



**HAL**  
open science

# Exploitation de l'effet électro-calorique pour la réfrigération : optimisation des propriétés des matériaux et des processus associés

Said Bellafkih

## ► To cite this version:

Said Bellafkih. Exploitation de l'effet électro-calorique pour la réfrigération : optimisation des propriétés des matériaux et des processus associés. Physique [physics]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2020. Français. NNT : 2020DUNK0559 . tel-03352176

**HAL Id: tel-03352176**

**<https://theses.hal.science/tel-03352176>**

Submitted on 23 Sep 2021

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

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

# Université du Littoral Côte d'Opale

École doctorale : **Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement**  
Unité de recherche : **Unité de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires**

Thèse présentée par **Said BELLAFKIH**

Soutenue le **22 septembre 2020**

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

Discipline **Physique**

Spécialité **Physique des matériaux**

## Exploitation de l'effet électro-calorique pour la réfrigération : Optimisation des propriétés des matériaux et des processus associés

**Thèse dirigée par** Pr. Abdelhak HADJ SAHRAOUI directeur  
Pr. Stéphane LONGUEMART co-directeur

### Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Pr. Mustapha JOUIAD (PRÉSIDENT DU JURY) Pr. Emmanuel DEFAY	Université de Picardie Jules Verne Luxembourg Institute of Science and Technology
<i>Examineurs</i>	Dr. Stéphane COLASSON Pr. Sébastien PRUVOST Pr. Didier FASQUELLE (CO-ENCADRANT)	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives Institut National des Sciences Ap- pliquées de Lyon Université du Littoral Côte d'Opale
<i>Directeurs de thèse</i>	Pr. Abdelhak HADJ SAHRAOUI Pr. Stéphane LONGUEMART	Université du Littoral Côte d'Opale Université du Littoral Côte d'Opale



# Remerciements

Le temps est venu d'achever mes travaux de thèse, et j'aimerais tout d'abord rendre hommage aux personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, durant toute la durée de cette thèse. Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires de l'Université du Littoral Côte d'Opale, dirigée par le Professeur Abdelhak HADJ SAHRAOUI.

J'aimerais adresser mes chaleureux remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Abdelhak HADJ SAHRAOUI pour son accueil pendant toute la durée de thèse au sein de son équipe. Je lui serai éternellement reconnaissant pour son soutien constant, ses encouragements, ses qualités pédagogiques et scientifiques, ses conseils et sa sympathie. J'espère que les résultats de ce travail de thèse seront à la hauteur de ses attentes.

Je souhaiterais également adresser mes profonds remerciements à mon co-directeur de thèse, Monsieur Stéphane LONGUEMART, professeur au sein de l'équipe Phénomènes de Transport Thermique de l'UDSMM, pour son aide et sa bienveillance qui m'étaient indispensables pour surmonter les épreuves les plus délicates durant toute la durée de thèse. Son appui constant, ses conseils avisés et son écoute m'ont été primordiaux pour la bonne réussite de ce travail thèse. Je le remercie vivement pour sa disponibilité permanente et pour ses nombreux encouragements qu'il m'a prodigués. C'était un énorme plaisir de travailler avec lui.

Je voudrais adresser tous mes remerciements à Monsieur Mustapha JOUIAD, Professeur à l'université Picardie Jules Vernes ainsi qu'à Monsieur Emmanuel DEFAY, professeur à

---

Luxembourg Institute of Science and Technology, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse. Je les remercie beaucoup d'avoir consacré une partie de leur temps à lire mon manuscrit, pour leurs remarques très pertinentes et pour leurs critiques constructives.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Stéphane COLASSON, chercheur au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives ainsi qu'à Monsieur Sébastien PRUVOST, professeur à Institut National des Sciences Appliquées de Lyon qui ont accepté d'être examinateurs de mon manuscrit de thèse.

Ce travail de thèse n'aurait jamais pu être accompli sans le soutien de partenaires qui m'ont fait confiance en apportant le financement nécessaire au bon déroulement de ce projet de recherche : La région Hauts-de-France, La Communauté Urbaine de Dunkerque et l'Union Européenne.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Benoît DUPONCHEL, Fabrice GOUTIER, Pierre KULINSKI, Nathalie VERBRUGGHE et Kirill KONDRATENKO, Didier FASQUELLE pour leurs aides, leur implication indirecte dans mes travaux et leur sympathie.

Je remercie également Monsieur Pascal MASSELIN, Maître de Conférences-HDR à l'université du Littoral Côte d'Opale pour son aide dans le polissage des échantillons, ainsi qu'à Monsieur Mohamed RGUITI, Maître de Conférences à l'Université Polytechnique Hauts-de-France pour son aide pour les mesures ferroélectriques.

Je tiens à remercier également les collègues du CEA Tech Hauts-de-France, spécialement Olivier DUCLOUX, Audrey WILLEKENS, Pascal FUGIER et Jenny GRESSE pour leur accompagnement administratif durant toute la durée de thèse, leur gentillesse et leur sympathie.

Je souhaiterais en outre remercier tous les collègues de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires pour leur sympathie et leur amitié. Nous avons partagé de bons moments : Allen MATHEW, Yahia BOUSSOUALEM, Abdelylah DAOUDI, Michael DEPRIESTER, Mathieu BARDOUX, Abdelaziz ELASS, Dharandra PRATAP SINGH, Be-

---

noît ESCORNE, Philippe HUS, Virginie PICOTIN, Véronique VANVINCQ, Elie BADINE, Eliane BSAIBESS, Alejandro SEGOVIA MERA et Karim TOUATI.

Enfin je remercie mes parents mes soeurs, mon frère et ma partenaire de vie Kaouter qui m'ont accompagné et aidé quotidiennement. Je les remercie pour leur soutien inconditionnel, leurs encouragements constant et leur enthousiasme contagieux à l'égard de mon succès, mon bonheur et ma joie dans la vie. Je leur serai éternellement reconnaissant pour leur appui sans relâche au cours de ce long chemin.



"Ce projet est soutenu par l'Union Européenne - Fonds Européen de Développement Régional et la Communauté Urbaine de Dunkerque"

## Résumé

Pour répondre aux enjeux environnementaux (changement climatique, couche d'ozone...) et à l'accroissement des besoins de réfrigération (besoins sanitaires, agro-alimentaire, de confort..), la réfrigération électrocalorique est une alternative prometteuse : elle permet d'éviter l'utilisation des fluides réfrigérants nocifs pour l'environnement employés dans les réfrigérateurs conventionnels. L'effet électrocalorique est la variation de la température d'un matériau polaire suite à l'application ou la suppression d'un champ électrique. Cette thèse avait deux objectifs : le premier était l'élaboration et la caractérisation d'un matériau électrocalorique original, et le deuxième était de concevoir un démonstrateur de réfrigération électrocalorique. Ainsi, un nouveau matériau électrocalorique à base du titanate de baryum dopé par du samarium avec différents taux de concentration a été élaboré et ses propriétés microstructurales, thermiques, diélectriques et ferroélectriques ont été caractérisées. L'effet du taux de concentration en samarium dans les sites A de la structure pérovskite du  $\text{BaTiO}_3$  sur la température de transition ferroélectrique/ paraélectrique a pu être mis en évidence. L'étude des propriétés électrocaloriques en fonction de la température et de l'intensité du champ électrique a été réalisée par mesure directe du flux de chaleur électrocalorique généré ou absorbé suite à l'application ou la suppression du champ électrique. Nous avons utilisé pour cela un calorimètre adiabatique développé au sein du laboratoire et adapté à l'étude de l'effet électrocalorique. Cette étude préliminaire a permis de mettre en évidence un effet électrocalorique même pour des champs faibles et l'influence de la température et de la concentration en samarium sur l'intensité de cet effet. Par ailleurs, un démonstrateur de réfrigération électrocalorique a été mis au point, les premiers résultats obtenus ont permis d'évaluer et de discuter les différentes solutions techniques proposées. Nous avons ainsi pu montrer la faisabilité de l'utilisation de l'effet électrocalorique pour la réfrigération, validant ainsi l'idée de l'exploitation de l'effet électrocalorique comme une solution alternative aux techniques usuelles de réfrigération. De par sa conception, ce démonstrateur peut être aussi envisagé comme un banc d'essai permettant l'optimisation des propriétés des matériaux et des processus associés dans le cadre d'une application de l'effet électrocalorique pour la réfrigération.

