



HAL
open science

Spectroscopie d'impédance non linéaire appliquée aux matériaux et systèmes thermoélectriques

Etienne Thiebaut

► **To cite this version:**

Etienne Thiebaut. Spectroscopie d'impédance non linéaire appliquée aux matériaux et systèmes thermoélectriques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS074 . tel-02145671

HAL Id: tel-02145671

<https://theses.hal.science/tel-02145671>

Submitted on 3 Jun 2019

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.

Spectroscopie d'impédance non linéaire appliquée aux matériaux et systèmes thermoélectriques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à Université Paris-Sud

Ecole doctorale n°575 Electrical, Optical, Bio: PHYSICS AND ENGINEERING (EOBE)
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 16 avril 2019, par

ETIENNE THIÉBAUT

Composition du Jury :

Stefan DILHAIRE Professeur, Université Bordeaux 1 (LOMA)	Rapporteur
Brice GAUTIER Professeur, Insa Lyon (INL)	Rapporteur
Nita DRAGOE Professeur, Université Paris-Sud (ICMMO)	Président
Maria Luisa DELLA ROCCA Maître de conférence, Université Paris-Diderot (LMPQ)	Examineur
Jean-François GUILLEMOLES Directeur de recherche (IPVF)	Examineur
Philippe LECOEUR Professeur, Université Paris-Sud (C2N)	Directeur de thèse
François PESTY Maître de conférence, Université Paris-Sud (C2N)	Co-encadrant
Christophe GOUPIL Professeur, Université Paris-Diderot (LIED)	Co-encadrant
Guillaume GUEGAN STMicroelectronics	Invité

Remerciements

Pour commencer, je souhaite remercier les personnes qui m'ont permis d'effectuer cette thèse au C2N. Mon directeur de thèse, Philippe Lecoœur, et François Pesty qui ont suivi mon travail au sein du C2N, Christophe Goupil au sein du LIED à Paris Diderot et Guillaume Guegan pour son suivi au sein de STMicroelectronics et la grande liberté dont il nous a fait bénéficier sur l'orientation de la thèse.

Je remercie aussi les membres de l'équipe OXIDE qui m'ont accueilli pendant ces trois ans : Thomas Maroutian, qui a pris le temps de relire le manuscrit, Pascal Aubert, Sylvia Matzen et Guillaume Agnus. Pour l'aide obtenue en salle blanche, je souhaite remercier le personnel de la CTU en particulier Nathalie Isaac, David Bouville et Jean-René Coudeville. Pour les échantillons qu'ils ont fournis, je souhaite remercier Jérôme Wolfman et Jamal Ben Youssef. Je souhaite aussi remercier Laurence Stephen et Carole Bonnot pour la partie administrative.

Pour ces moments passés au cours des pauses déjeuner et café, je souhaite remercier les membres des équipes CIMPHONIE : Beatrice Dagens, Navy Yam, Philippe Gogol, Robert Mégy et NOMADE : Thibaut Devolder, Joo-Von Kim, Jean-Paul Adam, Sylvain Eimer. Je remercie aussi tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires : Giovanna Magno, Guillaume Marcaud, Benjamin Leroy, Abdelnour Bénamar, Ngoc-Thi Nguyen, Van-Son Nguyen, Sevag Abedian, Florence Linez, Jean-François Bryche, Jérémy Letang, Paul Bouquin, Jérôme Williame, Louise Desplat, Christian Segnou, Mathias Berciano, Amal Hamdache, Michel Geahel, Alicia Ruiz-Caridad, Martin Zahradnik, Georg Kurij, Amina Aidoub, Hervé Bertin.

En particulier je remercie Loïc Guillemot et Aurore Ecartot avec lesquels j'ai partagé le bureau pendant ces trois années. Pour finir, je souhaite remercier mes amis et ma famille.

Table des matières

Remerciements	iii
Introduction.	1
1 Thermodynamique hors équilibre, thermoélectricité et mesure.	5
1.1 Thermodynamique hors équilibre linéaire : formalisme d'Onsager	5
1.1.1 Thermodynamique hors équilibre	6
1.1.2 Formalisme d'Onsager	8
1.2 Application à la thermoélectricité	10
1.2.1 Les flux couplés en thermoélectricité	10
1.2.2 Identification des coefficients cinétiques	12
1.2.3 Identification des effets thermoélectriques	13
1.3 Du matériau au système thermoélectrique	16
1.3.1 Les matériaux thermoélectriques	17
1.3.2 Les systèmes thermoélectriques	20
1.4 Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques	23
1.4.1 Mesure de la conductivité électrique	24
1.4.2 Mesure de la conductivité thermique par la méthode 3ω	26
1.4.3 Mesures thermoélectriques temporelles	29
1.5 Spectroscopie d'impédance	31
1.5.1 Introduction à la spectroscopie d'impédance	31
1.5.2 Réponse thermique en régime harmonique	32
1.6 Conclusion	35
2 Spectroscopie d'impédance sur des thermocouples	37
2.1 Impédance d'un thermocouple	38
2.1.1 Modélisation d'un thermocouple	38
2.1.2 Influence des pertes par convection	42
2.1.3 Effets non-linéaires dans un thermocouple	45
2.1.4 Comportement asymptotique petite longueur d'onde thermique	50
2.2 Mesure dans le vide sur un thermocouple	53
2.2.1 Caractérisation d'un thermocouple	53

2.2.2	Étude de l'impédance en fonction de la longueur	57
2.2.3	Analyse avec un thermocouple matériau connu / matériau inconnu.	63
2.3	Étude expérimentale de l'influence des pertes par convection	66
2.3.1	Mesure d'un thermocouple à l'air	66
2.3.2	Mesure sur un microthermocouple	70
2.4	Conclusion	72
3	Spectroscopie d'impédance non linéaire	75
3.1	Réponse thermique linéaire et quadratique	76
3.1.1	Équation de la chaleur en régime harmonique	76
3.1.2	Solution de l'équation de la chaleur en condition isotherme	79
3.2	Calcul de l'impédance	84
3.2.1	Impédance non linéaire	84
3.2.2	Influence des contacts	87
3.2.3	Modèle de circuit équivalent	91
3.3	Effets non linéaires supplémentaires	98
3.3.1	Équation de la chaleur en régime quasi stationnaire	100
3.3.2	Termes non linéaires supplémentaires	101
3.3.3	Corrections des effets non linéaires sur la réponse	104
3.4	Résultats expérimentaux	107
3.4.1	Mesures linéaires	107
3.4.2	Mesure DC haute fréquence	111
3.4.3	Mesure non linéaire $2f$	114
3.4.4	Relations de Kramers-Kronig	115
3.5	Conclusion : l'impédance non linéaire, caractérisation complète d'un système thermoélectrique.	118
4	Mesure deux et trois oméga	119
4.1	Réponse thermique d'un substrat avec ligne de chauffe	120
4.1.1	Résolution de la chaleur pour un système semi-infini	121
4.1.2	Modèle de la mesure trois oméga	123
4.1.3	Modèle de la mesure deux oméga	126
4.2	Mesure deux et trois oméga	131
4.2.1	Dimensionnement et fabrication des dispositifs	131
4.2.2	Mesure trois oméga	135
4.2.3	Mesure deux oméga	137
4.3	Conclusion	139
5	Mesure des effets Seebeck de spin et Peltier de spin dans un grenat de YIG41	
5.1	Couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur	142
5.1.1	Courant de spin	142

TABLE DES MATIÈRES

5.1.2	Couplage spin-chaleur	145
5.1.3	Le système Pt/YIG	148
5.2	Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt	152
5.2.1	Description du système en régime harmonique	153
5.2.2	Champ magnétique induit par la ligne de platine	156
5.2.3	Résultats expérimentaux	163
5.3	Conclusion	167
	Conclusion.	169
	Bibliographie	173

TABLE DES MATIÈRES

Introduction.

La thermoélectricité, bien que découverte et décrite au 19^{me} siècle par les travaux initiaux de Thomas Yohann Seebeck [1], de Jean Charles Peltier [2] et de Lord Kelvin [3], reste un domaine qui suscite toujours un grand intérêt de la part de la communauté scientifique, à la fois pour ses aspects fondamentaux, mais aussi pour ses apports applicatifs. Les différents effets thermoélectriques permettent une conversion directe et réciproque entre chaleur et énergie électrique et sont donc particulièrement intéressants pour des applications de récupération d'énergie ou de refroidissement. Ces mêmes effets posent aussi des questions importantes sur le plan fondamental. En effet, ils constituent un système modèle de couplage entre force et flux et s'inscrivent donc dans les systèmes thermodynamiques hors d'équilibre décrits par le formalisme de réciprocité proposé par Lars Onsager en 1931 [4, 5].

Les performances d'un système thermoélectrique sont décrites par le nombre sans dimension zT initialement formalisé par Abram F. Ioffé [6]. Ce paramètre zT , aussi appelé facteur de mérite, traduit l'impact sur les performances thermoélectriques des différents paramètres physiques que sont le coefficient Seebeck, la température, la conductivité thermique et la conductivité électrique. Cela en fait un outil utile et pertinent pour comparer les matériaux et systèmes thermoélectriques. L'étude complète d'un matériau ou système requiert donc différentes mesures électriques et thermiques avec des conditions aux limites adaptées à chaque type de mesure, ce qui impose de faire appel à des systèmes expérimentaux différents. Cette contrainte constitue une source d'incertitudes sur la mesure des propriétés du système. Bien que régulièrement abordée dans la littérature, aucune solution réellement satisfaisante n'a encore été proposée [7]. Le développement de techniques de caractérisation permettant la mesure simultanée de plusieurs propriétés est particulièrement important pour simplifier le protocole de mesure et réduire les sources d'incertitudes, donnant ainsi un accès plus fin aux propriétés physiques et donc à la compréhension de ces systèmes. Par exemple, la mesure de Harman permet de mesurer simultanément deux paramètres : la conductivité électrique et le facteur de mérite zT d'un matériau ou d'un système thermoélectrique. Cependant, cette technique ne permet pas d'accéder aux autres paramètres. Cette méthode repose

sur la mesure temporelle de la tension électrique qui se développe aux bornes de l'échantillon lorsque le système est soumis à un courant périodique. Il est possible d'envisager une approche plus générale par une étude dynamique du système au moyen de sa réponse en fonction de la fréquence d'excitation. Cette méthode, dans le cadre de la réponse électrique linéaire, est dénommée spectroscopie d'impédance. Elle est couramment employée dans divers domaines de recherche, en particulier pour étudier les systèmes électrochimiques, afin d'accéder aux différentes constantes de temps qui caractérisent les mécanismes physico-chimiques impliqués. Depuis quelques années, des travaux ont commencé à aborder l'étude des systèmes thermoélectriques par spectroscopie d'impédance [8]. C'est une méthode de caractérisation entièrement électrique menée de manière isotherme ou adiabatique, qui ne requiert donc pas de contrôler le gradient de température dans le système, ce qui constitue un atout majeur dans le cadre de l'étude des systèmes thermoélectriques. Ceci en fait un outil de caractérisation simple pour l'étude des mécanismes de couplage dans ce type de systèmes.

Le travail mené au cours de cette thèse visait à développer une technique de caractérisation simple et générale, à même d'extraire toutes les grandeurs physiques d'un élément ou système thermoélectrique. La méthode retenue a été la spectroscopie d'impédance qui ouvrait à des caractérisations complètement adiabatiques ou isothermes. Ce travail a été mené dans le cadre d'une thèse CIFRE en collaboration entre l'équipe OXIDE du Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), le laboratoire Interdisciplinaire des Énergies de Demain (LIED) et la société STMicroelectronics de Tours, dont les activités visaient des applications autour de la récupération d'énergie. Le mémoire rapporte au travers de cinq chapitres les différents aspects des travaux menés.

Le premier chapitre du manuscrit présente de manière générale les effets thermoélectriques dans le cadre de la thermodynamique hors équilibre. Dans ce cadre, nous avons décrit le couplage thermoélectrique dans le formalisme d'Onsager, ce qui permet de définir les différents effets du couplage thermoélectrique. Sont ensuite donnés quelques exemples de matériaux thermoélectriques dont les propriétés sont utilisées pour développer des systèmes thermoélectriques applicatifs. Le chapitre se termine par une description des différentes techniques de mesure utilisées pour étudier les matériaux et systèmes thermoélectriques. En particulier sont présentées un état de l'art de la mesure 3ω et la spectroscopie d'impédance, qui sont à la base des méthodes de mesure mises en œuvre dans ces travaux de thèse.

Le second chapitre traite de la mesure par spectroscopie d'impédance et de l'analyse de systèmes modèles que sont les thermocouples. Les thermocouples

métalliques sont des systèmes simples très largement employés. Ils sont connus pour présenter de mauvaises propriétés thermoélectriques, ce qui en fait des systèmes adaptés pour tester les limites de la spectroscopie d'impédance. L'application de la spectroscopie d'impédance dans ce cas est menée afin d'identifier son intérêt dans le cadre de la mesure des propriétés thermoélectriques d'une simple jonction entre deux matériaux. En particulier, nous avons cherché à inclure les pertes par convection avec l'air dans le modèle de la réponse.

Les études précédentes sur la spectroscopie d'impédance appliquée aux systèmes thermoélectriques s'inscrivent dans une description linéaire, or les systèmes thermoélectriques sont non linéaires, la première source de non-linéarité provenant de l'effet joule dont la dépendance est quadratique avec le courant. Sur cette base, le troisième chapitre regroupe les travaux que nous avons menés sur l'étude de la réponse non-linéaire d'un système thermoélectrique en régime harmonique. Si l'étude en petits signaux rend possible de ne considérer que la réponse linéaire, cette approximation ne permet pas d'accéder à l'ensemble des paramètres, en particulier la conductivité thermique du matériau. Afin de développer un outil de caractérisation complet d'un système thermoélectrique, nous avons exploré les possibilités offertes par la réponse non-linéaire en couplant un modèle analytique avec des mesures menées de manière isothermes ou adiabatiques.

Le quatrième chapitre traite de la problématique de la mesure de films minces, pour lesquels le comportement thermique du système est dominé par la réponse thermique du substrat. Afin de réaliser la mesure du coefficient Seebeck d'une couche mince, nous avons développé une technique planaire dérivée de la méthode de mesure 3ω utilisée pour extraire la conductivité thermique du substrat. L'association d'une source de chaleur linéaire destinée à effectuer une mesure 3ω avec des électrodes de mesure déportées a été étudiée dans le but de mesurer la tension Seebeck induite par effet Joule dans la ligne source de chaleur. L'étude de différents matériaux a été ainsi rendue possible.

Le cinquième et dernier chapitre présente l'étude menée en régime harmonique d'un système à flux couplé différent de la thermoélectricité. Pour cette étude, nous avons choisi un système pour lequel le couplage est donné entre le flux de spin transporté par les magnons et le flux de chaleur. Ce domaine est parfois nommé "spin caloritronics" et fait apparaître les effets nommés Seebeck de spin et Peltier de spin par analogie avec les effets thermoélectriques classiques. Dans la première partie de ce chapitre est donnée une description de ce couplage ainsi que de quelques méthodes qui ont été employées dans la littérature pour observer ces effets. La dernière partie présente un modèle et la mesure de la réponse électrique du système étudié sur la

INTRODUCTION

base de l'analyse harmonique, dans le but d'identifier les différentes contributions à la réponse thermique des effets thermoélectriques de spin.

Chapitre 1

Thermodynamique hors équilibre, thermoélectricité et mesure.

La thermoélectricité résulte du couplage entre le transport de la chaleur et le transport de charges électriques. Ce premier chapitre commence par une description du formalisme d'Onsager qui permet de décrire les phénomènes couplés en thermodynamique hors équilibre. Ce formalisme est ensuite appliqué à la thermoélectricité, permettant d'identifier tous les effets thermoélectriques classiques : effets Seebeck, Peltier et Thomson. Nous allons par la suite effectuer un rapide état de l'art des matériaux étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques, et donner une description simplifiée de leur utilisation pour la conversion entre l'énergie thermique et l'énergie électrique. Nous finirons ce chapitre sur la description des méthodes employées pour étudier les propriétés thermoélectriques, dont particulièrement la spectroscopie d'impédance, qui est la méthode étudiée dans le cadre de cette thèse.

1.1 Thermodynamique hors équilibre linéaire : formalisme d'Onsager

Le formalisme d'Onsager permet d'étudier l'évolution d'un système thermodynamique hors équilibre à proximité de l'équilibre. Il est développé à partir des principes fondamentaux de la thermodynamique statique étendus au cas des systèmes hors d'équilibre sous certaines hypothèses. Ces hypothèses sont au nombre de quatre : équilibre local, évolution quasi statique, réponse linéaire et réciprocity. Ces quatre hypothèses sont regroupées dans le cadre de la thermodynamique hors équilibre linéaire.

1.1.1 Thermodynamique hors équilibre

Équilibre local

En thermodynamique classique l'équilibre est une condition indispensable à la définition des grandeurs intensives. En effet, pour conserver une description thermodynamique il importe que les grandeurs intensives conservent une validité, puisque c'est de la variation des grandeurs intensives que provient l'existence d'une production d'entropie définie. Dans la mesure où le scalaire qui décrit une grandeur intensive n'est ni plus ni moins qu'une mesure caractéristique de la distribution microscopique sous-jacente, il importe que cette distribution soit stable dans le temps. Par exemple, si on considère la distribution des vitesses des particules d'un gaz à l'équilibre, la stationnarité de cette distribution permet d'en définir une valeur moyenne, et par suite une température. Au sens le plus strict, cette définition n'est simplement plus possible dès lors que le système est hors équilibre puisque la distribution évolue spatialement et temporellement dans le système.

Dans le cadre de la thermodynamique hors équilibre que nous considérons, il est donc nécessaire d'introduire la notion d'équilibre local qui permet de définir les grandeurs thermodynamiques hors d'équilibre. On considère alors la fonctionnelle entropie $S(U, V, N, \dots)$ qui dépend de grandeurs extensives comme l'énergie interne U , le volume V et le nombre de particules N . L'entropie définit alors une hypersurface dont les pentes locales $(\frac{\partial S}{\partial U}, \frac{\partial S}{\partial V}, \frac{\partial S}{\partial N}, \dots)$ sont des grandeurs intensives $(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, -\frac{\mu_c}{T}, \dots)$ associées au système qui font apparaître la pression P et le potentiel μ_c . À proximité de cette surface, les états hors équilibre restent tributaires de ces pentes locales, ce qui est une définition de l'équilibre local. Lorsque les grandeurs thermodynamiques sont déterminées pour un système à l'équilibre, la maximisation de l'entropie du système permet de déterminer quel état sera atteint après relaxation du système. Pour un système macroscopique hors d'équilibre, la notion d'équilibre local permet donc de définir les grandeurs intensives locales dont les gradients donneront les forces motrices des processus.

Évolution quasi statique

L'évolution quasi statique n'est pas propre à la thermodynamique hors équilibre cependant elle trouve ici un sens particulier. En effet, l'équilibre local est déterminé par les tailles caractéristiques des domaines dans lesquels on peut considérer comme stables les distributions desquelles découlent les valeurs intensives. À ces tailles caractéristiques sont associés des temps microscopiques d'exploration des micro-états accessibles. Si ces temps sont très bref comparés au temps caractéristique macroscopique d'évolution du système complet, alors l'évolution du système est dite quasi statique au sens où l'évolution macroscopique est totalement découplée temporellement

des évolutions microscopiques. Il est alors possible de diviser le système macroscopique en un ensemble de sous-systèmes dans lesquels l'équilibre local sera atteint, [9] puisqu'exploré en un temps infiniment plus bref que l'évolution macroscopique. En ce sens l'équilibre local et l'évolution quasi statique sont intimement liés.

Entropie créée dans un système hors d'équilibre

En plus du premier principe, qui énonce la conservation de la quantité énergie, le second principe de la thermodynamique décrit l'évolution d'un système thermodynamique. À ce second principe est associée la grandeur entropie S qui est une fonction d'état du système, comme précédemment indiqué. L'entropie est une fonction continue, concave, positive et différentiable par rapport aux variables thermodynamiques extensives X_i qui définissent le système. On pose alors $S(U, V, N, \dots) = S(X_i)$. Sous l'effet de la relaxation d'une contrainte, $S(X_i)$ s'établit à la valeur maximale qui est accessible pour le système revenu à un état d'équilibre. Historiquement, en tant que grandeur extensive non conservative, le concept d'entropie a mis longtemps à émerger. Ceci est principalement dû à la difficulté conceptuelle qu'il y a à imaginer une grandeur à la fois extensive et non conservative. Le "calorique", qui a longtemps été considéré comme un fluide présent dans toute matière, défini comme un fluide conservatif, a longtemps empêché toute avancée conceptuelle à ce sujet. Sadi Carnot lui-même [10], dans son traité de 1824, fait encore mention du calorique, bien qu'il énonce la difficulté qui réside dans cette notion. On pourrait presque résumer le manuscrit de Carnot en remarquant que si l'on substitue le terme "chaleur" à celui de "entropie" dans son texte, on trouve une formulation proche de celle que fera ultérieurement Clausius dans sa définition de l'entropie. L'entropie trouvera ensuite rapidement ses fondements statistiques par les travaux de Gibbs [11], Boltzmann et Maxwell. Il est intéressant de noter qu'il existe des travaux cherchant à expliquer le second principe sans utiliser les résultats de la physique statistique [12, 13], ce qui permettrait une généralisation des principes de la thermodynamique en dehors du cadre de la physique statistique. Dans le cadre d'un système hors équilibre avec équilibre local, il est possible de définir les grandeurs thermodynamiques locales. L'entropie locale est définie par $s(x_i)$ avec x_i les grandeurs thermodynamiques locales associées aux X_i . La différentielle de $s(x_i)$ est :

$$ds = \sum_i \frac{\partial s}{\partial x_i} dx_i = \sum_i I_i dx_i \quad (1.1)$$

où $I_i = \frac{\partial s}{\partial x_i}$ est une grandeur intensive. Dans ce système on définit les grandeurs \mathbf{J}_i qui sont les densités de flux des grandeurs x_i ainsi que la densité de flux d'entropie \mathbf{J}_s . La densité de flux d'entropie s'écrit sous la forme d'une somme des densités de flux

d'entropie associées à chaque densité de flux \mathbf{J}_i de la grandeur x_i :

$$\mathbf{J}_s = \sum_i \frac{\partial s}{\partial x_i} \mathbf{J}_i = \sum_i I_i \mathbf{J}_i \quad (1.2)$$

L'équation de conservation des grandeurs x_i est donnée dans l'équation (1.3) sans terme source tandis que l'équation de conservation de l'entropie (Eq. (1.4)) fait apparaître un terme source v_s . Ces équations font apparaître les divergences du flux de particules ($\nabla \mathbf{J}_i$) et du flux d'entropie ($\nabla \mathbf{J}_s$). Ce terme source correspond à une source locale d'entropie dont le second principe de la thermodynamique nous dit qu'elle est forcément positive ou nulle.

$$\nabla \mathbf{J}_i + \frac{\partial x_i}{\partial t} = 0 \quad (1.3)$$

$$\nabla \mathbf{J}_s + \frac{\partial s}{\partial t} = v_s \geq 0 \quad (1.4)$$

Le calcul du terme de source d'entropie à partir des équations (1.1), (1.2), (1.3) et (1.4) est donné dans l'équation (1.5). L'expression de v_s fait apparaître des grandeurs que l'on nommera affinités $\mathbf{F}_i = \nabla I_i$. La production d'entropie est donnée par la forme bilinéaire définie positive des sommes des produits entre les affinités \mathbf{F}_i et les flux \mathbf{J}_i .

$$v_s = \sum_i I_i \frac{\partial x_i}{\partial t} + \sum_i \nabla(I_i) \cdot \mathbf{J}_i + \sum_i \nabla(\mathbf{J}_i) \cdot I_i = \sum_i \nabla(I_i) \cdot \mathbf{J}_i \quad (1.5)$$

$$v_s = \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{J}_i \geq 0 \quad (1.6)$$

L'état d'équilibre est caractérisé par des affinités et des flux nuls. Pour tous les états hors équilibre, chaque sous-système considéré à l'équilibre local possède un jeu de variables intensives et extensives définies, différent des autres sous-systèmes. Il en résulte que les affinités ne sont pas nulles et que des flux conjugués peuvent exister. Qu'il s'agisse de flux d'énergie ou de matière, ces mécanismes de transport sont à l'origine des processus de dissipation et d'irréversibilité ayant pour conséquence un terme source d'entropie $v_s \geq 0$.

1.1.2 Formalisme d'Onsager

Réponse linéaire et transport couplé

Les flux sont des fonctions des affinités : $\mathbf{J}_i(\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \mathbf{F}_3, \dots)$. Dans le cadre de la réponse linéaire on fait le développement limité d'ordre 1 de \mathbf{J}_i autour de l'équilibre, qui est caractérisé par $\mathbf{J}_{i,\text{eq}} = \mathbf{0}$ et $\mathbf{F}_{i,\text{eq}} = \mathbf{0}$:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j L_{ij} \mathbf{F}_j \quad (1.7)$$

Les coefficients L_{ij} sont appelés coefficients cinétiques. Les coefficients diagonaux de la matrice L_{ij} caractérisent la réponse directe du système tandis que les termes non diagonaux sont des coefficients de couplage entre les grandeurs i et j . Si on considère le cas particulier d'un système décrit par deux grandeurs extensives, respectivement indicées 1 et 2 on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_1 \\ \mathbf{J}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{F}_1 \\ \mathbf{F}_2 \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

Cette matrice sera par la suite utilisée pour décrire le transport couplé entre la chaleur et les charges électriques dans le cadre de la thermoélectricité.

Réciprocité

Les relations de réciprocités d'Onsager sont des contraintes sur les coefficients cinétiques qui ont été obtenues par Onsager [4, 5] dans le cas où l'on suppose qu'il y a symétrie par renversement du temps à l'échelle microscopique, ce qui correspond à des processus microscopiques réversibles. Dans ces conditions les relations de réciprocité d'Onsager sont données par l'équation (1.9). Cette relation porte sur les termes non diagonaux de la matrice des coefficients cinétiques et indique que l'action de l'affinité de j sur le flux de i est égale à l'action de l'affinité de i sur le flux de j . La matrice des coefficients cinétiques devient alors une matrice symétrique.

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (1.9)$$

Dans le cas d'un système où la symétrie par renversement du temps n'est plus vérifiée, due à la présence d'un champ magnétique par exemple, les relations de réciprocités ont été étendues par Casimir [14]. Elles sont alors données par l'équation (1.10) appelée relation d'Onsager-Casimir. Les coefficients ε_i sont les signatures par renversement du temps des grandeurs i et sont égaux à ± 1 .

$$L_{ij} = \varepsilon_i \varepsilon_j L_{ji} \quad (1.10)$$

1.2. Application à la thermoélectricité

Entropie créée

L'équation (1.7) permet de réécrire la production d'entropie obtenue dans l'équation (1.6) qui s'écrit alors :

$$v_S = \sum_{ij} L_{ij} F_i F_j \quad (1.11)$$

D'après le second principe, la production d'entropie v_S donnée par l'équation (1.11) est positive, ceci impose des contraintes sur les coefficients diagonaux (L_{ii}) qui doivent donc être positifs.

1.2 Application à la thermoélectricité

Le formalisme d'Onsager décrit précédemment est tout à fait adapté à l'étude des effets thermoélectriques, qui décrivent le couplage entre les flux d'énergie et les flux de charges électriques. L'utilisation de ce formalisme permet de regrouper tous les effets thermoélectriques dans un modèle, ce qui permet d'obtenir une vision plus globale des différents effets thermoélectriques.

1.2.1 Les flux couplés en thermoélectricité

Potentiel chimique et électrochimique

Dans un système thermoélectrique, le flux d'énergie et le flux d'électrons sont couplés. Pour étudier ce couplage dans le formalisme d'Onsager, il est nécessaire de déterminer les affinités associées à chaque flux. La différentielle de l'énergie interne U s'écrit :

$$dU = TdS + \mu_c dN + VdC \quad (1.12)$$

où μ_c est le potentiel chimique et $VdC = qVdN$ est le terme électrostatique avec $E = -\nabla V$ le champ électrique, V le potentiel électrique et $q = -e$ la charge de l'électron. On peut alors écrire :

$$dU = TdS + \mu dN \quad (1.13)$$

Avec $\mu = \mu_c + qV$ le potentiel électrochimique.

1.2. Application à la thermoélectricité

Couplage entre flux d'énergie et flux de particules

À partir de l'équation (1.13) la différentielle de l'entropie peut être calculée en fonction de la différentielle de l'énergie interne U et de la différentielle du nombre de particules N :

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{\mu}{T}dN \quad (1.14)$$

On voit donc que du point de vue entropique les potentiels conjugués associés au transport d'énergie et de matière sont $\frac{1}{T}$ et $-\frac{\mu}{T}$. Il en résulte que les forces thermodynamiques associées s'écrivent :

$$\mathbf{F}_N = \nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right), \quad \mathbf{F}_U = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.15)$$

La forme matricielle du transport couplé entre l'énergie et le flux de particule devient ainsi :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_N \\ \mathbf{J}_U \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{NN} & L_{NU} \\ L_{UN} & L_{UU} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla(\mu/T) \\ \nabla(1/T) \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

Changement de base

Les effets thermoélectriques étant présentés comme des effets de couplage entre le flux de chaleur et le flux de particules, il est nécessaire de changer de base pour faire l'identification entre les coefficients cinétiques et les effets thermoélectriques. Le flux d'énergie est la somme du flux d'énergie thermique \mathbf{J}_Q et du flux d'énergie dû au flux d'électrons $\mu\mathbf{J}_N$:

$$\mathbf{J}_U = \mathbf{J}_Q + \mu\mathbf{J}_N \quad (1.17)$$

Le terme source d'entropie est indépendant de la base utilisée :

$$v_S = \mathbf{F}_N\mathbf{J}_N + \mathbf{F}_U\mathbf{J}_U = \mathbf{F}'_N\mathbf{J}_N + \mathbf{F}'_Q\mathbf{J}_Q \quad (1.18)$$

La base permettant de faire l'identification des différents effets thermoélectriques est $(\mathbf{J}_N, \mathbf{J}_Q)$. Pour faire le changement de base, on utilise l'équation (1.17) et l'équation (1.18). Ce changement de base permet d'obtenir l'équation (1.19). Les coefficients cinétiques dans la nouvelle base sont reliés aux coefficients cinétiques de l'ancienne

1.2. Application à la thermoélectricité

base par des relations présentées dans [9].

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_N \\ \mathbf{J}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -(1/T) \nabla \mu \\ \nabla(1/T) \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

Le gradient du potentiel électrostatique V définit précédemment s'écrit aussi : $\nabla V = \frac{\nabla \mu}{q}$ et la densité de courant électrique s'écrit : $\mathbf{J} = q\mathbf{J}_N$. Avec ces changements la matrice des flux couplés dans le formalisme d'Onsager devient :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{J}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q^2 L_{11}/T & qL_{12}/T^2 \\ qL_{21}/T & L_{22}/T^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla V \\ -\nabla T \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

1.2.2 Identification des coefficients cinétiques

Loi d'Ohm

Lorsque le gradient de température est nul (cas isotherme) on retrouve la loi d'Ohm locale (Eq. (1.21)) avec σ la conductivité électrique. Le coefficient L_{11} est alors donné par l'équation (1.22).

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} = -\sigma \nabla V \quad (1.21)$$

$$L_{11} = \frac{T\sigma}{q^2} \quad (1.22)$$

Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck (α) est défini comme étant le rapport entre le champ électrique et le gradient thermique (Eq. (1.23)) lorsque la densité de courant électrique (flux de particules) est nulle (Eq. (1.24)).

$$\alpha = \frac{\mathbf{E}}{\nabla T} \quad (1.23)$$

$$\mathbf{J} = 0 = \frac{q^2 L_{11}}{T} \mathbf{E} - \frac{qL_{12}}{T^2} \nabla T \quad (1.24)$$

Les coefficients L_{12} et L_{21} sont égaux d'après les relations de réciprocity d'Onsager ce qui permet d'écrire :

$$L_{12} = L_{21} = \frac{T^2}{q} \sigma \alpha \quad (1.25)$$

1.2. Application à la thermoélectricité

Loi de Fourier

La loi de Fourier, qui est donnée par l'équation (1.26) avec κ la conductivité thermique, permet de déterminer le flux de chaleur en circuit ouvert lorsque le flux de particules est nul. Cette condition a déjà été utilisée précédemment pour calculer les termes non diagonaux des coefficients cinétiques (Eq. (1.24)).

$$\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T \quad (1.26)$$

L'équation (1.28) donne le flux de chaleur en fonction du champ électrique et du gradient de température. L'utilisation de l'équation (1.24) permet d'obtenir l'équation (1.28), ce qui permet de calculer le coefficient L_{22} (1.29).

$$\mathbf{J}_Q = \frac{q}{T} L_{21} \mathbf{E} - \frac{L_{22}}{T^2} \nabla T \quad (1.27)$$

$$\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T = \frac{1}{T^2} \frac{L_{12}L_{21} - L_{11}L_{22}}{L_{11}} \nabla T \quad (1.28)$$

$$L_{22} = T^3 \sigma \alpha^2 + T^2 \kappa \quad (1.29)$$

Matrice des coefficients cinétiques en thermoélectricité

L'équation (1.30) donne la matrice du couplage thermoélectrique dans le formalisme d'Onsager en fonction de la conductivité électrique, du coefficient Seebeck et de la conductivité thermique.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{J}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma & \sigma \alpha \\ \sigma \alpha T & \kappa + \alpha^2 \sigma T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla V \\ -\nabla T \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

On remarque que la matrice n'est pas symétrique ce qui est normal étant donné que les termes de la matrice ne sont pas définis comme des coefficients cinétiques L_{ij} .

1.2.3 Identification des effets thermoélectriques

Effet Peltier

L'effet Peltier est un effet qui apparait à l'interface entre deux matériaux dont les coefficients Seebeck sont différents lorsqu'ils sont parcourus par un courant électrique. Dans un matériau thermoélectrique parcouru par un courant, le flux de chaleur est donné par l'équation (1.31). Le flux de chaleur est décomposé en deux termes, un terme convectif (chaleur transportée par le flux de particules αJT) et un terme de conduction ($-\kappa \nabla T$).

1.2. Application à la thermoélectricité

$$J_Q = \alpha JT - \kappa \nabla T \quad (1.31)$$

À l'interface entre deux matériaux possédant des coefficients Seebeck différents le flux de chaleur convectif varie. Cette variation de flux convectif vaut, pour une interface de section S : $JS\Delta\alpha T = I\Delta\alpha T$, avec I l'intensité du courant électrique, en ampères, et $\Delta\alpha$ la différence de coefficient Seebeck entre les deux matériaux à l'interface. Par conservation du flux de chaleur à l'interface, cette variation du flux convectif va se traduire par une variation du gradient de température. Cet effet dépend de la différence de coefficient Seebeck entre les deux matériaux et du sens du courant : il peut donc être positif (dégagement de chaleur) ou négatif (absorption de chaleur). L'effet Peltier est généralement décrit par le coefficient Peltier $\Pi = \alpha T$. Dans ce cas, la quantité de chaleur absorbée ou dégagée à l'interface vaut $\dot{Q} = I\Delta\Pi$ avec $\Delta\Pi = T\Delta\alpha$, soit, la température à la jonction multipliée par la différence de coefficient Seebeck.

Conservation de l'énergie

Dans un matériau thermoélectrique le flux d'énergie est donné par l'équation (1.32), obtenue à partir des équations (1.17) et (1.31).

$$J_U = \alpha JT - \kappa \nabla T + \mu \frac{J}{q} \quad (1.32)$$

La conservation de l'énergie permet d'écrire l'équation (1.33) avec ρ la masse volumique du matériau et c la capacité calorifique massique du matériau en $J.K^{-1}.kg^{-1}$.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla J_U = 0 \quad (1.33)$$

La divergence du flux d'énergie est donnée par l'équation (1.34).

$$\nabla J_U = JT\nabla(\alpha) + \alpha J\nabla(T) + T\alpha\nabla J - \nabla(\kappa\nabla T) + \nabla(\mu)\frac{J}{q} + \mu\frac{\nabla J}{q} \quad (1.34)$$

Dans les systèmes étudiés, la divergence de la densité de courant est nulle : $\nabla J = 0$ (conservation de la densité de la charge électrique), et on obtient donc (1.35). En prenant en compte les équations (1.21) et (1.30) on obtient l'équation (1.36) puis l'équation (1.37).

1.2. Application à la thermoélectricité

$$\nabla J_U = JT\nabla(\alpha) + \alpha J\nabla(T) - \nabla(\kappa\nabla T) + \nabla(\mu)\frac{J}{q} \quad (1.35)$$

$$\nabla J_U = JT\nabla(\alpha) + \alpha J\nabla(T) - \nabla(\kappa\nabla T) - \left(\frac{J}{\sigma} + \alpha\nabla(T)\right)J \quad (1.36)$$

$$\nabla J_U = JT\nabla(\alpha) - \nabla(\kappa\nabla T) - \frac{J^2}{\sigma} \quad (1.37)$$

Dans l'équation (1.37), la divergence du flux d'énergie s'écrit sous la forme d'une somme de trois termes. Le second terme est le seul qui ne soit pas relié aux effets thermoélectriques : il correspond à la conduction de la chaleur dans le système (défini par la conductivité thermique κ). Le premier terme ($JT\nabla(\alpha)$) correspond aux effets associés à un gradient du coefficient Seebeck ($\nabla(\alpha)$). L'origine de ce gradient peut être intrinsèque (dépendant d'une propriété du matériau) ou extrinsèque. Cette séparation permet de définir deux effets : l'effet Thomson intrinsèque et l'effet Thomson extrinsèque qui sont abordés dans les paragraphes suivants. L'effet Joule est donné par le troisième terme ($\frac{J^2}{\sigma}$). C'est le seul effet qui soit non linéaire par rapport au courant électrique.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + JT\nabla(\alpha) - \nabla(\kappa\nabla T) - \frac{J^2}{\sigma} = 0 \quad (1.38)$$

L'équation (1.38) est obtenue en combinant les équations (1.33) et (1.37). Il s'agit de l'équation de la chaleur dans un matériau thermoélectrique parcouru par un courant électrique.

Effet Joule

Dans l'équation (1.37) le terme correspondant à l'effet Joule (J^2/σ) apparaît clairement comme une source de chaleur volumique. Généralement l'effet Joule est ajouté à l'équation de la chaleur comme étant un terme dissipatif dans un matériau conducteur parcouru par un courant électrique. Dans le formalisme présenté, l'effet Joule apparaît naturellement comme étant une conséquence de la conservation de l'énergie.

Effet Thomson intrinsèque

L'effet Thomson intrinsèque (qui correspond à l'effet Thomson tel qu'il est généralement présenté) dérive de la dépendance du coefficient Seebeck par rapport à la température. Cet effet est appelé intrinsèque, car il dépend d'une propriété intrinsèque au matériau (la dérivée du coefficient Seebeck par rapport à la température). Afin de l'isoler, il est nécessaire de considérer un matériau homogène, pour lequel les seules variations du coefficient Seebeck sont dues au gradient de température.

1.3. Du matériau au système thermoélectrique

Le terme $JT\nabla(\alpha)$ s'écrit alors $JT\frac{\partial\alpha}{\partial T}\nabla(T)$. Le coefficient Thomson τ est défini par $\tau = T\frac{\partial\alpha}{\partial T}$. Il s'agit d'un effet volumique qui conduit le système à absorber ou dégager de la chaleur selon le signe du produit du coefficient Thomson, du courant et du gradient de température.

Effet Thomson extrinsèque

L'effet Thomson extrinsèque [15] (ou parfois Thomson-Peltier) ne provient pas d'une propriété intrinsèque au matériau, mais d'une variation de ses propriétés provenant de la présence d'inhomogénéités dans le matériau. L'effet Thomson extrinsèque s'observe lorsque les inhomogénéités dans le matériau induisent une variation continue du coefficient Seebeck. En cas de discontinuité du coefficient Seebeck ($\nabla\alpha$ non défini) c'est l'effet Peltier qui est observé. Cet effet volumique peut conduire à absorber ou à dégager de la chaleur selon le signe du produit du courant électrique par le gradient du coefficient Seebeck.

Relations de Kelvin

Les coefficients décrivant les effets Seebeck α , Peltier $\Pi = \alpha T$ et Thomson intrinsèque $\tau = T\frac{\partial\alpha}{\partial T}$ sont reliés par des relations appelées les relations de Kelvin. Dans le cadre du formalisme d'Onsager, ces relations apparaissent comme une conséquence directe des relations de réciprocity d'Onsager.

1.3 Du matériau au système thermoélectrique

L'intérêt des matériaux thermoélectriques réside dans le développement de systèmes pouvant réaliser la conversion énergie thermique - énergie électrique sans pièces mobiles. Les machines thermiques couramment utilisées pour ces applications (réfrigérateur, centrale électrique thermique) nécessitent l'utilisation de pièces mobiles dont l'usure limite la durée de vie. Les performances des meilleurs matériaux thermoélectriques ne permettent pas pour l'instant d'obtenir des performances équivalentes aux machines thermiques classiques. Pour des applications de niches, où l'encombrement et la robustesse sont nécessaires, les matériaux thermoélectriques sont utilisés. L'application grand public principale des matériaux thermoélectrique concerne le développement de systèmes de réfrigération portables. Dans le domaine de la génération d'énergie électrique, les générateurs thermoélectriques à radioisotope utilisés en particulier pour les sondes spatiales génèrent de l'énergie électrique à partir d'un matériau radioactif comme source de chaleur. La très grande durée de vie de ces systèmes permet le maintien en fonctionnement de sondes lancées il y a plus de 40 années (par exemple les sondes Voyager). Ces systèmes sont utilisés pour produire

de l'énergie électrique pendant des décennies à des distances parfois trop grandes du soleil, limitant les performances des panneaux photovoltaïques.

1.3.1 Les matériaux thermoélectriques

Définition du facteur de mérite thermoélectrique

Un paramètre important pour définir les performances d'un système thermoélectrique est le facteur de mérite (zT), introduit par Ioffé en 1957 [6]. C'est un paramètre sans dimension associé aux propriétés du matériau. Dans un matériau thermoélectrique, il existe deux mécanismes de transport de la chaleur, la convection et la conduction. La convection correspond à la chaleur transportée par un flux de particules, dans le cas d'un matériau thermoélectrique il s'agit des électrons. La conduction est la partie du transport de chaleur qui n'est pas associée à un flux de particules. À partir de la matrice de couplage du formalisme d'Onsager (équation (1.30)), les flux de chaleur par convection et par conduction peuvent être obtenus. Le flux de chaleur par conduction est obtenu pour un flux de particules nul ($J = 0$), il est alors donné par l'équation (1.39). On retrouve alors naturellement la conductivité thermique du matériau κ , qui est la conductivité thermique par conduction.

$$\mathbf{J}_{Qconduction} = -\kappa \nabla T \quad (1.39)$$

Le flux de chaleur par convection est donné par l'équation (1.40). Le flux convectif dépend du gradient des deux potentiels (V et T). Le terme proportionnel au gradient de la température permet de définir une conductivité thermique de convection ($\kappa_{convection} = \alpha^2 \sigma T$). À partir de cette notation, on peut alors définir le facteur de mérite comme étant le rapport entre les conductivités thermiques par convection et par conduction (équation (1.41)).

$$\mathbf{J}_{Qconvection} = -\alpha \sigma T \nabla V - \alpha^2 \sigma T \nabla T = -\alpha \sigma T \nabla V - \kappa_{convection} \nabla T \quad (1.40)$$

$$zT = \frac{\kappa_{convection}}{\kappa} = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1.41)$$

Le transport de la chaleur par conduction constitue une perte dans le cadre du fonctionnement d'un système thermoélectrique. Le facteur de mérite reflète donc directement la partie du flux de chaleur utile par rapport aux pertes par conduction. Pour cette raison un système thermoélectrique sera d'autant plus efficace que le facteur de mérite sera grand. En d'autres termes, les matériaux thermoélectriques les plus performants sont ceux pour lesquels le transport de la chaleur par convection est maximisé devant le transport par conduction. La maximisation du rapport $\frac{\kappa_{convection}}{\kappa}$

1.3. Du matériau au système thermoélectrique

est à l'origine de la plupart des avancées sur la performance des matériaux thermoélectriques.

Les matériaux thermoélectriques actuels

Les principaux matériaux thermoélectriques actuellement utilisés sont séparés en trois catégories, selon la plage de température dans laquelle ils sont les plus efficaces. La température optimale de fonctionnement d'un matériau thermoélectrique dépend en particulier de sa bande interdite (gap), il est généralement observé que cette température est d'autant plus grande que le gap est grand. Ce résultat provient de la compétition entre une conductivité électrique croissante avec la température et un coefficient Seebeck décroissant avec la température lorsque l'énergie thermique $k_B T$ est du même ordre de grandeur ou supérieure au gap. Les matériaux thermoélectriques les plus performants présentent un facteur de mérite autour de l'unité, à leur température optimale de fonctionnement. Pour les applications à température ambiante, les tellures de bismuth sont les plus utilisés. Ce sont des semiconducteurs qu'il est possible de doper N ou P [16]. Ces matériaux sont par exemple utilisés pour des applications de refroidissement en dessous de la température ambiante pour des systèmes de réfrigération portable. Pour des applications à plus haute température les tellures de plomb (PbTe) et des tellures d'antimoine, de germanium et d'argent (TAGS) sont utilisés entre 500K et 900K. Ces matériaux sont par exemple utilisés pour les nouveaux générateurs thermoélectriques à radio-isotopes (MMRTG : Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator [17]). Ce type de générateur permet de fournir l'énergie électrique au rover Curiosity, en activité sur Mars depuis août 2012. Pour des applications à des températures au-delà de 900K, des alliages de silicium et de germanium sont utilisés. Dans le domaine des générateurs thermoélectriques à radio-isotopes ce sont ces alliages qui sont utilisés sur les sondes Voyager (MHW-RTG) et pour les sondes Ulysses, Galileo, Cassini-Huygens et New Horizons (GPHS-RTG [18]).

Augmenter le facteur de mérite

Afin d'améliorer les performances des systèmes thermoélectriques, la nécessité se fait sentir de rechercher des matériaux présentant un facteur de mérite plus important. Pour faire sortir la thermoélectricité des applications de niches, des matériaux présentant un facteur de mérite supérieur à quatre sont nécessaires [19]. Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques, les efforts se concentrent donc sur l'augmentation du facteur de mérite [20]. Celle-ci peut s'obtenir par l'augmentation du coefficient Seebeck, l'augmentation de la conductivité électrique et la diminution de la conductivité thermique.

La méthode qui s'est révélée la plus efficace pour l'augmentation du zT est la réduction de la contribution conductive du transport de la chaleur (κ) grâce à la struc-

1.3. Du matériau au système thermoélectrique

turation à l'échelle du nanomètre et du micromètre des matériaux déjà connus pour leurs performances thermoélectriques élevées. Cette méthode a permis de doubler le facteur de mérite, le faisant passer de 1 à 1,8 pour des tellures de plomb [21]. Cette diminution de la conductivité thermique est induite par la diffusion des phonons au niveau des interfaces présentes dans le matériau. La présence de structures du nanomètre au micromètre permet d'augmenter la diffusion pour des phonons ayant différents libres parcours moyens et donc de diminuer de manière efficace la conductivité thermique.

Ces matériaux sont proches du concept de "phonon glass, electron crystal" qui a été introduit par G. A. Slack [22, 23]. Ce concept vient de la difficulté d'obtenir dans un même matériau une faible conductivité thermique (que l'on trouve dans les matériaux amorphes) tout en possédant une conductivité électrique élevée (que l'on obtient généralement dans des matériaux cristallins). Il s'agit donc d'un matériau qui conduirait les phonons comme un matériau amorphe tout en ayant des propriétés électriques équivalentes à celles d'un métal.

En complément de cette diminution de la conductivité thermique, l'augmentation du facteur de puissance ($= \alpha^2 \sigma$) est aussi recherchée. Des travaux théoriques [24, 25] et expérimentaux [26] montrent l'intérêt des systèmes de basse dimensionnalité pour augmenter le facteur de puissance et donc le facteur de mérite. L'étude théorique de l'influence de la densité d'états sur les propriétés thermoélectriques a permis de montrer que la densité d'état dans le matériau thermoélectrique idéal type a la forme d'un dirac [27]. Un dirac étant la densité d'état d'un système de dimensionnalité 0 (ou boîte quantique), les systèmes de basse dimension constituent une piste abondamment explorée pour améliorer les performances des systèmes thermoélectriques [28]. Les études expérimentales sur des super-réseaux [29, 30] ont permis de montrer qu'il est possible d'appliquer cette méthode pour obtenir des matériaux thermoélectriques.

La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques

Différentes pistes sont explorées pour la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques [31]. L'objectif étant d'obtenir des matériaux présentant un facteur de mérite supérieur aux matériaux déjà existants. Parmi les principales classes de matériaux, on trouve les skutterudites [32–34], les oxydes [35–37], les alliages de Heusler [38, 39], les chalcogénides [40, 41]. Pour l'instant les performances de ces matériaux restent comparables ou inférieures aux matériaux thermoélectriques utilisés ($zT \leq 1$). On trouvera davantage d'informations sur les matériaux cités ainsi que sur d'autres matériaux, dans les travaux résumant les avancées dans la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques [20, 28, 42].

1.3.2 Les systèmes thermoélectriques

Le module Peltier

Un générateur thermoélectrique ou module Peltier est généralement composé de deux matériaux thermoélectriques : un matériau N (coefficient Seebeck négatif) et un matériau P (coefficient Seebeck positif). Les termes N et P proviennent de l'utilisation de semi-conducteurs dopés N ou P comme matériaux thermoélectriques. Ces matériaux sont alors reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle en alternant les matériaux de type N et P.

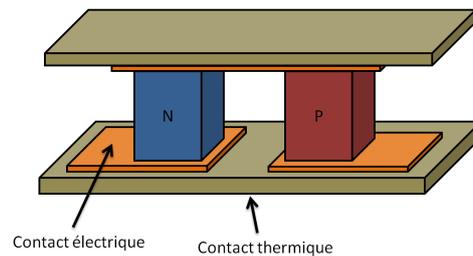


FIGURE 1.1 – Schéma d'un module Peltier comprenant deux matériaux thermoélectriques et des contacts électriques et thermiques. Un système complet sera composé d'un certain nombre de paires de jambes N et P thermiquement en parallèle et électriquement en série.

Le système présenté dans la figure 1.1 montre la géométrie généralement utilisée dans les systèmes thermoélectriques. Comme les jambes N et P sont électriquement en série et thermiquement en parallèle, le gradient thermique est le même dans chaque jambe et la tension de circuit ouvert du système est la somme de toutes les tensions individuelles de chaque jambe. Cette géométrie est utilisée, car elle permet d'augmenter la tension en circuit ouvert. En effet, comme le coefficient Seebeck pour les matériaux thermoélectriques utilisés est d'environ $200\mu V K^{-1}$, pour obtenir des valeurs de tension raisonnables (quelques volts) il est nécessaire d'additionner la tension d'un grand nombre de jambes.

Machine thermique équivalente

Un modèle simple pour évaluer les performances d'un système thermoélectrique est décrit par Ioffé dans [6], nous allons donc reproduire son raisonnement sur un système composé d'un matériau thermoélectrique seul, de longueur L , de section S , dont le coefficient Seebeck α , la conductivité thermique κ et la conductivité électrique σ ne dépendent pas de la température. On définit $R = \frac{L}{S\sigma}$ la résistance électrique de l'élément thermoélectrique et $K = \frac{\kappa S}{L}$ sa conductance thermique. Nous considérons alors le système entre deux thermostats de températures T_c et T_f pour les thermostats chaud et froid respectivement. Les flux de chaleur I_{Qc} et I_{Qf} correspondent aux flux échangés entre le système et les deux thermostats.

1.3. Du matériau au système thermoélectrique

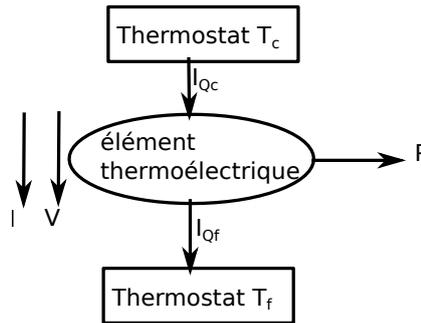


FIGURE 1.2 – Le système thermoélectrique est une machine thermique en contact avec deux thermostats. Cette machine thermique réalise la conversion entre un travail thermique et un travail électrique P .

Ce système est une machine thermique en contact avec deux thermostats, dont les échanges thermiques sont donnés par les flux de chaleur I_{Q_c} et I_{Q_f} . La puissance électrique fournie par le système est donnée par $P = IV = I(\alpha\Delta T - RI)$ qui s'écrit aussi $P = I_{Q_c} - I_{Q_f}$, avec I le courant électrique parcourant l'élément thermoélectrique et V la tension aux bornes de l'élément thermoélectrique en convention générateur. Nous raisonnons sur un matériau thermoélectrique seul en supposant que le coefficient Seebeck des contacts électriques est nul, ce qui permet d'écrire $\Delta\alpha = \alpha$ pour le calcul des effets Seebeck et Peltier. Le sens de conversion de la machine thermique (décrite sur la figure 1.2) est donné par le signe de P : si P est positif alors le système convertit un travail thermique en un travail électrique. Dans le cas contraire, le système convertit un travail électrique en travail thermique.

Régime de fonctionnement du système

Lorsque ce système (décrit dans la figure 1.2) est parcouru par un courant électrique I , que l'on définit positif lorsqu'il parcourt le système du point chaud au point froid, l'effet Peltier va induire un apport d'énergie thermique $Q_f = \alpha IT_f$ au point froid et $Q_c = -\alpha IT_c$ au point chaud. L'effet Joule chauffe l'élément thermoélectrique de manière homogène. Cette source de chaleur peut être modélisée comme une contribution supplémentaire au flux de chaleur passant de l'élément thermoélectrique aux thermostats (chaud et froid) égale à $\frac{RI^2}{2}$ pour les deux thermostats. La quantité de chaleur entrant dans l'élément thermoélectrique à l'interface avec le thermostat chaud et la quantité de chaleur sortant de l'élément thermoélectrique à l'interface avec le thermostat froid sont alors données dans le système d'équations (1.42) par I_{Q_c} et I_{Q_f} respectivement.

1.3. Du matériau au système thermoélectrique

$$\begin{aligned} I_{Q_c} &= K(T_c - T_f) + \alpha IT_c - \frac{RI^2}{2} \\ I_{Q_f} &= K(T_c - T_f) + \alpha IT_f + \frac{RI^2}{2} \end{aligned} \quad (1.42)$$

Le régime de fonctionnement de cette machine thermique est donné par la valeur du courant électrique parcourant l'élément thermoélectrique. Les courbes des flux I_{Q_c} et I_{Q_f} , en fonction du courant I , sont tracées dans la figure 1.3 en rouge et en bleu respectivement. La position de la courbe de I_{Q_c} par rapport à I_{Q_f} permet de connaître le sens de conversion du système. Lorsque I_{Q_c} (en rouge) est supérieur à I_{Q_f} (en bleu) le système convertit un travail thermique en un travail électrique (générateur $P = I_{Q_c} - I_{Q_f} \geq 0$). Dans le cas contraire, le système convertit un travail électrique en un travail thermique (pompe à chaleur $P = I_{Q_c} - I_{Q_f} \leq 0$). Dans le deuxième cas le travail électrique peut être utilisé afin de transporter la chaleur du réservoir chaud au réservoir froid (dans le sens du transport par conduction) ou du réservoir froid au réservoir chaud (dans le sens opposé au transport par conduction).

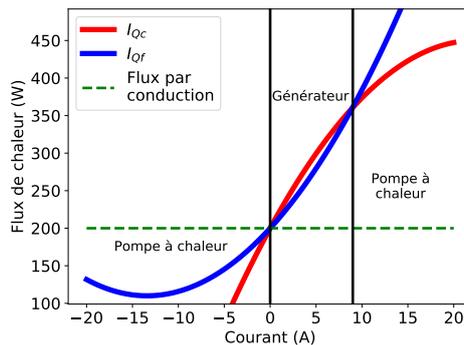


FIGURE 1.3 – Courbe des flux I_{Q_c} (courbe rouge) et I_{Q_f} (courbe bleue) en fonction du courant I . Le régime générateur est observé entre 0 et 9 ampère ($I_{Q_c} \geq I_{Q_f}$). La courbe en pointillé verte représente le flux dû à la conduction.

La pompe à chaleur dans le sens du flux par convection est obtenue pour des valeurs de courant électrique positives tandis que la pompe à chaleur qui s'oppose au flux par convection est obtenue pour des courants négatifs. Dans ce dernier cas, il s'agit du régime de fonctionnement permettant en particulier de développer des systèmes de réfrigération thermoélectriques. Pour des valeurs de courant élevées, l'effet Joule domine et le système se comporte alors comme une résistance chauffante.

Influence des contacts thermiques

L'influence du couplage à l'environnement d'un système thermoélectrique sur ses performances de générateur a été étudiée dans différents travaux [43–46]. La présence de contacts thermiques entre le matériau thermoélectrique et les thermostats

1.4. Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques

implique un gradient de température dans le matériau thermoélectrique inférieur à la différence de température entre les deux thermostats. Cet effet a pour conséquence directe la diminution de la tension en circuit ouvert du système. La tension aux bornes de l'élément thermoélectrique (V dans la figure 1.2) est alors donnée dans l'équation (1.43) [45, 47]. La tension thermoélectrique fait apparaître une résistance supplémentaire ($R' = R \frac{z\bar{T}}{1 + K_{contact}/K}$) qui dépend du rapport $K_{contact}/K$, où $K_{contact}$ représente la conductance thermique entre les thermostats et l'élément thermoélectrique. Dans le cas idéal, cette conductance est infinie et donc la résistance additionnelle R' est nulle.

$$\begin{aligned}
 V &= \alpha \Delta T' - RI \\
 \alpha \Delta T' &= \alpha \Delta T \frac{K_{contact}}{K + K_{contact}} - RI \frac{z\bar{T}}{1 + \frac{K_{contact}}{K}} \\
 V &= V_{I=0} - R'I - RI
 \end{aligned} \tag{1.43}$$

L'optimisation de ce système en termes de maximisation de la puissance de sortie [45, 47] fait apparaître une double adaptation d'impédance électrique et thermique donnée dans le système d'équations (1.44).

$$\begin{aligned}
 \frac{R_{charge}}{R} &= \sqrt{z\bar{T} + 1} \\
 \frac{K_{contact}}{K} &= \sqrt{z\bar{T} + 1}
 \end{aligned} \tag{1.44}$$

1.4 Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques

Il existe différentes techniques pour caractériser les propriétés thermoélectriques. La conductivité thermique, la conductivité électrique et le coefficient Seebeck sont les trois grandeurs recherchées pour le calcul du facteur de mérite. Il est donc courant, lorsqu'un matériau thermoélectrique est étudié, d'effectuer séparément la mesure de ces trois grandeurs. Les techniques que nous allons présenter sont la mesure quatre pointes pour la mesure de la conductivité électrique, la mesure 3ω pour la mesure de la conductivité thermique et des mesures temporelles des propriétés électriques permettant des mesures simultanées de plusieurs grandeurs thermoélectriques. La méthode quatre pointes est une méthode emblématique de la mesure de la conductivité électrique sur des échantillons massifs et des couches minces. La méthode 3ω , qui nécessite la micro-fabrication d'une ligne de chauffe, permet de réaliser des mesures de conductivité thermique sur des échantillons massifs et des couches minces. Les mesures thermoélectriques requièrent une attention particulière à la qualité des contacts thermiques et électriques. Les méthodes temporelles prennent avantage de la

1.4. Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques

constante de temps thermique du système pour séparer la réponse thermoélectrique et de la réponse ohmique. Par exemple, la méthode de Harman permet d'extraire simultanément la résistance électrique et le facteur de mérite.

L'article de revue [7] permet de se faire une idée des différentes techniques et des difficultés que l'on peut rencontrer lors des mesures des propriétés thermoélectriques. Les mesures de la conductivité électrique d'un matériau thermoélectrique nécessitent de prendre des précautions particulières pour éviter les effets de tensions thermoélectrique induites qui faussent la mesure.

1.4.1 Mesure de la conductivité électrique

Principe de la mesure quatre points

La mesure quatre pointes [48] est une méthode usuelle de mesure de la conductivité électrique. Cette mesure peut être adaptée à la mesure de films minces ou d'échantillons massifs. Le principe de la mesure consiste à mettre en contact l'échantillon avec quatre pointes conductrices. Les pointes sont alignées et les deux pointes extérieures sont reliées à une source de courant tandis que les pointes intérieures sont reliées à un voltmètre. Le rapport entre la tension V mesurée et l'amplitude du courant injecté I est une fonction de la résistivité de l'échantillon ainsi que de la position des pointes et de la géométrie de l'échantillon.

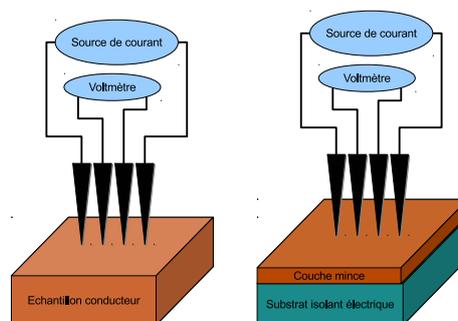


FIGURE 1.4 – Mesure quatre points.

Cette configuration permet à partir d'hypothèses simplificatrices d'obtenir la relation entre la tension, le courant et la résistivité. Il est possible d'en donner l'expression analytique dans deux cas limites. Dans le premier cas, nous considérons un échantillon massif. Cette hypothèse est valide si on considère que la distance entre les pointes est petite comparée à la taille de l'échantillon. Le deuxième cas correspond à une couche mince dont l'épaisseur est petite par rapport à la distance entre les pointes et les dimensions latérales sont grandes comparées à la distance entre les pointes. Ces deux configurations sont représentées sur la figure 1.4.

Mesure quatre pointes sur échantillon massif

Dans le cas d'un échantillon massif dont les dimensions sont très grandes devant la distance entre les pointes, la résolution de l'équation de Laplace en coordonnées sphériques permet d'obtenir le potentiel électrique dans le matériau. Le potentiel lors d'une mesure est obtenu en sommant le potentiel solution de l'électrode positive et l'électrode négative. L'équation de Laplace dans le cas général est donnée par l'équation (1.45). Dans le cas d'un système de symétrie sphérique, l'équation de Laplace est donnée par l'équation (1.46).

$$\Delta V = 0 \quad (1.45)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) = 0 \quad (1.46)$$

La solution de l'équation (1.46) en prenant en compte les conditions aux limites et I le courant injecté est donnée par l'équation (1.47) [49].

$$V = \frac{I}{2\pi\sigma r} \quad (1.47)$$

La différence de potentiel (U) entre les deux électrodes de mesure est donnée par l'équation (1.48) comme une fonction de I l'intensité du courant électrique, σ la conductivité électrique et s la distance entre les pointes, dans le cas d'une mesure avec quatre pointes équidistantes et alignées.

$$U = \frac{3I}{4\pi\sigma s} \quad (1.48)$$

Mesure quatre pointes sur couche mince

La mesure quatre pointes sur une couche mince suppose que la distance entre les pointes soit grande par rapport à l'épaisseur de la couche. Cette hypothèse permet de supposer que le transport électrique se comporte comme un transport 2D avec des densités négligeables de courant électrique dans la direction perpendiculaire au plan de la couche mince. Dans ces conditions le calcul du potentiel électrique est obtenu en résolvant l'équation de Laplace en coordonnées cylindriques (Eq. (1.49)) [50].

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V}{\partial r} \right) = 0 \quad (1.49)$$

La tension U est donnée par l'équation (1.50) comme une fonction de w l'épaisseur du film mince, σ et I .

1.4. Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques

$$U = \frac{\ln(2)I}{\pi\sigma w} \quad (1.50)$$

Le passage entre le cas 3D (Eq. (1.48)) et 2D (Eq. (1.50)) est obtenu en résolvant l'équation de Laplace sans faire d'approximations. Dans la pratique, selon la configuration de l'échantillon, il est plus simple de choisir le cas qui correspond le mieux au système étudié.

