épaisseur des couches imprimées (comme montré dans les paragraphes I. 4. 1. et I. 4. 3. de ce chapitre). Nous nous sommes par conséquent orientés vers le dépôt par impression sur papier; ainsi tous les dispositifs présentés dans ce manuscrit ont été exclusivement imprimés sur papier.

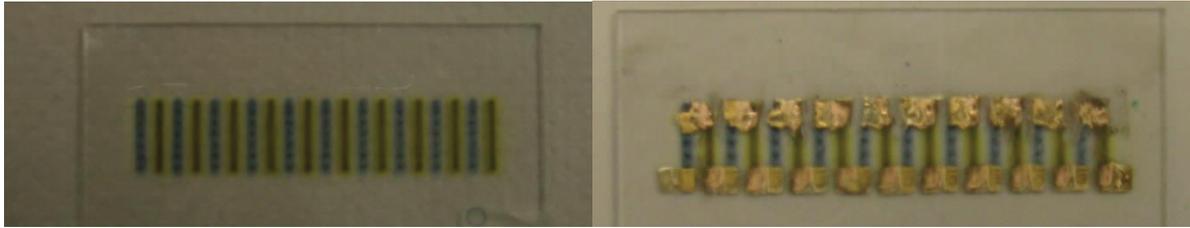


Figure III. 42. L'encre d'argent n'est pas adaptée à l'impression sur verre.

### III. 1. 2. Contacts électriques.

Les résultats expérimentaux ont révélé des résistances de contacts élevées à l'interface entre les couches thermoélectriques et l'électrode. Les électrodes étant imprimées par-dessus des matériaux thermoélectriques, il est très probable que la rugosité et la structure de surface des composants imprimés empêchent l'adhérence parfaite de l'électrode aux semi-conducteurs. Ceci engendre nécessairement de pauvres résistances de contacts électriques et par voie de conséquence l'augmentation de la résistance interne du dispositif et donc la diminution du courant produit par le générateur. Une solution que nous avons employé pour remédier en partie à ce problème est l'application manuelle (au pinceau) d'une couche de peinture d'argent sur les électrodes imprimées (figure III. 43), renforçant ainsi les contacts électriques. Ainsi nous avons pu constater que la résistance interne du générateur diminuait au minimum un facteur 10 avec l'application de la peinture d'argent (RS Pro Silver Bottle Paint Conductive Adhesive). De façon systématique, tous les dispositifs imprimés ont été testés dans cette configuration d'électrodes renforcées par une couche d'argent.



Figure III. 43. Dispositif thermoélectrique sans (gauche) et avec (droite) renforts de contacts.

### III. 1. 3. Banc de caractérisation et méthodes de mesure.

Les performances thermoélectriques des générateurs imprimés ont été expérimentalement évalués à l'aide du montage présenté figure III. 44. Le générateur imprimé sur substrat flexible est enroulé autour d'une pièce céramique de forme cylindrique (nitrure de bore) de sorte que le nitrure de bore ne soit en contact qu'avec les électrodes du bas. Les dispositifs imprimés sur papier ont fait preuve d'excellente flexibilité mécanique et l'enroulement n'a pas endommagé les générateurs, sans altérer les propriétés thermoélectriques des modules (voir paragraphe III. 5. de ce chapitre). Une pâte thermique a été appliquée sur les électrodes basses et sur la pièce céramique pour assurer un bon contact thermique entre le dispositif et la pièce chaude. De plus, un gradient de température a été réalisé en posant la pièce céramique avec le générateur enroulé autour d'elle sur un module Peltier (source de chaleur). Le module Peltier est connecté à un système de contrôle de température (Thorlabs TC200) pour piloter la température à appliquer ; ainsi par exemple si on souhaite un  $\Delta T = 20K$  dans le cas où la température ambiante  $T_f = 25^\circ C$ , on appliquera  $T_c = 45^\circ C$  aux électrodes basses. Le générateur thermoélectrique est connecté à un électromètre (Keithley 2001) pour les mesures de résistance, de tension, de courant et de puissance électrique.

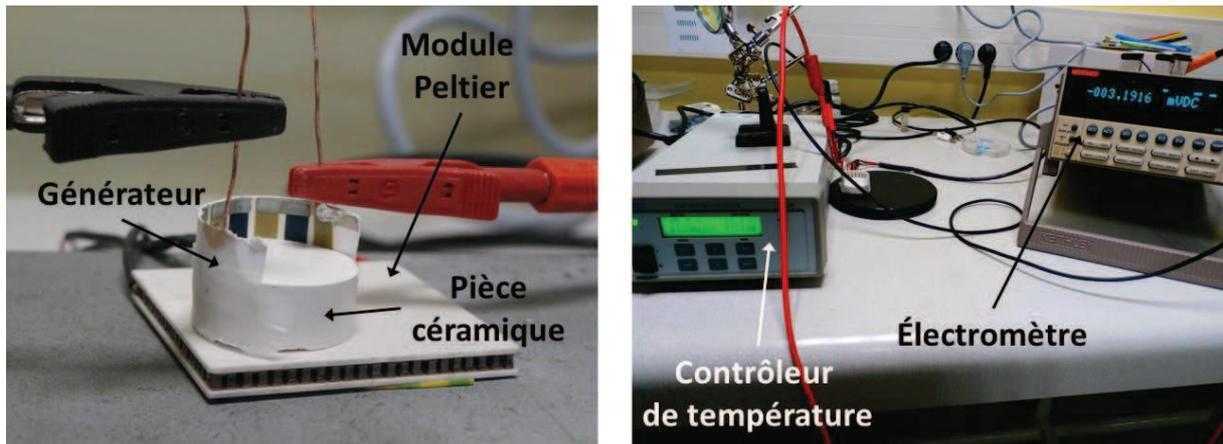


Figure III. 44. Banc de caractérisation de générateurs thermoélectriques.

Si la lecture de la tension en circuit ouvert  $V_{OC}$  et du courant  $I_{SC}$  du générateur s'obtiennent directement avec l'électromètre, en revanche, ce n'est pas le cas pour les mesures de la puissance électrique de sortie maximale  $P_{max}$  et de la résistance externe  $R_L$  associée. Le moyen de mesure le plus simple et complet de ces paramètres électriques de sortie est l'acquisition du profil courant-tension. Le générateur thermoélectrique avec la température appliquée est connecté à une source de tension. Cette source de tension effectue une rampe de tension avec un pas de tension  $\Delta V$  à intervalle de temps régulier. Le générateur produit pour chaque tension appliquée un courant électrique dont l'acquisition des données sont traitées par un logiciel programmé en Labview. La génération de tension appliquée et l'acquisition du courant produit par le générateur se réalise avec un électromètre Keithley SMU 2400.

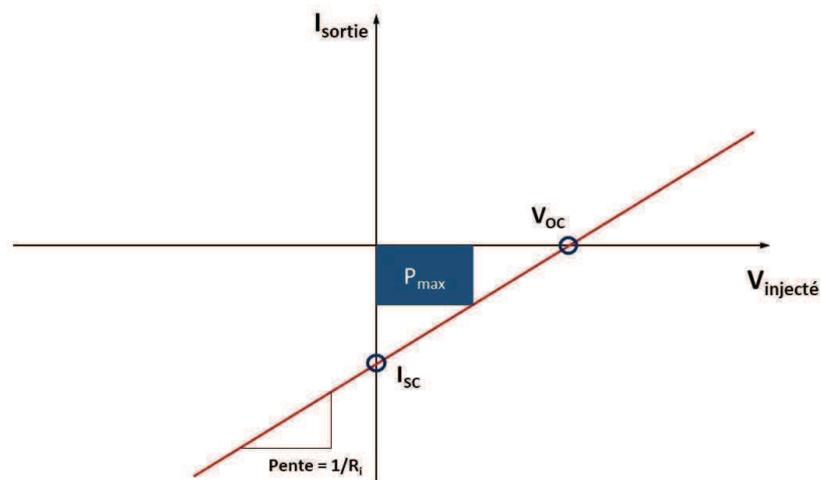


Figure III. 45. Profil courant-tension d'un générateur thermoélectrique.

Ainsi le profil  $I(V)$  d'un générateur thermoélectrique est une droite (figure III. 45) grâce à laquelle on a accès à :

- La tension de circuit ouvert  $V_{OC}$  qui est l'intersection de la droite avec l'axe  $V$ .
- Le courant du circuit ouvert  $I_{SC}$  qui est l'intersection de la droite avec l'axe  $I$ .
- La puissance maximale  $P_{max}$  qui est le maxima du produit  $I \cdot V$ .
- La résistance interne  $R_i$  du générateur qui est l'inverse de la pente de la droite. Nous avons également procédé à des mesures directes de  $R_i$  par multimètre.

Ainsi, une mesure suffit pour y avoir accès aux paramètres de performances thermoélectriques nécessaires à l'évaluation du générateur. Pour la caractérisation de nos dispositifs thermoélectriques nous avons essentiellement procédé aux mesures  $I(V)$ , à l'exception de  $R_i$  qui a été mesurée à l'aide d'un multimètre. Pour compléter ces mesures, nous avons mesuré  $V_{OC}$  et  $I_{SC}$  directement avec l'électromètre.

### III. 2. Mesure de $\Delta T$ .

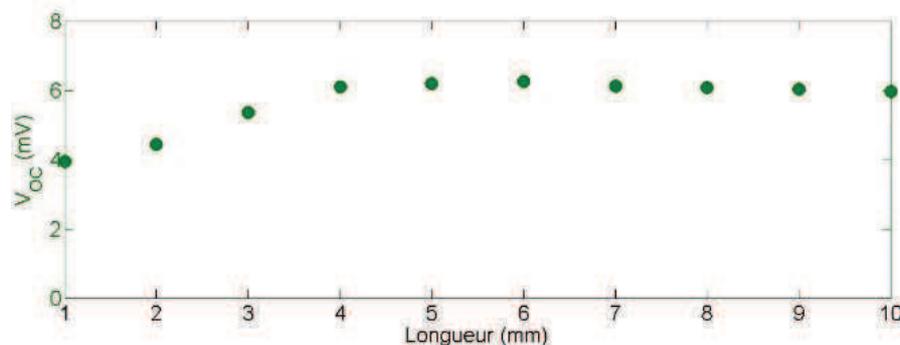
Dans cette section nous proposons de vérifier expérimentalement les résultats de simulation thermique effectuée au paragraphe II. 2. 2. a. de ce chapitre. Pour cela, nous avons fabriqué par impression jet d'encre des échantillons composés de branches de matériaux thermoélectriques de différentes longueurs ; les longueurs des échantillons varient entre 1 mm et 10 mm. La mesure expérimentale directe du gradient de température est difficile sur de tels échantillons, il est cependant possible de déduire expérimentalement le comportement de  $\Delta T$  en reliant l'évolution de la tension  $V_{OC}$  avec  $\Delta T$ . En effet comme montre l'équation III. 2. 1.,  $V_{OC}$  est proportionnelle à  $\Delta T$  et on peut corréliser la réussite de l'établissement du gradient de température avec la génération de la tension de sortie.

La figure III. 46(a) montre l'évolution de  $V_{OC}$  expérimentalement mesurée en fonction de la longueur des branches (jusqu'à 10 mm) pour les échantillons de  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$ . On note que  $V_{OC}$  atteint une valeur maximale et se stabilise à partir de 4-5 mm à une valeur d'environ 6.5 mV, ce qui, par ailleurs, est assez proche de la  $V_{OC}$  simulée pour une branche  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$  sous un tel gradient de température (7 mV). Si on augmente la longueur des branches au-delà de 5 mm,  $V_{OC}$  demeure constante ce qui indique que  $\Delta T$  est également maintenu constant à partir de 4-5 mm de longueur.

On retrouve un comportement similaire dans le cas des échantillons de PEDOT:PSS (figure III. 46(b)). Ici, le  $V_{OC}$  maximal atteint 350  $\mu V$  pour une longueur de branche autour de 4 mm. Ceci n'est guère surprenant car le PEDOT:PSS possède une conductivité thermique légèrement inférieure  $0.34 \text{ Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à celle de son partenaire  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$   $0.68 \text{ Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Lors de production de dispositifs, nous avons assumé la longueur de branche de 4 mm suffisante pour maintenir la différence de température souhaitée dans le cas de générateurs à base de PEDOT:PSS.

Pour finir, les échantillons à base de  $TiS_2(HA)_x$  ont montré le même profil d'évolution de  $V_{OC}$  (figure III. 46(c)). Comme pour le PEDOT:PSS, 4 mm semble la longueur optimale pour les branches de  $TiS_2(HA)_x$  dans le cas de  $\Delta T = 20K$ .

Comme l'a été expliqué précédemment,  $\Delta T$  devrait suivre la tendance de  $V_{OC}$  avec la variation des longueurs de branches, on peut donc présumer que  $\Delta T$  a atteint sa valeur maximale (tout comme  $V_{OC}$ ) à 20K à une longueur de branche de 5 mm pour le  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$ , 4 mm pour le PEDOT:PSS et le  $TiS_2(HA)_x$ .



(a)

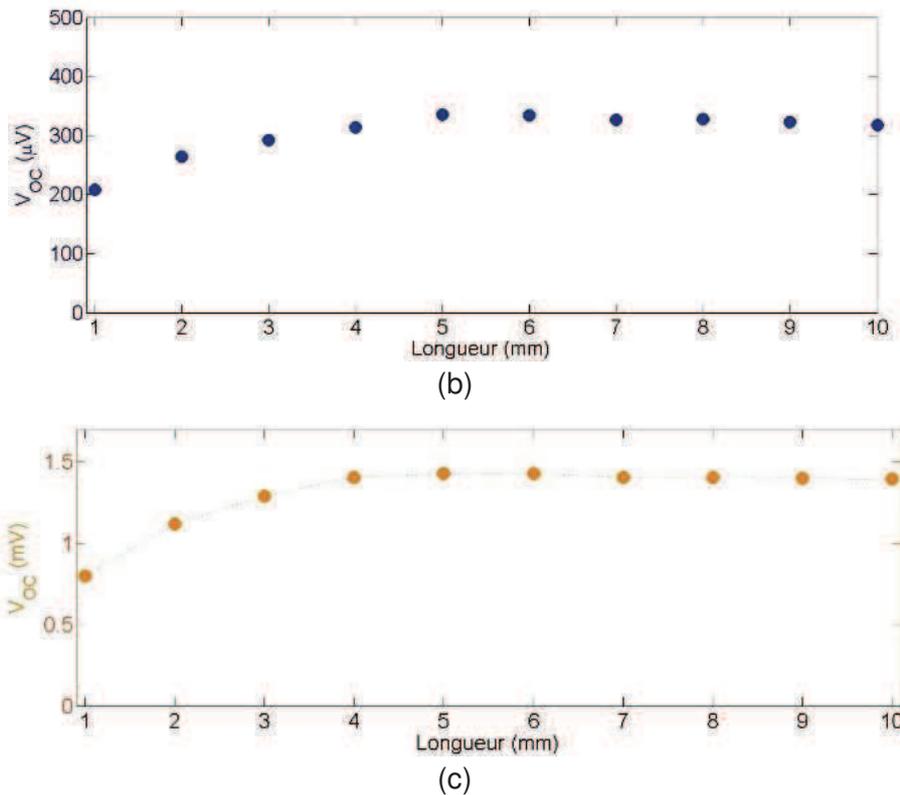


Figure III. 46. Evolution de  $V_{OC}$  en fonction de la longueur des branches peut être corrélée à l'évolution du  $\Delta T$ . ( $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$  (a), PEDOT:PSS (b) et  $TiS_2(HA)_x$  (c).

Globalement les résultats provenant des mesures expérimentales ont été plutôt proches des résultats des simulations numériques. En effet les longueurs de branches nécessaires pour chaque matériau correspondent plutôt bien aux calculs numériques sur COMSOL. On peut conclure que, cette étude expérimentale et ses résultats valident plus ou moins le modèle numérique utilisé dans le calcul thermique.

### III. 3. Générateurs à base de PEDOT:PSS.

Dans cette section, nous présentons les performances expérimentales de générateurs thermoélectriques d'architecture «  $\pi$  » à base d'un seul matériaux thermoélectrique le PEDOT:PSS. L'électrode d'argent remplace la composante n pour assurer le contact électrique entre les branches p (figure III. 47). Les générateurs ont été fabriqués et analysés en fonction de la largeur des branches pour une largeur totale du dispositif fixée à 32 mm. Nous avons quantifié la largeur de branches en fonction du nombre de thermocouples : plus la largeur de branches est grande, plus le nombre de thermocouple est petit. Il n'y a aucun intérêt à élargir la branche constituée de l'électrode d'argent, de ce fait la structure uni-branche des dispositifs présentés ici prête bien à adopter la structure asymétrique. Compte tenu des analyses thermiques, la longueur des branches des dispositifs a été fixée à 4 mm.

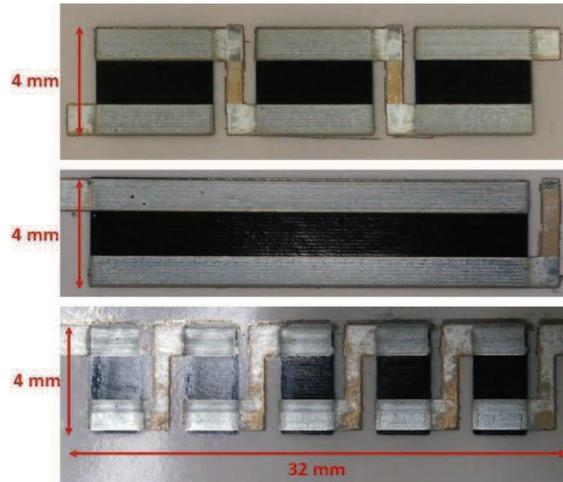


Figure III. 47. Photographies de générateurs thermoélectriques à base de PEDOT:PSS avec 1TC, 3TCs et 5TCs.

Les profils courant-tension des dispositifs 'PEDOT:PSS' en faisant varier le nombre de thermocouple (TC) et la largeur de branches est illustré sur la figure III. 48 :

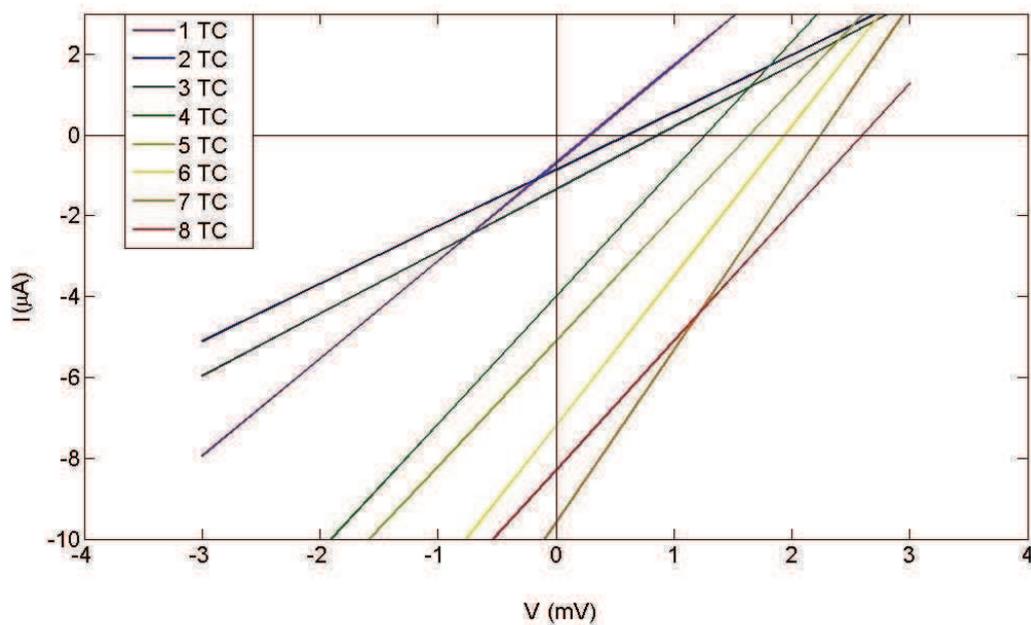


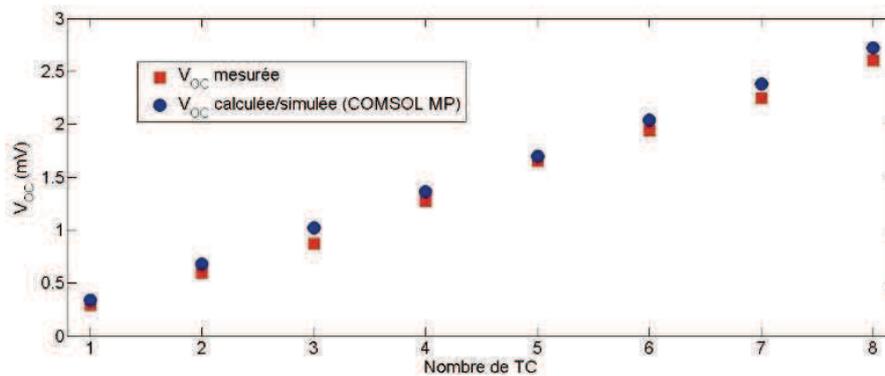
Figure III. 48. Profil I(V) des générateurs à base de PEDOT:PSS.

Les résultats extraits des profils I(V) sont répertoriés dans le tableau III. 5 ci-dessous. Les résultats des simulations et de calculs utilisant les équations simplifiées sont également répertoriés dans ce tableau. En raison de légères différences dans l'estimation des courants de sortie par calculs et par simulations, nous avons séparé les résultats en deux colonnes ' $I_{SC}$  calcul' et ' $I_{SC}$  COMSOL'. Il en est de même pour la puissance de sortie maximale  $P_{max}$ . Les tensions de sortie  $V_{OC}$  et les résistances internes des dispositifs  $R_i$  estimées par calculs et par simulations sur COMSOL ont montré des résultats similaires, et par conséquent, les valeurs sont données dans une même colonne.

Tableau III. 5. Résultats de simulations, de calculs et de mesures expérimentales de générateurs à base de PEDOT:PSS.

Géométrie		Calculs et simulations						Mesures expérimentales				
Nb de TCs	Largeur de la branche $p$ (mm)	$R_i$ ( $\Omega$ )	$V_{oc}$ (mV)	CALCULS		COMSOL		$R_i$ ( $\Omega$ )		$V_{oc}$ (mV)	$I_{sc}$ ( $\mu A$ )	$P_{max}$ (nW)
				$I_{sc}$ ( $\mu A$ )	$P_{max}$ (nW)	$I_{sc}$ ( $\mu A$ )	$P_{max}$ (nW)	Multi-mètre	I(V)			
1	30	0,555	0,34	612	52,02	403	34,26	1,8	414	0,29	0,7	0,051
2	13	2,564	0,68	265	45,05	214	36,4	8,15	706	0,6	0,85	0,53
3	7,7	6,5	1,02	157,2	40,1	138	35,2	21	649	0,87	1,34	0,29
4	5	13,32	1,36	102	34,68	88	30	34	317,5	1,27	4	1,3
5	3.4	24,5	1,7	69,3	29,5	60	25,5	47	324	1,65	5,1	2,1
6	2,3	43,5	2,04	46,9	23,92	40	20,4	89	269	1,94	7,2	3,27
7	1,57	74,31	2,38	32	19	31,8	18,9	152	234	2,25	9,6	5,4
8	1	133	2,72	20,4	13,872	20,4	13,87	235	313	2,6	8,3	5,38

Les évolutions de  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  et  $P_{max}$  en fonction de la géométrie du dispositif (quantifiée en nombre de thermocouple) sans la prise en compte des résistances de contacts (pour les mesures calculées et simulées) ont été tracé sur les figures III. 49 (a), (b) et (c). De plus nous avons représenté  $I_{sc}$  et  $P_{max}$  en incluant les valeurs des résistances de contact déduites des valeurs expérimentales (figures III. 50 (a) et (b)).