**Mots clés** : effet électrocalorique, céramiques, ferroélectricité, pompe à chaleur, réfrigération à l'état solide.



## Abstract

To answer to the environmental issues (global warming, pollution), electrocaloric cooling can be considered as a promising approach as an environment friendly alternative to the conventional refrigeration other techniques. It avoids the use of environment harmful refrigerant used in conventional refrigerators. Electrocaloric effect is the change of temperature of a polar material when an electric field is applied or removed. This thesis had two objectives. Firstly, the elaboration and characterization of an original electrocaloric material, and then the conception of an electrocaloric refrigeration demonstrator device. Thus a new electrocaloric material based on samarium doped barium titanate has been elaborated and its structural, thermal, electrical and ferroelectric properties have been characterized. The effect of the dopant (samarium) amount on the ferroelectric / paraelectric transition temperature has been confirmed. The characterization of the electrocaloric properties as a function of temperature and electric field intensity have been realized by direct measurement of the isothermal heat flux upon application and removal of the electric field using a homemade calorimeter. Preliminary results showed that an electrocaloric effect can be detected even for low electric field intensity, and evidenced the effect of the temperature and the electric field intensity on the magnitude of the electrocaloric effect. Then an electrocaloric refrigeration device has been developed and built, first results allowing to evaluate the different solutions we have selected for the conception of the demonstrator. They showed that the electrocaloric effect can be used as an alternative to the conventional solutions for the refrigeration. By its conception, the device may also be considered as a testing bench for the optimization of the materials 'properties and associated process in Electrocaloric refrigeration applications.

**Keywords** : electrocaloric effect, ceramics, ferroelectricity, heat pump, solid-state cooling.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	1
<b>Résumé</b>	1
<b>Abstract</b>	1
<b>Listes des symboles</b>	12
<b>Introduction générale</b>	14
<b>1 Réfrigération électrocalorique : bibliographie et état de l'art</b>	17
1.1 Introduction	18
1.2 Systèmes de réfrigération conventionnels	19
1.3 Systèmes de réfrigération alternatifs	21
1.3.1 Réfrigération thermoélectrique	21
1.3.2 Réfrigération thermoacoustique	25
1.3.3 Réfrigération magnétocalorique	27
1.4 Réfrigération Electrocalorique	30
1.4.1 Principe	30
1.4.2 État de l'art et démonstrateurs recensés	36
1.4.3 Classification des prototypes de réfrigération EC	46
<b>2 Effet électrocalorique : matériaux et applications pour la réfrigération</b>	49
2.1 Modélisation thermodynamique de l'effet électrocalorique	50
2.2 Effet Electrocalorique : théorie de Landau-Devonshire	54
2.3 Nature et caractérisation des matériaux électrocaloriques	58
2.3.1 Céramiques et mono-cristaux	59

2.3.2	Polymères	62
2.3.3	Relaxeurs	65
2.4	Techniques de caractérisation utilisées	70
2.4.1	Analyses microstructurales	70
2.4.2	Caractérisation diélectrique	80
2.5	Performances des systèmes de réfrigération électrocaloriques	81
2.5.1	Amplitude de l'effet électrocalorique	82
2.5.2	Capacité réfrigérante	82
2.5.3	Hystérésis diélectrique et thermique	82
2.5.4	Temps caractéristique de diffusion de la chaleur	83
2.6	Cycles de réfrigération électrocalorique	84
2.6.1	Cycle de Carnot	84
2.6.2	Cycle d'Ericsson	85
2.6.3	Cycle de Brayton	86
<b>3</b>	<b>Élaboration, caractérisation et étude des propriétés électrocaloriques de</b>	
	<b><math>(Ba, Sm)TiO_3</math></b>	<b>88</b>
3.1	Choix du matériau électrocalorique	89
3.2	Procédés de préparation des échantillons	92
3.2.1	Choix des précurseurs	94
3.2.2	Broyage du mélange	94
3.2.3	Calcination des poudres (mélanges des précurseurs)	95
3.2.4	Broyage des poudres calcinées du mélange et mise en forme des pastilles	96
3.2.5	Frittage des pastilles	98
3.2.6	Polissage des pastilles	100
3.3	Les analyses micro-structurales	101
3.3.1	Diffraction de rayons X : résultats	101
3.3.2	La spectroscopie Raman : résultats	103
3.3.3	La microscopie électronique à balayage - MEB : résultats	105
3.3.4	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	108
3.4	Étude des propriétés diélectriques	111
3.5	Étude des propriétés ferroélectriques	117
3.6	Étude des propriétés thermiques	120
3.7	Étude des propriétés électrocaloriques	123
3.7.1	Mesure par calorimétrie adiabatique	123
3.7.2	Résultats de mesure	127

<b>4 Réalisation et optimisation d'un démonstrateur de réfrigération électro-</b>	<b>137</b>
<b>calorique</b>	
4.1 Conception du prototype . . . . .	138
4.2 Modélisation et simulations numériques . . . . .	140
4.2.1 Présentation du modèle . . . . .	140
4.2.2 Résultats de la modélisation . . . . .	146
4.3 Fabrication et étude expérimentale du REA . . . . .	149
4.3.1 Dimensionnement du REA . . . . .	149
4.3.2 Montage du régénérateur électroclorique actif . . . . .	152
4.3.3 Caractérisation électrocalorique . . . . .	155
4.4 Éléments constitutifs du démonstrateur . . . . .	158
4.4.1 Cellule d'isolation . . . . .	158
4.4.2 Système d'acquisition . . . . .	159
4.4.3 Circulation du fluide . . . . .	161
4.4.4 Miniaturisation du dispositif . . . . .	163
4.5 Résultats expérimentaux . . . . .	166
<b>Discussion générale</b>	<b>173</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>177</b>

# Table des figures

1.1 Evolution de la demande mondiale de l'énergie en (Exajoules) pour la climatisation et le réchauffement [2]. . . . .	19
1.2 Principe de fonctionnement d'un système de réfrigération conventionnel. . . . .	20
1.3 Schéma récapitulatif des différentes techniques de réfrigérations [6]. . . . .	22
1.4 Schéma du fonctionnement d'un élément Peltier. . . . .	23
1.5 Schéma d'une cellule de réfrigération Peltier. . . . .	24
1.6 Principe d'un réfrigérateur thermoacoustique. . . . .	26
1.7 Prototype de réfrigération thermoacoustique (Wheatley et al [19]). . . . .	26
1.8 Cycle thermodynamique de réfrigération magnétocalorique. . . . .	28
1.9 Démonstrateur de réfrigération magnétocalorique rotatif [24]. . . . .	29
1.10 Démonstrateur de réfrigération magnétocalorique réciproque [27]. . . . .	29
1.11 Cycle thermodynamique de réfrigération électrocalorique. . . . .	32
1.12 Cycle de réfrigération électrocalorique avec déplacement du matériau électrocalorique. . . . .	35
1.13 Principe de réfrigération utilisant le procédé de cascade thermique. . . . .	35
1.14 Distribution spatio-temporelle des prototypes de réfrigération électrocalorique développés à travers le monde. . . . .	36
1.15 Schéma de principe du réfrigérateur électrocalorique développé par Sinyavsky. 1 et 2 : compartiments contenant les plaques de PST ; 3 : réservoir froid ; 4 : réservoir chaud ; 5 : pompe bidirectionnelle. . . . .	37
1.16 Principe du réfrigérateur électrocalorique développé par Ju et al. . . . .	38
1.17 Schéma du réfrigérateur électrocalorique développé par Chukka et al. . . . .	39
1.18 Schéma du réfrigérateur électrocalorique développé par Wataru. . . . .	40
1.19 Schéma du réfrigérateur électrocalorique oscillatoire développé par Haiming Gu et al. . . . .	41

1.20 Schéma du réfrigérateur électrocalorique rotatif développé par Haiming Gu et al.	42
1.21 Schéma du réfrigérateur électrocalorique développé par Kitanovski et al [51].	43
1.22 Schéma du réfrigérateur électrocalorique et de son régénérateur développé par Blumenthal et al [52].	44
1.23 Schéma du réfrigérateur électrocalorique et de son régénérateur développé par Defay et al [53].	45
1.24 Schéma du réfrigérateur électrocalorique et de son régénérateur développé par Rujun et al [54].	46
1.25 Classification des réfrigérateurs électrocaloriques	47
2.1 Classes cristallines.	51
2.2 Cycle d'hystérésis et orientation des dipôles électriques en fonction du champ électrique appliqué [57].	52
2.3 Évolution de la permittivité relative $\epsilon_r$ en fonction de la température au voisinage des deux types de transitions de phase (loi de Curie-Weiss).	56
2.4 Évolution de la polarisation et de $\Delta T_{EC}$ en fonction de la température au voisinage de transitions de phase du 1er ordre, (a) et (d), et du second ordre (b) et (c) [60].	57
2.5 Les deux approches pour caractériser l'effet EC.	59
2.6 Changement de polarisation de la maille cristalline de $PbTiO_3$ au-dessous et au-dessus de la température de Curie $T_c$ [65].	60
2.7 Évolution de la variation adiabatique de la température EC dans une céramique ( $PZT$ ) en fonction de la température pour différentes valeur du champs électrique appliqué [67].	61
2.8 Variations adiabatiques de la température EC dans un monocristal de ( $PMN-PT$ ) en fonction de la température pour différentes valeurs du champs électrique appliqué [68].	62
2.9 Formule chimique du $P(VDF - TrFE)$ .	63
2.10 Formule chimique du $P(VDF - TrFE - CFE)$ .	63
2.11 Évolution de la variation adiabatique de la température EC et de la variation isotherme de l'entropie en fonction de la température pour différentes valeurs du champ électrique dans le copolymère $P(VDF - TrFE)$ 55/45 mol % [70].	64
2.12 Types de substitutions dans la structure pérovskite $ABO_3$ .	66
2.13 Principales différences entre un ferroélectrique normal et un ferroélectrique relaxeur [72].	67