Conséquence du couplage thermoélectrique

Les mesures de la conductivité électrique d'un système thermoélectrique doivent être effectuées avec des précautions particulières. L'effet Peltier va induire un chauffage ou un refroidissement à l'interface entre les électrodes et le matériau thermoélectrique en présence d'un courant électrique, ce qui va créer un gradient thermique dans le matériau thermoélectrique. Ce gradient thermique va générer une tension thermoélectrique par effet Seebeck, ce qui va induire une surestimation de la résistivité électrique [51]. Lors d'une mesure de conductivité électrique sur un système thermoélectrique il faut séparer la composante provenant de l'effet Seebeck et la réponse ohmique. Cette séparation est obtenue lorsque la mesure est réalisée avec un courant alternatif à haute fréquence (par rapport à la constante de temps thermique du système).

1.4.2 Mesure de la conductivité thermique par la méthode 3ω

Principe de la mesure

La mesure de la conductivité thermique requiert l'utilisation d'une source de chaleur et d'un thermomètre. Dans une mesure 3ω ces deux fonctionnalités sont obtenues à partir du même dispositif. Une ligne métallique est déposée sur le système dont la conductivité thermique à mesurer. Dans le cas d'un échantillon conducteur, une couche isolante est déposée pour isoler électriquement l'échantillon et la ligne métallique. La mesure par la méthode 3ω est obtenue en injectant un courant alternatif à la fréquence f dans la ligne métallique. L'effet Joule impose un gradient thermique dans l'échantillon à la fréquence $2f$ dont l'amplitude dépend de la conductivité thermique. La résistance de la ligne métallique dépend de la température. Le couplage entre un courant à la fréquence f et une variation de température à la fréquence $2f$ induit une tension aux bornes de la ligne métallique à la fréquence $3f$, proportionnelle à la variation de température et à la dérivée de la résistance électrique en fonction de la température.

1.4. Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques

Dispositif de la mesure 3ω

Cette mesure requiert le dépôt d'une fine ligne métallique sur l'échantillon à caractériser. Cette étape peut être réalisée avec des techniques classiques de lithographie et dépôt de couche mince en salle blanche. Une représentation schématique du dispositif est donnée dans la figure 1.5. La ligne métallique représentée en rouge est déposée sur l'échantillon à caractériser représenté en bleu. Les extrémités de la ligne métallique sont connectées à l'électronique de mesure. Le courant alternatif injecté dans la ligne induit un gradient thermique et donc une variation de la résistance électrique qui sera visible sous la forme d'une variation de la tension (V) mesurée aux bornes de la ligne.

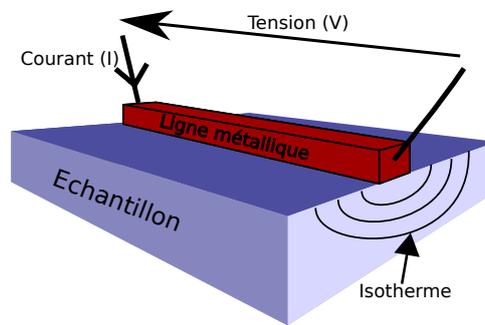


FIGURE 1.5 – Schéma du dispositif de la mesure 3ω avec une ligne de chauffe métallique représentée en rouge sur l'échantillon représenté en bleu.

Ce dispositif peut même être intégré directement dans un capteur pour réaliser des mesures 3ω sans avoir besoin de fabriquer une ligne de chauffe sur chaque échantillon. [52]

Modèle thermique de la réponse

Un modèle est nécessaire pour extraire la conductivité thermique de la composante 3ω de la réponse. Le modèle thermique analytique a été obtenu par Cahill [53] en résolvant l'équation de la chaleur en régime harmonique. L'expression de la solution analytique de la variation de température à $2f$ due à l'effet Joule est donnée dans l'équation (1.51) avec P la puissance dissipée dans la ligne de chauffe ($P = \frac{RI^2}{2}$), $2b$ et l sont respectivement la largeur et la longueur de la ligne. D est la diffusivité thermique donnée par $D = \frac{\kappa}{\rho c}$ avec κ la conductivité thermique, ρ la masse volumique et c la chaleur massique de l'échantillon.

$$\Delta T(\omega) = \frac{P}{\pi \kappa l} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2(\eta b)}{(\eta b)^2 \sqrt{q^2(\omega) + \eta^2}} d\eta \quad (1.51)$$

$$q(\omega) = \sqrt{\frac{2j\omega}{D}}$$

1.4. Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques

Le modèle présente deux régimes différents selon la fréquence de l'excitation. Le régime planaire (Eq. (1.52)) apparaît à haute fréquence, quand la longueur d'onde thermique $\frac{1}{q(\omega)}$ est faible par rapport à la largeur de la ligne de chauffe. La ligne de chauffe se comporte alors comme un plan chauffant. Le régime linéaire (Eq. (1.53)) correspond au comportement thermique à basse fréquence du système. Quand la largeur de la ligne de chauffe est petite par rapport à la longueur d'onde thermique, la ligne de chauffe peut alors être considérée comme un fil de chauffe dont les dimensions latérales peuvent être négligées. Le paramètre ξ est une constante d'ajustement qui vaut environ $\xi = 0,923$.

$$\Delta T(\omega) = \frac{P}{2lb\kappa q(\omega)} \quad (1.52)$$

$$\Delta T(\omega) = -\frac{P}{2\pi l\kappa} \left(\ln(2\omega) + \ln\left(\frac{b^2}{D}\right) - 2\xi \right) - i\frac{P}{4l\kappa} \quad (1.53)$$

Les courbes des trois modèles (modèle général, planaire et linéaire) sont tracées dans les figures 1.6a et 1.6b. Le modèle planaire tracé en rouge est une bonne approximation de la réponse du système à haute fréquence. À basse fréquence le modèle utilisé pour ajuster les courbes est le modèle linéaire tracé en bleu. La partie basse fréquence de la courbe à l'allure d'une droite dans une échelle semi log. La pente de cette droite permet de calculer la conductivité thermique de l'échantillon.

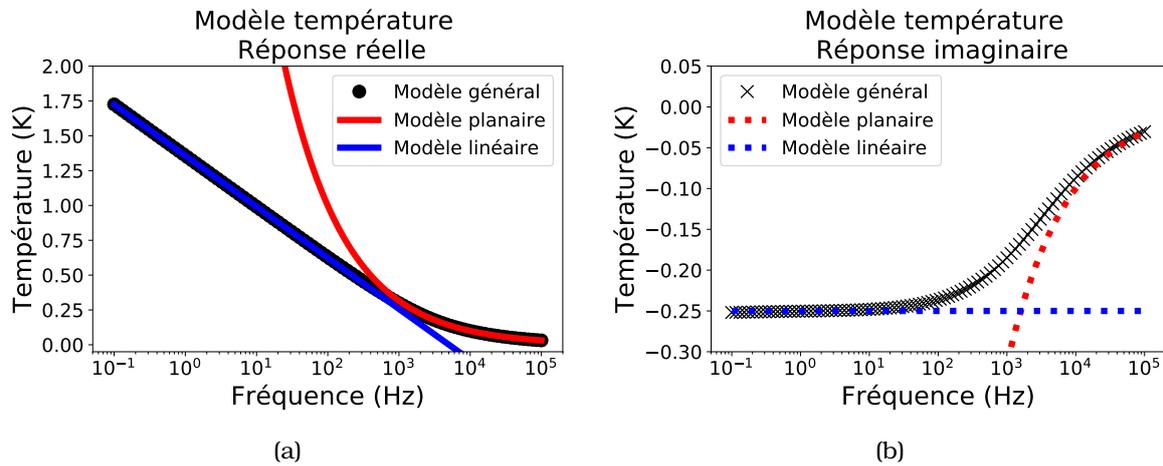


FIGURE 1.6 – (a) Réponse en phase de la température (partie réelle) et (b) réponse en quadrature (partie imaginaire) de la température à deux oméga en fonction de la fréquence. Le modèle général est donné (en noir) ainsi que les modèles asymptotiques haute fréquence (planaire en rouge) et basse fréquence (linéaire en bleu).

Ce modèle suppose que l'influence thermique de la ligne de chauffe est négligeable. Cette hypothèse est réaliste si l'on considère une ligne métallique très fine [54]. À partir de la réponse en température, il est possible de calculer la réponse en tension qui s'écrit :

1.4. Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques

$$V(t) = R(t)I(t) \tag{1.54}$$

En régime harmonique le courant est $I(t) = I_1 \cos(\omega t)$. La résistance de la ligne de platine autour de la température moyenne T_0 s'écrit sous la forme du développement limité : $R(t) = R(T_0)(1 + TcR.(T(t) - T_0))$ avec $TcR = \frac{\partial R}{R \partial T}$. Ces effets vont faire apparaître un terme dans la troisième harmonique de la réponse qui est proportionnel à la deuxième harmonique de la température tracée dans la figure 1.6. Cette méthode permet la mesure de la conductivité thermique d'un échantillon massif. Pour une mesure de conductivité thermique de couche mince, il est possible de réaliser une mesure différentielle [55] en comparant la mesure avec et sans la couche mince.

1.4.3 Mesures thermoélectriques temporelles

Méthode de Harman

La séparation de la réponse thermoélectrique et de la réponse ohmique est à la base de la méthode de Harman [56]. Cette méthode de mesure permet d'extraire deux tensions qui sont données par V_{ohm} et V_{therm} . Le terme V_{ohm} correspond à la réponse ohmique du système à partir de laquelle la conductivité électrique de l'échantillon est calculée. Le deuxième terme V_{therm} provient de la réponse thermoélectrique du système et vaut $V_{therm} = zT \times V_{ohm}$. Cette méthode permet donc de calculer le facteur de mérite $zT = \frac{V_{therm}}{V_{ohm}}$. La séparation de ces deux termes dans la réponse électrique du système est obtenue grâce à la différence entre les constantes de temps de la réponse thermique et de la réponse électrique du système.

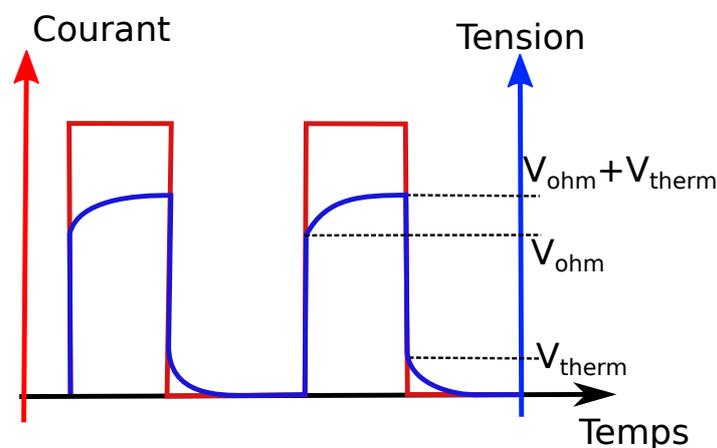


FIGURE 1.7 – Réponse typique d'un système thermoélectrique lors de la mesure de Harman. La résolution en temps du signal permet de faire apparaître deux tensions (V_{ohm} et V_{therm}).

1.4. Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques

Il s'agit d'une mesure électrique deux pointes au cours de laquelle un courant électrique sous forme de créneaux est injecté dans le système thermoélectrique et la tension est mesurée au cours du temps. Lorsqu'un courant parcourt le matériau thermoélectrique, la réponse ohmique est immédiate tandis que la réponse thermoélectrique augmente au cours du temps jusqu'à atteindre un palier. De même lorsque l'on coupe la source de courant, la réponse ohmique disparaît immédiatement tandis que la réponse thermoélectrique diminue progressivement. L'allure des courbes de courant et tension au cours du temps lors d'une mesure de Harman est schématisée dans la figure 1.7. L'allure des courbes permet de déterminer la tension ohmique V_{ohm} et la tension thermoélectrique V_{therm} . La tension thermoélectrique provient de la présence d'un gradient de température dans l'échantillon qui induit une réponse électrique par effet Seebeck. Ce gradient thermique provient de l'effet Peltier à l'interface entre le matériau thermoélectrique et les électrodes.

I-V temporelle

L'étude des courbes I-V est une méthode simple pour étudier la réponse électrique d'un système. Dans le cas simple d'une résistance électrique, la pente de la courbe permet de calculer la résistance électrique. Pour un système thermoélectrique, les effets de thermovoltage induits sont associés à une constante de temps. L'allure de la courbe I-V va donc dépendre de la vitesse de balayage. Dans le cas où le balayage est très rapide (par rapport à la constante de temps du système) la réponse du système ne dépend que de sa résistance électrique. Au contraire si le balayage est suffisamment lent l'équilibre thermique sera atteint à chaque point de mesure et la réponse du système sera la somme de la réponse ohmique et de la réponse thermoélectrique. L'analyse de la courbe I-V pour des vitesses de balayages différentes permet de calculer les mêmes propriétés que la méthode de Harman [57]. Les pentes des courbes I-V à vitesse rapide et lente sont données par R_{ohm} et $R_{therm} + R_{ohm}$ respectivement. Ces valeurs permettent de calculer le facteur de mérite du système thermoélectrique $zT = \frac{R_{therm}}{R_{ohm}}$.

Mesures du coefficient Seebeck en régime harmonique

Le coefficient Seebeck est mesuré comme le quotient du thermovoltage et de la différence de température. La mesure en régime fréquentiel permet d'améliorer la précision par rapport à une mesure DC [58]. La mesure en fonction de la fréquence d'un système thermoélectrique à une excitation thermique AC permet aussi d'extraire la diffusivité thermique du matériau ($\frac{\kappa}{c\rho}$) [59].

1.5 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance décrit une mesure de l'impédance du système en fonction de la fréquence de l'excitation. Il s'agit d'une méthode couramment employée dans un certain nombre de domaines scientifiques [60]. Cette méthode repose sur la séparation des différentes composantes de la réponse en régime fréquentiel grâce aux différences dans les temps caractéristiques associés.

1.5.1 Introduction à la spectroscopie d'impédance

Impédance en régime harmonique

L'impédance Z d'un système en régime harmonique est une fonction complexe de la pulsation $\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence. La réponse linéaire d'un système à une excitation harmonique de la forme $A.\sin(\omega t)$ peut se décomposer comme la somme $B.\sin(\omega t) + C.\cos(\omega t)$. La partie réelle de l'impédance correspond à la réponse du système en phase avec l'excitation : $X = \text{Re}[Z] = \frac{B}{A}$ tandis que la partie imaginaire est la réponse en quadrature du système : $Y = \text{Im}[Z] = \frac{C}{A}$. La mesure de l'impédance en fonction de la fréquence s'obtient généralement avec une détection synchrone. Cet appareil permet d'effectuer l'analyse harmonique de la réponse pour une excitation à une fréquence donnée, en particulier il permet d'extraire les valeurs de X et Y . Le spectre de l'impédance est obtenu en itérant la mesure pour différentes fréquences. L'intervalle de fréquence choisi dépend de la nature des phénomènes étudiés. Le temps caractéristique de la réponse thermique d'un système macroscopique étant de l'ordre de la seconde voire de la dizaine de secondes il est nécessaire d'effectuer des mesures à des fréquences aussi basses que le centième de Hertz. L'intervalle typique d'une mesure de spectroscopie d'impédance appliquée à la thermoélectricité est de 10 mHz à 100 Hz.

Spectroscopie d'impédance d'un système thermoélectrique

Dilhaire et al. ont réalisé les premiers travaux de mesure des propriétés thermoélectrique à l'aide de la spectroscopie d'impédance appliquée sur des jonctions PN thermoélectriques [8, 61, 62]. Ils ont développé un modèle analytique de la réponse thermique du système à partir de la méthode des quadripôles thermiques. Cette méthode permet de faire une résolution analytique de l'équation de la chaleur 1D en régime harmonique. Le modèle obtenu constitue donc une solution analytique de l'impédance en régime harmonique. Par la suite Downey et al. ont développé des modèles de circuits équivalents [63] et des modèles analytiques [64] pour analyser l'impédance de divers systèmes thermoélectriques (jonction PN, matériau seul, module Peltier). De Marchi et al. ont montré que l'erreur sur la mesure de la résistance ohmique et de le facteur de mérite est inférieure à 1% [65, 66]. L'impédance d'un module Peltier étant

1.5. Spectroscopie d'impédance

sensible à la nature des contacts [67, 68], cette méthode permet donc de caractériser aussi la nature et les propriétés des contacts thermiques, dont l'influence doit être prise en compte lors du calcul des performances d'un système thermoélectrique [45]. Ils ont aussi développé un modèle prenant en compte le comportement 3D de la diffusion de la chaleur dans le système [69] qui est particulièrement visible à haute fréquence. Ce comportement 3D est le résultat de la constriction thermique à l'interface entre le matériau thermoélectrique et le contact thermique. Ces deux parties du module Peltier n'ont pas la même section et il est donc nécessaire de prendre en compte le comportement 3D de l'équation de la chaleur.

Par la suite les travaux sur la spectroscopie d'impédance appliquée aux systèmes thermoélectriques se sont multipliés. On peut citer l'étude du comportement basse fréquence [70] qui peut être assimilé à la réponse d'un circuit RC. La déviation de la réponse du modèle Peltier par rapport à un modèle RC dépend principalement de la nature des contacts thermiques [71]. Cette méthode a été couplée avec succès avec une méthode de contrôle de la température permettant d'étudier les propriétés thermoélectriques en fonction de la température [72–75]. Les pertes par convection, radiation [75, 76] et du couplage avec un thermostat [77] sur l'impédance ont aussi été étudiées. Ces travaux ont permis de montrer l'intérêt de l'utilisation de la spectroscopie d'impédance pour étudier des systèmes thermoélectriques. À partir de cette méthode de mesure, le facteur de mérite et la résistance ohmique sont obtenus avec une grande précision. Des informations supplémentaires sont aussi extraites, en particulier on obtient la constante de temps thermique qui peut être utilisée pour extraire la conductivité thermique si la chaleur massique du matériau est connue.

1.5.2 Réponse thermique en régime harmonique

Équation de la chaleur en régime harmonique

Le modèle analytique de l'impédance est obtenu à partir de la résolution de l'équation de la chaleur en régime harmonique au prix d'un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Les propriétés physiques du système sont supposées être indépendantes de la température, et l'effet Joule est négligé. Ces hypothèses sont vérifiées si les variations de température dans le système restent faibles. Cela correspond à l'hypothèse de la réponse linéaire, qui est une approximation de la réponse du système à une faible excitation. L'équation de la chaleur considérée pour modéliser la réponse d'un système en régime harmonique est donnée par l'équation (1.55) avec ρ la masse volumique, c la chaleur massique et κ la conductivité thermique.

1.5. Spectroscopie d'impédance

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t}(x, t) = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x, t) \quad (1.55)$$

$$j\omega \rho c T(x, \omega) = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x, \omega) \quad (1.56)$$

$$q(\omega) = \sqrt{\frac{j\rho c\omega}{\kappa}}$$

$$T(x, \omega) = a \cosh(q(\omega)x) + b \sinh(q(\omega)x) \quad (1.57)$$

En régime harmonique, l'équation de la chaleur est donnée par l'équation (1.56). L'équation en régime harmonique est obtenue en remplaçant les dérivées temporelles par une multiplication avec $j\omega$. Les solutions de l'équation (1.56) peuvent s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de cosinus et sinus hyperboliques (Eq. (1.57)). Les valeurs de a et b sont obtenues en prenant en compte les conditions aux limites sur la température. En particulier l'effet Peltier intervient dans les conditions aux limites à l'interface entre deux matériaux de coefficients Seebeck différents (Eq. (1.58)).

$$\kappa_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}(\omega, x_{12}) - \kappa_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(\omega, x_{12}) = \Delta\alpha T_{12} J \quad (1.58)$$

T_1 est la température dans le matériau 1 de conductivité thermique κ_1 , $\Delta\alpha$ est la différence de coefficient Seebeck entre les deux matériaux, T_{12} est la température à la jonction entre les deux matériaux (en $x = x_{12}$). La densité de courant parcourant le système est donnée par J . En première approximation, la température de la jonction T_{12} qui intervient dans le calcul de l'effet Peltier est la température moyenne du système $T_{12} \simeq T_0$.

Impédance d'un module Peltier

Pour obtenir le modèle d'un module Peltier on considère un système composé d'un matériau thermoélectrique en contact à chaque extrémité avec un contact thermique. L'ensemble est supposé être en condition adiabatique et donc aucun échange de chaleur entre le système et un thermostat n'est pris en compte. Ces hypothèses permettent de modéliser un système thermoélectrique en condition adiabatique [78]. La réponse en tension d'un module Peltier est la somme de la réponse ohmique et de la réponse thermoélectrique (Eq. (1.59)).

$$V = RI + \Delta\alpha\Delta T \quad (1.59)$$

R est la résistance électrique, ΔT est la différence de température entre les deux extrémités du matériau thermoélectrique. La différence de température est donnée

1.5. Spectroscopie d'impédance

par l'équation (1.60) pour laquelle nous avons considéré que le coefficient Seebeck des contacts électriques est négligeable ($\Delta\alpha \simeq \alpha$).

$$\Delta T = \frac{\alpha T_0 I K^{-1}}{\sqrt{j \frac{\omega}{4\omega_t} \operatorname{cotanh}\left(\sqrt{j \frac{\omega}{\omega_t}}\right) + \frac{A}{2} \sqrt{j \frac{\omega}{\omega_c} \tanh\left(\sqrt{j \frac{\omega}{\omega_c}}\right)}}} \quad (1.60)$$

K est la conductance thermique du module Peltier. ω_t et ω_c correspondent aux fréquences angulaires caractéristiques associées au matériau thermoélectrique et aux contacts respectivement. A est le ratio entre la conductance thermique des contacts et celle du thermoélectrique. Ce paramètre intervient dans l'optimisation d'un générateur thermoélectrique [45].

$$R = \frac{L_t}{\sigma S}, \quad K = \frac{S \kappa_t}{L_t}, \quad \omega_t = \frac{\kappa_t}{\rho_t c_t L_t^2}, \quad \omega_c = \frac{\kappa_c}{\rho_c c_c L_c^2}, \quad A = \frac{\kappa_c L_t}{\kappa_t L_c} \quad (1.61)$$

Les grandeurs intervenant dans le modèle, R , K , ω_t , ω_c et A , sont données dans l'équation (1.61) en fonctions de propriétés des contacts et du matériau thermoélectrique. L_t est la longueur de l'élément thermoélectrique, L_c est la longueur du contact thermique, σ est la conductivité électrique du matériau thermoélectrique, S est la section du système, κ_c et κ_t sont les conductivités thermiques des contacts et du matériau thermoélectrique, ρ_c et ρ_t sont les masses volumiques des contacts et du matériau thermoélectrique, c_c et c_t sont les chaleurs volumiques des contacts et du matériau thermoélectrique. L'impédance d'un module Peltier est alors donnée par l'équation (1.62). L'ajustement des points expérimentaux avec ce modèle analytique permet d'extraire tous les paramètres donnés dans l'équation (1.61).

$$Z = R \left(1 + \frac{z T_0}{\sqrt{j \frac{\omega}{4\omega_t} \operatorname{cotanh}\left(\sqrt{j \frac{\omega}{\omega_t}}\right) + \frac{A}{2} \sqrt{j \frac{\omega}{\omega_c} \tanh\left(\sqrt{j \frac{\omega}{\omega_c}}\right)}}} \right) \quad (1.62)$$

L'impédance de l'élément thermoélectrique étant un nombre complexe on en trace la partie imaginaire en fonction de la partie réelle dans le graphe de Nyquist donné dans la figure 1.8. La flèche représente le sens de variation de la fréquence, les points basses fréquences étant situés à droite du graphe tandis que les points hautes fréquences sont à gauche.

L'impédance tend vers la résistance ohmique à haute fréquence tandis que pour les basses fréquences l'impédance tend vers l'impédance en régime statique qui est la somme de l'impédance ohmique et thermoélectrique stationnaire. Ces constatations permettent de faire une analyse similaire à celle qui est effectuée lors d'une mesure par la méthode de Harman. La résistance ohmique est 5 mΩ et le facteur de mérite

1.6. Conclusion

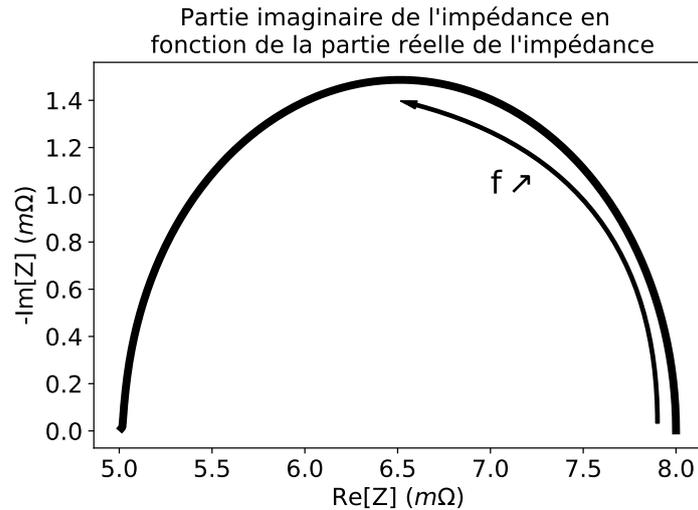


FIGURE 1.8 – Réponse par spectroscopie d'impédance d'un élément thermoélectrique sous la forme d'un graphe de Nyquist.

est $zT = \frac{\lim_{\omega \rightarrow 0} (Z(\omega)) - \lim_{\omega \rightarrow \infty} (Z(\omega))}{\lim_{\omega \rightarrow \infty} (Z(\omega))} = \frac{8-5}{5} = 0.6$. En plus de ces deux paramètres, ω_r , ω_c et A sont extrait de l'ajustement des points expérimentaux par le modèle analytique donné dans l'équation (1.62) permettant une analyse plus complète du système que celle obtenue par la méthode de Harman.

1.6 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons décrit la thermoélectricité en partant de la thermodynamique hors équilibre. Ceci permet d'obtenir une description du couplage entre le flux de charge et le flux de chaleur par le formalisme d'Onsager. Nous avons ensuite dérivé les effets thermoélectriques des coefficients de la matrice de couplage. Dans la suite nous avons fait un rapide état de l'art des matériaux utilisés et étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques. Ces matériaux sont utilisés dans des systèmes thermoélectriques, pour faire la conversion entre le flux de chaleur et le flux de charges, dont nous avons fait une description rapide des régimes de fonctionnement (générateur ou pompe à chaleur) en fonction du courant électrique qui parcourt le système. Dans la dernière section de ce chapitre, nous avons décrit différentes méthodes permettant d'étudier les propriétés thermoélectriques. En particulier la méthode trois oméga et la spectroscopie d'impédance, qui ont été les méthodes étudiées au cours de cette thèse.

Chapitre 2

Spectroscopie d'impédance sur des thermocouples

Sommaire

1.1 Thermodynamique hors équilibre linéaire : formalisme d'Onsager .	5
1.1.1 Thermodynamique hors équilibre	6
1.1.2 Formalisme d'Onsager	8
1.2 Application à la thermoélectricité	10
1.2.1 Les flux couplés en thermoélectricité	10
1.2.2 Identification des coefficients cinétiques	12
1.2.3 Identification des effets thermoélectriques	13
1.3 Du matériau au système thermoélectrique	16
1.3.1 Les matériaux thermoélectriques	17
1.3.2 Les systèmes thermoélectriques	20
1.4 Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques	23
1.4.1 Mesure de la conductivité électrique	24
1.4.2 Mesure de la conductivité thermique par la méthode 3ω	26
1.4.3 Mesures thermoélectriques temporelles	29
1.5 Spectroscopie d'impédance	31
1.5.1 Introduction à la spectroscopie d'impédance	31
1.5.2 Réponse thermique en régime harmonique	32
1.6 Conclusion	35

Les effets thermoélectriques étant présents dans tous les matériaux, une méthode suffisamment précise permettant de caractériser des matériaux dont les propriétés thermoélectriques sont faibles constituerait un outil d'analyse pertinent. C'est le cas par exemple des métaux qui présentent une grande conductivité thermique et un faible coefficient Seebeck ce qui leur confère un facteur de mérite zT de l'ordre du pour cent, très en deçà des semi-conducteurs usuellement considérés en thermoélectricité. En particulier les jonctions métalliques constituant les thermocouples présentent des

propriétés intéressantes en tant que systèmes modèles pour la mesure. Ce sont des systèmes simples dont les propriétés sont bien connues. De plus le rapport surface sur section des fils composant un thermocouple est bien plus grand comparative-ment à un système thermoélectrique classique, ce qui va induire une contribution beaucoup plus importante des pertes par convection. Ces systèmes ont donc été retenus dans ce chapitre pour étudier à la fois les limites de la spectroscopie d'impédance et l'influence de la convection sur la mesure.

Pour ajuster les mesures par un modèle nous sommes partis du modèle développé par Dilhaire [8] qui est obtenu en résolvant l'équation de la chaleur en régime harmonique dans une jonction PN. Nous avons étendu ce modèle en ajoutant les pertes par convection avec l'air, les effets non linéaires et nous avons mené une étude du comportement asymptotique du modèle à haute fréquence. La réponse non linéaire du thermocouple provient en partie de l'effet Joule, qui induit une réponse à deux fois la fréquence d'excitation [79, 80]. Nous présentons ensuite la mesure et l'ajustement des courbes pour extraire les propriétés thermoélectriques des métaux composant le thermocouple. Finalement nous présentons des mesures obtenues à l'air sur un thermocouple de grand diamètre ($d = 300 \mu\text{m}$) et de petit diamètre ($d = 25 \mu\text{m}$) permettant d'observer l'effet de la convection, les effets non linéaires et d'explorer la spectroscopie d'impédance comme méthode de caractérisation thermoélectrique sur des systèmes de dimensions microscopiques.

2.1 Impédance d'un thermocouple

L'impédance d'un système thermoélectrique est la somme de l'impédance ohmique et thermoélectrique dont seule la contribution thermoélectrique dépend de la fréquence. Le modèle de l'impédance linéaire d'un thermocouple sans pertes par convection est identique au modèle d'une jonction PN obtenu par Dilhaire [8]. La prise en compte des pertes par convection s'obtient en ajoutant un terme de perte thermique qui est proportionnel à la différence de température entre le thermocouple et l'air ambiant dans l'équation de la chaleur. Les effets non linéaires sont visibles sous la forme d'harmoniques supplémentaires dans la réponse. L'ajout de ces effets permet d'obtenir un modèle plus complet de la réponse thermoélectrique du système.

2.1.1 Modélisation d'un thermocouple

Description d'un thermocouple

Un thermocouple est composé de deux fils métalliques. La nature du couple de métaux utilisé va déterminer les propriétés du thermocouple. Les métaux utilisés dans les thermocouples sont des alliages particuliers permettant d'obtenir de bonnes propriétés thermoélectriques (pour un métal). Parmi les thermocouples commerciaux

CHAPITRE 2 : SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE SUR DES THERMOCOUPLES
2.1. Impédance d'un thermocouple

utilisés, on peut citer le thermocouple de type E composé de chromel (alliage nickel-chrome) et de constantan (alliage nickel-cuivre) qui possède la réponse thermoélectrique la plus élevée et le thermocouple de type K composé de chromel et d'alumel (alliage nickel-aluminium) qui est le plus courant. Une vue schématique d'un thermocouple est présentée dans la figure 2.1.

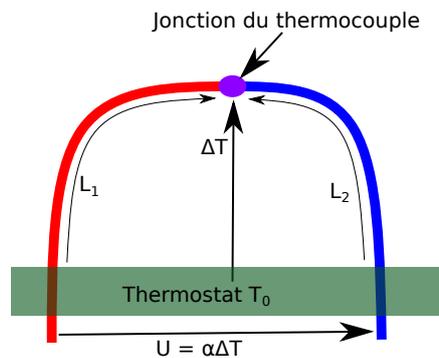


FIGURE 2.1 – Vue schématique d'un thermocouple.

Les thermocouples sont généralement utilisés en tant que capteurs de température, ils permettent de mesurer une différence de température par effet Seebeck. La tension aux bornes du thermocouple est le produit de la différence de température par la différence de coefficient Seebeck : $U = \Delta\alpha \cdot \Delta T$. La connaissance précise de la différence de coefficient Seebeck $\Delta\alpha$ entre les deux métaux permet de calculer la différence de température ΔT à partir de la mesure de la tension Seebeck U . Le point de contact entre les deux métaux est appelé la jonction, cette jonction est généralement une soudure entre les deux fils. Les propriétés des fils qui interviennent dans la réponse thermoélectrique sont : la conductivité électrique σ , la capacité calorifique massique c et la masse volumique ρ . Par la suite les propriétés des deux fils sont indiquées par un indice (1 ou 2). La longueur respective des fils est prise entre le thermostat et la jonction (L_1 et L_2). Dans ce chapitre nous allons principalement caractériser des thermocouples de type E dont les propriétés thermiques mesurées par Sundqvist [81] sont données dans le tableau 2.1.

Matériau	Conductivité thermique ($W.K^{-1}.m^{-1}$)	Capacité calorifique volumique ($MJ.K^{-1}.m^{-3}$)	Différence de coefficient Seebeck ($\mu V.K^{-1}$)
Chromel	17,3	3,7	60
Constantan	22,7	3,5	

TABLE 2.1 – Propriétés d'un thermocouple de type E

Équation de la chaleur en régime harmonique

La réponse linéaire d'un thermocouple est obtenue par la résolution de l'équation de la chaleur en régime harmonique, à la fréquence angulaire ω , sans effet Joule et en considérant que les propriétés sont indépendantes de la température. On obtient alors une équation différentielle dans le domaine fréquentiel sur la première harmonique de la température T_1 :

$$c\rho j\omega T_1(x, \omega) = \kappa \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}(x, \omega) \quad (2.1)$$

dont la solution peut s'écrire sous la forme d'une somme de cosinus et sinus hyperboliques :

$$T_1(x, \omega) = a(\omega)\cosh(q(\omega)x) + b(\omega)\sinh(q(\omega)x) \quad (2.2)$$

Avec q le nombre d'onde thermique (inverse de la longueur d'onde thermique) : $q = \sqrt{\frac{j\rho c\omega}{\kappa}}$ Sur un fil de thermocouple la position $x = 0$ est en contact avec un thermostat ce qui donne la condition aux limites $T(x=0) = T_r$, et donc $T_1(x=0, \omega) = 0$ avec T_r la température du thermostat qui est une constante. On en déduit $a(\omega) = 0$. La conservation de l'énergie et la continuité de la température à la jonction permettent d'écrire les équations (2.3) et (2.4) respectivement.

$$b_1(\omega)\sinh(q_{m1}(\omega)L_1) = b_2(\omega)\sinh(q_{m2}(\omega)L_2) \quad (2.3)$$

$$\kappa_1 q_{m1}(\omega)b_1(\omega)\cosh(q_{m1}(\omega)L_1) + \kappa_2 q_{m2}(\omega)b_2(\omega)\cosh(q_{m2}(\omega)L_2) = J\Delta\alpha T_r \quad (2.4)$$

J est l'amplitude de la densité de courant qui parcourt le thermocouple. La densité de courant et le courant sont reliés par $I = J.S$ avec S la section du thermocouple. La différence de la première harmonique de la température ΔT_1 entre le thermostat et la jonction est donc donnée par :

$$\Delta T_1(\omega) = \frac{\Delta\alpha T_r J}{\kappa_1 q_{m1} \coth(q_{m1}(\omega)L_1) + \kappa_2 q_{m2} \coth(q_{m2}(\omega)L_2)} \quad (2.5)$$

On remarque que la différence de température entre la jonction et le thermostat tend vers zéro à haute fréquence et tend vers la limite $\Delta T_1(\omega) = \frac{\Delta\alpha T_r J}{\kappa_1/L_1 + \kappa_2/L_2}$ à basse fréquence. Cette différence de température entre la jonction et le thermostat permet donc de calculer la réponse thermoélectrique du système.

Modèle de l'impédance

L'impédance d'un thermocouple est la somme de l'impédance ohmique et de l'impédance thermoélectrique (Eq. (2.6)). L'impédance thermoélectrique dépend de la différence de température qui est donnée dans l'équation (2.5).

$$Z(\omega) = R + \frac{\Delta\alpha \Delta T_1(\omega)}{I}$$

$$Z(\omega) = R_1 + R_2 + \frac{(\Delta\alpha)^2 T_r}{K_1 \sqrt{j\frac{\omega}{\omega_1}} \coth\left(\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_1}}\right) + K_2 \sqrt{j\frac{\omega}{\omega_2}} \coth\left(\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_2}}\right)} \quad (2.6)$$

L'impédance ohmique est la somme des résistances ohmiques de chaque fil R_1 et R_2 . L'impédance thermoélectrique est une fonction de la fréquence, elle tend vers zéro à haute fréquence et sa limite à basse fréquence est : $\frac{(\Delta\alpha)^2 T_r}{K_1 + K_2}$. La fréquence caractéristique de l'impédance est une combinaison des fréquences thermiques de chaque fil. Les relations entre les propriétés du système (K , R , ω_c) et les propriétés des matériaux (κ , σ , ρ , c) sont données par les relations (2.7). L'impédance donnée dans l'équation (2.6) correspond au modèle d'une jonction PN obtenu par Dilhaire et al. [8].

$$R = \frac{L}{S\sigma}, \quad K = \frac{\kappa S}{L}, \quad \omega_c = \frac{\kappa}{\rho c L^2} \quad (2.7)$$

L'impédance donnée par le modèle analytique, soustraite de la composante ohmique, est tracée sur les figures 2.2a et 2.2b. On remarque le comportement typique en demi-cercle à basse fréquence et la déviation par rapport au demi-cercle à haute fréquence.

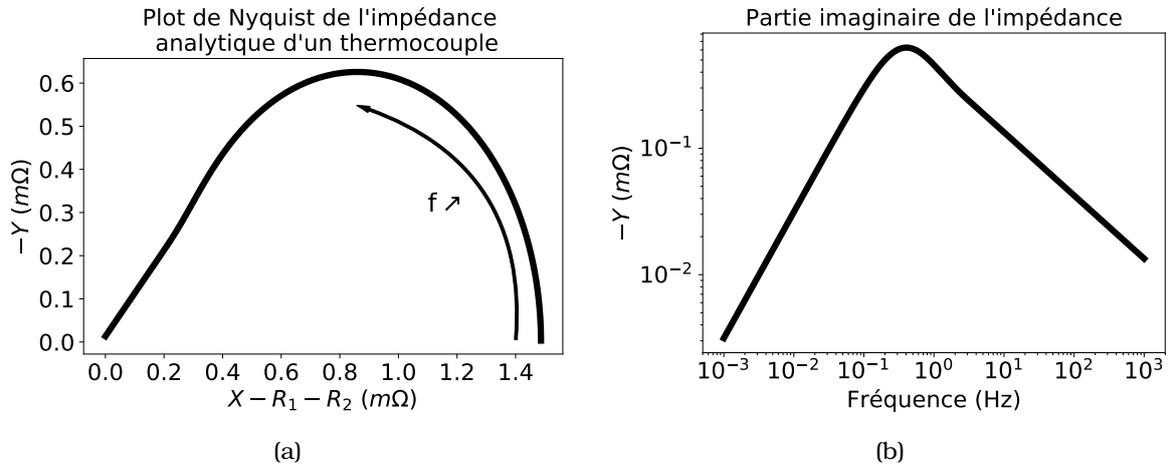


FIGURE 2.2 – (a) Modèle analytique de l'impédance linéaire d'un thermocouple dans une représentation de Nyquist. (b) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.

L'impédance représentée correspond à un thermocouple dont les deux fils ont

les mêmes dimensions : $S = 10^{-8} \text{ m}^2$, $L = 1 \text{ mm}$, la même conductivité électrique $\sigma = 10^6 \text{ S.m}$, la même conductivité thermique $\kappa = 10 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ et pour coefficient Seebeck $\pm 10 \mu\text{VK}^{-1}$. Ces valeurs correspondent aux ordres de grandeur des propriétés d'un thermocouple. L'amplitude attendue de la réponse thermoélectrique d'un thermocouple est de l'ordre de grandeur du $\text{m}\Omega$ ce qui est faible comparé à sa réponse ohmique qui est de l'ordre de grandeur de l'ohm. La mesure de cette réponse est donc contrainte par la nécessité de mesurer précisément une variation inférieure à 1 % du signal.

2.1.2 Influence des pertes par convection

Modélisation des pertes par convection

Les pertes par convection imposent un gradient thermique radial dans le fil. Le système ne peut plus être assimilé à un système 1D. Les pertes par convection au cours d'une mesure 3ω ont été précédemment étudiés par Wang et al. [82]. Les variations du coefficient de perte thermique h en fonction des dimensions du système permettent de montrer l'importante augmentation de ce coefficient pour des micro-systèmes comparés à des systèmes macroscopiques. Dans le régime linéaire, l'effet Joule étant négligé, l'équation sur la première harmonique pour un système de géométrie cylindrique est décrite par :

$$j\omega\rho cT_1(x, r, \omega) = \kappa \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}(x, r, \omega) + \kappa \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_1}{\partial r} \right)(x, r, \omega) \quad (2.8)$$

La solution de cette équation s'obtient en réalisant une séparation des variables x et r :

$$T_1(x, r, \omega) = f(r, \omega)g(x, \omega) \quad (2.9)$$

La température est le produit de la fonction $f(r, \omega)$ qui est indépendante de x et de $g(x, \omega)$ qui est indépendante de r . L'équation de la chaleur en fonction des fonctions f et g s'écrit :

$$j\omega\rho cf(r, \omega)g(x, \omega) = f(r, \omega)\kappa \frac{\partial^2 g}{\partial x^2}(x, \omega) + \kappa \frac{g(x, \omega)}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right)(r, \omega) \quad (2.10)$$

$$j\omega\rho c - \frac{\kappa}{g(x, \omega)} \frac{\partial^2 g}{\partial x^2}(x, \omega) = \kappa \frac{1}{rf(r, \omega)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right)(r, \omega) \quad (2.11)$$

Le terme à droite de l'équation (2.11) est indépendant de x tandis que le terme de gauche est indépendant de r . Cette équation peut donc se décomposer en un système

de deux équations :

$$\frac{\kappa}{g(x, \omega)} \frac{\partial^2 g}{\partial x^2}(x, \omega) = j\omega\rho c + C(\omega) \quad (2.12)$$

$$\kappa \frac{1}{rf(r, \omega)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) (r, \omega) = -C(\omega) \quad (2.13)$$

Les solutions de l'équation (2.12) s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de cosinus et sinus hyperboliques tandis que les solutions de (2.13) sont des combinaisons linéaires des fonctions de Bessel d'ordre zéro. La solution de la température doit être définie en $r = 0$ et donc la fonction f dépend de la fonction de Bessel de première espèce d'ordre zéro J_0 et d' a_f une constante déterminée par les conditions aux limites.

$$f(r, \omega) = a_f J_0 \left(-\sqrt{\frac{C(\omega)}{\kappa}} r \right) \quad (2.14)$$

Cette équation appliquée à un thermocouple peut être approximée par la limite asymptotique à basse fréquence si $\sqrt{\frac{C(\omega)}{\kappa}} r_0 \ll 1$ avec r_0 le rayon du thermocouple. Cette approximation peut être utilisée, car le rayon d'un thermocouple est très faible par rapport à la longueur des fils.

$$f(r, \omega) \approx a_f \left(1 - \frac{C(\omega)r^2}{4\kappa} \right) \quad (2.15)$$

La condition à la limite à l'interface entre le fil et l'air est donnée par :

$$\begin{aligned} \kappa \frac{\partial T}{\partial r}(x, r, \omega) &= hT(x, r, \omega) \\ -\kappa \frac{\partial f}{\partial r}(r, \omega) &= hf(r, \omega) \\ \frac{C(\omega)r_0}{2} &= h \left(1 - \frac{C(\omega)r_0^2}{4\kappa} \right) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Le terme h est le coefficient de perte par convection avec l'air (en $W.K^{-1}.m^{-1}$). Ce paramètre pour un système macroscopique en régime stationnaire est supposé constant. Sa valeur peut être approximée par $h \simeq 10W.K^{-1}.m^{-1}$ dans le cas de la convection naturelle (sans flux d'air). Dans le cas d'un micro-système h devient une fonction de la fréquence et des dimensions du système. Cette double dépendance est décrite dans les travaux de Wang et al. [82] La dépendance en fonction de la fréquence est relativement faible ce qui permet de justifier l'approximation d'un coefficient h indépendant de la fréquence. Dans ces conditions on peut supposer que h est une constante pour

un système donné. L'hypothèse $\sqrt{\frac{C(\omega)}{\kappa}} r_0 \ll 1$ permet de simplifier encore la relation entre h et C qui devient :

$$\frac{C(\omega)r_0}{2} = h \quad (2.17)$$

C devient une constante par rapport à la fréquence et la condition de validité de l'approximation s'écrit :

$$2hr_0 \ll \kappa \quad (2.18)$$

Dans le cadre de cette approximation, le gradient thermique latéral est faible et donc la fonction $f(r, \omega)$ est approximée par une constante. Le profil de température est ainsi uniquement une fonction de $g(x, \omega)$ qui est une solution de l'équation différentielle (2.12). La prise en compte des pertes par convection peut donc être approximée dans l'équation de la chaleur 1D par l'ajout d'un terme prenant en comptes les pertes par convection : $-\frac{2h}{r_0}T_1(x, \omega)$.

Impédance avec perte par convection

En ajoutant le terme de perte par convection dans l'équation de la chaleur 1D on obtient :

$$c\rho j\omega T_1(x, \omega) = \kappa \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}(x, \omega) - \frac{2h}{r_0}T_1(x, \omega) \quad (2.19)$$

On peut alors réécrire les équations (2.2), (2.3), (2.4) et (2.5) avec $q = \sqrt{\frac{j\rho c\omega}{\kappa} + \frac{2h}{r_0\kappa}}$:

$$Z(\omega) = R + \frac{\Delta\alpha \Delta T_1(\omega)}{I}$$

$$Z(\omega) = R_1 + R_2 + \frac{(\Delta\alpha)^2 T_r}{K_1 \sqrt{j\frac{\omega}{\omega_1} + H_1} \coth\left(\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_1} + H_1}\right) + K_2 \sqrt{j\frac{\omega}{\omega_2} + H_2} \coth\left(\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_2} + H_2}\right)} \quad (2.20)$$

Cette expression diffère de l'impédance linéaire exprimée par l'équation (2.6) par la présence des termes H_1 et H_2 dont les expressions sont données par :

$$H_1 = \frac{2hL_1^2}{r_0\kappa_1}$$

$$H_2 = \frac{2hL_2^2}{r_0\kappa_2} \quad (2.21)$$

La comparaison de l'impédance avec et sans pertes par convection est tracée dans les figures 2.3a et 2.3b. Les propriétés du système sont identiques à celle utilisée pour les figures 2.2a et 2.2b avec l'ajout d'un terme de perte par convection $h = 10 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

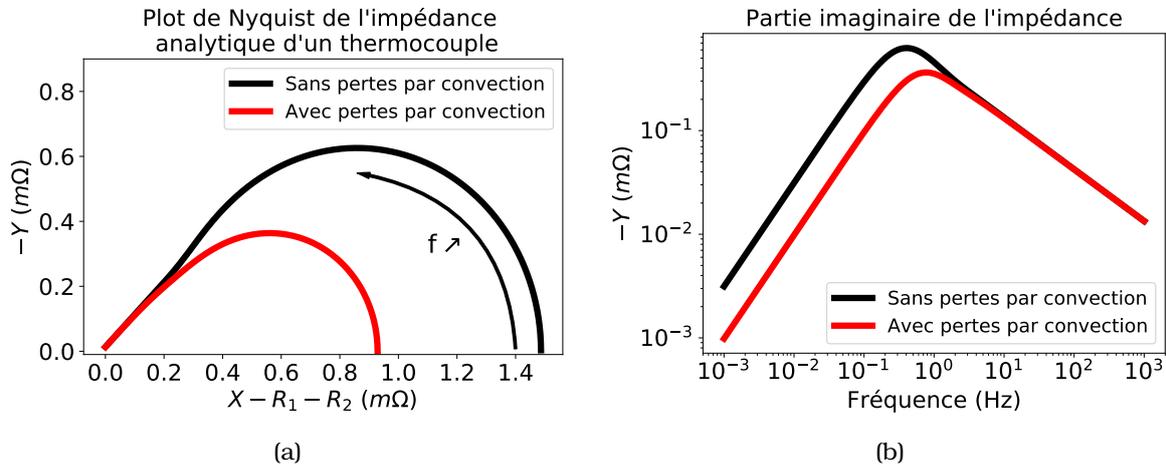


FIGURE 2.3 – (a) Modèle analytique de l'impédance linéaire d'un thermocouple dans un graphe de Nyquist. (b) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.

La différence entre l'impédance sans pertes par convection (en noir) et avec (en rouge) est clairement visible. On observe une diminution de l'amplitude de l'impédance thermoélectrique et une augmentation de la fréquence du pic lorsque l'on prend en compte les pertes par convection. Cette différence pourra être exploitée pour en extraire le coefficient de pertes par convection h .

2.1.3 Effets non-linéaires dans un thermocouple

Approximation faible zT .

Dans un thermocouple le facteur de mérite est faible, ceci permet de faire des approximations dans le calcul de la réponse non linéaire. En particulier la réponse d'ordre deux peut être simplifiée, en négligeant les termes qui dépendent du facteur de mérite zT , qui sont décrits en détail dans le chapitre 3 et donnés par l'équation (3.50). Dans ces conditions les deux sources de chaleur considérées sont l'effet Peltier et l'effet Joule. L'effet Peltier induit la réponse thermique linéaire qui est décrite précédemment tandis que l'effet Joule va induire une réponse thermique proportionnelle au carré du courant injecté. La relation entre la réponse en tension U et la réponse en température T est donnée par l'équation (2.22) avec ΔT la différence de température entre la jonction et le thermostat.

$$U = R(T)I + \Delta\alpha\Delta T \tag{2.22}$$

La résistance ohmique s'écrit sous la forme d'un développement limité autour de T_r la température du thermostat : $R(T) = R(T_r) + R'\langle\Delta T\rangle$ avec R' la dérivée de la résistance en fonction de la température calculée à la température du thermostat. Les trois harmoniques de la tension U_1 , U_2 et U_3 sont des fonctions de la réponse thermique linéaire T_1 et de la réponse thermique quadratique T_2 . Les relations entre les réponses thermiques et les réponses en tension, dans l'hypothèse d'un faible zT , sont données par :

$$\begin{aligned} U_1 &= R + \alpha\Delta T_1 + R'I\langle T_2 \rangle \\ U_2 &= \alpha\Delta T_2 + R'I\langle T_1 \rangle \\ U_3 &= R'I\langle T_2 \rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

La réponse à la première harmonique est la somme de la réponse linéaire et de la réponse cubique. La réponse linéaire du système est $U_{lin} = \alpha\Delta T_1$, elle est égale à $U_{lin} = U_1 - U_3$. La première harmonique de la tension U_1 n'est donc pas linéaire par rapport au courant contrairement à la première harmonique de la température T_1 . Si on se trouve proche de l'approximation linéaire alors on pourra écrire $U_{lin} \approx U_1$. La mesure de la première et de la troisième harmonique permet d'extraire la réponse linéaire du système même si on se situe loin de l'approximation linéaire. La réponse à la deuxième harmonique est la somme d'un terme qui dépend de la différence de température à la deuxième harmonique (ΔT_2) et d'un terme qui dépend de la moyenne de la réponse thermique linéaire sur le thermocouple ($\langle T_1 \rangle$).

Réponse thermique à la seconde harmonique.

La réponse thermique à la seconde harmonique est la conséquence de l'effet Joule. L'équation de la chaleur sur la deuxième harmonique de la température avec les pertes par convection s'écrit :

$$\left(2j\omega\frac{\rho c}{\kappa} + \frac{2h}{r_0\kappa}\right)T_2(\omega, x) = \frac{\partial^2 T_2}{dx^2}(\omega, x) + \frac{J^2}{2\sigma\kappa} \quad (2.24)$$

Cette équation est obtenue de la même manière que l'équation (2.19). Les différences entre les deux équations sont : un terme supplémentaire correspondant à l'effet Joule $\frac{J^2}{2\sigma\kappa}$ et le changement de ω à 2ω étant donné que l'on regarde la réponse thermique à deux fois la fréquence d'excitation. Si l'on considère que la position $x = 0$ est la position du contact avec le thermostat alors la solution pour $T_2(\omega, x)$ dans un fil est donnée par l'équation (2.25) avec $q_2(\omega) = \sqrt{2j\omega\frac{\rho c}{\kappa} + \frac{2h}{r_0\kappa}}$

$$T_2(\omega, x) = a_2(\omega) \sinh(q_2(\omega)x) + \frac{J^2}{2\sigma\kappa q_2^2(\omega)} (1 - \cosh(q_2(\omega)x)) \quad (2.25)$$

La continuité de la température et du flux de chaleur à la jonction entre les deux fils constituant le thermocouple permet de calculer la valeur de a_2 . La suite des calculs est faite en supposant que les dimensions et les propriétés thermiques des deux fils sont identiques, ce qui permet des simplifications. Dans ces conditions les expressions de la deuxième harmonique de la différence de température ΔT_2 et de la deuxième harmonique de la température moyenne dans le thermocouple $\langle T_2 \rangle$ sont données par :

$$\Delta T_2 = \frac{J^2}{2\sigma\kappa q_2^2} \frac{\cosh(q_2(\omega)L) - 1}{\cosh(q_2(\omega)L)}$$

$$\langle T_2 \rangle = \frac{J^2}{2\sigma\kappa q_2^2} \left(1 - \frac{\tanh(q_2(\omega)L)}{q_2L} \right) \quad (2.26)$$

Les valeurs de la différence de température et de la température moyenne sont tracées dans les figures 2.4a et 2.4b respectivement. Les propriétés du thermocouple considérées sont : $\sigma = 10^7$ S.m, $\kappa = 10$ W.K⁻¹.m⁻¹, $L = 1$ mm, $c = 100$ J.kg⁻¹, $\rho = 10^4$ kg.m⁻³, $J = 10^7$ A.m⁻², $h = 0$ W.K⁻¹.m⁻¹ (pas de pertes par convections).

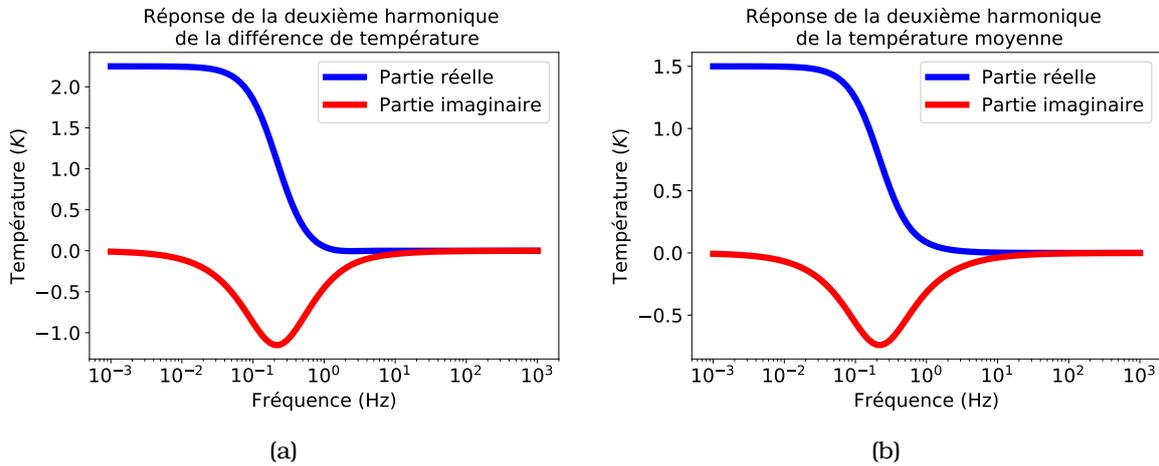


FIGURE 2.4 – (a) Deuxième harmonique de la différence de température entre la jonction et le thermostat. (b) Deuxième harmonique de la température moyenne du thermocouple. La partie réelle est tracée en bleu et la partie imaginaire est tracée en rouge.

On reconnaît le comportement passe-bas de la température due au temps de réponse thermique du système. L'amplitude de la réponse thermique dans l'exemple présenté est de 2 K ce correspond à une variation de température suffisamment importante pour être facilement mesurée.

Deuxième harmonique de la tension

La deuxième harmonique de la tension U_2 est donnée dans l'équation (2.23) en fonction de la deuxième harmonique de la différence de température et de la valeur moyenne de la première harmonique de la température. La valeur moyenne de la première harmonique de la température s'écrit :

$$\langle T_1 \rangle = \frac{\alpha T J}{2\kappa q_1^2 L} \frac{\cosh(q_1 L) - 1}{\cosh(q_1 L)} \quad (2.27)$$

La solution pour la deuxième harmonique de la tension est donnée dans l'équation (2.28). La solution pour U_2 est proportionnelle au carré du courant.

$$U_2(\omega) = \alpha \frac{J^2}{2\sigma\kappa q_2(\omega)^2} \frac{\cosh(q_2(\omega)L) - 1}{\cosh(q_2(\omega)L)} + R'I \frac{\alpha T J}{2\kappa q_1^2(\omega)L} \frac{\cosh(q_1(\omega)L) - 1}{\cosh(q_1(\omega)L)} \quad (2.28)$$

U_2 est la somme de deux termes. Le premier terme est le résultat de la tension Seebeck due à la différence de température induite par effet Joule. Le deuxième terme provient de la variation de la résistance ohmique due aux variations de température par effet Peltier. La solution pour la deuxième harmonique de la tension est tracée dans la figure 2.5 en bleu pour la partie réelle et en rouge pour la partie imaginaire.

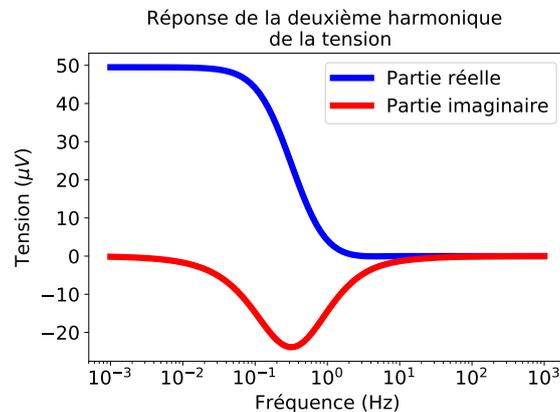


FIGURE 2.5 – Réponse en tension à la deuxième harmonique du thermocouple La partie réelle est tracée en bleu et la partie imaginaire est tracée en rouge.

Troisième harmonique de la tension

La troisième harmonique de la tension (U_3) donnée dans l'équation (2.23) est une fonction de la deuxième harmonique de la température moyenne. U_3 est proportionnel au cube du courant injecté. L'origine de ce terme est la variation de la résistance ohmique du système due aux variations de température par effet Joule.

$$U_3 = R'I \frac{J^2}{2\sigma\kappa q_2^2} \left(1 - \frac{\tanh(q_2(\omega)L)}{q_2L} \right) \quad (2.29)$$

La partie réelle et la partie imaginaire de la tension en fonction de la fréquence sont tracées dans la figure 2.6 en bleu et en rouge respectivement.

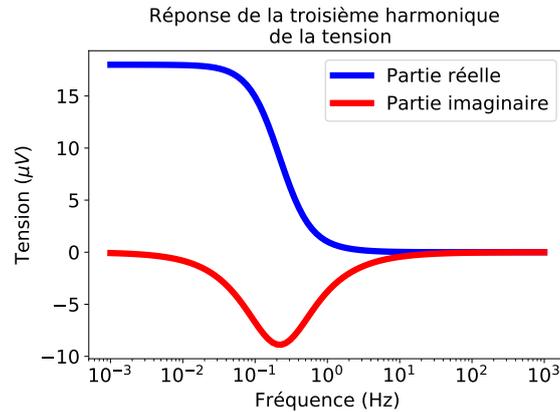


FIGURE 2.6 – Réponse en tension à la troisième harmonique du thermocouple La partie réelle est tracée en bleu et la partie imaginaire est tracée en rouge.

Comparaison des trois harmoniques

Pour comparer l'amplitude des différentes harmoniques, nous avons tracé la partie imaginaire des harmoniques de la réponse en tension pour les harmoniques 1, 2 et 3 dans la figure 2.7. La partie imaginaire permet de ne pas prendre en compte la réponse ohmique qui domine complètement la partie réelle de la première harmonique de la réponse d'un thermocouple.

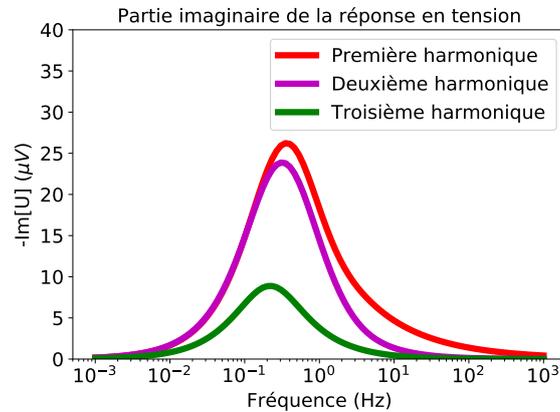


FIGURE 2.7 – Comparaison de l'amplitude des harmoniques 1, 2 et 3 de la réponse en tension.

La première harmonique donnée par l'équation (2.23) est la somme du terme li-

néaire donné par $\alpha\Delta T_1$ et du terme cubique donnée par $IR'\langle T_2 \rangle$. L'amplitude de la première harmonique de la réponse (tracée en rouge) est donc naturellement plus grande que la troisième harmonique de la réponse (tracée en vert) qui n'est composée que d'un terme cubique $IR'\langle T_2 \rangle$. Pour les paramètres de calculs choisis, les trois harmoniques de la réponse sont du même ordre de grandeur. Les amplitudes relatives des composantes linéaire, quadratique et cubique qui interviennent dans le calcul de la réponse non linéaire peuvent être ajustées par le choix du courant d'excitation. Pour un courant faible, la réponse linéaire domine tandis que pour des courants élevés les effets non-linéaires deviennent dominants.

2.1.4 Comportement asymptotique petite longueur d'onde thermique

Définition de l'approximation petite longueur d'onde thermique

Dans un système thermique soumis à une excitation périodique, on peut définir une longueur d'onde thermique $\lambda = \frac{1}{q}$ avec q le nombre d'onde qui a été défini précédemment. La longueur d'onde thermique est aussi appelée la longueur de pénétration thermique. Cette grandeur caractérise à la fois la période des oscillations thermique et la distance d'amortissement de l'onde thermique. Pour un système sous vide la longueur d'onde thermique tend vers l'infini quand la fréquence tend vers zéro et elle tend vers zéro quand la fréquence tend vers l'infini. Une longueur d'onde thermique qui tend vers zéro implique que le gradient thermique dans le système sera localisé au niveau de la source thermique et ne se propagera pas dans le système. L'approximation de petite longueur d'onde thermique est vraie pour les hautes fréquences quand la longueur d'onde thermique est petite par rapport à la longueur du système, ce qui revient à considérer que qL est grand par rapport à 1.

Dans le cas d'un thermocouple avec des pertes par convection, le nombre d'onde thermique dépend de $\frac{2h}{r_0k}$. Plus ce terme est grand plus la longueur d'onde thermique est faible. Ainsi les pertes par convection vont diminuer la longueur de pénétration thermique dans le système. Si ce terme est grand par rapport $\frac{1}{L^2}$ alors la longueur d'onde thermique sera petite par rapport à L quelle que soit la valeur de la fréquence. Dans le cas où les pertes par convection dominent sur la détermination de la longueur d'onde thermique le comportement asymptotique à haute fréquence pourra être utilisé pour approximer le comportement du système, quelle que soit la fréquence d'excitation. Les valeurs calculées de la longueur d'onde thermique en fonction de la fréquence sont tracées dans les figures 2.8a et 2.8b pour la première et la deuxième harmonique respectivement.