(a)

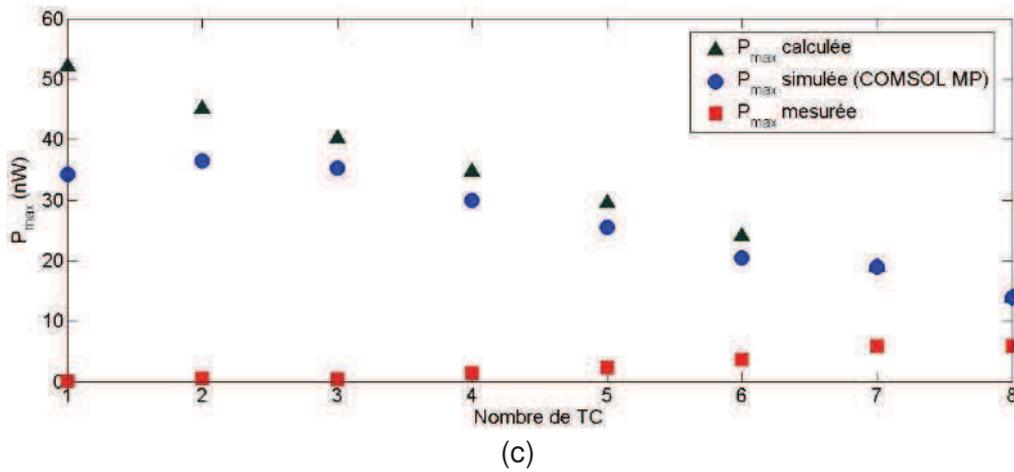
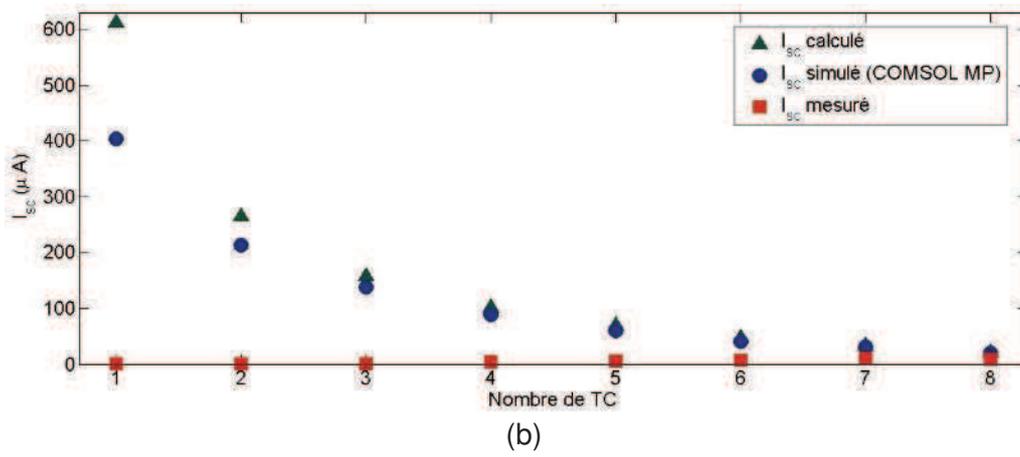
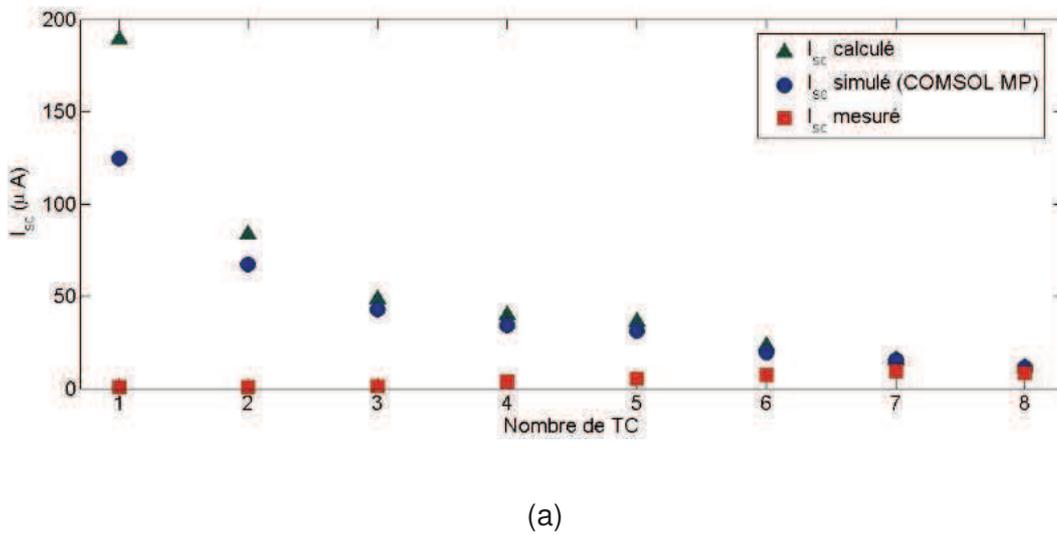


Figure III. 49. Evolution de  $V_{oc}$  (a),  $I_{sc}$  (b), et  $P_{max}$  (c) obtenus expérimentalement et comparés aux résultats par simulations COMSOL et par calculs. Générateurs à base de PEDOT:PSS.



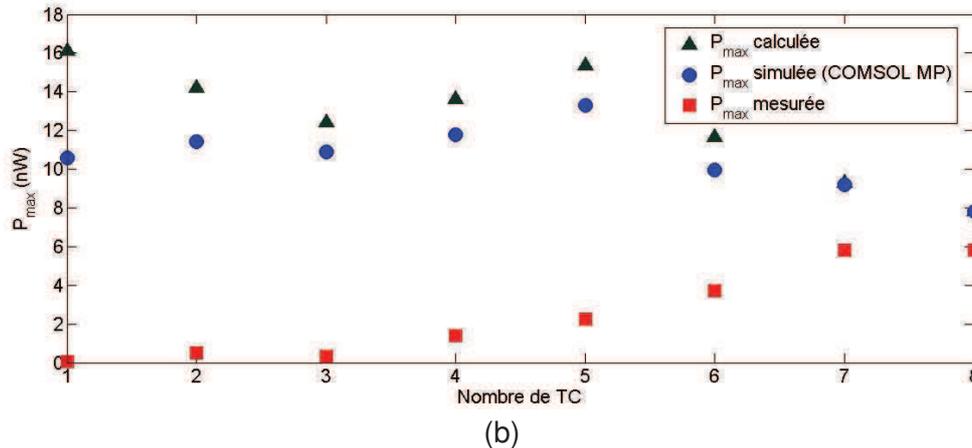


Figure III. 50. Evolution de  $I_{SC}$  (a), et  $P_{max}$  (b) obtenus expérimentalement et comparées aux résultats par simulations COMSOL et par calculs en tenant compte des résistances de contacts. Générateurs à base de PEDOT:PSS.

#### ▪ Résultats de calculs et de simulations.

$V_{OC}$  obtenues par simulations et par calculs sont similaires d'une part par leur valeurs et d'autre part par leur tendance d'augmenter linéairement avec le nombre de thermocouples. Ceci est en accord avec la théorie car chaque thermocouple contribue à la tension générée par le dispositif. Les simulations et les calculs suggèrent l'augmentation du courant de sortie avec la diminution du nombre de thermocouples ; ceci indique que l'effet de diminution de la résistance interne  $R_i$  prenne pas sur l'effet de diminution du  $V_{OC}$  sur le courant. Par contre, on retrouve une légère divergence entre les valeurs de  $I_{SC}$  simulées sur COMSOL et ses valeurs calculées pour des largeurs de branches élevées. La puissance  $P_{max}$  suit la même tendance du  $I_{SC}$ .

#### ▪ Résultats expérimentaux.

Premièrement, les tensions de sortie générées correspondent dans l'ensemble très bien aux prévisions numériques :  $V_{OC}$  générées par les dispositifs sont proches aux valeurs simulées et calculées et augmente linéairement avec le nombre de thermocouples. En revanche, le courant n'est pas en accord avec les valeurs simulées/calculées : on note des valeurs du  $I_{SC}$  expérimentales bien inférieures aux valeurs des  $I_{SC}$  calculés et simulés. D'une part, on note une forte différence entre les  $R_i$  mesurées expérimentalement et les  $R_i$  simulées, indiquant ainsi une forte contribution des résistances de contacts. Cependant, même avec les résistances de contacts intégrées dans les calculs et les simulations (figures III. 50 (a) et (b))  $I_{SC}$  reste bien en-dessous des valeurs de  $I_{SC}$  simulé et calculé. De plus, expérimentalement l'élargissement des branches thermoélectriques ne semble pas augmenter le courant.

On observe, en plus, de fortes différences entre les valeurs des résistances internes mesurées par multimètre et celles déduites des mesures  $I(V)$ . Cela peut suggérer d'une part que les mesures au multimètre ne sont pas adaptées à ce type de dispositif : le courant induit par le multimètre lors de mesures de résistances pourrait perturber les résultats. D'autre part cela pourrait suggérer que dans ces dispositifs uni-branches à base de PEDOT:PSS la dépendance courant-tension va au-delà de la résistance interne, et que d'autres phénomènes sont probablement en jeu. Le problème pourrait survenir de l'absence des branches de type n. D'une part, les électrodes d'argent qui remplacent ici les branches n sont thermiquement très conductrices ; la chaleur est donc librement diffusée le long de la branche métallique (sans établir de gradient de température) en créant ainsi un pont thermique. Cela a pour

conséquence que les porteurs de charge p provenant de la couche active thermoélectrique de l'extrémité froide rencontrent des difficultés à se diffuser dans la branche métallique en raison des températures élevées proches de l'interface entre  $T_f$  et l'électrode. D'autre part, cela pourrait suggérer qu'il est nécessaire d'avoir des branches de type n pour attirer les porteurs de charge p et de les aider à leur déplacement dans le dispositif ; sinon, ces porteurs de charge p provenant du PEDOT:PSS se dissipent dans les branches métalliques.

### III. 4. Générateurs à base de PEDOT:PSS et $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Cette section présente les performances thermoélectriques de générateurs à base de PEDOT:PSS (composante p) et  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  (composante n). Des structures symétriques et asymétriques de ces dispositifs ont été réalisées et comparées. Des photographies de dispositifs asymétrique et symétrique sont présentées figure III. 51.

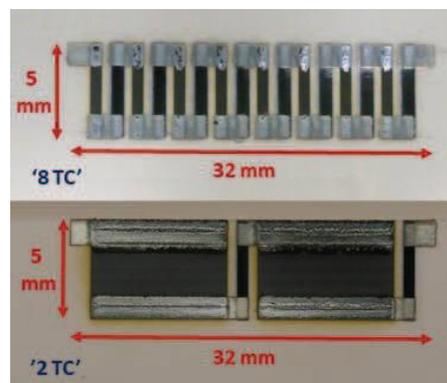


Figure III. 51. Photographies de dispositifs à base de PEDOT:PSS et  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  symétrique (8 thermocouples), et asymétrique (2 thermocouples).

#### III. 4. 1. Structure symétrique.

Nous commençons par présenter les résultats de dispositifs symétriques. Les résultats sur ces dispositifs symétriques peuvent être également consultés dans Ferhat et al. (2017) [144]. La figure III. 52 montre les profils  $I(V)$  des dispositifs symétriques en fonction du nombre de thermocouple sur une longueur d'environ 32 mm ; le tableau III. 6. récapitule les résultats de calculs, de simulations et des mesures expérimentales.

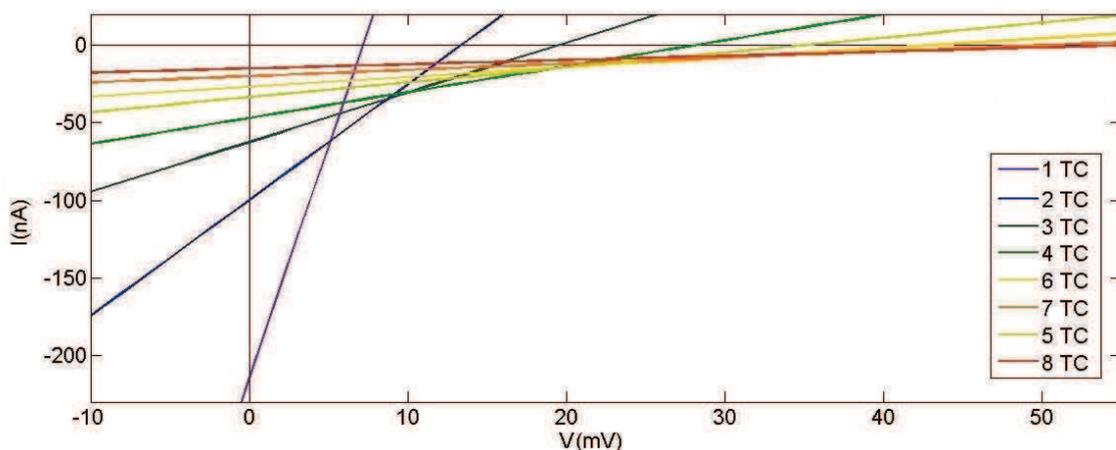
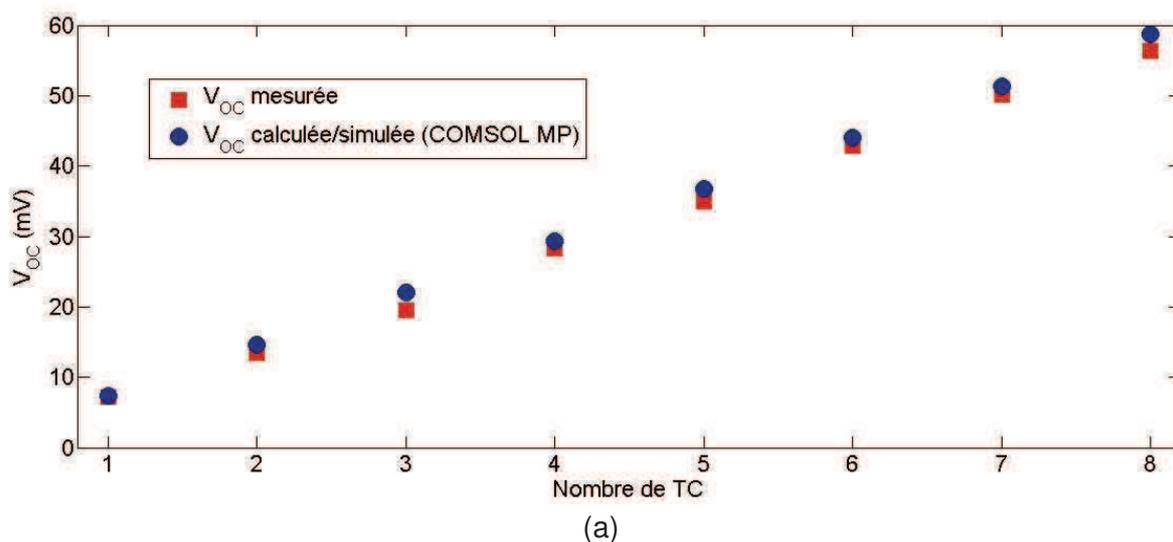


Figure III. 52. Profil  $I(V)$  des générateurs à base de PEDOT:PSS et de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  symétriques.

Tableau III. 6. Résultats de simulations, calculs et de mesures expérimentales de générateurs à base de PEDOT:PSS et de (PEDOT)<sub>0.03</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> symétriques.

Géométrie		Calculs et simulations						Mesures expérimentales				
Nb de TCs	Largeur de branche (mm)	R <sub>i</sub> (MΩ)	V <sub>oc</sub> (mV)	CALCULS		COMSOL		R <sub>i</sub> (MΩ)		V <sub>oc</sub> (mV)	I <sub>sc</sub> (nA)	P <sub>max</sub> (nW)
				I <sub>sc</sub> (nA)	P <sub>max</sub> (nW)	I <sub>sc</sub> (nA)	P <sub>max</sub> (nW)	Multi-mètre	I(V)			
1	15	0,0056	7,34	1321	2,424	1260	2,312	0,031	0,033	7,2	215	0,387
2	7	0,0239	14,68	616,5	2,263	587	2,154	0,13	0,134	13,4	100	0,335
3	4,34	0,058	22,02	382	2,103	365	2,009	0,3	0,312	19,5	62,5	0,305
4	3	0,111	29,36	264	1,938	247	1,813	0,515	0,6	28,3	47	0,333
5	2,2	0,189	36,7	194	1,780	185	1,697	0,877	1,042	35	33,6	0,294
6	1,67	0,299	44,04	147	1,618	140	1,542	1,6	1,585	42,8	27	0,289
7	1,285	0,454	51,38	113	1,451	110	1,413	2,5	2,5	50,1	20	0,251
8	1	0,667	58,72	88	1,292	88	1,292	4	3,76	56,4	15	0,212

En utilisant les données du tableau III. 6., nous avons tracé V<sub>oc</sub>, I<sub>sc</sub> et P<sub>max</sub> en fonction de la taille des branches (ou du nombre de thermocouples) (figures III. 53 (a), (b) et (c)).



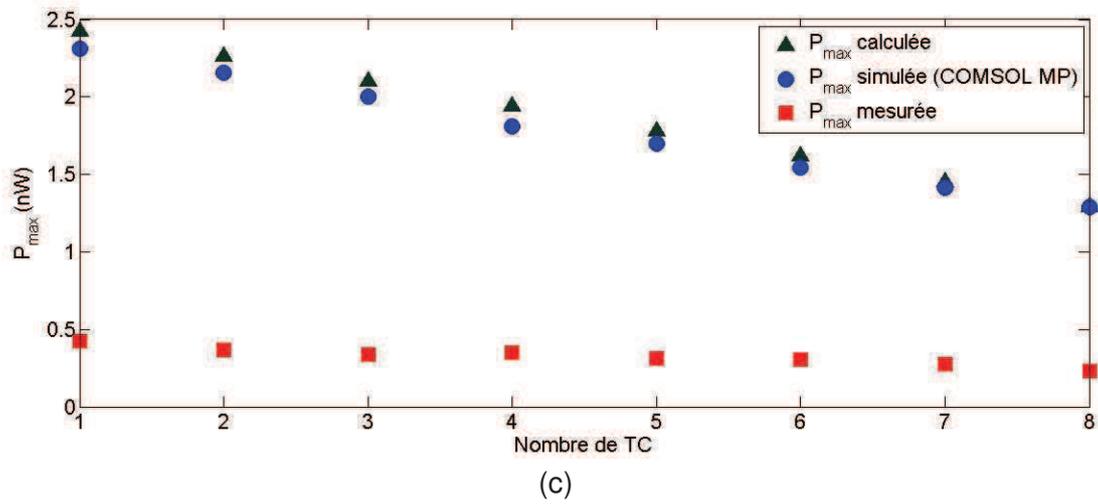
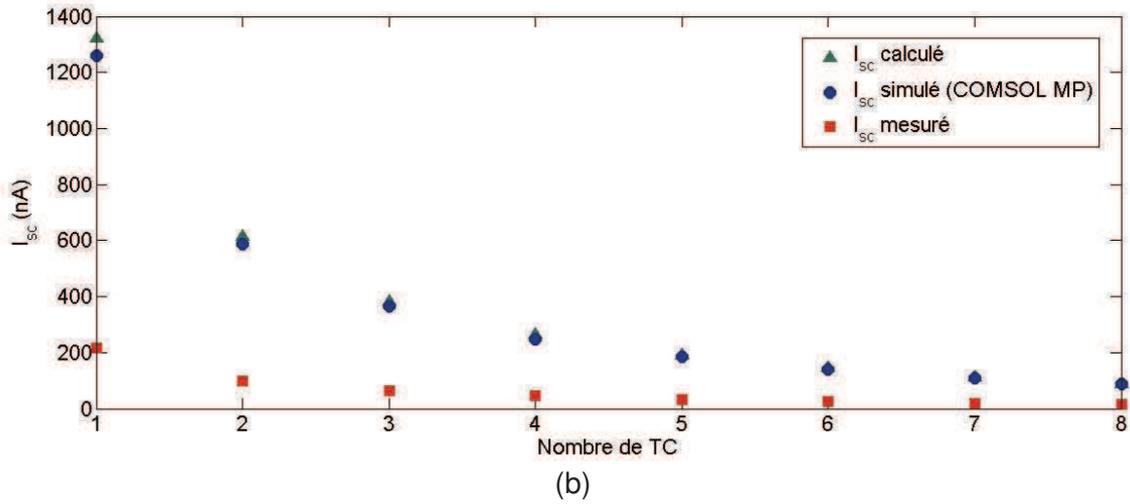
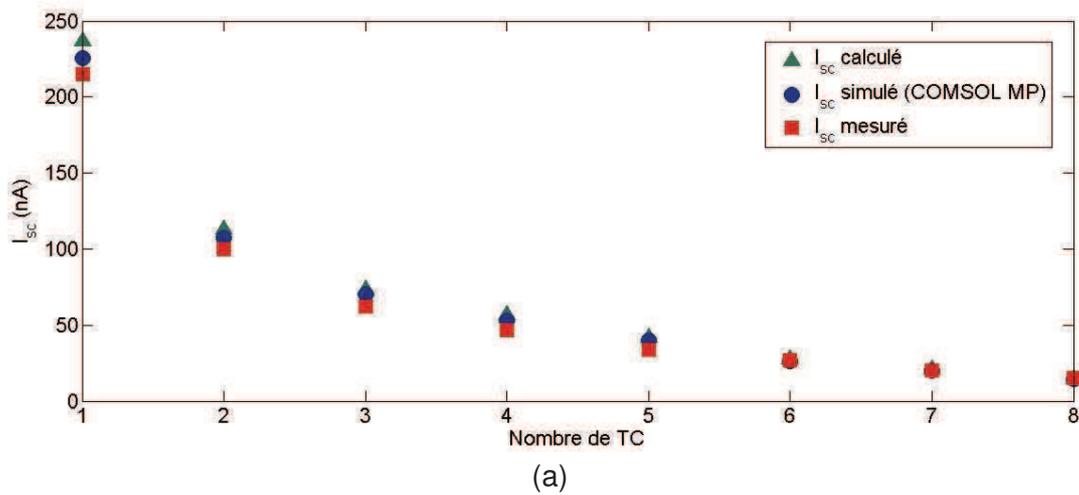
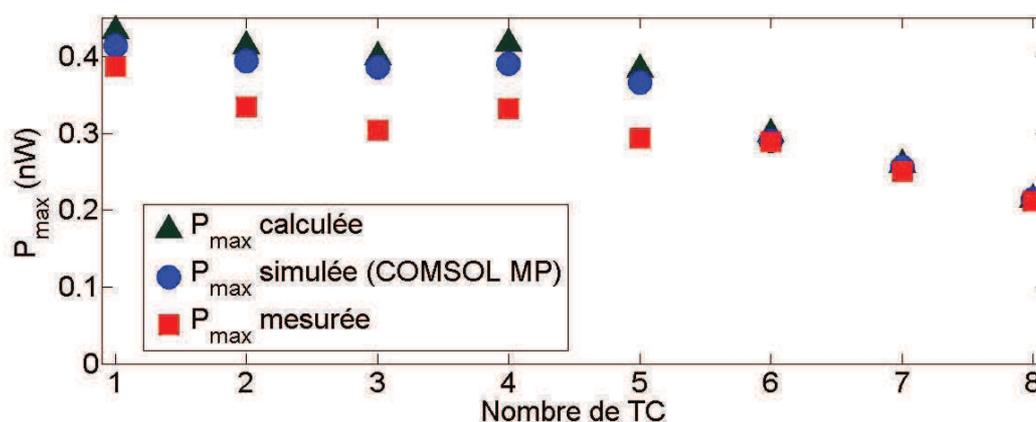


Figure III. 53. Evolution de  $V_{oc}$  (a),  $I_{sc}$  (b), et  $P_{max}$  (c) expérimentale comparées aux résultats de simulations COMSOL et de calculs. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$  symétriques.





(b)

Figure III. 54. Evolution de  $I_{SC}$  (a), et  $P_{max}$  (b) expérimentale comparées aux résultats de simulations COMSOL et de calculs en tenant compte des résistances de contacts. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$  symétriques.

#### ▪ Résultats de calculs et de simulations.

$V_{OC}$  obtenues par simulations sont proches des valeurs obtenues par calculs et augmente linéairement avec le nombre de thermocouples. Dans cette série de dispositifs, les valeurs élevées de  $R_i$  simulées et calculées sont dues à la faible conductivité électrique du  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$ . Le courant de sortie simulé et calculé augmente avec la largeur de branches car l'augmentation de la largeur de branche provoque une diminution de la résistance interne  $R_i$  qui prend pas sur les pertes en  $V_{OC}$  avec la diminution du nombre de thermocouples. La divergence entre les valeurs de  $I_{SC}$  simulé sur COMSOL et  $I_{SC}$  calculé est faible, elle atteint au maximum 5% en écart relatif.

#### ▪ Résultats expérimentaux.

Les tensions  $V_{OC}$  générées expérimentalement sont en accord avec les valeurs numériques pour l'ensemble des dispositifs étudiés. Pour le générateur composé de 8 thermocouples, nous avons mesuré un  $V_{OC} = 56,4$  mV qui est proche de la valeur idéale simulée 58,72 mV. Cette tension de sortie en circuit ouvert élevée est due au fort pouvoir thermoélectrique du  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$ .