2.14 Évolution de la variation adiabatique de la température EC, en fonction de la température pour des valeurs croissantes du champs électrique appliqué, dans un ferroélectrique normal (a) et dans un relaxeur (b), [34]. . . . .	69
2.15 Schéma de diffraction de rayons X par un réseau cristallin. . . . .	71
2.16 Niveaux d'énergie de diffusion de Raman stokes et anti-stokes. . . . .	72
2.17 Schéma du dispositif expérimental de la spectroscopie Raman. . . . .	74
2.18 Spectre Raman montrant la position et la différence d'intensité entre les diffusion Stokes et Anti-Stokes. . . . .	76
2.19 Modes de vibrations acoustiques et optiques pour une chaîne diatomiques. . . . .	77
2.20 Représentation schématique des courbes de dispersion de phonons dans un cristal pour des vibrations se propageant selon la direction (100). . . . .	78
2.21 Circuit électrique équivalent d'un condensateur diélectrique avec pertes. . . . .	80
2.22 Évolution de l'entropie lors d'un cycle de réfrigération électrocalorique. . . . .	83
2.23 Diagramme S-T correspondant à chacun des cycles thermodynamiques de réfrigération. . . . .	85
3.1 Structure pérovskite $ABO_3$ . Pour les sites des cations A le nombre de coordination est 12 et pour les sites des cations B le nombre de coordination est 6 [92]. . . . .	91
3.2 L'évolution de l'effet électrocalorique $\Delta T_{EC}$ en fonction de la température pour différentes concentrations : (a) Pour les sites A ( $Ba_{1-x}Ce_xTiO_3$ ); (b) Pour les sites B ( $BaTi_{1-x}Ce_xO_3$ ) [94]. . . . .	92
3.3 Les étapes de synthèse par voie solide des céramiques électrocaloriques. . . . .	93
3.4 Bol agate et Broyeur Resch. . . . .	95
3.5 Programme de température utilisé pour la phase de calcination. . . . .	96
3.6 Four programmable utilisé pour les traitements thermiques. . . . .	97
3.7 Illustration et image de la presse uniaxiale à la température ambiante utilisée pour le compactage de la poudre. . . . .	97
3.8 Programme de température utilisé pour la phase de frittage. . . . .	99
3.9 Dispositif de polissage des pastilles. . . . .	100
3.10 Résultats de diffraction de rayons X de nos céramiques. . . . .	101
3.11 Chevauchement des pics (002) et (200) avec l'augmentation de la concentration de samarium. . . . .	102
3.12 Spectre Raman du $(Ba, Sm)TiO_3$ pour les concentrations en Samarium %Sm = 0, 2, 4 et 6% . . . . .	104

3.13 Images MEB des pastilles de titanate de baryum $BaTiO_3$ dopé par du samarium $Sm^{3+}$ avec les différentes taux de substitutions $x = 0, 2, 4, 6\%$ frittées à $1300\text{ }^\circ C$ .	105
3.14 Images MEB des pastilles de baryums titanate $BaTiO_3$ dopé par du samarium $Sm^{3+}$ avec les différentes taux de substitutions $x = 0, 2, 4, 6\%$ frittées à $1350\text{ }^\circ C$ .	106
3.15 L'évolution de la taille des grains en fonction du taux de concentration du substituant.	107
3.16 Concentrations des différents composants obtenues par EDX pour l'échantillon $BaTiO_3$ pur, dans trois zones différentes.	108
3.17 Concentrations des différents composants obtenues par EDX pour l'échantillon $(Ba, Sm)TiO_3$ avec un taux de Sm $2\%$ , dans trois zones différentes.	109
3.18 Concentrations des différents composants obtenues par EDX pour l'échantillon $(Ba, Sm)TiO_3$ avec un taux de Sm $4\%$ , dans trois zones différentes.	109
3.19 Concentrations des différents composants obtenues par EDX pour l'échantillon $(Ba, Sm)TiO_3$ avec un taux de Sm $6\%$ , dans trois zones différentes.	110
3.20 Analyse EDX de l'échantillon $(Ba, Sm)TiO_3$ avec un taux en samarium de $2\%$ .	111
3.21 Évolution de la permittivité de la pastille $BaTiO_3$ pur en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquence.	112
3.22 Évolution de $1/\epsilon'$ du $BaTiO_3$ en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquence.	113
3.23 Évolution de la permittivité du $Ba_{1-x}Sm_{\frac{2x}{3}}TiO_3$ avec $x = 2\%$ en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquence.	113
3.24 Évolution de la permittivité du $Ba_{1-x}Sm_{\frac{2x}{3}}TiO_3$ avec $x = 4\%$ en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquence.	114
3.25 Évolution de la permittivité du $Ba_{1-x}Sm_{\frac{2x}{3}}TiO_3$ avec $x = 6\%$ en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquence.	114
3.26 Évolution de la permittivité du $(Ba, Sm)TiO_3$ en fonction de la température pour les concentrations en Samarium $\%Sm = 0, 2, 4$ et $6\%$ , pour une fréquence de mesure $f = 10303Hz$ .	115
3.27 Évolution la température de maximum de la permittivité en fonction du taux de concentrations en Samarium.	117
3.28 Circuit de base du dispositif de type Sawyer–Tower.	118
3.29 Dispositif de mesure du cycle d'hystérésis $P = f(E)$ .	118
3.30 Cycles $P(E)$ obtenues pour les différentes concentrations de $Sm^{3+}$ dans $BaTiO_3$ .	119



3.31	Polarisation rémanante en fonction de la concentration de $Sm^{3+}$ dans $BaTiO_3$ .	120
3.32	Principe de la mesure par DSC.	121
3.33	Dispositif de type DSC model TA Instruments Q1000.	121
3.34	Thermogrammes DSC obtenus pour les échantillons à base de titanate de BARIUM.	122
3.35	Dispositif schématique d'un Calorimétrie Adiabatique à base d'éléments Peltier (pASC).	124
3.36	Description schématique de la plateforme de mesure pASC.	125
3.37	Photographie du dispositif expérimental.	126
3.38	Évolution du flux de chaleur EC du $(Ba, Sm)TiO_3$ pour une concentration de 4 % en fonction du temps pendant 10 cycles, pour un champ électrique d'intensité $E = 5kV/cm$ et à une température $35\text{ }^\circ C$ .	128
3.39	Évolution de la puissance EC du $(Ba, Sm)TiO_3$ pour une concentration de 4 % en fonction du temps pendant 1 cycle, pour un champ électrique d'intensité $E = 5kV/cm$ et à une température $35\text{ }^\circ C$ .	129
3.40	Évolution de la quantité de chaleur $Q_{EC}$ du $BaTiO_3$ en fonction de la température, pour un champ électrique d'intensité $E = 5kV/cm$ .	130
3.41	Évolution de la quantité de chaleur $Q_{EC}$ du $(Ba, Sm)TiO_3$ en fonction de la température pour la concentration en Samarium $\%Sm = 2\%$ , pour un champ électrique d'intensité $E = 5kV/cm$ .	130
3.42	Évolution de la quantité de chaleur $Q_{EC}$ du $(Ba, Sm)TiO_3$ en fonction de la température pour la concentration en Samarium $\%Sm = 4\%$ , pour un champ électrique d'intensité $E = 5kV/cm$ .	131
3.43	Évolution la quantité de chaleur $Q_{EC}$ du $(Ba, Sm)TiO_3$ en fonction de la température pour la concentration en Samarium $\%Sm = 6\%$ , pour un champ électrique d'intensité $E = 5kV/cm$ .	131
3.44	Évolution de la variation isotherme d'entropie EC $\Delta S_{EC}$ du $(Ba, Sm)TiO_3$ en fonction de la température pour les différents taux de concentration en Samarium $\%Sm = 0, 2, 4$ et $6\%$ , pour un champ électrique d'intensité $E = 5kV/cm$ .	132
3.45	Évolution de la variation isotherme de l'entropie $\Delta S_{EC}$ et de la quantité de chaleur $Q_{EC}$ du $(Ba, Sm)TiO_3$ en fonction du champ électrique pour la concentration en Samarium $\%Sm = 2\%$ , à la température $40\text{ }^\circ C$ sur un échantillon d'épaisseur $e = 450\mu m$ .	135
4.1	Schéma du prototpe de réfrigération électrocalorique.	138
4.2	Schéma du modèle du REA utilisé pour les simulations par Comsol.	141