Les longueurs d'onde thermiques dépendent de la fréquence. À haute fréquence les valeurs sont similaires, quelle que soit la valeur du coefficient de perte par convection. Ceci implique que les pertes par convection n'influencent pas la réponse du système à haute fréquence. À basse fréquence, si $h \neq 0$, la longueur d'onde thermique atteint un

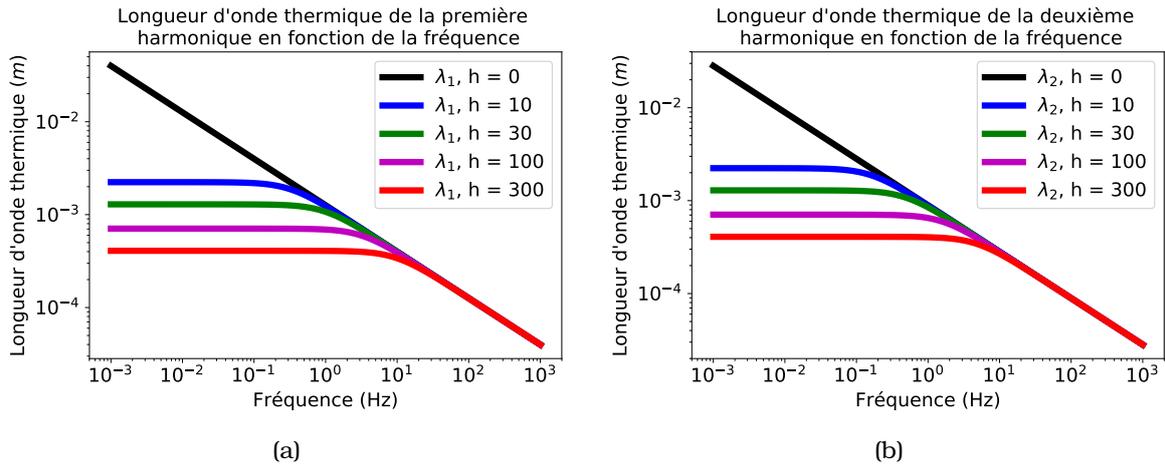


FIGURE 2.8 – (a) Longueur d'onde thermique pour la première harmonique en fonction de la fréquence. (b) Longueur d'onde thermique pour la deuxième harmonique en fonction de la fréquence. Les longueurs d'onde thermiques sont tracées pour différentes valeurs du coefficient de perte par convection h .

plateau. La valeur de ce plateau dépend de h , plus h est grand plus sa valeur est faible et plus le plateau commence à haute fréquence. Dans la gamme de fréquences du plateau, la longueur d'onde thermique est dominée par la convection. Si la valeur de la longueur d'onde thermique atteinte au niveau du plateau est inférieure à la longueur du système alors l'approximation faible longueur d'onde thermique, $qL \gg 1$, pourra être utilisée. Dans ce cas le modèle asymptotique peut être utilisé pour modéliser le comportement du système, quelle que soit la fréquence.

Réponse en tension non linéaire à faible longueur d'onde.

La réponse non linéaire est décrite par trois composantes : U_{lin} , U_2 et U_3 . La composante linéaire U_{lin} est donnée dans l'équation (2.20). Dans l'approximation faible longueur d'onde thermique les tangentes hyperboliques peuvent être approximées par leur limite haute fréquence 1. Dans ces conditions le comportement asymptotique de la réponse en tension linéaire est donné par l'équation (2.30) avec $q_1 = \sqrt{\frac{j\rho c\omega}{\kappa} + \frac{2h}{r_0\kappa}}$.

$$U_{lin,\lambda \gg L} = \frac{\alpha^2 T_r J}{2\kappa q_1} \tag{2.30}$$

La même approximation appliquée aux équations (2.28) et (2.29) permet de calculer la réponse asymptotique de la deuxième et de la troisième harmonique de la réponse en tension qui sont données par (2.31) et (2.32) respectivement avec $q_2 = \sqrt{\frac{2j\rho c\omega}{\kappa} + \frac{2h}{r_0\kappa}}$.

CHAPITRE 2 : SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE SUR DES THERMOCOUPLES
2.1. Impédance d'un thermocouple

$$U_{2,\lambda \gg L} = \alpha \frac{J^2}{2\sigma\kappa q_2^2} + R'I \frac{\alpha T J}{2\kappa q_1^2 L} \quad (2.31)$$

$$U_{3,\lambda \gg L} = R'I \frac{J^2}{2\sigma\kappa q_2^2} \quad (2.32)$$

La partie imaginaire de la réponse linéaire de la deuxième harmonique et de la troisième harmonique sont tracées dans les figures 2.9a, 2.9b et 2.9c respectivement. L'accord entre les modèles avec et sans l'approximation faible longueur d'onde thermique sont tracés dans les figures 2.9d, 2.9e et 2.9f. Ces figures sont tracées pour différentes valeurs du coefficient de perte par convection h . Le cas $h = 0$ correspond au vide dans lequel il n'y a pas de pertes par convection. Les autres valeurs de h considérées sont $h = 10$, $h = 30$, $h = 100$ et $h = 300 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$ les valeurs entre $h = 10$ et $h = 30$ correspondent à la convection naturelle pour un système macroscopique. Des valeurs plus élevées peuvent être obtenues par convection forcée (sous flux d'air) ou en considérant des systèmes microscopiques.

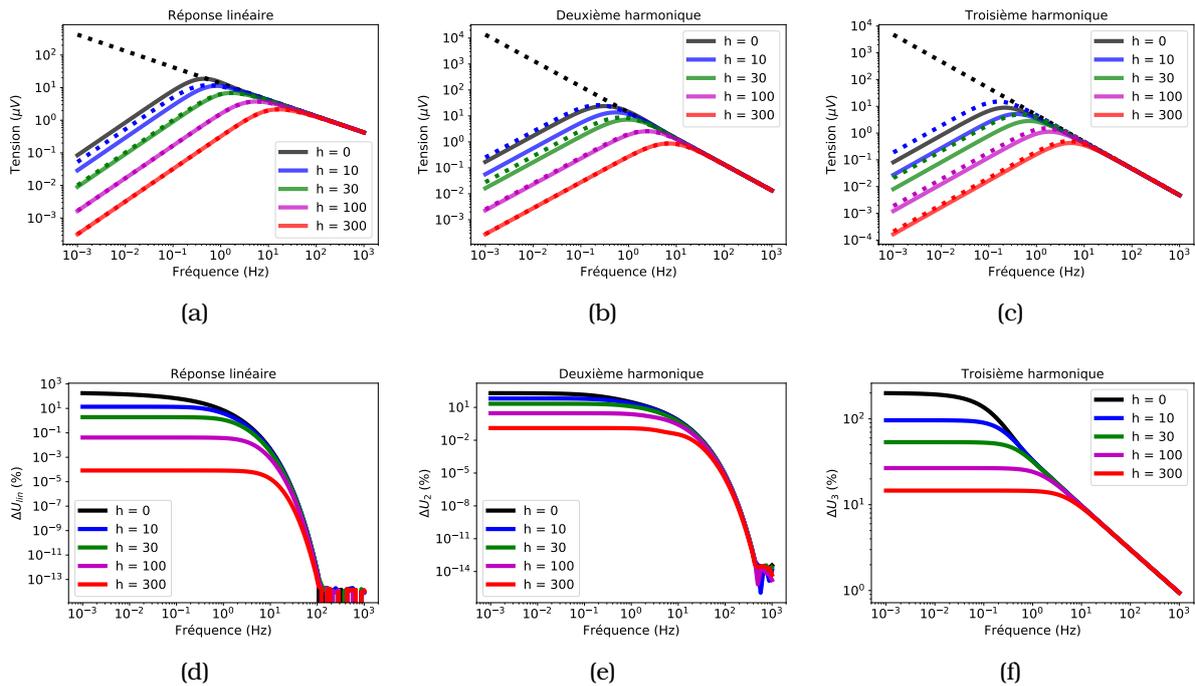


FIGURE 2.9 – Partie imaginaire de la réponse en tension linéaire (a) de la deuxième harmonique (b) et de la troisième harmonique (c) en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de h . En trait plein le modèle sans approximation et en pointillé le modèle avec l'approximation de faible longueur d'onde. Différence normalisée entre les deux modèles pour différentes valeurs de h pour la réponse linéaire (a) la deuxième harmonique (b) et la troisième harmonique (c).

L'accord entre les modèles avec et sans l'approximation faible longueur d'onde thermique est particulièrement bon à haute fréquence puisque le modèle faible longueur d'onde est le modèle asymptotique de la réponse à haute fréquence. On peut

remarquer que la vitesse de convergence diffère entre les différentes harmoniques. La réponse linéaire et la deuxième harmonique convergent très vite tandis que la troisième harmonique a une convergence plus lente. À basse fréquence l'accord entre les deux modèles dépend de la valeur du coefficient de perte par convection h . Plus la valeur de h est grande plus l'accord entre les deux modèles est bon. En effet plus h est grand plus la valeur maximale de la longueur d'onde thermique est faible ce qui justifie le bon accord du modèle de faible longueur d'onde thermique. Cette approximation se justifie donc pour les hautes fréquences et/ou pour des valeurs de h suffisamment grandes.

2.2 Mesure dans le vide sur un thermocouple

Les mesures sous vide permettent de s'affranchir de la contribution des pertes thermiques par convection. Dans ces conditions la mesure et l'analyse de plusieurs thermocouples de type E ayant des dimensions différentes permettent d'évaluer les propriétés thermoélectriques des matériaux constituant le système. La méthode présentée dans cette section pour la caractérisation d'un thermocouple peut tout à fait s'adapter à la caractérisation d'un matériau de propriétés inconnues en fabriquant une jonction avec un matériau connu, l'ensemble ayant alors une configuration similaire à un thermocouple. Dans cette section nous démontrons la possibilité de mesurer les effets thermoélectriques dans un thermocouple par spectroscopie d'impédance et de l'utilisation des résultats expérimentaux pour extraire les propriétés thermoélectriques du thermocouple. Dans cette optique nous présentons différentes approches pour extraire la conductivité thermique, le coefficient Seebeck ainsi que la capacité calorifique volumique.

2.2.1 Caractérisation d'un thermocouple

Schéma de la mesure

Les effets thermoélectriques dans un thermocouple sont très faibles par rapport à la réponse ohmique. Pour observer la réponse thermoélectrique, il peut donc être nécessaire de soustraire la réponse ohmique. Cette étape de soustraction est effectuée avec un circuit constitué d'amplificateurs opérationnels, de résistances fixes et de résistances variables. Un étage d'amplification peut aussi être ajouté après la soustraction pour amplifier le signal. Une vue schématique du circuit de la mesure est représentée dans la figure 2.10.

La partie supérieure du circuit permet de faire la conversion du signal de la référence interne de la détection synchrone (V_E) en un courant d'excitation (I) qui est injecté dans le thermocouple. Cette conversion est réalisée avec un amplificateur opérationnel (OP1) en configuration de suiveur avec une résistance (R_1) et le ther-

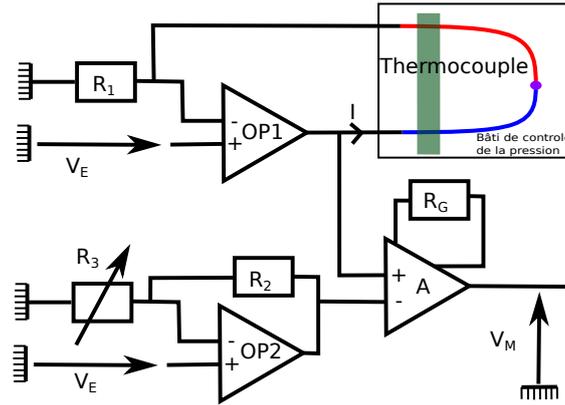


FIGURE 2.10 – Schéma de la mesure. Le circuit est composé de deux amplificateurs opérationnels (OP1 et OP2), un amplificateur d'instrumentation (A) et de quatre résistances (R_1, R_2, R_3, R_G).

Le courant injecté dans le thermocouple est $I = \frac{V_E}{R_1}$. La tension à la sortie de l'amplificateur opérationnel (OP1) est $V_{OP1} = V_E + \frac{V_E}{R_1} Z_{TE}$, avec Z_{TE} l'impédance du système thermoélectrique. La partie inférieure gauche du circuit est constituée d'un amplificateur opérationnel (OP2) en configuration de suiveur avec deux résistances (R_2 et R_3) dont une résistance variable (R_3). La tension à la sortie de l'amplificateur opérationnel est $V_{OP2} = V_E + \frac{V_E}{R_2} R_3$. L'ajustement de la résistance variable (R_3) permet d'ajuster l'amplitude de la tension à la sortie du deuxième amplificateur opérationnel (V_{OP2}).

L'amplificateur d'instrumentation permet d'effectuer la soustraction entre V_{OP1} et V_{OP2} . L'ajustement de la résistance variable R_3 permet de soustraire la réponse ohmique du thermocouple, ce qui permet d'observer plus facilement les variations de l'impédance thermoélectrique en fonction de la fréquence. Une résistance de gain R_G peut aussi être ajoutée pour amplifier le signal après soustraction. La tension de sortie du circuit s'écrit :

$$V_M = G(R_G) \left(\frac{Z_{TE}}{R_1} - \frac{R_3}{R_2} \right) V_{TE} \quad (2.33)$$

Le gain de l'amplification $G(R_G)$ est une fonction de R_G qui dépend de l'amplificateur d'instrumentation utilisé. Dans le cadre de nos mesures, l'amplificateur d'instrumentation étant un INA114, la relation entre le gain et R_G est $G(R_G) = 1 + \frac{50000}{R_G}$. Les amplificateurs opérationnels utilisés sont des OP27G. Les variations de l'impédance du thermocouple sont calculées à partir de la tension mesurée V_M et des propriétés du circuit. Le thermocouple est placé dans un bâti sous vide permettant de descendre en pression jusqu'au millième de mBar. Ceci nous a permis d'étudier l'influence de pertes par convection en fonction de la pression.

Valeur expérimentale de l'impédance

L'impédance d'un thermocouple Z_{TE} est un nombre complexe dont la partie réelle est X et la partie imaginaire Y . La réponse ohmique du thermocouple étant très grande par rapport à la réponse thermoélectrique les variations de l'impédance réelle en fonction de la fréquence sont faibles et difficiles à mesurer. De plus dans le cas où l'on soustrait la réponse ohmique, la valeur de l'impédance réelle mesurée est très sensible à la qualité et la stabilité de la soustraction. La partie imaginaire de l'impédance ne dépend pas de la soustraction et peut donc être mesurée précisément même dans le cas où la soustraction n'est pas très stable. La soustraction reste nécessaire pour ne pas saturer l'entrée de la détection synchrone avec la réponse ohmique. Des thermocouples de type E (Chromel, Constantan) ont été mesurés à température ambiante sous vide. Le circuit de mesure présenté a été utilisé avec $R = 15\Omega$, $R_G = 570\Omega$. Le gain de l'amplificateur d'instrumentation est donc de $G = 88$.

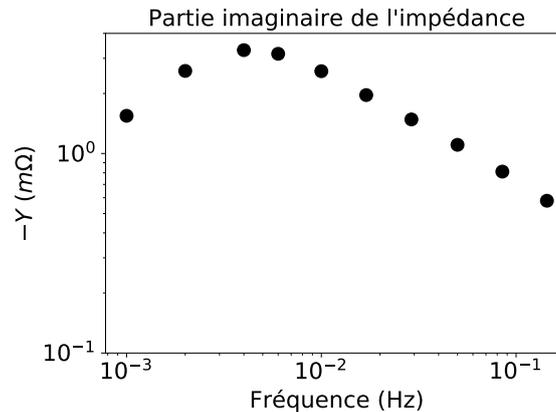


FIGURE 2.11 – Tracé de la partie imaginaire de l'impédance d'un thermocouple de type E en fonction de la fréquence d'excitation.

La partie imaginaire de l'impédance d'un thermocouple de type E en fonction de la fréquence d'excitation est tracée dans la figure 2.11. Le thermocouple examiné est composé d'un fil de longueur $L = 2$ cm de constantan et d'un fil de longueur $L = 2,5$ cm de chromel. La valeur maximale de la partie imaginaire de l'impédance est de $3,3\text{m}\Omega$, ce qui est très faible comparé à l'impédance thermoélectrique d'un module Peltier $Z_{TE} \sim 1\Omega$. Le circuit et la méthode présentée permettent toutefois d'extraire la composante thermoélectrique de l'impédance en fonction de la fréquence sur un thermocouple. Nous allons faire la démonstration de l'utilisation de cette méthode pour extraire les propriétés thermoélectriques à partir de l'ajustement des mesures obtenues.

Ajustement du modèle

La partie imaginaire de l'impédance ne dépend pas de la conductivité électrique du système, l'ajustement de la courbe expérimentale ne permet donc pas d'en extraire la

conductivité électrique. Les paramètres obtenus sont : la conductivité thermique, le coefficient Seebeck et la capacité calorifique volumique. Pour simplifier le modèle et diminuer le nombre d'inconnues, on ajuste la courbe expérimentale par un modèle qui dépend d'une conductivité thermique moyenne κ_m et d'une capacité calorifique volumique moyenne c_{Vm} . La fonction utilisée pour l'ajustement de la mesure, donnée dans l'équation (2.34) est dérivée du modèle de la réponse dans le vide (sans convection $h = 0$) qui est donnée dans l'équation (2.6).

$$Y(\omega) = Im \left[\frac{(\Delta\alpha)^2 T_0}{\kappa_m S \sqrt{j \frac{\omega c_{Vm}}{\kappa_m}} \coth \left(\sqrt{j \frac{\omega c_{Vm} L_1^2}{\kappa_m}} \right) + \kappa_m S \sqrt{j \frac{\omega c_{Vm}}{\kappa_m}} \coth \left(\sqrt{j \frac{\omega c_{Vm} L_2^2}{\kappa_m}} \right)} \right] \quad (2.34)$$

Avec S la section des fils de diamètre $\varnothing = 0,3 \text{ mm}$ et $L_1 = 2 \text{ cm}$ et $L_2 = 2,5 \text{ cm}$ les longueurs respectives des deux fils. Les paramètres d'ajustements sont $\Delta\alpha$ la différence de coefficient Seebeck entre les deux métaux, κ_m une conductivité thermique moyenne, et c_{Vm} une capacité calorifique volumique moyenne.

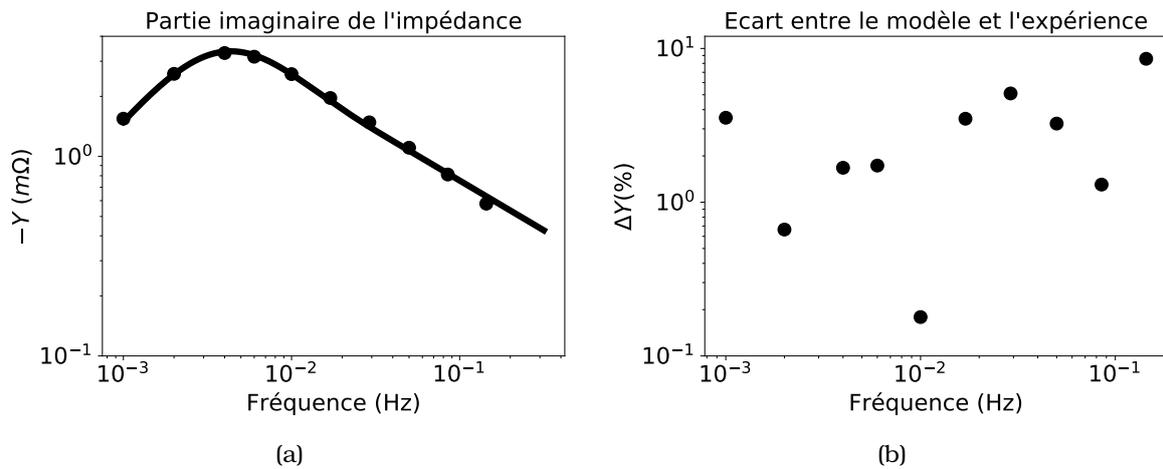


FIGURE 2.12 – (a) Partie imaginaire de l'impédance et l'ajustement avec le modèle. (b) différence entre l'impédance donnée par l'ajustement avec le modèle et les points expérimentaux.

Les points expérimentaux et l'ajustement par le modèle sont donnés dans la figure 2.12a. Cette figure montre que le modèle utilisé permet un bon ajustement des points expérimentaux. La différence normalisée entre l'ajustement et le modèle est tracée dans la figure 2.12b. L'impédance thermoélectrique d'un thermocouple est faible ($\sim 1 m\Omega$), et donc la mesure est très sensible au bruit. La déviation standard entre les points expérimentaux et l'ajustement par le modèle est de 2,5% soulignant le bon ajustement de la mesure par le modèle. La conductivité thermique moyenne calculée est $\kappa_m = 18,6 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$. La capacité calorifique volumique moyenne calculée est $c_{Vm} = 3.45 \text{ MJ.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$. La différence de coefficient Seebeck calculée est $\Delta\alpha = 56,6 \mu\text{V.K}^{-1}$. Ces

valeurs sont proches des propriétés des matériaux composant le thermocouple de type E présentées dans le tableau 2.1. Pour comparer les valeurs mesurées et les valeurs de la littérature il faudrait être capable de séparer la contribution de chaque fil, ce qui n'est pas possible directement à partir du modèle présenté. Pour réaliser cette séparation, nous allons analyser la dépendance de l'impédance en fonction de la longueur du fil de chromel pour une longueur fixe du fil de constantan.

2.2.2 Étude de l'impédance en fonction de la longueur

Mesure en fonction de la longueur

La composante imaginaire de l'impédance d'un thermocouple dépend de la longueur des fils qui le composent. Pour étudier l'allure de la réponse en fonction de la longueur des fils, des thermocouples dont un fil est de longueur fixe et un fil de longueur variable ont été mesurés sous vide. La longueur du fil de constantan est fixée à 2 cm, et la longueur du fil de chromel varie entre 0,5 cm et 2,5 cm. Les résultats expérimentaux et l'ajustement par le modèle sont tracés dans la figure 2.13a pour différentes valeurs de la longueur du fil de chromel L_2 . L'influence de la variation de L_2 est clairement visible, on observe une diminution du maximum et un décalage du pic vers les hautes fréquences quand la longueur diminue.

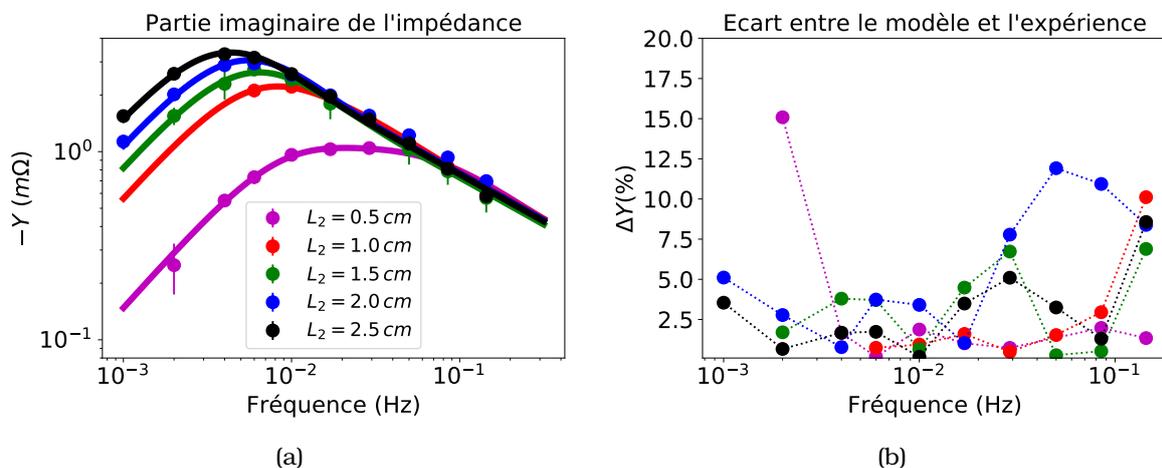


FIGURE 2.13 – (a) Tracé de la partie imaginaire de l'impédance d'un thermocouple de type E en fonction de la fréquence d'excitation pour différentes longueurs du fil de chromel L_2 . Les barres d'incertitude correspondent aux écarts types de la valeur mesurée au cours d'une mesure. (b) différence entre l'impédance donnée par l'ajustement avec le modèle et les points expérimentaux.

La valeur absolue de la différence normalisée entre les points expérimentaux et l'ajustement avec le modèle est tracée dans la figure 2.13b. Pour la plupart des points, la différence est inférieure à 5% ce qui indique le bon ajustement des points expérimentaux par le modèle.

CHAPITRE 2 : SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE SUR DES THERMOCOUPLES
2.2. Mesure dans le vide sur un thermocouple

L_2 (cm)	κ_m (W.K ⁻¹ .m ⁻¹)	c_{Vm} (MJ.K ⁻¹ .m ⁻³)	$\Delta\alpha$ (μV.K ⁻¹)	R^2
0,5	16,9	3,71	56,9	0,996
1,0	16,7	4,02	58,2	0,997
1,5	17,7	3,69	55,8	0,992
2,0	18,9	3,42	57,2	0,990
2,5	18,6	3,45	56,6	0,997

TABLE 2.2 – Résultats de l'ajustement des points expérimentaux par le modèle pour différentes longueurs du fil de chromel L_2

Les valeurs d'ajustement sont données dans le tableau 2.2. La valeur de la conductivité thermique calculée varie entre 17W.K⁻¹.m⁻¹ et 19W.K⁻¹.m⁻¹ avec une déviation standard de 5%. Cette variation provient de l'approximation d'une conductivité thermique moyenne pour les deux fils. On remarque que la conductivité mesurée est plus faible pour des valeurs de L_2 faible, cette corrélation provient de l'influence de la différence de la conductivité thermique entre les deux fils du système. D'après les données de [81], la conductivité thermique du chromel est plus faible (17,3W.K⁻¹.m⁻¹) que celle du constantan (22,7W.K⁻¹.m⁻¹). La réponse du système est une fonction de la somme des deux conductances. Comme la conductance est inversement proportionnelle à la longueur, l'influence d'un fil est d'autant plus grande que le fil est court. La conductivité thermique mesurée est plus proche de la valeur du chromel lorsque fil de chromel est petit ce qui correspond au résultat attendu. La déviation standard de la chaleur volumique est de 6% avec des valeurs comprises entre 3,4MJ.K⁻¹.m⁻³ et 4,2MJ.K⁻¹.m⁻³. La variation sur la différence de coefficient Seebeck est plus faible (1,4%) ce qui est raisonnable étant donné que cette valeur ne dépend pas de la longueur des fils. Les valeurs du paramètre R^2 sont supérieures à 0,99 pour tous les ajustements confirmant la bonne qualité de l'ajustement.

Étude de la variation des paramètres d'ajustement

L'incertitude sur les variables d'ajustement du modèle peut être évaluée par la méthode de rééchantillonnage Monte-Carlo. Cette méthode permet de calculer les variations sur les paramètres d'ajustement connaissant l'incertitude sur la mesure. L'incertitude sur la mesure est calculée à partir de l'écart-type entre les points mesurés et l'ajustement par le modèle. Des spectres d'impédance artificiels ayant un bruit aléatoire donné par l'incertitude calculée sont ensuite créés. Ces spectres sont ensuite ajustés pour déterminer la distribution des paramètres d'ajustement. Dans les figures 2.14a, 2.14b et 2.14c sont représentées les valeurs d'incertitudes constatées sur 2000 tirages pour la mesure avec un fil de chromel de 1 cm.

L'amplitude des variations est d'environ 1% pour κ_m , 4% pour c_{Vm} et de 1% pour α . L'amplitude des variations de la conductivité thermique calculée par la méthode Monte Carlo est bien inférieure aux variations constatées lors des mesures sur des

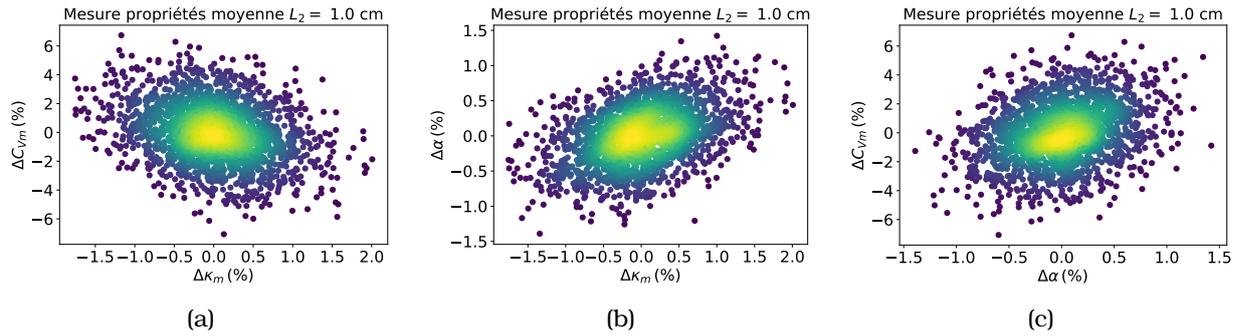


FIGURE 2.14 – (a) Variation de la chaleur volumique mesurée en fonction de la variation de conductivité thermique mesurée (b) Variation du coefficient Seebeck mesuré en fonction de la variation de conductivité thermique mesurée (c) Variation de la chaleur volumique mesurée en fonction de la variation du coefficient Seebeck mesuré

thermocouples de tailles différentes. Ceci confirme bien la présence d'une erreur systématique dans l'évaluation de la conductivité thermique provenant de l'approximation d'une conductivité thermique moyenne. Cette erreur systématique peut être exploitée pour séparer la contribution du chromel et du constantan sur la conductivité thermique moyenne. Pour la mesure du coefficient Seebeck et de la chaleur volumique, les incertitudes de l'ajustement et celle constatée par la mesure sont similaires. Pour le coefficient Seebeck cette constatation paraît raisonnable, la valeur du coefficient Seebeck ne dépend pas de la longueur des fils contrairement à la conductivité thermique moyenne. Le cas de la capacité calorifique volumique est différent, en effet la méthode de mesure présentée ne permet pas d'obtenir une bonne précision sur la mesure de la chaleur volumique et donc l'erreur provenant de l'approximation moyenne est du même ordre de grandeur que l'erreur provenant de l'ajustement de la mesure par le modèle. Ainsi l'erreur importante due à la technique de mesure et de l'ajustement ne permet pas d'observer une variation de la chaleur volumique moyenne en fonction de la longueur qui puisse être exploitée pour séparer les contributions du chromel et du constantan.

Séparation de la contribution du chromel et du constantan sur la conductivité thermique

La conductivité thermique mesurée est le résultat de la contribution du chromel et du constantan. La variation de la conductivité thermique moyenne en fonction de la longueur du fil de chromel devrait permettre de remonter à la conductivité thermique du chromel et du constantan. La conductance thermique de deux résistances thermiques parallèles est donnée par l'équation (2.35) comme la somme des conductances thermiques des deux fils. Dans le cas on l'on considère une conductivité thermique moyenne la conductance du système est donnée par l'équation (2.36).

$$K_{tot} = \kappa_1 \frac{S}{L_1} + \kappa_2 \frac{S}{L_2} \quad (2.35)$$

$$K_{tot} = \kappa_m \frac{S}{L_1} + \kappa_m \frac{S}{L_2} \quad (2.36)$$

Les équations (2.35) et (2.36) permettent d'écrire une relation entre κ_m , κ_1 et κ_2 qui est donnée dans l'équation (2.37).

$$\kappa_m = \frac{\kappa_1 L_2 + \kappa_2 L_1}{L_2 + L_1} \quad (2.37)$$

Les valeurs mesurées et l'ajustement par le modèle donné par l'équation (2.37) sont tracés dans la figure 2.15a. L'incertitude sur l'ajustement obtenu par un ré-échantillonnage Monte-Carlo est donnée dans la figure 2.15b. Les points expérimentaux sont très dispersés autour de la valeur de la courbe donnée par l'ajustement avec le modèle. Cette dispersion importante explique les variations importantes observées lors du rééchantillonnage Monte-Carlo.

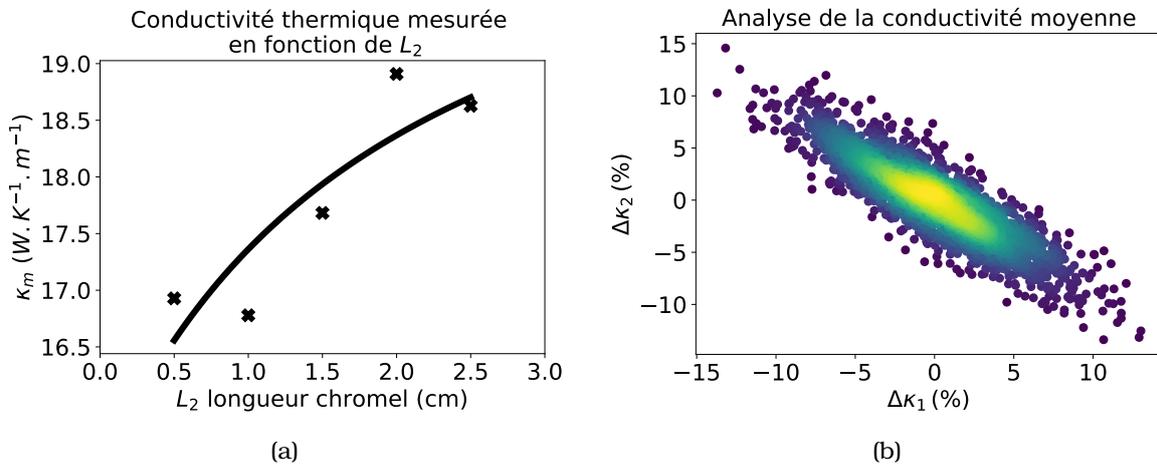


FIGURE 2.15 – (a) Conductivité thermique moyenne mesurée et l'ajustement par le modèle. (b) Incertitude sur l'ajustement par la méthode Monte-Carlo

Les valeurs de la conductivité thermique calculées par cette méthode en prenant en compte la dispersion de l'ajustement sont $\kappa_1 = 21,4 \pm 2 W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$ pour la conductivité thermique du constantan et $\kappa_2 = 15,4 \pm 2 W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$ pour la conductivité thermique du chromel. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs mesurées dans la littérature pour ces matériaux qui sont présentées dans le tableau 2.1 : $\kappa = 22,7 W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$ pour le constantan et $\kappa = 17,3 W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$ pour le chromel.

Propriétés de l'impédance en fonction de la longueur

Une autre façon de séparer les contributions du chromel et du constantan est de partir de l'amplitude du pic de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la longueur. L'amplitude du pic ainsi que sa position sont tracées dans les figures 2.16a et 2.16b respectivement.

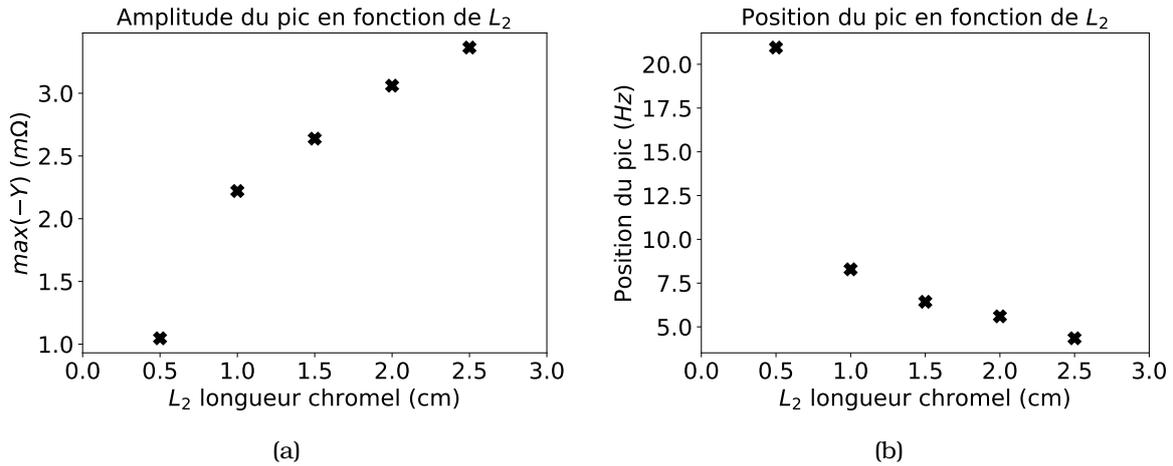


FIGURE 2.16 – (a) Tracé de l'amplitude du pic de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de longueur du fil de chromel L_2 . (b) Tracé de la position du pic de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de longueur du fil de chromel L_2 .

L'amplitude du pic de la partie imaginaire de l'impédance augmente avec la longueur du fil de chromel pour une longueur fixe du fil de constantan. La position en fréquence du pic décroît quand la longueur du fil de chromel augmente. Ces constatations sont cohérentes avec l'expression de l'impédance donnée dans l'équation (2.6). Pour affiner l'analyse des données, il est possible d'ajuster la courbe de l'amplitude du pic en fonction de la longueur du fil de chromel donnée dans la figure 2.16a par un modèle prenant en compte une conductivité thermique différente pour chacun des deux fils. Le modèle utilisé est donné dans l'équation (2.38).

$$Z(\omega) = \text{Max} \left\{ \text{Im} \left[\frac{(\Delta\alpha)^2 T_0}{\frac{\kappa_1 S}{L_1} \sqrt{j \frac{\omega c_{vm} L_1^2}{\kappa_1}} \coth \left(\sqrt{j \frac{\omega c_{vm} L_1^2}{\kappa_1}} \right) + \frac{\kappa_2 S}{L_2} \sqrt{j \frac{\omega c_{vm} L_2^2}{\kappa_2}} \coth \left(\sqrt{j \frac{\omega c_{vm} L_2^2}{\kappa_2}} \right)} \right] \right\}_{\omega} \quad (2.38)$$

Dans ce modèle on garde l'hypothèse simplificatrice d'une valeur moyenne de la chaleur volumique. Cette hypothèse se justifie dans le cas où le rapport des chaleurs volumiques reste raisonnable. Dans la figure 2.17 nous avons tracé la valeur de l'amplitude normalisée du pic en fonction du rapport entre les deux chaleurs volumiques. Si ce ratio est inférieur à 10 ou supérieur à 0,1 l'influence de la différence de chaleur volumique sur l'amplitude est inférieure à 10%.

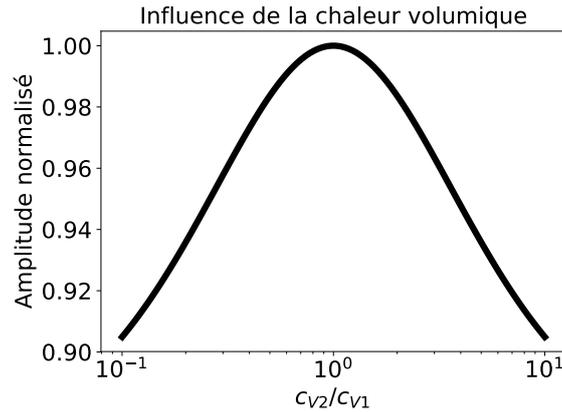


FIGURE 2.17 – Influence du rapport entre les chaleurs volumiques des fils sur l’amplitude du pic.

Ce résultat justifie l’hypothèse de l’utilisation d’une valeur moyenne pour la chaleur volumique dans le cas d’un thermocouple de type E. Les valeurs de la chaleur volumique de la littérature données dans le tableau 2.1 permettent de prédire des variations inférieures à 2% sur l’amplitude. Les variations de l’amplitude provenant de l’approximation d’une chaleur volumique moyenne sont donc faibles par rapport aux autres sources d’erreurs. La valeur de la différence de coefficient Seebeck $\Delta\alpha$ est calculée à partir de la valeur moyenne des valeurs données dans la table 2.2. Comme ces valeurs sont particulièrement stables relativement à la longueur du fil de chromel on suppose que la valeur moyenne est suffisamment bonne.

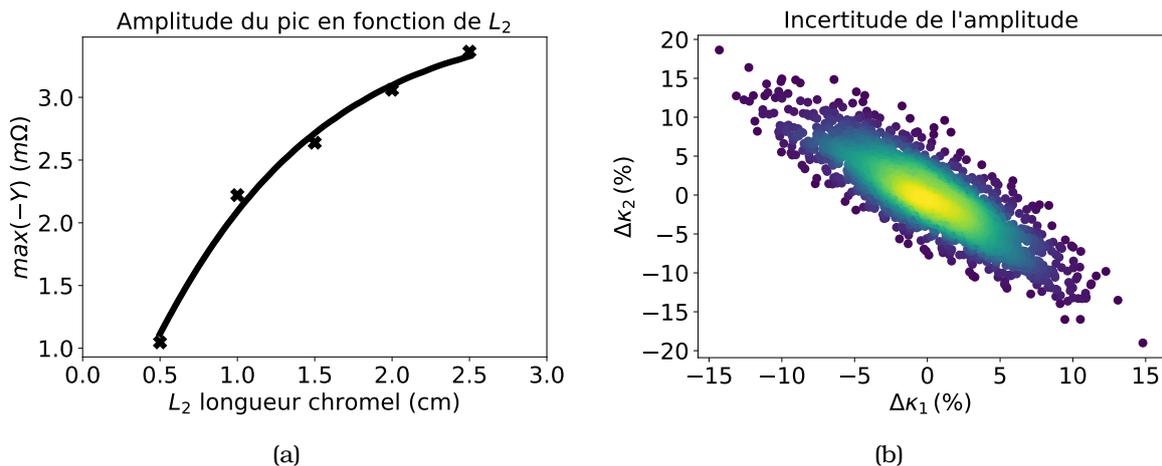


FIGURE 2.18 – (a) Tracé de l’amplitude du pic de la partie imaginaire de l’impédance en fonction de la longueur du fil de chromel L_2 avec l’ajustement par le modèle. (b) Variation des conductivités thermiques obtenues par rééchantillonnage Monte-Carlo.

Avec ces hypothèses l’amplitude du pic en fonction de la longueur L_2 peut être ajustée. L’ajustement est tracé dans la figure 2.18a, le coefficient associé à cet ajustement est de $R^2 = 0,99$. Les conductivités thermiques obtenues sont $\kappa = 21,2 \pm 2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$

pour le constantan et $\kappa = 15,7 \pm 2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ pour le chromel. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs mesurées dans la littérature pour ces matériaux que nous avons résumées dans le tableau 2.1. On peut remarquer que l'amplitude des variations calculées par rééchantillonnage Monte Carlo est très similaire à celles obtenues par l'analyse de la conductivité thermique moyenne en fonction de la longueur.

Comparaison des deux analyses

Dans la première analyse nous avons utilisé les variations d'une conductivité thermique moyenne mesurée en fonction de la longueur du fil de chromel pour séparer les contributions du chromel et du constantan. La deuxième analyse est obtenue en analysant l'amplitude du pic dans la partie imaginaire de la réponse en tension en fonction de la longueur du fil de chromel. Les deux méthodes permettent de calculer les conductivités thermiques du chromel et du constantan.

	Chromel	Constantan
Littérature [81]	$17,3 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$	$22,7 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$
Conductivité thermique moyenne	$15,4 \pm 2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$	$21,4 \pm 2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$
Amplitude de l'amplitude	$15,7 \pm 2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$	$21,2 \pm 2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$

TABLE 2.3 – Propriétés d'un thermocouple de type E

Dans le tableau 2.3 nous avons résumé les résultats des deux analyses et les valeurs données dans la littérature. Les valeurs de la littérature sont dans les barres d'erreurs des mesures et les deux analyses donnent des résultats très similaires sur les valeurs et les barres d'erreurs.

2.2.3 Analyse avec un thermocouple matériau connu / matériau inconnu.

Modèle avec les propriétés d'un fil connues

Dans les analyses précédentes les propriétés des deux fils étaient considérées comme des inconnues, dans la pratique il est raisonnable de considérer cette mesure pour caractériser un matériau de propriétés inconnues en réalisant un thermocouple avec un matériau dont les propriétés sont connues. Dans le cas du thermocouple de type E mesuré, on suppose que les propriétés du constantan sont connues. Le modèle utilisé est alors donné par l'équation (2.39) avec la température ambiante $T_0 = 300 \text{ K}$, la conductivité thermique du constantan $\kappa_1 = 22,7 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$, la diffusivité thermique du constantan $\frac{\kappa_1}{c_{v1}} = 6,38 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Comme précédemment dans l'équation (2.34) il s'agit d'un modèle sans pertes par convection ($h = 0$). La section des fils (S) ainsi que les longueurs sont connues. Les inconnues du système sont la différence de coefficient Seebeck $\Delta\alpha$, la conductivité thermique du chromel κ_2 et la chaleur volumique du chromel c_{v2} .

$$Y(\omega) = Im \left[\frac{(\Delta\alpha)^2 T_0}{\kappa_1 S \sqrt{j \frac{\omega c v_1}{\kappa_1}} \coth \left(\sqrt{j \frac{\omega c v_1 L_1^2}{\kappa_1}} \right) + \kappa_2 S \sqrt{j \frac{\omega c v_2}{\kappa_2}} \coth \left(\sqrt{j \frac{\omega c v_2 L_2^2}{\kappa_2}} \right)} \right] \quad (2.39)$$

L'ajustement de l'impédance mesurée par le modèle permet donc d'extraire les propriétés thermoélectriques du chromel.

Résultats

Les mêmes résultats expérimentaux que précédemment sont utilisés pour mener l'analyse. La longueur du fil de constantan est fixe tandis que la longueur du fil de chromel varie entre 0,5 cm et 2,5 cm. L'impédance mesurée et l'ajustement par le modèle sont présentés dans la figure 2.19a. La valeur absolue de la déviation normalisée entre les valeurs expérimentales et l'ajustement par le modèle est donnée dans la figure 2.19b. Ces deux courbes montrent un ajustement correct de la mesure par le modèle.

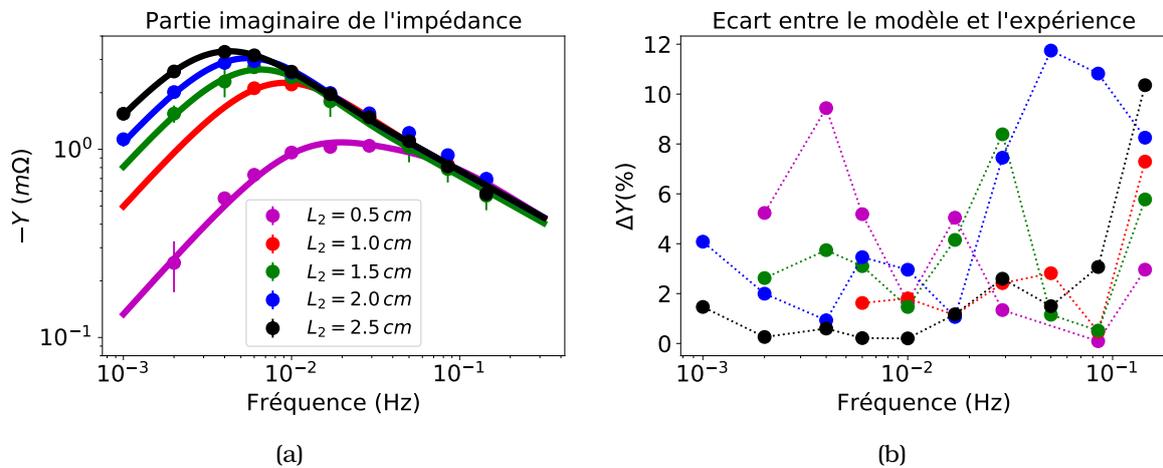


FIGURE 2.19 – (a) Tracé de la partie imaginaire de l'impédance d'un thermocouple de type E en fonction de la fréquence d'excitation pour différentes longueurs du fil de chromel L_2 . (b) différence entre l'impédance donnée par l'ajustement avec le modèle et les points expérimentaux.

Les paramètres d'ajustement sont donnés dans la table 2.4. Les valeurs du paramètre d'ajustement R^2 montrent que le modèle permet d'ajuster correctement les mesures. La conductivité thermique moyenne mesurée est de $\kappa_2 = 16,2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ avec une déviation normalisée de 1,6% entre les mesures pour différentes longueurs du fil de chromel. La conductivité thermique obtenue par cette méthode donne un résultat beaucoup plus homogène que la méthode d'une conductivité thermique moyenne. De plus la valeur obtenue est légèrement plus faible que la conductivité thermique du

CHAPITRE 2 : SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE SUR DES THERMOCOUPLES
2.2. Mesure dans le vide sur un thermocouple

chromel donnée dans la littérature (voir table 2.1). Mais elle est tout à fait compatible avec les analyses réalisées précédemment (tableau 2.3). Le coefficient Seebeck extrait $\Delta\alpha = 58 \mu\text{V.K}^{-1}$ est très proche de la valeur obtenue avec l'hypothèse des propriétés moyennes $\Delta\alpha = 57 \mu\text{V.K}^{-1}$. La déviation normalisée de la mesure du coefficient Seebeck est de 1,4%. Au contraire l'extraction de la chaleur volumique donne des résultats très variables avec un écart type de 15%, confirmant les résultats obtenus précédemment.

L_2 (cm)	κ_2 (W.K ⁻¹ .m ⁻¹)	c_{V2} (MJ.K ⁻¹ .m ⁻³)	$\Delta\alpha$ ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	R^2
0,5	16,4	3,4	57,6	0,986
1,0	16,3	5,0	60,0	0,997
1,5	16,7	4,6	58,0	0,992
2,0	15,9	3,5	57,8	0,991
2,5	16,0	3,9	58,5	0,999
Moyenne	16,2	4,1	58,4	
Littérature [81]	17,3	3,7	60	

TABLE 2.4 – Résultats de l'ajustement des points expérimentaux par le modèle pour différentes longueurs du fil de chromel L_2

Ces résultats montrent l'intérêt de l'utilisation de la spectroscopie d'impédance pour extraire les propriétés d'un thermocouple. L'analyse des résultats d'une mesure en connaissant les propriétés d'un des deux matériaux permet d'extraire les propriétés du matériau inconnu. Les propriétés extraites sont cohérentes avec les propriétés attendues du chromel et les résultats des analyses précédentes.

Étude de la variation des paramètres d'ajustement

La méthode Monte-Carlo utilisée pour évaluer l'incertitude sur l'extraction de propriétés du thermocouple avec le modèle des propriétés moyennes est aussi utilisée dans le cas de la mesure des propriétés du chromel en connaissant les propriétés du constantan. Les valeurs des déviations constatées sur 2000 tirages sont représentées dans les figures 2.20a, 2.20b et 2.20c. L'amplitude des variations est de 2% pour κ_2 , 10% pour c_{V2} et de 1% pour α . Ces variations sont tout à fait cohérentes avec l'écart type constaté lors des mesures pour différentes longueurs de fil de chromel.

Ces résultats font aussi clairement apparaître l'importante incertitude sur la mesure de la chaleur volumique qui est du même ordre de grandeur que l'écart type obtenu en comparant les valeurs mesurées pour des thermocouples de différentes dimensions.

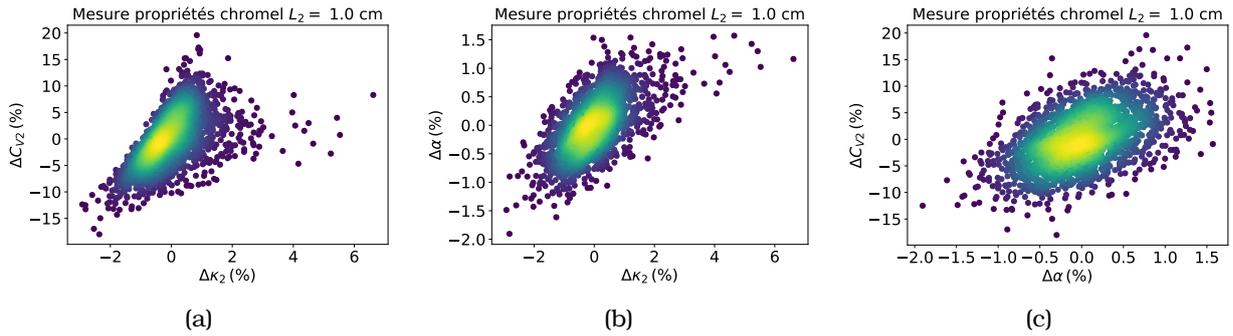


FIGURE 2.20 – (a) Variation de la chaleur volumique calculée en fonction de la variation de conductivité thermique calculée (b) Variation du coefficient Seebeck calculée en fonction de la variation de conductivité thermique calculée (c) Variation de la chaleur volumique calculée en fonction de la variation du coefficient Seebeck calculée

2.3 Étude expérimentale de l'influence des pertes par convection

La comparaison des mesures à l'air et sous vide permet d'évaluer l'influence des pertes par convection sur la réponse du système. Les pertes par convection dépendent d'un paramètre h appelé coefficient de convection. Ce coefficient est généralement considéré comme une constante qui ne dépend pas des dimensions du système. Ceci n'étant plus vrai pour des systèmes microscopiques, on s'attend à observer des différences du coefficient h selon le diamètre du thermocouple utilisé.

2.3.1 Mesure d'un thermocouple à l'air

Comparaison des mesures sous vide et à l'air

Les mesures sous vide et à l'air sont réalisées avec les mêmes thermocouples. Dans la figure 2.21 nous avons comparé les mesures sous vide et à pression ambiante pour un thermocouple de type E avec 2cm de constantan et de 1,5cm de chromel. On observe clairement la diminution de l'amplitude du pic et le décalage vers les hautes fréquences du pic.

L'amplitude du pic passe de $3\text{m}\Omega$ à $0.9\text{m}\Omega$ et la fréquence caractéristique passe de 5mHz à 38mHz . Les valeurs de l'amplitude du pic et de la position du pic en fonction de la longueur du fil de chromel sont tracées dans les figures 2.22a et 2.22b pour la mesure sous vide et la mesure à l'air.

L'amplitude du pic à l'air augmente avec la longueur du fil de chromel et se stabilise à environ $0,9\text{m}\Omega$. La différence entre la mesure sous vide et la mesure à l'air devient d'autant plus importante que la longueur du fil est grande. L'influence des pertes par convection est donnée par les termes H_1 et H_2 dans l'équation (2.21). Ces termes sont proportionnels au carré de la longueur des fils qui sont donnés par L_1

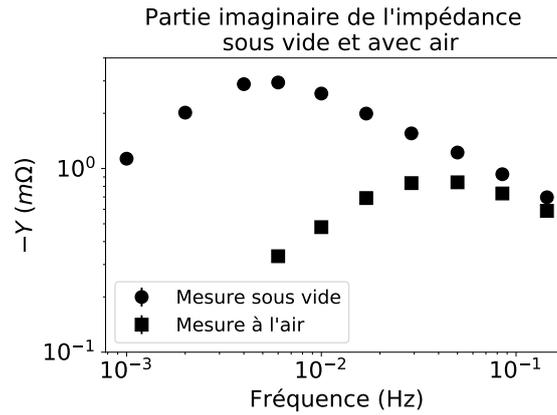


FIGURE 2.21 – Mesure sous vide et à l'air pour un thermocouple de 2cm de constantan et de 1,5cm de chromel.

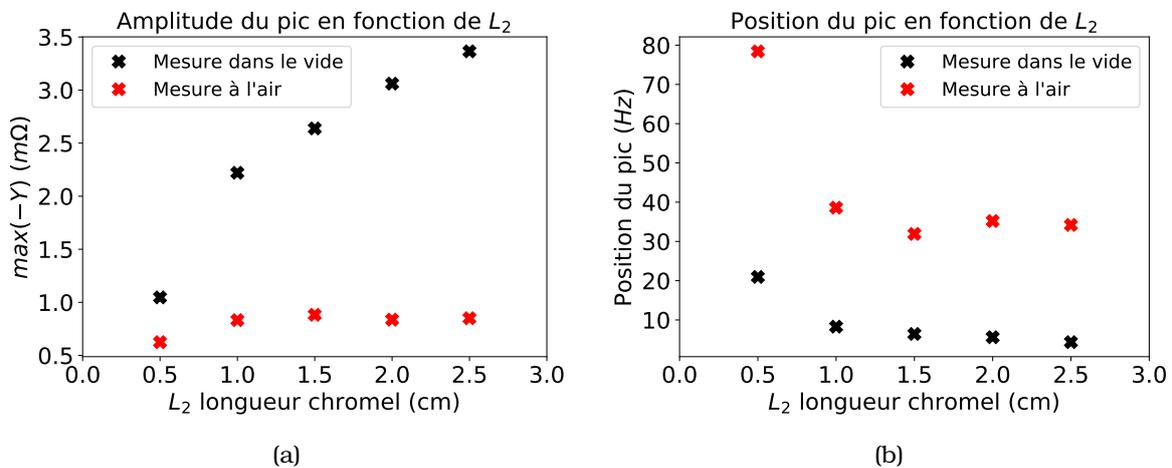


FIGURE 2.22 – (a) Tracé de l'amplitude du pic de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la longueur du fil de chromel L_2 . (b) Tracé de la position du pic de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la longueur du fil de chromel L_2 .

et L_2 respectivement. D'après le modèle de l'impédance avec les pertes par convection (2.20), les termes H_1 et H_2 induisent un décalage de la fréquence caractéristique vers les hautes fréquences ainsi qu'une diminution de l'impédance. Ces deux comportements sont bien observés lors des mesures.

Mesure du coefficient de convection

La détermination du coefficient de convection est obtenue en ajustant la mesure expérimentale à pression ambiante avec le modèle prenant en compte les pertes par convection et les propriétés du thermocouple obtenues lors de la mesure sous vide. Le modèle utilisé pour faire l'ajustement n'a donc qu'un seul paramètre d'ajustement, le coefficient de perte par convection h . Les mesures et l'ajustement par le modèle donné par l'équation (2.20) sont tracés dans la figure 2.23a.

Les valeurs du coefficient de pertes thermiques par convection h obtenues par

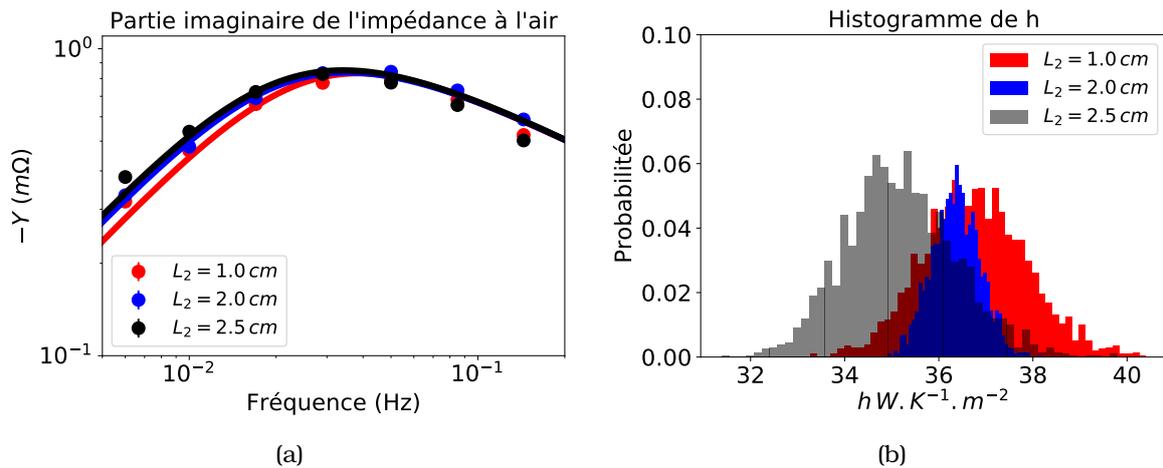


FIGURE 2.23 – (a) Mesure à l'air pour des thermocouples avec un fil de 2 cm de constantan et des valeurs variables pour la longueur du fil de chromel. (b) Histogramme des valeurs de h obtenues par rééchantillonnage Monte-Carlo pour les différentes mesures.

rééchantillonnage Monte-Carlo sont données dans la figure 2.23b. Le coefficient h calculé varie entre $32 W.K^{-1}.m^{-2}$ et $40 W.K^{-1}.m^{-2}$ selon les mesures. Ces valeurs sont grandes par rapport à la valeur généralement considérée pour la convection libre dans l'air $h = 5 - 10 W.K^{-1}.m^{-2}$. Elles sont par contre du bon ordre de grandeur comparées aux valeurs obtenues par Hu [83] sur des micro-systèmes de dimensions équivalentes. Les mesures du coefficient de convection ont été réalisées uniquement sur les thermocouples de longueur $L_2 = 1$ cm, $L_2 = 2$ cm et $L_2 = 2,5$ cm, en effet les autres mesures donnent des courbes d'impédance trop bruitées pour être exploitées pour le calcul de h .

Modèle linéaire faible longueur d'onde thermique

Dans le cas où les pertes par convection sont importantes, l'approximation de faible longueur d'onde thermique est valide. À partir des valeurs précédemment mesurées, il est possible de calculer $\sqrt{\frac{r_0 K}{2h}} = 6,1$ mm qui est la valeur maximale de la longueur d'onde thermique. Si la longueur du thermocouple est supérieure à cette valeur alors la réponse du système peut être modélisée par le modèle à faible longueur d'onde. Les mesures ayant été réalisées avec des thermocouples de différentes longueurs on observe une différence entre le domaine pour lequel l'approximation est vérifiée et le domaine où elle ne l'est pas dans la figure 2.22a. Les amplitudes des pics, mesurées à l'air pour les longueurs supérieures à 6 mm sont très similaires, la seule mesure qui semble s'écarter provient de la mesure avec un fil de chromel de longueur $L = 5$ mm. Le modèle de la réponse linéaire dans les conditions de faibles longueurs d'onde thermiques est donné par l'équation (2.30) qui donne un modèle d'impédance linéaire qui peut être exprimé sous la forme d'un circuit équivalent donné par : (2.40). Les valeurs

CHAPITRE 2 : SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE SUR DES THERMOCOUPLES
2.3. Étude expérimentale de l'influence des pertes par convection

de ρc , κ et α considérées dans le modèle sont les valeurs moyennes présentées dans le tableau 2.2.

$$Z = \frac{A}{\sqrt{1 + j\frac{\omega}{\omega_0}}}$$

$$A = \frac{\alpha^2 T \sqrt{r_0}}{2S\sqrt{2h\kappa}}$$

$$\omega_0 = \frac{2h}{\rho c r_0} \tag{2.40}$$

L'ajustement de la mesure par le modèle faible longueur d'onde est tracé dans la figure 2.24a. Le seul paramètre d'ajustement est le coefficient de pertes thermiques par convection h . Les coefficients de détermination associés aux ajustements sont $R^2 = 0,978$, $R^2 = 0,990$ et $R^2 = 0,924$ respectivement pour les trois mesures. Ces valeurs montrent un ajustement correct pour les trois cas présentés.

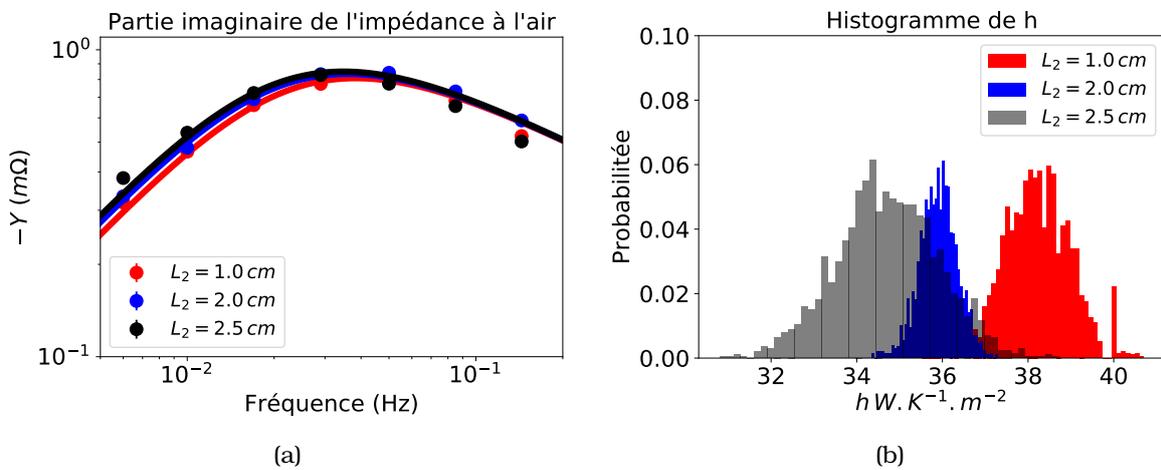


FIGURE 2.24 – (a) Mesure à l'air pour des thermocouples avec un fil de 2cm de constantan et des valeurs variables pour le fil de chromel. (b) Histogramme des valeurs de h obtenues par rééchantillonnage Monte-Carlo pour les différentes mesures.