La situation est différente pour le courant de sortie et la résistance interne du générateur. Pour le dispositif '1 TC', la résistance interne  $R_i$  mesurée est de 31 k $\Omega$  ce qui est largement supérieure au 5,56 k $\Omega$  attendu ; ceci indique une forte contribution de la résistance de contacts à la résistance interne du dispositif et a pour conséquence d'abaisser le courant  $I_{SC}$  et la puissance  $P_{max}$ , comparées aux valeurs théoriques. Néanmoins, la variation de  $I_{SC}$  et de  $P_{max}$  en fonction du nombre de thermocouples semble correspondre à la tendance d'évolution donnée par la simulation numérique. Pour vérifier ces données, nous avons tracé les valeurs de simulations numériques et de calculs de  $I_{SC}$  et  $P_{max}$  en tenant compte des résistances de contacts pour les 8 dispositifs (figures III. 54(a) et (b)). On observe qu'avec les résistances expérimentales prises en compte,  $I_{SC}$  et  $P_{max}$  mesurées sont proches des résultats de simulations et des calculs. Par ailleurs, les valeurs des résistances internes mesurées par utilisation d'un multimètre sont très proches des résistances déduites des courbes  $I(V)$ . Cela

pourrait provenir de la baisse du courant induit par le multimètre, soit en raison des résistances internes élevées, soit en raison de la présence des branches p-n et de polarités opposées.

Nous pouvons donc conclure que les résultats numériques et expérimentaux sont proches si on omet les divergences dues aux résistances de contacts. D'une part, on observe la même tendance : le courant augmente avec la largeur de branches et diminue donc avec le nombre de thermocouples, ce qui confirme que l'élargissement des branches contribuera à l'augmentation du courant de sortie malgré les pertes en  $V_{OC}$ . D'autre part, les valeurs absolues des mesures se sont montrées plutôt proches des valeurs numériques avec les résistances de contacts intégrés.

### III. 4. 2. Structures asymétriques.

Dans cette partie nous abordons l'étude sur la variante asymétrique de l'architecture «  $\pi$  ». Le but est de réduire le déséquilibre des résistances électriques des branches, provenant des propriétés électriques des matériaux, par des méthodes géométriques. L'élargissement d'une branche doit en théorie réduire sa résistance électrique. Ici nous allons vérifier la faisabilité de cette approche sur des dispositifs composés de matériaux électriquement en déséquilibre : le PEDOT:PSS étant très conducteurs mais de pouvoir thermoélectrique modéré,  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  est au contraire doté d'un grand coefficient Seebeck mais d'une faible conductivité électrique. Dans les configurations asymétriques, la largeur des composantes p est maintenues constante à 1 mm, la distance entre branches 1 mm ; c'est la largeur de la composante n qui est sujet de variation. Par exemple, le dispositif '4 TC' asymétrique est constitué de quatre branches p de PEDOT:PSS larges de 1 mm, et quatre branches n  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  de largeur de 5 mm. Lors de l'étude de structures asymétriques, il faut considérer le rapport optimal entre largeurs des deux branches ( $L_n/L_p$ ) qui correspond au rapport entre leurs conductivités électriques ( $\sigma_p/\sigma_n$ ). Pour le  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ , il est difficile de produire des dispositifs à  $L_n/L_p$  optimal car la différence entre les conductivités s'élève à plusieurs ordres de grandeurs. Compte tenu de la limite de la largeur totale des dispositifs (32 mm), nous avons maximisé le rapport  $L_n/L_p$  à 30 (dans le cas du '1 TC' où la largeur de la branche p est de 1 mm et celle de la branche n de 30 mm).

Les profils courant-tension des dispositifs asymétriques à base de PEDOT:PSS et de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  sont présentés sur la figure III. 55. Les performances qui en découlent sont résumés dans le tableau III. 7.

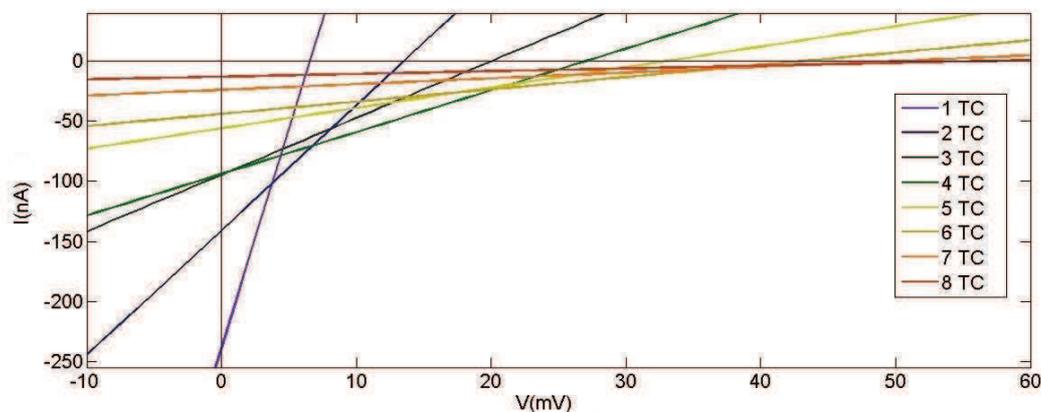
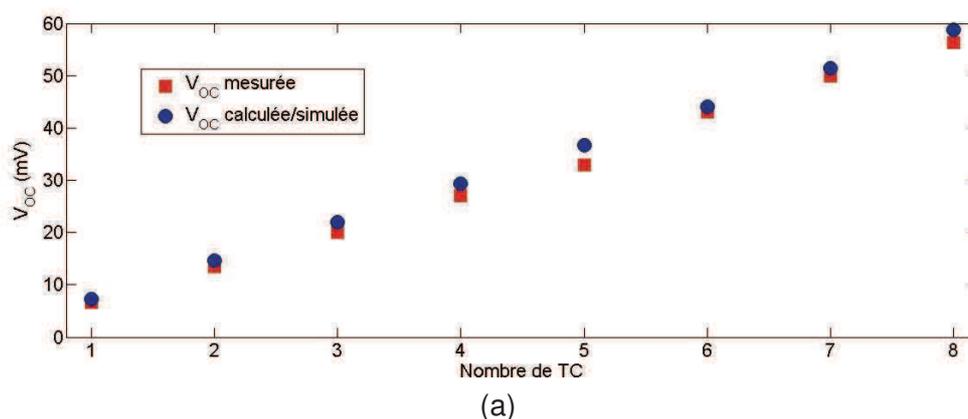


Figure III. 55. Profil  $I(V)$  des générateurs à base de PEDOT:PSS et  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  asymétriques.

Tableau III. 7. Résultats de simulations, de calculs et de mesures expérimentales pour des générateurs à base de PEDOT:PSS et (PEDOT)<sub>0.03</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> asymétriques.

Géométrie		Calculs et simulations						Mesures expérimentales				
Nb de TCs	Largeur de la branche n (mm)	R <sub>i</sub> (Ω)	V <sub>oc</sub> (mV)	CALCULS		COMSOL		R <sub>i</sub> (MΩ)		V <sub>oc</sub> (mV)	I <sub>sc</sub> (nA)	P <sub>max</sub> (nW)
				I <sub>sc</sub> (nA)	P <sub>max</sub> (nW)	I <sub>sc</sub> (nA)	P <sub>max</sub> (nW)	Multi-mètre	I(V)			
1	30	2778,5	7,34	2642	4,848	2560	4,698	0,0235	0,028	6,57	239	0,393
2	13	12 862	14,68	1141	4,187	1066	3,912	0,080	0,096	13,56	141	0,478
3	7,7	32 530	22,02	677	3,727	602	3,314	0,2	0,211	20	94,6	0,473
4	5	66 750	29,36	440	3,23	387	2,841	0,32	0,287	27	94	0,635
5	3,4	122 654	36,7	299	2,743	265	2,431	0,59	0,59	33	56	0,462
6	2,3	217 517	44,04	202	2,224	177	1,95	1	0,978	43,04	44	0,474
7	1,57	371 696	51,38	138	1,773	138	1,773	2	2,08	50	24	0,3
8	1	666 830	58,72	88	1,292	88	1,292	4	3,76	56,4	15	0,212

En utilisant les données du tableau III. 7, l'évolution de V<sub>OC</sub>, I<sub>SC</sub> et P<sub>max</sub> en fonction de la taille des branches (ou du nombre de thermocouples) ont été tracées dans les figures III. 56 (a), (b) et (c).



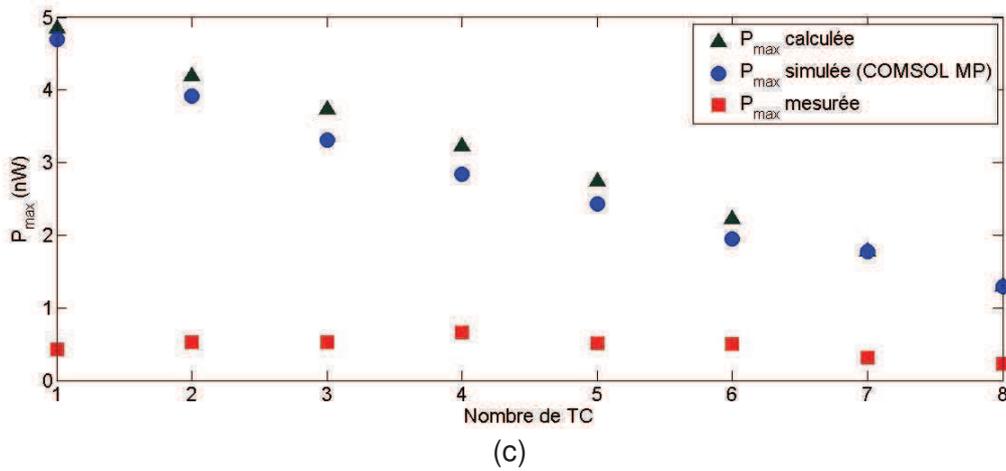
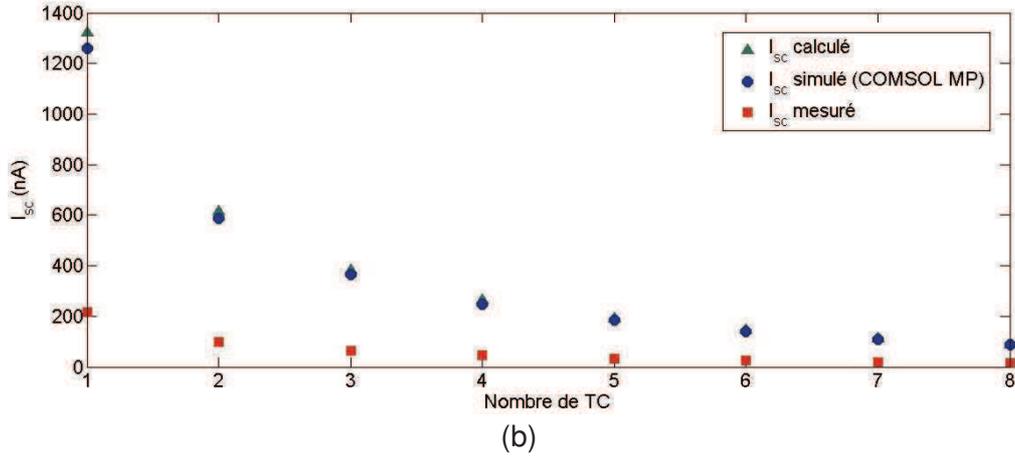
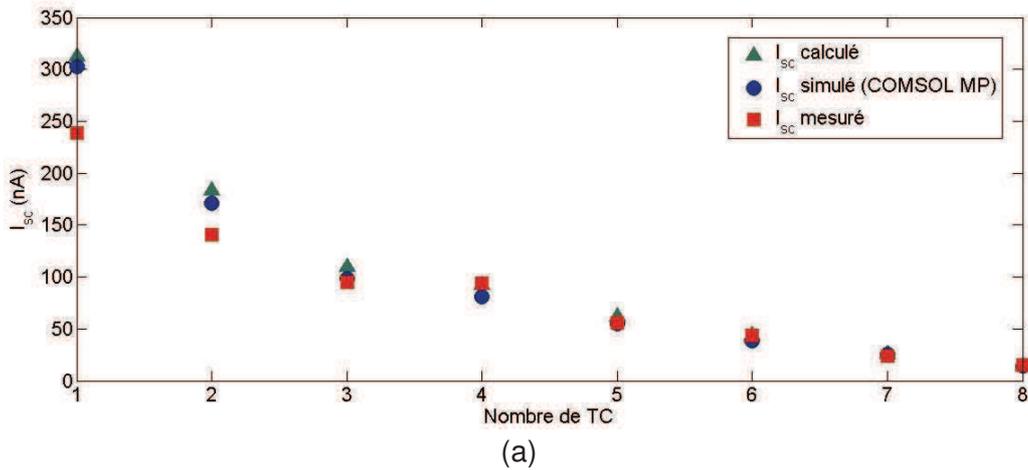


Figure III. 56. Evolution de  $V_{oc}$  (a),  $I_{sc}$  (b), et  $P_{max}$  (c) expérimentale comparée aux résultats de simulations COMSOL et de calculs. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$  asymétriques.



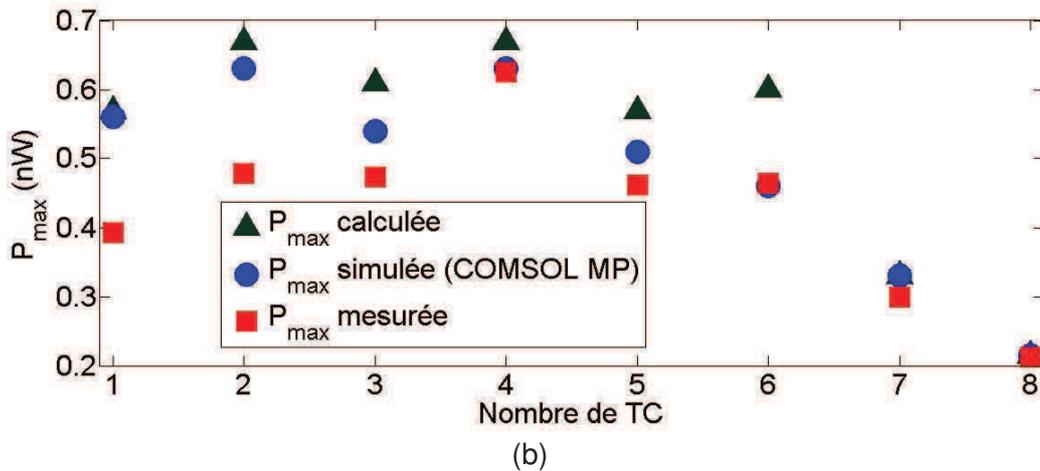


Figure III. 57. Evolution de  $I_{SC}$  (a), et  $P_{max}$  (b) expérimentale comparée aux résultats de simulations COMSOL et de calculs compte tenu des résistances de contacts. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$  asymétriques.

#### ▪ Résultats de calculs et de simulations.

L'asymétrie du dispositif n'influence pas  $V_{OC}$  selon les calculs et les simulations. Ceci confirme que  $V_{OC}$  reste strictement dépendante du nombre de thermocouples (à gradient de température donné). Cependant, la structure asymétrique montre de réels gains en  $I_{SC}$  simulés et calculés par rapport à la variante symétrique. L'élargissement des branches n peu conductrices doit effectivement diminuer la résistance interne  $R_i$  de manière significative. Ceci est démontré par les simulations et calculs, où le  $I_{SC}$  asymétrique varie de 88 nA (8 TC) à 2,642  $\mu$ A (1 TC).

On déduit qu'en théorie il doit avoir un intérêt global dans la structure asymétrique car  $P_{max}$  semble suivre la tendance de  $I_{SC}$  et augmente avec la largeur de branches. Ceci est vrai malgré la perte en  $V_{OC}$  avec la diminution du nombre de TCs.

#### ▪ Résultats expérimentaux.

Les tensions de sortie  $V_{OC}$  des dispositifs asymétriques à base de PEDOT:PSS et de  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$  sont très en accord avec les attentes théoriques. Les expériences confirment que la variation de la section de branches n'est pas un paramètre d'influence sur la tension générée par le dispositif, mais elle l'est sur le courant. On peut vérifier expérimentalement que la variante asymétrique permet de générer des  $I_{SC}$  plus élevés (figure III. 56 (b)). Par exemple, le générateur '4 TC' asymétrique a produit un courant de 94 nA, qui est supérieur au courant du générateur symétrique '4 TC' (47 nA).  $P_{max}$  des générateurs asymétriques suivent cette tendance et ils sont supérieurs à ceux produits par les générateurs symétriques pour le nombre de thermocouples respectif.

Expérimentalement  $I_{SC}$  varie de 15 nA (8 TC) à 239 nA (1 TC), ce qui est inférieur aux résultats de simulations et de calculs. Lors de l'intégration des résistances de contacts dans les simulations, on observe un bon rapprochement des résultats expérimentaux avec les résultats de simulations numériques et de calculs. Les résultats expérimentaux sont particulièrement proches des simulations pour des géométries à largeurs de branches modérées (de 8 TC à 3 TC) ; pour '2 TC' et '1 TC' on observe une légère divergence dans le courant.

### III. 5. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

Dans cette section on présente la dernière série de dispositifs «  $\pi$  » imprimés. Dans cette série, la composante  $n$  des générateurs est le matériau performant  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ . Les hautes performances du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  permettent d'étudier l'influence du matériau de type  $n$  sur les performances globales des dispositifs en les comparant avec celles des générateurs à base du matériau  $n$  moins performant, le pentoxyde de vanadium. Le matériau de la composante  $p$  des générateurs de cette série demeure le PEDOT:PSS. Dans ce travail, nous avons procédé à l'étude des architectures asymétriques.

Le profil courant-tension  $I(V)$  et le tableau des résultats de dispositifs à base de PEDOT:PSS et de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  sont présentés sur la figure III. 58 et tableau III. 8.

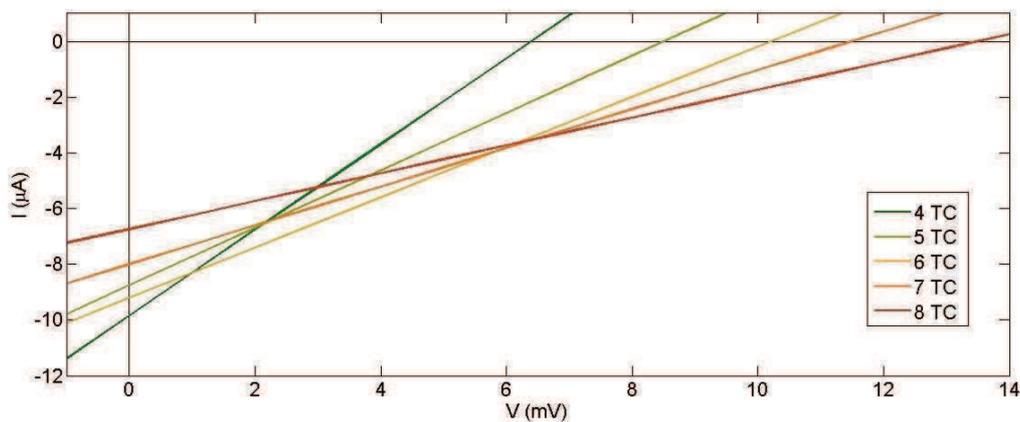


Figure III. 58. Profil  $I(V)$  des générateurs à base de PEDOT:PSS et  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  asymétriques.

Tableau III. 8. Résultats de simulations, calculs et de mesures expérimentales de générateurs à base de PEDOT:PSS et  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  asymétriques.

Géométrie		Calculs et simulations						Mesures expérimentales				
Nb de TCs	Largeur de la branche $n$ (mm)	$R_i$ ( $\Omega$ )	$V_{oc}$ (mV)	CALCULS		COMSOL		$R_i$ ( $M\Omega$ )		$V_{oc}$ (mV)	$I_{sc}$ ( $\mu A$ )	$P_{max}$ (nW)
				$I_{sc}$ ( $\mu A$ )	$P_{max}$ (nW)	$I_{sc}$ ( $\mu A$ )	$P_{max}$ (nW)	Multi-mètre	$I(V)$			
4	5	85,55	6,96	81,4	141,64	76	132,24	650	658	6,4	9,73	15,57
5	3,4	118	8,7	74	161	69	150,1	970	976	8,5	8,71	18,51
6	2,3	161,3	10,44	64,7	168,9	64	167,8	1190	1195	10,3	8,62	22,2
7	1,57	221,4	12,18	55	167,48	54	164,43	1466	1474	11,5	7,8	22,43
8	1	321	13,92	43,4	151	43	149,64	2020	2027	13,6	6,71	22,8

L'évolution de  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$  et  $P_{max}$  en fonction de la taille des branches (ou du nombre de thermocouples) ont été tracées dans les figures III. 59 (a), (b) et (c). Les figures III. 60 (a) et (b) présentent les mêmes paramètres en tenant compte des résistances de contacts lors de simulations et de calculs.

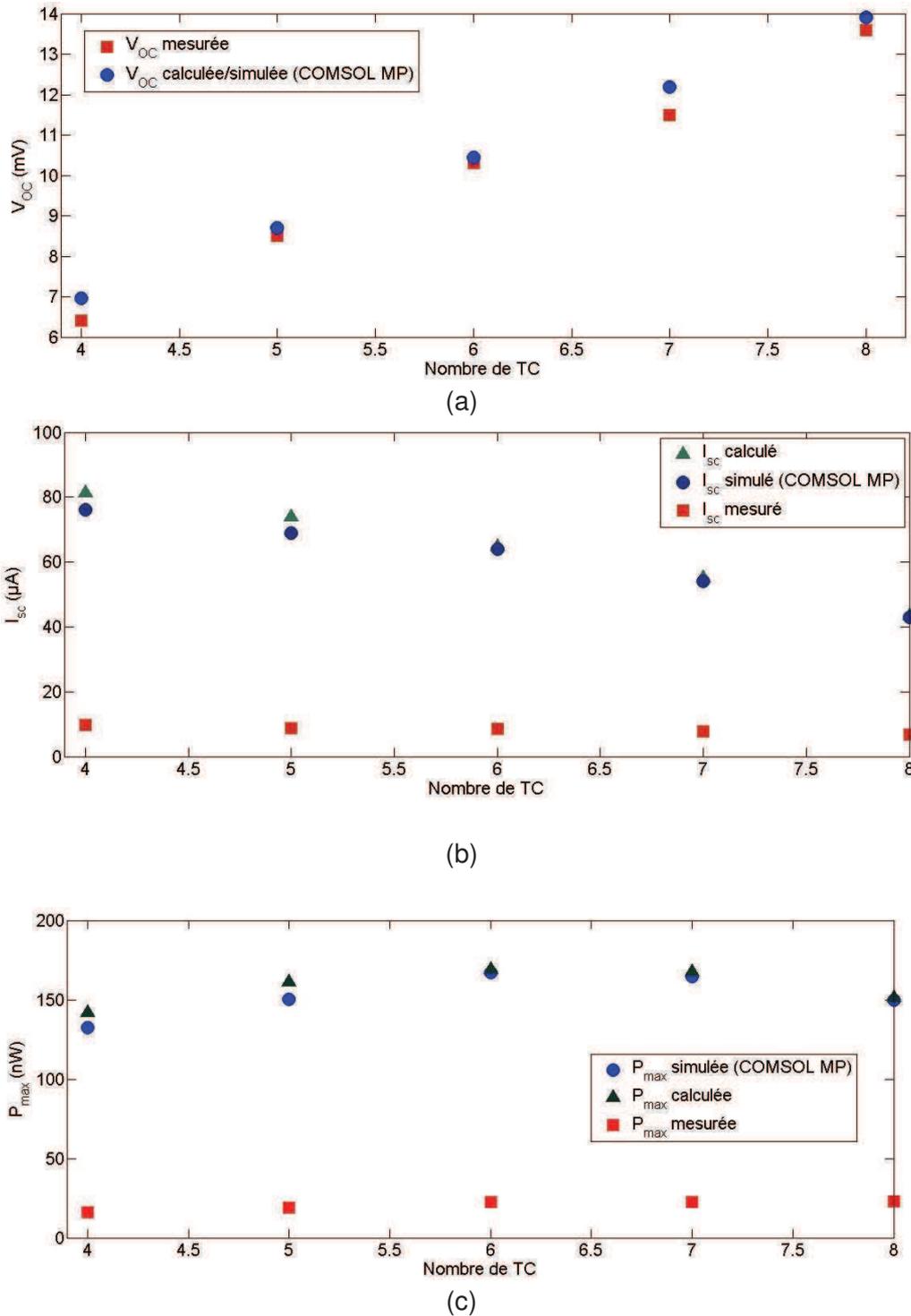
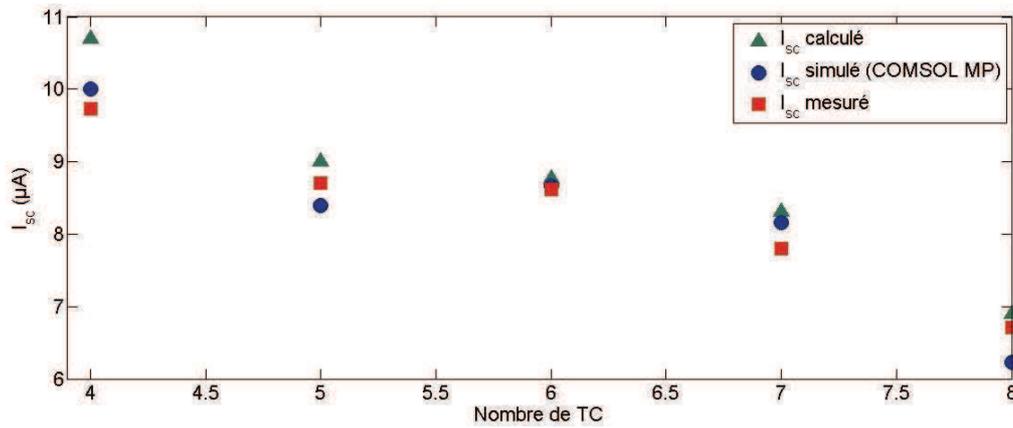
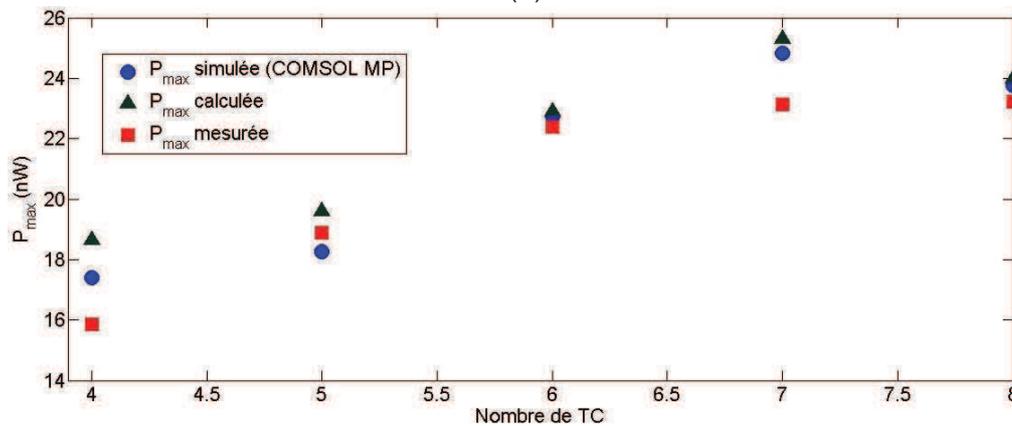


Figure III. 59. Evolution de  $V_{OC}$  (a),  $I_{SC}$  (b), et  $P_{max}$  (c) expérimentale comparée aux résultats de simulations COMSOL et de calculs. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de  $TiS_2(HA)_x$  asymétriques.