4.3	Fonction rectangulaire modélisant l'évolution, en fonction du temps, de la puissance EC $\dot{Q}_{EC}(t)$ des éléments actifs. . . . .	143
4.4	Fonction rectangulaire modélisant l'évolution, en fonction du temps, des pressions d'entrée et de sortie du REA. . . . .	144
4.5	Disposition des éléments EC actifs dans le REA. Nombre total d'éléments $N = n_1 \times n_2$ . . . . .	145
4.6	Profil de température du REA pendant le réchauffement EC (a) et pendant le refroidissement EC (b). . . . .	146
4.7	Evolution théorique, en fonction du temps, de la température $T_C$ (rouge) dans le réservoir chaud, de $T_F$ (bleue) dans le réservoir froid et de $T_{MEC}$ (marron) dans le matériaux EC, pour 300 cycles thermodynamiques. La fréquence des oscillations du fluide caloporteur est de $f = 1$ Hz. . . . .	147
4.8	Facteur d'amplification régénératif $F_{ar}$ en fonction de la fréquence. . . . .	149
4.9	Structure multicouches des éléments EC actifs (MLC) à base de titanate de baryum $BaTiO_3$ . . . . .	150
4.10	Disposition (3D) des éléments EC actifs et dimensions du REA. . . . .	151
4.11	Connexions pour l'alimentation électrique du REA. . . . .	151
4.12	Schéma et photo du Régénérateur Electrocalorique Actif. . . . .	153
4.13	Images obtenues avec une caméra infrarouge du premier REA construit. Certains éléments EC sont mal connectés et ne fonctionnent pas. . . . .	154
4.14	Dispositif de mesure de l'effet EC dans le REA. . . . .	155
4.15	Variation de la température dans le REA soumis à une tension électrique de 120 V. . . . .	156
4.16	Variation de la température EC dans le REA pour différentes valeurs du champ électrique appliqué. . . . .	157
4.17	Modèle 3D de la cellule d'isolation. . . . .	158
4.18	Cellule d'isolation imprimée par imprimante 3D utilisant de la résine photopolymérisable. . . . .	159
4.19	Couvercle de la cellule accolé au REA. Disposition des connexions électriques et des capteurs de température intégrés. . . . .	159
4.20	Emplacement des thermocouples sur le régénérateur EC. . . . .	160
4.21	Chassis COMPACTDAQ CDAQ-9174 (a), module d'acquisition NI 9212 (b). . . . .	160
4.22	Pilotage de la pompe et du champ électrique par microcontrôleur Arduino. . . . .	161
4.23	Acquisition et enregistrement des signaux de température via un programme Labview : vue de la face avant et du diagramme du programme réalisé. . . . .	162

4.24 Débit volumique de la pompe en fonction de la tension appliquée. La ligne continue représente l'ajustement numérique. . . . .	163
4.25 Représentation schématique du démonstrateur. . . . .	164
4.26 Démonstrateur : Vue globale (a) ; de Face (b) ; de haut montrant le circuit de pompage (c). . . . .	165
4.27 Évolution de la température des deux extrémités du régénérateur en fonction du temps, sous une tension de 120V, avec une période de 4 s et un volume déplacé par cycle de 3,3 ml. . . . .	166
4.28 Évolution de la température des deux extrémités du régénérateur en fonction du temps, sous une tension de 120 V, avec une période de 2 s et un volume déplacé par cycle de 2,4 ml. . . . .	167
4.29 Évolution du facteur d'amplification régénératif en fonction du volume du fluide caloporteur déplacé par cycle, pour une fréquence de $f = 0,25$ Hz. . . . .	168
4.30 Évolution du facteur d'amplification régénératif en fonction du volume du fluide caloporteur déplacé par cycle, pour une fréquence de $f = 0,5$ Hz. . . . .	169

# Liste des tableaux

2.1	Les performances EC de différents matériaux étudiés dans la littérature. . . .	70
3.1	Nature et pureté des précurseurs utilisés. . . . .	94
3.2	Dimensions de pastilles obtenues. . . . .	98
3.3	Positions des pics Raman correspondant aux différents modes de vibrations optiques. . . . .	104
3.4	Densités des céramiques frittées à 1300 °C et à 1350 °C . . . . .	106
3.5	Comparaison entre les taux de Sm théoriques et expérimentaux. . . . .	110
3.6	Valeurs de $T_m$ en fonction de la concentrations en samarium, issues de la mesure diélectrique. . . . .	116
3.7	Comparaison des valeurs de $T_m$ en fonction de la concentrations en samarium, entre la spectroscopie diélectrique (DS) et La calorimétrie différentielle à balayage (DSC). . . . .	123
3.8	Comparaison des valeurs obtenues de $T_m$ en fonction du taux de concentration en samarium, à partir de la spectroscopie diélectrique (DS), de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et des mesures de l'effet EC. . . . .	133
3.9	Comparaison entre les performances EC des céramiques ferroélectriques à base de titanate de baryum dopé. . . . .	134
4.1	Valeurs de $\Delta T_{EC}$ du REA en fonction de la tension électrique appliquée. . .	156
4.2	Tensions de pilotage de la pompe et valeurs du débit volumique correspondant. .	162
4.3	Performances des prototypes de réfrigération EC existants à ce jour. . . . .	171

# Listes des symboles

Z	Coefficient de mérite thermoélectrique	
Se	Coefficient de Seebeck	V/K
$\rho_e$	Résistivité électrique	$\Omega.m$
$k_{th}$	Conductivité thermique	W/m.K
$P_{thermoélectrique}$	Puissance de refroidissement thermoélectrique	W
I	Courant électrique	A
T	Température	K ou ° C
Q	Chaleur	J
R	Résistance électrique	$\Omega$
COP	Coefficient de performance	
$C_{p,B}$	Capacité calorifique à champ magnétique constant	J/Kg.K
B	Champ magnétique	T
M	Aimantation d'un matériau	A/m
S	Entropie	J/K
W	Travail fourni	J
$\eta$	Efficacité relative	
P	Polarisation	C/m <sup>2</sup>
U	Énergie interne	J
E	Champ électrique	V/m
G	Énergie de Gibbs	J
$P_{pyro}$	Coefficient pyroélectrique	C/m <sup>2</sup> .K
$C_E$	Capacité calorifique à champ électrique constant	J/Kg.K
$\Delta T_{EC}$	Variation adiabatique de la température électrocalorique	K
$\Delta S_{EC}$	Variation isotherme de l'entropie électrocalorique	J/K
$P_s$	Polarisation de saturation	C/m <sup>2</sup>
$P_r$	Polarisation rémanente	C/m <sup>2</sup>

$E_c$	Champ coercitif	V/m
$T_c$	Température de Curie	° C
$\epsilon$	Permittivité diélectrique	F/m
$\chi_e$	Susceptibilité électrique	
$\gamma$	Degré de liberté d'une transition diffuse	
$T_m$	Température du maximum de permittivité	° C
$\lambda$	Longueur d'onde	m
$\omega$	Fréquence de vibration	Hz
$[\alpha]$	Tenseur de polarisabilité électrique	C.m <sup>2</sup> /V
t	Temps	s
u(t)	Coordonnée normalisée	m
m	Masse	Kg
k	Nombre d'onde	m <sup>-1</sup>
h	Constante de Planck	J.s
$C_0$	Capacité d'un condensateur	F
$\epsilon^*$	Permittivité complexe	F/m
f	Fréquence	Hz
RC	Capacité réfrigérante	J
$\tau$	Temps caractéristique de diffusion de chaleur	s
$\rho$	Masse volumique	Kg/m <sup>3</sup>
$\Delta H$	Variation d'enthalpie	J
$\Delta V$	Différence de potentiel électrique	V
$Q_{EC}$	Chaleur absorbée par effet électrocalorique	J
$\alpha$	Diffusivité thermique	m <sup>2</sup> /s
$\Delta T_{EC}/\Delta E$	Coefficient électrocalorique	K.m/V
$P_{sortie}$	Pression de sortie	Pa
$P_{entrée}$	Pression d'entrée	Pa
$\mu$	Viscosité dynamique	Pa.s
$R_{hyd}$	Résistance hydraulique	Pa.s/m <sup>3</sup>
$\Delta T_{span}$	gradient de température entre les réservoirs chaud et froid	° C
$F_{ar}$	Facteur d'amplification régénératif	

# Introduction générale

La production de froid est devenue une nécessité impérieuse pour l'Homme. En raison de la croissance exponentielle des besoins dans ce secteur durant les dernières décennies, une part considérable de la consommation mondiale de l'énergie est aujourd'hui consacrée à la réfrigération.