L'histogramme des valeurs du coefficient de pertes thermiques h obtenues par rééchantillonnage Monte-Carlo est tracé dans la figure 2.24b. La valeur du coefficient h varie entre 32 W.K⁻¹.m⁻² et 40 W.K⁻¹.m⁻² selon les mesures. Les valeurs obtenues sont similaires aux valeurs présentées dans la figure 2.23b ce qui confirme le modèle de faible longueur d'onde et les résultats précédemment obtenus.

2.3.2 Mesure sur un microthermocouple

Mesure des effets non linéaires

Le microthermocouple étudié est un thermocouple de type K dont le diamètre est de $25\ \mu\text{m}$, la longueur des fils est d'environ 1 cm. L'utilisation d'un thermocouple ayant un diamètre plus faible permet d'augmenter la densité de courant au cours de la mesure et donc d'observer les effets non linéaires qui ont été précédemment observés dans un module Peltier. La réponse linéaire est obtenue par la soustraction de la troisième harmonique de la réponse sur la première harmonique de la réponse. La réponse linéaire, la deuxième harmonique de la réponse et la troisième harmonique de la réponse sont tracées dans les figures 2.25a, 2.25b et 2.25c respectivement.

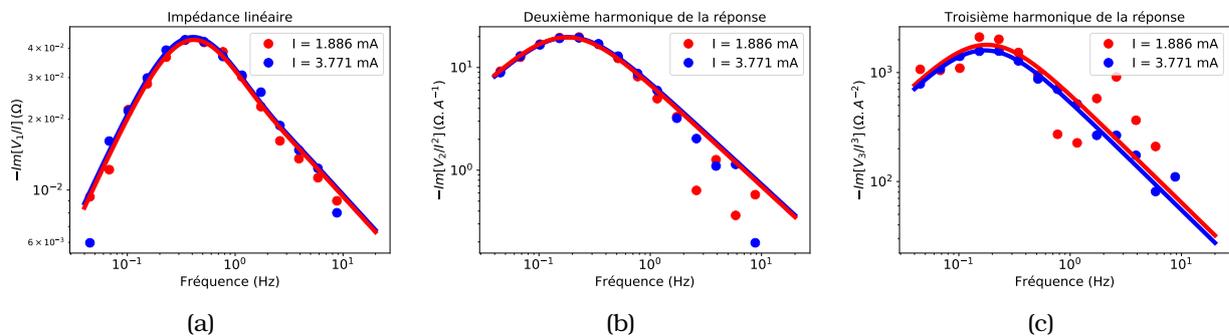


FIGURE 2.25 – (a) Impédance linéaire calculée à partir de la première et de la troisième harmonique. (b) Deuxième harmonique de la réponse. (c) Troisième harmonique de la réponse.

Les mesures non linéaires ont été faites pour différentes valeurs de courant injectées. Des valeurs de courant de 1,9 mA et de 3,8 mA ont été utilisées pour les mesures de la première, de la deuxième harmonique et de la troisième harmonique. Ces résultats permettent de confirmer le modèle non linéaire utilisé pour ajuster la réponse non linéaire d'un thermocouple.

Influence de la pression sur la réponse du système

Selon la valeur de la pression, le coefficient h permettant de décrire les pertes thermiques par convection varie. Le courant injecté pour ces mesures est plus élevé afin d'obtenir un signal élevé : $I = 9,4\ \text{mA}$. Dans les figures 2.26a, 2.26b et 2.26c sont tracées les premières harmoniques, deuxièmes harmoniques et troisièmes harmoniques pour différentes valeurs de pression.

Les impédances mesurées confirment les résultats précédemment obtenus. Les mêmes conséquences que pour le cas du thermocouple de type E sont observées : les pertes par convection diminuent l'amplitude du pic et le décalent vers les hautes fréquences.

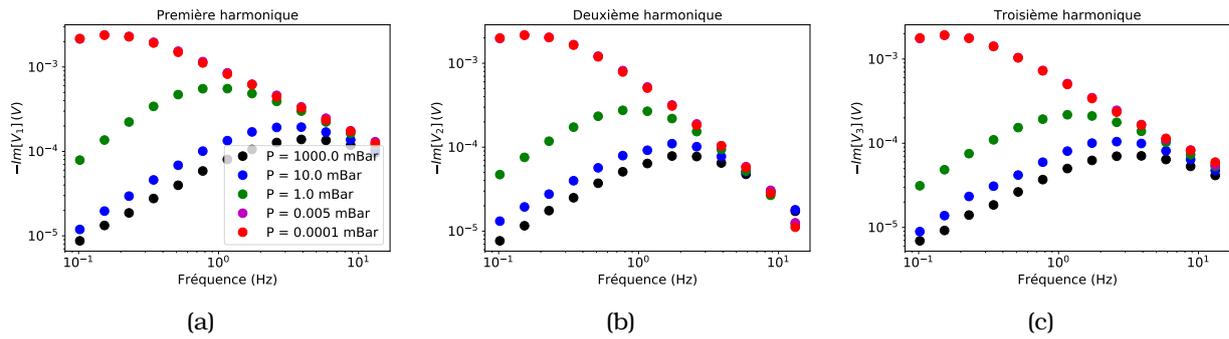


FIGURE 2.26 – (a) Première harmonique de la réponse. (b) Deuxième harmonique de la réponse. (c) Troisième harmonique de la réponse.

Calcul du coefficient de perte thermique

L'ajustement de la troisième harmonique par le modèle RC décrit dans l'équation (2.41) permet d'obtenir le coefficient h à partir de la connaissance des propriétés thermoélectriques du thermocouple. Le modèle RC permet d'extraire deux propriétés de la réponse, l'amplitude et la fréquence caractéristique. La fréquence caractéristique (ω_0) est proportionnelle au coefficient de convection h et l'amplitude de la réponse A est inversement proportionnelle à h .

$$V_3 = \frac{A}{1 + j\frac{2\omega}{\omega_0}}, \quad A = \frac{j^3 L r_0 \sigma'}{4\sigma^3 h}, \quad \omega_0 = \frac{2h}{\rho c r_0} \quad (2.41)$$

Les valeurs mesurées ajustées par le modèle sont tracées dans la figure 2.27a pour des pressions supérieures à 1 mbar. À ces valeurs de pression, l'influence des pertes par convection est clairement visible. L'ajustement des mesures par le modèle semble bon avec une légère déviation du modèle pour la mesure à pression ambiante.

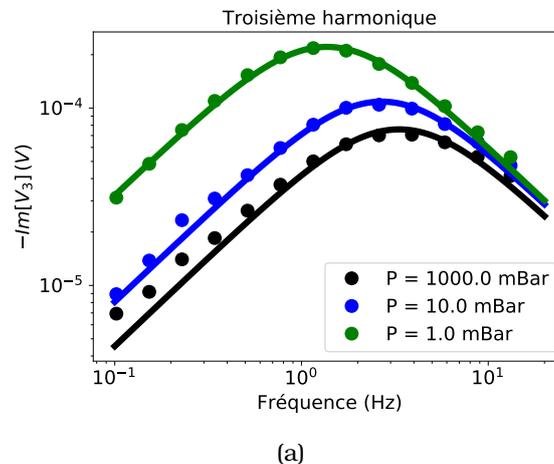


FIGURE 2.27 – Mesure et ajustement de la troisième harmonique pour des pressions supérieures à 1 mbar.

L'ajustement par le modèle permet d'extraire la fréquence caractéristique et l'amplitude de la réponse, les valeurs obtenues étant résumées dans le tableau 2.5. Pour extraire le coefficient h à partir de la fréquence caractéristique, il faut connaître la chaleur volumique du matériau et le rayon du fil. Le thermocouple de type K est composé de chromel et d'alumel. Les propriétés thermiques de ces matériaux mesurées par Sundqvist [81] à 300 K sont : $\rho c = 3,98 \text{ MJ.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$ pour le chromel et $\rho c = 3,70 \text{ MJ.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$ pour l'alumel. Ces deux valeurs sont relativement proches ($\Delta\rho c = 7,6 \%$) et donc la valeur moyenne va être considérée pour le calcul de h : $\langle\rho c\rangle = 3,84 \text{ MJ.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$.

Pression	ω_0	A	h	$A.h$
1 bar	21 rad.s ⁻¹	1,5 10 ⁻⁴ V	500 W.K ⁻¹ .m ⁻²	0,076
10 mbar	17 rad.s ⁻¹	2,2 10 ⁻⁴ V	400 W.K ⁻¹ .m ⁻²	0,088
1 mbar	8,6 rad.s ⁻¹	4,4 10 ⁻⁴ V	210 W.K ⁻¹ .m ⁻²	0,091

TABLE 2.5 – Résultats de l'ajustement des points expérimentaux par le modèle pour différentes pressions.

La valeur du coefficient de convection pour le microthermocouple est plus de dix fois plus élevée que la valeur obtenue sur le thermocouple de type E qui a été étudié précédemment. En comparant les deux mesures, on voit donc clairement l'effet des dimensions du système sur le coefficient h . Les mesures à différentes pressions permettent d'évaluer l'influence de la pression sur le coefficient h . Le sens de variation est bien le sens attendu avec une diminution de h quand la pression diminue. Le coefficient h atteint $h = 500 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à pression ambiante et diminue à $h = 210 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour une pression de 1 mbar. Le produit $A.h$ est indépendant de la pression dans notre modèle. Expérimentalement on observe une variation de 20% de ce paramètre qui n'est pas décrite par le modèle.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les possibilités de la spectroscopie d'impédance en l'appliquant sur un système modèle : le thermocouple. Nous sommes partis du modèle de la jonction PN développé par Dilhaire [8] auquel nous avons ajouté les pertes par convection et les effets non linéaires.

Les thermocouples étant des systèmes présentant de mauvaises propriétés thermoélectriques, les résultats obtenus lors des mesures dans le vide montrent l'efficacité de la méthode. Pour extraire les propriétés, deux stratégies ont été présentées. Un modèle à propriétés moyennes permet d'extraire les propriétés moyennes des deux matériaux constituant le thermocouple. L'utilisation de ce modèle sur des thermocouples de différentes longueurs permet de séparer les contributions thermiques des deux fils et de déterminer les propriétés des deux fils. La deuxième méthode repose

sur l'hypothèse que les propriétés de l'un des deux matériaux sont connues. Cette méthode permet d'évaluer la spectroscopie d'impédance pour calculer les propriétés d'un matériau en l'associant à un matériau connu pour fabriquer un thermocouple. Les résultats obtenus sont cohérents entre eux et avec la littérature permettant de confirmer cette approche pour caractériser les propriétés thermoélectriques. En particulier le cas d'une jonction matériau connu matériau inconnu semble être une approche relativement simple pour caractériser un matériau thermoélectrique.

La dernière partie de ce chapitre se concentre sur les effets de la convection. Nous avons démontré la puissance de la spectroscopie d'impédance pour calculer le coefficient de convection h , à la fois pour un thermocouple macroscopique et pour un thermocouple microscopique. Les résultats obtenus confirment ce qui a déjà été décrit dans la littérature, à savoir une augmentation importante de h à l'échelle du micromètre. De plus nous montrons que les thermocouples de faible section font apparaître des harmoniques supplémentaires, dues aux effets non linéaires provenant d'une densité de courant bien plus importante. Dans nos conditions de mesures, ces effets non linéaires ne sont pas visibles pour le thermocouple de grand diamètre ($300\mu\text{m}$) et sont particulièrement importants pour le thermocouple de petit diamètre ($25\mu\text{m}$).

Nous avons utilisé les thermocouples comme systèmes modèles pour étudier la réponse harmonique thermoélectrique d'une jonction entre deux matériaux. Les techniques d'analyse présentées dans ce chapitre ne se limitent pas aux thermocouples métalliques, confirmant l'intérêt de la réponse électrique en régime harmonique pour étudier les matériaux thermoélectriques.

Chapitre 3

Spectroscopie d'impédance non linéaire

Sommaire

2.1 Impédance d'un thermocouple	38
2.1.1 Modélisation d'un thermocouple	38
2.1.2 Influence des pertes par convection	42
2.1.3 Effets non-linéaires dans un thermocouple	45
2.1.4 Comportement asymptotique petite longueur d'onde thermique	50
2.2 Mesure dans le vide sur un thermocouple	53
2.2.1 Caractérisation d'un thermocouple	53
2.2.2 Étude de l'impédance en fonction de la longueur	57
2.2.3 Analyse avec un thermocouple matériau connu / matériau in-	
connu.	63
2.3 Étude expérimentale de l'influence des pertes par convection . . .	66
2.3.1 Mesure d'un thermocouple à l'air	66
2.3.2 Mesure sur un microthermocouple	70
2.4 Conclusion	72

Un module Peltier ou un matériau thermoélectrique sont caractérisés par leur facteur de mérite, qui est la combinaison de la conductance thermique, la résistance électrique et le coefficient Seebeck. L'obtention de toutes les propriétés d'un système thermoélectrique requiert généralement de déplacer l'échantillon d'un banc de mesure à un autre, ce qui complexifie la mesure et augmente l'incertitude sur les résultats. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance ne permet pas de mener à bien une caractérisation complète d'un module Peltier. En effet cette méthode seule ne permet pas d'extraire plus de propriétés que la méthode de Harman. Parmi les propriétés recherchées, seules la résistance électrique et le facteur de mérite peuvent être obtenus. Pour obtenir une caractérisation complète d'un système thermoélectrique par la spectroscopie d'impédance, l'une des propriétés du système doit être connue. Si

les propriétés des contacts [78] ou si certaines propriétés du matériau thermoélectrique [8] sont connues alors l'ensemble des propriétés thermoélectriques peuvent être extraites des paramètres d'ajustement du modèle.

Les travaux précédents sur la spectroscopie d'impédance se sont focalisés sur la réponse linéaire alors même que la non-linéarité de la réponse en régime harmonique a déjà été observée [61, 84]. Les effets non linéaires, comme l'effet Joule, induisent en régime harmonique une réponse à un multiple de la fréquence d'excitation. L'étude du spectre de la réponse à une excitation sinusoïdale permet la mesure simultanée de la réponse linéaire (à la fréquence d'excitation) et des réponses non linéaires (à des multiples de la fréquence d'excitation). L'étude de la réponse d'ordre un (effets linéaires) et d'ordre deux (effets quadratiques) en négligeant les termes d'ordres supérieurs permet d'aller plus loin dans la caractérisation du système thermoélectrique grâce à l'obtention de paramètres d'ajustement supplémentaires, ouvrant la voie à une caractérisation complète d'un système thermoélectrique.

3.1 Réponse thermique linéaire et quadratique

La réponse thermique du système dans le cadre de la spectroscopie d'impédance linéaire est obtenue en résolvant l'équation de la chaleur avec un certain nombre d'hypothèses. Les variations de température sont suffisamment faibles pour que les variations des propriétés physiques des matériaux en fonction de la température puissent être négligées. La mesure étant réalisée à faible courant, les effets non linéaires peuvent être négligés par rapport aux effets linéaires. Cette hypothèse indique en particulier que l'effet Joule est négligé dans les modèles de réponse linéaire. La réponse thermique non linéaire quadratique est obtenue lorsque les effets Joule et Peltier du second ordre sont pris en compte.

3.1.1 Équation de la chaleur en régime harmonique

Équation de la chaleur avec effet Joule

L'équation de la chaleur 1D est donnée par l'équation (3.1). L'effet Joule est donné par le terme $\frac{J^2}{\sigma}$, avec σ la conductivité électrique.

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t}(x) = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x) + \frac{J^2}{\sigma} \quad (3.1)$$

Le courant J est une excitation harmonique à la fréquence angulaire ω . La réponse en température du système s'écrit comme une série de Fourier, dont la première harmonique est à la fréquence angulaire ω . Le courant et la température en fonction du temps sont donnés dans l'équation (3.2)

$$J(t) = \frac{J_1}{2} (\exp(j\omega t) + \exp(-j\omega t))$$

$$T(t, x) = T_0(x) + \sum_{n=-\infty, n \neq 0}^{n=\infty} \frac{T_n(x)}{2} \exp(jn\omega t) \quad (3.2)$$

Comme $T(x, t)$ est réel, T_{-n} est la valeur conjuguée de T_n . Dans le cas où le modèle néglige les termes d'ordres supérieurs à deux, la température en fonction du temps est donnée par l'équation :

$$T(t, x) = T_0(x) + \sum_{n=-2, n \neq 0}^{n=2} \frac{T_n(x)}{2} \exp(jn\omega t) \quad (3.3)$$

Les termes à calculer sont : T_0 qui correspond à la réponse DC, T_1 (ou son conjugué T_{-1}) qui décrit la première harmonique de la réponse et T_2 (ou son conjugué T_{-2}) qui décrit la réponse à la deuxième harmonique.

Équation de la chaleur en régime harmonique

En combinant les équations (3.1), (3.2) et (3.3) on obtient l'équation (3.4) reliant la densité de courant avec la réponse en température d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2.

$$\sum_{n=-2, n \neq 0}^{n=2} jn\omega c\rho \frac{T_n(x)}{2} \exp(jn\omega t) = \kappa \frac{\partial^2 T_0}{\partial x^2}(x) + \kappa \sum_{n=-2, n \neq 0}^{n=2} \frac{\partial^2 T_n}{\partial x^2}(x) \frac{\exp(jn\omega t)}{2} + \frac{J_1^2}{4\sigma} (\exp(j2\omega t) + \exp(-j2\omega t) + 2) \quad (3.4)$$

À partir de l'équation (3.4) on obtient des équations pour T_0 , T_1 , T_2 . T_0 décrit la réponse en température moyenne du système tandis que les termes T_1 et T_2 sont les amplitudes de la première et de la deuxième harmonique.

$$0 = \kappa \frac{\partial^2 T_0}{\partial x^2}(x) + \frac{J_1^2}{2\sigma}$$

$$j\omega c\rho T_1(x) = \kappa \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}(x)$$

$$2j\omega c\rho T_2(x) = \kappa \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}(x) + \frac{J_1^2}{2\sigma} \quad (3.5)$$

La résolution de ces trois équations permet l'obtention de la réponse thermique du système soumis à une excitation harmonique en courant.

Solutions générales de l'équation de la chaleur en régime harmonique

Les solutions analytiques du système d'équations (3.5) peuvent aisément être obtenues et sont données par le système d'équations :

$$\begin{aligned}
 T_0(x) &= a_0 + b_0x - \frac{J_1^2 x^2}{4\sigma\kappa} \\
 T_1(x) &= a_1 sh(q_1x) + b_1 ch(q_1x) \\
 q_1 &= \sqrt{\frac{j\rho c\omega}{\kappa}} \\
 T_2(x) &= a_2 sh(q_2x) + b_2 ch(q_2x) + \frac{J_1^2}{4j\sigma\rho c\omega} \\
 q_2 &= \sqrt{2\frac{j\rho c\omega}{\kappa}}
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

La température DC $T_0(x)$ est quadratique par rapport à la position et les réponses de la première et de la deuxième harmonique sont des combinaisons linéaires de cosinus et de sinus hyperboliques.

Effets Peltier non linéaires

L'effet Peltier donne la quantité de chaleur qui est dégagée ou absorbée à l'interface de deux matériaux traversés par un courant. Cette quantité de chaleur ($Q(t)$ dans l'équation (3.7) en $W.m^{-2}$) est égale au produit de la différence de coefficient Seebeck entre les deux matériaux ($\Delta\alpha$) par la température de la jonction et par la densité de courant traversant la jonction. L'origine des termes supplémentaires dans l'effet Peltier provient des variations de la température de la jonction par rapport à la température moyenne. En régime fréquentiel l'effet Peltier à la seconde harmonique avait déjà été décrit par Moran [84].

$$\begin{aligned}
 Q(t) &= \Delta\alpha T(t)J(t) \\
 Q(t) &= \Delta\alpha J_1 \frac{\exp(j\omega t) + \exp(-j\omega t)}{2} \left(T_0 + \sum_{n=-2, n \neq 0}^{n=2} \frac{T_n}{2} \exp(jn\omega t) \right)
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Les effets Peltier continus (DC), d'ordre un et d'ordre deux sont donnés dans l'équation (3.8) en fonction des températures DC, d'ordre 1 et d'ordre 2.

$$\begin{aligned}
 Q_0 &= \frac{\Delta\alpha J_1}{4} (T_1 + T_{-1}) \\
 Q_1 &= \Delta\alpha J_1 \left(T_0 + \frac{T_2}{2} \right) \\
 Q_2 &= \frac{\Delta\alpha J_1 T_1}{2}
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

La température DC (T_0) est égale à la somme de la température ambiante et de la contribution DC de la réponse en température du système à une excitation électrique. Les termes de réponse en température (T_1 et T_2) sont supposés négligeables par rapport à la température ambiante ($T_0 \gg T_1$ et $T_0 \gg T_2$). De plus, T_{-1} étant le conjugué de T_1 , on peut réécrire le terme continu de l'effet Peltier en fonction de la partie réelle de T_1 .

$$\begin{aligned}
 Q_0 &= \frac{\Delta\alpha J_1 \text{Re}[T_1]}{2} \\
 Q_1 &= \Delta\alpha J_1 T_0 \\
 Q_2 &= \frac{\Delta\alpha J_1 T_1}{2}
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Proche de la réponse linéaire on peut approcher la première harmonique de la température par un terme linéaire en courant $T_1 \propto J_1$ et donc que la composante DC et la seconde harmonique de l'effet Peltier sont quadratique en courant $Q_0 \propto J_1^2$, $Q_2 \propto J_1^2$. La première harmonique de l'effet Peltier peut être supposée linéaire $Q_1 \propto J_1$ si la température DC reste proche de la température à courant nul $T_0 \approx T_r$.

3.1.2 Solution de l'équation de la chaleur en condition isotherme

Description du système en condition isotherme

Les conditions aux limites permettent de calculer les valeurs de a_0 , b_0 , a_1 , b_1 , a_2 et b_2 . La condition isotherme représente un module Peltier en contact avec un thermostat. Le contact avec un thermostat permet d'évacuer la chaleur produite par effet Joule. En condition adiabatique le système ne peut pas évacuer la chaleur, dans le cas linéaire ceci ne pose pas de problème, car l'effet Peltier dans l'approximation des petits signaux est symétrique, la chaleur produite à une jonction étant absorbée à l'autre jonction la quantité totale de chaleur apportée au système reste nulle. Dans le cas non linéaire, le système n'est plus réversible et les phénomènes de dissipation induisent une production de chaleur dont la dissipation vers un thermostat doit être prise en compte.

La figure 3.1 décrit la configuration utilisée pour la mesure par spectroscopie d'impédance non linéaire avec L_t la longueur de la jambe thermoélectrique. Le contact avec un thermostat au niveau de l'interface inférieure permet d'évacuer la chaleur produite

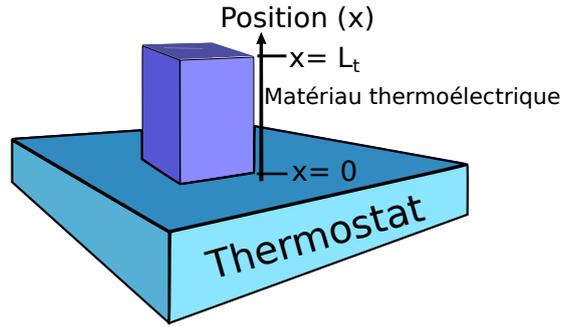


FIGURE 3.1 – Vue schématique d'un matériau thermoélectrique en condition isotherme d'un côté et adiabatique de l'autre.

et d'obtenir une solution stationnaire.

Conditions aux limites

Les conditions aux limites en $x = 0$ et $x = L_t$ sont données par :

$$\begin{aligned} T(x=0,t) &= T_r \\ \kappa \frac{\partial T}{\partial x}(x=L_t,t) &= \Delta\alpha \cdot I(I) \cdot T(x,t) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Avec T_r le température du thermostat. En régime fréquentiel les conditions aux limites s'écrivent pour chaque harmonique. L'équation (3.11) donne les conditions aux limites en fonction des termes Q_0 , Q_1 et Q_2 décrivant les effets Peltier aux différentes harmoniques telles qu'elles sont définies dans le système d'équations (3.9).

$$\begin{aligned} T_0(x=0) &= T_r \\ \kappa \frac{\partial T_0}{\partial x}(x=L_t) &= Q_0 \\ T_1(x=0) &= 0 \\ \kappa \frac{\partial T_1}{\partial x}(x=L_t) &= Q_1 \\ T_2(x=0) &= 0 \\ \kappa \frac{\partial T_2}{\partial x}(x=L_t) &= Q_2 \end{aligned} \quad (3.11)$$

La température du thermostat (T_r) fixe la composante continue T_0 en $x = 0$.

Détermination des solutions

Le système d'équations (3.11) associé aux solutions générales de l'équation de la chaleur (3.6) permet d'obtenir les conditions données par (3.12) sur les coefficients a_0 , b_0 , a_1 , b_1 , a_2 et b_2 .

$$\begin{aligned}
 a_0 &= T_r \\
 \kappa b_0 - \frac{J_1^2 L_t}{2\sigma} &= \frac{\Delta\alpha J_1 \text{Re}[T_1(L_t)]}{2} \\
 b_1 &= 0 \\
 \kappa(q_1 a_1 \text{ch}(q_1 L_t) + q_1 b_1 \text{sh}(q_1 L_t)) &= \Delta\alpha J_1 T_0(L_t) \\
 b_2 + \frac{J_1^2}{4j\sigma\rho c\omega} &= 0 \\
 \kappa(q_2 a_2 \text{ch}(q_2 L_t) + q_2 b_2 \text{sh}(q_2 L_t)) &= \frac{\Delta\alpha J_1 T_1(L_t)}{2} \tag{3.12}
 \end{aligned}$$

La valeur de l'effet Peltier $1f$ (Q_1) dépend de la température DC à la position de l'interface supérieure ($x = L_t$). Les variations de température sont faibles par rapport à la température du thermostat et donc la température DC à la jonction ($x = L_t$) est approchée par la température du thermostat ($T_0(L_t) \sim T_r$). Cette approximation est généralement effectuée dans le calcul de la réponse linéaire d'un système thermoélectrique en régime harmonique. Les réponses en température aux différentes harmoniques en fonction de la position et de la fréquence sont décrites dans l'équation (3.13).

$$\begin{aligned}
 T_0(x, \omega) &= T_r + \left(\frac{J_1^2 L_t}{2\sigma\kappa} + \frac{\Delta\alpha J_1 \text{Re}[T_1(L_t)]}{2\kappa} \right) x - \frac{J_1^2 x^2}{4\sigma\kappa} \\
 T_1(x, \omega) &= \frac{\Delta\alpha J_1 T_r}{\kappa q_1 \text{ch}(q_1 L_t)} \text{sh}(q_1 x) \\
 T_2(x, \omega) &= \left(\frac{\Delta\alpha J_1 T_1(L_t)}{2\kappa q_2 \text{ch}(q_2 L_t)} + \frac{J_1^2 \text{th}(q_2 L_t)}{4j\sigma\rho c\omega} \right) \text{sh}(q_2 x) - \\
 &\quad \frac{J_1^2}{4j\sigma\rho c\omega} \text{ch}(q_2 x) + \frac{J_1^2}{4j\sigma\rho c\omega} \tag{3.13}
 \end{aligned}$$

Les trois réponses en température sont appelées réponse DC ou réponse $0f$ pour T_0 , réponse à $1f$ pour T_1 et réponse à $2f$ pour T_2 . Dans les paragraphes suivants, nous allons tracer les trois réponses en température pour un système dont les propriétés sont données dans le tableau :

J_1	L_t	T_r	σ	κ	α	c_V
1 A.cm^{-2}	1 mm	300 K	100 kS.m^{-1}	$2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$	$200 \mu\text{V.K}^{-1}$	$1 \text{ MJ.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$

TABLE 3.1 – Propriétés du système.

Réponse DC

La réponse DC en température du système thermoélectrique est due aux effets non linéaires : l'effet Joule et Peltier du second ordre. L'effet Peltier non linéaire est proportionnel à la partie réelle de la réponse en température à $1f$ à la jonction ($x = L_t$). Comme T_1 est nulle à haute fréquence la contribution de l'effet Peltier non linéaire dans la réponse DC est nulle à haute fréquence. La limite haute fréquence de la température DC ne provient que de l'effet Joule.

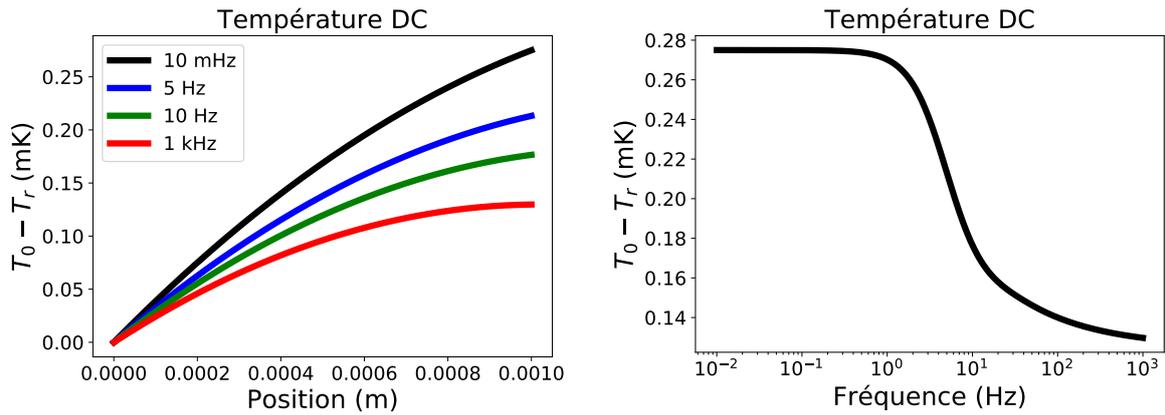


FIGURE 3.2 – (a) Réponse de la température DC soustraite de la température du thermostat ($T_0(x) - T_r$) en fonction de la position pour différentes fréquences d'excitation. (b) Réponse de la température DC soustraite de la température du thermostat en $x = L_t$ ($T_0(x = L_t) - T_r$) en fonction de la fréquence d'excitation.

Dans la figure 3.2a la température DC est tracée en fonction de la position pour un élément thermoélectrique dont les propriétés sont données dans le tableau 3.1. La température DC commence à la température du thermostat T_r en $x = 0$. L'allure de la courbe change en fonction de la fréquence. Aux hautes fréquences la dérivée de la température tend vers zéro en $x = L_t$ en effet, comme l'effet Peltier est nul à haute fréquence et que le système n'échange pas de chaleur avec l'environnement en $x = L_t$, le flux de chaleur tend vers zéro en $x = L_t$ à haute fréquence. Dans la figure 3.2b la température DC en $x = L_t$ est tracée en fonction de la fréquence. La réponse DC en fonction de la fréquence a l'allure typique d'un filtre passe-bas, l'origine de la fréquence de coupure étant la diffusion thermique dans le système.

Réponse $1f$

Dans le modèle non-linéaire présenté, les effets non linéaires sont supposés faibles comparés aux effets linéaires, la réponse thermique à la fréquence d'excitation ($1f$) s'approche à la réponse linéaire seule.

La température dans le système est décomposée en deux termes : la partie réelle de la température (réponse en phase) et la partie imaginaire de la température (réponse

CHAPITRE 3 : SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE NON LINÉAIRE
3.1. Réponse thermique linéaire et quadratique

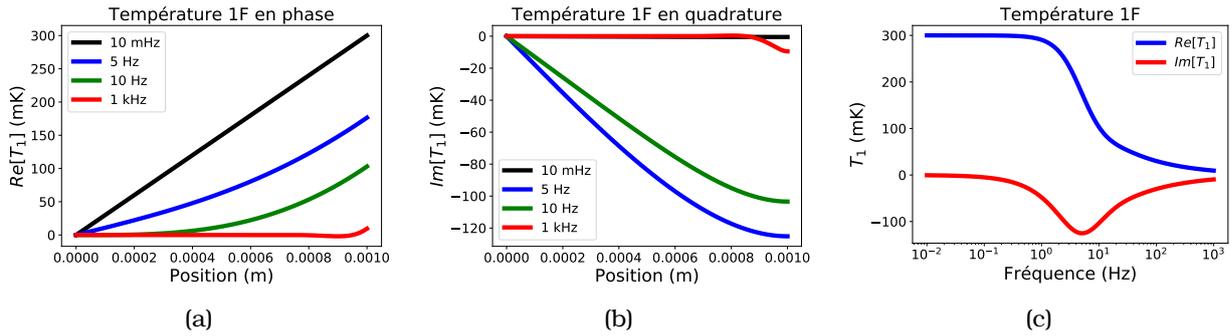


FIGURE 3.3 – (a) Température $1f$ en phase avec l’excitation pour différentes fréquences d’excitation. (b) Température $1f$ en quadrature de phase avec l’excitation pour différentes fréquences d’excitation. (c) Réponse de la température $1f$ en $x = L_t$ en fonction de la fréquence d’excitation.

en quadrature). Les profils de la partie réelle et de la partie imaginaire de la température sont tracés dans les figures 3.3a et 3.3b pour un élément thermoélectrique dont les propriétés sont données dans le tableau 3.1. La limite basse fréquence de la partie réelle correspond à la réponse stationnaire, qui est une droite dont la pente est donnée par le quotient de l’effet Peltier par la conductivité thermique. La réponse en température en fonction de la fréquence a l’allure typique d’un filtre passe-bas (Fig. 3.3c).

Réponse $2f$

La réponse thermique $2f$ a pour origine un effet volumique (effet Joule) et un effet d’interface (effet Peltier). Ces deux effets participent à la réponse en température, dont les profils selon la position x sont donnés dans les figures 3.4a et 3.4b, pour un élément thermoélectrique dont les propriétés sont données dans le tableau 3.1.

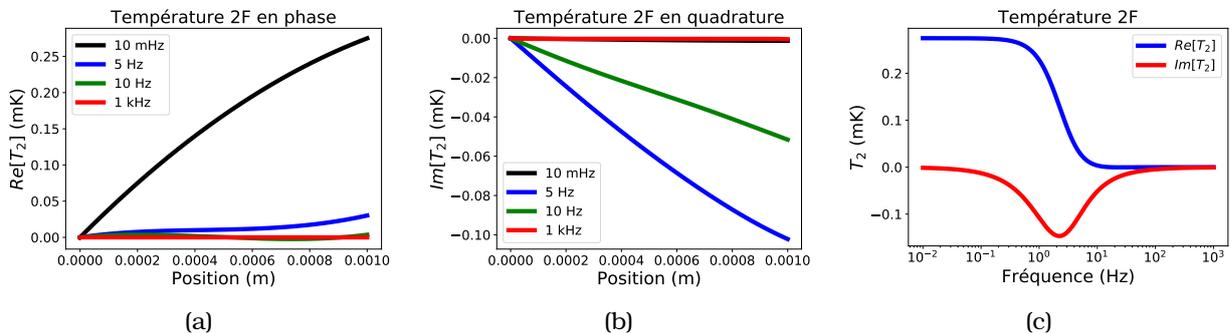


FIGURE 3.4 – (a) Température $2f$ en phase avec l’excitation pour différentes fréquences d’excitation. (b) Température $2f$ en quadrature de phase avec l’excitation pour différentes fréquences d’excitations. (c) Réponse de la température $2f$ en $x = L_t$ en fonction de la fréquence d’excitation.

La réponse en température en fonction de la fréquence a l’allure typique d’un

filtre passe-bas (3.4c) dont la fréquence de coupure est plus faible que la réponse linéaire. L'amplitude de la seconde harmonique en température T_2 est du même ordre de grandeur que la différence entre la température DC soustraite de la température du thermostat $T_0 - T_r$. Ces deux termes étant de quelques dixièmes de millikelvin ils sont négligeables par rapport à la première harmonique de la température T_1 qui est de quelques centaines de millikelvins.

3.2 Calcul de l'impédance

La réponse en tension d'un système thermoélectrique peut être décomposée en deux termes : la réponse ohmique et la réponse thermoélectrique. Dans l'hypothèse d'un système dont les propriétés ne dépendent pas de la température, la réponse ohmique est indépendante de la température et la réponse thermoélectrique s'écrit comme le produit de la différence de température entre les deux jonctions thermoélectriques multipliée par le coefficient Seebeck du matériau thermoélectrique.

3.2.1 Impédance non linéaire

Réponse en tension

La réponse en tension d'un système thermoélectrique ($U(t)$) à une excitation en courant en régime harmonique se décompose en une série de Fourier.

$$U(t) = U_0 + \sum_{n=-\infty, n \neq 0}^{n=\infty} \frac{U_n}{2} \exp(jn\omega t) \quad (3.14)$$

En régime continu on écrit la tension comme le produit de la résistance et de l'intensité du courant $U = R.I$. L'impédance non linéaire d'ordre n est définie dans l'équation (3.15) avec I_1 l'amplitude du courant qui parcourt le système.

$$Z_n = \frac{U_n}{I_1}$$

$$Z_n = \sum_{i=0}^{i=\infty} c_i I_1^i \quad (3.15)$$

Si ses propriétés ne dépendent pas de la température, un système thermoélectrique présente, lorsqu'il est soumis à une excitation harmonique une réponse en tension de la forme suivante :

$$U(t) = R.I(t) + \Delta\alpha\Delta T(t) \quad (3.16)$$

La décomposition en série Fourier de la réponse en tension permet de calculer la décomposition harmonique de l'impédance :

$$\begin{aligned} Z_1 &= R + \frac{\Delta\alpha\Delta T_1}{I_1} \\ Z_{i \geq 0, i \neq 1} &= \frac{\Delta\alpha\Delta T_i}{I_1} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Pour un système macroscopique, il est plus naturel de définir l'impédance du système en fonction de ses propriétés macroscopiques : conductance thermique K , résistance électrique R , facteur de mérite zT , section S et intensité du courant électrique I_1 .

$$z = \frac{\sigma(\Delta\alpha)^2}{\kappa}, \quad R = \frac{L_t}{\sigma S}, \quad K = \frac{S\kappa}{L_t}, \quad I_1 = J_1 S, \quad \omega_t = \frac{\kappa}{\rho c L_t^2} \quad (3.18)$$

Impédance DC

L'impédance DC correspond au terme Z_0 . Ce terme est le produit du coefficient Seebeck et de la différence de température $T_0(x)$ entre $x = 0$ et $x = L_t$ ($\Delta T_0 = T_0(L_t) - T_r$) dont l'expression en fonction de la position est donnée par l'équation (3.13).

$$Z_0 = \Delta\alpha \left(\frac{J_1 L_t}{2\sigma\kappa} + \frac{(\Delta\alpha)^2 J_1 T_r}{2\kappa^2} \operatorname{Re} \left[\frac{\operatorname{th}(q_1 L_t)}{q_1} \right] \right) L_t S - S \frac{J_1 L_t^2}{4\sigma\kappa} \Delta\alpha \quad (3.19)$$

L'équation de l'impédance DC donnée par (3.19) peut se réécrire en fonction des propriétés macroscopiques du système exprimées dans l'équation (3.18). L'expression de l'impédance devient alors :

$$Z_0 = \frac{I_1 R \alpha}{4K} \left(1 + 2zT_r \operatorname{Re} \left[\frac{\operatorname{th} \left(\sqrt{j \frac{\omega}{\omega_t}} \right)}{\sqrt{j \frac{\omega}{\omega_t}}} \right] \right) \quad (3.20)$$

L'impédance DC correspond à une réponse en tension DC à une excitation harmonique. Cette impédance DC est non nulle à haute fréquence. Elle résulte de l'effet Joule qui n'est pas nul à haute fréquence. À basse fréquence l'impédance est la somme d'un terme qui provient de l'effet Joule et d'un terme provenant de l'effet Peltier.

Impédance 1f

L'impédance 1f, dans le cadre des hypothèses utilisées, conduit à un résultat identique à l'impédance linéaire. Z_1 est la somme de la résistance ohmique du système et

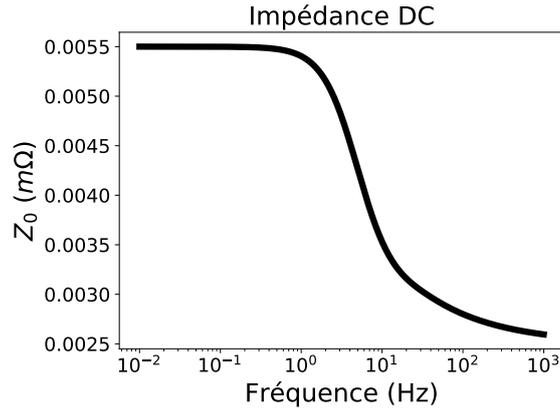


FIGURE 3.5 – Valeur de l'impédance DC en fonction de la fréquence.

de l'effet thermoélectrique linéaire. La valeur de l'impédance linéaire en fonction de la fréquence et des propriétés macroscopiques du système est donnée par l'équation 3.21.

$$Z_1(\omega) = R \left(1 + \frac{zT_r}{\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_t}}} \text{th} \left(\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_t}} \right) \right) \quad (3.21)$$

Le tracé de l'impédance linéaire donne une courbe connue : un demi-cercle déformé à haute fréquence. L'amplitude de la déformation est importante et doit être prise en compte si les contacts thermiques ne peuvent pas être négligés. Cette déformation est une caractéristique typique du spectre d'impédance d'un thermoélectrique, qui a été en particulier étudiée dans les travaux de De Marchi [67].

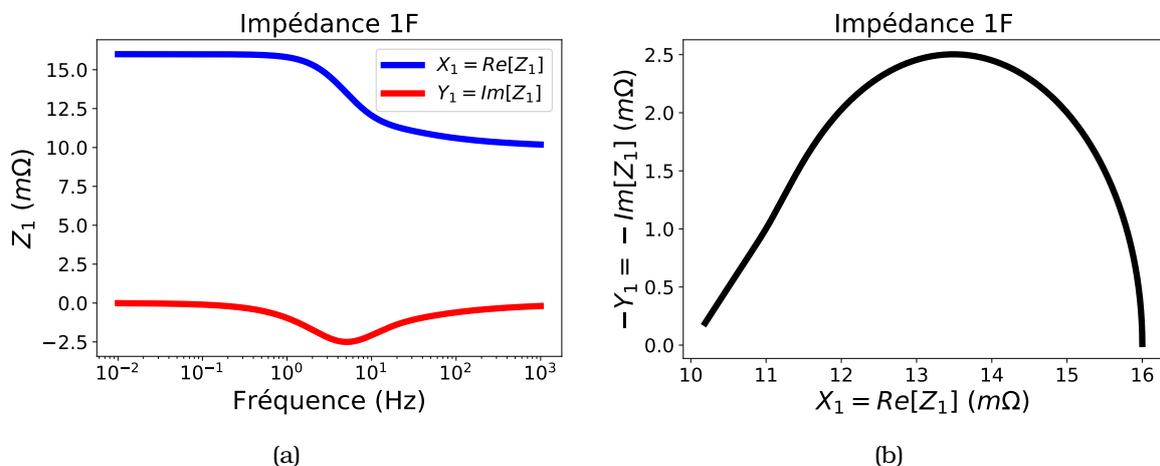


FIGURE 3.6 – (a) Partie réelle X_1 et imaginaire Y_1 de l'impédance $1f$ en fonction de la fréquence. (b) Partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance $1f$.

Impédance $2f$

L'impédance $2f$ est la somme de deux termes. Le premier terme de l'équation (3.22) correspond à l'effet Peltier non linéaire, il est proportionnel au facteur de mérite zT_r . Le deuxième terme provient de l'effet Joule.

$$Z_2(\omega) = \frac{\Delta\alpha R I_1 th\left(\sqrt{j\frac{2\omega}{\omega_t}}\right)}{2K\sqrt{j\frac{2\omega}{\omega_t}}} \left(\frac{zT_r th\left(\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_t}}\right)}{\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_t}}} + \frac{ch\left(\sqrt{j\frac{2\omega}{\omega_t}}\right) - 1}{\sqrt{j\frac{2\omega}{\omega_t}} sh\left(\sqrt{j\frac{2\omega}{\omega_t}}\right)} \right) \quad (3.22)$$

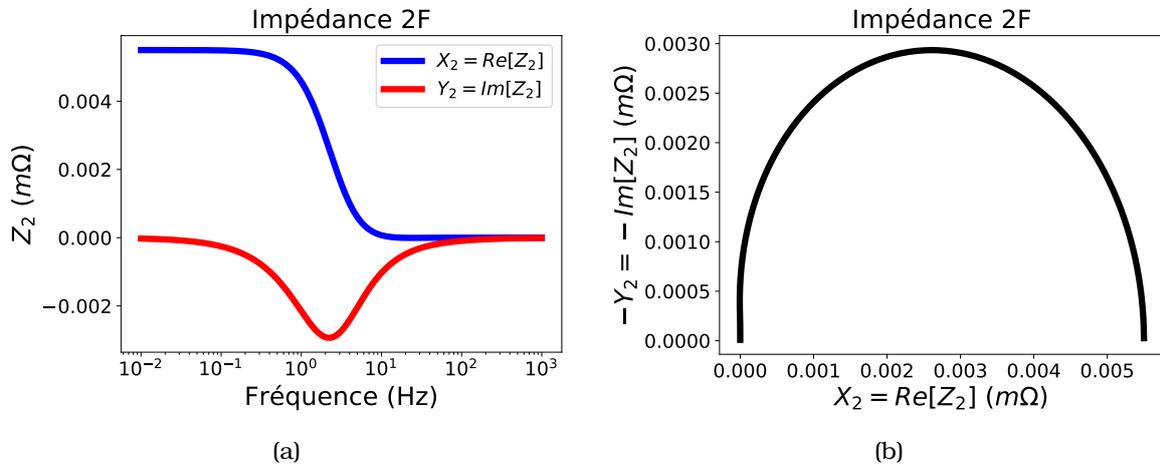


FIGURE 3.7 – (a) Partie réelle X_2 et imaginaire Y_2 de l'impédance $2f$ en fonction de la fréquence. (b) Partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance $2f$.

Le tracé de l'impédance $2f$ dans le plan complexe (figure 3.7b) est différent de l'impédance linéaire. On observe en particulier que le tracé est visuellement identique à un demi-cercle, il n'y a pas de droite à haute fréquence. L'amplitude de l'impédance $2f$ est nulle à haute fréquence et tend vers $\frac{\alpha R I_1}{4K} (1 + 2zT_r)$ à basse fréquence.

3.2.2 Influence des contacts

Les contacts

Dans les calculs d'impédance précédemment présentés, nous avons considéré un système thermoélectrique seul. Pour modéliser un système réel, il convient de prendre en compte les éléments en contact avec le matériau thermoélectrique qui peuvent dans certains cas avoir une influence non négligeable sur la réponse du système. Dans cette partie nous allons modéliser la présence d'un matériau situé au-dessus de l'élément thermoélectrique ou en dessous. Ces deux configurations vont donner lieu à des expressions de l'impédance différentes qui pourront être comparées au modèle sans contact. Cette comparaison nous permet de définir dans quelles conditions il est possible de négliger la présence de ces contacts.

Système avec contact supérieur

Le système en condition isotherme avec contact supérieur correspond à un système composé d'un matériau thermoélectrique et d'un contact. Le contact est situé sur le matériau thermoélectrique au niveau du côté qui n'est pas en contact avec un thermostat. La figure 3.8 décrit le système avec un contact supérieur. Dans ce système, le contact agit comme une masse thermique supplémentaire.

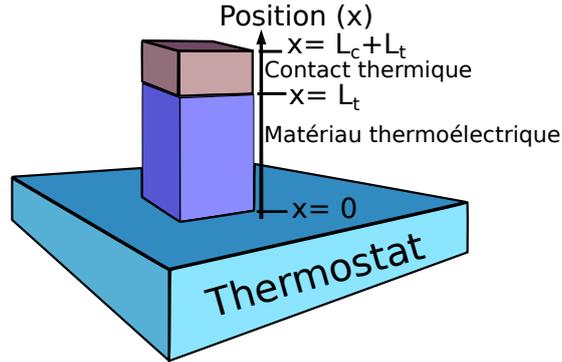


FIGURE 3.8 – Schéma du système thermoélectrique isotherme avec contact thermique en L_t .

Le modèle analytique d'un système thermoélectrique isotherme avec contact supérieur s'obtient de la même façon que précédemment. L'impédance du système est calculée à partir de la solution de l'équation de la chaleur en régime harmonique. L'impédance de ce système 1D est une fonction des paramètres donnés par l'équation (3.23).

$$zT = \frac{\sigma \alpha^2 T_0}{\kappa_t}, \quad R = \frac{L_t}{\sigma S}, \quad A = \frac{\kappa_c L_t}{\kappa_t L_c}, \quad \omega_t = \frac{\kappa_t}{\rho_t c_t L_t^2}, \quad \omega_c = \frac{\kappa_c}{\rho_c c_c L_c^2} \quad (3.23)$$

La prise en compte du contact fait apparaître une fréquence caractéristique (ω_c) et une constante A supplémentaire par rapport au cas où les contacts ne sont pas pris en compte. Les propriétés du contact sont : κ_c la conduction thermique, L_c la longueur, ρ_c la densité et c_c la capacité calorifique massique. L'impédance linéaire $1f$ du système est donnée par l'équation (3.24).

$$Z_1(\omega) = R \left(1 + \frac{zT_r}{\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_t}} \coth\left(\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_t}}\right) + A \sqrt{j\frac{\omega}{\omega_c}} \operatorname{th}\left(\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_c}}\right)} \right) \quad (3.24)$$

La présence du contact supérieur fait apparaître un terme supplémentaire dans l'expression de l'impédance par rapport à l'impédance dans le cas sans contact (Eq. (3.21)). Ce terme supplémentaire ne change pas les valeurs aux limites (en zéro et

à l'infini) de l'impédance. Le terme A apparaissant dans le terme supplémentaire est égal à la conductance thermique du contact divisée par la conductance thermique du thermoélectrique. On peut donc supposer que le paramètre A est grand par rapport à 1, et donc que le terme supplémentaire ne peut pas être négligé.

Système avec contact inférieur

Le contact inférieur correspond à la résistance thermique présente entre le thermostat et le matériau thermoélectrique. Dans un modèle unidimensionnel, cette résistance thermique est modélisée par la présence d'un contact de longueur L_c homogène situé entre le thermostat et une face du thermoélectrique (entre $x = 0$ et $x = L_c$). Le système thermoélectrique avec contact inférieur est schématisé dans la figure 3.9.

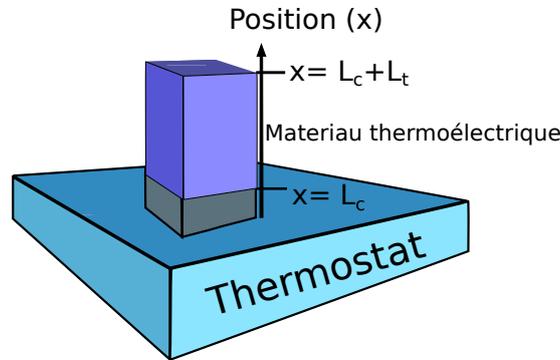


FIGURE 3.9 – Schéma du système thermoélectrique isotherme avec contact thermique entre le thermostat et le matériau thermoélectrique.

L'impédance linéaire $1f$ analytique du système, obtenue par la résolution de l'équation de la chaleur en régime harmonique, est donnée par l'équation (3.25). Cette équation fait apparaître un terme supplémentaire par rapport au cas sans contacts donné par l'équation (3.21). Ce terme supplémentaire est différent du cas où l'on considère un contact supérieur (Eq. (3.24)), mais tout comme dans ce cas il ne change pas les valeurs aux limites de l'impédance. Ce terme est inversement proportionnel à A , dans le cas d'un système classique pour lequel A est grand, il va être faible et donc en première approximation il pourra être négligé.

$$Z_1(\omega) = R \left(1 + \frac{zT_r}{\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_t}} \coth\left(\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_t}}\right) + \frac{\sqrt{j\omega\omega_c}}{A\omega_t} \operatorname{th}\left(\sqrt{j\frac{\omega}{\omega_c}}\right)} \right) \quad (3.25)$$

Comparaison contact inférieur et contact supérieur sur la réponse linéaire

L'impact des contacts dépend de la valeur du paramètre A et de la fréquence caractéristique de la diffusion thermique dans le contact ω_c . L'influence de ces deux

paramètres est différente dans le cas du contact supérieur et du contact inférieur. Le terme supplémentaire est proportionnel à A dans le cas du contact supérieur et inversement proportionnel à A dans le cas du contact inférieur. Dans un module Peltier les contacts thermiques sont généralement plus fins que le matériau thermoélectrique ainsi que plus conducteurs. A étant le rapport des conductances thermiques du contact et de l'élément thermoélectrique, on choisit $A = 20$ comme valeur pour ce paramètre dans nos exemples. La conductivité thermique et la longueur ont des effets opposés sur la constante de temps thermique. Pour simplifier l'analyse, des valeurs de fréquences caractéristiques égales sont choisies pour le contact et l'élément thermoélectrique ($\omega_c = \omega_t = 10 \text{ rad.s}^{-1}$). Les propriétés du système thermoélectrique prises en compte pour les exemples de l'impédance avec la prise en compte des contacts sont résumées dans le tableau :

R	zT_r	ω_t	ω_c	A	α	K_t
1 Ω	1	10 rad.s^{-1}	10 rad.s^{-1}	20	5,8 mV.K^{-1}	10 mW.K^{-1}

TABLE 3.2 – Propriétés du système pour l'étude de l'influence des contacts.

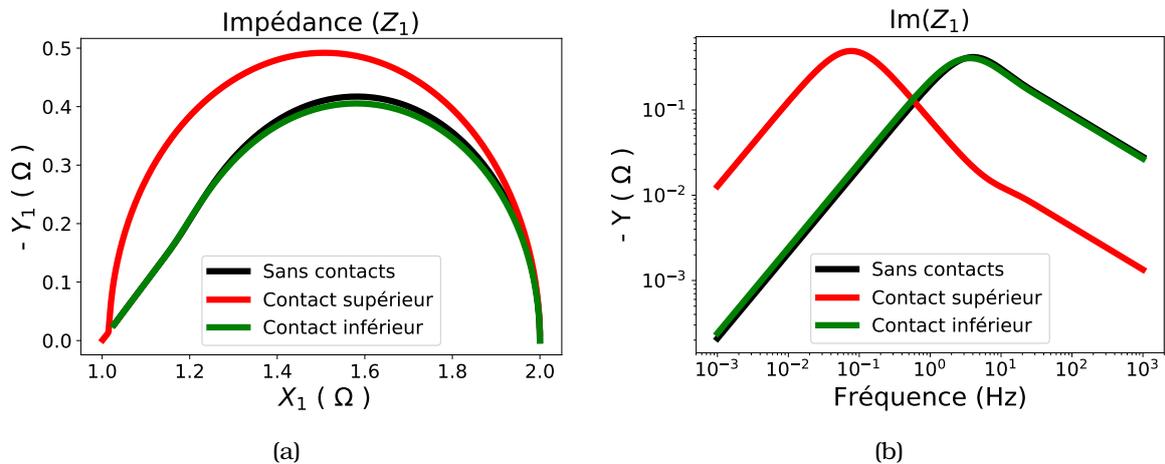


FIGURE 3.10 – (a) Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle et (b) partie imaginaire en fonction de la fréquence en échelle log-log, pour le cas sans contact (en noir), avec contact supérieur (en rouge) et avec contact inférieur (en vert).

Dans les figures 3.10a et 3.10b nous avons tracé l'impédance donnée par les modèles selon la présence ou non d'un contact supérieur ou inférieur. Ces courbes montrent que l'influence du contact inférieur lors d'une mesure en configuration isotherme peut être négligée. L'influence du contact supérieur est par contre très importante : ce contact agit comme une masse thermique supplémentaire, déplaçant la fréquence caractéristique du système vers les basses fréquences. De plus l'allure du spectre dans le plan complexe se rapproche plus du demi-cercle que dans le cas sans contact ou avec contact inférieur. L'allure de l'impédance dans le plan complexe est donc un bon indicateur de l'influence des contacts sur la réponse, plus la ré-

ponse dans le plan complexe se rapproche d'un demi-cercle plus le contact supérieur a d'influence sur la réponse. Ce critère peut être utilisé pour justifier l'utilisation d'un modèle dans lequel le contact inférieur est négligé.

Influence des contacts sur la réponse $2f$

L'influence des contacts sur les réponses non linéaires est similaire à celle sur la réponse linéaire. L'influence du contact inférieur est donc négligeable et nous allons décrire l'impédance du second ordre avec un contact supérieur. L'impédance du second ordre Z_2 en condition isotherme avec un contact supérieur est donnée par l'équation (3.26). L'influence du contact supérieur peut alors être visualisée par comparaison avec l'impédance donnée par l'équation (3.22). La présence ou non d'un contact ne modifie pas la valeur limite de l'impédance à basse fréquence.

$$Z_2 = \frac{\Delta\alpha R I_1}{2K_r F(2\omega)} \left(G(2\omega) + \frac{zT_r}{F(\omega)} \right)$$

$$\text{Avec : } G(\omega) = \frac{\text{ch}\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_t}}\right) - 1}{\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_t}} \text{sh}\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_t}}\right)}$$

$$F(\omega) = \sqrt{\frac{j\omega}{\omega_t}} \text{coth}\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_t}}\right) + A \sqrt{\frac{j\omega}{\omega_c}} \text{th}\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_c}}\right) \quad (3.26)$$

L'impédance d'ordre deux pour un système avec et sans contact supérieur est tracée dans les figures 3.11a et 3.11b. La figure 3.11b montre que le contact supérieur ajoute une masse thermique au système qui diminue sa fréquence caractéristique. L'allure de la courbe change du fait de la présence du contact. Cette déformation est visible dans le graphe de Nyquist tracé dans la figure 3.11a. La présence du contact éloigne la courbe de l'impédance d'ordre 2 d'un demi-cercle dans le graphe de Nyquist contrairement à son effet sur l'impédance d'ordre 1 Z_1 .

La même analyse peut aussi s'appliquer à l'impédance Z_0 qui décrit la réponse continue du système soumis à un courant alternatif.

3.2.3 Modèle de circuit équivalent

Circuit équivalent utilisé

Pour modéliser l'impédance linéaire Z_1 et l'impédance d'ordre deux Z_2 on peut utiliser des circuits électriques équivalents. Le circuit électrique équivalent couramment utilisé pour décrire un comportement de type passe-haut est composé de deux résistances et d'un condensateur. Ce circuit est représenté dans la figure 3.12. Les deux résistances R et R_t correspondent respectivement à la résistance ohmique et la résistance thermoélectrique.

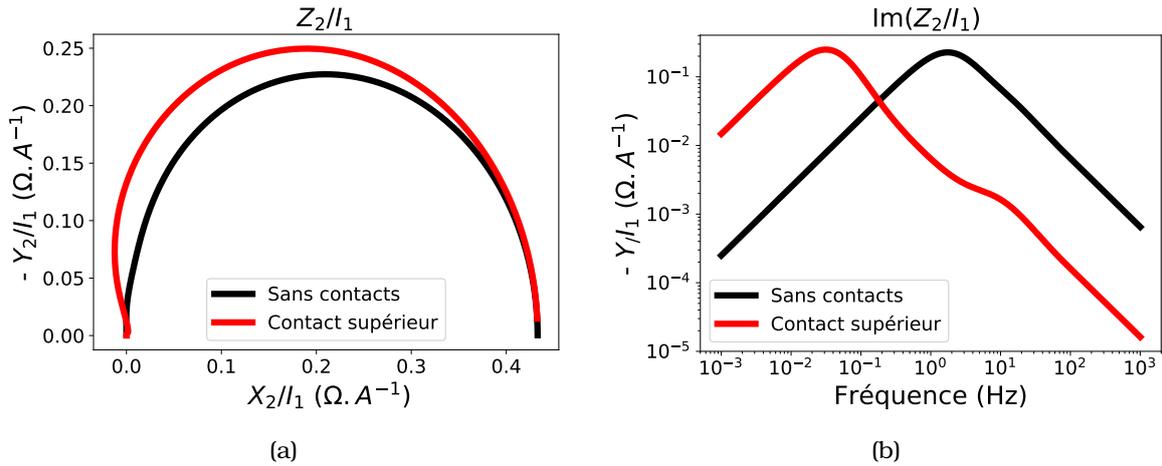


FIGURE 3.11 – (a) Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle et (b) partie imaginaire en fonction de la fréquence en échelle log-log, pour le cas sans contact (en noir), avec contact supérieur (en rouge) de l'impédance d'ordre 2.

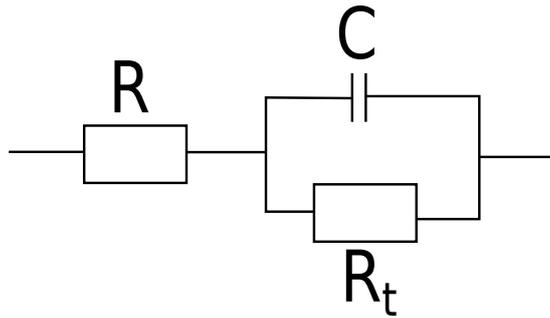


FIGURE 3.12 – Schéma du circuit équivalent considéré. Le circuit équivalent est constitué de deux résistances, R est la résistance ohmique et R_t est la résistance thermoélectrique. Il contient aussi un condensateur qui correspond à une capacité thermique.

L'impédance du circuit équivalent schématisé dans la figure 3.12 est donnée par l'équation (3.27) avec $\tau = R_t C$. τ correspond au temps caractéristique de la diffusion thermique dans le système thermoélectrique qui est une fonction de ω_c , ω_t et A .

$$Z(\omega) = R + \frac{R_t}{1 + j\omega\tau} \quad (3.27)$$

Nous allons utiliser l'équation (3.27) comme modèle asymptotique de l'impédance linéaire Z_1 . L'ajustement des deux courbes expérimentales va donc donner deux séries de paramètres : R_1 , R_{1t} et τ_1 sont associés à l'impédance linéaire tandis que R_2 , R_{2t} et τ_2 sont associés à l'impédance d'ordre 2. L'utilisation du modèle RC équivalent simplifie le modèle en réduisant le nombre de paramètres nécessaires pour l'ajustement des

données expérimentales. Le modèle analytique avec contact est une fonction de 5 paramètres alors que le modèle RC n'en contient que 2. Cette réduction se justifie si la partie haute fréquence du spectre est trop complexe à mesurer. En effet la perte des informations sur le changement de pente à haute fréquence ne permet plus de garantir un ajustement unique des points expérimentaux par le modèle analytique.

Développement limité de l'impédance linéaire

L'impédance sous la forme de l'équation (3.27) est obtenue par le développement limité de l'impédance à basse fréquence. Ainsi il est possible d'exprimer les paramètres intervenant dans le modèle de circuit équivalent en fonction des grandeurs physiques décrivant le système. L'impédance d'ordre 1 dépend de deux fonctions : $x \rightarrow x \operatorname{th}(x)$ et $x \rightarrow x \operatorname{coth}(x)$. Les développements limités des deux fonctions sont donnés dans l'équation (3.28).

$$\begin{aligned} x \operatorname{th}(x) &= x^2 + o(x^2) \\ x \operatorname{coth}(x) &= 1 + \frac{x^2}{3} + o(x^2) \end{aligned} \quad (3.28)$$

En appliquant ces relations aux équations (1.61), (3.21), (3.24), (3.25) on peut par comparaison avec l'équation (3.27) donner les relations entre les grandeurs physiques du système et les paramètres du circuit équivalent. Quelles que soient les configurations des contacts thermiques les valeurs de R_1 et de R_{1t} sont données par R et $\frac{\alpha^2 T}{K}$ respectivement. La valeur de la constante de temps thermique dépend quant à elle de la configuration des contacts. τ_{adia} , τ_{iso} , τ_{top} et τ_{bot} correspondent respectivement aux constantes de temps du système dans les configurations suivantes : adiabatique avec contacts symétriques, isotherme sans contacts, isotherme avec contact supérieur et isotherme avec contact inférieur. Les expressions de ces constantes de temps, obtenues par le développement limité des expressions analytiques de l'impédance (Eq. (1.61), (3.21), (3.24), (3.25)), sont données par :

$$\begin{aligned} \tau_{adia} &= \frac{1}{4} \frac{1}{3\omega_t} + \frac{A}{2\omega_c} \\ \tau_{iso} &= \frac{1}{3\omega_t} \\ \tau_{top} &= \frac{1}{3\omega_t} + \frac{A}{\omega_c} \\ \tau_{bot} &= \frac{1}{3\omega_t} + \frac{1}{A\omega_t} \end{aligned} \quad (3.29)$$

La comparaison des expressions données dans l'équation (3.29) permet d'observer que dans toutes les configurations isothermes (τ_{iso} , τ_{top} et τ_{bot}) le terme correspondant

à la constante de temps isotherme sans contacts τ_{iso} apparaît. Le terme additionnel provenant de la prise en compte des contacts dépend de la nature du contact (supérieur ou inférieur).