(a)



(b)

Figure III. 60. Evolution de  $I_{sc}$  (a), et  $P_{max}$  (b) expérimentaux comparés aux résultats de simulations COMSOL et aux calculs compte tenu des résistances de contacts. Générateurs à base de PEDOT:PSS et de  $TiS_2(HA)_x$  asymétriques.

#### ▪ Résultats de calculs et de simulations.

Les tensions  $V_{OC}$  calculées et simulées des générateurs à base de  $TiS_2(HA)_x$  et de PEDOT:PSS sont dans l'ensemble inférieures à celles produites par les dispositifs où la composante n est le  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$ . Cela vient de l'infériorité du coefficient Seebeck de  $TiS_2(HA)_x$  par rapport à celui du  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$ . Cependant, la puissance maximale  $P_{max}$  des résultats numériques suggère une nette hausse en performances en remplaçant le  $(PEDOT)_{0.03}V_2O_5$  par le  $TiS_2(HA)_x$ . La hausse en performance provient du courant  $I_{sc}$  qui est nettement supérieur par rapport à la série de générateurs vue dans la section précédente. Par ailleurs, le courant  $I_{sc}$  augmente linéairement avec la largeur des branches, mais  $V_{OC}$  diminue. Les simulations et les calculs suggèrent que la structure optimale est constituée de 6 thermocouples où  $P_{max}$  peut atteindre 168 nW.

#### ▪ Résultats expérimentaux.

Les résistances de contacts se manifestent encore une fois lors de mesures de  $R_i$ , qui sont élevées par rapport aux valeurs de  $R_i$  calculées et simulées. Lorsqu'on tient en compte les résistances de contacts lors de simulation et de calculs, les résultats numériques se

rapprochent de manière significative des valeurs expérimentales. Par ailleurs, la divergence entre le courant simulé et le courant calculé s'atténue fortement. Expérimentalement, le dispositif produit sensiblement la même puissance de sortie maximale pour des nombres de thermocouples entre 6 et 8 ( $P_{\max}$  autour de 22,5 nW) ;  $P_{\max}$  diminue avec le nombre de thermocouples. Ceci montre que dans le cas de deux matériaux proches en conductivités électriques, la structure asymétrique perd de son intérêt.

### III. 4. Générateurs de structure « Accordéon ».

Dans l'objectif d'augmenter les sections des jambes et d'expérimenter avec des architectures plus originales, nous avons développé une nouvelle architecture « Accordéon » à base de PEDOT:PSS et de  $TiS_2(HA)_x$  que nous allons présenter dans cette partie. Cette architecture a également été fabriquée par impression ; un exemple d'un générateur « Accordéon » à base de PEDOT:PSS et  $TiS_2(HA)_x$  est illustré sur la photographie dans la figure III. 61. Le dispositif est constitué de 5 thermocouples et est de surface  $30 \times 30 \text{ mm}^2$  avec pour hauteur des branches de 4 mm, inclinée d'un angle de  $45^\circ$  environ.

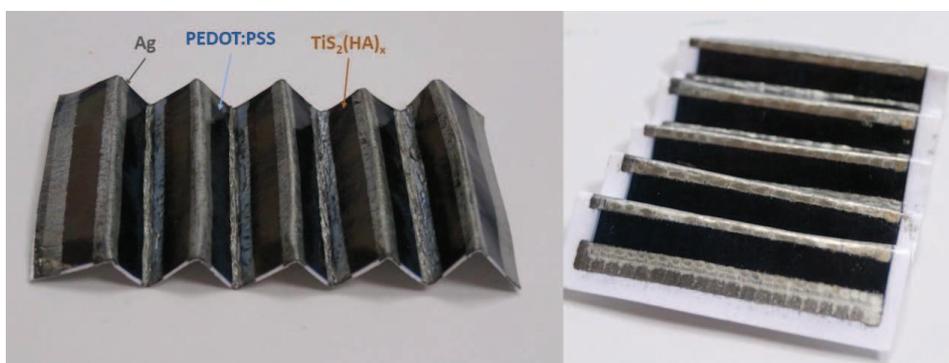


Figure III. 61. Photographies de dispositifs de type « Accordéon » imprimé sur papier.

Le profil courant-tension du générateur est représenté sur la figure III. 62 et les performances sont répertoriés dans le tableau III. 9.

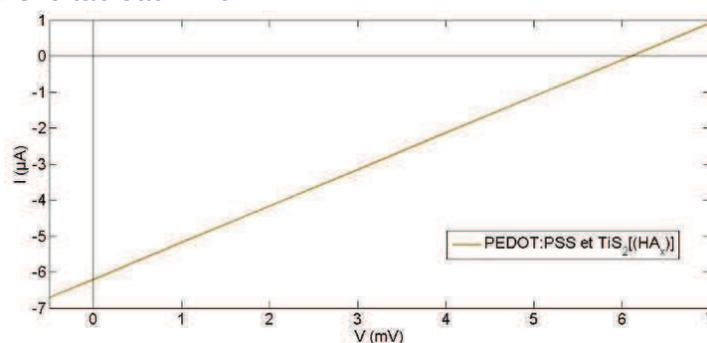


Figure III. 62. Profil I(V) d'un générateur « Accordéon » à base de PEDOT:PSS et  $TiS_2(HA)_x$ .

Tableau III. 9. Résultats de simulations, de calculs et de mesures expérimentales d'un générateur « Accordéon » à base de PEDOT:PSS et  $TiS_2(HA)_x$ .

$R_i$ COMSOL ( $\Omega$ )	$V_{oc}$ COMSOL /CALCUL (mV)	$I_{sc}$ COMSOL /CALCUL ( $\mu A$ )	$P_{\max}$ COMSOL /CALCUL ( $\mu W$ )	$R_i$ Mesurée ( $\Omega$ )	$V_{oc}$ (mV)	$I_{sc}$ ( $\mu A$ )	$P_{\max}$ mesurée (nW)
6,7	8,7	1300	2,83	980	6,1	6,2	9,46

### ▪ Résultats de calculs et de simulations.

Les résultats de simulations et de calculs indiquent qu'il est possible d'augmenter fortement le courant  $I_{SC}$  (allant jusqu'à 1,3 mA) grâce à cette architecture. La forme « Accordéon » doit offrir cet avantage de courant de sortie élevé grâce à la largeur des branches.

### ▪ Résultats expérimentaux.

Premièrement, les expériences ont montré la faisabilité d'une telle architecture car le dispositif a effectivement généré des propriétés électriques lors d'un gradient de température appliqué. De plus, les résultats expérimentaux sont globalement dans l'ordre de grandeur des prévisions théoriques, mais on note quelques divergences. La  $R_i$  mesurée de ce générateur est très élevée et son rapport avec la  $R_i$  théorique peut aller jusqu'à un facteur de 140 (980  $\Omega$  contre 6,7  $\Omega$ ). Le pliage du motif imprimé au niveau des électrodes a un effet destructeur sur ces dernières et, visiblement, l'application de la peinture d'argent ne suffit pas à remédier entièrement à ce problème. On observe également que la  $V_{OC}$  expérimentale (6,1 mV) est inférieure à la  $V_{OC}$  numérique et calculée (8,7 mV) d'environ un tiers. Il est probable que cela vient de la différence de température qui n'atteint pas les 20K, et du fait que la chaleur appliquée sur le substrat papier soit partiellement dissipée dans l'épaisseur du substrat. Il sera intéressant, dans le futur, d'améliorer les méthodes de fabrications des géométries « Accordéons » pour optimiser leur efficacité et de réaliser des simulations thermiques complètes en prenant en compte le substrat.

### III. 5. Flexibilité mécanique des générateurs thermoélectriques imprimés.

Dans cette partie nous présentons les résultats de tests d'influence des flexions mécaniques sur les performances des générateurs.

Premièrement, pour mesurer l'effet de flexion intérieure (voir figure III. 63) le dispositif thermoélectrique imprimé a été enroulé sur des pièces céramiques de différents rayons de courbure (1,6 cm et 1 cm) ; pour mesurer les performances à rayon de courbure infini (sans flexion) le dispositif a été placé à plat sur le module Peltier. Les évolutions des puissances électriques de sortie des générateurs en fonction du rayon de courbure sont présentées sur la figure III. 64 (PEDOT:PSS et  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ , 4 TC symétrique) et III. 64 (PEDOT:PSS et  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ , 5 TC asymétrique).

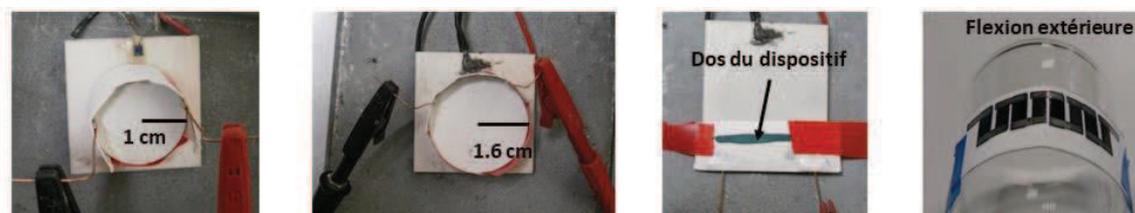


Figure III. 63. Flexions intérieures et extérieures des dispositifs thermoélectriques imprimés sur papier.

Dans les deux dispositifs, la puissance électrique de sortie reste relativement constante lors de flexions intérieures. En effet,  $P_{max}$  diminue très légèrement de 0.34 nW (non fléchi) à 0.332 nW à 1 cm de rayon de courbure pour le dispositif à base de PEDOT:PSS et de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ . La situation est similaire pour les dispositifs à base de PEDOT:PSS et de

$\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  où  $P_{\text{max}}$  varie entre 18.9 nW (sans flexion) et 18.4 nW à 1 cm de rayon de courbure. Dans les deux cas la variation est très faible (moins de 5%).

Nous avons également étudié l'évolution des performances des dispositifs lors de flexions extérieures. Pour cela, nous avons procédé aux mesures de variation de la résistance interne en fonction du rayon de courbure vers l'extérieur ; les résultats sont présentés sur les figures III. 64 et III. 65. Pour le générateur à base de PEDOT:PSS et de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  la résistance augmente légèrement de 515 K $\Omega$  (à plat) à 572 K $\Omega$  à rayon de courbure de 1.2 cm (figure III. 64). On observe une tendance similaire pour les générateurs à base de PEDOT:PSS et de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ , où  $R_i$  augmente de 970  $\Omega$  (sans flexion) à 990  $\Omega$  avec flexion extérieure jusqu'à 1.2 cm de rayon de courbure (figure III. 65). Cette légère augmentation de la résistance ne devrait pas avoir d'effet significatif sur les performances des générateurs.

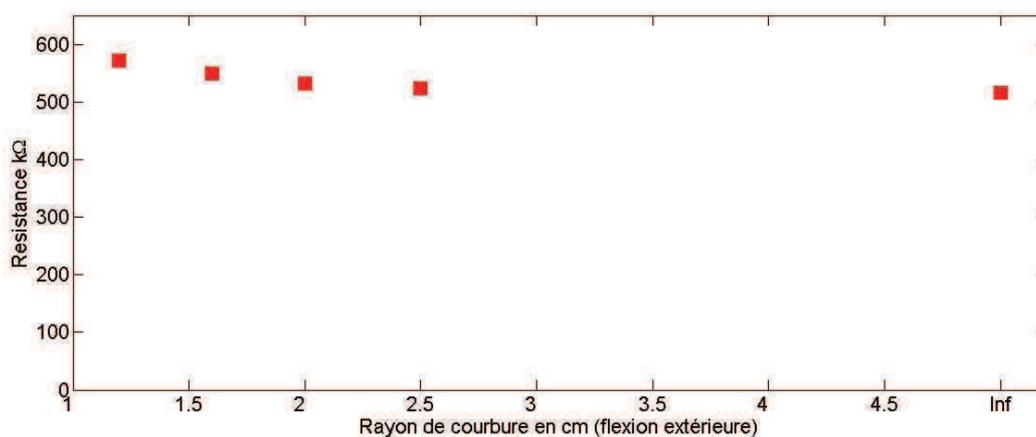


Figure III. 64.  $R_i$  du générateur constitué de PEDOT:PSS et de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  imprimé sur papier a une variation très légère avec flexions extérieures.

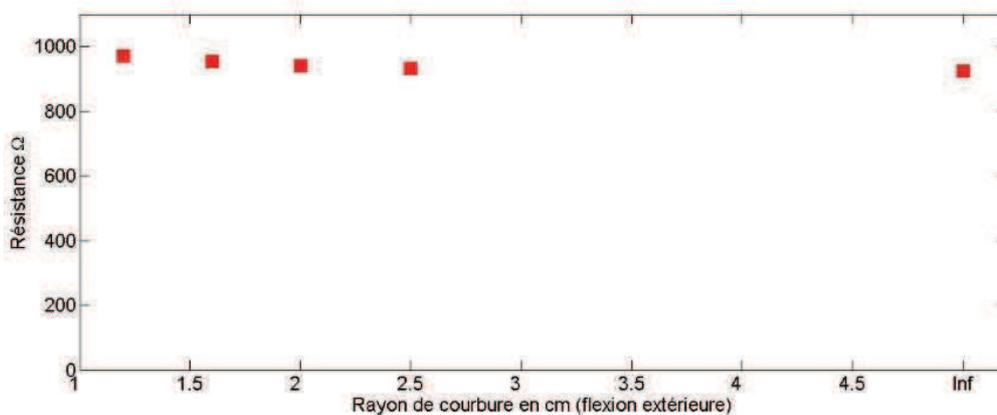


Figure III. 65.  $R_i$  du générateur constitué de PEDOT:PSS et de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  imprimé sur papier a une variation très légère avec flexions extérieures.

Nous pouvons conclure, d'après ces tests, que la perte en performances négligeable lors de flexions mécaniques intérieures et extérieures indique la bonne tenue mécanique à la flexion des générateurs imprimés sur papier, ce qui est une propriété clé dans de nombreuses applications pour les dispositifs nomades et confirme l'avantage des matériaux organiques et hybrides pour ce type d'application.

### III. 6. Discussion sur les résultats de performances des générateurs.

De façon générale pour l'ensemble des dispositifs étudiés, on observe que les résistances des connections électriques sont une partie importante des résistances internes des dispositifs. Ceci est observable pour toute architecture et toute dimension. Ce problème doit être le point important dans la suite de recherche sur ces dispositifs thermoélectriques.

Néanmoins, tous les générateurs ont fonctionné et beaucoup d'entre eux ont montré des performances très intéressantes. Le générateur le plus performant expérimentalement est constitué de 8 thermocouples à base de PEDOT:PSS et  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ , où la puissance maximale a atteint 22,8 nW pour un  $\Delta T = 20\text{K}$ . Si on omet l'épaisseur du substrat et si on considère que le flux thermique est appliqué sur l'épaisseur du générateur (comme c'est le cas dans une configuration «  $\pi$  » enroulée), on peut calculer la section totale de ce dispositif qui est de  $0,128\text{ mm}^2$  ( $32\text{ mm}$  (largeur totale)  $\times 4\text{ }\mu\text{m}$  (épaisseur totale)). Ainsi, on déduit une densité de puissance ( $P_{\text{max}}/0,128\text{ mm}^2$ ) de  $17,82\text{ }\mu\text{Wcm}^{-2}$ , qui constitue un excellent résultat à l'état de l'art (voir Chapitre I, section II. 2. 3.). Cependant, la définition de la section du générateur, et donc de la densité de puissance, peut varier en fonction de la manière dont on considère l'application du flux thermique est appliqué. D'ailleurs, avec la thermoélectricité imprimée et le passage 2D-3D, une véritable discussion sur comment définir et calculer la densité de puissance doit avoir lieu, ceci est moins triviale à définir que dans la thermoélectricité inorganique.

#### ▪ Générateurs uni-branches.

Dans le cas d'un dispositif où les matériaux thermoélectriques p et n ont des ZT très différents, le matériau avec le ZT inférieur peut potentiellement être nuisible aux performances générales du module. Il est alors parfois préférable d'employer un seul matériau thermoélectrique « uni-branche » ; ceci est le cas des générateurs à base de PEDOT:PSS et  $(\text{PEDOT})_{0,03}\text{V}_2\text{O}_5$ . En effet, la conductivité électrique modeste du  $(\text{PEDOT})_{0,03}\text{V}_2\text{O}_5$  implique une densité de courant de sortie relativement faible, la puissance électrique générée s'en trouve ainsi réduite. Selon les simulations numériques effectuées dans cette thèse, les générateurs uni-branches constitués de PEDOT:PSS doivent être considérablement plus performants en terme de puissance par rapport au générateur ayant le  $(\text{PEDOT})_{0,03}\text{V}_2\text{O}_5$  en tant que la composante n. Or, la réalité expérimentale montre que ceci n'est pas le cas et que malgré la haute conductivité électrique du PEDOT:PSS, le courant de sortie des générateurs uni-branches constitués de ce matériau est bien faible. Pourtant, les tensions de sortie générées correspondent dans l'ensemble très bien aux prévisions numériques et l'élargissement des branches diminue  $R_i$  ce qui est également en accord avec la théorie. Cependant, même avec les résistances de contacts tenues en compte, le courant de sortie généré par ces dispositifs est beaucoup trop faible. Le problème pourrait provenir du design du dispositif où les branches métalliques qui remplacent le matériau n peuvent engendrer des ponts thermiques, entravant ainsi le déplacement des charges entre les branches du PEDOT:PSS. Il est probable aussi que les porteurs de charge majoritaires p se dissipent dans les branches métalliques et qu'il est nécessaire d'avoir des branches de type n pour attirer les porteurs de charge p et leur permettre de se déplacer dans le dispositif. Sinon, la raison peut être tout simplement l'inadéquation du multimètre pour des mesures de résistances de dispositifs thermoélectriques.

Il existe plusieurs études sur les modules thermoélectriques uni-branches [220]–[227], mais à notre connaissance peu comparent leurs résultats expérimentaux à des simulations ou calculs numériques.

- **Générateurs p-n.**

Dans le cas de dispositifs composés de matériaux p et n, les mesures expérimentales sont globalement en accord avec les prévisions issues de calculs et de simulations en tenant compte des résistances de connexions électriques. Les expériences confirment que le courant augmente et que la résistance interne diminue avec l'élargissement des pattes. Ceci a été vérifié pour les deux matériaux thermoélectriques de type n étudiés dans cette thèse.

Pour les dispositifs à base de  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  et de PEDOT:PSS, l'évolution de la puissance maximale de sortie en fonction de l'élargissement des branches montre qu'il est préférable d'élargir les branches le plus possible. Ces observations sont globalement vraies dans les résultats de simulations et de calculs, et ceci est vérifié pour les structures symétriques et asymétriques. La raison de la hausse de puissance de sortie provient surtout de l'élargissement de la branche n ( $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ ) ce qui engendre la diminution de la résistance interne de manière significative. Bien que la puissance maximale soit souhaitable, il faut analyser son prix d'un point de vue pratique et commercial. L'élargissement des branches se traduit par une plus grande quantité de matériaux utilisée, ce qui augmente le coût de production du dispositif. Pour confirmer l'intérêt d'employer des branches thermoélectriques larges, l'ingénieur devrait faire une analyse du prix par unité d'énergie électrique produite par le générateur [228].

La géométrie asymétrique de l'architecture «  $\pi$  » est apparue comme une bonne méthode de structuration de dispositif dans le cas où les matériaux thermoélectriques utilisés ont des conductivités électriques sensiblement différentes (comme c'est le cas du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  et du PEDOT:PSS). En effet, les expériences et les simulations ont montré que l'élargissement des branches moins conductrices contribuait à augmenter  $P_{\max}$  plus efficacement que l'élargissement des deux types de branches. Néanmoins, la structure asymétrique s'est montrée moins efficace dans le cas des générateurs constitués des matériaux de conductivités relativement proches comme dans le cas du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  et du PEDOT:PSS. Dans le cas de matériaux relativement équilibrés la diminution de la tension générée suite à l'élargissement des branches prend le pas sur la diminution de la résistance interne, ce qui entraîne, au final, la baisse de la puissance de sortie.

- **Structure « Accordéon ».**

La structure « Accordéon » s'est montrée expérimentalement réalisable par impression et les générateurs de cette structure ont été fonctionnels. Cependant, les résistances de connexions électriques entre les matériaux thermoélectriques et les électrodes ont été particulièrement importantes dans le cas de cette configuration. Nous avons aussi observé quelques soucis dans l'établissement du gradient de température souhaité car la source de chaleur est appliquée au substrat et non pas directement au dispositif; ceci se traduit par la distribution partielle de la chaleur au sein de l'épaisseur du substrat. Cela ouvre des perspectives de recherche sur cette architecture : d'une part, il convient de revoir les méthodes de fabrication des électrodes et de pliage, d'autre part, il faut approfondir les simulations thermiques pour permettre d'établir un gradient de température précis.

#### IV. Bilan du 3<sup>ème</sup> chapitre.

Dans ce chapitre les dernières étapes du *process-flow* de fabrication des dispositifs thermoélectriques ont été présentées.

L'adaptation des matériaux à la technologie jet d'encre a été un succès, particulièrement sur substrat papier laqué où les motifs imprimés sont restés fidèles aux motifs souhaités, et où les matériaux imprimés ont conservé leurs propriétés thermoélectriques. De plus, les dispositifs se sont montrés relativement robustes face à des flexions mécaniques.

Dans ce chapitre, nous avons élaboré une méthode de simulations de générateurs thermoélectriques basée sur le modèle multiphysique de COMSOL. Le simulateur a été utilisé pour déterminer les propriétés géométriques optimales du système thermoélectrique en analysant son comportement thermique et électrique. Nous avons proposé deux types d'architectures originales : la variante asymétrique de la structure «  $\pi$  » et l'architecture « Accordéon ».

Pour réaliser les caractérisations des générateurs imprimés, un banc de mesures a été réalisé et relié à un logiciel d'analyse et de balayage courant-tension. Les caractérisations expérimentales ont été comparées aux modèles simulés, et globalement les tendances sont en accord avec les résultats expérimentaux hormis pour des générateurs contenant un seul matériau thermoélectrique (PEDOT:PSS). On obtient une puissance maximale de 22,8 nW (équivalente à  $17,82 \mu\text{Wcm}^{-2}$  de densité de puissance) pour un  $\Delta T = 20\text{K}$ , pour des matériaux de ZT de 0,1 ( $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ ) et de  $10^{-2}$  (PEDOT:PSS). Cependant, ces comparaisons ont révélé que les résistances des connexions électriques entre matériaux thermoélectriques et électrodes contribuaient fortement à la résistance interne totale du générateur. Ce résultat ouvre de larges perspectives pour cette recherche : diminuer les résistances de contacts.