Actuellement, les techniques conventionnelles utilisant le principe de la compression/détente d'un fluide frigorigène dominant le marché des dispositifs de production du froid. Cette technologie, très répandue et largement employée dans plusieurs domaines (réfrigérateurs domestiques et industriels, climatisation de bâtiments, etc) a connu des avancées considérables. En dépit de leur performances, ces techniques conventionnelles présentent plusieurs inconvénients. Le premier est lié au fait que leur coût énergétique est élevé en regard de leur rendement relativement modeste. L'autre inconvénient, qui a suscité ces dernières années un débat écologique, est le caractère nocif, pour l'homme et l'environnement, des fluides frigorigènes utilisés dans de tels systèmes de refroidissement. Autrefois nocifs pour la couche d'ozone, ces fluides sont aujourd'hui des sources d'émissions de gaz à effet de serre qui contribuent au réchauffement climatique. Leur usage se restreint fortement à cause des nouvelles normes environnementales.

Afin de surmonter ces difficultés, certains axes de recherche ont concerné l'optimisation des systèmes de réfrigération conventionnels en vue d'améliorer leur rendement énergétique. Tandis que d'autres se sont focalisés sur l'objectif de développer de nouveaux systèmes de refroidissement. Parmi les technologies alternatives proposées, la réfrigération électrocalorique se présente comme une des solutions potentielles prometteuses et respectueuses pour l'environnement.

La réfrigération électrocalorique exploite l'effet électrocalorique qui est une propriété intrinsèque de certains matériaux diélectriques dans lesquels une variation de température est induite par l'application ou la suppression un champ électrique externe. Cet effet est exploité à travers différents processus que nous allons détailler dans ce manuscrit. Ce mode de réfri-

---

gération présente plusieurs avantages pour la production du froid de manière efficace : une efficacité énergétique importante, des possibilités de miniaturisation des dispositifs et une performance environnementale notable.

Différents dispositifs de réfrigération sont actuellement en phase de recherche et de développement. La mise en oeuvre de cette technologie de réfrigération met à contribution différents domaines de compétences scientifiques et d'ingénierie tels que la science des matériaux, les techniques de caractérisations et le génie des procédés.

Ce travail de thèse a deux objectifs principaux :

Le premier concerne l'élaboration d'un nouveau matériau électrocalorique sans plomb et la caractérisation de ses propriétés électrocaloriques . Nous présenterons les différents critères de performances qui nous ont guidé dans le choix du matériaux à élaborer. Ensuite, au delà des caractérisations structurales, thermiques et diélectriques classiques , nous mettrons l'accent sur les caractérisations électrocaloriques réalisées à l'aide d'un calorimètre adiabatique adapté à ces mesures et développé au laboratoire.

Le second objectif a trait à la réalisation d'un prototype de réfrigération électrocalorique. Pour cette réalisation, nous avons pris en considérations deux catégories de paramètres. D'une part les paramètres liés à la nature du matériau électrocalorique utilisé dans le prototype (pouvoir électrocalorique, géométrie). D'autre part, ceux en lien avec les processus utilisés pour optimiser le transfert de chaleur et la performance du démonstrateur (disposition des éléments actifs, circulation du fluide caloporteur, etc).

Ce manuscrit de thèse est composé de quatre parties :

- Le premier chapitre est dédié à l'exposé de l'état de l'art des procédés de réfrigération. Nous présentons d'abord le principe de l'effet électrocalorique ensuite une description et une classification, selon la technique d'échange de chaleur utilisée, de tous les prototypes de réfrigération électrocalorique réalisés à ce jour.
- Dans le deuxième chapitre, nous présentons la modélisation mathématique du phénomène électrocalorique et nous passons ensuite en revue les différents types de matériaux électrocaloriques étudiés à ce jour, notamment les plus prometteurs pour la réfrigération électrocalorique. Les critères permettant de sélectionner un matériau électrocalorique performant pour les applications sont détaillés. Enfin, les différents cycles thermodynamiques de réfrigération électrocalorique sont décrits.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude d'un nouveau matériau électrocalorique sans plomb élaboré dans le cadre de cette thèse : le titanate de baryum dopé avec différents taux de concentration en samarium  $(Ba, Sm)TiO_3$ . Ses propriétés microstructurales, diélectriques, thermiques et ferroélectriques sont mesurées et analysées. Les propriétés électrocaloriques de ce nouveau matériau sont mesurées, en fonction de la température



---

et du champ électrique appliqué, à l'aide d'une technique de mesure directe : la calorimétrie adiabatique. Les résultats des mesures électrocaloriques obtenus sont présentés dans ce chapitre.

- Dans le quatrième chapitre, nous décrivons les étapes que nous avons suivies pour la réalisation d'un prototype de réfrigération électrocalorique. Ce démonstrateur utilise le mouvement aller-retour d'un fluide caloporteur pour transporter la chaleur entre le matériau et les réservoirs chauds et froids du dispositif. Des éléments multicouches commerciaux à base de titanate de baryum  $BaTiO_3$  ont été utilisés comme matériau électrocalorique actif. Les résultats de mesure de performance de ce prototype et les perspectives d'amélioration sont présentées.

En conclusion, les principaux résultats de ce travail sont rappelés et des perspectives de développement du démonstrateur sont proposées.

# Chapitre 1

## Réfrigération électrocalorique : bibliographie et état de l'art

1.1 Introduction	18
1.2 Systèmes de réfrigération conventionnels	19
1.3 Systèmes de réfrigération alternatifs	21
1.3.1 Réfrigération thermoélectrique	21
1.3.2 Réfrigération thermoacoustique	25
1.3.3 Réfrigération magnéto-calorique	27
1.4 Réfrigération Electrocalorique	30
1.4.1 Principe	30
1.4.2 État de l'art et démonstrateurs recensés	36
1.4.3 Classification des prototypes de réfrigération EC	46

## 1.1 Introduction

La réfrigération est un processus dans lequel un travail est fourni pour retirer la chaleur d'un endroit ou d'un objet et la transporter vers un autre. Au cours des dernières décennies, les techniques de réfrigération ont eu un impact considérable sur le développement de notre société. Historiquement, l'Homme conservait ses denrées périssables dans des pièces spéciales comme le cellier et se servait de morceaux de glace pour préserver le goût et la qualité des aliments durant de longues périodes. A partir de la révolution industrielle du 18<sup>ème</sup> siècle, plusieurs inventeurs tentèrent de concevoir des machines de production du froid. En 1755, le premier réfrigérateur artificiel fut inventé par l'écossais William Cullen (1710-1790). Il en donna une première démonstration publique documentée en 1756. Une pompe a été utilisée pour créer un vide partiel dans un récipient d'éther diéthylique. Dans ces conditions, son point d'ébullition étant abaissé, l'éther diéthylique se met à bouillir. Cette réaction a absorbé la chaleur de l'environnement et a même produit une petite quantité de glace, mais le processus n'était pas encore pratique et ne pouvait pas être utilisé commercialement. Ce fût là le début de la production du froid, toutes les autres idées et expériences en découlèrent.

Profitant de l'avancement de la thermodynamique et de l'électricité au 19<sup>ème</sup> siècle, la production du froid a connu des progrès majeurs. La première machine de production de froid [1] a été conçue en 1858 par l'ingénieur français Charles Tellier (1828-1913), ce réfrigérateur utilise la circulation du gaz d'ammoniac liquéfié qui joue le rôle du fluide réfrigérant. Cette machine permet de produire du froid exploitable aussi bien en industrie qu'au niveau domestique.

Depuis, l'évolution de nos sociétés a étendu largement l'utilité et les applications de la réfrigération dans tous les domaines de l'industrie ainsi que dans la vie quotidienne (conservation de denrées, climatisation). Cela a augmenté considérablement la demande mondiale de l'énergie pour le refroidissement comme le montre la figure [L.1] qui compare la demande mondiale de l'énergie pour la climatisation et celle pour le chauffage.

Nous pouvons observer qu'il est prévu une augmentation exponentielle de la demande mondiale de l'énergie pour la climatisation et le refroidissement. En revanche, nous avons une évolution presque constante de la demande pour le réchauffement grâce aux améliorations de l'isolation thermique.

Les systèmes de réfrigération conventionnels actuellement employés consomment beaucoup d'énergie, et contribuent au réchauffement climatique, à l'émission des gaz à effet de serre et à la destruction de la couche d'ozone [3, 4]. Face à ces enjeux économiques et environnementaux, il est nécessaire d'investir dans le développement de nouvelles solutions alternatives plus économiques en énergie et respectueuses pour notre environnement.