Influence des contacts sur la constante de temps

Le terme additionnel provenant de la présence d'un contact supérieur dépend de ω_c et de A en étant proportionnel à A . Tandis que le terme additionnel provenant de la présence d'un contact inférieur dépend de ω_t et de A en étant inversement proportionnel à A . Ces deux comportements impliquent que pour des valeurs suffisamment grandes de A il est possible de négliger l'influence d'un contact inférieur lors d'une mesure isotherme. Dans la figure 3.13 nous avons tracé l'influence du paramètre A associé au contact sur la constante de temps du système.

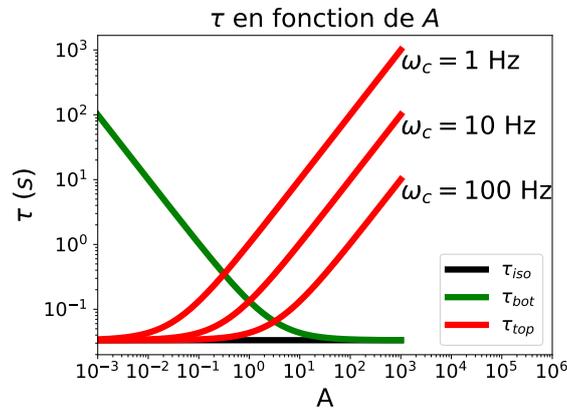


FIGURE 3.13 – Tracé des valeurs des constantes de temps τ en fonction du paramètre A pour différentes configurations de contacts. Les trois conditions de mesures isothermes sont tracées, sans contacts en noir (τ_{iso}), avec contact inférieur en vert (τ_{bot}) et avec contact supérieur en rouge (τ_{top}). Ces courbes sont obtenues avec $\omega_t = 1$, τ_{top} est tracé pour trois valeurs différentes de $\omega_c = 1, 10, 100\text{Hz}$.

La figure 3.13 permet de définir un domaine dans lequel il est raisonnable de négliger le contact inférieur lors de la mesure isotherme. Ceci est possible lorsque la valeur de τ_{bot} est négligeable par rapport à τ_{top} . Cette hypothèse est vérifiée lorsque la valeur de A est suffisamment grande, ce critère peut s'écrire $A \gg \sqrt{\frac{\omega_c}{\omega_t}}$.

Comparaison des mesures isotherme et adiabatique

La différence de constante de temps entre la mesure isotherme et la mesure adiabatique dépend des valeurs des constantes de temps thermiques du contact et du matériau thermoélectrique, ainsi que de A . Si l'influence du contact inférieur peut être négligée alors les constantes de temps, en conditions adiabatique et isotherme sont τ_{adia} et τ_{top} données dans (3.29). La comparaison de ces deux expressions indique que la constante de temps adiabatique est comprise entre la moitié et le quart de la

constante de temps en condition isotherme lorsque l'influence du contact inférieur est négligeable.

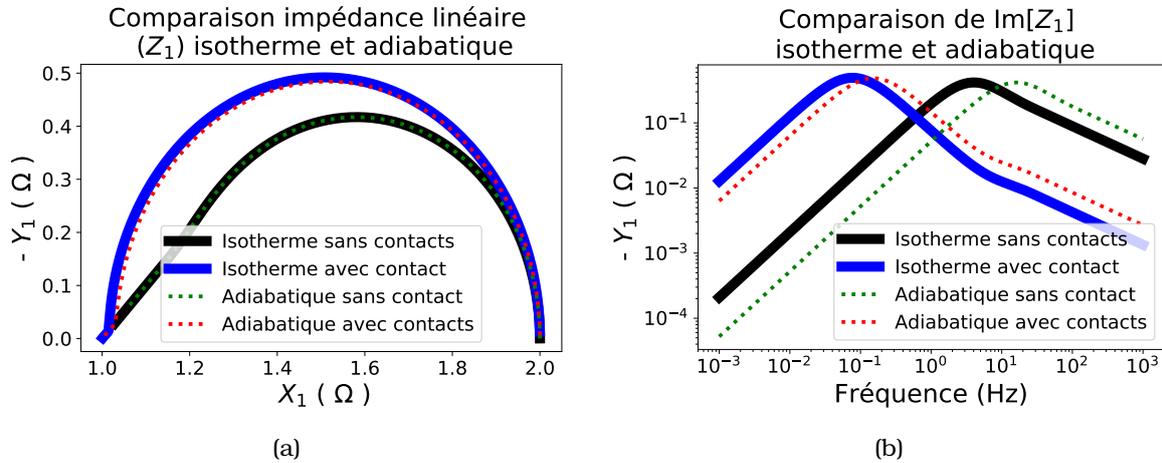


FIGURE 3.14 – Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle de l'impédance (a) et de la fréquence (b). En trait plein l'impédance isotherme est tracée dans le cas sans contacts (noir) et avec contact (bleu). En pointillés l'impédance adiabatique est tracée pour un système sans contacts (vert) et avec contact (rouge).

Le tracé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence dans la figure 3.14b permet de visualiser la variation de fréquence caractéristique du système selon les conditions de mesure. Dans les conditions sans contacts le rapport des fréquences caractéristiques est de 4, ce qui est en accord avec le rapport des temps caractéristiques définis par (3.29). Dans le cas avec contact tracé dans la figure 3.14b, le rapport des fréquences caractéristiques isotherme et adiabatique est de 2, ce qui correspond à la limite inférieure du rapport des deux fréquences dans le cas où l'on néglige le contact inférieur dans le modèle isotherme. Les courbes de l'impédance dans le graphe de Nyquist dans les deux cas sans contacts tracées dans la figure 3.14a sont indépendantes de la condition de mesure (isotherme ou adiabatique) tandis qu'un léger décalage est observé lorsque les contacts sont pris en compte. Pour un système donné le rapport entre les fréquences caractéristiques adiabatique et isotherme varie entre 2 et 4 selon l'importance des contacts dans la réponse thermique. Ainsi la comparaison des impédances linéaires adiabatique et isotherme permet d'étudier les propriétés thermiques des contacts.

Comparaison du modèle RC au modèle analytique

L'impédance linéaire d'un module Peltier est donc d'autant mieux ajustée par un modèle RC que le contact supérieur a une grande influence. Cet effet peut être aisément visualisé sur la figure 3.15 dans laquelle la partie imaginaire de l'impédance est tracée en fonction de la fréquence dans une échelle log-log. Le modèle RC et le modèle analytique, tracés dans la figure 3.15, divergent aux alentours de 4 Hz ce qui

correspond au maximum de réponse en quadrature dans le cas sans contacts. Dans le cas avec contact supérieur on observe clairement que l'utilisation du modèle RC ou du modèle analytique donnent des résultats similaires autour du pic tandis que dans le cas sans contacts le modèle RC n'est pas une bonne approximation de l'impédance.

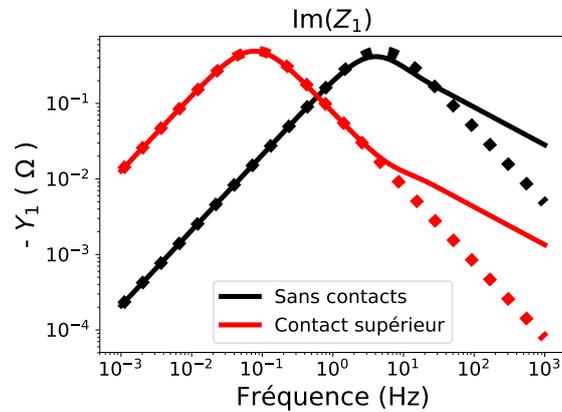


FIGURE 3.15 – Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence d'excitation. Le modèle RC est tracé en pointillés et le modèle analytique en traits pleins, en noir pour le cas sans contacts et en rouge pour le système avec contact supérieur.

La différence normalisée entre le modèle RC et le modèle analytique est donnée dans la figure 3.16. Pour les trois cas différents, sans contacts, avec contact supérieur et avec contact inférieur, la différence entre les deux modèles augmente avec la fréquence jusqu'à un maximum puis diminue. La valeur maximale de la différence normalisée est inférieure à 1% dans le cas avec contact supérieur tandis qu'elle est supérieure à 10% dans les cas sans contacts et avec contact inférieur.

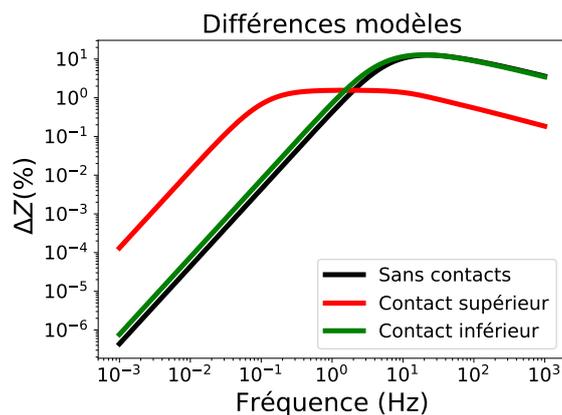


FIGURE 3.16 – Tracé de l'erreur relative entre le modèle analytique et le modèle RC pour trois cas différents, le système sans contacts en noir, avec contact inférieur en vert et avec contact supérieur en rouge.

La différence normalisée entre le modèle RC et le modèle analytique est une fonction de A et de ω_c . Le maximum de cette différence pour les cas avec contact supérieur et avec contact inférieur est tracé en fonction du paramètre A dans les figures 3.17a

et 3.17b respectivement. Comme attendu, la déviation du modèle RC par rapport au modèle analytique avec contact supérieur diminue quand A augmente. Ce régime correspond aux cas où la constante de temps thermique est principalement donnée par les propriétés du contact, comme le montre la figure 3.13. Le comportement du système avec contact inférieur est différent : si les fréquences caractéristiques sont similaires, la déviation du modèle RC par rapport au modèle analytique diminue lorsque A diminue. Cette diminution de la différence entre les deux modèles peut être contrebalancée par une valeur trop élevée de la fréquence thermique du contact (ω_c). Un comportement différent est observé si ω_c et ω_t sont différents. Dans ces cas, la déviation tend vers une valeur supérieure à la valeur du cas sans contacts quand A tend vers zéro.

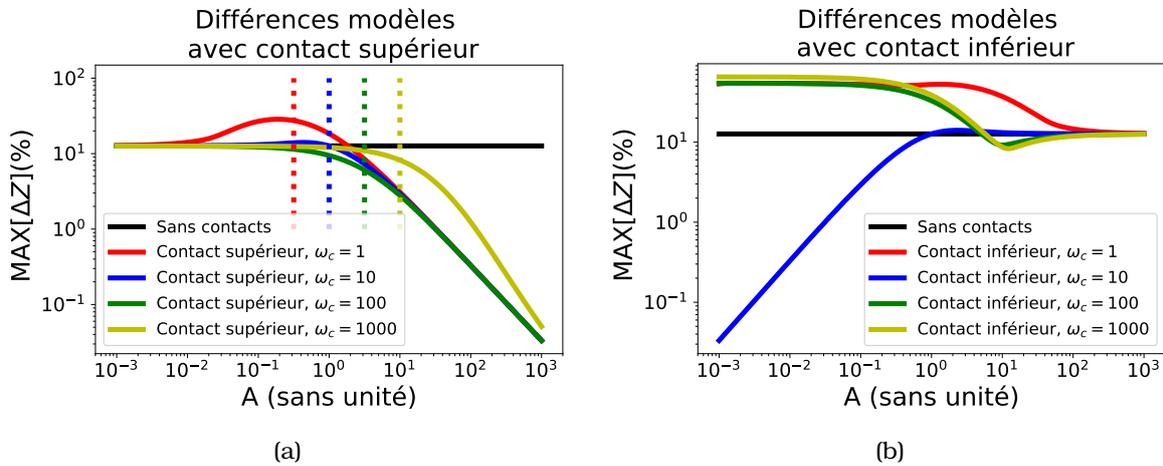


FIGURE 3.17 – Différence normalisée maximale entre le modèle analytique et le modèle RC pour un système avec contact supérieur (a) et avec contact inférieur (b) en fonction de la valeur du paramètre A . La courbe en noir des deux figures représente le cas sans contacts, dans ce cas la différence entre les deux modèles est d'environ 12%. Les courbes rouge, bleue, verte et jaune correspondent respectivement aux cas $\omega_c = 1, 10, 100$ et 1000 rad.s^{-1} avec $\omega_t = 10 \text{ rad.s}^{-1}$. Les traits en pointillés verticaux correspondent à $A = \sqrt{\frac{\omega_c}{\omega_t}}$.

La comparaison entre le modèle RC et le modèle analytique permet de définir les conditions permettant d'utiliser le modèle RC dans l'analyse d'un système thermo-électrique avec contact. Le paramètre A , qui est le quotient entre la conductance thermique du contact et la conductance thermique de l'élément thermoélectrique se révèle être le facteur clé. Ce paramètre doit être supérieur à une certaine valeur pour permettre l'approximation de la réponse par un modèle RC. Précédemment en comparant les temps caractéristiques nous avons écrit le critère $A \gg \sqrt{\frac{\omega_c}{\omega_t}}$ pour définir un domaine dans lequel l'influence du contact inférieur sur la constante de temps du système peut être négligée. Dans la figure 3.17a on remarque que si la différence entre les modèles est très faible alors on se situe à des valeurs de A pour lesquelles le critère $A \gg \sqrt{\frac{\omega_c}{\omega_t}}$ est respecté. Dans la pratique l'ajustement de la réponse par un modèle RC permet

d'évaluer si le contact inférieur doit être pris en compte. Si la mesure est bien ajustée par le modèle RC alors il est possible de négliger le contact inférieur dans l'évaluation de la réponse.

Modèle asymptotique de l'impédance $2f$

Tout comme dans le cas de l'impédance linéaire, un modèle simplifié de l'impédance $2f$ peut être obtenu par développement limité du modèle analytique à basse fréquence. Mais, contrairement à la réponse linéaire, le modèle asymptotique de la réponse du second ordre n'est pas un modèle RC classique. Le modèle analytique est donné par (3.26) qui dépend des fonctions $G(\omega)$ et $F(\omega)$ dont on peut calculer le comportement asymptotique. La fonction $G(\omega)$ dans le modèle analytique peut être approchée par sa valeur limite à basse fréquence : $\frac{1}{2}$. Les valeurs de $F(\omega)$ et $F(2\omega)$ peuvent être remplacées par leurs développements limités respectifs d'ordre 1. L'expression de l'impédance dans ces conditions est donnée par l'équation (3.31), avec τ la constante de temps définie dans l'équation (3.30).

$$\tau = \frac{1}{3\omega_t} + \frac{A}{\omega_c} \quad (3.30)$$

$$Z_2(\omega) = \frac{\Delta\alpha R I_1}{2K_t(1+j2\omega\tau)} \left(\frac{1}{2} + \frac{zT_r}{1+j\omega\tau} \right) \quad (3.31)$$

Le temps caractéristique τ ainsi défini est aussi le temps caractéristique du circuit équivalent pour la réponse linéaire en condition isotherme avec contact supérieur donné par (3.13). L'impédance asymptotique s'écrit comme le produit de deux filtres passe-bas d'ordre 1 dont les constantes de temps, sont τ et 2τ . La comparaison entre le modèle asymptotique et le modèle analytique dans les figures 3.18a et 3.18b permet de montrer la bonne concordance des deux modèles sur la partie basse fréquence. À haute fréquence le modèle asymptotique n'est plus valide et un décalage entre les deux modèles est visible.

La différence normalisée entre les deux modèles est tracée dans la figure 3.19, cette différence montre bien que le modèle asymptotique choisi permet de modéliser correctement le comportement du système à basse fréquence. Le modèle asymptotique permet, comme pour le modèle RC pour la réponse linéaire, d'ajuster le spectre sur la partie basse fréquence avec un modèle simplifié, au prix d'une perte d'information.

3.3 Effets non linéaires supplémentaires

Les effets non linéaires présentés précédemment proviennent de deux sources : l'effet Joule et l'influence de la température de la jonction sur l'effet Peltier. Ces effets ne prennent pas en compte les variations des propriétés physiques du système

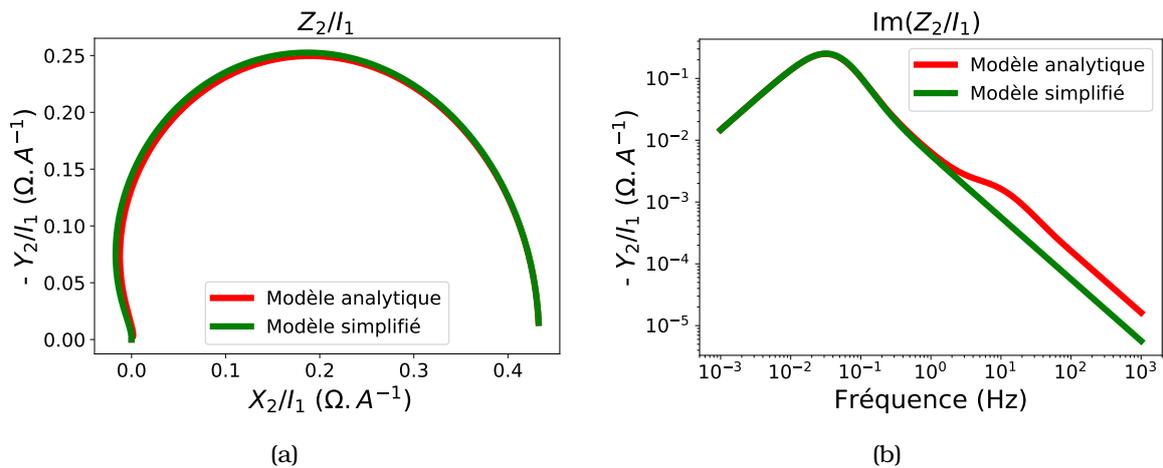


FIGURE 3.18 – Comparaison entre le modèle analytique (rouge) et le modèle simplifié (vert) pour l'impédance $2f$ dans un graphe de Nyquist (a) et en échelle log-log (b).

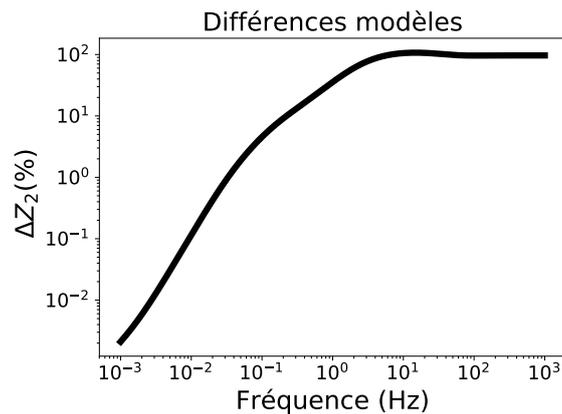


FIGURE 3.19 – Tracé de l'erreur relative entre le modèle analytique et le modèle asymptotique pour l'impédance $2f$. La différence normalisée entre les deux modèles est faible à basse fréquence et augmente avec la fréquence.

dues aux variations de température lors de la mesure. La résistance électrique, le coefficient Seebeck et la conductance thermique du système sont des fonctions de la température. Lors d'une mesure en régime harmonique, la température dans le système varie au cours du temps et son influence sur les propriétés du système peut être évaluée en régime quasi stationnaire. Ce modèle permet de montrer que ces effets ne peuvent pas être négligés dans le calcul de la seconde harmonique, et donc que l'hypothèse d'un système dont les propriétés ne dépendent pas de la température n'est en fait pas suffisante pour décrire la réponse de notre système réel.

3.3.1 Équation de la chaleur en régime quasi stationnaire

Le régime quasi stationnaire

En régime stationnaire les grandeurs physiques décrivant le système sont supposées varier suffisamment lentement pour que l'équilibre stationnaire soit atteint à tout instant t . Le système est donc modélisé par les équations stationnaires. L'équation de la chaleur en régime stationnaire est obtenue en négligeant le terme en $\frac{\partial T}{\partial t}$. L'équation de la chaleur obtenue en considérant des variations des propriétés en fonction de la température est :

$$0 = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa(T(x,t)) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right) + \frac{J^2(t)}{\sigma} + J(t)T(x,t) \frac{\partial \alpha(T(x,t))}{\partial x} \quad (3.32)$$

En plus de l'effet Joule, $\frac{J^2(t)}{\sigma}$ il apparait un terme source supplémentaire $J(t)T(x,t) \frac{\partial \alpha(T(x,t))}{\partial x}$ qui correspond à l'effet Thomson. En régime quasi stationnaire, la réponse du système est en phase avec l'excitation, la réponse hors phase est nulle. Pour une excitation en $\cos(\omega t)$ la réponse non linéaire en température s'écrit comme une somme de $\cos(n\omega t)$ avec n entier. Le courant et la température en fonction du temps sont alors décrits par l'équation (3.33)

$$\begin{aligned} I(t) &= I_1 \cos(\omega t) \\ T(t) &= T_r + \sum_{n=0}^{n=\infty} T_n \cos(n\omega t) \end{aligned} \quad (3.33)$$

Variation des propriétés avec la température

Pour simplifier, nous allons considérer le développement en série de Taylor par rapport à la température des propriétés physiques du système, en négligeant les termes d'ordre deux ou plus. Cette hypothèse consiste à supposer un système dont la température varie faiblement autour d'une certaine valeur, qui sera considérée comme la température du thermostat T_r . Les propriétés du système sont données par :

$$\begin{aligned} R(t) &= R_r + (T(t) - T_r) \frac{\partial R}{\partial T}(T_r) \\ \alpha(t) &= \alpha_r + (T(t) - T_r) \frac{\partial \alpha}{\partial T}(T_r) \\ K(t) &= K_r + (T(t) - T_r) \frac{\partial K}{\partial T}(T_r) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Les termes R_r , α_r et K_r correspondent à la résistance électrique, au coefficient Seebeck et à la conductance thermique du système à la température du thermostat T_r .

R' , α' et K' sont les dérivées en fonction de la température de R , α et K . Pour simplifier le système, nous allons considérer que le coefficient Seebeck des électrodes est nul ce qui permet d'écrire $\Delta\alpha = \alpha$. L'équation de la chaleur s'écrit alors :

$$0 = L_t^2 \frac{\partial}{\partial x} \left((K_r + K'(T - T_r)) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + (R_r + R'(T - T_r)) I^2(t) - L_t \alpha' T I(t) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.35)$$

L'équation de la chaleur est constituée de trois termes : un terme de conduction, un terme Joule et un terme Thomson. En injectant la température donnée par l'équation (3.33) dans l'équation de la chaleur, il est possible de déterminer quelle est l'influence de chaque terme pour chaque harmonique.

Réponse proche de la réponse linéaire

Pour un système fonctionnant en régime faiblement non linéaire, les contributions linéaires sont très grandes devant les contributions non linéaires. L'effet linéaire est présent uniquement dans la réponse $1f$. La première harmonique est donc approchée par la réponse linéaire, étant donné que les termes d'ordre supérieur en courant peuvent être négligés devant la réponse linéaire.

$$\begin{aligned} T_0 &\propto I^2 \\ T_1 &\propto I \\ T_2 &\propto I^2 \end{aligned} \quad (3.36)$$

L'équation (3.36) décrit les termes prépondérants dans chaque réponse. On peut donc négliger les termes non linéaires dans le calcul de T_1 et les termes non quadratiques dans le calcul de T_0 et T_2 . Dans ces conditions nous allons résoudre l'équation de la chaleur pour chaque harmonique et en déduire la réponse thermique qui est nécessaire pour le calcul de la réponse électrique.

3.3.2 Termes non linéaires supplémentaires

Terme de conduction

La dépendance en température de la conductivité thermique va modifier le transport de chaleur par conduction dans le système. En effet on voit apparaître le terme $K'(T - T_r) \frac{\partial T}{\partial x}$ dans l'équation de la chaleur donnée dans (3.35). $(T - T_r) \frac{\partial T}{\partial x}$ s'écrit en fonction des harmoniques de la température T_0 , T_1 , T_2 ainsi que de leurs dérivées par rapport à x qui sont données par T'_0 , T'_1 , T'_2 .

$$(T - T_r) \frac{\partial T}{\partial x} = (T_0 + T_1 \cos(\omega t) + T_2 \cos(2\omega t)) (T'_0 + T'_1 \cos(\omega t) + T'_2 \cos(2\omega t)) \quad (3.37)$$

L'équation (3.37) peut être décomposée en trois principales contributions, le terme continu (DC), le terme $1f$ et le terme $2f$.

$$\begin{aligned} \left[(T - T_r) \frac{\partial T}{\partial x} \right]_{DC} &= T_0 T'_0 + \frac{1}{2} T_1 T'_1 + \frac{1}{2} T_2 T'_2 \\ \left[(T - T_r) \frac{\partial T}{\partial x} \right]_{1f} &= T_0 T'_1 + T_1 T'_0 + \frac{1}{2} T_1 T'_2 + \frac{1}{2} T_2 T'_1 \\ \left[(T - T_r) \frac{\partial T}{\partial x} \right]_{2f} &= T_0 T'_2 + \frac{1}{2} T_1 T'_1 + T_0 T'_2 \end{aligned} \quad (3.38)$$

On peut alors écrire l'équation de la chaleur pour chaque harmonique. À partir des approximations de l'équation (3.36) on peut réécrire l'équation (3.38) qui devient l'équation (3.39).

$$\begin{aligned} \left[(T - T_r) \frac{\partial T}{\partial x} \right]_{DC/2f} &= \frac{1}{2} T_1 T'_1 \\ \left[(T - T_r) \frac{\partial T}{\partial x} \right]_{1f} &= 0 \end{aligned} \quad (3.39)$$

Effet Joule

L'effet Joule est le produit de la résistance électrique et du carré du courant. Les effets de la variation de la résistance en fonction de la température sont proportionnels à $(T - T_r) I^2(t)$. Ce terme donné dans l'équation (3.40) est la somme de termes qui sont au moins cubiques en courant, ils peuvent donc être négligés.

$$(T - T_r) I^2(t) = \frac{1}{2} I_1^2 (T_0 + T_1 \cos(\omega t) + T_2 \cos(2\omega t)) (1 + \cos(2\omega t)) \quad (3.40)$$

L'expression de l'effet Joule dans l'équation de la chaleur (3.35) devient donc : $(R_r + R' (T - T_r)) I^2(t) \approx R_r I^2(t)$.

Effet Thomson

Le terme Thomson est un nouveau terme dans l'équation de la chaleur qui n'apparaît que lorsque l'on considère un système dont le coefficient Seebeck varie en fonction de la température. L'effet Thomson est généralement décrit par un coefficient $\tau = T \frac{\partial \alpha}{\partial T}$ qui apparaît dans (3.35). Dans le modèle présenté, ce coefficient n'est pas explicite-

ment présent, car les effets non linéaires supplémentaires sont directement écrits en fonction de la dérivée du coefficient Seebeck par rapport à la température : α' . Cet effet s'écrit donc en fonction de :

$$TI \frac{\partial T}{\partial x} = I_1 \cos(\omega t) (T_r + T_0 + T_1 \cos(\omega t) + T_2 \cos(2\omega t)) (T_0' + T_1' \cos(\omega t) + T_2' \cos(2\omega t)) \quad (3.41)$$

La température du thermostat étant très grande devant les variations de température, on peut négliger tous les termes dans l'effet Thomson qui ne dépendent pas de T_r .

$$\begin{aligned} \left[TI \frac{\partial T}{\partial x} \right]_{DC/2f} &= \frac{1}{2} I_1 T_1' T_r \\ \left[TI \frac{\partial T}{\partial x} \right]_{1f} &= 0 \end{aligned} \quad (3.42)$$

Effet Peltier

L'effet Peltier qui intervient dans les conditions aux limites fait aussi apparaître des termes non linéaires supplémentaires. Les non-linéarités dans l'effet Peltier proviennent directement des variations de la température ou sont indirectement dues aux variations du coefficient Seebeck avec la température. Le premier type d'effet non linéaire a déjà été présenté : il a été pris en compte dans le calcul de l'impédance non linéaire d'un système dont les propriétés ne dépendaient pas de la température. Les termes linéaires et non linéaires de l'effet Peltier sont obtenus à partir de l'équation (3.43).

$$\begin{aligned} TI\alpha &= TI (\Delta\alpha_r + \alpha' (T - T_r)) \\ &= \alpha_r I_1 \cos(\omega t) (T_r + T_0 + T_1 \cos(\omega t) + T_2 \cos(2\omega t)) + \\ &\quad \alpha' I_1 \cos(\omega t) (T_r + T_0 + T_1 \cos(\omega t) + T_2 \cos(2\omega t))^2 \end{aligned} \quad (3.43)$$

Dans l'effet Peltier on obtient alors des termes en $\Delta\alpha_r IT$ et des termes en $\alpha_r IT^2$ qui donnent lieu aux termes suivant :

$$\begin{aligned} [IT]_{DC/2f} &= \frac{1}{2} I_1 T_1 \\ [IT]_{1f} &= I_1 T_r \\ [IT^2]_{DC/2f} &= \frac{1}{2} I_1 T_1 T_r \\ [IT^2]_{1f} &= 0 \end{aligned} \quad (3.44)$$

Les termes supplémentaires en IT^2 sont négligeables dans la réponse à $1f$, car ils sont d'ordre 2 ou supérieur. En DC et $2f$ on voit apparaître des termes supplémentaires en $I_1 T_1 T_r$. Ces termes sont quadratiques par rapport au courant. Ils ne sont donc pas négligeables dans la réponse non linéaire.

3.3.3 Corrections des effets non linéaires sur la réponse

Corrections de la réponse en température

L'équation de la chaleur se décompose alors en un système d'équations pour les réponses DC, $1f$ et $2f$. D'après les hypothèses présentées précédemment, le système d'équations pour l'équation de la chaleur et les conditions aux limites est donné par :

$$\begin{aligned}
 0 &= L_t^2 \left(K_r T_{0/2}'' + K' \frac{1}{2} (T_1' T_1' + T_1' T_1'') \right) + \frac{1}{2} R_r I_1^2 - \frac{1}{2} L_t \alpha' I_1 T_1' T_r \\
 0 &= L_t^2 K_r T_1'' \\
 T_0(0) &= 0 \quad ; \quad T_1(0) = 0 \quad ; \quad T_2(0) = 0 \\
 L_t K_r T_{0/2}'(L_t) + \frac{1}{2} L_t K' T_1(L_t) T_1'(L_t) &= \frac{1}{2} \alpha_r I_1 T_1(L_t) + \frac{1}{2} \alpha' I_1 T_1(L_t) T_r \\
 L_t K_r T_1'(L_t) &= \Delta \alpha_r I_1 T_r
 \end{aligned} \tag{3.45}$$

D'après l'équation sur la réponse $1f$, la dérivée seconde de T_1 est nulle. Ceci permet de simplifier les équations sur DC et $2f$. En injectant la solution de T_1 dans les équations sur les températures DC et $2f$ les solutions de T_0 et T_2 obtenues sont identiques. Les solutions pour T_1 , T_0 et T_2 sont :

$$\begin{aligned}
 T_{0/2}(x) &= \frac{I_1^2}{K_r} \left(\left(R_r + \frac{\alpha_r^2 T_r}{K_r} \right) \frac{x}{2L_t} - \left(R_r + \left(\frac{K'}{K_r} - \frac{\alpha'}{\alpha_r} \right) \frac{\alpha_r^2 T_r^2}{K_r} \right) \frac{x^2}{4L_t^2} \right) \\
 T_1(x) &= \frac{\alpha_r I_1 T_r}{K_r L_t} x
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

Les profils de température DC, $1f$, et $2f$ sont donnés dans l'équation (3.46). Les variations des propriétés en fonction de la température ajoutent deux termes supplémentaires dans les réponses DC et $2f$, qui dépendent de $\frac{K'}{K_r}$ et de $\frac{\alpha'}{\alpha_r}$. Ces termes sont identiques pour les deux harmoniques et proviennent de la variation en fonction de la température : d'une part, de la conductivité thermique, et d'autre part, du coefficient Seebeck. Ils apparaissent dans la partie quadratique par rapport à la position, ce qui correspond à des termes de sources volumiques de chaleur. On remarque aussi qu'ils sont proportionnels à l'impédance thermoélectrique ($\frac{\alpha^2 T_r}{K_r}$).

Calcul de la réponse en tension

Les réponses en température permettent de calculer les réponses en tension. Dans le cas général, la réponse en tension sera de la forme :

$$U = RI + \alpha \Delta T \quad (3.47)$$

avec $\Delta T = T(L_t) - T_r$. Selon le modèle, R et α sont des fonctions de la température.

$$U = (R_r + R' \langle \Delta T \rangle) I + (\alpha_r + \alpha' \Delta T) \Delta T \quad (3.48)$$

$\langle \Delta T \rangle$ est la moyenne spatiale de $T - T_r$. De la même manière que pour les réponses en température on définit les réponses en tension DC, à $1f$ et à $2f$: U_0, U_1, U_2 avec $U_0 = U_2$

$$U_{0/2} = \frac{R' \langle T_1 \rangle I_1}{2} + \alpha_r T_{0/2}(L_t) + \alpha' \frac{T_1^2(L_t)}{2}$$

$$U_1 = R_r I_1 + \alpha_r T_1(L_t) \quad (3.49)$$

$$U_{0/2} = \frac{\alpha_r I_1^2 R_r}{4K_r} \left(1 + \frac{R'}{R_r} T_r + z T_r \left(2 + 2 \frac{\alpha'}{\alpha_r} T_r - \frac{K'}{K_r} T_r \right) \right)$$

$$U_1 = \left(R_r + \frac{\alpha_r^2 T_r}{K_r} \right) I_1 \quad (3.50)$$

Dans la réponse en tension on voit apparaître trois termes supplémentaires par rapport au cas où l'on considère un système dont les propriétés ne dépendent pas de la température ((3.20), (3.21), (3.22)). Le premier terme supplémentaire dépend de R' , la dérivée de la résistance ohmique par rapport à la température. Il provient des variations de la résistance électrique dues aux variations de la température par effet Peltier. Le deuxième terme dépend de α' , la dérivée du coefficient Seebeck par rapport à la température, il s'agit donc d'un terme associé à l'effet Thomson. Le dernier terme fait intervenir la dérivée de la conductance thermique en fonction de la température K' .

La réponse non linéaire peut être réécrite en fonction de Z_1' , que l'on définit comme étant la dérivée par rapport à la température de l'impédance linéaire du système à basse fréquence ($Z_1 = R_r + \frac{\alpha_r^2 T_r}{K_r}$). La dérivée de Z_1 par rapport à la température est donnée dans l'équation (3.51) avec $z = \frac{\alpha_r^2}{K_r}$.

$$Z'_1 = R'_r + zT_r R_r \left(2 \frac{\alpha'}{\alpha_r} - \frac{K'}{K_r} \right) + zR_r \quad (3.51)$$

L'amplitude de la réponse $2f$ en régime quasi stationnaire s'écrit donc :

$$U_2 = \frac{\alpha_r I^2}{4K_r} (Z_0 + Z'_0 T_r) = \frac{\alpha_r I^2}{4K_r} (Z_0 T)' \quad (3.52)$$

Seconde méthode pour le calcul de l'impédance $2f$

En régime stationnaire l'impédance d'un système thermoélectrique peut-être décomposée comme la somme de trois termes (Eq. (3.53)). Le premier terme correspond à l'impédance linéaire, qui prend en compte l'effet Joule et les effets thermoélectriques linéaires. Le deuxième terme est le développement en série de Taylor de l'impédance en fonction de la température. Ce terme fait apparaitre la dérivée de l'impédance linéaire en fonction de la température Z'_1 . Le troisième terme est un terme de dissipation thermique comparable à l'effet Joule d'une résistance pure qui est décrit par la présence d'une dissipation thermique donnée par $Q_{Joule} = RI^2$. Cet effet est obtenu en considérant l'impédance Z_1 du système à la place de la résistance électrique R . La réponse en tension d'un système thermoélectrique chauffé par effet Joule est $U_{joule} = \frac{\alpha}{2K} Q_{Joule}$.

$$U = Z_1 I + Z'_1 \langle \Delta T \rangle I + \frac{\alpha Z_1 I^2}{2K} \quad (3.53)$$

En première approximation la température d'un système thermoélectrique proche du régime linéaire est le résultat de l'effet Peltier. La température moyenne du système soustraite de la température du thermostat est : $\langle \Delta T \rangle = \frac{\alpha T I}{2K}$. La réponse en tension est donc donnée par l'équation (3.54).

$$U = Z_1 I + Z'_1 \frac{\alpha_r T I^2}{2K} + \frac{\alpha_r Z_1 I^2}{2K} \quad (3.54)$$

La réponse en tension en régime quasi statique peut être obtenue à partir de la réponse statique en considérant un courant électrique AC dans l'équation (3.54). Avec cette méthodologie la réponse $2f$ est donnée par l'équation (3.55), qui est identique à l'équation (3.52).

$$U_2 = \frac{\alpha_r I^2}{4K} (Z_1 + Z'_1 T_r) \quad (3.55)$$

Calcul de la réponse DC à haute fréquence

Dans les calculs présentés précédemment nous nous sommes intéressés aux effets non linéaires en régime quasi stationnaire, qui correspondent à la limite basse fréquence de la réponse. Dans ce paragraphe nous allons calculer la réponse non linéaire à haute fréquence. À haute fréquence la première et la deuxième harmonique de la température tendent vers zéro. La seule réponse en température qui ne tende pas vers zéro est la réponse DC. De plus la réponse DC est alors uniquement composée de l'effet Joule, qui devient l'effet thermique prépondérant. Les effets non linéaires supplémentaires seront négligeables, car ils seront d'ordre plus élevé dans la série de Taylor de la température en fonction du courant. La réponse en tension DC à haute fréquence est donc donnée par :

$$U_{0hf} = \frac{\alpha_r I_1^2 R_r}{4K_r} \quad (3.56)$$

La mesure de la réponse DC haute fréquence apporte donc des informations supplémentaires sur le système qui peuvent être exploitées pour en déduire ses propriétés thermoélectriques. On peut alors remarquer que l'association de la mesure DC haute fréquence U_{0hf} et l'impédance linéaire permet d'obtenir toutes les propriétés thermoélectriques du système : R , K , $\Delta\alpha$ et zT . En ajoutant les mesures non linéaires en régime quasi stationnaire, des informations sur la dérivée de l'impédance linéaire Z'_1 peuvent alors être extraites.

3.4 Résultats expérimentaux

La mesure par spectroscopie d'impédance non linéaire sur un module Peltier permet d'obtenir à la fois le coefficient Seebeck, la résistance électrique, la conductance thermique et le facteur de mérite. Ces propriétés sont obtenues par la mesure de la réponse linéaire ($1f$) et la mesure de la réponse DC à haute fréquence. La réponse $2f$ apporte des informations supplémentaires sur le système, en particulier sur la dérivée de l'impédance en fonction de la température. Le module Peltier que nous avons étudié expérimentalement est un module de Custom Thermoelectric (ref : 03201-9U30-08RA).

3.4.1 Mesures linéaires

Mesure adiabatique

La mesure adiabatique permet d'obtenir le facteur de mérite et la résistance électrique du module Peltier. Le module Peltier est suspendu par les fils électriques si bien que les pertes thermiques par les fils et par convection avec l'air sont supposées

négligeables. L'impédance dans le graphe de Nyquist, représenté dans la figure 3.20a, a l'allure d'un demi-cercle. L'ajustement des points expérimentaux est obtenu avec le modèle RC donné par l'équation (3.27). Le modèle étant un modèle asymptotique, on s'attend à voir une bonne concordance entre le modèle et les points expérimentaux sur la partie basse fréquence du spectre. Les courbes tracées dans les figures 3.20a et 3.20b montrent la très bonne concordance entre le modèle ajusté et les points expérimentaux, obtenus avec un courant de 10 (mA), sur tout l'intervalle de fréquence examiné.

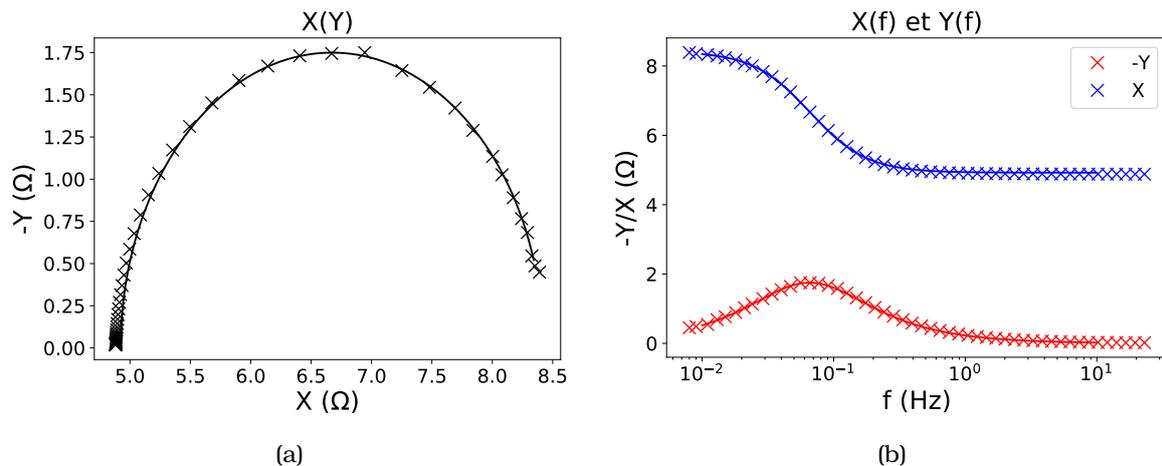


FIGURE 3.20 – Mesure de la réponse linéaire en condition adiabatique avec l'ajustement par le modèle RC en traits pleins. La réponse en phase est tracée en bleu tandis que la réponse en quadrature est tracée en rouge.

Les paramètres d'ajustement de la courbe permettent de déterminer la résistance ohmique, le facteur de mérite et la constante de temps du système en condition adiabatique. Le temps caractéristique mesuré est $\tau = 15$ s ce qui correspond à une fréquence caractéristique de $f = 66$ mHz. La résistance électrique mesurée est $R = 4,92 \Omega$ et le facteur de mérite est $zT = 0,72$. La différence normalisée entre les points expérimentaux et le modèle RC ajusté, tracée dans la figure 3.21, reste inférieure à 1 %.

Les valeurs très faibles de l'écart entre le modèle RC et la mesure permettent d'en déduire que le temps de réponse est dominé par les contacts comme décrit dans la figure 3.17a.

Mesure isotherme

La mesure isotherme est obtenue en mettant le module Peltier en contact thermique avec une plaque d'acier à l'aide d'une pâte thermique. L'utilisation de la pâte thermique permet d'assurer une faible résistance thermique à l'interface entre le module Peltier et le thermostat. La plaque d'acier est suffisamment grande et conductrice pour être assimilée à un thermostat par rapport au système mesuré.

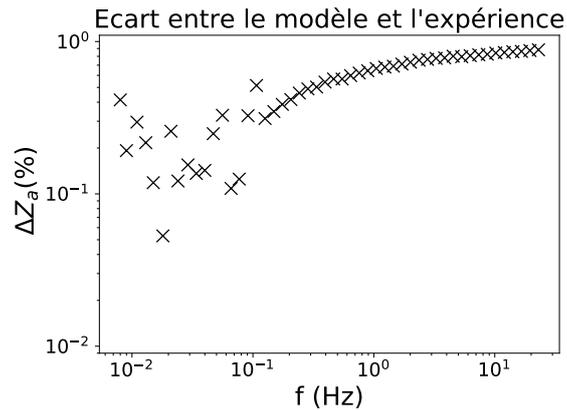


FIGURE 3.21 – Tracé de l'erreur relative entre l'ajustement par le modèle RC et les points expérimentaux.

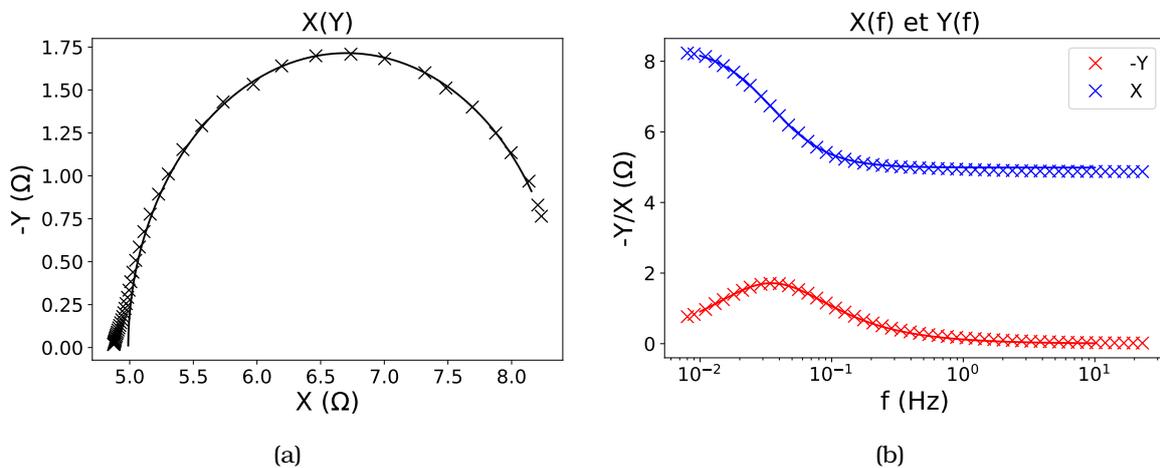


FIGURE 3.22 – Mesure de la réponse linéaire en condition isotherme avec l'ajustement par le modèle RC en traits pleins. La réponse en phase est tracée en bleu et la réponse en quadrature est tracée en rouge.

Le tracé de la mesure isotherme, obtenue avec un courant de 10mA, et de l'ajustement par le modèle RC dans la figure 3.22a montre que l'ajustement de la courbe par le modèle RC est moins bon dans le cas de la mesure isotherme que dans le cas de la mesure adiabatique. Cette différence de la qualité de l'ajustement est aussi visible dans la figure 3.23 dans laquelle la différence relative entre le modèle ajusté et les points expérimentaux atteint 2 % à haute fréquence. L'allure de l'impédance isotherme fait apparaître la déformation haute fréquence, qui n'est pas visible lors de la mesure adiabatique. Cette déviation reste raisonnable et permet de confirmer l'importance de l'influence des contacts dans la réponse du système.

Les valeurs d'ajustement des points expérimentaux par le modèle RC donnent une constante de temps thermique pour la mesure isotherme $\tau = 29$ s ce qui correspond à la fréquence caractéristique $f = 35$ mHz. La résistance électrique mesurée est $R = 4,99$ Ω et le facteur de mérite est $zT = 0,69$. L'ajustement des mesures isotherme et adiabatique

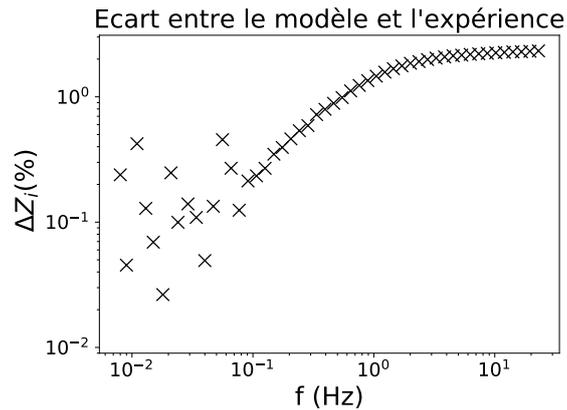


FIGURE 3.23 – Tracé de l'erreur relative entre l'ajustement par le modèle RC et les points expérimentaux.

donne des valeurs différentes pour la résistance électrique et le facteur de mérite. Cette différence est de 1% pour la résistance électrique et de 3% pour le facteur de mérite. Le même modèle RC appliqué sur un module Peltier dans deux conditions de couplage différentes avec l'environnement permet ainsi d'obtenir des valeurs très similaires de ses propriétés.

Les constantes de temps isotherme et adiabatique

La comparaison des constantes de temps dans les conditions isotherme et adiabatique permet d'évaluer l'importance des contacts dans la réponse temporelle. Les constantes de temps sont $\tau = 15 \text{ s}$ ($f = 66 \text{ mHz}$) et $\tau = 29 \text{ s}$ ($f = 35 \text{ mHz}$) pour les mesures adiabatiques et isothermes respectivement. La valeur de la constante de temps adiabatique est donc supérieure à la moitié de la constante de temps isotherme. Ce résultat n'est pas compatible avec les valeurs théoriques de τ_{adia} et τ_{top} données dans l'équation (3.29).

Cette inconsistance avec le modèle s'explique par l'asymétrie du module Peltier : les deux contacts thermiques de part et d'autre du matériau thermoélectrique ne sont en effet pas identiques. La constante de temps adiabatique est une combinaison de l'influence des deux contacts tandis que la constante de temps isotherme ne dépend que des propriétés du contact supérieur, l'influence du contact inférieur pouvant être négligée. La mesure isotherme en intervertissant la position des contacts supérieur et inférieur permet d'obtenir une autre valeur de la constante de temps isotherme. Cette nouvelle valeur est $\tau = 30 \text{ s}$ (33 mHz). Cette constante thermique est le double de la constante de temps de la mesure adiabatique. Elle est donc compatible avec la constante de temps adiabatique et nous indique que le temps caractéristique du système est dominé par les contacts thermiques. Ce résultat est tout à fait en accord avec les constatations précédentes obtenues à partir de l'observation de la déviation entre le modèle RC et les mesures.

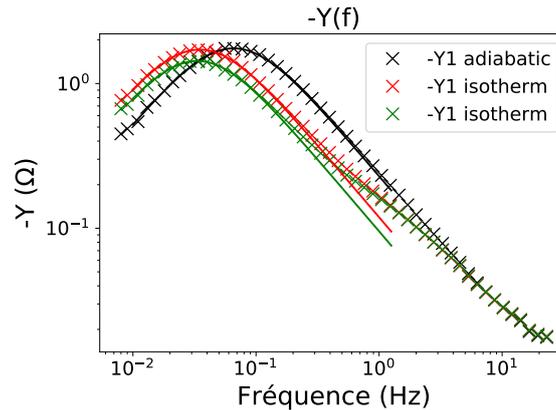


FIGURE 3.24 – Tracé de la partie imaginaire de l'impédance dans la configuration adiabatique et les deux configurations isothermes.

Les résultats des deux mesures isothermes et de la mesure adiabatique sont tracés dans la figure 3.24. La différence de la fréquence caractéristique entre les mesures isothermes et la mesure adiabatique est clairement visible, tandis que la différence entre les deux mesures isothermes est faible. La différence entre les temps caractéristiques isothermes selon la configuration de la mesure est de 8 %. Une différence importante de la valeur de l'impédance est aussi visible (16 %). La nature de cette différence peut provenir de l'influence des arrivées électriques, qui dans un cas sont situées au niveau du contact inférieur et dans l'autre au niveau du contact supérieur. Selon la configuration les pertes thermiques par les fils vont impacter de manière différente le système et donc la réponse thermoélectrique.

Le comportement asymptotique de l'impédance à haute fréquence est identique dans toutes les configurations. Cette convergence des comportements à haute fréquence est le résultat de la diminution de la longueur d'onde thermique à haute fréquence. Lorsque la longueur d'onde thermique est inférieure à la taille des contacts, la présence ou non d'un thermostat n'entraîne aucun changement de la réponse thermique du système, ainsi la réponse devient indépendante de la configuration de la mesure.

3.4.2 Mesure DC haute fréquence

Introduction à la mesure DC

La mesure DC à haute fréquence permet d'effectuer la mesure dans un régime où la principale source de chaleur à prendre en compte est l'effet Joule. Dans cette configuration la tension DC est donnée par l'équation (3.56). La mesure DC est moins précise que les mesures $1f$ et $2f$ à cause de la présence des effets parasites qui peuvent influencer la tension DC aux bornes du module Peltier. En particulier toute variation de la température aux bornes du module Peltier va perturber la mesure. Pour extraire

la mesure de l'effet non linéaire DC, la tension DC aux bornes du module Peltier a été mesurée en fonction de l'amplitude du courant injecté. L'amplitude du courant injecté varie entre 20 mA et 100 mA, ce qui est plus grand que l'amplitude du courant lors des mesures de spectroscopie d'impédance que nous avons présentées précédemment (10 mA). L'effet Joule est quadratique par rapport à l'amplitude du courant, et donc l'augmentation de l'amplitude du courant permet d'augmenter rapidement le signal DC.

Méthode de mesure

La mesure de la réponse DC à haute fréquence est obtenue en injectant un courant alternatif à 1 kHz. Le courant alternatif est obtenu avec un générateur de courant Keithley 6221 qui peut générer des courants alternatifs jusqu'à 105 mA d'amplitude. Un filtre passe-bas est ensuite utilisé pour éliminer la composante alternative du signal. La valeur de la tension DC est mesurée avec un oscilloscope.

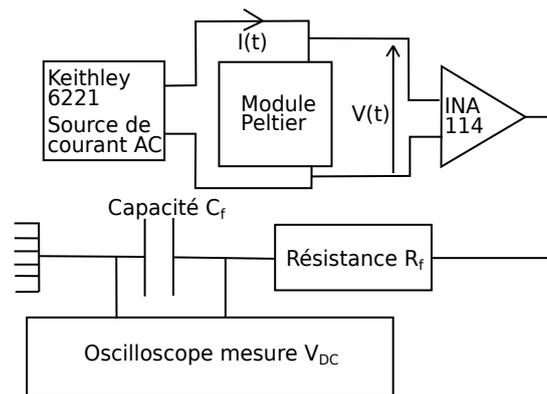


FIGURE 3.25 – Circuit pour la mesure DC.

Le filtre passe-bas est constitué d'un condensateur $C_f = 10 \mu\text{F}$ et d'une résistance de $R_f = 50 \text{ k}\Omega$. L'impédance du filtre est donnée par l'équation (3.57). Le filtre permet d'atténuer le signal AC à 1 kHz de 70 dB, ce qui est suffisant pour la mesure.

$$Z(f) = \frac{1}{1 + 2jC_f\pi fR_f} \quad (3.57)$$

Résultats

La mesure de la réponse DC à haute fréquence en fonction de l'amplitude du courant d'excitation est représentée dans la figure 3.26. Entre deux points de mesure consécutifs, il convient d'attendre le temps nécessaire pour que le système atteigne l'équilibre thermique (quelques dizaines de secondes). Les points expérimentaux sont bien ajustés par une parabole représentée par un trait plein dans la figure. Le terme

quadratique de l'ajustement est relié à la réponse non linéaire DC comme exprimé dans l'équation (3.56).

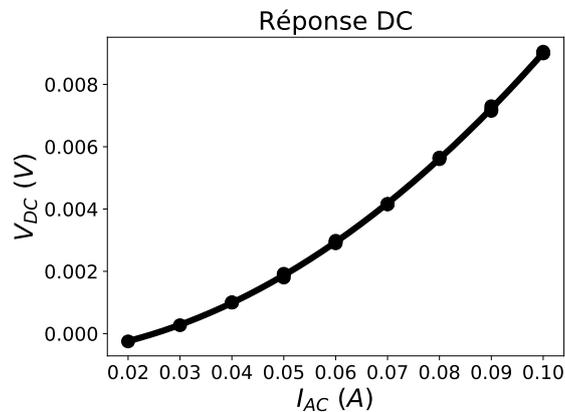


FIGURE 3.26 – Résultat de la réponse en tension DC en fonction de l'amplitude du courant AC injecté. La mesure est ajustée par un polynôme de degré deux qui permet d'obtenir la valeur de l'effet DC non linéaire à partir du terme en I^2 du polynôme.

L'ajustement de la mesure présentée donne : $\frac{\alpha_r R_r}{4K_r} = 0,93$. Ce résultat associé à la mesure linéaire permet d'obtenir une caractérisation complète du système thermo-électrique.

Calcul des propriétés du module Peltier

En associant la mesure du facteur de mérite à partir de la mesure linéaire et de la mesure DC à haute fréquence, nous pouvons extraire toutes les propriétés thermoélectriques du système. Le calcul de la conductance thermique K et du coefficient Seebeck du module Peltier s'obtient en résolvant le système de deux équations à deux inconnues (3.58). La résistance électrique R est obtenue à partir de la mesure $1f$ à haute fréquence.

$$zT = \frac{\Delta\alpha^2 T}{KR}$$

$$U_{DC} = \frac{\Delta\alpha R I_{AC}^2}{4K} \quad (3.58)$$

Le module Peltier mesuré a une résistance électrique $R = 4,9 \Omega$, une conductance thermique $K = 22 \text{ mW.K}^{-1}$ et une différence de coefficient Seebeck $\Delta\alpha = 16 \text{ mV.K}^{-1}$. En associant les propriétés thermoélectriques du système avec ses dimensions et le nombre de jambes, nous pouvons estimer les propriétés thermoélectriques moyennes des matériaux N et P qui composent le module Peltier. Le module Peltier est composé de 64 jambes, de longueur $L = 1,1 \text{ mm}$ et de section $S = 0,17 \text{ mm}^2$. Le coefficient Seebeck moyen des matériaux thermoélectriques évalué par notre méthode est $\alpha = 250 \mu\text{VK}^{-1}$, la conductivité thermique moyenne est $\kappa = 2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et la conductivité électrique

moyenne est $\sigma = 8,2 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-1}$.

Les valeurs de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck sont cohérentes avec le matériau thermoélectrique utilisé dans le module Peltier (Bi_2Te_3) à température ambiante [73]. La valeur de la conductivité électrique peut sembler basse, toutefois elle est cohérente avec le vieillissement du module Peltier. Entre les premières et les dernières mesures, la résistance électrique a en effet augmenté de plus de 10%.

3.4.3 Mesure non linéaire $2f$

Modèle asymptotique $2f$

Contrairement aux mesures linéaires et DC haute fréquence, l'influence de la dépendance en température sur la réponse non linéaire ne peut pas être négligée. Dans le cas où l'on néglige ces effets, le comportement asymptotique de l'impédance à basse fréquence est donné par l'équation (3.31). En généralisant cette expression on obtient l'impédance donnée dans l'équation (3.59) avec τ la constante de temps donnée par l'équation (3.30). La limite basse fréquence de la réponse $2f$ étant donnée par l'équation (3.55), on obtient une condition sur les paramètres C et D donnée par l'équation (3.60).

$$Z_2 = \left(1 + D \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \frac{C}{1 + j2\omega\tau} \quad (3.59)$$

$$\lim_{f \rightarrow 0} (Z_2) = C(1 + D) = \frac{\alpha I}{4K} (Z_0 + Z'_0 T_r) \quad (3.60)$$

Mesure

La mesure de la réponse à deux fois la fréquence d'excitation est obtenue avec la détection synchrone utilisée pour la mesure linéaire. La détection synchrone utilisée permet la mesure simultanée de deux harmoniques : la mesure linéaire et la mesure $2f$ sont donc réalisées simultanément.

La mesure de la réponse $2f$ sous la forme d'un graphe de Nyquist est tracée dans la figure 3.27a. L'allure de l'impédance $2f$ est proche d'un demi-cercle et l'ajustement des points expérimentaux par le modèle asymptotique (Eq. (3.59)) est donné en trait plein dans la figure. La différence normalisée entre la courbe ajustée par le modèle asymptotique et les points expérimentaux donne lieu à une courbe similaire à celle donnée dans la figure 3.16. La déviation reste raisonnable ($\leq 10\%$) pour des fréquences inférieures à 100 mHz, l'augmentation est ensuite importante puisque la différence atteint presque 100% à 1 Hz.

La valeur limite à basse fréquence vaut $C(1 + D) = 93 \text{ m}\Omega$, et la fréquence caractéristique vaut 34 mHz. La fréquence caractéristique prévue par le modèle est proche de la fréquence caractéristique de la mesure isotherme. La différence entre ces deux fré-

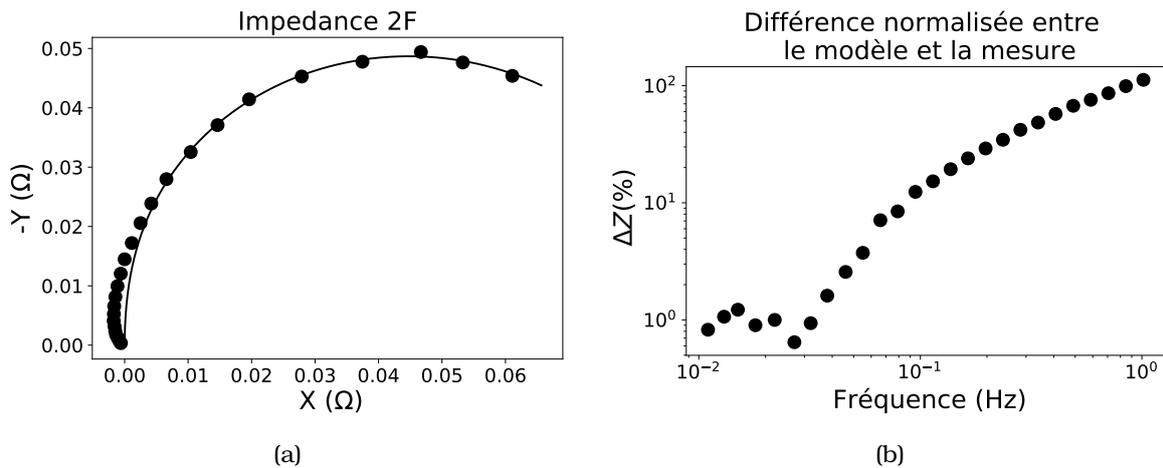


FIGURE 3.27 – (a) Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle de l'impédance. (b) Différence normalisée entre le modèle et la mesure.

quences caractéristiques est de 1%, ce qui confirme la qualité du modèle utilisé pour $f < 100\text{mHz}$.

Discussion

L'amplitude de la réponse $2f$ est la somme de l'effet Joule, de l'effet Peltier non linéaire et de la dépendance en température des propriétés du système. La mesure de la réponse linéaire et de la réponse DC à haute fréquence permet de calculer la contribution de l'effet Joule et de l'effet Peltier non linéaire. La part de l'effet Joule sur la réponse $2f$ est de 21 % et la part de l'effet Peltier non linéaire est de 32 %. La part restante (47%) provient donc des effets de dépendance en température des propriétés du module Peltier. L'effet Joule n'est pas l'effet non linéaire prépondérant dans la réponse du système et la dépendance en fonction de la température des propriétés physiques du système ne doit ainsi pas être négligée lorsque la réponse non linéaire du système est étudiée.

3.4.4 Relations de Kramers-Kronig

Introduction aux relations de Kramers-Kronig

Les relations de Kramers-Kronig décrivent les relations entre la partie réelle et la partie imaginaire de la réponse d'un système physique en régime harmonique. Le respect des relations de Kramers-Kronig est vérifié dans un système causal [85]. L'utilisation des relations de Kramers-Kronig dans le cadre de la spectroscopie d'impédance permet de justifier que l'unique cause de la réponse du système est l'excitation et que le système reste stable dans le temps [86]. Les relations de Kramer-Kronig (KK) appliquées à la spectroscopie d'impédance sont données par l'équation 3.61 qui sont décrites dans [87].

$$\begin{aligned} X(\omega) - X(0) &= \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{(\omega/x)Y(x) - Y(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \\ Y(\omega) &= \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{X(x) - X(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \end{aligned} \quad (3.61)$$

Pour un système non linéaire, les relations de KK sont vérifiées indépendamment pour les différentes harmoniques [88]. Pour un système non linéaire dont les réponses sont la première et la deuxième harmonique, les relations entre X et Y données dans l'équation 3.61 sont donc vérifiées pour les couples X_1, Y_1 (réponse linéaire) et X_2, Y_2 (réponse d'ordre deux).