## **Conclusion générale.**

## Conclusion générale.

---

### *Bilan général.*

La thermoélectricité organique et hybride est un champ qui est encore à ses débuts et présente beaucoup d'opportunité d'exploration. L'émergence récente des technologies d'objets connectés et de communication machine à machine, ainsi que les problèmes énergétiques et la menace du réchauffement climatique pourraient faire des dispositifs thermoélectriques organiques et hybrides un marché important. Pour que les produits thermoélectriques trouvent leur place dans ce contexte d'émergence de nouvelles technologies, encore faut-il surmonter des barrières liées aux performances et aux procédés de fabrication des dispositifs thermoélectriques.

L'objectif général de cette thèse était de mener des expérimentations avec certains matériaux dans l'idée de développer à partir de ces derniers des dispositifs thermoélectriques pour des applications à des températures proches de l'ambient. Nous nous sommes donc attachés à développer des dispositifs thermoélectriques étape par étape, depuis la synthèse et l'optimisation de matériaux thermoélectriques jusqu'à la fabrication et la caractérisation de générateurs thermoélectriques, en passant par la modélisation numérique des dispositifs.

S'agissant des matériaux, nous avons travaillé à améliorer les performances thermoélectriques du PEDOT:PSS (composante de type p) en jouant tantôt sur son ordre morphologique, tantôt sur sa concentration de porteurs de charge. Les deux méthodes ont montré des effets plutôt positifs dans l'amélioration du ZT, particulièrement lors de dopages secondaires qui ont fait augmenter la conductivité électrique du polymère de plusieurs ordres de grandeur. Quelques analyses ont été entreprises pour élucider les mécanismes de transport qui règnent dans le PEDOT:PSS.

La pénurie des matériaux thermoélectriques de type n (fortement liée à leur instabilité à l'air ambient) nous a porté à proposer un nouveau matériau de type n. Nous avons exploré plus amplement les propriétés thermoélectriques du nanocomposite  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  et essayé d'optimiser son ZT en modulant sa concentration de porteurs de charge. Nous avons obtenu un matériau hybride aux performances modérées, mais doté d'une excellente stabilité à l'air ambient ; ce matériau, facile à synthétiser, et cela, par voie liquide (sol-gel), peut être adapté à l'impression jet d'encre. En parallèle, la reproduction du nanocomposite  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  a été un succès et nous positionne au niveau de l'état de l'art. C'est un matériau de type n puissant dont la synthèse s'opère en grande partie par voie liquide ; en revanche, nous avons observé que ce matériau devient instable et se dégrade lors de son maintien à l'air ambient.

La formulation d'encre à partir des matériaux étudiés a été très satisfaisante pour le type d'application et les motifs visés. Globalement, les performances thermoélectriques des matériaux n'ont pas été altérées après adaptation à la technologie jet d'encre. Le  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  élaboré à partir du xérogel a dû subir des ajustements au niveau de sa rhéologie, et sa tendance à sécher facilement à l'air ambient rend son impression délicate. En revanche, la formulation d'encre à partir du  $\text{TiS}_2[(\text{HA})_x(\text{NMF})_y]$  a été plus simple grâce aux propriétés rhéologiques du milieu de dispersion NMF et grâce à la bonne adhésion des nanoparticules de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  aux substrats poreux de type papier. Cependant, la tendance qu'ont les nanoparticules dispersées à s'agglomérer impose de traiter l'encre au bain d'ultrasons régulièrement ; tout cela rend les séances d'impression longues et difficiles. Quant au PJET 700, qui est la formulation du PEDOT:PSS préalablement adaptée à l'impression jet d'encre par le fabriquant, il a nécessité quelques réajustements au niveau de sa viscosité pour l'imprimante DIMATIX DMP 381. Lors du travail avec les encres et l'impression, nous avons expérimenté le dépôt sur différents types de substrats : le verre, le PET, le papier. De manière

générale, toutes les encres (y compris l'encre d'argent) ont montré une excellente adhésion au papier : nous avons en effet obtenu des motifs imprimés sur papier nets et précis. Le verre et le PET ont été, en revanche, plus problématiques. D'une part, l'encre d'argent n'arrivait à se former en couche sur aucun de ces deux substrats ; d'autre part, certaines encres semi-conductrices ont montré des propriétés de mouillabilité trop élevées.

La flexibilité des matériaux organiques et hybrides et du substrat papier, ainsi que la polyvalence offerte par la technologie d'impression jet d'encre sont de précieux atouts pour la conception et la fabrication de dispositifs thermoélectriques. En effet, on peut judicieusement améliorer les performances des dispositifs en travaillant l'ingénierie de l'architecture et des dimensions géométriques. Ainsi, nous avons pu éprouver diverses structures et architectures de générateurs, tester leur faisabilité et analyser leurs performances. Des modélisations et des simulations numériques ont été réalisées dans le but d'optimiser et d'évaluer les performances théoriques des générateurs. Tous les dispositifs imprimés ont fonctionné et la plupart d'entre eux ont montré des performances assez proches des simulations (lorsqu'on tient compte des résistances de contacts). Dans le cas de l'architecture «  $\pi$  », la structure « asymétrique » s'est montrée expérimentalement efficace lorsque les composantes p et n possèdent des conductivités électriques très différentes ; en revanche, dans le cas des matériaux à conductivités électriques de même ordre de grandeur, cette structure perd de son intérêt. L'architecture «  $\pi$  » a également révélé des problèmes liés aux dispositifs « uni-branches » constitués d'une seule composante thermoélectrique. Il est probable que l'origine des problèmes liés à cette configuration réside dans leur distribution thermique non-optimale. Grâce à la liberté de conception et de réalisation que nous offre la technologie d'impression et grâce à la flexibilité du substrat, il nous a été possible d'aller au-delà des géométries planes et de passer en trois dimensions. C'est ainsi que nous avons réalisé l'architecture « accordéon », qui, du reste, a fonctionné et a montré des résultats proches des résultats des simulations numériques.

### *Perspectives.*

Notre étude nous a mené à aborder différentes disciplines et à traiter de multiples questions. Chacune d'entre elles nécessite encore des approfondissements. Les perspectives sont donc nombreuses :

- En ce qui concerne les matériaux, il est nécessaire de continuer à accroître le ZT. Il serait intéressant, par exemple, d'explorer des matériaux de type p autre que le PEDOT :PSS. Pour de futures analyses portant sur les mécanismes de transport, il faudra élargir considérablement la plage de température lorsque l'on étudie la variation de la conductivité électrique afin d'en tirer des conclusions plus précises. D'autre part, pour mieux comprendre leur origine, il faut mener une étude poussée sur la stabilité et la dégradation du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ . Cela permettra de trouver une solution à la dégradation de ce matériau à l'air ambiant, solution qui passe par l'ingénierie et les modifications apportées au matériau. L'on pourrait aussi envisager l'encapsulation du  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$  intégré en tant que composante n d'un dispositif, à condition que cela soit rentable économiquement.
- Le procédé d'impression jet d'encre nécessite encore des avancements. Tout d'abord, l'attention doit être portée sur le processus de dépôt des encres sur des substrats autres que le papier, à savoir le PET et le verre. Il faut étudier plus en profondeur les interactions entre l'encre et le milieu solide si l'on souhaite obtenir un comportement de mouillage adéquat et un motif imprimé de qualité satisfaisante. En outre, un perfectionnement du processus d'impression pourrait permettre d'accélérer la

fabrication de dispositifs thermoélectriques. En effet, il faut environ quatre heures pour imprimer un dispositif à base de PEDOT:PSS et de  $(\text{PEDOT})_x\text{V}_2\text{O}_5$  composé de 8 thermocouples. On peut réduire ce temps en augmentant le volume des gouttes, leur vitesse et leur fréquence de jet, et en réduisant le temps de balayage de la cartouche ; et bien entendu, il faut toujours veiller à la qualité du motif imprimé.

- Comme l'ont systématiquement montré les mesures expérimentales, les résistances liées aux connexions électriques entre couches thermoélectriques et électrodes réduisent considérablement les performances des dispositifs. C'est sur ce problème précisément que devront se focaliser les recherches à venir. D'une part, il serait intéressant de remplacer l'argent et d'expérimenter avec d'autres métaux qui pourraient constituer les électrodes. D'autre part, il serait opportun d'envisager l'insertion de couches d'interfaces entre les électrodes et les couches thermoélectriques afin de favoriser le transport des charges. Dans les deux cas, il est impératif de mener une étude sur les barrières énergétiques présentes à l'interface entre les matériaux et de les situer en fonction des structures de bandes pour rendre l'étude plus précise. Pour diminuer les résistances des contacts électriques, il faudra également modifier la méthode de fabrication des dispositifs.
- Enfin, il faut pousser l'analyse d'une architecture prometteuse, l'architecture « accordéon » dont la faisabilité a été vérifiée durant cette thèse. Des études plus approfondies sur la diffusion thermique au sein du substrat restent à faire. Finalement, ne pas avoir peur d'expérimenter avec d'autres architectures et saisir l'opportunité qu'offre la technologie jet d'encre, grâce à laquelle les possibilités de type de structure à fabriquer sont pratiquement sans limites.

## **Références bibliographiques.**

## Références bibliographiques.

---

- [1] E. Brynjolfsson et A. McAfee, *The Second Machine Age: Work, Progress, and Prosperity in a Time of Brilliant Technologies*. W. W. Norton & Company, 2014.
- [2] P. Domingos, *The Master Algorithm: How the Quest for the Ultimate Learning Machine Will Remake Our World*. Basic Books, 2015.
- [3] D. Kellmeret et D. Obodovski, *The Silent Intelligence: The Internet of Things*. DnD Ventures, 2013.
- [4] Y. N. Harari, *Sapiens: A Brief History of Humankind*. Harper Collins, 2015.
- [5] P. S. Kireev, *Semiconductor Physics*. Mir, 1978.
- [6] R. F. Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals*. Addison-Wesley, 1996.
- [7] R. F. Pierret, *Advanced Semiconductor Fundamentals*. Prentice Hall, 2003.
- [8] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 1981.
- [9] M. Lundstrom et C. Jeong, *Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications*. World Scientific Publishing Co Inc, 2012.
- [10] J. Goldsmid, *The Physics of Thermoelectric Energy Conversion*. Morgan & Claypool Publishers, 2017.
- [11] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*. Springer, 2016.
- [12] C. Uher, *Materials Aspect of Thermoelectricity*. CRC Press, 2016.
- [13] A. G. Samoilovich, *Thermoelectric and Thermomagnetic Methods of Power Conversion*. Moscow: LKI, 2007.
- [14] П. Шостаковский, « Термоэлектрические источники альтернативного электропитания », *Компоненты И Технологии*, n° 12 (113), p. 131-138, 2010.
- [15] L. P. Bulat et E. V. Buzin, *Thermoelectric cooling systems*. St. Petersburg, Russia: St. Petersburg State University of Refrigeration and Food Engineering, 2001.
- [16] W. Brostow, G. Granowski, N. Hnatchuk, J. Sharp, et J. White, « THERMOELECTRIC PHENOMENA », *J. Mater. Educ.*, vol. 36, p. 175-185, déc. 2014.
- [17] C. Kittel, *INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS, 7TH ED*. Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- [18] M. V. Vedernikov et E. K. Iordanishvili, « A.F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion », in *Seventeenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT98 (Cat. No.98TH8365)*, 1998, p. 37-42.
- [19] G. S. Nolas, J. Sharp, et J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [20] Ioffe, Abram Fedorovich, *Semiconductor thermoelements and Thermoelectric cooling*. London: Infosearch, ltd, 1957.
- [21] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press, 1995.
- [22] Decher, Reiner, *Direct Energy Conversion: Fundamentals of Electric Power Production*. Oxford, New York: Oxford University Press, 1996.
- [23] J. G. Stockholm, « La thermoélectricité, applications et perspectives », *Sciences*, vol. 95-3 juil, 1995.
- [24] G. J. Snyder et T. S. Ursell, « Thermoelectric efficiency and compatibility », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, n° 14, p. 148301, oct. 2003.

- [25] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, et A. J. Heeger, « Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$  », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 0, n° 16, p. 578-580, janv. 1977.
- [26] « Twenty-five years of conducting polymers », *Chem. Commun.*, vol. 0, n° 1, p. 1-4, janv. 2003.
- [27] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, et A. G. MacDiarmid, « Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene », *Phys. Rev. Lett.*, p. 1098-1101, oct. 1977.
- [28] L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus, « Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 24, p. 16631-16634, juin 1993.
- [29] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, et D. T. Morelli, « When thermoelectrics reached the nanoscale », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, n° 7, p. 471-473, juill. 2013.
- [30] B. T. McGrail, A. Sehirlioglu, et E. Pentzer, « Polymer Composites for Thermoelectric Applications », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n° 6, p. 1710-1723, févr. 2015.
- [31] P. Gómez-Romero, O. Ayyad, J. Suárez-Guevara, et D. Muñoz-Rojas, « Hybrid organic–inorganic materials: from child’s play to energy applications », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, n° 11, p. 1939-1945, nov. 2010.
- [32] P. L. Kapitza, « Heat Transfer and Superfluidity of Helium II », *Phys. Rev.*, vol. 60, n° 4, p. 354-355, août 1941.
- [33] A. Moliton, *Optoélectronique moléculaire et polymère: des concepts aux*. Paris: Springer, 2003.
- [34] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, et R. E. F. Einerhand, « Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices », *Synth. Met.*, vol. 87, n° 1, p. 53-59, févr. 1997.
- [35] O. Bubnova et X. Crispin, « Towards polymer-based organic thermoelectric generators », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 11, p. 9345-9362, oct. 2012.
- [36] F. Li, A. Nathan, Y. Wu, et B. S. Ong, *Organic Thin Film Transistor Integration: A Hybrid Approach*. John Wiley & Sons, 2011.
- [37] A. Moliton, *Électronique et optoélectronique organiques*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [38] H. Kiess, *Conjugated Conducting Polymers*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [39] T. A. Skotheim et J. Reynolds, *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. CRC Press, 2006.
- [40] A. R. Blythe et D. Bloor, *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge University Press, 2005.
- [41] L. D. LANDAU, *Sov. Phys. Uspekhi*, vol. 12, n° 1, p. 135, 1969.
- [42] P. W. Anderson, « Absence of Diffusion in Certain Random Lattices », *Phys. Rev.*, vol. 109, n° 5, p. 1492-1505, mars 1958.
- [43] M. H. Cohen, H. Fritzsche, et S. R. Ovshinsky, « Simple Band Model for Amorphous Semiconducting Alloys », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, n° 20, p. 1065-1068, mai 1969.
- [44] N. F. Mott, « Electrons in disordered structures », *Adv. Phys.*, vol. 16, n° 61, p. 49-144, janv. 1967.
- [45] N. F. Mott et E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. OUP Oxford, 2012.

- [46] J. M. Marshall et A. E. Owen, « Drift mobility studies in vitreous arsenic triselenide », *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, vol. 24, n° 192, p. 1281-1305, déc. 1971.
- [47] S. Mott N. F., *Conduction in non-crystalline materials*, 2nd ed. Oxford : Clarendon Press ; Oxford ; New York : Oxford University Press, 1993.
- [48] T. Holstein, « Studies of polaron motion : Part I. The molecular-crystal model », *Ann. Phys.*, vol. 8, p. 325-342, nov. 1959.
- [49] N. F. Mott, « Conduction in glasses containing transition metal ions », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 1, n° 1, p. 1-17, déc. 1968.
- [50] J. L. Brédas, F. Wudl, et A. J. Heeger, « Polarons and bipolarons in doped polythiophene: A theoretical investigation », *Solid State Commun.*, vol. 63, p. 577-580, août 1987.
- [51] K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C.-W. Lee, et S.-H. Lee, « Metallic transport in polyaniline », *Nature*, vol. 441, n° 7089, p. 65-68, mai 2006.
- [52] S. Ihnatsenka, X. Crispin, et I. V. Zozoulenko, « Understanding hopping transport and thermoelectric properties of conducting polymers », *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 035201, juill. 2015.
- [53] M. Cutler et N. F. Mott, « Observation of Anderson Localization in an Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 181, n° 3, p. 1336-1340, mai 1969.
- [54] J. P. Heremans, B. Wiendlocha, et A. M. Chamoire, « Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 2, p. 5510-5530, janv. 2012.
- [55] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, et D. Zhu, « Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 40, p. 6829-6851, oct. 2014.
- [56] Y. Du, S. Z. Shen, K. Cai, et P. S. Casey, « Research progress on polymer–inorganic thermoelectric nanocomposite materials », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, n° 6, p. 820-841, juin 2012.
- [57] H. J. Goldsmid, « Review of Thermoelectric Materials », in *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016, p. 153-195.
- [58] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, et Z. Ren, « High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys », *Science*, vol. 320, n° 5876, p. 634-638, mai 2008.
- [59] H. Sadeghi, S. Sangtarash, et C. J. Lambert, « Enhancing the thermoelectric figure of merit in engineered graphene nanoribbons », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, p. 1176-1182, mai 2015.
- [60] H. J. Wu, L.-D. Zhao, F. S. Zheng, D. Wu, Y. L. Pei, X. Tong, M. G. Kanatzidis, et J. Q. He, « Broad temperature plateau for thermoelectric figure of merit  $ZT > 2$  in phase-separated  $\text{PbTe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$  », *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4515, juill. 2014.
- [61] N. Toshima, « Conductive polymers as a new type of thermoelectric material », *Macromol. Symp.*, vol. 186, n° 1, p. 81-86, août 2002.
- [62] Y. W. Park, « Structure and morphology: relation to thermopower properties of conductive polymers », *Synth. Met.*, vol. 45, n° 2, p. 173-182, nov. 1991.
- [63] D. Moses et A. Denenstien, « Experimental determination of the thermal conductivity of a conducting polymer: Pure and heavily doped polyacetylene », *Phys. Rev. B*, vol. 30, n° 4, p. 2090-2097, août 1984.

- [64] H. Yan, T. Ohta, et N. Toshima, « Stretched Polyaniline Films Doped by ( $\pm$ )-10-Camphorsulfonic Acid: Anisotropy and Improvement of Thermoelectric Properties », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 286, n° 3, p. 139-142, mars 2001.
- [65] N. Mateeva, H. Niculescu, J. B. Schlenoff, et L. Testardi, « Correlation of Seebeck Coefficient and Electric Conductivity in Polyaniline and Polypyrrole », *J. Appl. Phys.*, vol. 83, n° 6, 1998.
- [66] K. Hiraishi, A. Masuhara, H. Nakanishi, H. Oikawa, et Y. Shinohara, « Evaluation of Thermoelectric Properties of Polythiophene Films Synthesized by Electrolytic Polymerization », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, p. 071501, juill. 2009.
- [67] R. B. Aïch, N. Blouin, A. Bouchard, et M. Leclerc, « Electrical and Thermoelectric Properties of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 4, p. 751-757, févr. 2009.
- [68] Y. Hiroshige, M. Ookawa, et N. Toshima, « High thermoelectric performance of poly(2,5-dimethoxyphenylenevinylene) and its derivatives », *Synth. Met.*, vol. 156, n° 21, p. 1341-1347, déc. 2006.
- [69] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, et X. Crispin, « Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) », *Nat. Mater.*, vol. 10, n° 6, p. 429-433, juin 2011.
- [70] R. Yue et J. Xu, « Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as promising organic thermoelectric materials: A mini-review », *Synth. Met.*, vol. 162, n° 11, p. 912-917, juill. 2012.
- [71] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, et K. P. Pipe, « Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency », *Nat. Mater.*, vol. 12, n° 8, p. 719-723, août 2013.
- [72] R. A. Schlitz, F. G. Brunetti, A. M. Glaudell, P. L. Miller, M. A. Brady, C. J. Takacs, C. J. Hawker, et M. L. Chabynyc, « Solubility-Limited Extrinsic n-Type Doping of a High Electron Mobility Polymer for Thermoelectric Applications », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 18, p. 2825-2830, mai 2014.
- [73] J. T. D'Sa, V. J. Rao, K. C. Patel, et R. D. Patel, « A study on the synthesis and electrical properties of chelate polymers », *Angew. Makromol. Chem.*, vol. 79, n° 1, p. 133-145, juin 1979.
- [74] Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, et D. Zhu, « Organic thermoelectric materials and devices based on p- and n-type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s », *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla*, vol. 24, n° 7, p. 932-937, févr. 2012.
- [75] F. Jiao, C. Di, Y. Sun, P. Sheng, W. Xu, et D. Zhu, « Inkjet-printed flexible organic thin-film thermoelectric devices based on p- and n-type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s/polymer composites through ball-milling », *Philos. Transact. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 372, n° 2013, avr. 2014.
- [76] P. M. Chaikin, R. L. Greene, et E. Engler, « Thermopower of an isostructural series of organic conductors », *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 1627-1632, févr. 1976.
- [77] H. Itahara, M. Maesato, R. Asahi, H. Yamochi, et G. Saito, « Thermoelectric Properties of Organic Charge-Transfer Compounds », *J. Electron. Mater.*, vol. 38, n° 7, p. 1171-1175, juill. 2009.
- [78] K. Harada, M. Riede, K. Leo, O. R. Hild, et C. M. Elliott, « Pentacene homojunctions: Electron and hole transport properties and related photovoltaic responses », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 19, p. 195212, mai 2008.
- [79] T. Minakata, H. Imai, et M. Ozaki, « Electrical properties of highly ordered and amorphous thin films of pentacene doped with iodine », *J. Appl. Phys.*, vol. 72, n° 9, p. 4178-4182, nov. 1992.

- [80] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, et A. R. Kortan, « Superconductivity at 18 K in potassium-doped C60 », *Nature*, vol. 350, n° 6319, p. 600-601, avr. 1991.
- [81] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, et S. Kuroshima, « Superconductivity at 33 K in Cs<sub>x</sub>Rb<sub>y</sub>C<sub>60</sub> », *Nature*, vol. 352, n° 6332, p. 222-223, juill. 1991.
- [82] T. Inabe, H. Ogata, Y. Maruyama, Y. Achiba, S. Suzuki, K. Kikuchi, et I. Ikemoto, « Electronic structure of alkali metal doped  $\text{C}_{60}$  derived from thermoelectric power measurements », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, n° 26, p. 3797-3799, déc. 1992.
- [83] M. Sumino, K. Harada, M. Ikeda, S. Tanaka, K. Miyazaki, et C. Adachi, « Thermoelectric properties of n-type C60 thin films and their application in organic thermovoltaic devices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 9, p. 093308, août 2011.
- [84] A. Barbot, C. D. Bin, B. Lucas, B. Ratier, et M. Aldissi, « N-type doping and thermoelectric properties of co-sublimed cesium-carbonate-doped fullerene », *J. Mater. Sci.*, vol. 48, n° 7, p. 2785-2789, avr. 2013.
- [85] Y. Nonoguchi, K. Ohashi, R. Kanazawa, K. Ashiba, K. Hata, T. Nakagawa, C. Adachi, T. Tanase, et T. Kawai, « Systematic Conversion of Single Walled Carbon Nanotubes into n-type Thermoelectric Materials by Molecular Dopants », *Sci. Rep.*, vol. 3, nov. 2013.
- [86] E. J. Bae, Y. H. Kang, K.-S. Jang, et S. Y. Cho, « Enhancement of Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS and Tellurium-PEDOT:PSS Hybrid Composites by Simple Chemical Treatment », *Sci. Rep.*, vol. 6, p. srep18805, janv. 2016.
- [87] P. Gómez-Romero, O. Ayyad, J. Suárez-Guevara, et D. Muñoz-Rojas, « Hybrid organic–inorganic materials: from child’s play to energy applications », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, n° 11, p. 1939-1945, nov. 2010.
- [88] C. Cho, K. L. Wallace, P. Tzeng, J.-H. Hsu, C. Yu, et J. C. Grunlan, « Outstanding Low Temperature Thermoelectric Power Factor from Completely Organic Thin Films Enabled by Multidimensional Conjugated Nanomaterials », *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, n° 7, p. n/a-n/a, avr. 2016.
- [89] C. Yu, K. Choi, L. Yin, et J. C. Grunlan, « Light-Weight Flexible Carbon Nanotube Based Organic Composites with Large Thermoelectric Power Factors », *ACS Nano*, vol. 5, n° 10, p. 7885-7892, oct. 2011.
- [90] C. Wan, X. Gu, F. Dang, T. Itoh, Y. Wang, H. Sasaki, M. Kondo, K. Koga, K. Yabuki, G. J. Snyder, R. Yang, et K. Koumoto, « Flexible n-type thermoelectric materials by organic intercalation of layered transition metal dichalcogenide TiS<sub>2</sub> », *Nat. Mater.*, vol. 14, n° 6, p. 622-627, juin 2015.
- [91] C. Wan, R. Tian, A. B. Azizi, Y. Huang, Q. Wei, R. Sasai, S. Wasusate, T. Ishida, et K. Koumoto, « Flexible thermoelectric foil for wearable energy harvesting », *Nano Energy*, vol. 30, p. 840-845, déc. 2016.
- [92] H. Yoshino, G. C. Papavassiliou, et K. Murata, « Low-Dimensional organic conductors as thermoelectric materials », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 92, n° 2, p. 457-460, mai 2008.
- [93] Q. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh, et T. Ishida, « Polymer thermoelectric modules screen-printed on paper », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 54, p. 28802-28806, juin 2014.
- [94] S. J. Kim, J. H. We, et B. J. Cho, « A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 6, p. 1959-1965, mai 2014.