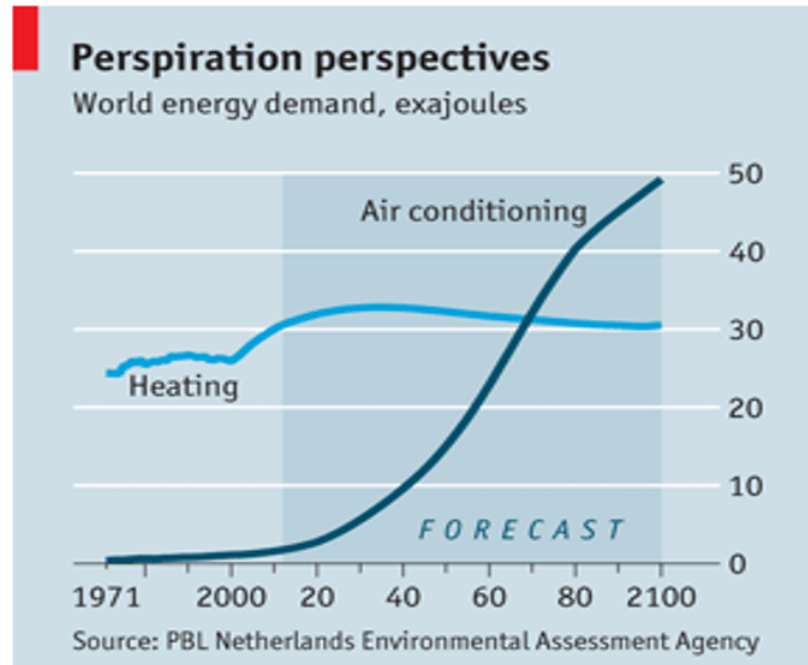


FIGURE 1.1 – Evolution de la demande mondiale de l'énergie en (Exajoules) pour la climatisation et le réchauffement [2].

## 1.2 Systèmes de réfrigération conventionnels

Les systèmes de refroidissements, basés sur la compression et décompression d'un fluide réfrigérant [5], sont les plus utilisés et les plus répandus actuellement. Ils sont utilisés dans presque tous les domaines (Industrie, alimentation, climatisation, refroidissement des équipements électroniques etc...).

Le principe de fonctionnement d'un système de réfrigération conventionnel repose sur la circulation d'un fluide de travail (le fluide frigorigène) dans un circuit fermé (fig. 1.2). Ce circuit frigorifique est constitué principalement de quatre composants : un compresseur, un détendeur, un condenseur et enfin un évaporateur qui joue le rôle d'échangeur de chaleur.

Lorsque le fluide passe par le compresseur, il se condense de manière adiabatique et devient liquide à haute pression en dégageant de la chaleur. Ensuite, en passant par le détendeur, il s'évapore à basse pression, toujours dans des conditions adiabatiques, en absorbant la chaleur du milieu que l'on souhaite refroidir.

Ce système de refroidissement constitue une technique très mature et relativement peu coûteuse. Son efficacité est comprise entre 40% et 50% de la limite théorique du cycle de Carnot [6].

En dépit de tous ces avantages, ce système de réfrigération présente plusieurs inconvé-

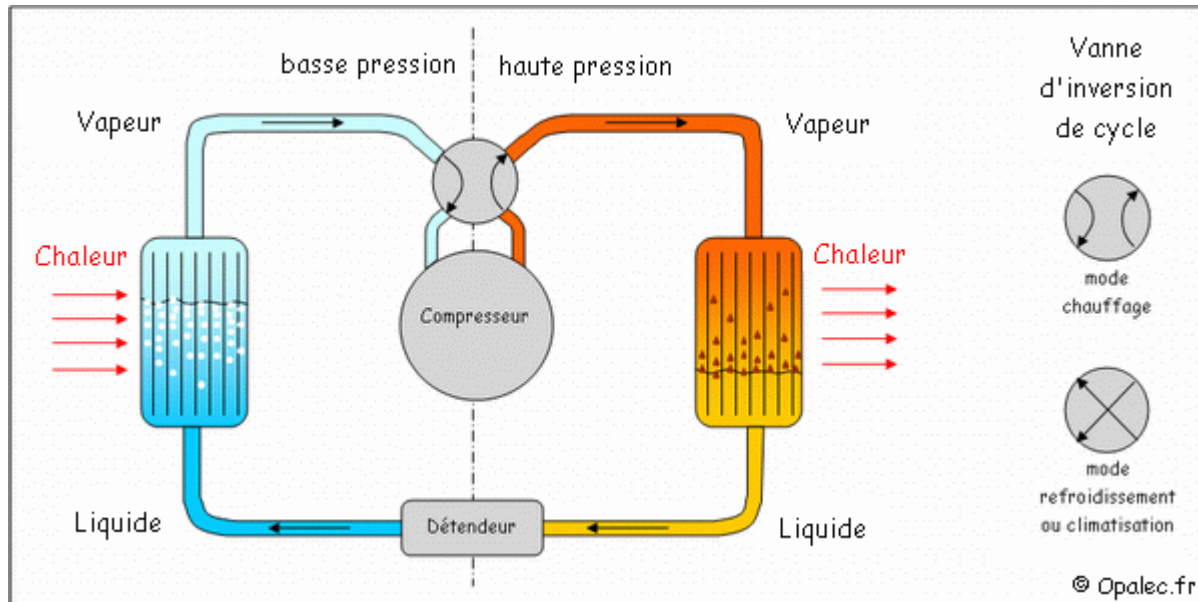


FIGURE 1.2 – Principe de fonctionnement d'un système de réfrigération conventionnel.

nients techniques et surtout environnementaux. La nature des fluides réfrigérants utilisés est extrêmement nocive pour l'environnement, en particulier pour la couche d'ozone et ils constituent, par ailleurs, des sources importantes de gaz à effet de serre [7, 8]. Une grande partie de ces fluides peuvent constituer un danger pour la santé.

De manière non exhaustive, ces fluides frigorigènes peuvent être classés en trois familles principales :

- Les fluides inorganiques purs qui sont composés principalement d'eau, d'ammoniac ( $NH_3$ ) et de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ).
- Les fluides frigorigènes hydrocarbures se composant de butane, de propane, d'isobutane, de propylène et de cyclopropane.
- Les fluides hydrocarbures halogénés, qui constituent la famille la plus répandue dans les domaines du refroidissement, se divisent en trois catégories : les *Chlorofluorocarbures* (CFC), les *Hydrochlorofluorocarbures* (HCFC) et les *Hydrofluorocarbures* (HFC).

Cette dernière famille, les fluides hydrocarbures halogénés, est la plus utilisée dans les systèmes de réfrigération à compression de vapeur. Les HCFC, dont l'utilisation est la plus répandue, provoquent un grave épuisement de la couche d'ozone. A cause de ces effets destructifs pour l'environnement, ils ont été interdits en 2000 par le protocole de Montréal. Dans les pays qui ont signé ce Protocole [9], les HCFC sont progressivement éliminés et remplacés

en grande partie par les HFC plus respectueux de la couche d'ozone. Cependant, les systèmes utilisant des fluides réfrigérants HFC ont tendance à être légèrement moins efficaces que ceux utilisant des HCFC.

Un autre inconvénient des réfrigérateurs à compression de vapeur est la difficulté à les utiliser pour le refroidissement de systèmes miniatures. Ils ne peuvent pas, vu leur taille, être utilisés par exemple dans des équipements électroniques les systèmes à compression de vapeur les plus compacts ont une taille supérieure à 100 cm<sup>3</sup> [10, 11, 12].

## 1.3 Systèmes de réfrigération alternatifs

Les limitations des systèmes de refroidissement conventionnels et leur contribution à la dégradation climatique, ont rendu inévitable la recherche et le développement de nouvelles solutions alternatives moins polluantes pour l'environnement, plus efficaces et économiquement abordables.

Une série de technologies de réfrigération alternatives [6] ont été développées au cours des dernières décennies (fig. 1.3), notamment le refroidissement thermoélectrique, la réfrigération magnétique, la réfrigération thermoacoustique et la réfrigération électrocalorique. Les principes de fonctionnement de ces technologies alternatives sont totalement différents de celui du système conventionnel et présentent de nombreux avantages.

### 1.3.1 Réfrigération thermoélectrique

La réfrigération thermoélectrique [13, 14, 15] est une technique de refroidissement reposant sur l'effet Peltier. Il s'agit d'un phénomène physique de diffusion de la chaleur en présence d'un courant électrique dans deux semiconducteurs, l'un de type P et l'autre de type N, reliés par deux jonctions. La température de ces jonctions varie lorsque le courant traverse les deux semiconducteurs, l'une se refroidit et l'autre se réchauffe (fig. 1.4). Ce phénomène physique peut être expliquée par le transport de l'entropie par les porteurs de charge qui sont les électrons et les trous en traversant les jonctions.