Le calcul des relations de Kramers-Kronig nécessite les valeurs de X et Y sur un très large intervalle de fréquence approximation de la valeur de l'intégration entre zéro et l'infini. Les limitations du dispositif expérimental limitent l'intervalle des fréquences de mesure (10mHz, 100Hz), en particulier à basse fréquence. Pour obtenir une bonne approximation des intégrales de l'équation 3.61, les valeurs expérimentales sont étendues à haute et basse fréquence par extrapolation numérique à l'aide du modèle analytique.

Relation de Kramers-Kronig pour la réponse linéaire

Les valeurs de l'impédance linéaire mesurées par spectroscopie d'impédance et les valeurs calculées par les relations KK à partir des valeurs expérimentales étendues à haute et basse fréquence sont tracées sous la forme d'un graphe de Nyquist dans la figure 3.28a en bleu pour la mesure adiabatique et en rouge pour la mesure isotherme. L'accord entre les points expérimentaux (cercles pleins) et les valeurs calculées (croix) est très bon sur tout l'intervalle de fréquence. La différence normalisée entre les deux impédances est tracée dans la figure 3.28b et la différence est inférieure à 1 % sur tout l'intervalle de fréquence.

La valeur du R^2 est supérieure à 0,9999 pour les deux configurations, isotherme et adiabatique, entre les valeurs calculées par les relations de Kramers-Konig et les valeurs expérimentales. Le bon accord entre l'impédance mesurée et l'impédance calculée permet d'affirmer que l'impédance linéaire respecte les relations de Kramers-Kronig.

Relations de Kramers-Kronig de la réponse non linéaire

Les valeurs de l'impédance $2f$ mesurées par spectroscopie d'impédance et les valeurs calculées par les relations de KK à partir des valeurs expérimentales étendues à haute et basse fréquence sont tracées dans le graphe de Nyquist de la figure 3.29a. L'allure de l'impédance calculée suit relativement bien l'impédance mesurée à basse

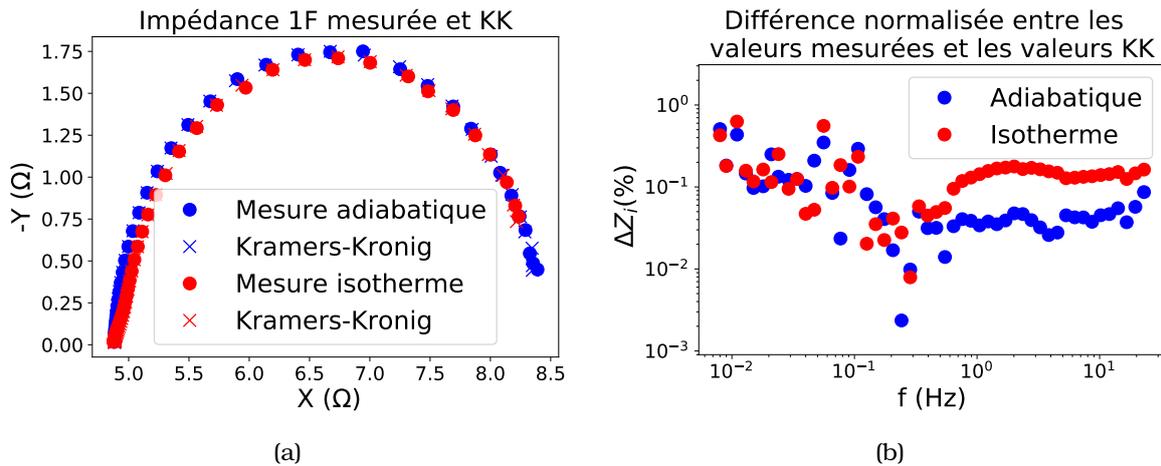


FIGURE 3.28 – Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées avec les relations de Kramers-Kronig, en bleu pour la mesure adiabatique et en rouge pour la mesure isotherme. (a) Graphe de Nyquist de l'impédance. (b) Différence normalisée en fonction de la fréquence

fréquence. La figure 3.27b permet de montrer les limites du modèle asymptotique utilisé. La différence normalisée est raisonnable à basse fréquence, mais augmente de manière importante à haute fréquence (70 % à 1 Hz). Cette augmentation de l'erreur est cohérente avec les résultats précédents sur l'impédance $2f$. La différence entre le modèle analytique et le modèle asymptotique (figure 3.19) et entre la mesure et le modèle asymptotique (figure 3.27b) font apparaître des courbes similaires.

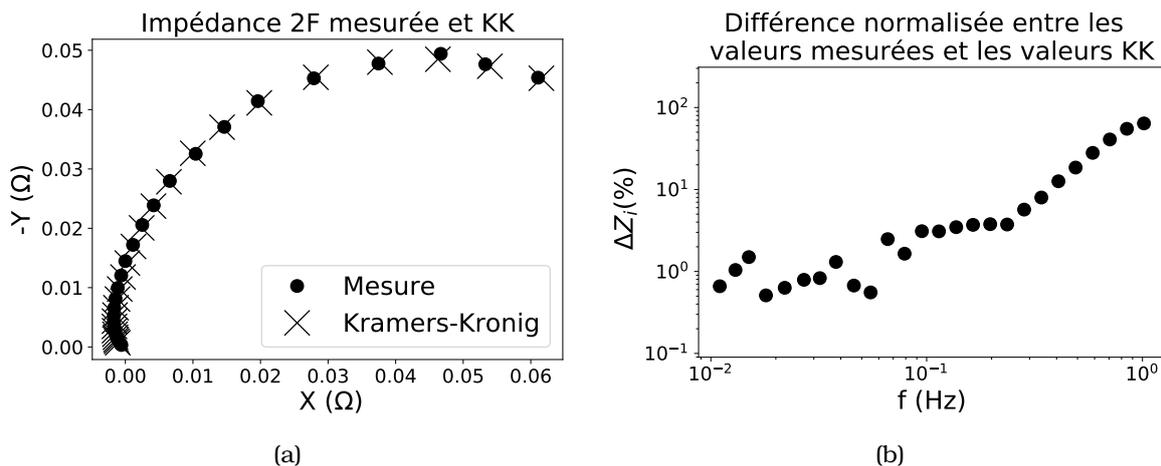


FIGURE 3.29 – Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées avec les relations de Kramers-Kronig. (a) Graphe de Nyquist de l'impédance. (b) Différence normalisée en fonction de la fréquence

L'écart-type normalisé entre la mesure et l'impédance calculée reste raisonnable (2%), car l'impédance à haute fréquence diminue rapidement et donc influe peu sur l'écart-type. La valeur du R^2 est supérieure à 0,999 entre les valeurs calculées par les

3.5. Conclusion : l'impédance non linéaire, caractérisation complète d'un système thermoélectrique.

relations de Kramers-Kronig et les valeurs expérimentales. Les résultats présentés montrent le respect des relations de Kramers-Kronig à basse fréquence et la déviation constatée à haute fréquence est imputée d'une part à l'absence de modèle analytique permettant de prendre en compte le contact inférieur (qui influe sur la réponse à haute fréquence) et d'autre part à l'influence de la dépendance en température des propriétés physiques du système.

3.5 Conclusion : l'impédance non linéaire, caractérisation complète d'un système thermoélectrique.

L'utilisation de la réponse linéaire seule d'un système thermoélectrique ne permet pas une caractérisation complète du système. Dans l'objectif d'étendre les possibilités de l'étude de la réponse fréquentielle d'un système thermoélectrique, nous avons étudié l'influence des effets non linéaires. En régime fréquentiel, les effets non linéaires induisent une réponse du système à des multiples de la fréquence d'excitation. L'étude des harmoniques supplémentaires permet d'extraire des informations supplémentaires sur le système. Les modèles analytiques de la réponse en fonction de la fréquence dans le cas la dépendance en température des propriétés physiques permettent d'obtenir des modèles analytiques et d'évaluer l'impact des contacts dans la mesure.

Dans un système réel, l'influence de la dépendance en température des propriétés physiques du système ne peut pas être négligée et la limite basse fréquence est obtenue dans ce cas général en régime quasi stationnaire.

L'ajustement des mesures par les modèles permet d'obtenir une caractérisation complète du module Peltier. Les valeurs des propriétés des matériaux thermoélectriques obtenues sont cohérentes avec le matériau utilisé dans le module Peltier. L'étude de la réponse $2f$ permet d'évaluer l'influence des différentes sources des effets non linéaires. Les résultats présentés montrent que l'effet Joule n'est pas l'effet non linéaire prépondérant et que l'influence de la dépendance en température des propriétés physiques ne peut pas être négligée.

Chapitre 4

Mesure deux et trois oméga

Sommaire

3.1 Réponse thermique linéaire et quadratique	76
3.1.1 Équation de la chaleur en régime harmonique	76
3.1.2 Solution de l'équation de la chaleur en condition isotherme	79
3.2 Calcul de l'impédance	84
3.2.1 Impédance non linéaire	84
3.2.2 Influence des contacts	87
3.2.3 Modèle de circuit équivalent	91
3.3 Effets non linéaires supplémentaires	98
3.3.1 Équation de la chaleur en régime quasi stationnaire	100
3.3.2 Termes non linéaires supplémentaires	101
3.3.3 Corrections des effets non linéaires sur la réponse	104
3.4 Résultats expérimentaux	107
3.4.1 Mesures linéaires	107
3.4.2 Mesure DC haute fréquence	111
3.4.3 Mesure non linéaire $2f$	114
3.4.4 Relations de Kramers-Kronig	115
3.5 Conclusion : l'impédance non linéaire, caractérisation complète d'un système thermoélectrique.	118

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est le développement d'une méthode de mesure du coefficient Seebeck d'un film mince à l'aide d'un micro dispositif fabriqué sur l'échantillon. La recherche d'outils de mesure des effets thermoélectriques dans les couches minces est un domaine de recherche actif. L'article de revue [89] fait le résumé d'un certain nombre de méthodes de caractérisation actuellement employées. Pour la mesure du coefficient Seebeck, le principe est toujours le même : un gradient thermique est induit dans le système et la tension Seebeck induite est mesurée. Le rapport entre le champ électrique et le gradient thermique fournit le coefficient Seebeck.

Étant donné la différence d'épaisseur entre la couche mince et le substrat, le comportement thermique du système est complètement dominé par les propriétés thermiques du substrat. Une méthode de mesure des propriétés thermiques du substrat est la méthode trois oméga. Cette méthode développée par Cahill [53] repose sur un micro dispositif métallique déposé sur l'échantillon. Ce dispositif est constitué d'une ligne métallique ayant à la fois le rôle de source de chaleur et de thermomètre. Cette mesure est dite trois oméga, car la réponse du dispositif qui est étudié est à trois fois la fréquence d'excitation.

La méthode deux oméga consiste à mesurer la tension Seebeck induite par une excitation Joule harmonique similaire à celle utilisée lors d'une mesure trois oméga. Le terme 2ω se réfère à la mesure de la seconde harmonique de la réponse, qui est proportionnelle au gradient thermique induit par effet Joule multiplié par la différence de coefficient Seebeck entre le matériau à étudier et les électrodes de mesure. Le modèle thermique et électrique de la mesure 2ω dépend de la géométrie du dispositif utilisé. Dans la littérature, un gradient thermique est induit par effet Joule en régime harmonique afin de mesurer le coefficient Seebeck perpendiculaire au plan du substrat [90, 91] par la méthode deux oméga. Le micro dispositif présenté dans ce chapitre permet de faire la mesure du coefficient Seebeck dans le plan du substrat par une méthode deux oméga. Étant donné que les dimensions du film mince dans le plan sont macroscopiques, les techniques généralement employées pour la mesure dans le plan sont similaires aux méthodes généralement employées sur des dispositifs macroscopiques [89] avec l'utilisation de thermostats et de thermomètres pour contrôler le gradient thermique appliqué.

Nous avons étendu un dispositif de mesure trois oméga pour combiner dans le même dispositif les mesures deux et trois oméga. Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons les calculs permettant d'obtenir la réponse thermique du dispositif en régime harmonique et ainsi les modèles utilisés pour étudier les réponses deux et trois oméga du dispositif. Dans la deuxième partie, nous présentons la fabrication des échantillons et les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

4.1 Réponse thermique d'un substrat avec ligne de chauffe

Le gradient thermique dans un échantillon lors d'une mesure trois oméga est obtenu en résolvant l'équation de la chaleur dans le régime harmonique. Cette résolution a permis à Cahill de développer son modèle pour la mesure trois oméga. Dans cette section nous allons présenter la résolution de l'équation de la chaleur permettant d'obtenir le modèle pour les mesures deux et trois oméga.

4.1.1 Résolution de la chaleur pour un système semi-infini

Équation de la chaleur

Le substrat sur lequel est déposée la ligne de chauffe est assimilé à un milieu semi-infini. En coordonnées sphériques avec une géométrie sphérique (pas de dépendance par rapport aux angles), l'équation de la chaleur sans source volumique est donnée par l'équation (4.1).

$$c\rho j\omega T(r, \omega) = \kappa \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) (r, \omega) \quad (4.1)$$

Dans le cas où le milieu semi-infini est excité par une source surfacique d'amplitude s et de fréquence angulaire $\omega = 2\pi f$ la solution est donnée par l'équation (4.2) avec $q = \sqrt{\frac{j\rho c\omega}{\kappa}}$ et r la distance entre le point source et le point de mesure de T .

$$T(r, \omega) = \frac{s}{2\pi\kappa} \frac{\exp(-qr)}{r} \quad (4.2)$$

Dans le cas général d'une source surfacique S dont la valeur dépend de la position, $s(\vec{r})$ la température est donnée par l'équation (4.3).

$$T(\omega) = \int_{\vec{r} \in S} \frac{s(\vec{r})}{2\pi\kappa} \frac{\exp(-qr)}{r} d\vec{r} \quad (4.3)$$

Cette solution permet de calculer sous forme intégrale le gradient thermique dans un substrat soumis à une excitation thermique à la fréquence f .

Solution avec ligne de chauffe

Si l'on suppose l'épaisseur de la ligne de chauffe négligeable, la ligne va induire une excitation thermique harmonique à la surface du substrat. Une vue schématique de la ligne de chauffe déposée sur le substrat est présentée dans la figure 4.1.

On définit l'axe y comme étant l'axe de la ligne de chauffe, l'axe z l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon et donc l'axe x est perpendiculaire à la ligne de chauffe et parallèle à la surface du substrat. La ligne de chauffe est centrée en $x = 0, z = 0$ avec une demi-largeur b selon l'axe x . Sa longueur selon y est supposée très grande devant les autres dimensions du système, dans le calcul on suppose donc qu'elle est de longueur infinie. La température dans le système à la position x_0, y_0, z_0 est donnée par l'équation (4.4) avec $2b$ la largeur de la ligne de chauffe.

CHAPITRE 4 : MESURE DEUX ET TROIS OMÉGA
4.1. Réponse thermique d'un substrat avec ligne de chauffe

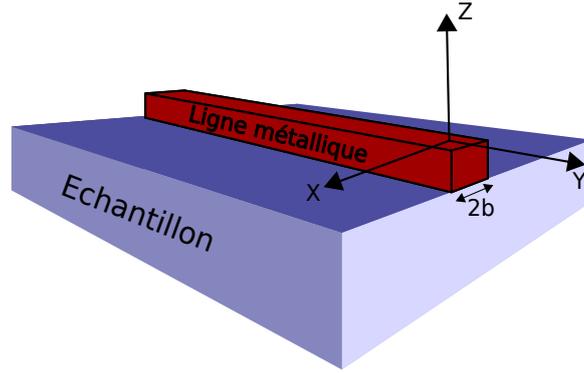


FIGURE 4.1 – Vue schématique de la ligne de chauffe de largeur $2b$ déposée sur le substrat.

$$T(x_0, z_0, \omega) = \int_{x=x_0-b}^{x=x_0+b} \int_{y=-\infty}^{y=\infty} \frac{s}{2\pi\kappa} \frac{\exp\left(-q\sqrt{x^2+y^2+z_0^2}\right)}{\sqrt{x^2+y^2+z_0^2}} dydx \quad (4.4)$$

Pour passer de cette forme à une forme plus classique de la température induite par une ligne de chauffe il faut procéder au changement de variables donné par l'équation (4.5).

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} x \\ \eta = jq\sqrt{1 + \frac{y^2}{x^2} + \frac{z_0^2}{x^2}} \end{pmatrix} \\ y = \sqrt{x^2 \left(-\frac{\eta^2}{q^2} - 1 \right) + z_0^2} \quad (4.5)$$

Pour faire le changement de variables, il faut calculer la dérivée partielle de y par rapport à η qui est donnée dans l'équation (4.6).

$$\frac{\partial y}{\partial \eta} = -\frac{x^2 \eta}{q^2 y} = -\frac{\sqrt{x^2+y^2+z_0^2}}{\sqrt{\eta^2 + q^2 + q^2 \frac{z_0^2}{x^2}}} \quad (4.6)$$

Dans le cas particulier ou $z_0 = 0$ qui correspond à la surface de l'échantillon la température après le changement de variable est donnée par l'équation (4.7).

$$T(x_0, z_0 = 0, \omega) = \int_{x=x_0-b}^{x=x_0+b} \int_{\eta=-\infty}^{\eta=\infty} \frac{s}{2\pi\kappa} \frac{\exp(\eta x)}{\sqrt{q^2 + \eta^2}} d\eta dx \quad (4.7)$$

La valeur de la source s est donnée par l'équation (4.8) avec l la longueur de la ligne de chauffe, R la résistance de la ligne de chauffe et I l'amplitude du courant alternatif parcourant la ligne de chauffe.

$$s = \frac{RI^2}{4bl} \quad (4.8)$$

En prenant en compte la valeur de la source et après intégration selon x de l'équation (4.7), la température à la surface de l'échantillon est donnée par l'équation (4.9).

$$T(x, \omega) = \int_0^{\infty} \frac{RI^2}{2\pi\kappa bl\eta} \frac{\cos(\eta x) \sin(\eta b)}{\sqrt{q^2 + \eta^2}} d\eta \quad (4.9)$$

$T(x, \omega)$ est la température à la surface de l'échantillon à la distance x du centre de la ligne de chauffe.

4.1.2 Modèle de la mesure trois oméga

Température moyenne de la ligne de chauffe

Les variations de la température moyenne de la ligne de chauffe sont responsables du signal trois oméga.

$$\langle T(\omega) \rangle_{x=-b,b} = \int_0^{\infty} \frac{RI^2}{2\pi\kappa l (\eta b)^2} \frac{\sin^2(\eta b)}{\sqrt{q^2 + \eta^2}} d\eta \quad (4.10)$$

Cette expression est le modèle décrit par Cahill [53]. L'origine de l'excitation thermique est l'effet Joule dont la composante alternative est à deux fois la fréquence d'excitation et donc : $q = \sqrt{\frac{2j\rho c\omega}{\kappa}}$ avec ω la fréquence angulaire du courant injecté dans la ligne de chauffe. Le comportement du modèle peut être décrit par deux comportements asymptotiques correspondant à la limite basse fréquence, décrite par l'approximation régime linéaire, et la limite haute fréquence correspondant à l'approximation régime planaire. Cette décomposition avait déjà été décrite dans l'article de Cahill [53].

Approximation du régime linéaire

Le régime linéaire correspond aux fréquences pour lesquelles la longueur d'onde thermique est grande par rapport à la largeur de la ligne de chauffe. Ce régime est utilisé pour faire la mesure de la conductivité thermique du substrat. Selon cette approximation la ligne de chauffe peut être traitée comme une ligne de largeur infinitésimale. La condition sur la longueur d'onde thermique est donnée par l'équation

(4.11).

$$\frac{1}{|q|} \gg b \quad (4.11)$$

Pour calculer le comportement asymptotique du régime linéaire de la température de la ligne de chauffe, on s'intéresse à la limite de la température de la ligne de chauffe lorsque $|bq|$ tend vers zéro.

$$T_{lin}(\omega) = \lim_{|bq| \rightarrow 0} \left[\int_0^{\infty} \frac{RI^2}{2\pi\kappa l (\eta b)^2} \frac{\sin^2(\eta b)}{\sqrt{q^2 + \eta^2}} d\eta \right] \quad (4.12)$$

Pour faire l'intégration, on choisit de faire le changement de variable $u = \eta b$. L'intégrale entre zéro et l'infini est alors décomposée en la somme de deux intégrales, une entre zéro et λ , et la seconde entre λ et ∞ . Le paramètre λ est choisi petit par rapport à 1 et grand par rapport à $|bq| \ll \lambda \ll 1$ ce qui possible étant donné que l'on fait l'approximation $|bq| \ll 1$. Dans l'intervalle $[0, \lambda]$ on fait l'approximation $\text{sinc}(u) \simeq 1$. Dans l'intervalle $[\lambda, \infty]$ on fait l'approximation $\sqrt{b^2q^2 + u^2} \simeq u$.

$$T_{lin}(\omega) \approx \lim_{|bq| \rightarrow 0} \left[\int_0^{\lambda} \frac{RI^2}{2\pi\kappa l \sqrt{b^2q^2 + u^2}} du + \int_{\lambda}^{\infty} \frac{RI^2 \sin^2(u)}{2\pi\kappa l u^3} du \right] \quad (4.13)$$

La solution pour la première intégrale entre 0 et λ est donnée par l'équation (4.14).

$$\int_0^{\lambda} \frac{1}{\sqrt{b^2q^2 + u^2}} du = \log\left(\sqrt{q^2b^2 + \lambda^2} + \lambda\right) - \log(qb) \simeq \log(2\lambda) - \log(qb) \quad (4.14)$$

$$\int_{\lambda}^{\infty} \frac{\sin^2(u)}{u^3} du = \left[Ci(2u) - \frac{\sin(u)(\sin(u) + 2u \cos(u))}{2u^2} \right]_{\lambda}^{\infty} \simeq \frac{3}{2} - \gamma - \log(2\lambda) \quad (4.15)$$

Le choix de λ grand par rapport à $|bq| \ll \lambda \ll 1$ permet de simplifier l'expression obtenue. La solution pour la deuxième intégrale est donnée par l'équation (4.15). L'expression de la primitive fait apparaître la fonction $Ci(2u)$ qui correspond à la fonction cosinus intégrale $Ci(2u) = -\int_{2u}^{\infty} \frac{\cos(x)}{x} dx$. Cette fonction tend vers zéro à l'infini et tend vers $\lim_{u \rightarrow 0} (Ci(2u)) = \gamma + \log(2\lambda)$ en zéro. γ est définie comme la constante d'Euler-Mascheroni qui vaut environ $\gamma \simeq 0,577215$. La deuxième partie de l'intégrale $\frac{\sin(u)(\sin(u) + 2u \cos(u))}{2u^2}$ tend vers zéro en l'infini et vers $\frac{3}{2}$ en zéro. La solution asymptotique est obtenue en faisant tendre λ vers zéro. La solution asymptotique pour la température linéaire est donnée par l'équation (4.16) avec $\frac{3}{2} - \gamma \simeq 0,922785$.

$$T_{lin}(\omega) = \frac{RI^2}{2\pi\kappa l} \left(\frac{3}{2} - \gamma - \log(qb) \right) \quad (4.16)$$

Nous utilisons ce modèle pour ajuster la mesure à basse fréquence.

Approximation du régime planaire

Le régime planaire correspond aux fréquences pour lesquelles la longueur d'onde thermique est faible comparée à la largeur de la ligne de chauffe. Dans ce régime le gradient thermique est majoritairement localisé sous la ligne de chauffe. L'approximation du régime planaire est donnée par $1 \ll b|q|$ ce qui correspond à une excitation de haute fréquence pour laquelle la longueur d'onde thermique (la longueur de pénétration thermique) est petite comparée à la largeur de la ligne de chauffe. La température en régime planaire sous sa forme intégrale est donnée dans l'équation (4.17).

$$T_{plan}(\omega) = \lim_{b \rightarrow \infty} \int_0^{\infty} \frac{RI^2}{2\pi\kappa l (\eta b)^2} \frac{\sin^2(\eta b)}{\sqrt{q^2 + \eta^2}} d\eta \quad (4.17)$$

Pour faire le passage à la limite on choisit une stratégie similaire à la méthode utilisée pour le régime linéaire. Avec le changement de variable $u = \eta b$ et le choix d'un paramètre λ grand par rapport à 1 et petit par rapport à qb la température se décompose en deux termes donnés dans l'équation (4.18). Dans l'intervalle $[0, \lambda]$, u est petit par rapport à qb . On peut donc faire l'approximation $\sqrt{b^2q^2 + u^2} \simeq qb$. La première intégrale est alors proportionnelle à l'intégrale d'un sinus cardinal au carré qui tend vers $\pi/2$ quand λ tend vers l'infini. La deuxième partie de l'intégrale tend vers zéro quand λ tend vers zéro. La température dans le régime planaire est donc donnée par l'équation (4.19).

$$T_{plan}(\omega) = \left[\int_0^{\lambda} \frac{RI^2 \sin^2(u)}{2\pi\kappa l u^2 b q} du + \int_{\lambda}^{\infty} \frac{RI^2 \sin^2(u)}{2\pi\kappa l u^2 \sqrt{q^2 + \eta^2}} du \right] \quad (4.18)$$

$$T_{plan}(\omega) \simeq \frac{RI^2}{4\kappa l q b} \quad (4.19)$$

Le modèle planaire permet de modéliser le comportement thermique de la ligne de chauffe à haute fréquence.

Tension trois oméga

La tension trois oméga est le couplage entre la variation de la température due à l'effet Joule et les variations de la résistance de la ligne de chauffe en fonction de la

température. La troisième harmonique est donc donnée par l'équation (4.20).

$$U_3(\omega) = \frac{IR'}{2} \langle T_2(\omega) \rangle$$

$$U_3(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{RR'I^3}{4\pi\kappa l (\eta b)^2} \frac{\sin^2(\eta b)}{\sqrt{q^2 + \eta^2}} d\eta \quad (4.20)$$

La tension trois oméga est proportionnelle au cube du courant injecté. Les modèles de la tension trois oméga avec l'approximation linéaire et l'approximation planeaire sont donnés dans l'équation (4.21).

$$U_{3lin}(\omega) = \frac{R'RI^3}{4\pi\kappa l} \left(\frac{3}{2} - \gamma - \log(qb) \right)$$

$$U_{3plan}(\omega) = \frac{R'RI^3}{8\kappa l qb} \quad (4.21)$$

La réponse dans le régime linéaire peut être réécrite en utilisant l'expression de $q = \sqrt{\frac{2j\rho c\omega}{\kappa}}$ et $\log(\sqrt{jx}) = \frac{\log(x)}{2} + \frac{i\pi}{4}$:

$$U_{3lin}(\omega) = \frac{R'RI^3}{4\pi\kappa l} \left(\frac{3}{2} - \gamma - \log \left(b\sqrt{\frac{2\rho c}{\kappa}} \right) - \frac{\log(\omega)}{2} - \frac{i\pi}{4} \right) \quad (4.22)$$

L'expression de la réponse en tension en régime linéaire donnée dans l'équation (4.22) permet de montrer que la pente de la tension en fonction de la fréquence dans un graphe semi-log est inversement proportionnelle à la conductivité thermique du substrat. Les modèles de la réponse de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'impédance sont tracés dans les figures 4.2a et 4.2b respectivement. Les modèles tracés sont : le modèle linéaire, planeaire et le modèle complet. La comparaison entre les modèles permet d'illustrer les fréquences pour lesquelles chaque modèle peut être utilisé.

Les courbes tracées dans les figures 4.2a et 4.2b montrent clairement le passage du comportement linéaire au comportement planeaire autour de 1 kHz.

4.1.3 Modèle de la mesure deux oméga

Température moyenne d'une électrode

La mesure deux oméga consiste à réaliser la mesure de la différence de tension thermo-induite par effet Seebeck entre les deux électrodes à la surface de la couche mince. Le dispositif présenté ici est composé d'une couche mince sur un substrat et d'électrodes de mesure de la tension Seebeck induite par le gradient de température imposé par l'effet Joule dans la ligne de chauffe. Une vue schématique en 3D et de

4.1. Réponse thermique d'un substrat avec ligne de chauffe

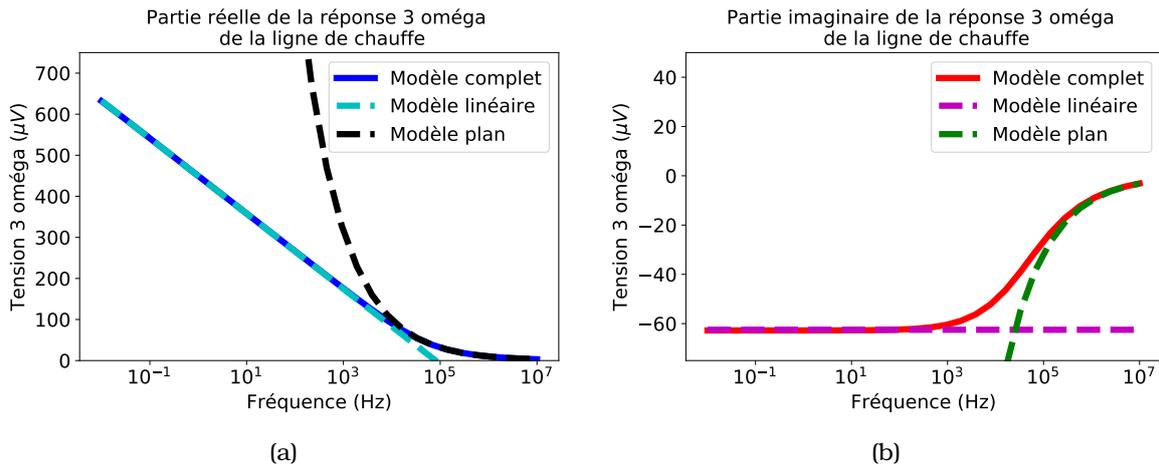


FIGURE 4.2 – (a) Partie réelle de la troisième harmonique de la réponse électrique d'une ligne de chauffe. (b) Partie imaginaire de la troisième harmonique de la réponse électrique d'une ligne de chauffe.

dessus de l'échantillon utilisé pour la mesure sont données dans les figures 4.3a et 4.3b.

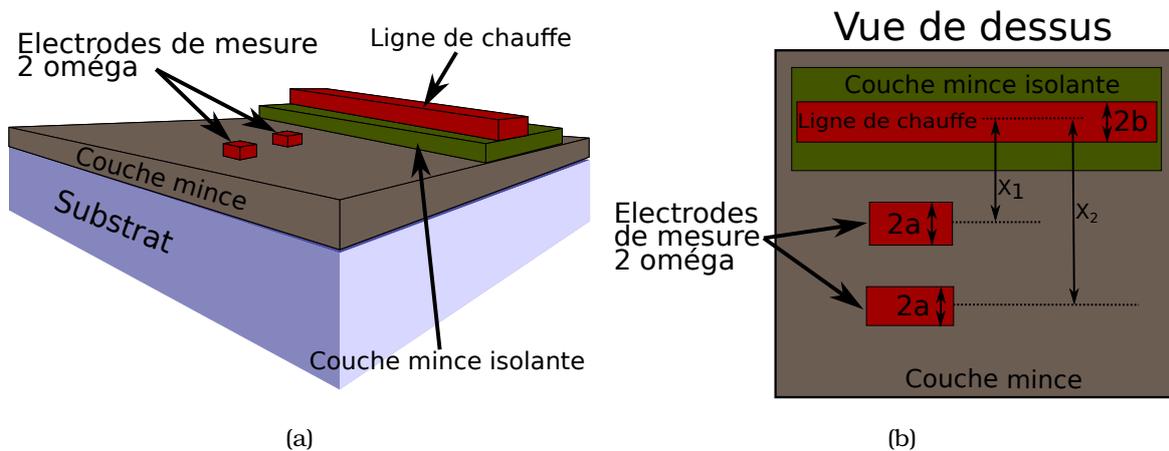


FIGURE 4.3 – (a) Vue schématique 3D de l'échantillon pour la mesure 2ω . (b) Vue schématique de dessus de l'échantillon pour la mesure 2ω .

Pour s'assurer que le courant injecté dans la ligne de chauffe reste bien confiné dans celle-ci, une couche d'isolant doit être déposée entre la couche mince à étudier et la ligne de chauffe. Deux électrodes de mesure sont déposées directement sur la couche mince à côté de la ligne de chauffe. La tension mesurée entre les deux électrodes lorsqu'un courant alternatif parcourt la ligne de chauffe est la tension Seebeck induite par le gradient thermique provenant de l'effet Joule dans la ligne de chauffe.

Pour simplifier le système, on suppose que le comportement thermique du système est complètement dominé par le substrat. Cette hypothèse est vérifiée si la couche mince, la couche isolante et les composants métalliques déposés sont de faible épaisseur. Dans ces conditions la résolution de l'équation de la chaleur en régime harmo-

rique est identique au cas de la mesure 3ω .

La tension est donnée par la différence de température moyenne de chacune des deux électrodes. La température à la surface de l'échantillon est donnée par l'équation (4.9). La température moyenne est obtenue en moyennant la température à la surface de l'échantillon sur la surface de l'électrode. Pour une électrode centrée en x_e , dont la largeur selon x est de $2a$, la température moyenne est donnée par l'équation (4.23). Après intégration sur l'électrode, on obtient l'équation (4.24).

$$T_e(\omega) = \int_{x=x_e-a}^{x=x_e+a} \int_{\eta=0}^{\eta=\infty} \frac{RI^2}{2\pi\kappa lba\eta} \frac{\cos(\eta x) \sin(\eta b)}{\sqrt{q^2 + \eta^2}} d\eta \quad (4.23)$$

$$T_e(\omega) = \int_{\eta=0}^{\eta=\infty} \frac{RI^2}{4\pi\kappa lba\eta^2} \frac{\cos(\eta x_e) \sin(\eta a) \sin(\eta b)}{\sqrt{q^2 + \eta^2}} d\eta \quad (4.24)$$

Tension Seebeck

La tension Seebeck mesurée entre deux électrodes est égale au produit de la différence de température entre les deux électrodes par la différence de coefficient Seebeck entre le matériau composant l'électrode et la couche mince. La différence de température moyenne entre deux électrodes de même taille est donnée dans l'équation (4.25). La tension Seebeck entre les deux électrodes est le produit de la différence de température par la différence de coefficient Seebeck entre les matériaux des électrodes et de l'échantillon.

$$\Delta T_{12}(\omega) = \int_{\eta=0}^{\eta=\infty} \frac{RI^2 \sin(\eta a) \sin(\eta b)}{2\pi\kappa lba\eta^2 \sqrt{q^2 + \eta^2}} (\cos(\eta x_1) - \cos(\eta x_2)) d\eta \quad (4.25)$$

$$\Delta U_{12}(\omega) = \int_{\eta=0}^{\eta=\infty} \frac{\Delta\alpha RI^2 \sin(\eta a) \sin(\eta b)}{2\pi\kappa lba\eta^2 \sqrt{q^2 + \eta^2}} (\cos(\eta x_1) - \cos(\eta x_2)) d\eta \quad (4.26)$$

Le modèle donné par l'équation (4.26) permet d'étudier la réponse 2ω en fonction des propriétés de l'échantillon. En particulier si les propriétés du substrat et de la ligne de chauffe sont connues alors l'ajustement de la réponse par ce modèle permet d'extraire la différence de coefficient Seebeck entre la couche mince et l'électrode.

Limite basse fréquence de la tension 2ω

Pour simplifier le modèle de la réponse 2ω nous allons considérer le comportement asymptotique. La limite basse fréquence d'une ligne de chauffe est donnée par le modèle linéaire. La limite basse fréquence de la tension 2ω s'obtient de la même façon que le modèle linéaire de la méthode 3ω . Nous choisissons un paramètre λ tel que

4.1. Réponse thermique d'un substrat avec ligne de chauffe

$\lambda \gg q$, $\lambda b \ll 1$, $\lambda a \ll 1$, $\lambda x_1 \ll 1$ et $\lambda x_2 \ll 1$. Dans ces conditions l'intégrale se décompose en une intégrale entre zéro et λ plus une intégrale entre λ et l'infini. Dans l'intervalle $[0, \lambda]$ nous approximations le numérateur par son développement limité autour de $\eta = 0$. Sur l'intervalle $[\lambda, \infty]$, $\eta > \lambda \gg q$, ce qui permet de simplifier le dénominateur. La décomposition s'écrit :

$$\Delta U_{12}(\omega) \simeq \Delta \alpha R l^2 \left[\int_{\eta=0}^{\eta=\lambda} \frac{\eta^2 x_1^2 - \eta^2 x_2^2}{4\pi \kappa l \sqrt{q^2 + \eta^2}} d\eta + \int_{\eta=\lambda}^{\eta=\infty} \frac{\sin(\eta a) \sin(\eta b)}{2\pi \kappa l b a \eta^3} (\cos(\eta x_1) - \cos(\eta x_2)) d\eta \right] \quad (4.27)$$

Le calcul de l'intégrale sur $[0, \lambda]$ tend vers zéro quand q et η tendent vers zéro avec $\lambda \gg q$:

$$\int_{\eta=0}^{\eta=\lambda} \frac{\eta^2 x_1^2}{\sqrt{q^2 + \eta^2}} d\eta = \frac{x_1^2}{2} \left[\eta \sqrt{q^2 + \eta^2} - q^2 \ln \left(\sqrt{q^2 + \eta^2} + \eta \right) \right]_0^\lambda \rightarrow 0 \quad (4.28)$$

L'intégrale sur $[\lambda, \infty]$ s'écrit :

$$\begin{aligned} & \int_{\eta=\lambda}^{\eta=\infty} \frac{\sin(\eta a) \sin(\eta b) \cos(\eta x_1)}{b a \eta^3} d\eta = \\ & \left[\frac{(a+b+x_1)^2}{8ab} \text{Ci}((a+b+x_1)\eta) + \frac{(a+b-x_1)^2}{8ab} \text{Ci}((a+b-x_1)\eta) \right. \\ & \left. - \frac{(a-b-x_1)^2}{8ab} \text{Ci}((a-b-x_1)\eta) - \frac{(a-b+x_1)^2}{8ab} \text{Ci}((a-b+x_1)\eta) \right. \\ & \left. + \cos((a+b+x_1)\eta) + \cos((a+b-x_1)\eta) - \cos((a-b-x_1)\eta) - \cos((a-b+x_1)\eta) \right. \\ & \left. - \frac{a+b+x_1}{8ab\eta} \sin((a+b+x_1)\eta) - \frac{a+b-x_1}{8ab\eta} \sin((a+b-x_1)\eta) \right. \\ & \left. + \frac{a-b-x_1}{8ab\eta} \sin((a-b-x_1)\eta) + \frac{a-b+x_1}{8ab\eta} \sin((a-b+x_1)\eta) \right]_\lambda^\infty \quad (4.29) \end{aligned}$$

avec Ci la fonction cosinus intégrale, définie lors du calcul de la réponse 3ω dans l'approximation du calcul linéaire. À l'infini tous les termes de l'équation (4.29) convergent vers zéro. Le comportement asymptotique pour $\lambda \rightarrow 0$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
 & \int_{\eta=\lambda}^{\eta=\infty} \frac{\sin(\eta a) \sin(\eta b) \cos(\eta x_1)}{ba\eta^3} d\eta \simeq \\
 & - \left[\frac{(a+b+x_1)^2}{8ab} (\ln((a+b+x_1)\lambda) + \gamma) + \frac{(a+b-x_1)^2}{8ab} (\ln((a+b-x_1)\lambda) + \gamma) \right. \\
 & - \frac{(a-b-x_1)^2}{8ab} (\ln((a-b-x_1)\lambda) + \gamma) - \frac{(a-b+x_1)^2}{8ab} (\ln((a-b+x_1)\lambda) + \gamma) \\
 & \left. - \frac{(a+b+x_1)^2}{8ab} - \frac{(a+b-x_1)^2}{8ab} + \frac{(a-b-x_1)^2}{8ab} + \frac{(a-b+x_1)^2}{8ab} \right] \quad (4.30)
 \end{aligned}$$

Les termes en cosinus s'annulent mutuellement. Les termes en sinus et cosinus intégral sont remplacés par leurs comportements asymptotiques respectifs. On utilise ensuite la relation : $(a+b+x_1)^2 + (a+b-x_1)^2 - (a-b-x_1)^2 - (a-b+x_1)^2 = 8ab$. L'intégrale s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 & \int_{\eta=\lambda}^{\eta=\infty} \frac{\sin(\eta a) \sin(\eta b) \cos(\eta x_1)}{ba\eta^3} d\eta \simeq - \frac{(a+b+x_1)^2}{8ab} \ln(a+b+x_1) \\
 & - \frac{(a+b-x_1)^2}{8ab} \ln(a+b-x_1) + \frac{(a-b-x_1)^2}{8ab} \ln(a-b-x_1) \\
 & + \frac{(a-b+x_1)^2}{8ab} \ln(a-b+x_1) - \gamma + 1 - \ln(\lambda) \quad (4.31)
 \end{aligned}$$

Cette intégrale s'écrit de la même façon pour le terme en x_2 . La soustraction du terme en x_1 par le terme en x_2 donne :

$$\begin{aligned}
 & \int_{\eta=\lambda}^{\eta=\infty} \frac{\sin(\eta a) \sin(\eta b) \cos(\eta x_1)}{ba\eta^3} d\eta \simeq \\
 & \left[- \frac{(a+b+x)^2}{8ab} \ln(a+b+x) - \frac{(a+b-x)^2}{8ab} \ln(a+b-x) \right. \\
 & \left. + \frac{(a-b-x)^2}{8ab} \ln(a-b-x) + \frac{(a-b+x)^2}{8ab} \ln(a-b+x) \right]_{x=x_2}^{x=x_1} \quad (4.32)
 \end{aligned}$$

Le modèle ainsi que la limite basse fréquence sont tracés dans la figure 4.4. Le trait plein représente la limite basse fréquence de la réponse. La ligne discontinue et le pointillé représentent la réponse en phase et la réponse en quadrature respectivement. L'allure de la réponse suit dans les grandes lignes la réponse d'un filtre passe-bas. Les réponses en phase et en quadrature tendent vers zéro à haute fréquence. À basse fréquence la réponse en quadrature tend vers zéro tandis que la réponse en phase tend vers la valeur donnée dans l'équation (4.32).

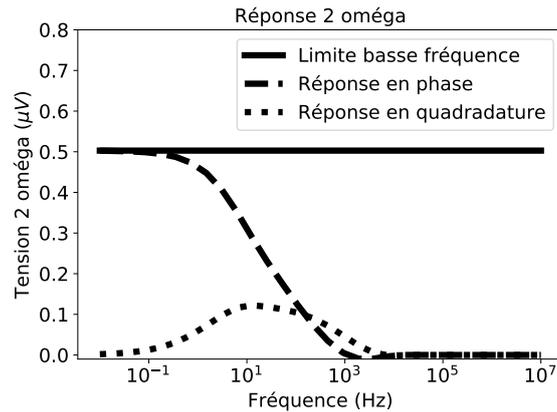


FIGURE 4.4 – Courbes théoriques de la réponse 2ω . La limite de la réponse en phase à basse fréquence est tracée en trait plein. La réponse en phase en fonction de la fréquence est tracée avec une ligne discontinue. La réponse en quadrature en fonction de la fréquence est tracée en pointillés.

Une différence importante entre la réponse d'un passe-bas du premier ordre et la réponse représentée dans la figure 4.4 est le rapport entre l'amplitude du pic de la réponse en phase et l'amplitude de la réponse en quadrature. Pour un filtre passe-bas du premier ordre ce rapport vaut $1/2$ tandis que pour la réponse 2ω ce rapport semble proche de 4. L'utilisation d'un modèle de circuit équivalent ne semble donc pas adaptée pour étudier la réponse du système en fonction de la fréquence.

4.2 Mesure deux et trois oméga

Dans cette section nous allons présenter les échantillons et les dispositifs utilisés pour effectuer les mesures deux et trois oméga, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus avec ces méthodes. Nous avons utilisé la mesure 3ω sur deux échantillons différents : un substrat de STO et un échantillon de silicium poreux provenant de l'Université de Tours. La mesure deux oméga présentée dans cette section est obtenue sur une couche mince de LSMO déposé par PLD sur un substrat de STO.

4.2.1 Dimensionnement et fabrication des dispositifs

Dispositif pour les mesures deux et trois oméga

Nous avons choisi de concevoir un dispositif commun pouvant être utilisé simultanément pour les mesures 2ω et les mesures 3ω . Ce dispositif est donc composé d'une ligne de chauffe pour l'excitation de la mesure 2ω qui peut aussi servir pour réaliser la mesure 3ω . Des électrodes sont placées sur le côté de la ligne de chauffe pour la mesure 2ω . La largeur de la ligne de chauffe va indiquer la gamme de fréquence qui pourra être utilisée pour réaliser la mesure de la conductivité thermique dans le régime linéaire. La longueur de la ligne de chauffe doit être la plus grande pos-

sible pour permettre l'approximation du régime linéaire. Dans le cas d'une mesure en régime planaire une largeur de ligne de chauffe plus grande devra être utilisée. Un niveau d'isolant électrique est aussi inclus dans le design du dispositif, pour isoler électriquement la ligne de chauffe et les arrivées électriques de la couche mince.

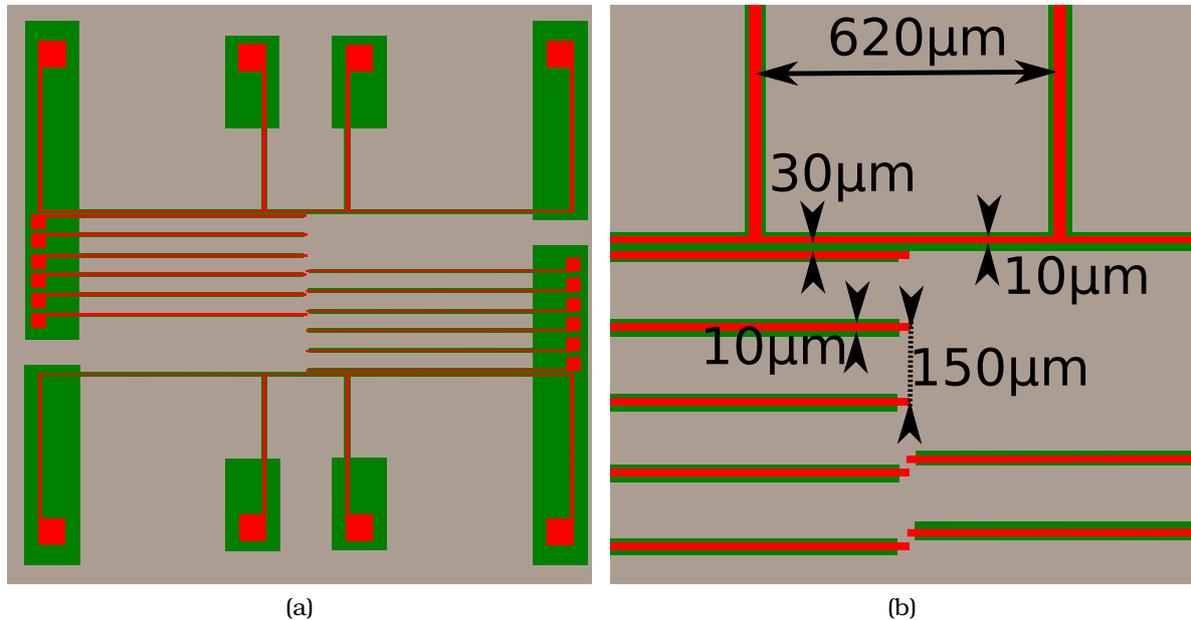


FIGURE 4.5 – (a) Plan du dispositif. (b) Zoom du plan du dispositif avec les dimensions des électrodes et de la ligne de chauffe.

Le plan général du dispositif est donné dans la figure 4.5a. La couche métallique servant à la fois pour la ligne de chauffe et les contacts électriques est représentée en rouge, l'isolant électrique est en vert tandis que la couche mince déposée sur le substrat est représentée en gris. Le dispositif que nous utilisons est adapté aux dimensions des substrats de STO utilisés (5 mm × 5 mm). Il est composé de deux lignes de chauffe et de 12 contacts électriques servant à la mesure 2ω . Les connexions avec l'instrument de mesure se font sur les carrés métalliques (en rouge) situés sur le pourtour de l'échantillon. Les connexions entre les contacts électriques avec la couche mince (située au centre du dispositif) sont composées de lignes métalliques isolées électriquement de la couche mince par l'isolant électrique. Ainsi les dimensions et les distances entre les électrodes peuvent être choisies de manière très précise lors du design du dispositif.

L'utilisation de contacts déportés pour les électrodes de mesure 2ω permet aussi d'obtenir des électrodes de petites dimensions ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$). Les dimensions des différents éléments composant le dispositif sont données dans la figure 4.5b. La largeur de la ligne de chauffe est de $10 \mu\text{m}$. La distance entre la ligne de chauffe et le premier contact est de $30 \mu\text{m}$. Les distances successives avec les contacts suivant sont de $150 \mu\text{m}$.

Échantillon de silicium poreux

Le silicium poreux est un matériau fabriqué depuis les années 60 par attaque électrochimique de silicium cristallin dans de l'acide fluorhydrique [92, 93]. Les dimensions des pores varient entre 1 nm et 100 nm selon les conditions de fabrication du matériau. Les pores modifient de manière importante les propriétés du matériau, en particulier l'augmentation de la taille du gap induit des propriétés optiques et électriques différentes [94]. Les propriétés thermiques du matériau sont elles aussi profondément modifiées par la présence des pores. La conductivité du silicium poreux, mesurée par la méthode 3ω , dépend de sa porosité avec des valeurs jusqu'à cinq ordres de grandeur plus faibles que la conductivité thermique du silicium cristallin [95]. La réduction de la conductivité thermique étant en partie imputée à la diminution du libre parcours moyen des phonons dans le matériau, une réduction de la taille des pores permet de réduire la conductivité thermique [96]. Ce matériau du fait de sa faible conductivité thermique devient intéressant pour des dispositifs thermoélectriques.

L'équipe de Jérôme Wolfman de l'université de Tours, qui a acquis une certaine expérience avec le silicium poreux [97], a monté un projet pour l'utilisation du silicium poreux comme substrat pour des générateurs thermoélectriques flexibles. Étant donné que dans ce cadre l'évaluation de la conductivité thermique du matériau est nécessaire, nous avons obtenu un échantillon de silicium poreux afin d'en évaluer sa conductivité thermique par la méthode trois oméga. L'échantillon étudié est constitué d'un film de 50 μm de silicium poreux sur un substrat de silicium cristallin.

Couche mince de LSMO sur STO

Le manganite de lanthane dopé au strontium (LSMO) est un oxyde de formule $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MgO}_3$ généralement étudié pour son application en spintronique. Dans l'équipe OXIDE, ce matériau est déposé par ablation laser pulsée (PLD) sur des substrats de STO. Les substrats utilisés ont été achetés chez Crystec et ont pour dimensions 5×5 mm. Le dépôt de LSMO par PLD sur des substrats permet, selon les conditions de dépôt, d'obtenir des films minces épitaxiés.

Fabrication des micro dispositifs en salle blanche

Les dispositifs de mesure pour les mesures 2 et 3ω sont fabriqués dans la salle blanche du C2N. La fabrication de ces dispositifs peut être décomposée en deux parties. La première partie consiste à fabriquer les structures isolantes permettant de séparer électriquement les structures métalliques de la couche mince que l'on souhaite étudier par la méthode 2ω . Dans la deuxième partie de la micro fabrication, nous fabriquons les structures métalliques. Les deux étapes de fabrication, des structures

isolantes et des structures métalliques, sont réalisées avec les mêmes procédés.

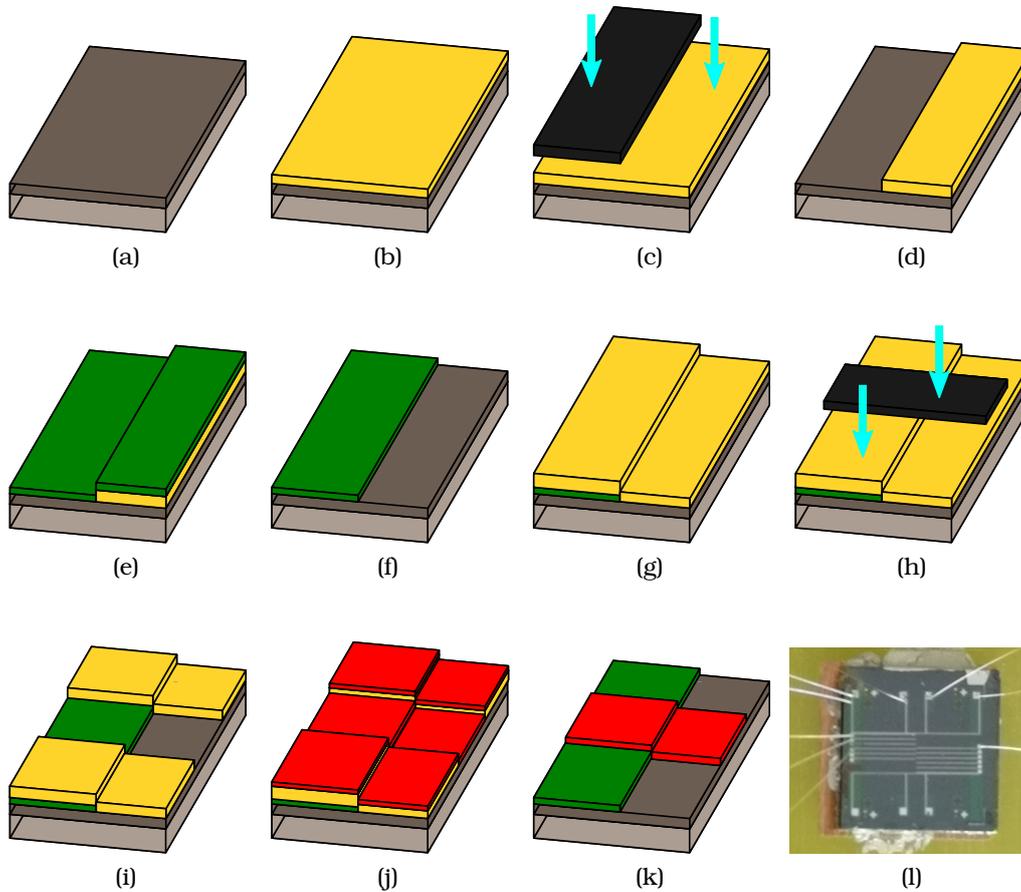


FIGURE 4.6 – Étapes de micro fabrications en salle blanche. (a) Couche mince sur substrat avant les étapes de salle blanche. (b) Dépôt de la résine. (c) Lithographie avec le premier masque définissant les structures isolantes. (d) Développement de la résine. (e) Dépôt par pulvérisation de la couche isolante. (f) Lift off. (g) Deuxième dépôt de résine. (h) Deuxième lithographie avec le deuxième masque définissant les structures métalliques. (i) Développement de la résine. (j) Dépôt par pulvérisation de la couche métallique. (k) Lift off. (l) Photo du dispositif après les étapes de micro fabrication.

Les étapes de micro fabrication en salle blanche sont représentées dans la figure 4.6. La première étape consiste à déposer la résine photosensible sur l'échantillon. Cette étape est représentée dans la figure 4.6b. La résine utilisée est AZ5214, elle est déposée par tournette (spin-coating) à 6000 tours par minute, permettant d'obtenir une couche d'environ un micromètre d'épaisseur. Cette couche est homogène en épaisseur sur la plus grande partie de l'échantillon, excepté aux bords où des bourrelets caractéristiques de cette méthode de dépôt sont visibles. Cette étape de dépôt est immédiatement suivie d'un recuit à 110 °C pendant 90 secondes. L'étape de lithographie optique des motifs isolants représentés dans la figure 4.6c est obtenue dans un aligneur MJB4 de Suss MicroTec et un masque en chrome. La résine utilisée étant positive réversible, l'étape d'inversion est nécessaire pour enlever la résine non expo-

sée. L'étape d'inversion consiste en un recuit à 120 °C pendant 120 secondes et d'une exposition de la résine sans masque pendant 50 secondes. Suite à cette étape, l'échantillon est développé dans une solution d'AZ400K (1 : 4). Le résultat du développement est donné dans la figure 4.6d. Une couche isolante de nitrure de silicium est alors déposée dans un bâti de dépôt par pulvérisation cathodique radiofréquence. Le lift off à l'acétone est représenté par le passage de la figure 4.6e à 4.6f. Une couche isolante est alors présente sur les parties de l'échantillon à protéger, qui correspondent aux motifs du masque et donc aux régions non insolées par l'étape de lithographie. Ces étapes sont ensuite répétées pour fabriquer les motifs métalliques comme représentés dans les figures 4.6g à 4.6k. Une photo du dispositif est donnée dans la figure 4.6l. On reconnaît aisément le motif des pistes métalliques représenté dans la figure 4.5a. La couche en nitrure de silicium est difficilement visible étant donné qu'il s'agit d'un matériau transparent. Des connexions électriques sont ajoutées par micro soudure de fils métalliques. L'échantillon est collé sur un circuit imprimé (PCB) permettant de réaliser la connexion avec les instruments de mesure.

4.2.2 Mesure trois oméga

Mesure trois oméga sur STO

Nous avons utilisé un substrat de STO pour vérifier le bon fonctionnement de notre dispositif expérimental de mesure. Pour vérifier la stabilité de notre dispositif expérimental, nous avons mesuré l'échantillon avec deux amplitudes de courant différentes. La ligne de chauffe en platine de longueur 575 μm a une résistance ohmique de 134 Ω . Le coefficient TRC (temperature coefficient of resistance) qui a été retenu pour le platine est $\frac{R'}{R} = 0,4\%$ qui est la valeur du platine massif. L'amplitude des courants utilisés sont 6,4 mA et 5,1 mA. L'ajustement de la mesure par le modèle linéaire, dans la gamme de fréquence dans laquelle la réponse du système se comporte suivant le modèle linéaire, permet de calculer la conductivité thermique. Les résultats expérimentaux et de l'ajustement des courbes par le modèle linéaire sont représentés dans la figure 4.7. L'allure de la courbe fait clairement apparaître le régime linéaire sous la forme d'une droite en échelle semi-log, entre 1 Hz et 1 kHz.

À haute fréquence une déviation non prévue par le modèle est observée. Cette déviation provient de la réponse de l'électronique de mesure et non de la réponse thermique du système. Notre dispositif expérimental ne permet pas de monter à suffisamment haute fréquence pour observer la transition entre le régime linéaire et le régime planaire. Les basses fréquences font elles aussi apparaître une déviation par rapport au modèle. Cette déviation est attribuée au modèle qui fait l'hypothèse d'un substrat semi-infini, ce qui n'est pas le cas. À suffisamment basse fréquence, la longueur de pénétration thermique dans le substrat devient plus grande que les dimensions du substrat. Dans ces conditions les approximations utilisées ne sont plus

CHAPITRE 4 : MESURE DEUX ET TROIS OMÉGA

4.2. Mesure deux et trois oméga

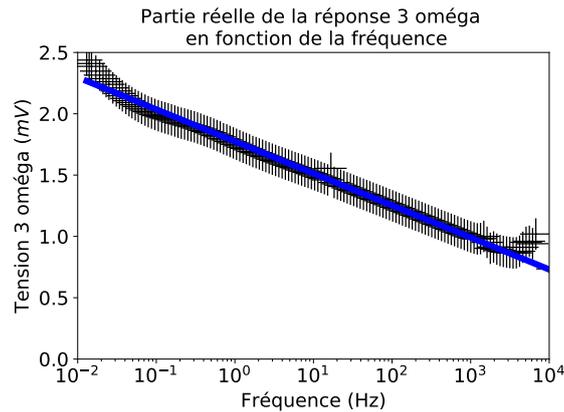


FIGURE 4.7 – Mesure 3ω sur un substrat de STO.

vérifiées si bien qu'une déviation par rapport au modèle est attendue.

Dans la région intermédiaire, entre 1 Hz et 1 kHz la courbe expérimentale est ajustée par le modèle linéaire. La conductivité thermique extraite varie entre $11,6 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ et $12,0 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$. Ces valeurs sont équivalentes aux valeurs de la conductivité thermique du STO à température ambiante mesurées dans d'autres travaux [98]. La faible dispersion des résultats obtenues montre la bonne qualité de la méthode 3ω pour déterminer la conductivité thermique.

Mesure trois oméga sur PSI

Les échantillons de silicium poreux sont caractérisés avec une ligne de chauffe de 40Ω de longueur 1,4 mm. L'amplitude du courant injecté au cours de la mesure est de 28 mA. La tension 3ω mesurée en fonction de la fréquence est tracée dans la figure 4.8 dans un graphe semi-log. On observe un plateau à basse fréquence et une droite à haute fréquence. Le comportement à haute fréquence correspond au régime linéaire dans le film de $50 \mu\text{m}$ de silicium poreux. À basse fréquence la longueur de pénétration thermique est plus grande que l'épaisseur du silicium poreux. Le comportement thermique du système est alors influencé par le substrat en silicium sur lequel est déposée la couche de silicium poreux.

L'ajustement de la courbe dans la région haute fréquence permet d'estimer la conductivité thermique du silicium poreux. La conductivité thermique calculée est de $1,1 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Les valeurs de conductivité thermique mesurées dans la littérature sur du silicium poreux varient selon la porosité du matériau [95]. La valeur estimée par notre mesure semble être du bon ordre de grandeur.

La mesure que nous présentons permet aussi de montrer que la méthode 3ω permet de calculer la conductivité thermique d'un film déposé sur un substrat à condition qu'aux fréquences de mesure la longueur de pénétration thermique soit inférieure à l'épaisseur du film. L'analyse en régime linéaire n'est évidemment possible que si la largeur de la ligne de chauffe est inférieure à la longueur d'onde thermique, et donc

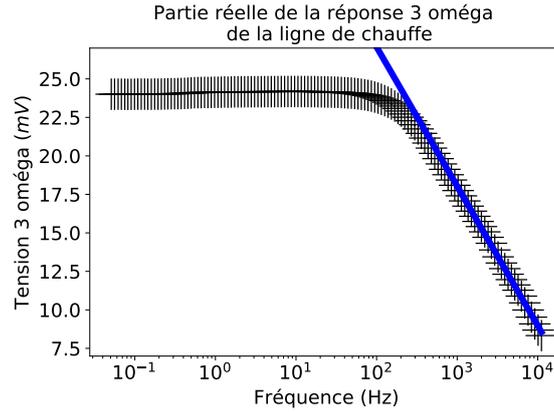


FIGURE 4.8 – Mesure 3ω sur un substrat de Silicium poreux.

inférieure à l'épaisseur du substrat. Pour le film de silicium poreux de $50\ \mu\text{m}$ avec une ligne de chauffe de $10\ \mu\text{m}$ de largeur, cette analyse est possible.

4.2.3 Mesure deux oméga

Mesure avec une couche mince de LSMO

Le dispositif présenté dans la figure 4.5a permet de réaliser la mesure du coefficient Seebeck d'un film mince de LSMO déposé sur le substrat de STO. Le principe de la mesure consiste tout comme la mesure 3ω à injecter un courant alternatif de fréquence variable dans la ligne de chauffe. La mesure du signal 2ω , contrairement au signal 3ω , est obtenue par l'analyse de la tension entre deux électrodes déposées directement sur le film mince. Les cinq configurations différentes qui ont été utilisées pour la mesure 2ω sont représentées dans la figure 4.9a. La réponse en tension dépend de la distance respective des électrodes avec la ligne de chauffe. Ces distances sont notées x_1 et x_2 dans le modèle de la réponse 2ω donnés dans l'équation (4.26).