- [95] « Thermolectric Energy Harvesting 2016-2026 », *IDTechEx*, 15-avr-2016. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.idtechex.com/research/reports/thermolectric-energy-harvesting-2016-2026-000473.asp>.
- [96] « Publication: Key World Energy Statistics ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics.html>.
- [97] J. Swithenbank, K. N. Finney, Q. Chen, Y. B. Yang, A. Nolan, et V. N. Sharifi, « Waste heat usage », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 60, n° 1, p. 430-440, oct. 2013.
- [98] H. Fang, J. Xia, K. Zhu, Y. Su, et Y. Jiang, « Industrial waste heat utilization for low temperature district heating », *Energy Policy*, vol. 62, p. 236-246, nov. 2013.
- [99] C. B. Vining, « An inconvenient truth about thermoelectrics », *Nat. Mater.*, vol. 8, n° 2, p. 83-85, févr. 2009.
- [100] « Gartner Says 4.9 Billion Connected ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.gartner.com/newsroom/id/2905717>.
- [101] « Power Sources for the Internet-of-Things: Markets and Strategies | n-tech Research ». [En ligne]. Disponible sur: [http://ntechresearch.com/market\\_reports/power-sources-for-the-internet-of-things-markets-and-strategies](http://ntechresearch.com/market_reports/power-sources-for-the-internet-of-things-markets-and-strategies).
- [102] « Thermolectric Generators Market worth 715.8 Million USD by 2022 ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/thermolectric-generators.asp>.
- [103] Y. Du, K. Cai, S. Chen, H. Wang, S. Z. Shen, R. Donelson, et T. Lin, « Thermolectric Fabrics: Toward Power Generating Clothing », *Sci. Rep.*, vol. 5, mars 2015.
- [104] M. Hyland, H. Hunter, J. Liu, E. Veety, et D. Vashaee, « Wearable thermolectric generators for human body heat harvesting », *Appl. Energy*, vol. 182, p. 518-524, nov. 2016.
- [105] F. Suarez, A. Nozariasbmarz, D. Vashaee, et M. C. Öztürk, « Designing thermolectric generators for self-powered wearable electronics », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 6, p. 2099-2113, juin 2016.
- [106] A. Bonfiglio et D. D. Rossi, Éd., *Wearable Monitoring Systems*. Springer US, 2011.
- [107] S. Gorgutsa, V. Bélanger-Garnier, B. Ung, J. Viens, B. Gosselin, S. LaRochelle, et Y. Messaddeq, « Novel Wireless-Communicating Textiles Made from Multi-Material and Minimally-Invasive Fibers », *Sensors*, vol. 14, n° 10, p. 19260-19274, oct. 2014.
- [108] P. N. Service, « Body heat could electrically power IoT devices, medical monitors using a woven, thermolectric flexible fabric - Purdue University ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.purdue.edu/newsroom/releases/2017/Q2/body-heat-could-electrically-power-iot-devices,-medical-monitors-using-a-woven,-thermolectric-flexible-fabric.html>.
- [109] H. Atkins, « Ralph Lauren's Futuristic Fashion: The PoloTech Smart Shirt », *Forbes*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.forbes.com/sites/hunteratkins/2015/09/08/ralph-laurens-futuristic-fashion-the-polotech-smart-shirt/>.
- [110] R. R. Søndergaard, M. Hösel, N. Espinosa, M. Jørgensen, et F. C. Krebs, « Practical evaluation of organic polymer thermolectrics by large-area R2R processing on flexible substrates », *Energy Sci. Eng.*, vol. 1, n° 2, p. 81-88, sept. 2013.
- [111] H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, et J. Xu, « Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review », *Adv. Electron. Mater.*, vol. 1, n° 4, p. 1500017, avr. 2015.

- [112] E. G. Vitoratos, S. A. Sakkopoulos, E. Dalas, N. Paliatsas, D. Karageorgopoulos, F. Petraki, S. Kennou, et S. A. Choulis, « Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS », 2009.
- [113] K.-C. Chang, M.-S. Jeng, C.-C. Yang, Y.-W. Chou, S.-K. Wu, M. A. Thomas, et Y.-C. Peng, « The Thermoelectric Performance of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate) Thin Films », *J. Electron. Mater.*, vol. 38, n° 7, p. 1182-1188, juill. 2009.
- [114] J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, et J. Joo, « Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents », *Synth. Met.*, vol. 126, n° 2, p. 311-316, févr. 2002.
- [115] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, et K. Leo, « Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, n° 6, p. 1076-1081, mars 2011.
- [116] A. M. Nardes, R. A. J. Janssen, et M. Kemerink, « A Morphological Model for the Solvent-Enhanced Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, n° 6, p. 865-871, mars 2008.
- [117] B. Friedel, P. E. Keivanidis, T. J. K. Brenner, A. Abrusci, C. R. McNeill, R. H. Friend, et N. C. Greenham, « Effects of Layer Thickness and Annealing of PEDOT:PSS Layers in Organic Photodetectors », *Macromolecules*, vol. 42, n° 17, p. 6741-6747, sept. 2009.
- [118] Y. Kim, A. M. Ballantyne, J. Nelson, et D. D. C. Bradley, « Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells », *Org. Electron.*, vol. 10, n° 1, p. 205-209, févr. 2009.
- [119] M. Scholdt, H. Do, J. Lang, A. Gall, A. Colsmann, U. Lemmer, J. D. Koenig, M. Winkler, et H. Boettner, « Organic Semiconductors for Thermoelectric Applications », *J. Electron. Mater.*, vol. 39, n° 9, p. 1589-1592, sept. 2010.
- [120] F. Faghani, « PhD thesis », *Linkop. Univ.*, 2010.
- [121] T.-C. Tsai, H.-C. Chang, C.-H. Chen, Y.-C. Huang, et W.-T. Whang, « A facile dedoping approach for effectively tuning thermoelectricity and acidity of PEDOT:PSS films », *Org. Electron.*, vol. 15, n° 3, p. 641-645, mars 2014.
- [122] N. Massonnet, A. Carella, O. Jaudouin, P. Rannou, G. Laval, C. Celle, et J.-P. Simonato, « Improvement of the Seebeck coefficient of PEDOT:PSS by chemical reduction combined with a novel method for its transfer using free-standing thin films », *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, n° 7, p. 1278-1283, janv. 2014.
- [123] A. Zykwinska, W. Domagala, A. Czardybon, B. Pilawa, et M. Lapkowski, « In situ EPR spectroelectrochemical studies of paramagnetic centres in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and poly(3,4-butylendioxythiophene) (PBuDOT) films », *Chem. Phys.*, vol. 292, n° 1, p. 31-45, juill. 2003.
- [124] J. L. Bredas et G. B. Street, « Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers », *Acc. Chem. Res.*, vol. 18, n° 10, p. 309-315, oct. 1985.
- [125] A. J. Heeger, « Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, n° 36, p. 8475-8491, sept. 2001.
- [126] O. Bubnova, Z. U. Khan, H. Wang, S. Braun, D. R. Evans, M. Fabretto, P. Hojati-Talemi, D. Dagnelund, J.-B. Arlin, Y. H. Geerts, S. Desbief, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, R. Lazzaroni, W. M. Chen, I. Zozoulenko, M. Fahlman, P. J. Murphy, M. Berggren, et X. Crispin, « Semi-metallic polymers », *Nat. Mater.*, vol. 13, n° 2, p. 190-194, févr. 2014.

- [127] Y. Xia et J. Ouyang, « Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) Films through a Treatment with Organic Carboxylic Acids and Inorganic Acids », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, n° 2, p. 474-483, févr. 2010.
- [128] G. Greczynski, T. Kugler, et W. R. Salaneck, « Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy », *Thin Solid Films*, vol. 354, n° 1, p. 129-135, oct. 1999.
- [129] T. P. Nguyen et S. A. de Vos, « An investigation into the effect of chemical and thermal treatments on the structural changes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polystyrenesulfonate and consequences on its use on indium tin oxide substrates », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 221, n° 1, p. 330-339, janv. 2004.
- [130] S. H. Lee, H. Park, S. Kim, W. Son, I. W. Cheong, et J. H. Kim, « Transparent and flexible organic semiconductor nanofilms with enhanced thermoelectric efficiency », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 20, p. 7288-7294, avr. 2014.
- [131] Y. Peng, Z. He, A. Diyaf, A. Ivaturi, Z. Zhang, C. Liang, et J. I. B. Wilson, « Manipulating hybrid structures of polymer/a-Si for thin film solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 10, p. 103903, mars 2014.
- [132] K. A. Nagamatsu, S. Avasthi, J. Jhaveri, et J. C. Sturm, « A 12 % Efficient Silicon/PEDOT:PSS Heterojunction Solar Cell Fabricated at 100 °C », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 4, n° 1, p. 260-264, janv. 2014.
- [133] H. Hwan Jung, D. Ho Kim, C. Su Kim, T.-S. Bae, K. Bum Chung, et S. Yoon Ryu, « Organic-inorganic hybrid thin film solar cells using conducting polymer and gold nanoparticles », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 18, p. 183902, mai 2013.
- [134] M. A. Guziak, T. Nishizaki, Y. Honma, K. Watanabe, et T. Sasaki, « Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Film Prepared through Organic Compound Addition », *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, vol. 38, n° 3, p. 363-367, sept. 2013.
- [135] J. Livage, « Vanadium pentoxide gels », *Chem. Mater.*, vol. 3, n° 4, p. 578-593, juill. 1991.
- [136] M. G. Kanatzidis, C. G. Wu, H. O. Marcy, D. C. DeGroot, et C. R. Kannewurf, « Conductive polymer/oxide bronze nanocomposites. Intercalated polythiophene in vanadium pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) xerogels », *Chem. Mater.*, vol. 2, n° 3, p. 222-224, mai 1990.
- [137] Y. Wang et G. Cao, « Synthesis and Enhanced Intercalation Properties of Nanostructured Vanadium Oxides », *Chem. Mater.*, vol. 18, n° 12, p. 2787-2804, juin 2006.
- [138] C.-G. Wu, D. C. DeGroot, H. O. Marcy, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, Y.-J. Liu, W. Hirpo, et M. G. Kanatzidis, « Redox Intercalative Polymerization of Aniline in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Xerogel. The Postintercalative Intralamellar Polymer Growth in Polyaniline/Metal Oxide Nanocomposites Is Facilitated by Molecular Oxygen », *Chem. Mater.*, vol. 8, n° 8, p. 1992-2004, janv. 1996.
- [139] D. Vernardou, « State-of-the-art Of Chemically Grown Vanadium Pentoxide Nanostructures With Enhanced Electrochemical Properties », *Advanced Materials Letters*, vol. 4, n° 11, p. 798-810, 2013.
- [140] M. Lira-Cantú et P. Gómez-Romero, « Synthesis and Characterization of Intercalate Phases in the Organic-Inorganic Polyaniline/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System », *J. Solid State Chem.*, vol. 147, n° 2, p. 601-608, nov. 1999.
- [141] N. Ozer et C. M. Lampert, « Electrochromic performance of sol-gel deposited WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films », *Thin Solid Films*, vol. 349, n° 1, p. 205-211, juill. 1999.

- [142] Y. Yue et H. Liang, « Micro- and Nano-Structured Vanadium Pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) for Electrodes of Lithium-Ion Batteries », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 17, p. n/a-n/a, sept. 2017.
- [143] M. Benmouss, A. Outzourhit, R. Jourdani, A. Bennouna, et E. L. Ameziane, « Structural, Optical and Electrochromic Properties of Sol–Gel V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films », *Active and Passive Electronic Components*, 2003. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.hindawi.com/journals/apec/2003/259290/abs/>.
- [144] S. Ferhat, C. Domain, J. Vidal, D. Noël, B. Ratier, et B. Lucas, « Organic thermoelectric devices based on a stable n-type nanocomposite printed on paper », *Sustain. Energy Fuels*, vol. 2, n° 1, p. 199-208, déc. 2017.
- [145] P. N. Trikalitis, V. Petkov, et M. G. Kanatzidis, « Structure of Redox Intercalated (NH<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·mH<sub>2</sub>O Xerogel Using the Pair Distribution Function Technique », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 17, p. 3337-3342, août 2003.
- [146] O. Monfort, T. Roch, L. Satrapinsky, M. Gregor, T. Plecenik, A. Plecenik, et G. Plesch, « Reduction of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films deposited by aqueous sol–gel method to VO<sub>2</sub>(B) and investigation of its photocatalytic activity », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 322, p. 21, oct. 2014.
- [147] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, et G. Lucazeau, « Vibrational spectra and valence force field of crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> », *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, vol. 39, p. 641-651, 1983.
- [148] E. Londero et E. Schroder, « Role of van der Waals bonding in layered oxide: Bulk vanadium pentoxide », *ArXiv10062494 Cond-Mat Physicsphysics*, juin 2010.
- [149] Y. Wang et G. Cao, « Synthesis and Enhanced Intercalation Properties of Nanostructured Vanadium Oxides », *Chem. Mater.*, vol. 18, n° 12, p. 2787-2804, juin 2006.
- [150] E. Londero et E. Schröder, « Role of van der Waals bonding in the layered oxide V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : First-principles density-functional calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 054116, août 2010.
- [151] M. Lira-Cantú et P. Gómez-Romero, « Synthesis and Characterization of Intercalate Phases in the Organic-Inorganic Polyaniline/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System », *J. Solid State Chem. Fr.*, vol. 147, p. 601-608, nov. 1999.
- [152] A. V. Murugan, B. B. Kale, C.-W. Kwon, G. Campet, et K. Vijayamohanan, « Synthesis and characterization of a new organo–inorganic poly(3,4-ethylene dioxythiophene) PEDOT/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposite by intercalation », *J. Mater. Chem.*, vol. 11, n° 10, p. 2470-2475, janv. 2001.
- [153] A. V. Murugan, B. B. Kale, C.-W. Kwon, G. Campet, et K. Vijayamohanan, « Synthesis and characterization of a new organo–inorganic poly(3,4-ethylene dioxythiophene) PEDOT/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposite by intercalation », *J. Mater. Chem.*, vol. 11, n° 10, p. 2470-2475, janv. 2001.
- [154] M. Sayer et A. Mansingh, « The application of small polaron theory to transition metal oxide glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 58, n° 1, p. 91-98, oct. 1983.
- [155] J. Livage, « Small Polarons in Transition Metal Oxide Glasses », in *Glass ... Current Issues*, Springer, Dordrecht, 1985, p. 408-418.
- [156] G. N. Barbosa, C. F. O. Graeff, et H. P. Oliveira, « Thermal annealing effects on vanadium pentoxide xerogel films », *Eclética Quím.*, vol. 30, n° 2, p. 7-15, 2005.
- [157] E. Yimam, « Fabrication of Vanadium Oxide Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation », févr. 2015.

- [158] A. V. Grigorieva, A. B. Tarasov, E. A. Goodilin, V. V. Volkov, et Y. D. Tretyakov, « Synthesis, structure, and properties of vanadium pentoxide nanotubes », *Glass Phys. Chem.*, vol. 33, n° 3, p. 232-236, juin 2007.
- [159] A. Talledo et C. G. Granqvist, « Electrochromic vanadium–pentoxide–based films: Structural, electrochemical, and optical properties », *J. Appl. Phys.*, vol. 77, n° 9, p. 4655-4666, mai 1995.
- [160] J. Haemers, E. Baetens, et J. Vennik, « On the electrical conductivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> single crystals », *Phys. Status Solidi A*, vol. 20, n° 1, p. 381-386, nov. 1973.
- [161] T. Sujatha, T. Sankarappa, J. S. Ashwajeet, R. Ramanna, et S. M. Hanagodimath, « Electrical Conduction in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Doped Borophosphate Glasses, Journal of Advanced Chemical Sciences », *J. Adv. Chem. Sci.*, vol. 1, n° 4, p. 157-159, 2015.
- [162] D. W. Bullett, « The energy band structure of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : a simpler theoretical approach », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 13, n° 23, p. L595, 1980.
- [163] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666-669, oct. 2004.
- [164] V. V. Ivanovskaya, G. Seifert, et A. L. Ivanovskii, « Electronic structure of titanium disulfide nanostructures: Monolayers, nanostripes, and nanotubes », *Semiconductors*, vol. 39, n° 9, p. 1058-1065, sept. 2005.
- [165] C. Tan et H. Zhang, « Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n° 9, p. 2713-2731, avr. 2015.
- [166] H. Wang, H. Yuan, S. S. Hong, Y. Li, et Y. Cui, « Physical and chemical tuning of two-dimensional transition metal dichalcogenides », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n° 9, p. 2664-2680, avr. 2015.
- [167] G. Decher, J. D. Hong, et J. Schmitt, « Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces », *Thin Solid Films*, vol. 210, n° Part 2, p. 831-835, avr. 1992.
- [168] D. Gerchman et A. Kopp Alves, « Solution-processable exfoliation and suspension of atomically thin WSe<sub>2</sub> », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 468, janv. 2016.
- [169] J. N. Coleman, « Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene », *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, n° 1, p. 14-22, janv. 2013.
- [170] B. P. Grady, *Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [171] L. H. Thompson et L. K. Doraiswamy, « Sonochemistry: Science and Engineering », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, n° 4, p. 1215-1249, avr. 1999.
- [172] M. J. Mckelvy, W. S. Claunsinger, et G. Ouvrard, « Titanium Disulfide », in *Inorganic Syntheses*, D. W. Murphy et L. V. Interrante, Éd. John Wiley & Sons, Inc., 1995, p. 28-32.
- [173] C. Wan, R. Tian, A. B. Azizi, Y. Huang, Q. Wei, R. Sasai, S. Wasusate, T. Ishida, et K. Koumoto, « Flexible thermoelectric foil for wearable energy harvesting », *Nano Energy*, vol. 30, n° Supplement C, p. 840-845, déc. 2016.
- [174] R. Aksoy, E. Selvi, R. Knudson, et Y. Ma, « A high pressure x-ray diffraction study of titanium disulfide », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, n° 2, p. 025403, 2009.
- [175] J. A. F. Plateau, « On the recent theories of the constitution of jets of liquid issuing from circular orifices », *Philos. Mag.*, vol. 12, n° 286, 1856.

- [176] Lord Rayleigh, « On The Instability Of Jets », *Proc. Lond. Math. Soc.*, vol. s1-10, n° 1, p. 4-13, nov. 1878.
- [177] S. D. Hoath, *Fundamentals of Inkjet Printing: The Science of Inkjet and Droplets*. John Wiley & Sons, 2016.
- [178] R. G. Sweet, « High Frequency Recording with Electrostatically Deflected Ink Jets », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 36, p. 131-136, févr. 1965.
- [179] H. P. Le, « Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology », *J. Imaging Sci. Technol.*, vol. 42, n° 1, p. 49-62, janv. 1998.
- [180] P.-M. Gassin, « Interfaces Liquides/Liquides Actives: Apport de l'Optique Non Linéaire et de la Tensiométrie. », phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2013.
- [181] C. Maze et G. Burnet, « A non-linear regression method for calculating surface tension and contact angle from the shape of a sessile drop », *Surf. Sci.*, vol. 13, p. 451-470, févr. 1969.
- [182] Y. Yuan et T. R. Lee, « Contact Angle and Wetting Properties », in *Surface Science Techniques*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013, p. 3-34.
- [183] R. A. Street, W. S. Wong, S. E. Ready, M. L. Chabinyk, A. C. Arias, S. Limb, A. Salleo, et R. Lujan, « Jet printing flexible displays », *Mater. Today*, vol. 9, n° 4, p. 32-37, avr. 2006.
- [184] R. C. Daniel et J. C. Berg, « Spreading on and penetration into thin, permeable print media: application to ink-jet printing », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 123-126, p. 439-469, nov. 2006.
- [185] L. Nilsson et S. Stenström, « A study of the permeability of pulp and paper », *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 23, n° 1, p. 131-153, févr. 1997.
- [186] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, et D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. New York: Springer-Verlag, 2004.
- [187] J. Chung, S. Ko, C. P. Grigoropoulos, N. R. Bieri, C. Dockendorf, et D. Poulikakos, « Damage-Free Low Temperature Pulsed Laser Printing of Gold Nanoinks On Polymers », *J. Heat Transf.*, vol. 127, n° 7, p. 724-732, janv. 2005.
- [188] A. A. Khalate, X. Bombois, R. Babuška, H. Wijshoff, et R. Waarsing, « Performance improvement of a drop-on-demand inkjet printhead using an optimization-based feedforward control method », *Control Eng. Pract.*, vol. 19, n° 8, p. 771-781, août 2011.
- [189] K. S. Kwon, « Waveform Design Methods for Piezo Inkjet Dispensers Based on Measured Meniscus Motion », *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 18, n° 5, p. 1118-1125, oct. 2009.
- [190] K.-S. Kwon et W. Kim, « A waveform design method for high-speed inkjet printing based on self-sensing measurement », *Sens. Actuators -Phys. - Sens. ACTUATOR -PHYS*, vol. 140, p. 75-83, oct. 2007.
- [191] « N-METHYLFORMAMIDE | CAMEO Chemicals | NOAA ». [En ligne]. Disponible sur: <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/20654>.
- [192] J. Livage, « Vanadium pentoxide gels », *Chem. Mater.*, vol. 3, n° 4, p. 578-593, juill. 1991.
- [193] B. M. Reddy, S. Mehdi, et E. P. Reddy, « Dispersion and thermal stability of vanadium oxide catalysts supported on titania-silica mixed oxide », *Catal. Lett.*, vol. 20, n° 3-4, p. 317-327, sept. 1993.

- [194] W. Lee, M. Song, S. Park, S. Nam, J. Seo, H. Kim, et Y. Kim, « Acidity-Controlled Conducting Polymer Films for Organic Thermoelectric Devices with Horizontal and Vertical Architectures », *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 33795, sept. 2016.
- [195] A. K. Menon et S. K. Yee, « Design of a polymer thermoelectric generator using radial architecture », *J. Appl. Phys.*, vol. 119, n° 5, p. 055501, févr. 2016.
- [196] J. P. Rojas, D. Singh, D. Conchouso, A. Arevalo, I. G. Foulds, et M. M. Hussain, « Stretchable helical architecture inorganic-organic hetero thermoelectric generator », *Nano Energy*, vol. 30, n° Supplement C, p. 691-699, déc. 2016.
- [197] M. Gomez, R. Reid, B. Ohara, et H. Lee, « Influence of electrical current variance and thermal resistances on optimum working conditions and geometry for thermoelectric energy harvesting », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 17, p. 174908, mai 2013.
- [198] P. M. Mayer et R. J. Ram, « Optimization of Heat Sink–Limited Thermoelectric Generators », *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.*, vol. 10, n° 2, p. 143-155, juill. 2006.
- [199] R. McCarty, « Thermoelectric Power Generator Design for Maximum Power: It's All About ZT », *J. Electron. Mater.*, vol. 42, n° 7, p. 1504-1508, juill. 2013.
- [200] J. W. Stevens, « Optimal design of small  $\Delta T$  thermoelectric generation systems », *Energy Convers. Manag.*, vol. 42, n° 6, p. 709-720, avr. 2001.
- [201] C. Wu, « Analysis of waste-heat thermoelectric power generators », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 16, n° 1, p. 63-69, janv. 1996.
- [202] C. Wu et R. L. Kiang, « Finite-time thermodynamic analysis of a Carnot engine with internal irreversibility », *Energy*, vol. 17, n° 12, p. 1173-1178, déc. 1992.
- [203] D. M. Rowe et G. Min, « Evaluation of thermoelectric modules for power generation », *J. Power Sources*, vol. 73, n° 2, p. 193-198, juin 1998.
- [204] S. W. Angrist, *Direct energy conversion*. Allyn and Bacon, 1982.
- [205] M. Dannowski, W. Beckert, L. Wagner, et H. P. Martin, « 3D-Model of Asymmetric Thermo-Electric Generator Modules for High Temperature Applications », *Proc. 2013 COMSOL Conf. Rotterdam*, 2013.
- [206] M. Jaegle, « Multiphysics Simulation of Thermoelectric Systems Modeling of Peltier Cooling and Thermoelectric Generation », *Proc. COMSOL Conf. 2008 Hann.*, 2008.
- [207] S. P. Yushanov, L. T. Gritter, J. S. Crompton, et K. C. Koppenhoefer, « Multiphysics analysis of thermoelectric phenomena », *Proc. 2011 COMSOL Conf.*, 2011.
- [208] K. Pietrzyk, J. Soares, B. Ohara, et H. Lee, « Power generation modeling for a wearable thermoelectric energy harvester with practical limitations », *Appl. Energy*, vol. 183, n° Supplement C, p. 218-228, déc. 2016.
- [209] J.-H. Meng, X.-X. Zhang, et X.-D. Wang, « Characteristics analysis and parametric study of a thermoelectric generator by considering variable material properties and heat losses », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 80, n° Supplement C, p. 227-235, janv. 2015.
- [210] W. Li, M. C. Paul, J. Siviter, A. Montecucco, A. R. Knox, T. Sweet, G. Min, H. Baig, T. K. Mallick, G. Han, D. H. Gregory, F. Azough, et R. Freer, « Thermal performance of two heat exchangers for thermoelectric generators », *Case Stud. Therm. Eng.*, vol. 8, n° Supplement C, p. 164-175, sept. 2016.
- [211] F. Jonas, W. Krafft, et B. Muys, « Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties », *Macromol. Symp.*, vol. 100, n° 1, p. 169-173, oct. 1995.