Les électrons diffusent du semi-conducteur P vers le semiconducteur N, cela entraîne alors une absorption de chaleur (face froide). La diffusion opposée (N vers P) se traduit par une évacuation de la chaleur (face chaude). La performance d'un matériau thermoélectrique est évaluée par une grandeur appelée facteur de mérite [16] qui dépend des propriétés du matériau et de la température du milieu, elle est donnée par la relation suivante :

$$Z = \frac{Se^2}{\rho_e k_{th}} \quad (1.1)$$

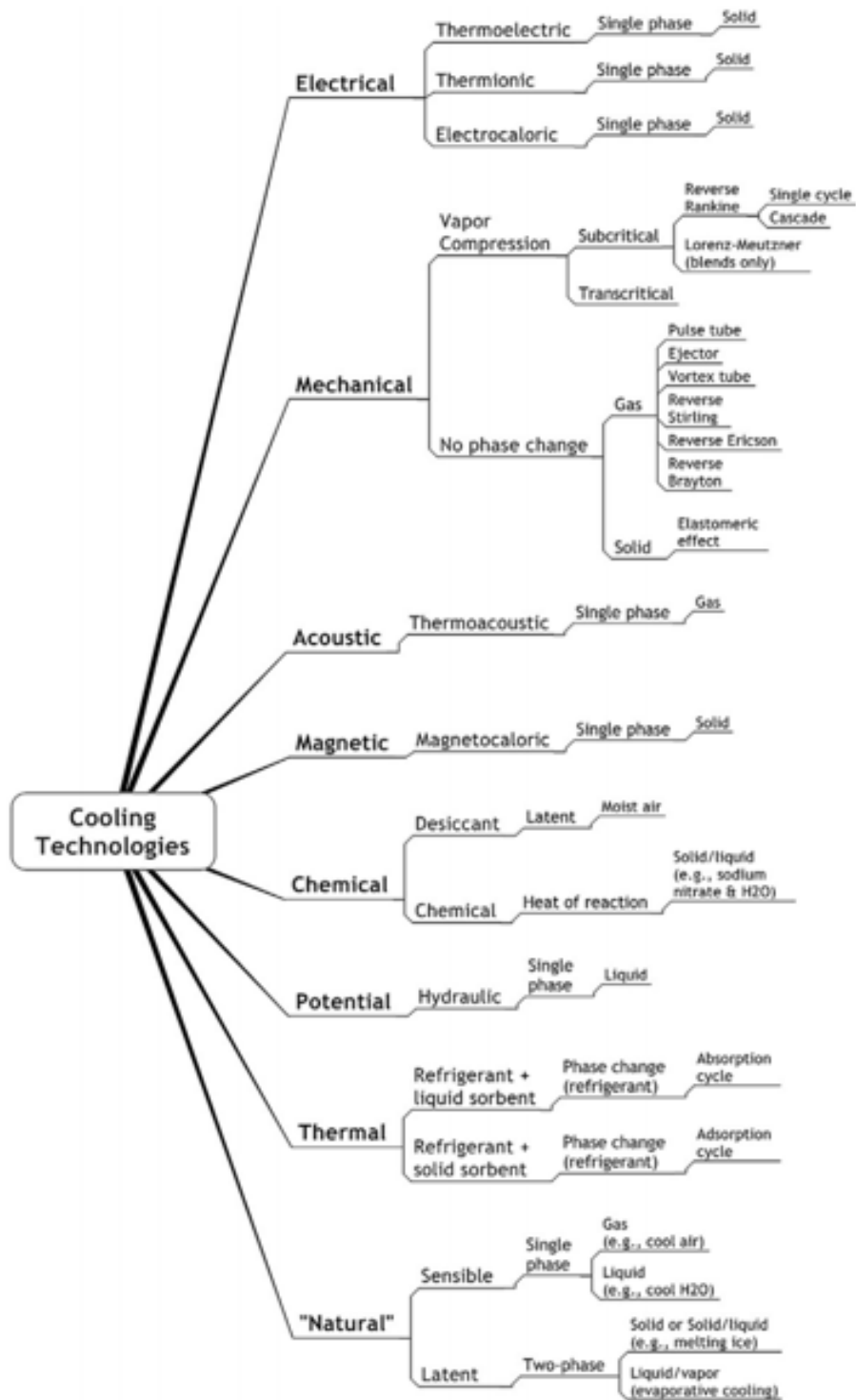


FIGURE 1.3 – Schéma récapitulatif des différentes techniques de réfrigérations [6].

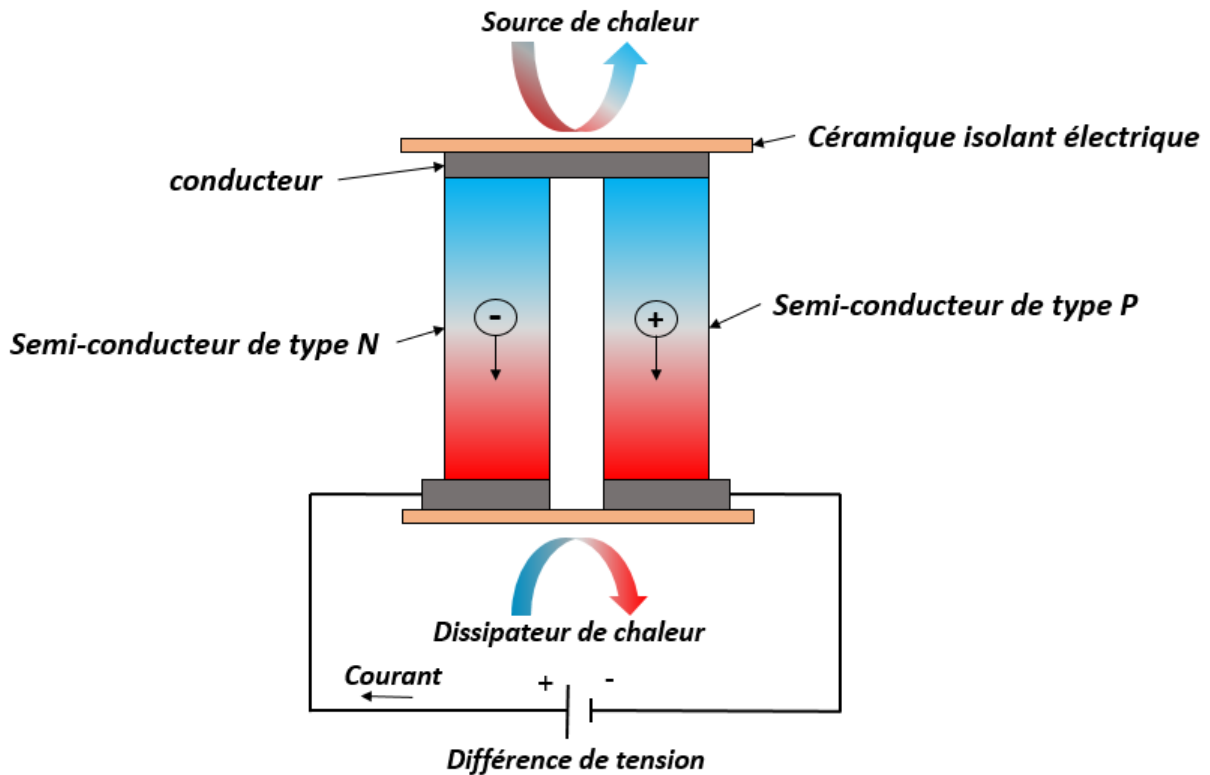


FIGURE 1.4 – Schéma du fonctionnement d'un élément Peltier.

$S_e$  : coefficient Seebeck du matériau.

$\rho_e$  : la résistivité électrique.

$k_{th}$  : la conductivité thermique.

La chaleur évacuée ou absorbée à la jonction par unité de temps ou puissance de refroidissement, est donnée par la relation suivante :

$$P_{thermoélectrique} = (S_P - S_N)IT \quad (1.2)$$

Où  $S_P$  et  $S_N$  sont les coefficients de Seebeck des deux matériaux dopé type P et dopé type N respectivement,  $I$  est l'intensité du courant électrique qui traverse les jonctions et  $T$  la température du milieu. Il est évident que pour augmenter la puissance de refroidissement (voir équation [1.2](#)), il faut choisir des matériaux ayant des coefficients Seebeck plus élevés et appliquer un courant plus important.

Un dispositif de refroidissement thermoélectrique pratique peut être construit par



l'assemblage de plusieurs éléments Peltier dans une cellule (fig. 1.5) assurant ainsi une performance améliorée et une puissance de refroidissement relativement grande.

L'expression de la quantité de chaleur retirée de la source froide par une cellule de réfrigération Peltier comprend trois termes énergétiques. Le premier représente le flux de chaleur généré par effet Peltier, le deuxième correspond au flux de chaleur par conduction thermique et le troisième traduit la perte énergétique par effet de joule :

$$Q_f = N[(S_P - S_N)IT_f - k_{th}\Delta T - \frac{1}{2}RI^2] \quad (1.3)$$

avec

$$\Delta T = T_c - T_f. \quad (1.4)$$

$\Delta T$  représente la différence de température créée entre le coté chaud et le coté froid.