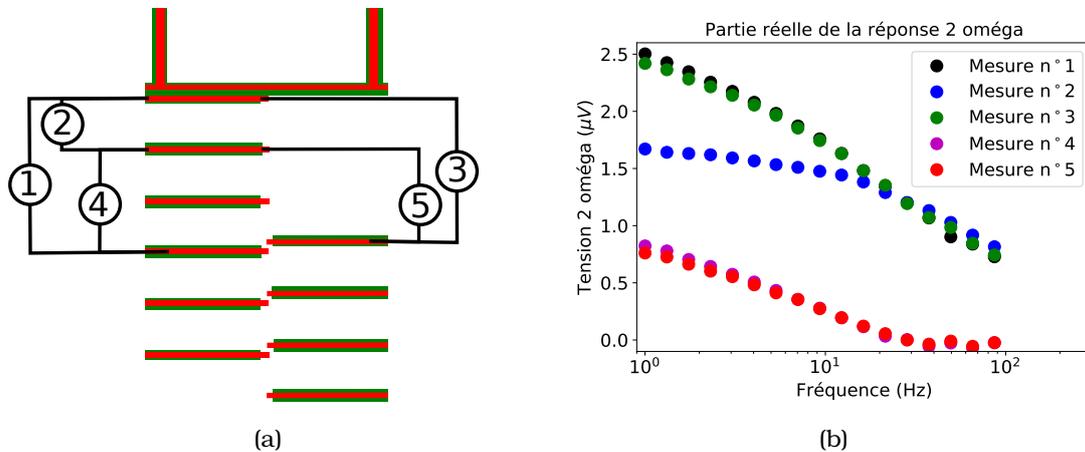


FIGURE 4.9 – (a) Vue schématique des connexions pour les mesures 2ω . (b) Résultats expérimentaux pour la mesure de la partie réelle de la tension 2ω .

CHAPITRE 4 : MESURE DEUX ET TROIS OMÉGA
4.2. Mesure deux et trois oméga

La tension mesurée est donnée dans la figure 4.9b pour les cinq configurations différentes. Selon la configuration des électrodes, l'allure de la courbe change. Les distances entre la ligne de chauffe et les électrodes sont résumées dans le tableau 4.1. Pour les mesures 1, 2 et 3, la première électrode est située à la même distance et donc les réponses à haute fréquence sont identiques. Les courbes divergent à basse fréquence lorsque la longueur d'onde thermique est suffisamment grande et que l'excitation thermique atteint la deuxième électrode. Pour la mesure 2, la deuxième électrode est la plus proche de la ligne de chauffe ce qui explique la séparation entre les mesures 1,2 et 3 vers 20 Hz. À cette fréquence on observe aussi un changement dans les courbes des réponses 4 et 5 provenant aussi de l'influence de l'excitation thermique au niveau de l'électrode située à 180 μm de la ligne de chauffe.

numéro mesure	1	2	3	4	5
x_1	30 μm	30 μm	30 μm	180 μm	180 μm
x_2	480 μm	180 μm	450 μm	480 μm	450 μm

TABLE 4.1 – Valeurs des distances des électrodes à la ligne de chauffe pour les différentes configurations

En prenant en compte les dimensions du dispositif avec les propriétés du substrat, il est possible d'extraire le coefficient Seebeck des courbes présentées dans la figure 4.9b.

Calcul du coefficient Seebeck du LSMO

Le modèle utilisé pour ajuster les mesures 2ω est donné par l'équation (4.26). Les dimensions du dispositif, la conductivité thermique du substrat ainsi que les propriétés de la ligne de chauffe sont des données connues. L'ajustement du modèle se fait donc par l'ajustement de deux inconnues : la différence de coefficient Seebeck ($\Delta\alpha$) entre le film mince (LSMO) et le métal des électrodes (platine) et la capacité calorifique volumique du substrat (c_V). Les mesures présentées dans la figure 4.9b sont ajustées et l'ajustement par le modèle est représenté dans la figure 4.10a. On observe un bon ajustement des points expérimentaux par le modèle, quelle que soit la configuration des électrodes utilisée.

Les paramètres d'ajustement par le modèle sont donnés dans le tableau 4.2. La dispersion des résultats sur la différence de coefficient Seebeck est faible, avec des valeurs comprises entre 2,26 μVK^{-1} et 2,32 μVK^{-1} . La dispersion sur les valeurs de la capacité calorifique volumique est plus grande avec des valeurs comprises entre 3,7 MJm^{-3} et 4,1 MJm^{-3} .

Les dispersions de $\Delta\alpha$ et c_V constatées sur les différentes mesures sont compatibles avec l'analyse par rééchantillonnage Monte-Carlo présentée dans la figure 4.10b. D'après l'analyse Monte-Carlo effectuée sur la mesure 1, la dispersion de l'ajustement est d'environ 1 % pour $\Delta\alpha$ et de 6 % pour c_V . Pour obtenir la valeur du coefficient

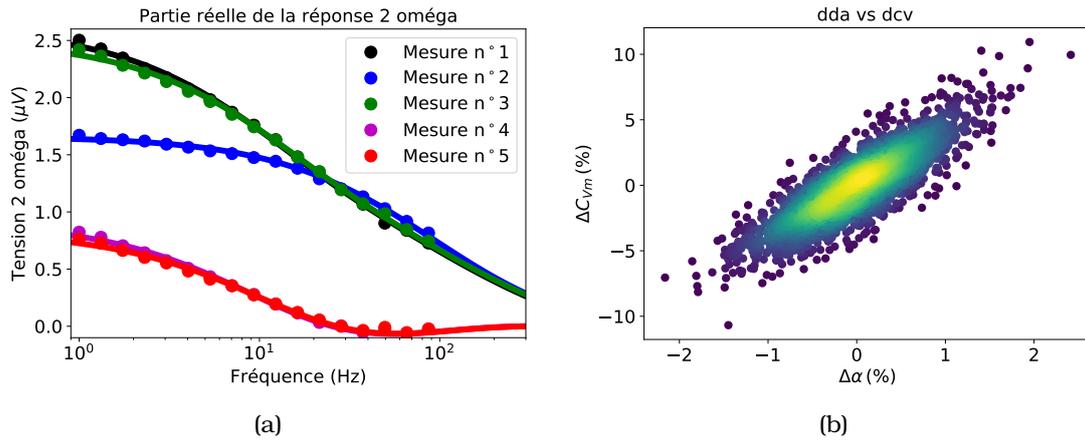


FIGURE 4.10 – (a) Mesure et ajustement de la réponse 2ω sur un film mince de LSMO. (b) Résultat du rééchantillonnage Monte Carlos

numéro mesure	1	2	3	4	5
$\Delta\alpha$	$2,32 \mu\text{VK}^{-1}$	$2,26 \mu\text{VK}^{-1}$	$2,28 \mu\text{VK}^{-1}$	$2,31 \mu\text{VK}^{-1}$	$2,26 \mu\text{VK}^{-1}$
c_v	$4,1 \text{MJm}^{-3}$	$3,7 \text{MJm}^{-3}$	$3,9 \text{MJm}^{-3}$	$3,8 \text{MJm}^{-3}$	$3,7 \text{MJm}^{-3}$

TABLE 4.2 – Valeurs d’ajustement

Seebeck du LSMO, il convient de corriger le résultat obtenu par le coefficient Seebeck du platine. Le coefficient Seebeck du platine est donné en fonction de la température dans [99]. La différence de coefficient Seebeck mesurée est $\alpha_{Pt} - \alpha_{LSMO}$. En prenant $\alpha_{Pt} = -5 \mu\text{VK}^{-1}$ à température ambiante, on obtient $\alpha_{LSMO} = -8,3 \mu\text{VK}^{-1}$. Cette valeur est comparable aux valeurs mesurées dans la littérature [100] pour des mesures de coefficient Seebeck dans le plan.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté un dispositif combinant la mesure trois oméga pour caractériser les propriétés thermiques du substrat et la mesure du coefficient Seebeck par une méthode deux oméga. L’utilisation d’un dispositif unique permet d’extraire la conductivité thermique du substrat, par la méthode trois oméga, qui est nécessaire à l’analyse des courbes deux oméga permettant d’extraire le coefficient Seebeck à partir d’un seul dispositif.

Nous avons commencé par présenter les modèles thermiques et électriques utilisés pour ajuster les courbes expérimentales. Le modèle trois oméga présenté est le modèle développé par Cahill [53] obtenu par résolution de l’équation de la chaleur en régime harmonique. De manière très similaire nous avons obtenu le modèle de la réponse deux oméga. Dans la deuxième partie du chapitre, nous décrivons les échantillons qui ont été étudiés, la fabrication du dispositif de mesure ainsi que les résultats expé-

rimentaux obtenus. Les résultats obtenus démontrent le bon accord entre le modèle et l'expérience ainsi que bonne sensibilité de la méthode deux oméga pour la mesure du coefficient Seebeck.

Chapitre 5

Mesure des effets Seebeck de spin et Peltier de spin dans un grenat de YIG

Sommaire

4.1 Réponse thermique d'un substrat avec ligne de chauffe	120
4.1.1 Résolution de la chaleur pour un système semi-infini	121
4.1.2 Modèle de la mesure trois oméga	123
4.1.3 Modèle de la mesure deux oméga	126
4.2 Mesure deux et trois oméga	131
4.2.1 Dimensionnement et fabrication des dispositifs	131
4.2.2 Mesure trois oméga	135
4.2.3 Mesure deux oméga	137
4.3 Conclusion	139

Le couplage entre le flux de chaleur et un flux de particule décrit dans le chapitre 1 par le formalisme d'Onsager s'étend au-delà de la thermoélectricité. En particulier le couplage entre le flux de chaleur et le flux de spin fait apparaître des effets équivalents aux effets Peltier et Seebeck appelés effets Seebeck de spin et Peltier de spin. L'effet Peltier de spin correspond à un flux de chaleur associé à un flux de spin tandis que l'effet Seebeck de spin décrit un flux de spins induit par un flux de chaleur. Dans la première partie de ce chapitre, nous allons décrire les effets de couplage entre le flux de chaleur et le flux de spin présents dans le système YIG-Pt (grenat de fer et d'yttrium - platine). Dans la deuxième partie, nous présenterons une description des réponses thermiques et électriques du système YIG-Pt en régime harmonique. Plus particulièrement nous allons montrer qu'il est possible d'extraire une réponse électrique dans la piste de platine qui soit compatible avec le couplage entre le flux de magnons et la chaleur au sein de la couche de YIG.

5.1 Couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur

Le couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur est présent dans un système possédant des propriétés magnétiques. Les courants de spin sont possibles aussi bien dans des matériaux conducteurs électriques que dans les isolants électriques. Dans un matériau conducteur électrique, le courant de spin est transporté par les électrons et/ou les magnons, les magnons étant les quasi-particules associées à des ondes de spin. Dans un isolant électrique, seuls les magnons sont responsables du courant de spin.

5.1.1 Courant de spin

Courant de spin associé aux électrons.

Les électrons étant des particules de spin $1/2$, un flux d'électrons induit un courant de spin. Chaque électron transporte en plus d'une quantité de charges $-e$ un moment de spin, qui peut être parallèle au champ magnétique local (spin \uparrow ou $1/2$) ou antiparallèle (spin \downarrow ou $-1/2$). Dans un milieu non magnétique, les spins des électrons sont répartis de manière aléatoire et le flux de moment de spin associé à un courant d'électrons est nul. Dans le cas d'un métal ferromagnétique les électrons de spin \uparrow et \downarrow présentent des propriétés de transport différentes si bien que le courant d'électron sera polarisé en spin.

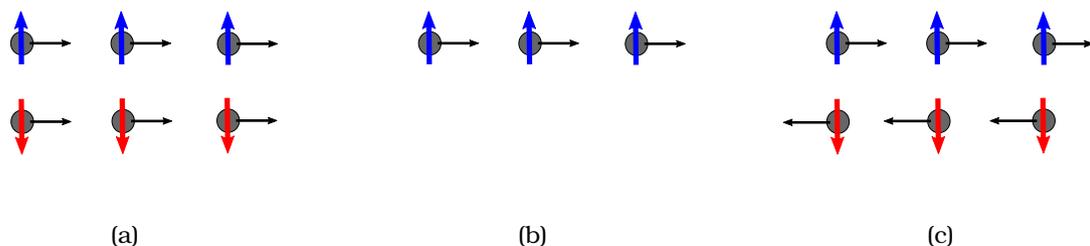


FIGURE 5.1 – Représentation schématique d'un courant de charge sans courant de spin (a) d'un courant de spin et de charge (b) et d'un courant de spin sans courant net de charge (c).

Dans la figure 5.1 nous avons représenté trois configurations possibles du couplage entre le courant de spin et le courant de charge par les électrons. Dans la figure 5.1a autant d'électrons \uparrow que \downarrow parcourent le système dans le même sens. Le courant de spin est alors nul et le courant de charge est non nul. Dans la figure 5.1b tous les électrons ont la même polarisation en spin. Dans cette situation nous avons simultanément un courant de charge et de spin. Dans la figure 5.1c autant d'électrons \uparrow que \downarrow parcourent le système dans des sens opposés. Le courant de charge net est donc nul tandis que le courant de spin est non nul.

5.1. Couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur

Les propriétés de transport pouvant être différentes dans le cas des électrons polarisés \uparrow et \downarrow leurs coefficients Peltier et Seebeck vont aussi être différents. Si la quantité de chaleur transportée par les électrons \uparrow et \downarrow est différente, alors selon la polarisation en spin du courant d'électrons le coefficient Peltier sera différent. Dans la configuration représentée dans la figure 5.1a le coefficient Peltier est le coefficient Peltier moyen $\Pi = (\Pi_{\uparrow} + \Pi_{\downarrow})/2$. Dans le cas de la figure 5.1b le coefficient Peltier est le coefficient Peltier des électrons polarisés \uparrow : $\Pi = \Pi_{\uparrow}$. Dans le dernier cas présenté dans la figure 5.1c le coefficient Peltier est : $\Pi = (\Pi_{\uparrow} - \Pi_{\downarrow})/2$. Ce dernier cas est particulier puisqu'il s'agit d'un effet Peltier sans courant de charge, et donc il s'agit du couplage entre le flux de chaleur et un courant de spin pur, ce qui correspond aussi au couplage que l'on obtient avec les magnons.

Courant de spin associé aux magnons.

Les quasi-particules appelées magnons sont des bosons de spin 1 apparaissant dans les matériaux ferromagnétiques en dessous de la température de Curie, et dans les matériaux antiferromagnétiques en dessous de la température de Néel. Les magnons sont les particules associées aux ondes de spin provenant de la propagation d'une perturbation de l'ordre magnétique dans un matériau. Il existe un sous-domaine de la spintronique appelée magnons spintronique [101] dont l'objectif est d'utiliser ces quasi-particules. L'utilisation des magnons permettrait de transporter et de traiter de l'information sans produire d'effet Joule étant donné qu'ils peuvent être manipulés en l'absence de courant de charge.

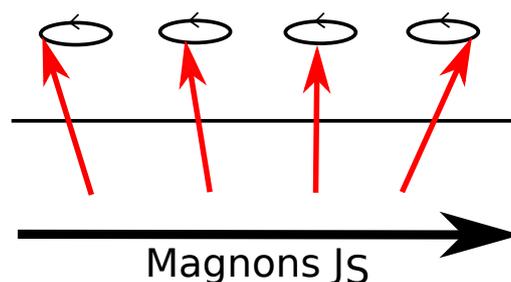


FIGURE 5.2 – Représentation schématique de la propagation d'une onde de spin ou magnon.

Dans la figure 5.2 nous avons représenté schématiquement la propagation d'une onde de spin associée à un courant de spin J_S . Dans un système isolant électrique, les courants de spin ne peuvent pas être transportés par les électrons. Dans ces conditions les magnons sont les seules particules qui participent au courant de spin. Un matériau couramment employé pour étudier le transport des magnons est le grenat de fer et d'yttrium (ou YIG pour Yttrium Iron Garnet) [102] que nous avons utilisé

comme système modèle pour notre étude.

Effets Hall de spin

Pour interagir avec ces courants de spin, il est possible d'utiliser les effets Hall de spin et Hall de spin inverse. Ces effets, qui ont été décrits théoriquement au début des années 70 [103], décrivent le couplage entre un courant de charge et un courant de spin dans un matériau non magnétique. L'article de revue [104] donne une description plus complète de ces effets et de leurs origines. Étant donné que le dispositif que nous avons utilisé pour caractériser un échantillon de YIG fait apparaître ces effets, nous allons en faire une description succincte.

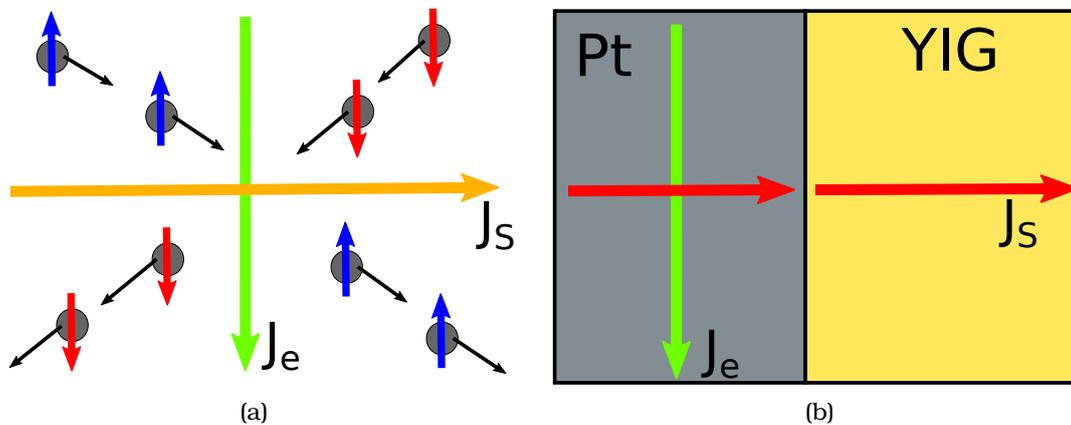


FIGURE 5.3 – (a) Représentation schématisée des effets Hall de spin et Hall de spin inverse. (a) Représentation schématisée des effets Hall de spin et Hall de spin inverse dans le système YIG-Pt.

L'effet Hall de spin décrit la formation d'un flux de spin perpendiculairement au flux d'électron injecté dans le matériau. L'effet Hall de spin inverse décrit l'effet réciproque : la formation d'un flux d'électron lorsqu'un flux de spin est injecté dans le système. Ce couplage est schématisé dans la figure 5.3a où J_e est la densité de courant d'électrons. Horizontalement on observe un flux de spin J_S donné par la flèche jaune et verticalement on observe un flux d'électron J_e décrit par la flèche verte.

Une vue schématisée de ces effets dans le système YIG/Pt est donnée dans la figure 5.3b. L'effet Hall de spin dans le platine induit un flux de spin perpendiculaire au flux d'électrons injecté. Ce flux de spin induit traverse l'interface Pt/YIG créant un flux de spin dans le YIG transporté par les magnons. Cet effet permet donc de créer un flux de magnons dans le YIG. L'effet Hall de spin inverse apparaît quand un flux de spin transporté par les magnons dans le YIG traverse l'interface YIG/Pt et se propage dans le platine induisant un flux d'électron perpendiculairement au flux de spin. Ce couplage entre le flux de spin J_S et le flux de charges J_e est modélisé par la relation :

5.1. Couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur

$$J_e = \frac{2e}{\hbar} \Theta_{SH} J_s \quad (5.1)$$

Avec e la charge de l'électron, \hbar la constante de Planck réduite et Θ_{SH} l'angle Hall de spin qui dépend des matériaux et de l'épaisseur de la couche métallique. Les résultats de la littérature [105, 106] montrent qu'il existe une épaisseur optimale, qui dépend du métal utilisé, pour observer ces effets : elle est de l'ordre de grandeur de quelques nanomètres. Cette dépendance de l'amplitude du couplage en fonction de l'épaisseur de la couche métallique provient de la distance de diffusion des spins dans le métal.

5.1.2 Couplage spin-chaleur

Effets thermoélectriques en présence d'un champ magnétique

Pour étudier les effets de couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur, l'échantillon est soumis à un champ magnétique, ce qui ajoute des effets de couplage supplémentaire. En particulier on voit apparaître des effets transverses, pour lesquels les grandeurs couplées sont mesurées selon des axes perpendiculaires. C'est par exemple le cas de l'effet Hall, pour lequel une tension perpendiculaire au flux d'électron est mesurée en présence d'un champ magnétique. En particulier on voit apparaître les effets Nernst et Ettingshausen décrivant le couplage entre un flux d'électrons et un flux de chaleur perpendiculaires en présence d'un champ magnétique. Ces effets sont étudiés dans le cadre de l'étude du transport dans les matériaux [107].

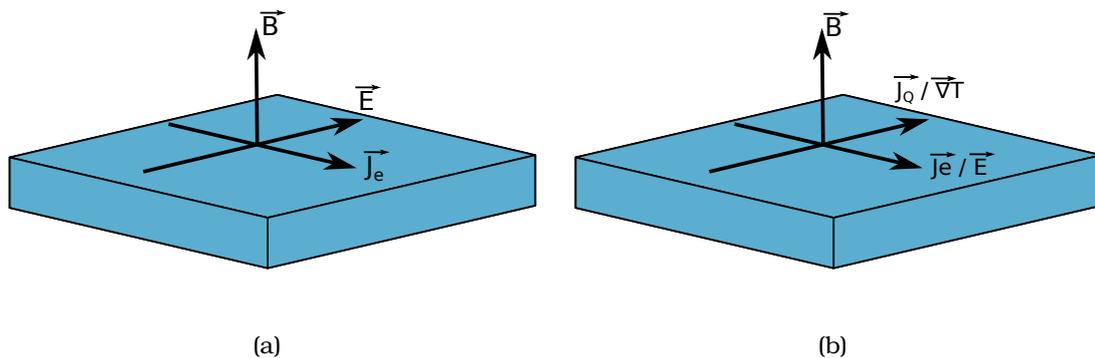


FIGURE 5.4 – (a) Représentation schématique de l'effet Hall. (b) Représentation schématique de l'effet Nernst.

Une représentation schématique des effets Hall et Nernst-Ettingshausen est donnée dans les figures 5.4a et 5.4b. L'effet Nernst est l'apparition d'un champ électrique induit par un gradient thermique et un champ magnétique orthogonaux. L'effet complémentaire, l'effet Ettingshausen correspond à l'apparition d'un flux de chaleur par

5.1. Couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur

un courant électrique et un champ magnétique orthogonaux. Ces effets ne dépendent pas des propriétés de spin de l'électron, ils ne sont donc pas considérés comme des effets provenant du couplage spin-chaleur.

Relations de couplage spin-chaleur

Les relations de couplage, en présence d'un courant polarisé en spin, décrites par Uchida [108] sont obtenues en considérant des propriétés de transport différentes pour les électrons de spin \uparrow et \downarrow . Dans ce modèle les flux de charges J_c et de spin J_s sont donnés par :

$$J_c = \frac{1}{e} \nabla (\sigma_{\uparrow} \mu_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow} \mu_{\downarrow}) + (\sigma_{\uparrow} \alpha_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow} \alpha_{\downarrow}) (-\nabla T) \quad (5.2)$$

$$J_s = \frac{1}{e} \nabla (\sigma_{\uparrow} \mu_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow} \mu_{\downarrow}) + (\sigma_{\uparrow} \alpha_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow} \alpha_{\downarrow}) (-\nabla T) \quad (5.3)$$

σ_{\uparrow} , σ_{\downarrow} , α_{\uparrow} , α_{\downarrow} , μ_{\uparrow} et μ_{\downarrow} sont les conductivités électriques, coefficients Seebeck et potentiels électrochimiques des électrons de spin \uparrow et \downarrow respectivement. En ajoutant le flux de chaleur J_Q on obtient un couplage entre les trois flux J_c , J_s et J_Q avec les potentiels T , μ_{\uparrow} et μ_{\downarrow} . Cette description associée à l'équation de Valet–Fert [109] permet de calculer les valeurs des potentiels μ_{\uparrow} et μ_{\downarrow} en fonction du gradient thermique ∇T . Un modèle similaire est présenté par Yu [110] avec J_{\uparrow} et J_{\downarrow} les flux respectifs des électrons polarisés en spin \uparrow et \downarrow :

$$\begin{pmatrix} J_Q \\ J_{\uparrow} \\ J_{\downarrow} \end{pmatrix} = \frac{1}{q^2} \begin{pmatrix} q^2 T \left(\frac{\kappa}{T} + q (\sigma_{\uparrow} \alpha_{\uparrow}^2 + \sigma_{\downarrow} \alpha_{\downarrow}^2) \right) & qT \sigma_{\uparrow} \alpha_{\uparrow} & qT \sigma_{\downarrow} \alpha_{\downarrow} \\ q \sigma_{\uparrow} \alpha_{\uparrow} & \sigma_{\uparrow} & \sigma_{\uparrow \downarrow} \\ q \sigma_{\downarrow} \alpha_{\downarrow} & \sigma_{\uparrow \downarrow} & \sigma_{\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla T \\ -\nabla \mu_{\uparrow} \\ -\nabla \mu_{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

Avec κ la conductivité thermique du milieu, $q = -e$ la charge de l'électron et $\sigma_{\uparrow \downarrow}$ le coefficient de mélange de spins. La relation entre les flux J_{\uparrow} , J_{\downarrow} , J_s et J_c donnée dans les deux modèles dans le cas où l'on néglige le mélange de spins $\sigma_{\uparrow \downarrow} = 0$ est :

$$\begin{aligned} J_s &= J_{\uparrow} - J_{\downarrow} \\ J_c &= J_{\uparrow} + J_{\downarrow} \end{aligned} \quad (5.5)$$

La matrice de l'équation (5.4) fait clairement apparaître des expressions similaires à la matrice du couplage thermoélectrique donnée dans le premier chapitre par l'équation (1.30).

Dans la littérature on trouve aussi une autre formulation du couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur. La description du couplage entre le flux de spin et le flux

5.1. Couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur

de chaleur par Johnson [111] prend aussi la forme d'un couplage entre trois flux. Les trois flux considérés sont : le flux de chaleur, le flux de charge et le flux de spin. Ce modèle suppose un milieu conducteur électrique dans lequel les électrons participent au flux de spin. Le couplage entre les trois flux est exprimé sous la forme d'une matrice carrée de dimension trois qui décrit les relations entre les flux de charge J_q , de chaleur J_Q et de moment magnétique J_M avec le gradient du potentiel électrique ∇V , le gradient de la température ∇T et le gradient du potentiel d'aimantation $\nabla(-H^*)$. L'expression du potentiel de magnétisation obtenue dans [111] est :

$$-H^* = \frac{\mathcal{M} - \mathcal{M}_0}{\chi} - H \quad (5.6)$$

\mathcal{M} est la densité de moment magnétique, \mathcal{M}_0 est la densité de moment magnétique à champ nul, χ est la susceptibilité magnétique du milieu et H est le champ magnétique appliqué. Il s'agit du potentiel associé à la force qui s'applique sur les dipôles magnétiques [112] induisant un flux J_M de moments magnétiques. Le couplage s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} J_q \\ J_Q \\ J_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{qq} & L_{qQ} & L_{qM} \\ L_{Qq} & L_{QQ} & L_{QM} \\ L_{Mq} & L_{MQ} & L_{MM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla V \\ \nabla T \\ \nabla(-H^*) \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

L'expression des coefficients de la matrice dans le cas d'un métal ferromagnétique est donnée par Johnson [111]. Les matrices données dans les équations (5.7) et (5.4) donnent deux représentations différentes du couplage entre le flux de charge, le flux de spin et le flux de chaleur dans un métal ferromagnétique. Dans le premier cas nous voyons apparaître de manière explicite le potentiel associé aux moments magnétiques H^* , lequel est caché dans le deuxième cas dans les expressions des potentiels électrochimiques μ_\uparrow et μ_\downarrow associés aux électrons de spin \uparrow et \downarrow .

Pour obtenir une description plus complète de ce couplage, on peut se référer aux travaux de Boona et Yu [110, 113] dans lesquels sont décrits les différents effets induits par la présence d'un champ magnétique et par le transport de spin. Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser au couplage entre le flux de chaleur et le flux de magnons dans un isolant électrique. Le transport couplé se simplifie alors sous la forme d'un couplage entre deux flux, et un grand nombre d'effets ne sont pas présents du fait de l'absence de courant électrique.

5.1.3 Le système Pt/YIG

Description du système Pt/YIG

Le système Pt/YIG utilisé comme système modèle est constitué d'une couche de YIG d'épaisseur $15,6 \mu\text{m}$ sur un substrat de GGG (grenat de gadolinium-gallium). Le substrat a pour dimensions latérales $5 \times 7 \text{ mm}$, la couche de YIG est déposée par épitaxie liquide au laboratoire STICC de Brest par Jamal BEN YOUSSEF.

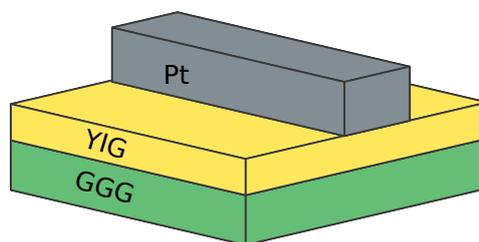


FIGURE 5.5 – Représentation schématique du dispositif YIG/Pt utilisé pour étudier le couplage spin-chaleur.

Une vue schématique du micro dispositif utilisé pour effectuer la mesure des effets de couplage spin-chaleur dans le YIG est représentée dans la figure 5.5. La couche de platine est déposée par pulvérisation cathodique dans la salle blanche du C2N. Les étapes de lithographie permettant d'obtenir la ligne de chauffe sont discutées dans le chapitre 4. L'épaisseur de la couche de platine est d'environ 10 nm afin d'observer les effets Hall de spin et Hall de spin inverse. La couche de platine sert à la fois de source de chaleur, d'injection de spins et de dispositif de mesure.

Description du couplage spin-chaleur dans le système Pt/YIG

La description du couplage entre le flux de spins et le flux de chaleur que nous utilisons est basée sur la description donnée dans l'article [114]. Dans la couche de platine, nous allons uniquement considérer les effets Hall de spin et Hall de spin inverse. Aucun effet de couplage spin-chaleur n'est considéré dans la couche de platine. Cette approximation est justifiée par différents travaux sur le système YIG/Pt concluant que l'effet Nernst dans la couche de platine est négligeable [115] (inférieur à $0,1 \%$ d'autres effets) voire absent [116–118]. Le YIG étant un isolant électrique le flux de spin dans ce matériau provient uniquement des magnons. Sans le flux d'électrons la matrice de couplage décrite dans [111] se simplifie et devient :

5.1. Couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_Q \\ \mathbf{J}_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{QQ} & L_{QM} \\ L_{MQ} & L_{MM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla T \\ \nabla(-H^*) \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

Le terme L_{QQ} correspond à la conductivité thermique du système. La chaleur pouvant être transportée par les phonons et les magnons, ce terme est la somme des conductivités thermiques du réseau et des magnons : $L_{QQ} = \kappa_p + \kappa_m$. Il s'agit d'un terme équivalent à la somme de la conductivité thermique par conduction (κ) et convective ($\alpha^2 \sigma T$) dans le cadre de la thermoélectricité apparaissant dans l'équation (1.30). L_{MM} est un terme décrivant la capacité du système à créer un flux de magnons à partir d'un gradient de champ magnétique. Les termes non diagonaux L_{QM} et L_{MQ} correspondent aux effets de couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur. L_{QM} décrit le flux de chaleur induit par le gradient de champ magnétique et L_{MQ} décrit le flux de magnons induit par le gradient de température. Des travaux théoriques sur le calcul de ces coefficients font apparaître des relations [119] faisant écho aux relations de Wiedemann-Franz [120, 121] qui apparaissent lors du calcul des propriétés de transport des électrons dans les métaux. Cette relation, dans le cas des propriétés thermoélectriques des métaux, est donnée comme justification des limites des performances thermoélectriques de systèmes utilisant les électrons. Il est intéressant de noter qu'une piste envisageable pour augmenter les performances de systèmes thermoélectriques consisterait à utiliser le couplage entre la chaleur et des particules ou quasi-particules autres que les électrons.

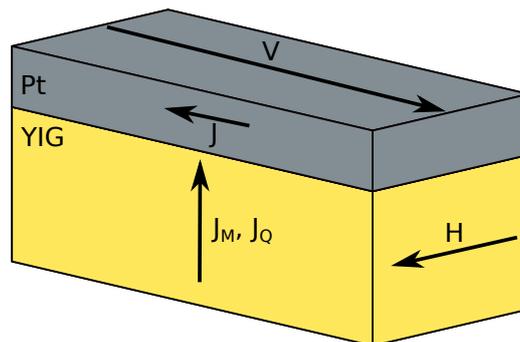


FIGURE 5.6 – Représentation schématique du couplage spin-chaleur dans le système YIG/Pt.

Une représentation du couplage entre le flux de chaleur J_Q et le flux de magnons J_M dans le système présenté dans la figure 5.5 est donnée dans la figure 5.6. L'excitation magnétique, représentée par le champ H , est située dans le plan de la couche de YIG, perpendiculaire aux flux couplés J_Q et J_M . Le flux d'électrons dans le platine est perpendiculaire au flux de magnon J_M traversant l'interface YIG/Pt et au champ H . Dans ce système les propriétés de couplage entre le flux de magnons et la chaleur

dans le YIG sont couplées au transport électrique dans le platine, par effet Hall de spin direct et inverse, permettant l'étude du couplage spin-chaleur par des mesures des propriétés électriques de la ligne de platine.

Observation de l'effet Seebeck de spin

Le couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur fait apparaître deux effets. Le flux de magnons induit par le gradient thermique est appelé effet Seebeck de spin tandis que le flux de chaleur induit par le flux de magnons est appelé effet Peltier de spin. Dans le cas de la mesure de l'effet Seebeck de spin, le flux de magnons est mesuré par effet Hall de spin inverse dans la couche de platine déposée sur le YIG. Dans la littérature cet effet a été mesuré avec un gradient thermique parallèle à l'interface YIG/Pt par Uchida [122] et avec un gradient thermique perpendiculaire à l'interface YIG/Pt par Uchida et Jin [123, 124]. L'utilisation d'un champ magnétique d'orientation variable permet de montrer que le signal est maximal lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe de mesure de la tension [125] ce qui correspond bien au résultat attendu dans le cas de la mesure d'une tension induite par effet Hall de spin inverse. Le gradient thermique peut être imposé par des blocs de cuivre maintenus à différentes températures de part et d'autre de l'échantillon [122–124] ou par effet Joule dans la ligne de platine [125, 126] utilisée pour la mesure par effet Hall de spin inverse du flux de magnons. Cette dernière configuration permet d'utiliser la ligne de platine à la fois comme excitation et comme dispositif de mesure. Cette double fonctionnalité est obtenue par étude de la seconde harmonique de la tension lorsqu'un courant alternatif parcourt la ligne de chauffe. La contribution à la seconde harmonique de l'effet Joule induit un gradient thermique dans le YIG, dont le couplage avec le flux de magnons est détecté sous la forme d'une tension induite par effet Hall de spin inverse, à la seconde harmonique. Des travaux sur l'amplitude du signal Seebeck de spin en fonction de l'épaisseur de la couche de YIG par Kehlberger [127] ont permis de montrer que le signal augmente avec l'épaisseur jusqu'à une épaisseur où le signal sature. Cette saturation s'explique par la longueur de propagation L_M des magnons dans le matériau. À basse température (dizaines de kelvins) cette longueur atteint plusieurs micromètres tandis qu'elle n'est que d'une centaine de nanomètres à température ambiante. L'effet Seebeck de spin ne dépend donc que du gradient thermique présent sur quelques centaines de nanomètres à proximité de l'interface YIG-Pt.

Cette mesure est représentée dans la figure 5.7a. Un gradient thermique ∇T est imposé sur le système YIG/Pt en imposant les températures T_1 et T_2 . Le flux de magnons couplé à ce gradient thermique est noté J_M . La longueur de propagation des magnons est noté L_M : seuls les magnons générés à une distance inférieure à L_M de l'interface interagissent avec le platine et donc participent à la génération de la ten-

5.1. Couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur

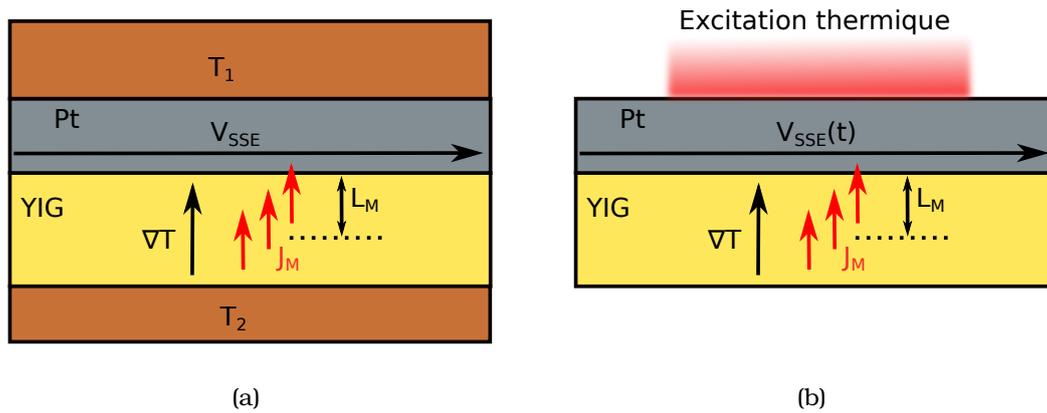


FIGURE 5.7 – (a) Représentation schématique de la mesure de l’effet spin Seebeck par la mesure de la tension V_{SSE} associée au flux de magnons J_M induite par effet spin Hall dans la couche de platine. (b) Représentation schématique de la mesure en fonction du temps. L’excitation thermique représentée est obtenue avec un laser et la tension V_{SSE} est mesurée en fonction du temps.

sion induite par effet Hall de spin V_{SSE} (SSE = Spin Seebeck Effect). Des mesures en fonction du temps, représentées schématiquement dans la figure 5.7b, ont été réalisées par Agrawal [128, 129] et Roschewsky [130]. Ces travaux montrent une montée rapide de la tension Seebeck de spin V_{SSE} avec une constante de temps de l’ordre de la centaine de nanosecondes. Ce temps caractéristique, analysé par Agrawal [129], est compatible avec le temps de diffusion de la chaleur sur la longueur de propagation des magnons L_M . Le temps de montée du signal Seebeck de spin correspond donc au temps de mise à l’équilibre de la température dans le YIG sur la distance de propagation des magnons. Ces résultats confirment que la tension mesurée dépend du gradient thermique situé juste sous l’interface YIG-Pt, à une distance inférieure à la longueur de propagation des magnons.

Observation de l’effet Peltier de spin

L’effet Peltier de spin décrit le flux de chaleur induit par un flux de spin. Pour observer cet effet, il est nécessaire d’injecter un flux de spin dans le YIG, ce qui peut être réalisé par effet Hall de spin à l’interface entre une couche de YIG et une couche de platine. La mesure du gradient thermique, induit par le flux de magnons, a été obtenue à partir d’une mesure locale de la température avec des thermocouples par Flipse [131, 132] ou bien par imagerie thermique de l’échantillon par Daimon [133, 134]. Ces deux configurations sont représentées dans les figures 5.8a et 5.8b avec ∇T le gradient thermique imposé par le flux de magnons J_M résultant de l’effet Hall de spin inverse avec une densité de courant électrique J parcourant la couche mince de platine. Dans les deux cas, on retrouve la séparation de la contribution ohmique de la contribution Peltier de spin par la séparation de la première et de la

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

deuxième harmonique de la réponse. La première harmonique de la réponse provient de l'effet Peltier de spin tandis que la seconde harmonique provient de l'effet Joule.

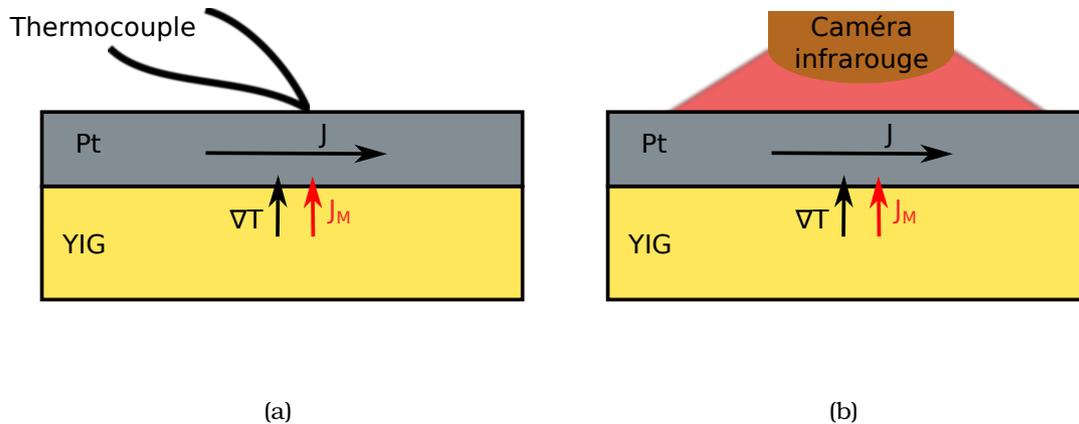


FIGURE 5.8 – Mesure de l'effet spin Peltier avec un thermocouple (a) et avec une caméra thermique (b).

Les travaux sur l'observation de l'effet Peltier de spin par Daimon [133] permettent de montrer une différence importante entre la distribution de la chaleur par l'effet Peltier de spin mesurée dans la première harmonique de la réponse thermique et dans celle provenant de l'effet Joule extraite de la seconde harmonique de la réponse thermique. L'étalement dans le plan des couches de la chaleur provenant de l'effet Joule est large et est d'autant plus large que la fréquence de l'excitation est faible, tandis que celle provenant de l'effet Peltier de spin est localisée sur la ligne de platine, quelle que soit la fréquence du courant électrique parcourant la piste de platine. Cette différence s'explique par la différence entre les distributions des sources thermiques pour les deux effets. L'effet Joule se comporte comme un monopôle thermique situé au niveau de la ligne de platine tandis que l'effet Peltier de spin se comporte comme un dipôle thermique espacé par la longueur de propagation des magnon L_m . L'orientation de ce dipôle thermique est dépendant du sens de propagation des magnons imposé par l'effet Hall de spin inverse, qui peut être positif ou négatif selon les orientations respectives de l'excitation magnétique H et de la densité de courant électrique J .

Nous avons représenté la réponse thermique provenant de l'effet Joule dans la figure 5.9a et de l'effet Peltier de spin pour deux sens opposés de l'excitation magnétique H dans les figures 5.9b et 5.9c.

5.2 Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

La réponse thermique d'un système YIG/Pt a déjà été étudiée dans la littérature pour séparer les contributions provenant de l'effet Joule et de l'effet Peltier de spin, qui sont extraites de la deuxième et de la première harmonique respectivement. Nous allons opérer de manière similaire en prenant en compte la réponse en température

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

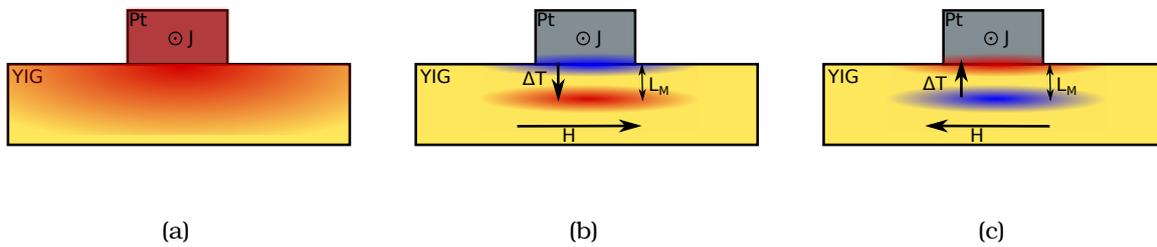


FIGURE 5.9 – Représentation de la distribution des sources de chaleur lors d’une mesure de l’effet Peltier de spin.

du système lorsqu’un courant alternatif parcourt la ligne de platine. De plus nous allons déterminer un spectre en fonction de la fréquence alors que les mesures dans la littérature sont obtenues à fréquence fixe. Les effets thermiques à considérer sont l’effet Joule et l’effet Peltier de spin. Nous allons décrire la réponse en tension à partir de la réponse en température du système. La réponse en tension du système est décrite par trois phénomènes : la réponse ohmique isotherme, l’effet des variations en température du platine sur la réponse ohmique et la tension induite par effet Hall de spin par les magnons à travers l’interface YIG/Pt. Ce modèle sera ensuite utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux.

5.2.1 Description du système en régime harmonique

Décomposition harmonique de la réponse

Nous allons étudier la réponse en tension de la piste de platine lorsqu’un courant alternatif la parcourt. Cette mesure est similaire à la mesure trois oméga que nous avons présentée dans le chapitre précédent qui permet d’étudier les propriétés thermiques du substrat. Dans le cas du système YIG-Pt la couche de YIG n’est pas passive et les effets Seebeck de spin et Peltier de spin doivent être pris en compte. Le courant parcourant la ligne de platine est de la forme :

$$I(t) = I_1 \cos(\omega t) \quad (5.9)$$

Avec ω la fréquence angulaire de l’excitation du courant. La réponse en température du système peut alors être décomposée sous la forme d’une série de Fourier :

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

$$T(x, y, z, t) = T_0(x, y, z) + T_1(x, y, z) \frac{e^{j\omega t}}{2} + \bar{T}_1(x, y, z) \frac{e^{-j\omega t}}{2} + T_2(x, y, z) \frac{e^{2j\omega t}}{2} + \bar{T}_2(x, y, z) \frac{e^{-2j\omega t}}{2} + \dots + T_n(x, y, z) \frac{e^{nj\omega t}}{2} + \bar{T}_n(x, y, z) \frac{e^{-nj\omega t}}{2} + \dots \quad (5.10)$$

L'effet Joule induit des excitations thermiques sur la composante DC et la deuxième harmonique qui sont proportionnelles au carré de l'amplitude du courant. Les effets thermiques de l'effet Peltier de spin peuvent provenir du flux de magnons injecté dans la couche de YIG par effet Hall de spin à l'interface YIG-Pt ou du gradient du champ magnétique imposé par le courant parcourant la ligne de platine. Ces deux effets thermiques sont linéaires avec le courant et pourront donc être séparés de la réponse Joule, qui est proportionnelle au carré du courant. Les termes de la série de Fourier de la température peuvent être séparés selon l'origine de l'excitation thermique (Joule ou Peltier de spin) :

$$T(x, y, z, t) = T_{0,Joule}(x, y, z) + T_{2,Joule}(x, y, z) \frac{e^{2j\omega t}}{2} + \bar{T}_{2,Joule}(x, y, z) \frac{e^{-2j\omega t}}{2} + T_{0,Peltier}(x, y, z) + T_{1,Peltier}(x, y, z) \frac{e^{j\omega t}}{2} + \bar{T}_{1,Peltier}(x, y, z) \frac{e^{-j\omega t}}{2} + T_{2,Peltier}(x, y, z) \frac{e^{2j\omega t}}{2} + \bar{T}_{2,Peltier}(x, y, z) \frac{e^{-2j\omega t}}{2} + \dots + T_{n,Peltier}(x, y, z) \frac{e^{nj\omega t}}{2} + \bar{T}_{n,Peltier}(x, y, z) \frac{e^{-nj\omega t}}{2} + \dots \quad (5.11)$$

Avec :

$$\begin{aligned} T_{0,Joule}(x, y, z) &\propto I^2 \\ T_{2,Joule}(x, y, z) &\propto I^2 \\ T_{n,Peltier}(x, y, z) &\propto I \end{aligned} \quad (5.12)$$

Excitation thermique par l'effet Joule

L'excitation thermique provenant de l'effet Joule est identique à celle décrite dans le chapitre précédent dans le cadre de la mesure trois oméga. La solution donnée par l'équation 4.4 est :

$$T(x_0, z_0, \omega) = \int_{x=x_0-b}^{x=x_0+b} \int_{y=-\infty}^{y=\infty} \frac{s}{2\pi\kappa} \frac{\exp\left(-q\sqrt{x^2+y^2+z_0^2}\right)}{\sqrt{x^2+y^2+z_0^2}} dy dx \quad (5.13)$$

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

La température moyenne est donnée par l'équation 4.10 :

$$\langle T(\omega) \rangle_{x=-b,b} = \int_0^{\infty} \frac{RI^2}{2\pi\kappa l (\eta b)^2} \frac{\sin^2(\eta b)}{\sqrt{q^2 + \eta^2}} d\eta \quad (5.14)$$

Une autre donnée intéressante est le gradient de température proche de l'interface YIG-Pt. Dans le modèle de la mesure trois oméga, le gradient de température au niveau de la piste chauffante est donné par la puissance de chauffe par effet Joule divisée par la conductivité thermique :

$$\frac{\partial T}{\partial z}(z=0) = \frac{RI^2}{2bl\kappa} \quad (5.15)$$

Avec l la longueur de la ligne de chauffe et $2b$ sa largeur. On remarque que le gradient de température est indépendant de la fréquence.

Couplage entre la réponse thermique et la réponse électrique

Le couplage entre la réponse thermique et la réponse électrique se fait selon deux mécanismes. Le premier mécanisme est la variation de la résistance du platine qui intervient dans le calcul de la réponse lors d'une mesure trois oméga. La réponse en tension $V(t)$ pour l'excitation thermique ($T(x,y,z,t)$) donnée dans (5.10) est :

$$V(t) = R_r I + \frac{\partial R}{\partial T} I \langle T(x,y,z,t) - T_r \rangle_{Pt} + \alpha \langle \frac{\partial T(x,y,z,t)}{\partial z} \rangle_{YIG} \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} V(t) = R_r I + \frac{\partial R}{\partial T} I \langle T_0 - T_r \rangle_{Pt} + \alpha \langle \frac{\partial T_0}{\partial z} \rangle_{YIG} + \\ \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\partial R}{\partial T} I \left(\langle T_n \rangle_{Pt} \frac{e^{nj\omega t}}{2} + \langle \bar{T}_n \rangle_{Pt} \frac{-e^{-nj\omega t}}{2} \right) \frac{e^{j\omega t} + e^{-j\omega t}}{2} + \right. \\ \left. \alpha \langle \frac{\partial T_n}{\partial z} \rangle_{YIG} \frac{e^{nj\omega t}}{2} + \alpha \langle \frac{\partial \bar{T}_n}{\partial z} \rangle_{YIG} \frac{e^{-nj\omega t}}{2} \right] \quad (5.17) \end{aligned}$$

R_r est la résistance de la ligne de chauffe à la température T_r qui est la température du système à courant nul. La valeur moyenne calculée sur la piste de platine est notée $\langle \rangle_{Pt}$. La valeur moyenne dans le YIG sous la piste de platine sur une profondeur L_M est notée $\langle \rangle_{YIG}$. L'effet Joule induit des réponses thermiques sur les harmoniques 0 et 2. Les réponses en tension associées sont donc quadratiques pour les harmoniques 0 et 2 et cubiques pour les harmoniques 1 et 3. La réponse cubique à la troisième harmonique est la réponse étudiée lors d'une mesure trois oméga. La deuxième harmonique (en $e^{2j\omega t}$) de la réponse en tension est donc donnée par :

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

$$V_2(\omega) = \alpha \left(\left\langle \frac{\partial T_{2,Joule}}{\partial z} \right\rangle_{YIG} + \left\langle \frac{\partial T_{2,Peltier}}{\partial z} \right\rangle_{YIG} \right) + \frac{\partial R}{\partial T} I (\langle T_{1,Peltier} \rangle_{Pt} + \langle T_{3,Peltier} \rangle_{Pt}) \quad (5.18)$$

Les termes de la seconde harmonique sont linéaires ou quadratiques par rapport au courant. Le terme linéaire dans la seconde harmonique provient de la mesure par effet Seebeck de la seconde harmonique de la température Peltier : $\alpha \left\langle \frac{\partial T_{2,Peltier}}{\partial z} \right\rangle_{YIG} \propto I$. Les autres termes sont quadratiques par rapport au courant. Dans la troisième harmonique (en $e^{3j\omega t}$) de la réponse, on trouve des termes linéaires, quadratiques et cubiques par rapport au courant :

$$V_3(\omega) = \alpha \left\langle \frac{\partial T_{3,Peltier}}{\partial z} \right\rangle_{YIG} + \frac{\partial R}{\partial T} I (\langle T_{2,Joule} \rangle_{Pt} + \langle T_{2,Peltier} \rangle_{Pt} + \langle T_{4,Peltier} \rangle_{Pt}) \quad (5.19)$$

La partie cubique de la réponse dans la troisième harmonique est la réponse calculée dans le cadre de la réponse trois oméga : $\frac{\partial R}{\partial T} I \langle T_{2,Joule} \rangle_{Pt} \propto I^3$. La réponse linéaire est la mesure Seebeck de la troisième harmonique de la température Peltier : $\alpha \left\langle \frac{\partial T_{3,Peltier}}{\partial z} \right\rangle_{YIG} \propto I$.

5.2.2 Champ magnétique induit par la ligne de platine

Effets thermiques associés au gradient du champ magnétique.

Le couplage entre le flux de chaleur et le flux de magnons dans un isolant magnétique est donné dans l'équation (5.8) en fonction de deux potentiels : la température et le gradient de champ magnétique. L'utilisation du gradient de champ magnétique comme potentiel pour des particules transportant un moment magnétique est décrite par Torrey [112] et Johnson [111]. Pour décrire les effets Seebeck de spin et Peltier de spin, nous allons nous intéresser au champ magnétique induit par la ligne de chauffe dans la couche de YIG.

Calcul du champ magnétique d'un fil infini à l'interface YIG/Pt

Le courant alternatif injecté dans la ligne de platine va induire un champ magnétique dans le système. Le potentiel vecteur d'un fil infini dans l'air en ($z = 0, x = 0$) selon l'axe y est :

$$\mathbf{A} = -\frac{\mu_A I}{4\pi} \ln(x^2 + z^2) \mathbf{u}_y \quad (5.20)$$

Avec μ_A la permittivité magnétique de l'air. Le champ magnétique calculé à partir

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

du potentiel vecteur est :

$$\mathbf{H} = \frac{\nabla \times \mathbf{A}}{\mu_A} \quad (5.21)$$

Pour calculer le champ magnétique dans le système YIG/Pt, nous allons utiliser la méthode des images. Cette méthode consiste à trouver une solution du potentiel vecteur \mathbf{A} avec les conditions aux limites par l'ajout de courants virtuels. Dans le cas du système YIG/Pt on néglige l'influence du platine et on considère un système composé de YIG pour $z < 0$ et d'air pour $z > 0$. Dans ces conditions on cherche deux solutions pour le potentiel, la solution dans l'air est \mathbf{A}_A tandis que la solution dans le YIG est \mathbf{A}_Y . Les positions des courants virtuels sont choisies en fonction de la symétrie du système et doivent être situées en dehors de la région de l'espace dans laquelle nous cherchons à calculer le potentiel. Dans notre cas nous allons chercher les solutions pour un courant selon y en $z = w$ et $x = 0$. Cette configuration décrit un courant situé au-dessus de l'interface entre l'air et le YIG. Dans le cas sans YIG, la solution pour le potentiel est :

$$\mathbf{A} = -\frac{\mu_A I}{4\pi} \ln\left((z-w)^2 + x^2\right) \mathbf{u}_y \quad (5.22)$$

En prenant en compte la symétrie du système on ajoute un courant virtuel en $(z = -w, x = 0)$ d'amplitude I_A pour le calcul de \mathbf{A}_A de même pour le calcul de \mathbf{A}_Y on considère un courant d'amplitude I_Y en $(z = w, x = 0)$. Dans ces conditions les potentiels sont :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_A &= -\frac{\mu_A I}{4\pi} \ln\left((z-w)^2 + x^2\right) \mathbf{u}_y - \frac{\mu_A I_A}{4\pi} \ln\left((z+w)^2 + x^2\right) \mathbf{u}_y \\ \mathbf{A}_Y &= -\frac{\mu_A I_Y}{4\pi} \ln\left((z-w)^2 + x^2\right) \mathbf{u}_y \end{aligned} \quad (5.23)$$

Les représentations schématiques des courants pour le calcul du potentiel vecteur dans l'air \mathbf{A}_A et dans le YIG \mathbf{A}_Y sont données dans les figures 5.10a et 5.10b.

Les conditions aux limites à l'interface entre le YIG et l'air ($z = 0$) sont : la continuité du potentiel vecteur \mathbf{A} et la continuité de la composante dans le plan de l'interface de l'excitation magnétique H_x . Ces conditions s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_A(z=0) &= \mathbf{A}_Y(z=0) \\ H_{xA}(z=0) &= -\frac{\partial A_{yA}}{\mu_A \partial z}(z=0) = H_{xY}(z=0) = -\frac{\partial A_{yY}}{\mu_Y \partial z}(z=0) \end{aligned} \quad (5.24)$$

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

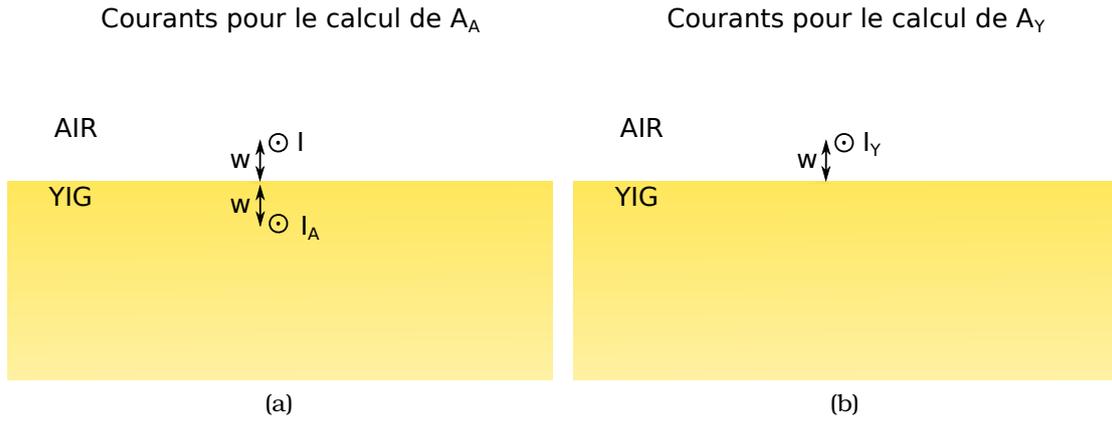


FIGURE 5.10 – Position des courants pour le calcul de A_A (a) et A_Y (b).

Le système d'équations sur les courants est :

$$\begin{aligned} I + I_A &= I_Y \\ \frac{I - I_A}{\mu_A} &= \frac{I_Y}{\mu_Y} \end{aligned} \quad (5.25)$$

Dont les solutions sont :

$$\begin{aligned} I_A &= \frac{\mu_Y - \mu_A}{\mu_Y + \mu_A} I \\ I_Y &= \frac{2\mu_Y}{\mu_Y + \mu_A} I \end{aligned} \quad (5.26)$$

Les solutions pour A_z , B_x et B_y dans le YIG sont tracées dans la figure 5.11.

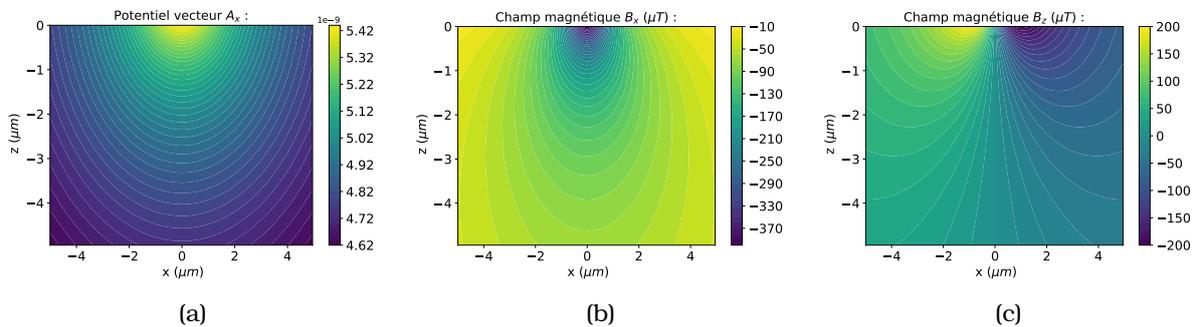


FIGURE 5.11 – Carte du potentiel vecteur A , de la composante selon x et z (B_x et B_z) du champ magnétique dans le YIG en dessous d'un fil courant.

Pour nos calculs nous avons choisi une permittivité magnétique pour le YIG de $\mu_Y = 60\mu_0$ en accord avec les mesures de Tsutaoka [135] avec μ_0 la permittivité magnétique du vide $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{T.m.A}^{-1}$. La permittivité magnétique de l'air est approchée par

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

la permittivité magnétique du vide $\mu_A = \mu_0$. Le fil de courant est situé à une distance $w = 1 \mu\text{m}$ au-dessus de l'interface YIG-air et il est parcouru par un courant $I = 1 \text{mA}$.

Calcul du champ magnétique d'une piste de courant

Le champ magnétique induit par une piste de largeur $2b$ et d'épaisseur t parcourue par un courant est obtenu en intégrant le champ induit par un fil sur les dimensions de la piste. L'intégration du potentiel vecteur s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_f(x-x_0, z-z_0) &= -\frac{\mu I}{4\pi} \ln\left((x-x_0)^2 + (z-z_0)^2\right) \mathbf{u}_y \\ \mathbf{A}_p(x, z) &= \int_{x_1}^{x_2} \int_{z_1}^{z_2} \mathbf{A}_f(x-x_0, z-z_0) dx_0 dz_0 \end{aligned} \quad (5.27)$$

Avec x_1, x_2, z_1, z_2 les coordonnées définissant les limites de la piste de courant. Les composantes du champ magnétique B sont données par :

$$\begin{aligned} B_x(x, z) &= -\frac{\partial A_y}{\partial z} \\ B_z(x, z) &= \frac{\partial A_y}{\partial x} \end{aligned} \quad (5.28)$$

En combinant ces expressions avec les expressions données dans l'équation (5.27) et en passant la dérivation sous l'intégrale on obtient :

$$\begin{aligned} B_x(x, z) &= -\int_{x_1}^{x_2} \int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial A_y f}{\partial z}(x-x_0, z-z_0) dx_0 dz_0 \\ B_z(x, z) &= \int_{x_1}^{x_2} \int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial A_y f}{\partial x}(x-x_0, z-z_0) dx_0 dz_0 \end{aligned} \quad (5.29)$$

Et donc :

$$\begin{aligned} B_x(x, z) &= -\int_{x_1}^{x_2} [A_f(x-x_0, z-z_0)]_{z_1}^{z_2} dx_0 \\ B_z(x, z) &= \int_{z_1}^{z_2} [A_f(x-x_0, z-z_0)]_{x_1}^{x_2} dz_0 \end{aligned} \quad (5.30)$$

L'expression de A_f est donnée dans l'équation (5.27) ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
 B_x(x, z) &= \frac{\mu J}{4\pi} \left[\left[(x - x_0) \left(\ln \left((x - x_0)^2 + (z - z_0)^2 \right) - 2 \right) + 2(z - z_0) \arctan \left(\frac{x - x_0}{z - z_0} \right) \right] \right]_{z_1}^{z_2} \Bigg|_{x_1}^{x_2} \\
 B_z(x, z) &= -\frac{\mu J}{4\pi} \left[\left[(z - z_0) \left(\ln \left((x - x_0)^2 + (z - z_0)^2 \right) - 2 \right) + 2(x - x_0) \arctan \left(\frac{z - z_0}{x - x_0} \right) \right] \right]_{z_1}^{z_2} \Bigg|_{x_1}^{x_2} \quad (5.31)
 \end{aligned}$$

Ces expressions donnent les valeurs du champ magnétique induit par un flux de courant rectangulaire. Nous avons associé ces résultats avec la méthode des images permettant de calculer le champ magnétique dans le YIG lorsqu'une piste de courant est présente à l'interface entre le YIG et l'air. Les composantes selon x et selon z du champ magnétique B sont données dans les figures 5.12a et 5.12b.