- [212] C. Y. Ho, R. W. Powell, et P. E. Liley, « Thermal Conductivity of the Elements », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 1, n° 2, p. 279-421, avr. 1972.
- [213] R. A. Matula, « Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 8, n° 4, p. 1147-1298, oct. 1979.
- [214] A. Bitschi, « Modelling of thermoelectric devices for electric power generation », *Swiss Fed. Inst. Technol. Zurich*, vol. PhD thesis, 2009.
- [215] H. Lee, « Optimal design of thermoelectric devices with dimensional analysis », *Appl. Energy*, vol. 106, p. 79-88, juin 2013.
- [216] M. T. Dunham, M. T. Barako, S. LeBlanc, M. Asheghi, B. Chen, et K. E. Goodson, « Power density optimization for micro thermoelectric generators », *Energy*, vol. 93, p. 2006-2017, déc. 2015.
- [217] Y. Apertet, H. Ouerdane, O. Glavatskaya, C. Goupil, et P. Lecœur, « Optimal working conditions for thermoelectric generators with realistic thermal coupling », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 97, n° 2, p. 28001, 2012.
- [218] T. L. Floyd, *Principles of electric circuits*, 5th ed. Upper Saddle River, N.J : Prentice Hall, 1997.
- [219] P. Horowitz et W. Hill, *The Art of Electronics*. Cambridge University Press, 2015.
- [220] Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil, et P. Lecœur, « Internal convection in thermoelectric generator models », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 395, n° 1, p. 012103, 2012.
- [221] I. Dani, A. Roch, L. Stepien, C. Leyens, M. Greifzu, et M. Lukowicz, « Energy Turnaround: Printing of Thermoelectric Generators », présenté à 6th Programming Languages for Manufacturing (PROLAMAT), 2013, vol. AICT-411, p. 181-184.
- [222] X. Hu, A. Yamamoto, M. Ohta, et H. Nishiate, « Measurement and simulation of thermoelectric efficiency for single leg », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 86, n° 4, p. 045103, avr. 2015.
- [223] S. Lemonnier, C. Goupil, J. Noudem, et E. Guilmeau, « Four-leg  $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$  unileg thermoelectric device », *J. Appl. Phys.*, vol. 104, n° 1, p. 014505, juill. 2008.
- [224] W. Liu, X. Yan, G. Chen, et Z. Ren, « Recent advances in thermoelectric nanocomposites », *Nano Energy*, vol. 1, n° 1, p. 42-56, janv. 2012.
- [225] S. Paengson, « Uni-leg and  $\pi$ -shape thermoelectric cells », janv. 2016.
- [226] T. Nemoto, T. Iida, J. Sato, T. Sakamoto, T. Nakajima, et Y. Takanashi, « Power Generation Characteristics of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  Uni-Leg Thermoelectric Generator », *J. Electron. Mater.*, vol. 41, n° 6, p. 1312-1316, juin 2012.
- [227] T. Nemoto, T. Iida, J. Sato, Y. Oguni, A. Matsumoto, T. Miyata, T. Sakamoto, T. Nakajima, H. Taguchi, K. Nishio, et Y. Takanashi, « Characteristics of a Pin-Fin Structure Thermoelectric Uni-Leg Device Using a Commercial n-Type  $\text{Mg}_2\text{Si}$  Source », *J. Electron. Mater.*, vol. 39, n° 9, p. 1572-1578, sept. 2010.
- [228] S. K. Yee, S. LeBlanc, K. E. Goodson, et C. Dames, « \$ per W metrics for thermoelectric power generation: beyond ZT », *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n° 9, p. 2561-2571, août 2013.



## Références personnelles et interventions.

---

### **Liste des congrès.**

« *N-type Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)/V2O5 hybrid material obtained by intercalation for flexible thermoelectric devices* », conférence internationale ICOT (2016), Kyoto, Japon, 18-20 janvier 2016

« *N-type Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)/V2O5 hybrid material obtained by intercalation for flexible thermoelectric devices* », réunion nationale Labex-Xlim, Limoges, France, 7 juin, 2016

« *Générateur thermoélectrique flexible imprimé sur papier à base de matériaux organiques et hybrides.* », conférence nationale GIS Thermoélectricité, Lyon, France, 24-25 novembre 2016

« *Générateur thermoélectrique flexible imprimé sur papier à base de matériaux organiques et hybrides.* », conférence nationale SPIC, Limoges, France, 16-20 octobre 2017

### **Bibliographie personnelle.**

Ferhat S, Domain C, Vidal J, Noël D, Ratier B, Lucas B. Organic thermoelectric devices based on a stable n-type nanocomposite printed on paper. *Sustain Energy Fuels*. 19 déc 2017; 2(1):199-208

Ferhat S, Domain C, Vidal J, Noël D, Ratier B, Lucas B. Asymmetric and “Accordion” design of flexible thermoelectric devices based on high performance n-type nanocomposite printed on paper. - EN COURS DE REALISATION.

# **Annexes.**

## Annexes

---

Annexe 1. Semi-conducteurs inorganiques.....	192
Annexe 2. Oxyde de graphène et pentoxyde de vanadium. ....	199
Annexe 3. Test de refroidissement d'un dispositif à base de $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .....	203

## Annexe 1. Semi-conducteurs inorganiques.

### A. 1. 1. Notions fondamentales sur la physique des semi-conducteurs et la théorie des bandes d'énergies. [5]–[8]

Le transport de charges dans un matériau se produit grâce aux porteurs de charge et leur déplacement est à l'origine de courants électriques. Le type de porteur de charge le plus couramment rencontré est l'électron, surtout dans les métaux. Dans les semi-conducteurs, en revanche, on rencontre en plus des électrons un second type de porteurs de charge : les trous. L'application du formalisme newtonien, appelé aussi la mécanique classique ne suffit pas pour décrire les propriétés des systèmes de dimensions atomiques. C'est pourquoi le modèle classique doit être abandonné au profit de modèles plus conformes aux prévisions de la mécanique quantique. De ce fait dans un atome isolé, chaque électron possède une certaine quantité d'énergie (Fig. A. 1. 1 (a)), et est contraint d'occuper un certain niveau d'énergie (dont chacun correspond à un état stationnaire défini). Il y a donc *quantification* de l'énergie. Lorsque l'électron a émis ou absorbé une quantité d'énergie correspondant à la différence d'énergie entre deux états stationnaires, l'électron se déplacera d'un état à l'autre.

De façon conceptuelle, en rapprochant  $N$  atomes ensemble, les forces interatomiques conduisent à un recouvrement d'orbitales atomiques et à un élargissement d'énergies permises. Cet élargissement dresse des *bandes d'énergies* – un ensemble d'états d'énergie permis faiblement espacés (Fig. A. 1. 1 (b)). La bande d'énergie la plus haute, contenant les électrons ayant une température supérieure au zéro absolu, est appelée *bande de conduction*, tandis que la bande d'énergie inférieure est nommée *bande de valence*. Dans les matériaux isolants et les semi-conducteurs, les deux bandes sont séparées par une bande interdite ( $E_g$ ), appelée aussi *gap*, typiquement de quelques eV pour les semi-conducteurs. Les porteurs de charge sont associés aux électrons (états remplis) dans la bande de conduction, et aux trous (états vides) dans la bande de valence. Lors du remplissage de ces états d'énergies permis, les électrons et les trous tendent vers les états inoccupés d'énergies inférieures. Par convention, l'énergie des électrons augmente vers le haut de l'ordonnée, et l'énergie des trous augmente vers le bas de l'ordonnée. A noter que par le principe d'exclusion de Pauli, les niveaux d'énergie sont restreints qu'à deux électrons. Il en découle que les électrons remplissent tout d'abord la bande de valence. Dans un semi-conducteur intrinsèque ayant une température proche du zéro absolu ( $T = 0K$ ), la bande de valence est entièrement remplie d'électrons et la bande de conduction est complètement vide d'électrons (Fig. A. 1. 1 (c)).

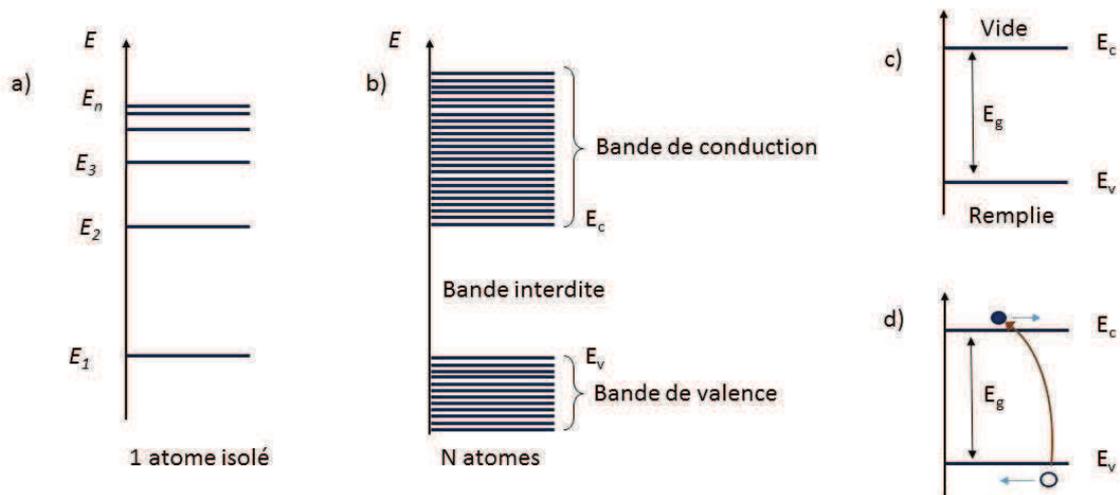


Figure A. 1. 1. Diagrammes d'énergies : a) d'un atome isolé, b) N atomes et formation de bandes, c) Bande de valence, bande de conduction et band gap, d) excitation d'un électron et son passage de la bande de valence vers la bande de conduction.

Sous l'effet d'une perturbation électrique, les charges peuvent se déplacer librement dans leurs bandes d'énergies correspondantes sans que la concentration des porteurs soit modifiée à l'intérieur d'une même bande donnée. Il est cependant impossible d'obtenir un courant si la bande de valence est entièrement remplie d'électrons et la bande de conduction est complètement vide. Ceci est lié à l'absence de porteurs de charge. Sous l'effet d'une excitation plus intense, on va modifier la concentration des porteurs à l'intérieur d'une bande même: des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence (Fig. A. 1. 1 (d)). Un trou est un état vide qui peut se mouvoir plutôt librement. De ce fait, les semi-conducteurs possèdent deux types de porteurs de charge : les électrons (chargés négativement) et les trous (chargés positivement).

L'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction requiert une énergie équivalente à  $E_g$ .  $E_g$  est le paramètre principal dans la différenciation et la classification des matériaux. Pour les  $E_g$  larges (supérieurs à 5 eV), le matériau est considéré comme isolant car très peu de porteurs de charge existent dans les isolants et, en conséquence, le matériau est électriquement un mauvais conducteur. Dans le cas des métaux, le gap est inexistant ou quasi-inexistant vu le recouvrement de la bande de valence avec la bande de conduction. Les semi-conducteurs, quant à eux, sont considérés comme des matériaux intermédiaires entre métaux et isolants, puisqu'ils possèdent une énergie de gap inférieure à 5 eV. Dans le cas des semi-conducteurs, à température ambiante, l'énergie thermique est suffisante pour exciter un nombre modéré d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction ; la figure A. 1. 2 résume la classification de matériaux en fonction du gap.

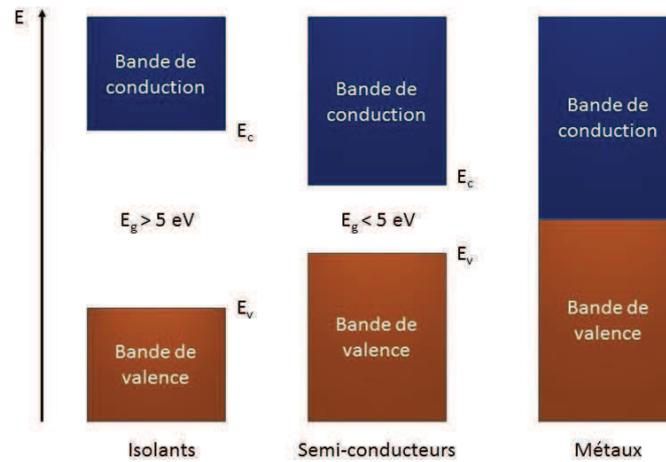


Figure A. 1. 2. La classification des matériaux (isolants, semi-conducteurs, métaux) est déterminée par la largeur du gap.

### A. 1. 1. 2. Mécanismes du dopage.

L'incorporation d'un nombre contrôlé de certaines impuretés dans un semi-conducteur augmente soit la concentration d'électrons soit la concentration de trous. Cette manipulation du nombre de porteurs de charge est appelée *dopage* du semi-conducteur. Considérons l'exemple du dopage du cristal de silicium comme illustré sur la figure A. 1. 3. Quand un atome de Si est remplacé par un élément de la colonne V (par exemple le phosphore) avec cinq électrons de valence, quatre électrons de valence sur cinq se lieront avec les quatre atomes de Si voisins. Le cinquième électron sera faiblement lié à l'élément incorporé (phosphore). De ce fait, l'élément de la colonne V incorporé (phosphore) *donne* un électron, et est appelé donc *donneur*. En revanche, si l'élément incorporé est un élément de la colonne III (bore) avec trois électrons de valence, les liaisons avec les atomes de Si voisins ne sont pas complétées par manque d'un électron de valence. En conséquence, l'atome de la colonne III incorporé *acceptera* un électron d'une liaison Si voisine, créant ainsi un trou. L'atome incorporé ici est appelé *donneur*.

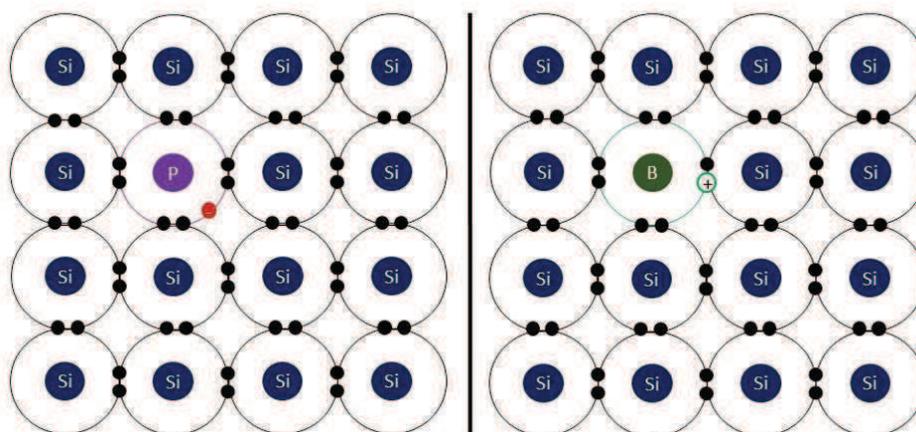


Figure A. 1. 3. Processus de dopage d'un cristal de Silicium (Si). Dopage n par phosphore (gauche), dopage p par bore (droite).

Le cinquième électron n'est que faiblement lié à l'atome donneur et il suffit généralement d'une énergie autour de 0,1 eV pour casser cette faible liaison et rendre possible le déplacement

des porteurs de charge libres. Ainsi l'apport thermique provenant de la température ambiante est généralement suffisant pour exciter l'électron vers la bande de conduction et lui permettre de se mouvoir librement dans le matériau (porteur de charge négative). On peut donc conclure que lors du dopage n un état d'énergie permis  $E_D$  apparaît juste en-dessous de la bande de conduction comme illustré sur la figure A. 1. 4(a).

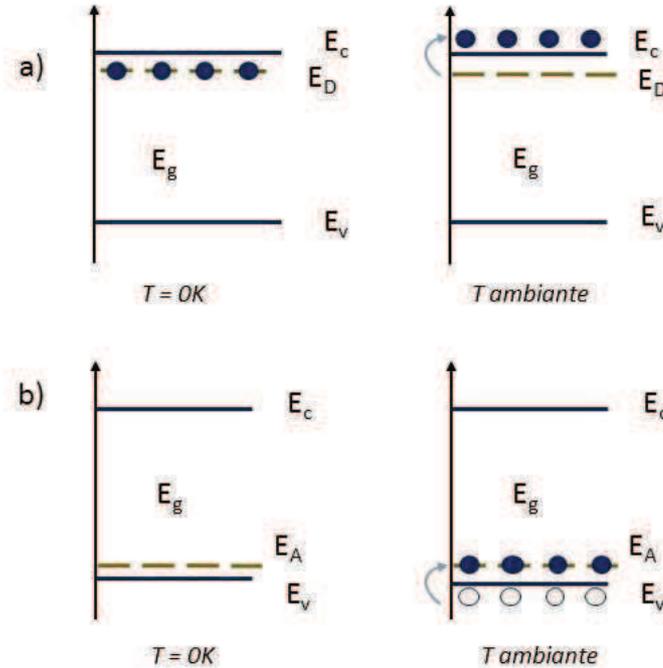


Figure A. 1. 4. Introduction d'états supplémentaires lors du dopage. a) Dopage n et introduction d'état donneur  $E_D$ , b) dopage p et introduction d'état accepteur  $E_A$ .

Dans le cas des accepteurs (dopage p), la situation est analogue (fig. A. 1. 4(b)). L'accepteur introduit un état d'énergie permis dans la bande interdite juste au-dessus de la bande de valence. A  $T = 0 K$ , l'état est vide et la bande de valence est complètement remplie. À température ambiante, les électrons de la bande de valence s'excitent vers l'état accepteur  $E_A$ , créant ainsi des états vides (ou trous) dans la bande de valence. Ces trous peuvent se déplacer de manière libre dans le matériau, devenant ainsi des porteurs de charges positives.

### A. 1. 2. Distribution d'états et de porteurs.

Il est important de pouvoir évaluer la concentration de porteurs de charge et leur distribution en fonction des énergies des bandes.

La densité d'état  $g(E)$  nous informe sur la distribution des états permis en fonction de leurs énergies. Les densités d'états près des bords des bandes de conduction et de valence sont données par les relations suivantes [6], [7]:

$$g_C(E) = \frac{m_n^* \sqrt{2m_n^* (E - E_C)}}{\pi^2 \hbar^3} \quad (E \geq E_C) \quad (\text{Eq. A. 1. 1.})$$

$$g_V(E) = \frac{m_p^* \sqrt{2m_p^* (E_V - E)}}{\pi^2 \hbar^3} \quad (E \leq E_V) \quad (\text{Eq. A. 1. 2.})$$

où  $m_p^*$  et  $m_n^*$  sont respectivement les masses effectives des trous et des électrons et  $\hbar$  est la constante de Planck réduite.

Pour décrire la distribution des électrons, on utilise la fonction de Fermi-Dirac  $f(E)$  qui exprime la probabilité qu'un état d'énergie  $E$  soit occupé par un électron :

$$f(E) = \frac{1}{1+e^{(E-E_F)/k_B T}} \quad (\text{Eq. A. 1. 3.})$$

Où  $E_F$  est l'énergie de Fermi, et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Le niveau de Fermi est un niveau énergétique dont la probabilité d'occupation par un électron est de  $\frac{1}{2}$  (50%).

La fonction de Fermi est une fonction statistique générale associée aux électrons. Bien que souvent introduite dans les cas des semi-conducteurs, elle s'applique aussi aux autres types de matériaux tels que les isolants et les métaux. Cependant,  $f(E)$  s'applique seulement dans des conditions d'équilibre thermodynamique. La dépendance de la fonction de Fermi vis-à-vis de l'énergie est illustrée dans la figure A. 1. 5. Dans le cas où  $T = 0\text{K}$  (fig. A. 1. 5 (a)), tous les états d'énergies en-dessous de  $E_F$  seront occupés, alors que pour des énergies supérieures à  $E_F$ , les états seront vides. Il y a une coupure nette au niveau de Fermi entre niveau occupés et vides. Dans le cas où  $T > 0\text{K}$  (figure I. 5. (b)), la coupure est moins abrupte. La probabilité de remplissage pour  $E > E_F$  décroît exponentiellement avec l'énergie ; pour  $E < E_F$ , la fonction de Fermi tend vers l'unité. La distribution des trous suit une loi similaire exprimée sous forme

$$\text{de } 1 - f(E) = 1 - \frac{1}{1+e^{(E-E_F)/k_B T}}.$$

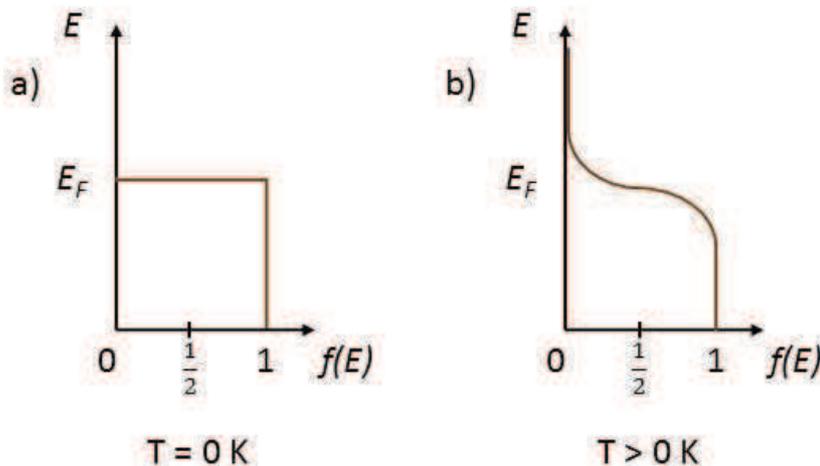


Figure A. 1. 5. Profil de la fonction de Fermi a) au zéro absolu b) à température supérieure au zéro absolu.

Ayant défini la notion de distribution d'états de bandes et leur probabilité de remplissage, nous pouvons en déduire la distribution de porteurs dans les bandes d'énergies, qui est donnée par la multiplication de la densité d'états par leur probabilité d'occupation.

Ainsi les densités totales des électrons situés dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence sont données par les relations suivantes :

$$n = \int_{E_c}^{E_{haut}} g_c(E) f(E) dE \quad (\text{Eq. A. 1. 4.})$$

$$p = \int_{E_{bas}}^{E_v} g_v(E) [1 - f(E)] dE \quad (\text{Eq. A. 1. 5.})$$

Les expressions explicites et générales (c'est-à-dire pour tout positionnement du niveau de Fermi) des concentrations de charges sont complexes et fastidieuses. Cependant on peut

assimiler la distribution de Fermi-Dirac à la distribution de Boltzmann, en restreignant les valeurs de  $E_F$  à  $E_V + 3k_B T \leq E_F \leq E_C - 3k_B T$ . Ainsi, nous obtenons des expressions simplifiées et applicables dans la grande majorité des cas :

$$n = N_C e^{(E_F - E_C)/k_B T} \quad (\text{Eq. A. 1. 6.})$$

$$p = N_V e^{(E_V - E_F)/k_B T} \quad (\text{Eq. A. 1. 7.})$$

où  $N_C = 2 \left( \frac{m_n^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$  et  $N_V = 2 \left( \frac{m_p^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$  sont respectivement les densités « effectives » des états de la bande de conduction et de valence.

Les courbes de la fonction de Fermi, de la densité d'états et de la distribution de porteurs de charge pour des semi-conducteurs intrinsèques, dopés p et dopés n sont représentées dans la figure A. 1. 6.

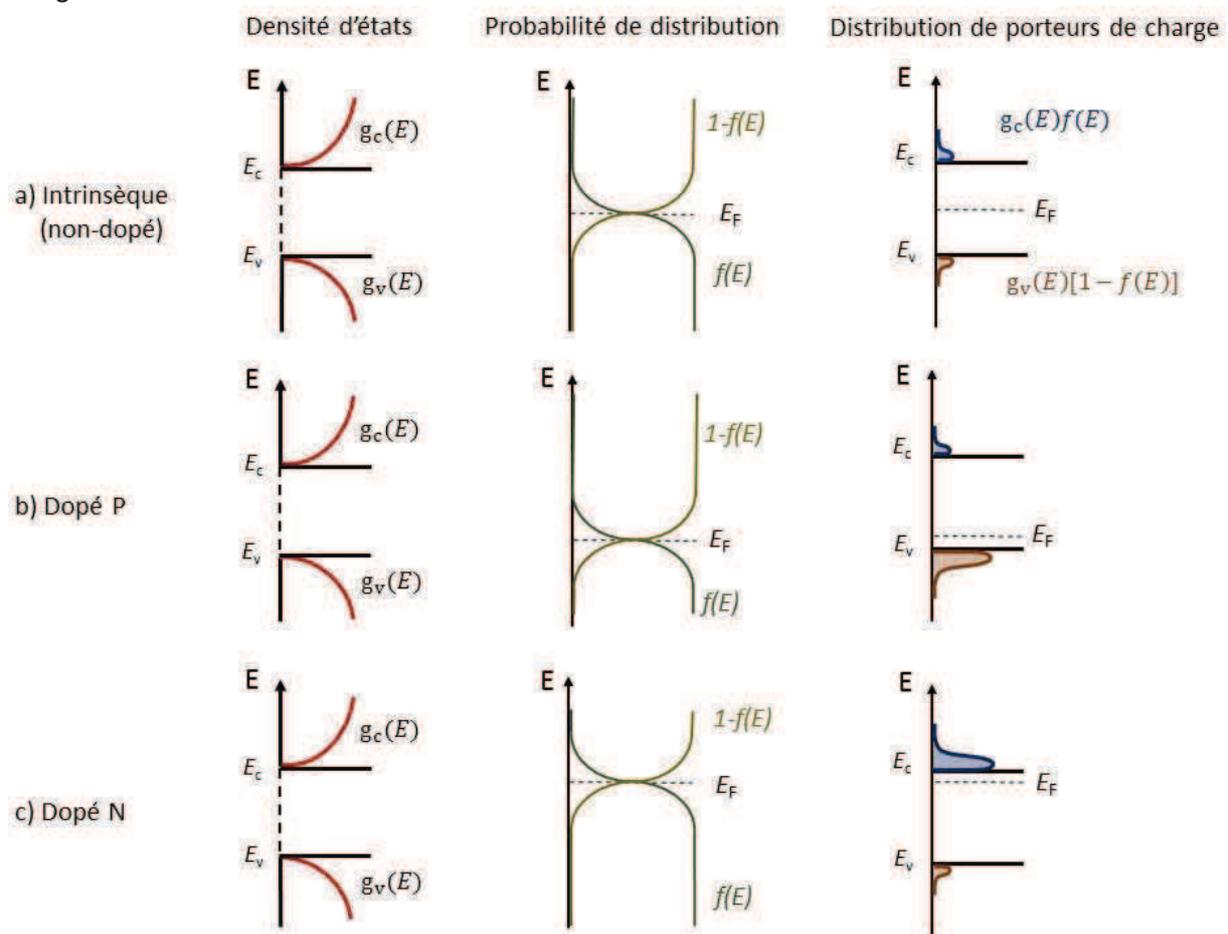


Figure A. 1. 6. Profil de la densité d'états, de la fonction de Fermi et de la concentration des porteurs de charge : a) SC intrinsèque, b) SC dopé P, c) SC dopé N.

Le positionnement du niveau de Fermi dépend du type et de la concentration du dopage. Pour un semi-conducteur intrinsèque,  $E_F$  est situé au centre du gap. Lors du dopage n,  $E_F$  se rapproche de la bande de conduction et lors du dopage p, de la bande de valence. En considérant cela, on peut trouver une forme des équations (A. 1. 6.) et

(A. 1. 7.) plus couramment utilisée dans l'analyse des dispositifs semi-conducteurs [5]–[8]:

$$n = n_i e^{(E_F - E_i)/k_B T} \quad (\text{Eq. A. 1. 8.})$$

$$p = n_i e^{(E_i - E_F)/k_B T} \quad (\text{Eq. A. 1. 9.})$$

où  $n_i$  et  $E_i$  sont la concentration de porteurs de charge et le niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque. Par ailleurs,  $np = n_i^2 = \text{Const.}$

## **Annexe 2. Oxyde de graphène et pentoxyde de vanadium.**

L'expérience que nous nous sommes proposés a consisté à insérer des plans d'oxyde de graphène (GO) dans l'espace inter-planaire de  $V_2O_5$  afin d'étudier les performances thermoélectriques du matériau hybride résultant. Nous avons espéré, d'une part, réduire la conductivité thermique du graphène ; en effet, les interfaces entre GO et la matrice diffusent les phonons lors de leur propagation, ce qui réduit considérablement la conductivité thermique de l'hybride par rapport au GO seul. D'autre part, nous nous sommes attendus à une augmentation de la conductivité électrique du  $V_2O_5$  par l'insertion du graphène.

Ici nous avons utilisé le xérogel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  comme matériau hôte. C'est une matrice de type n stable et son procédé de fabrication se fait entièrement par voie liquide.

Suite aux expériences effectuées avec le  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , nous pouvons dire que nous maîtrisons sa fabrication, son adaptation au procédé d'impression et sa caractérisation.

### **▪ Méthode expérimentale.**

La méthode de production du xérogel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  est la même que celle employée dans la section III. 1. du chapitre II de cette thèse. La poudre de  $V_2O_5$  (99.99%, Alfa Aesar) a été dissoute dans une solution de peroxyde d'hydrogène (30% aq., Sigma Aldrich) dilué davantage dans l'eau avec un ratio volumique de 1 :5. Les particules de GO sont dispersées directement dans la solution jaune clair à l'aide d'un bain à ultrason avant la formation du  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ . L'insertion du GO entre les plans de  $V_2O_5$  se réalise pendant la formation du xérogel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .

Les couches sont déposées sur des substrats de verre et soumises à un recuit thermique dans une atmosphère inerte (azote). Le but du recuit est de tenter de réduire le GO intégré au sein du  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  et d'expulser l'oxygène des plans du graphène.

Les paramètres que nous avons variés :

- Concentration (massique) de GO par rapport à la poudre de  $V_2O_5$  : 1%, 5%, 10%.
- Températures de recuit : 200°C, 300°C.
- Temps de recuit : 1h, 2h, 3h. Pour le temps de recuit, nous avons trouvé qu'une heure de recuit (1h) est suffisante : les performances thermoélectriques des échantillons se stabilisaient après une heure de recuit.

### **▪ Résultats.**

La figure A. 2. 1. montre l'évolution des performances thermoélectriques du  $(GO)_xV_2O_5$  en fonction des concentrations massiques après un recuit à 300°C:

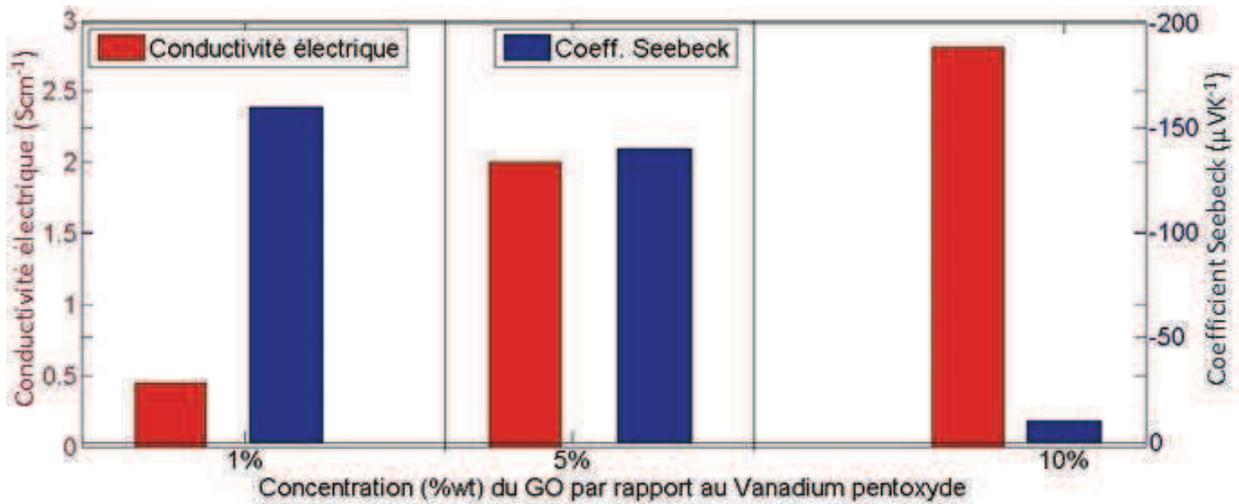


Figure A. 2. 1. Conductivité électrique et Coefficient Seebeck du (GO)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la quantité de GO ajoutée (rapport massique en pourcentage GO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) après un recuit à 300°C.

On voit d'après la figure A. 2. 1. que la conductivité électrique augmente avec la concentration du GO : elle part de  $0,35 \pm 0,05$  S/cm pour 1% de GO et va jusqu'à  $2,8 \pm 0,3$  S/cm pour 10% de GO. Le pouvoir thermoélectrique, quant à lui, diminue avec la concentration : on passe de  $-160 \pm 20$  μVK<sup>-1</sup> pour 1% à  $-10 \pm 5$  μVK<sup>-1</sup> pour 10%. Cette évolution de ces paramètres présente des similitudes avec l'évolution de l'hybride (PEDOT)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la concentration de l'EDOT ajouté et pourrait être l'indice d'un processus de réduction du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grâce au recuit du GO inséré. Des analyses DRX doivent être réalisées pour vérifier que l'intercalation du GO entre les feuillets de l'oxyde du vanadium a bien eu lieu.

La figure A. 2. 2. montre l'évolution du facteur de puissance en fonction du GO ajouté :

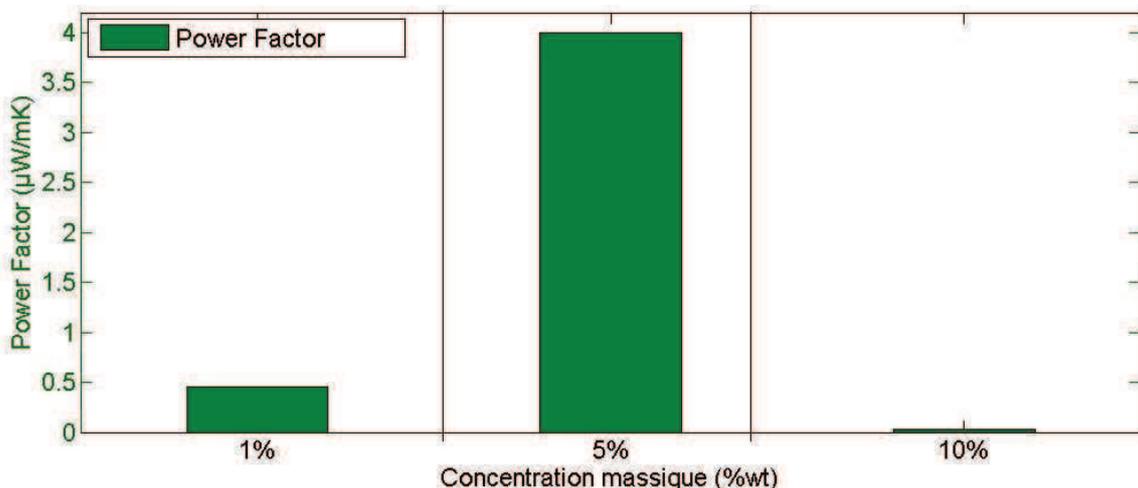


Figure A. 2. 2. Facteur de puissance du (GO)<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la quantité de GO ajoutée (rapport massique en pourcentage GO/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

La concentration de 5% montre un PF de  $4 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , qui est bien plus important que pour les deux autres concentrations étudiées : 0,45 pour 1% et  $< 0,1$  pour 10%. On peut en conclure que la concentration optimale se situe entre 1% et 10% de concentration massique du GO.

L'effet de la température de recuit sur les performances est présenté dans les figures A. 2. 3. et A. 2. 4. :

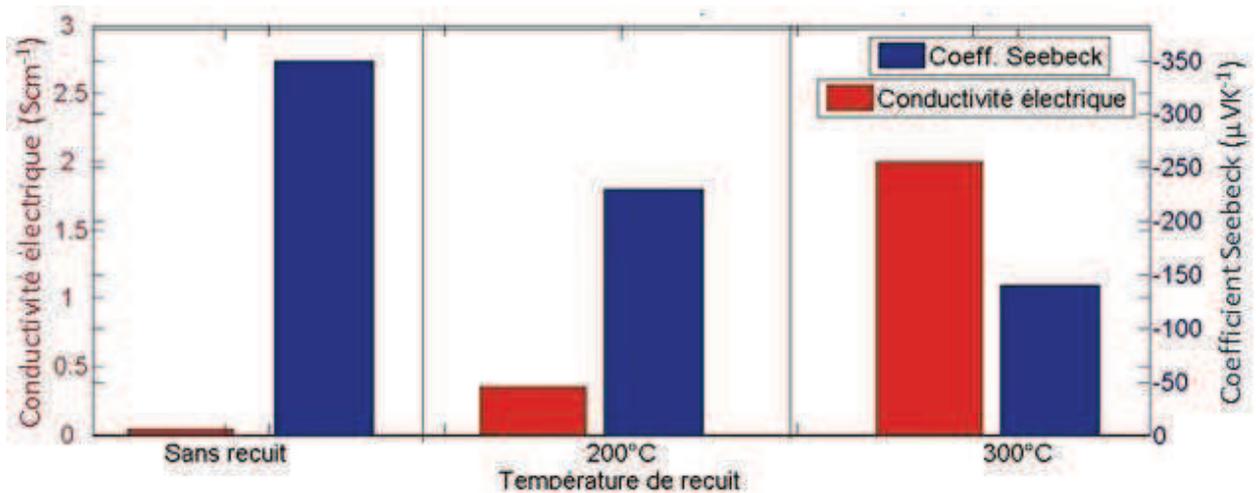


Figure A. 2. 3. Conductivité électrique et Coefficient Seebeck du  $(\text{GO})_x\text{V}_2\text{O}_5$  en fonction de la température de recuit : sans recuit, 200° C, 300° C. Concentration massique de 5%.

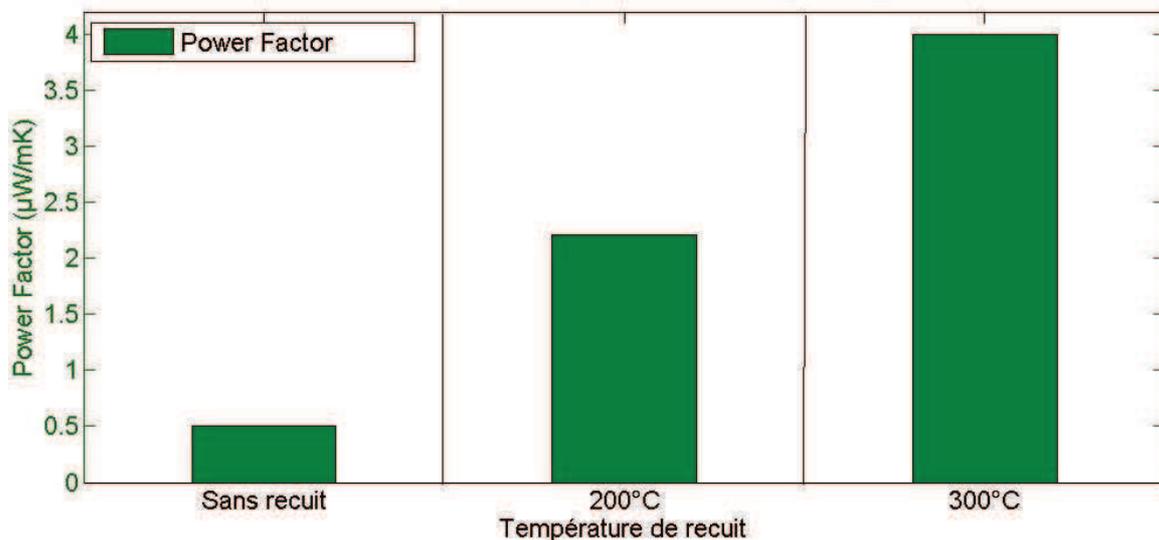


Figure A. 2. 4. Facteur de puissance du  $(\text{GO})_x\text{V}_2\text{O}_5$  en fonction de la température de recuit : sans recuit, 200° C, 300° C. Concentration massique de 5%.

Globalement, la conductivité électrique augmente avec la température de recuit ; pour 300°C,  $\sigma$  augmente d'un facteur 10 environ (de 0,34 à 2  $\text{Scm}^{-1}$ ). En revanche, le coefficient Seebeck diminue légèrement avec la température de recuit ; à 300°C S est réduit de moitié. On pourrait imaginer que le recuit active une réaction d'oxydo-réduction entre le GO et le pentoxyde de vanadium. Il est probable aussi que le recuit provoque une réduction thermique du GO en éjectant les molécules d'oxygène. De manière générale, le facteur de puissance augmente avec la température de recuit, et pour 300°C il atteint 4  $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Les recuits au-delà de 300°C ont dégradé les échantillons.

On obtient donc des améliorations en terme de performances thermoélectriques lors de la dispersion du GO dans une matrice de  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (5% rapport massique  $\text{GO}/\text{V}_2\text{O}_5$ ) et de recuit à 300°C sous atmosphère inerte: on observe une augmentation très importante de la conductivité électrique pour une perte en Seebeck plus faible, d'où un PF bien plus intéressant (qui va de  $10^{-3} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à 4  $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Il est important de noter que le PF du  $(\text{GO})_x\text{V}_2\text{O}_5$  (4  $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) est deux fois supérieur au PF du  $(\text{PEDOT})_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$  (2  $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Cependant le procédé de fabrication de  $(\text{GO})_x\text{V}_2\text{O}_5$  a des limites importantes : les températures de recuit

(200°C et 300°C) utilisées dans cette étude sont trop élevées pour envisager la production d'un dispositif basé sur ce matériau hybride. De fait, les substrats flexibles comme le papier et le PET ne pourront pas subir de tels traitements thermiques. Il est donc exclu, pour le moment, d'utiliser ce matériau pour fabriquer un dispositif et une autre voie de fabrication doit être envisagée.

### Annexe 3. Test de refroidissement d'un dispositif à base de $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

Nous présentons ici les résultats des expériences que nous avons réalisées pour tester la possibilité de générer une tension électrique par refroidissement du dispositif.

#### ▪ Méthode expérimentale.

Le montage expérimental est présenté sur la figure A. 3. 1. :

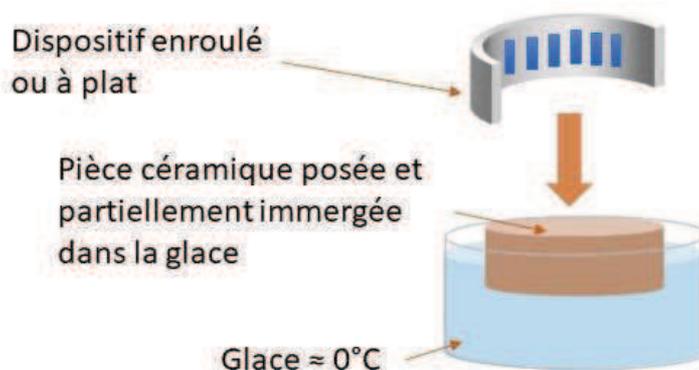


Figure A. 3. 1. Schéma d'application d'une température froide à une extrémité du dispositif.

Le refroidissement est effectué par l'immersion d'une pièce céramique dans de la glace. La température froide appliquée est donc proche de  $0^\circ\text{C}$ . Au moment des mesures, nous avons enregistré que la température de l'air ambiant avoisinait  $22^\circ\text{C}$ . La différence de température entre les extrémités du générateur est donc proche de  $20\text{K}$  ( $\Delta T \approx 20\text{K}$ ). Pour comparaison, le dispositif a été testé avec une source de chaleur appliquée à l'extrémité, toujours avec  $\Delta T \approx 20\text{K}$ .

Les résultats des mesures de  $V_{\text{OC}}$  et des simulations sont présentés dans le tableau A. 3. 1. :

Tableau A. 3. 1. Résultats des mesures de  $V_{\text{OC}}$  lors de l'application de chaleur, lors du refroidissement des dispositifs et résultats des simulations de refroidissement d'un générateur à base de PEDOT:PSS et de  $\text{TiS}_2(\text{HA})_x$ .

Type d'application	Chauffage	Refroidissement $T_{\text{froide}} \approx 0^\circ\text{C}$	Simulations $\Delta T = 20\text{K}$
$V_{\text{OC}}$ (mV)	+6,32	-6,14	6,96

#### ▪ Résultats.

La première observation que nous pouvons faire est que la génération de tension par refroidissement semble expérimentalement réalisable. De plus, la valeur absolue de  $V_{\text{OC}}$  semble être très proche de la valeur simulée, ainsi que de la valeur de  $V_{\text{OC}}$  générée par application de chaleur. On observe un changement de signe de  $V_{\text{OC}}$  par refroidissement, qui devient négatif. Ce changement de polarité de la tension de circuit ouvert confirme l'inversion du rôle de l'air ambiant qui agit en tant que source de chaleur lors du refroidissement (en effet, les porteurs majoritaires de charge prennent la direction opposée lors de leur déplacement).





## **Générateurs thermoélectriques imprimés sur substrats souples à base de matériaux hybrides pour des applications autour de la température ambiante.**

---

Les dispositifs thermoélectriques, légers et flexibles, peuvent être particulièrement intéressants aujourd'hui dans le contexte de l'émergence de l'informatique ubiquitaire, ainsi que de la crise environnementale liée à la consommation d'énergie électrique. Cependant, beaucoup de problèmes doivent encore être résolus pour rendre les dispositifs de récupération de chaleur commercialement viables.

Dans cette thèse nous avons élaboré une méthode de conception et de fabrication par impression jet d'encre de générateurs flexibles à base de semi-conducteurs organiques et hybrides.

En premier lieu, les travaux ont été consacrés au développement de matériaux thermoélectriques efficaces, stables et synthétisés par voie liquide. Les stratégies d'optimisation employées reposent sur la modulation de la concentration de porteurs de charge et le contrôle de la morphologie microscopique du matériau.

En second lieu, nous avons effectué un travail de conception et de modélisation de dispositifs thermoélectriques ainsi que de leurs paramètres géométriques en utilisant des outils numériques. La modélisation numérique a été réalisée par la méthode des éléments finis 3D et par couplage d'effets physiques multidimensionnels.

L'aboutissement de notre projet a été la formulation des matériaux en encres pour la fabrication de générateurs thermoélectriques par la technique de dépôt par impression jet d'encre. Différentes structures et architectures ont été expérimentalement caractérisées et systématiquement comparées aux évaluations numériques.

Ainsi, nous présentons une approche intégrale de conception et de fabrication de dispositifs thermoélectriques opérant à des températures proches de l'ambiant.

---

Mots-clés : électronique imprimée, thermoélectricité, capteurs thermiques, semi-conducteurs organiques et hybrides, simulations, conception de dispositifs, impression jet d'encre

## **Hybrid thermoelectric generators printed on flexible substrates for applications at near room temperature.**

---

Flexible lightweight printed thermoelectric devices can become particularly interesting with the advent of ubiquitous sensing and within the context of current energy and environmental issues. However, major drawbacks of state of the art thermoelectric materials must be addressed to make waste heat recovery devices commercially feasible.

In this PhD thesis, we've elaborated and described a method to fabricate optimized, fully inkjet-printed flexible thermoelectric generators based on organic and hybrid semiconductors. This research project can be divided into three stages:

First is the development of effective, stable and solution-processed p-type and n-type thermoelectric materials. Our effort in optimizing thermoelectric materials were based on modulation of charge carrier concentration and on control of morphology. Second, design and modeling of thermoelectric devices and their geometric parameters using numerical simulation methods. Numerical simulations were based on a 3D-finite element analysis and simulation software for coupled physical problems to model and design thermoelectric devices.

Finally, formulation of materials into ink in order to produce thermoelectric generators by inkjet printing deposition. Various structures and architectures were experimentally characterized and systematically compared to numerical evaluations.

Hence, we produced an extensive study on designing and producing thermoelectric devices operating at near ambient temperature and conditions.

---

Keywords : printed electronics, thermoelectricity, thermal sensors, organic and hybrid semi-conductors, numerical simulations, device design, inkjet printing