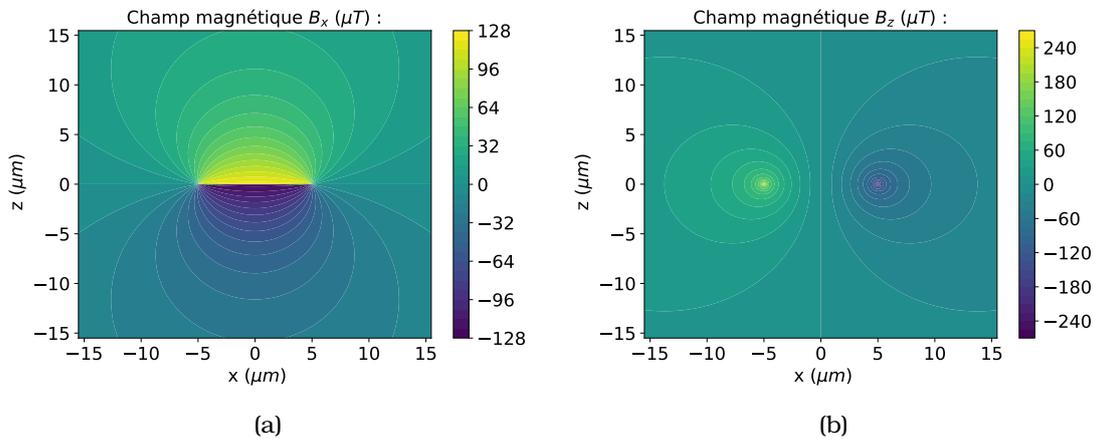


FIGURE 5.12 – Carte des composantes selon x (a) et selon z (b) du champ magnétique B .

Les paramètres utilisés pour ces calculs sont identiques à ceux que nous avons utilisés pour les résultats présentés dans la figure 5.11.

Calcul du champ magnétique dans une couche mince de YIG

Les calculs précédents supposent l'approximation d'une couche de YIG qui soit infinie. Dans le cas de l'échantillon que nous avons étudié, le YIG se présente sous la forme d'une couche mince d'épaisseur $t_Y = 15,6 \mu\text{m}$ sur un substrat de GGG. Pour calculer le champ magnétique par la méthode des images dans ce dispositif nous allons calculer les potentiels vecteurs dans l'air A_A dans le YIG A_Y et dans le GGG A_G . En ajoutant des courants virtuels pour prendre en compte la géométrie du système nous obtenons :

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

$$\begin{aligned}
 A_A &= -\frac{\mu_A I}{4\pi} \ln \left((z-w)^2 + x^2 \right) \mathbf{u}_y - \frac{\mu_A}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} I_{A,n} \ln \left((z+w+2.n.t_Y)^2 + x^2 \right) \mathbf{u}_y \\
 A_Y &= -\frac{\mu_A}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} I_{Y,n}^+ \ln \left((z-w-2.n.t_Y)^2 + x^2 \right) \mathbf{u}_y - \frac{\mu_A}{4\pi} \sum_{n=1}^{\infty} I_{Y,n}^- \ln \left((z+w+2.n.t_Y)^2 + x^2 \right) \mathbf{u}_y \\
 A_G &= -\frac{\mu_A}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} I_{G,n} \ln \left((z-w-2.n.t_Y)^2 + x^2 \right) \mathbf{u}_y \quad (5.32)
 \end{aligned}$$

Les positions des courants virtuels pour les calculs de A_A , A_Y et A_G sont représentés dans la figure 5.13. Nous avons représenté la position du courant réel par un point situé à une distance w au-dessus de la couche de YIG. Les courants virtuels pour le calcul de A_A sont tous situés en dessous de l'interface YIG-Air séparés par une distance $2t_Y$ avec un premier courant à une distance w en dessous de l'interface YIG-Air.

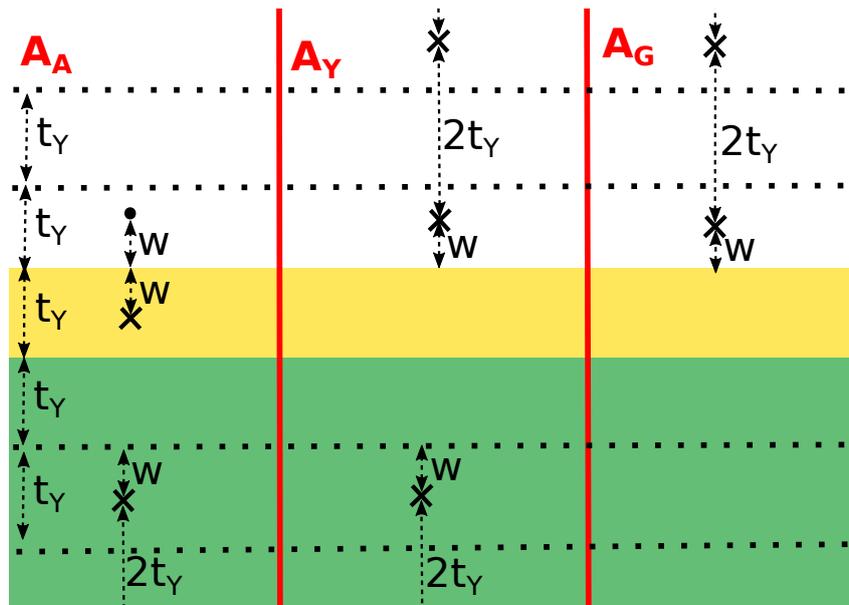


FIGURE 5.13 – Carte des composantes selon x (a) et selon z (b) du champ magnétique B .

Pour le calcul du potentiel vecteur dans la couche de YIG nous faisons intervenir des courants virtuels au-dessus et en dessous de la couche de YIG. Tous les courants sont séparés par une distance $2t_Y$ avec le premier au-dessus à une distance w de l'interface YIG-Air tandis que le premier en dessous est à une distance $t_Y + w$ de l'interface YIG-GGG. Finalement les courants pour le calcul de A_G sont situés au-dessus de la couche de YIG séparés par une distance $2t_Y$ avec le premier courant à une distance w de l'interface YIG-Air. Les conditions aux limites aux interfaces YIG-Air et YIG-GGG sont alors :

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

$$\begin{aligned}
 A_A(z=0) &= A_Y(z=0) \\
 H_{xA}(z=0) &= -\frac{\partial A_{yA}}{\mu_A \partial z}(z=0) = H_{yY}(z=0) = -\frac{\partial A_{yY}}{\mu_Y \partial z}(z=0) \\
 A_Y(z=-t_Y) &= A_G(z=-t_Y) \\
 H_{xG}(z=-t_Y) &= -\frac{\partial A_{yG}}{\mu_G \partial z}(z=-t_Y) = H_{yY}(z=-t_Y) = -\frac{\partial A_{yY}}{\mu_Y \partial z}(z=-t_Y)
 \end{aligned} \tag{5.33}$$

Ce qui donne le système d'équations sur les courants virtuels suivant :

$$\begin{aligned}
 I + I_{A,0} &= I_{Y,0}^+ \\
 \mu_Y (I - I_{A,0}) &= \mu_A I_{Y,0}^+ \\
 \text{Pour } n \geq 1 : I_{A,n} &= I_{Y,n}^+ + I_{Y,n}^- \\
 \text{Pour } n \geq 1 : -\mu_Y I_{A,n} &= \mu_A (I_{Y,n}^+ - I_{Y,n}^-) \\
 I_{Y,n}^+ + I_{Y,n+1}^- &= I_{G,n} \\
 \mu_G (I_{Y,n}^+ - I_{Y,n+1}^-) &= \mu_Y I_{G,n}
 \end{aligned} \tag{5.34}$$

Les deux premières équations forment un système d'équations identique au système d'équations (5.25). Les solutions du système d'équations sont pour $n \geq 0$:

$$\begin{aligned}
 I_{A,0} &= \frac{\mu_Y - \mu_A}{\mu_Y + \mu_A} I \\
 I_{A,n+1} &= \left(\frac{\mu_G - \mu_Y}{\mu_G + \mu_Y} \right)^{n+1} \left(\frac{\mu_A - \mu_Y}{\mu_A + \mu_Y} \right)^n \frac{4\mu_Y \mu_A I}{(\mu_Y + \mu_A)^2} \\
 I_{Y,n}^+ &= \left(\frac{\mu_G - \mu_Y}{\mu_G + \mu_Y} \right)^n \left(\frac{\mu_A - \mu_Y}{\mu_A + \mu_Y} \right)^n \frac{2\mu_Y I}{\mu_Y + \mu_A} \\
 I_{Y,n+1}^- &= \left(\frac{\mu_G - \mu_Y}{\mu_G + \mu_Y} \right)^{n+1} \left(\frac{\mu_A - \mu_Y}{\mu_A + \mu_Y} \right)^n \frac{2\mu_Y I}{\mu_Y + \mu_A} \\
 I_{G,n} &= \left(\frac{\mu_G - \mu_Y}{\mu_G + \mu_Y} \right)^n \left(\frac{\mu_A - \mu_Y}{\mu_A + \mu_Y} \right)^n \frac{4\mu_Y \mu_G I}{(\mu_Y + \mu_A)(\mu_Y + \mu_G)}
 \end{aligned} \tag{5.35}$$

Ce modèle permet de prendre en compte l'épaisseur finie de la couche de YIG dans le calcul du champ magnétique et donc d'obtenir des valeurs plus réalistes.

Les paramètres utilisés pour ces calculs sont identiques à ceux que nous avons utilisés pour les résultats présentés dans les figures 5.11 et 5.12 avec l'ajout de la permittivité magnétique du substrat de GGG approchée par $\mu_G = \mu_0$ en accord avec les mesures de Bedyukh [136]. Les valeurs de champ magnétique obtenues dans le YIG juste en dessous de la piste de courant atteignent des valeurs de $200 \mu\text{T}$ ce qui correspond à des valeurs de champ magnétique de l'ordre de 33 mOe . Ces valeurs

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

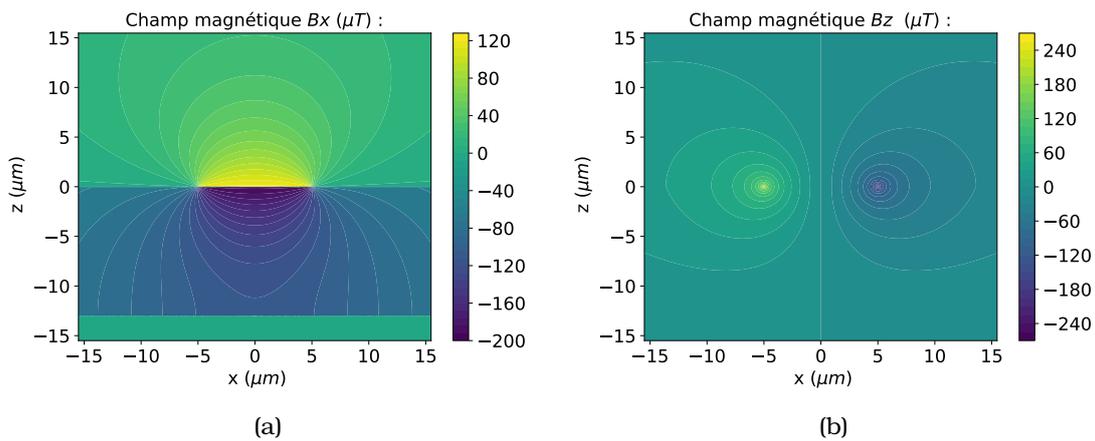


FIGURE 5.14 – Carte des composantes selon x (a) et selon z (b) du champ magnétique B .

permettent de montrer que le champ magnétique induit par la ligne de platine est faible par rapport au champ coercitif mesuré par Mallmann [137].

5.2.3 Résultats expérimentaux

Comportement de la troisième harmonique

Nous avons mesuré la réponse de la troisième harmonique en fonction de la fréquence du courant pour différentes valeurs d'amplitude du courant. Les mesures pour les amplitudes de courant $I = 0,5\text{ mA}$, $I = 0,65\text{ mA}$, $I = 0,85\text{ mA}$ et $I = 1\text{ mA}$ sont tracées dans la figure 5.15. L'amplitude de la réponse semble identique à la réponse attendue dans le cas d'une mesure trois oméga classique. L'allure de la courbe est une droite dont la pente augmente avec l'amplitude du courant qui est injecté dans la piste de platine.

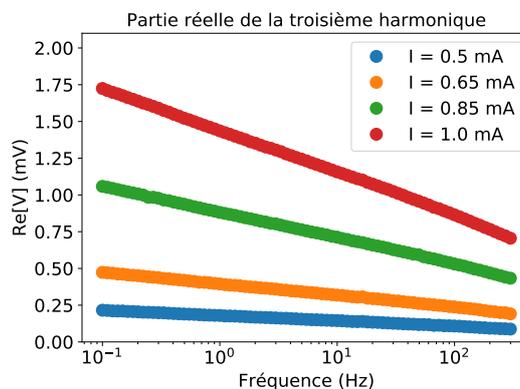


FIGURE 5.15 – Troisième harmonique de la réponse en tension en fonction de la fréquence de l'excitation pour quatre amplitudes de courant d'excitation différentes.

Pour séparer les différentes contributions du signal à la troisième harmonique, la réponse en fonction de l'amplitude du courant est ajustée pour chaque fréquence par

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

un polynôme de degré 3 avec un terme constant nul, en accord avec le modèle donné dans l'équation (5.19).

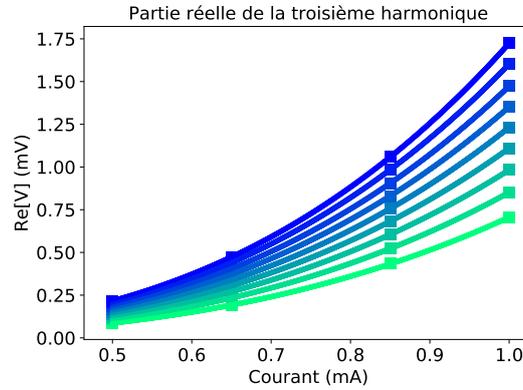


FIGURE 5.16 – Troisième harmonique de la réponse en tension en fonction de l'amplitude du courant injecté, pour différentes fréquences de mesure. Les points de mesure sont donnés par les carrés et l'ajustement par le polynôme est tracé avec des points. La couleur varie du bleu (basse fréquence) au vert (haute fréquence) en fonction de la fréquence de l'excitation.

La mesure en fonction de l'amplitude du courant et son ajustement par un polynôme de degré 3 sont tracés dans la figure 5.16. Les trois paramètres d'ajustement décrivent la réponse linéaire (en Ω), la réponse quadratique (en $\Omega.A^{-1}$) et la réponse cubique (en $\Omega.A^{-2}$). Ces trois paramètres sont donnés en fonction de la fréquence dans les figures 5.17a, 5.17b et 5.17c.

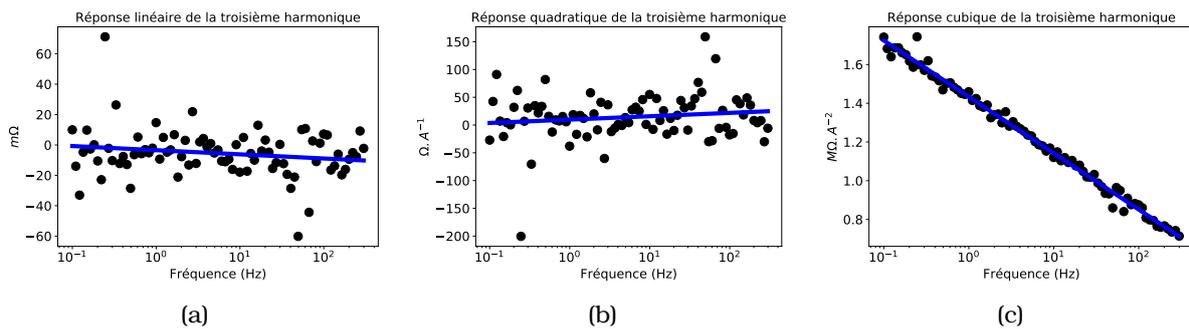


FIGURE 5.17 – Séparation des composantes linéaire (a) quadratique (b) et cubique (c) dans la réponse de la troisième harmonique.

Les réponses linéaire et quadratique en fonction de la fréquence données dans les figures 5.17a et 5.17b semblent être nulles. Au contraire, la réponse cubique tracée dans la figure 5.17c a l'allure d'une droite. Ce résultat permet de montrer que la réponse de la troisième harmonique est complètement dominée par l'effet Joule et correspond au résultat d'une mesure trois oméga classique.

Comportement de la deuxième harmonique

Les mesures de la partie réelle de la seconde harmonique en fonction de la fréquence pour différentes amplitudes de courant d'excitation sont données dans la figure 5.18. Les courbes font apparaître un pic autour de 1 Hz.

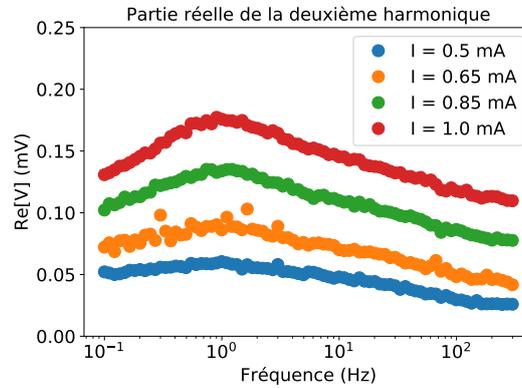


FIGURE 5.18 – Résultats expérimentaux de la partie réelle de la deuxième harmonique en fonction de la fréquence pour différentes amplitudes du courant d'excitation.

La dépendance de l'amplitude de la seconde harmonique en fonction de l'amplitude du courant est donnée dans l'équation (5.18). Sur la base de ce modèle, nous avons ajusté la réponse en fonction de l'amplitude du courant par un polynôme de degré deux avec un terme constant nul. La mesure et l'ajustement de la seconde harmonique sont tracés dans la figure 5.19.

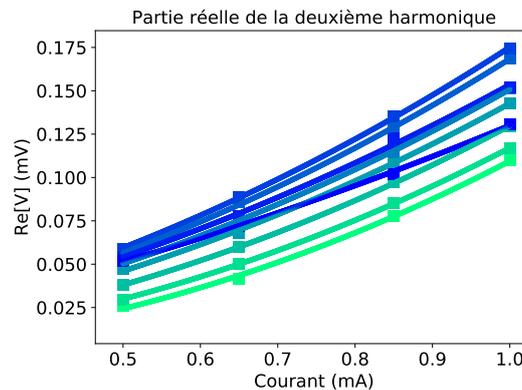


FIGURE 5.19 – Deuxième harmonique de la réponse en tension en fonction de l'amplitude de courant injecté pour différentes fréquences de mesure. Les points de mesure sont donnés par les carrés et l'ajustement par le polynôme est tracé avec des points. La couleur varie du bleu (basse fréquence) au vert (haute fréquence) en fonction de la fréquence de l'excitation.

Pour chaque fréquence l'ajustement de l'amplitude de la seconde harmonique en fonction du courant permet de séparer la réponse linéaire (donnée par un paramètre d'ajustement en Ω) et la réponse quadratique (donnée par un paramètre d'ajustement en $\Omega \cdot A^{-1}$). Les variations de ces deux paramètres en fonction de la fréquence du cou-

5.2. Réponse en régime harmonique du système YIG/Pt

rant d'excitation sont données dans les figures 5.20a et 5.20b. Contrairement à la troisième harmonique, pour laquelle la réponse était dominée par la réponse cubique, les contributions linéaire et quadratique ne peuvent pas être négligées sur la réponse de la deuxième harmonique. De plus les deux contributions présentent des allures différentes en fonction de la fréquence.

La réponse quadratique est la somme d'une composante qui dépend de l'effet Joule, mesurée par effet Seebeck, et d'une composante qui dépend de l'effet Peltier, mesurée sous la forme d'une variation de la résistance (Éq. (5.18)). Dans le modèle de la réponse d'une piste chauffante, le gradient thermique Joule au niveau de la piste de platine, donné par l'équation (5.15), devrait être indépendant de la fréquence. Expérimentalement nous observons deux changements de pente dans l'allure de la réponse en fonction de la fréquence. Un premier changement de pente à 1Hz est à l'origine de la présence d'un pic dans les courbes de la seconde harmonique en fonction de la fréquence tracées dans la figure 5.18. Un deuxième changement de pente est visible autour de 20Hz. Ces changements de pentes peuvent provenir de la dépendance en fréquence de l'excitation thermique par effet Peltier de spin ou des dimensions de l'échantillon pouvant modifier la réponse thermique Joule par rapport au modèle d'un substrat semi-infini utilisé dans l'analyse de la mesure trois oméga.

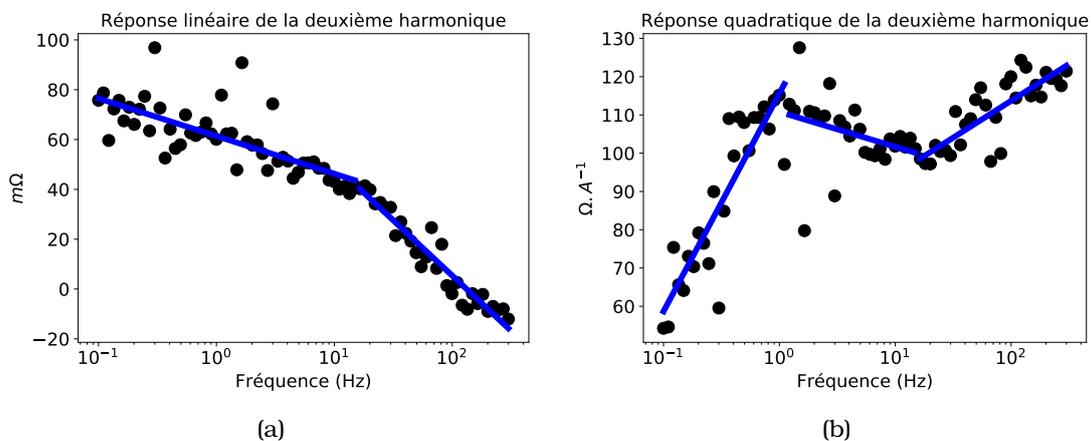


FIGURE 5.20 – Séparation des composantes linéaire et quadratique dans la réponse de la deuxième harmonique.

La réponse linéaire dans la seconde harmonique donnée dans la figure 5.20a est une fonction décroissante de la fréquence qui semble prendre la forme de deux demi-droites avec un changement de pente autour de 20Hz. Étant donné que la réponse linéaire de la seconde harmonique, donnée par l'équation (5.18), ne dépend que de l'effet Peltier de spin, on en déduit que le changement de pente à 20Hz, qui est aussi visible dans la réponse quadratique, provient de l'excitation thermique par effet Peltier de spin. De même l'absence de changement de pente dans la réponse linéaire à 1Hz permet de déduire que le changement de pente dans la réponse quadratique à 1Hz

provient de l'excitation thermique Joule.

Synthèse des mesures

L'objectif de l'analyse de la réponse harmonique du système était de démontrer la présence de signaux provenant du couplage entre le flux de magnons et le flux de chaleur dans la réponse harmonique d'une piste de platine déposée sur du YIG. Nous avons analysé la dépendance en fonction de l'amplitude du courant de la seconde et de la troisième harmonique. Nous avons trouvé trois termes non nuls dont les propriétés sont synthétisées dans le tableau 5.1.

Harmonique	Dépendance en courant	Origine thermique
3	Cubique	Joule
2	Quadratique	Joule et Peltier de spin
2	Linéaire	Peltier de spin

TABLE 5.1 – Synthèse des mesures harmonique sur le système YIG-Pt

La troisième harmonique n'est composée que d'une composante cubique permettant de déterminer que ce signal provient de la variation de résistance de la ligne de platine due à l'excitation thermique par effet Joule. L'analyse des résultats sur l'étude expérimentale de la deuxième harmonique de la réponse en tension du système YIG-Pt fait apparaître un signal linéaire provenant de l'excitation thermique Peltier de spin, mesurée par effet Seebeck de spin, qu'il est donc possible de séparer de la composante Joule, qui apparaît sous la forme d'une réponse quadratique.

5.3 Conclusion

Dans un matériau magnétique et isolant électrique, le flux de chaleur est couplé au flux de magnons. Ce couplage peut être décrit sous la forme du formalisme d'Onsager en considérant le flux de chaleur J_Q , le flux de moment magnétique transporté par les magnons J_M la température T et le potentiel magnétique H^* . Nous avons étudié l'influence de ce couplage sur un système composé d'une piste mince de platine déposée sur une couche de YIG, en prenant en compte les effets Hall de spin et Hall de spin inverse qui décrivent le couplage entre le flux de charge dans la platine et le flux de magnons dans le YIG. De plus nous avons calculé le champ magnétique induit par le courant parcourant la piste de platine qui influence la réponse du système. Cette description du système permet de décrire la réponse harmonique du système sous la forme d'une somme de termes linéaire, quadratique et cubique par rapport à l'amplitude du courant injecté dans la piste de platine. L'analyse des résultats expérimentaux permet de montrer que la réponse de la troisième harmonique est cubique par rapport au courant, ce qui est le résultat décrit par le modèle de la mesure trois

oméga sans les effets Seebeck de spin et Peltier de spin. Au contraire l'analyse de la seconde harmonique fait apparaître une composante linéaire dont l'origine semble résulter des effets de couplage entre le flux de chaleur et le flux de magnons dans le YIG.

Pour poursuivre le développement d'un modèle permettant de modéliser les résultats expérimentaux, il est nécessaire de décrire correctement l'influence du champ magnétique sur le flux de magnons et d'en déduire les flux de chaleur associés. Ce modèle devrait alors permettre de décrire les courbes expérimentales de la seconde harmonique en fonction de la fréquence et du courant.

Conclusion.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse visaient le développement d'une technique de mesure donnant accès aux paramètres physiques du transport de charges et du transport thermique dans les systèmes et dispositifs thermoélectriques. L'originalité repose sur l'emploi de la spectroscopie d'impédance qui permet d'extraire ces paramètres sur la base de mesures menées de manière isotherme ou adiabatique, c'est-à-dire en l'absence de gradient thermique imposé, source d'incertitudes dans la caractérisation de ce type de systèmes. Si la spectroscopie d'impédance est largement utilisée dans le domaine de l'électrochimie, son utilisation dans le domaine de la thermoélectricité est relativement récente et encore très peu développée. Le principal intérêt vient du contraste des temps caractéristiques associés au transport électronique et de ceux relatifs à la diffusion de la chaleur dans le système. Ainsi, il est possible par cette technique de séparer la contribution purement électrique de la contribution du couplage thermoélectrique, sur la base d'une analyse fréquentielle de la réponse à une excitation harmonique en courant. L'interprétation des mesures requiert l'utilisation de modèles analytiques pour extraire les grandeurs physiques associées au couplage thermoélectrique dans le système. Les modèles développés dans ce travail de thèse permettent l'interprétation des mesures en régime harmonique portant sur des systèmes thermoélectriques modèles. Ces modèles analytiques s'inscrivent dans le formalisme force-flux développé par Onsager et ont été obtenus en étendant les travaux de la littérature sur la résolution de l'équation de la chaleur en régime harmonique et linéaire. Ils permettent de relier directement les propriétés thermoélectriques du système à sa réponse électrique. Un soin particulier a été apporté aux conditions aux limites qui impactent les grandeurs quantitatives des fréquences caractéristiques du système étudié.

Une première étude, présentée dans le chapitre 2, a porté sur les modèles et l'analyse de la mesure par spectroscopie d'impédance appliquée à des thermocouples, qui sont des systèmes thermoélectriques bien connus avec une seule jonction. En étudiant la réponse par spectroscopie d'impédance en fonction de la longueur des conducteurs composant le thermocouple, il a été possible d'en séparer les propriétés individuelles. Par la suite, nous avons étendu le modèle en ajoutant les pertes

par convection et les effets non-linéaires. L'ajout des pertes par convections induit des changements à la fois de l'amplitude et de la fréquence caractéristique de la réponse. L'extraction du coefficient associé aux pertes par convection nécessite une comparaison des mesures sous vide et à pression atmosphérique. L'étude de deux thermocouples de diamètres différents a permis de montrer une augmentation de ce coefficient pour le thermocouple de diamètre micrométrique, ce qui est en accord avec les travaux sur les pertes par convection sur des systèmes micrométriques. La réduction de taille induit aussi des effets non-linéaires identifiables par les harmoniques supplémentaires dans la réponse. Le rapport entre effets non-linéaires et linéaires dépend de la densité de courant injectée dans le système. Nous avons ainsi été capables d'observer ces harmoniques supplémentaires sur les thermocouples de faible diamètre.

L'exploitation de ces non-linéarités est particulièrement utile pour extraire des informations supplémentaires, telle que la conductivité thermique, qui ne peut être obtenue par la réponse linéaire. Nous avons pris en compte trois sources de non-linéarités : l'effet Joule, la dépendance en température de l'effet Peltier et la dépendance en température des propriétés du module Peltier. L'interprétation des résultats expérimentaux sur les harmoniques d'ordre 0, 1 et 2 nous a permis de réaliser une caractérisation complète du système, à partir d'un seul dispositif expérimental. Ainsi l'ensemble des paramètres physiques intervenant dans le facteur de mérite : coefficient Seebeck, conductivité thermique, conductivité électrique sont extraits. L'analyse de la réponse d'un module Peltier permet aussi d'extraire des grandeurs relatives aux contacts thermiques du système.

L'extension de cette méthode à des systèmes en films minces nécessite une approche différente. En effet le film d'intérêt est en contact direct avec le substrat, qui se comporte alors comme un court-circuit thermique. Le travail entrepris sur cet aspect est exposé dans le quatrième chapitre. Afin de déterminer les propriétés thermoélectriques de la couche mince nous avons adapté la mesure 3ω pour mesurer le coefficient Seebeck de la couche mince. La mesure 3ω permet la mesure de la conductivité thermique du substrat, par l'analyse de la réponse en fonction de la fréquence de la troisième harmonique de la réponse d'une piste métallique déposée sur l'échantillon. En mesurant la seconde harmonique sur une série d'électrodes de part et d'autre de la piste métallique, nous avons obtenu des données permettant la détermination du coefficient Seebeck.

Au-delà de la thermoélectricité, le couplage entre le flux de chaleur et un flux de particules existe dans divers systèmes physiques. C'est en particulier le cas dans le domaine de la caloritronique de spin, qui consiste à étudier le couplage entre le flux

de chaleur et un flux de spin. Dans un isolant électrique, les particules transportant les spins sont les magnons. Le couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur devient alors un couplage entre le flux de magnons et le flux de chaleur. L'étude de ce système en régime harmonique fait l'objet du chapitre 5. Une piste mince en platine, déposée sur une couche de YIG, permet de réaliser une mesure électrique du système. Cette configuration est similaire à la mesure 3ω . La différence réside dans les effets couplés au sein de la couche de YIG, qui vont induire des effets thermiques supplémentaires et les effets Hall de spin et Hall de spin inverse, à l'interface entre le YIG et le platine. Dans cette configuration, nous avons calculé le champ magnétique imposé par le courant électrique parcourant la piste de platine au cours de la mesure, qui influence le transport des magnons dans la couche de YIG. Pour analyser la réponse harmonique de la piste de platine, nous avons développé un modèle permettant de prédire la dépendance en fonction du courant des différents effets. Ce modèle nous a permis d'interpréter les résultats expérimentaux et d'extraire un signal linéaire en courant présent dans la seconde harmonique, qui provient du couplage entre le flux de spin et le flux de chaleur dans le YIG. Pour aller plus loin dans l'interprétation des résultats, il convient de développer un modèle analytique permettant une analyse quantitative des mesures.

De l'ensemble de ces travaux, il ressort que l'étude du couplage entre un flux de chaleur et un flux de particules en régime harmonique est rendue possible par la différence entre les constantes de temps associées au transport de chaleur et au transport des particules. Le cas particulier de la thermoélectricité est donc particulièrement bien adapté à cette mesure. Les paramètres extraits par l'ajustement des mesures avec des modèles analytiques montrent que notre méthode expérimentale se révèle être un outil de caractérisation puissant, qui peut tout à fait s'adapter à d'autres systèmes à flux couplés, et ouvre au développement d'un véritable outil de métrologie dans ce domaine. La caractérisation de films minces est plus délicate, cependant cette approche permet de disposer d'un outil simple pour la caractérisation de nouveaux matériaux de manière plus fiable, grâce à l'absence de gradient thermique imposé. Enfin, cette technique ouvre aussi à la caractérisation de nouveaux systèmes physiques tels que les matériaux 2D, pour lesquels les mécanismes de couplage sont différents et offrent de nouvelles perspectives dans le cadre de la recherche de nouveaux systèmes thermoélectriques.

Bibliographie

- [1] Thomas Johann Seebeck. Über den magnetismus der galvenische kette, abh. k. *Akad. Wiss. Berlin*, 289 :1821, 1821.
- [2] JC Peltier. Nouvelles expériences sur la calorité des courants électrique. *Ann. Chim. Phys*, 56(371) :371–386, 1834.
- [3] William Thomson. On a mechanical theory of thermo-electric currents. *Proceedings of the Royal society of Edinburgh*, 3 :91–98, 1857.
- [4] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Physical review*, 37(4) :405, 1931.
- [5] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. ii. *Physical review*, 38(12) :2265, 1931.
- [6] F Ioffe. *Physics of Semiconductors*. Infosearch Ltd. London, 1957.
- [7] Kasper A Borup, Johannes De Boor, Heng Wang, Fivos Drymiotis, Franck Gascoin, Xun Shi, Lidong Chen, Mikhail I Fedorov, Eckhard Müller, Bo B Iversen, et al. Measuring thermoelectric transport properties of materials. *Energy & Environmental Science*, 8(2) :423–435, 2015.
- [8] Stefan Dilhaire, L-D Patino-Lopez, S Grauby, J-M Rampnoux, S Jorez, and W Claeys. Determination of zT of pn thermoelectric couples by ac electrical measurement. In *Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT'02. Twenty-First International Conference on*, pages 321–324. IEEE, 2002.
- [9] Noëlle Pottier. *Physique statistique hors d'équilibre-Processus irréversibles linéaires*. EDP Sciences, 2012.
- [10] Sadi Carnot. *Réflexions sur la puissance motrice du feu*. Number 26. Bachelier, 1824.
- [11] J Willard Gibbs. *Elementary principles in statistical mechanics*. Charles Scribner's Sons, 1902.
- [12] Elliott H Lieb and Jakob Yngvason. The physics and mathematics of the second law of thermodynamics. *Physics Reports*, 310(1) :1–96, 1999.
- [13] Elliott H Lieb and Jakob Yngvason. A fresh look at entropy and the second law of thermodynamics. In *Statistical Mechanics*, pages 365–370. Springer, 2000.

BIBLIOGRAPHIE

- [14] H Bo Go Casimir. On onsager's principle of microscopic reversibility. *Reviews of Modern Physics*, 17(2-3) :343, 1945.
- [15] Richard J Buist. The extrinsic thomson effect (ete). In *XIV International Conference on Thermoelectric, St. Petersburg, Russia*, pages 301–304, 1995.
- [16] CB Satterthwaite and RW Ure Jr. Electrical and thermal properties of bi 2 te 3. *Physical Review*, 108(5) :1164, 1957.
- [17] Fred Ritz and Craig E Peterson. Multi-mission radioisotope thermoelectric generator (mmrtg) program overview. In *Aerospace Conference, 2004. Proceedings. 2004 IEEE*, volume 5, pages 2950–2957. IEEE, 2004.
- [18] Gary L Bennett, James J Lombardo, Richard J Hemler, Gil Silverman, CW Whitmore, Wayne R Amos, EW Johnson, Alfred Schock, Roy W Zocher, Thomas K Keenan, et al. Mission of daring : the general-purpose heat source radioisotope thermoelectric generator. In *4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), San Diego, California, AIAA*, volume 4096, page 2006, 2006.
- [19] Cronin B Vining. An inconvenient truth about thermoelectrics. *Nature materials*, 8(2) :83–85, 2009.
- [20] G Jeffrey Snyder and Eric S Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(2) :105–114, 2008.
- [21] Kanishka Biswas, Jiaqing He, Ivan D. Blum, Chun-I Wu, Timothy P. Hogan, David N. Seidman, Vinayak P. Dravid, and Mercouri G. Kanatzidis. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 489(7416) :414–418, sep 2012.
- [22] Glen A Slack. Design concepts for improved thermoelectric materials. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 478, 1997.
- [23] David Michael Rowe. *CRC handbook of thermoelectrics*. CRC press, 1995.
- [24] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B*, 47(19) :12727–12731, may 1993.
- [25] L. D. Hicks, T. C. Harman, and M. S. Dresselhaus. Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.*, 63(23) :3230, 1993.
- [26] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, and M. S. Dresselhaus. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B*, 53(16) :R10493–R10496, apr 1996.
- [27] GD Mahan and JO Sofo. The best thermoelectric. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 93(15) :7436–7439, 1996.

BIBLIOGRAPHIE

- [28] Ali Shakouri. Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 41(1) :399–431, aug 2011.
- [29] T. C. Harman, D. L. Spears, and M. P. Walsh. PbTe/te superlattice structures with enhanced thermoelectric figures of merit. *Journal of Electronic Materials*, 28(1) :L1–L5, jan 1999.
- [30] T. C. Harman. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 297(5590) :2229–2232, sep 2002.
- [31] Joseph R Sootsman, Duck Young Chung, and Mercuri G Kanatzidis. New and old concepts in thermoelectric materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(46) :8616–8639, 2009.
- [32] Jorge García-Cañadas, Anthony V. Powell, Andreas Kaltzoglou, Paz Vaqueiro, and Gao Min. Fabrication and evaluation of a skutterudite-based thermoelectric module for high-temperature applications. *Journal of Electronic Materials*, 42(7) :1369–1374, sep 2012.
- [33] Jesús Prado-Gonjal, Paz Vaqueiro, Chris Nuttall, Robert Potter, and Anthony V. Powell. Enhancing the thermoelectric properties of single and double filled p-type skutterudites synthesized by an up-scaled ball-milling process. *Journal of Alloys and Compounds*, nov 2016.
- [34] A Shankar, DP Rai, R Khenata, RK Thapa, PK Mandal, et al. Energy bands and thermoelectricity of filled skutterudite $\text{EuRu}_4\text{As}_{12}$. *International Journal of Thermophysics*, 37(11) :108, 2016.
- [35] Jeffrey W. Fergus. Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(3) :525–540, mar 2012.
- [36] J.P. Doumerc, M. Blangero, M. Pollet, D. Carlier, J. Darriet, R. Berthelot, C. Delmas, and R. Decourt. Transition-metal oxides for thermoelectric generation. *Journal of Electronic Materials*, 38(7) :1078–1082, jan 2009.
- [37] A. Weidenkaff, R. Robert, M. Aguirre, L. Bocher, T. Lippert, and S. Canulescu. Development of thermoelectric oxides for renewable energy conversion technologies. *Renewable Energy*, 33(2) :342–347, feb 2008.
- [38] S. Sakurada and N. Shutoh. Effect of ti substitution on the thermoelectric properties of (zr,hf)NiSn half-heusler compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 86(8) :082105, 2005.
- [39] Benjamin Balke, Joachim Barth, Michael Schwall, Gerhard H. Fecher, and Claudia Felser. An alternative approach to improve the thermoelectric properties of half-heusler compounds. *Journal of Electronic Materials*, 40(5) :702–706, mar 2011.

BIBLIOGRAPHIE

- [40] Yoshikazu Mizuguchi, Atsuhiko Nishida, Atsushi Omachi, and Osuke Miura. Thermoelectric properties of new bi-chalcogenide layered compounds. *Cogent Physics*, 3(1) :1156281, 2016.
- [41] Yuanyu Ma, Prathamesh B Vartak, Prajwal Nagaraj, and Robert Y Wang. Thermoelectric properties of copper chalcogenide alloys deposited via the solution-phase using a thiol-amine solvent mixture. *RSC Advances*, 6(102) :99905–99913, 2016.
- [42] Terry M. Tritt and M. A. Subramanian. Thermoelectric materials, phenomena, and applications : A bird’s eye view. *MRS Bull.*, 31(03) :188–198, mar 2006.
- [43] Michael Freunek, Monika Müller, Tolgay Ungan, William Walker, and Leonhard M Reindl. New physical model for thermoelectric generators. *Journal of electronic materials*, 38(7) :1214–1220, 2009.
- [44] Kazuaki Yazawa and Ali Shakouri. Cost-efficiency trade-off and the design of thermoelectric power generators. *Environmental science & technology*, 45(17) :7548–7553, 2011.
- [45] Y Apertet, H Ouerdane, O Glavatskaya, C Goupil, and Ph Lecoeur. Optimal working conditions for thermoelectric generators with realistic thermal coupling. *EPL (Europhysics Letters)*, 97(2) :28001, 2012.
- [46] Y Apertet, H Ouerdane, C Goupil, and Ph Lecoeur. Influence of thermal environment on optimal working conditions of thermoelectric generators. *Journal of Applied Physics*, 116(14) :144901, 2014.
- [47] Yann Apertet. *Réflexions sur l’optimisation thermodynamique des générateurs thermoélectriques*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2013.
- [48] Leopoldo B Valdes. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proceedings of the IRE*, 42(2) :420–427, 1954.
- [49] Arthur Uhlir Jr. The potentials of infinite systems of sources and numerical solutions of problems in semiconductor engineering. *Bell System Technical Journal*, 34(1) :105–128, 1955.
- [50] FM Smits. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. *Bell System Technical Journal*, 37(3) :711–718, 1958.
- [51] MV Cheremisin. Peltier-effect-induced correction to ohmic resistance. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 92(2) :357–360, 2001.
- [52] Xinghua Zheng, Peng Yue, Shen Li, Liang Wang, Xiao Yang, and Haisheng Chen. Stethoscope-type 3ω independent detector for fast measurement of material thermal conductivity. *Review of Scientific Instruments*, 89(8) :084904, 2018.
- [53] David G Cahill. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 k : the 3ω method. *Review of scientific instruments*, 61(2) :802–808, 1990.

- [54] Hainan Wang and Mihir Sen. Analysis of the 3-omega method for thermal conductivity measurement. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(7-8) :2102–2109, 2009.
- [55] Y Q Liu, D Tainoff, M Boukhari, J Richard, A Barski, P Bayle-Guillemaud, E Hadji, and O Bourgeois. Sensitive 3-omega measurements on epitaxial thermoelectric thin films. *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.*, 68 :012005, nov 2014.
- [56] TC Harman. Special techniques for measurement of thermoelectric properties. *Journal of Applied Physics*, 29(9) :1373–1374, 1958.
- [57] Gao Min, Tanuj Singh, Jorge Garcia-Canadas, and Robert Ellor. Evaluation of thermoelectric generators by i–v curves. *Journal of Electronic Materials*, 45(3) :1700–1704, 2016.
- [58] F. Chen, J. C. Cooley, W. L. Hults, and J. L. Smith. Low-frequency ac measurement of the seebeck coefficient. *Rev. Sci. Instrum.*, 72(11) :4201, 2001.
- [59] Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, Hiroki Terakado, Hiroyuki Morita, and Takashi Komine. Simultaneous measurement of the seebeck coefficient and thermal diffusivity for bulk thermoelectric materials. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(2) :026602, 2015.
- [60] Evgenij Barsoukov and J Ross Macdonald. *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, 2005.
- [61] Luis David Patiño López. *Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composants en régime harmonique : Techniques et Modélisation*. PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2004.
- [62] Luis-David Patino-Lopez, Stephane Grauby, Younes Ezzahri, Wilfrid Claeys, and Stefan Dilhaire. Harmonic regime analysis and inverse method applied to the simultaneous determination of thermoelectric properties. In *2006 25th International Conference on Thermoelectrics*, pages 311–317. IEEE, 2006.
- [63] Adam Darwin Downey, Edward Timm, Pierre FP Poudeu, Mercuri G Kanatzidis, Harold Shock, and Timothy P Hogan. Application of transmission line theory for modeling of a thermoelectric module in multiple configurations for ac electrical measurements. In *MRS Proceedings*, volume 886, pages 0886–F10. Cambridge Univ Press, 2005.
- [64] Adam D Downey, Timothy P Hogan, and Bruce Cook. Characterization of thermoelectric elements and devices by impedance spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 78(9) :093904, 2007.
- [65] Andrea De Marchi and Valter Giaretto. An accurate new method to measure the dimensionless figure of merit of thermoelectric devices based on the complex impedance porcupine diagram. *Review of Scientific Instruments*, 82(10) :104904, 2011.

BIBLIOGRAPHIE

- [66] Andrea De Marchi, Valter Giaretto, Simone Caron, and Andrea Tona. A novel zT meter based on the porcupine method and a survey on the size of the snout correction needed for various thermoelectric devices. *Journal of electronic materials*, 42(7) :2067, 2013.
- [67] Andrea De Marchi and Valter Giaretto. The elusive half-pole in the frequency domain transfer function of peltier thermoelectric devices. *Review of Scientific Instruments*, 82(3) :034901, 2011.
- [68] Andrea De Marchi and Valter Giaretto. The peltier driven frequency domain approach in thermal analysis. *Review of Scientific Instruments*, 85(10) :103904, 2014.
- [69] Francesco Casalegno, Andrea De Marchi, and Valter Giaretto. Frequency domain analysis of spreading-constriction thermal impedance. *Review of Scientific Instruments*, 84(2) :024901, 2013.
- [70] Jorge García-Cañadas and Gao Min. Low frequency impedance spectroscopy analysis of thermoelectric modules. *Journal of Electronic Materials*, 43(6) :2411–2414, 2014.
- [71] Yasuhiro Hasegawa, Ryoei Homma, and Mioko Ohtsuka. Thermoelectric module performance estimation based on impedance spectroscopy. *Journal of Electronic Materials*, 45(3) :1886–1893, dec 2015.
- [72] Chung-Yul Yoo, Yeongseon Kim, Juyeon Hwang, Hana Yoon, Byung Jin Cho, Gao Min, and Sang Hyun Park. Impedance spectroscopy for assessment of thermoelectric module properties under a practical operating temperature. *Energy*, 2017.
- [73] Yasuhiro Hasegawa and Mioko Otsuka. Temperature dependence of dimensionless figure of merit of a thermoelectric module estimated by impedance spectroscopy. *AIP Advances*, 8(7) :075222, 2018.
- [74] Braulio Beltrán-Pitarch, Jesús Prado-Gonjal, Anthony V Powell, Pawel Ziolkowski, and Jorge García-Cañadas. Thermal conductivity, electrical resistivity, and dimensionless figure of merit (zT) determination of thermoelectric materials by impedance spectroscopy up to 250 c. *Journal of Applied Physics*, 124(2) :025105, 2018.
- [75] Ramy Mesalam, Hugo R Williams, Richard M Ambrosi, Jorge García-Cañadas, and Keith Stephenson. Towards a comprehensive model for characterising and assessing thermoelectric modules by impedance spectroscopy. 2018.
- [76] Braulio Beltrán-Pitarch and Jorge García-Cañadas. Influence of convection at outer ceramic surfaces on the characterization of thermoelectric modules by impedance spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 123(8) :084505, 2018.

BIBLIOGRAPHIE

- [77] Y Apertet and H Ouerdane. Small-signal model for frequency analysis of thermoelectric systems. *Energy Conversion and Management*, 149 :564–569, 2017.
- [78] Jorge García-Cañadas and Gao Min. Impedance spectroscopy models for the complete characterization of thermoelectric materials. *Journal of Applied Physics*, 116(17) :174510, 2014.
- [79] Tingting Miao, Weigang Ma, Xing Zhang, and Zhen Li. A self-heating 2ω method for seebeck coefficient measurement of thermoelectric materials. *Review of Scientific Instruments*, 82(2) :024901, 2011.
- [80] Tingting Miao, Weigang Ma, and Xing Zhang. Novel ac heating dc detection method for active thermoelectric scanning thermal microscopy. *International Journal of Thermophysics*, 36(10-11) :2599–2608, sep 2015.
- [81] Bertil Sundqvist. Thermal diffusivity and thermal conductivity of chromel, alumel, and constantan in the range 100–450 K. *J. Appl. Phys.*, 72(2) :539, 1992.
- [82] ZL Wang and DW Tang. Investigation of heat transfer around microwire in air environment using 3ω method. *International Journal of Thermal Sciences*, 64 :145–151, 2013.
- [83] Xuejiao Hu, Ankur Jain, and Kenneth E. Goodson. Investigation of the natural convection boundary condition in microfabricated structures. In *Heat Transfer : Volume 1*. ASME International, 2005.
- [84] Samuel Moran. *Frequency-domain Harman technique for rapid characterization of bulk and thin film thermoelectric materials*. PhD thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, 2015.
- [85] John S Toll. Causality and the dispersion relation : logical foundations. *Physical review*, 104(6) :1760, 1956.
- [86] Bernard A Boukamp. Practical application of the kramers-kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry. *Solid State Ionics*, 62(1-2) :131–141, 1993.
- [87] Pankaj Agarwal, Mark E Orazem, and Luis H Garcia-Rubio. Application of measurement models to impedance spectroscopy iii. evaluation of consistency with the kramers-kronig relations. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(12) :4159–4168, 1995.
- [88] Kai-Erik Peiponen, Valerio Lucarini, Jarkko J Saarinen, and Erik Vartiainen. Kramers–kronig relations and sum rules in nonlinear optical spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 58(5) :499–509, 2004.
- [89] Je-Hyeong Bahk, Tela Favaloro, and Ali Shakouri. Thin film thermoelectric characterization techniques. *Annual Review of Heat Transfer*, 16(1), 2013.

BIBLIOGRAPHIE

- [90] B. Yang, J. L. Liu, K. L. Wang, and G. Chen. Simultaneous measurements of seebeck coefficient and thermal conductivity across superlattice. *Appl. Phys. Lett.*, 80(10) :1758, 2002.
- [91] JS Sadhu, T Hongxiang, J Ma, J Kim, and S Sinha. Simultaneous measurements of thermal conductivity and seebeck coefficients of roughened nanowire arrays. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1456, 2012.
- [92] A Uhlir Jr. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, 35(2) :333–347, 1956.
- [93] Dennis R Turner. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions. *Journal of the electrochemical Society*, 105(7) :402–408, 1958.
- [94] V Lehmann and Ulrich Gösele. Porous silicon formation : A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 58(8) :856–858, 1991.
- [95] G Gesele, J Linsmeier, V Drach, J Fricke, and R Arens-Fischer. Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 30(21) :2911, 1997.
- [96] J De Boor, DS Kim, X Ao, D Hagen, A Cojocar, H Föll, and V Schmidt. Temperature and structure size dependence of the thermal conductivity of porous silicon. *EPL (Europhysics Letters)*, 96(1) :16001, 2011.
- [97] Erwann Luais, Fouad Ghamouss, Jérôme Wolfman, Sébastien Desplobain, Gaël Gautier, François Tran-Van, and Joe Sakai. Mesoporous silicon negative electrode for thin film lithium-ion microbatteries. *Journal of Power Sources*, 274 :693–700, 2015.
- [98] Choongho Yu, Matthew L. Scullin, Mark Huijben, Ramamoorthy Ramesh, and Arun Majumdar. Thermal conductivity reduction in oxygen-deficient strontium titanates. *Appl. Phys. Lett.*, 92(19) :191911, 2008.
- [99] JP Moore and RS Graves. Absolute seebeck coefficient of platinum from 80 to 340 k and the thermal and electrical conductivities of lead from 80 to 400 k. *Journal of Applied Physics*, 44(3) :1174–1178, 1973.
- [100] Pankaj Jha, Timothy D. Sands, Philip Jackson, Cory Bomberger, Tela Favalloro, Stephen Hodson, Joshua Zide, Xianfan Xu, and Ali Shakouri. Cross-plane thermoelectric transport in p-type $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{LaMnO}_3$ oxide metal/semiconductor superlattices. *J. Appl. Phys.*, 113(19) :193702, 2013.
- [101] AV Chumak, VI Vasyuchka, AA Serga, and B Hillebrands. Magnon spintronics. *Nature Physics*, 11(6) :453–461, 2015.
- [102] S Geller and MA Gilleo. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 3(1-2) :30–36, 1957.

BIBLIOGRAPHIE

- [103] MI D'yakonov and VI Perel. Possibility of orienting electron spins with current. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 13 :467, 1971.
- [104] Jairo Sinova, Sergio O Valenzuela, J Wunderlich, CH Back, and T Jungwirth. Spin hall effects. *Reviews of Modern Physics*, 87(4) :1213, 2015.
- [105] Christian Hahn, Grégoire De Loubens, Olivier Klein, Michel Viret, Vladimir V Naletov, and J Ben Youssef. Comparative measurements of inverse spin hall effects and magnetoresistance in yig/pt and yig/ta. *Physical Review B*, 87(17) :174417, 2013.
- [106] N Vlietstra, J Shan, V Castel, BJ Van Wees, and J Ben Youssef. Spin-hall magnetoresistance in platinum on yttrium iron garnet : Dependence on platinum thickness and in-plane/out-of-plane magnetization. *Physical Review B*, 87(18) :184421, 2013.
- [107] ES Choi, JS Brooks, JS Qualls, and YS Song. Low-frequency method for magnetothermopower and nernst effect measurements on single crystal samples at low temperatures and high magnetic fields. *Review of Scientific Instruments*, 72(5) :2392–2397, 2001.
- [108] K Uchida, S Takahashi, J Ieda, K Harii, K Ikeda, W Koshibae, S Maekawa, and E Saitoh. Phenomenological analysis for spin-seebeck effect in metallic magnets. *Journal of Applied Physics*, 105(7) :07C908, 2009.
- [109] T Valet and A Fert. Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers. *Physical Review B*, 48(10) :7099, 1993.
- [110] Haiming Yu, Sylvain D Brechet, and Jean-Philippe Ansermet. Spin caloritronics, origin and outlook. *Physics Letters A*, 381(9) :825–837, 2017.
- [111] Mark Johnson and RH Silsbee. Thermodynamic analysis of interfacial transport and of the thermomagnetolectric system. *Physical Review B*, 35(10) :4959, 1987.
- [112] Henry C Torrey. Bloch equations with diffusion terms. *Physical review*, 104(3) :563, 1956.
- [113] Stephen R Boona, Roberto C Myers, and Joseph P Heremans. Spin caloritronics. *Energy & Environmental Science*, 7(3) :885–910, 2014.
- [114] Stephen R. Boona, Sarah J. Watzman, and Joseph P. Heremans. Research update : Utilizing magnetization dynamics in solid-state thermal energy conversion. *APL Mater.*, 4(10) :104502, jul 2016.
- [115] T. Kikkawa, K. Uchida, S. Daimon, Y. Shiomi, H. Adachi, Z. Qiu, D. Hou, X.-F. Jin, S. Maekawa, and E. Saitoh. Separation of longitudinal spin seebeck effect from anomalous nernst effect : Determination of origin of transverse thermoelectric voltage in metal/insulator junctions. *Phys. Rev. B*, 88(21), dec 2013.

BIBLIOGRAPHIE

- [116] T Kikkawa, K Uchida, Y Shiomi, Z Qiu, D Hou, D Tian, H Nakayama, X-F Jin, and E Saitoh. Longitudinal spin seebeck effect free from the proximity nernst effect. *Physical review letters*, 110(6) :067207, 2013.
- [117] BF Miao, SY Huang, D Qu, and CL Chien. Absence of anomalous nernst effect in spin seebeck effect of pt/yig. *AIP Advances*, 6(1) :015018, 2016.
- [118] T Seki, R Iguchi, K Takanashi, and K Uchida. Visualization of anomalous ettingshausen effect in a ferromagnetic film : Direct evidence of different symmetry from spin peltier effect. *arXiv preprint arXiv :1709.05449*, 2017.
- [119] Kouki Nakata, Pascal Simon, and Daniel Loss. Wiedemann-franz law for magnon transport. *Physical Review B*, 92(13) :134425, 2015.
- [120] R Franz and G Wiedemann. Über die wärme-leitungsfähigkeit der metalle. *Annalen der Physik*, 165(8) :497–531, 1853.
- [121] G V Chester and A Thellung. The law of wiedemann and franz. *Proceedings of the Physical Society*, 77(5) :1005, 1961.
- [122] K Uchida, J Xiao, H Adachi, J-i Ohe, S Takahashi, J Ieda, T Ota, Y Kajiwara, H Umezawa, H Kawai, et al. Spin seebeck insulator. *Nature Materials*, 9 :894–897, 2010.
- [123] K Uchida, T Nonaka, T Kikkawa, Y Kajiwara, and E Saitoh. Longitudinal spin seebeck effect in various garnet ferrites. *Physical Review B*, 87(10) :104412, 2013.
- [124] Hyungyu Jin, Stephen R Boona, Zihao Yang, Roberto C Myers, and Joseph P Heremans. Effect of the magnon dispersion on the longitudinal spin seebeck effect in yttrium iron garnets. *Physical Review B*, 92(5) :054436, 2015.
- [125] Martin Collet, Lucile Soumah, Paolo Bortolotti, Manuel Muñoz, Vincent Cros, and Abdelmadjid Anane. Spin seebeck effect in nanometer-thick yig micro-fabricated strips. *AIP Advances*, 7(5) :055924, 2017.
- [126] Michael Schreier, Niklas Roschewsky, Erich Dobler, Sibylle Meyer, Hans Huebl, Rudolf Gross, and Sebastian TB Goennenwein. Current heating induced spin seebeck effect. *Applied Physics Letters*, 103(24) :242404, 2013.
- [127] Andreas Kehlberger, Ulrike Ritzmann, Denise Hinzke, Er-Jia Guo, Joel Cramer, Gerhard Jakob, Mehmet C Onbasli, Dong Hun Kim, Caroline A Ross, Matthias B Jungfleisch, et al. Length scale of the spin seebeck effect. *Physical review letters*, 115(9) :096602, 2015.
- [128] M Agrawal, VI Vasyuchka, AA Serga, A Kirihara, P Pirro, T Langner, MB Jungfleisch, AV Chumak, E Th Papaioannou, and B Hillebrands. Sub-microsecond fast temporal evolution of the spin seebeck effect. *arXiv preprint arXiv :1309.2164*, 2013.

BIBLIOGRAPHIE

- [129] M Agrawal, VI Vasyuchka, AA Serga, A Kiriara, P Pirro, T Langner, MB Jungfleisch, AV Chumak, E Th Papaioannou, and B Hillebrands. Role of bulk-magnon transport in the temporal evolution of the longitudinal spin-seebeck effect. *Physical Review B*, 89(22) :224414, 2014.
- [130] Niklas Roschewsky, Michael Schreier, Akashdeep Kamra, Felix Schade, Kathrin Ganzhorn, Sibylle Meyer, Hans Huebl, Stephan Geprägs, Rudolf Gross, and Sebastian TB Goennenwein. Time resolved spin seebeck effect experiments. *Applied Physics Letters*, 104(20) :202410, 2014.
- [131] J Flipse, FK Dejene, D Wagenaar, GEW Bauer, J Ben Youssef, and BJ Van Wees. Observation of the spin peltier effect for magnetic insulators. *Physical review letters*, 113(2) :027601, 2014.
- [132] Ryuichi Itoh, Ryo Iguchi, Shunsuke Daimon, Koichi Oyanagi, Ken-ichi Uchida, and Eiji Saitoh. Magnetic-field-induced suppression of spin peltier effect in pt/Y₃Fe₅O₁₂ system at room temperature. *arXiv preprint arXiv :1709.08997*, 2017.
- [133] Shunsuke Daimon, Ryo Iguchi, Tomosato Hioki, Eiji Saitoh, and Ken-ichi Uchida. Thermal imaging of spin peltier effect. *Nature communications*, 7, 2016.
- [134] Shunsuke Daimon, Ken-ichi Uchida, Ryo Iguchi, Tomosato Hioki, and Eiji Saitoh. Thermographic measurements of the spin peltier effect in metal/yttrium-iron-garnet junction systems. *Physical Review B*, 96(2) :024424, 2017.
- [135] Takanori Tsutaoka, Teruhiro Kasagi, and Kenichi Hatakeyama. Permeability spectra of yttrium iron garnet and its granular composite materials under dc magnetic field. *Journal of Applied Physics*, 110(5) :053909, 2011.
- [136] AR Bedyukh, VV Danilov, A Yu Nechiporuk, and VF Romanyuk. Resonant magnetic properties of gadolinium–gallium garnet single crystals. *Low Temperature Physics*, 25(3) :182–183, 1999.
- [137] EJJ Mallmann, ASB Sombra, JC Goes, and PBA Fechine. Yttrium iron garnet : properties and applications review. In *Solid State Phenomena*, volume 202, pages 65–96. Trans Tech Publ, 2013.

Titre : Spectroscopie d'impédance non linéaire appliquée aux matériaux et systèmes thermoélectriques.

Mots clés : Thermoélectricité, Réponse harmonique, Spectroscopie d'impédance, Non linéaire

Résumé :

Ce travail de thèse décrit l'étude de la réponse harmonique d'un système thermoélectrique afin d'en extraire les grandeurs physiques associées au couplage thermoélectrique. L'étude des phénomènes thermoélectriques est d'un grand intérêt à la fois pour l'étude du transport dans les matériaux ainsi que pour des applications dans le domaine de la récupération d'énergie et le contrôle de la température. L'amplitude de la réponse du système en régime harmonique permet d'extraire les différentes composantes de la réponse par séparation selon les constantes de temps associées. Cette technique appliquée aux systèmes thermoélectriques permet d'en extraire plusieurs propriétés simultanément à l'aide d'un modèle analytique de la réponse.

Afin de dépasser les limitations de la réponse électrique linéaire, obtenue par la spectroscopie d'impédance, nous nous sommes intéressés à la réponse électrique non linéaire en régime harmonique. Les modèles développés prennent en compte les différentes sources de non-linéarités : l'effet Joule, la non-linéarité de l'effet Peltier et la dépendance des

propriétés du système en fonction de la température. L'étude de la réponse en fonction de la fréquence sur les systèmes modèles que sont les thermocouples et les modules Peltier nous ont permis d'extraire toutes les propriétés thermoélectriques du système étudié. Pour étendre la mesure sur les films minces, nous avons développé un microdispositif sur la base de ce qui est utilisé pour des mesures 3ω de la conductivité thermique. Le microdispositif développé permet une mesure 2ω du coefficient Seebeck du film mince. Nous avons ensuite utilisé ce dispositif pour réaliser des mesures 2 et 3ω sur divers échantillons. Finalement nous avons cherché à étendre l'analyse harmonique pour l'étude de système à flux couplés autre que le système thermoélectrique. En particulier le couplage entre le flux de magnons et le flux de chaleur dans un isolant magnétique fait apparaître des effets similaires aux effets thermoélectriques classiques. Nous avons donc étudié la réponse d'un système YIG/Pt dont l'analyse a permis d'extraire un signal provenant du couplage entre le flux de chaleur et le flux de magnons, ouvrant la voie à une nouvelle technique pour l'étude de ces systèmes.

Title : Nonlinear impedance spectroscopy applied to thermoelectric materials and systems.

Keywords : Thermoelectricity, Harmonic response, Impedance spectroscopy, Non linear

Abstract :

This Phd work describes the study of the harmonic response of a thermoelectric system in order to extract the physical quantities associated with the thermoelectric coupling. The study of thermoelectric phenomena is of great interest both for the study of transport in materials as well as for applications in the field of energy recovery and temperature control. The amplitude of the response of the system in the harmonic regime allows extracting the different components of the response according to the associated time constants. This technique applied to thermoelectric systems makes it possible to extract several properties simultaneously thanks to an analytical model that we have developed to described the response.

In order to overcome the limitations of the linear electrical response obtained by impedance spectroscopy, we were interested in the nonlinear electrical response in the harmonic regime. The models we have developed take into account different sources of nonlinearities: the Joule effect, the non-linearity of the Peltier effect and the dependence of the properties of

the system as a function of temperature. The study of the response as functions of frequency, on model systems such as thermocouples and Peltier modules, has allowed us to extract all the thermoelectric properties of the studied system.

To extend this measurement to thin films, analogous to the setup traditionally used for 3ω measurements of thermal conductivity. The developed microdevice allows a 2ω measurement of the Seebeck coefficient of the thin film. We then used this device to perform 2 and 3ω measurements on various samples.

Finally, we sought to extend the harmonic analysis for the study of coupled flow system other than the thermoelectric system. In particular, the coupling between the flow of magnons and the heat flux in a magnetic insulator gives rise to effects similar to conventional thermoelectric effects. We have therefore studied the response of a YIG/Pt system whose analysis has made it possible to extract a signal from the coupling of the heat flow and the flow of magnons paving the way for a new technique to study these systems.