$N$  est le nombre des éléments Peltier.  $T_c$  et  $T_f$  sont respectivement les températures du coté chaud et du coté froid.  $R$  est la résistance électrique,  $k_{th}$  la conductivité thermique du matériau thermoélectrique utilisé et  $I$  l'intensité du courant électrique.

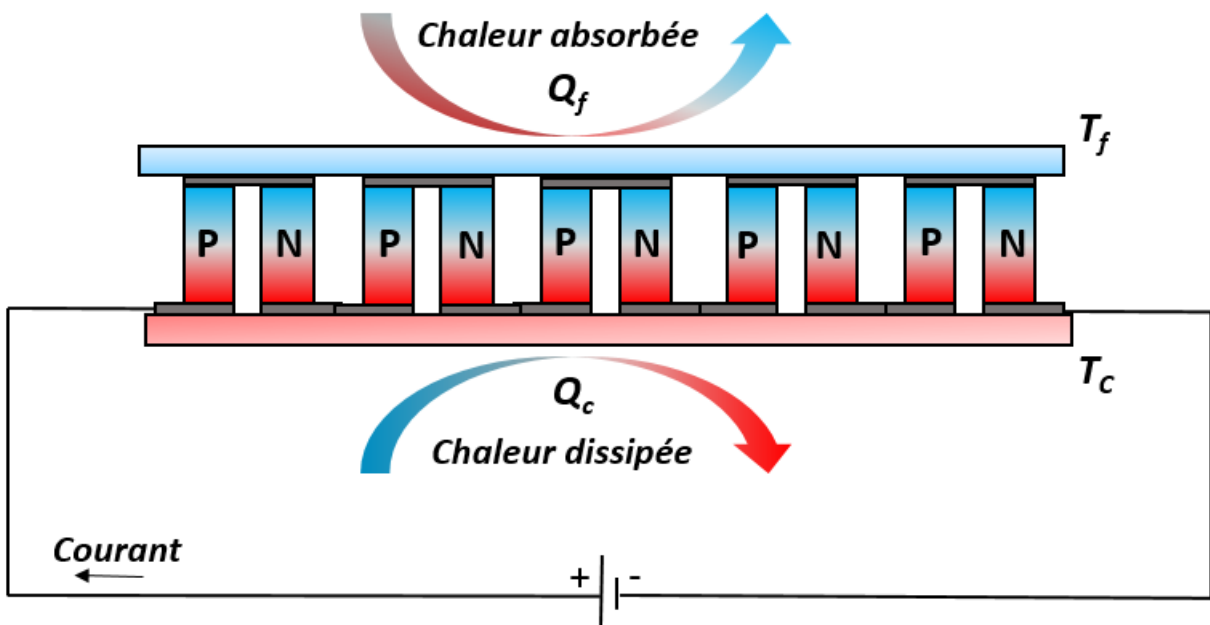


FIGURE 1.5 – Schéma d'une cellule de réfrigération Peltier.

Le puissance électrique fournie à un tel dispositif est donnée par la relation suivante :

$$W = N[(S_P - S_N)I\Delta T + RI^2] \quad (1.5)$$

Le coefficient de performance  $COP$  du réfrigérateur Peltier est le rapport de la chaleur absorbée  $Q_f$  à la puissance électrique fournie :

$$COP = \frac{(S_P - S_N)IT_f - k_{th}\Delta T - \frac{1}{2}RI^2}{(S_P - S_N)I\Delta T + RI^2} \quad (1.6)$$

En dépit de nombreux avantages tels que l'absence de fluides frigorigènes polluants de l'environnement, sa simplicité de fabrication et de fonctionnement et sa grande capacité de miniaturisation, la réfrigération thermoélectrique souffre d'un rendement énergétique faible ( $COP < 0,69$ ) [14]. Pour améliorer son efficacité, la recherche s'oriente vers le développement des matériaux thermoélectriques ayant des facteurs de mérite plus importants.

### 1.3.2 Réfrigération thermoacoustique

La réfrigération thermoacoustique [17, 18] est une technique de refroidissement innovante qui consiste à convertir l'énergie acoustique d'ondes sonores stationnaires, générées dans un gaz confiné dans un résonateur, en énergie thermique afin de créer un gradient de température. Le résonateur joue le rôle d'amplificateur des ondes acoustiques. Les variations périodiques de pression venant d'une source sonore (haut-parleur) entraînent la compression et la détente du gaz qui se traduisent respectivement par une augmentation et une diminution de sa température selon la loi de Le Chatelier. La synchronisation de ce changement alternatif de la pression avec le déplacement du gaz permet de créer un gradient thermique entre les deux côtés d'un empilement de films fins (stack) en céramique, à travers lequel passe le gaz et qui joue le rôle de régénérateur (fig. 1.6).

L'empilement sert à augmenter la surface de contact avec le gaz oscillant et permet de stocker temporairement la chaleur lors de son passage de l'échangeur froid vers l'échangeur chaud. Le premier réfrigérateur thermoacoustique a été réalisé par Wheatley et al. [19] en 1983, il est composé d'un résonateur de longueur égale à la demi-longueur d'onde des ondes sonores générées à l'aide d'un haut-parleur électrodynamique (fig. 1.7).

Par rapport aux systèmes de refroidissement conventionnels, la technique de réfrigération thermoacoustique présente plusieurs avantages :

- L'absence de gaz nocif pour l'environnement. Des gaz inertes (comme hélium, argon...), n'ayant aucun impact négatif sur l'atmosphère, sont utilisés.
- Une facilité de fabrication et des possibilités de miniaturisation.

Cependant cette technique reste encore au stade de développement et ne peut être commercialisée en raison de son efficacité énergétique limitée, son coefficient de performance  $COP$  (autour de 1,7) est au-dessous du  $COP$  des systèmes de réfrigération conventionnels. Actuel-

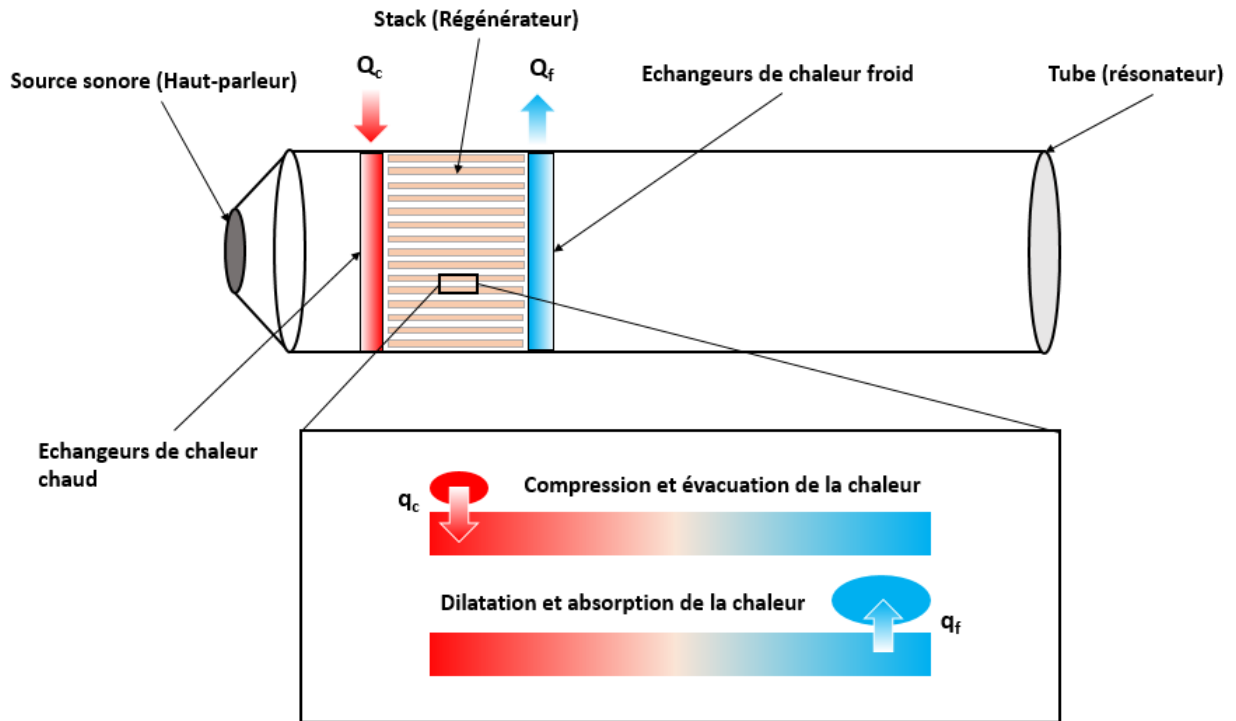


FIGURE 1.6 – Principe d'un réfrigérateur thermoacoustique.

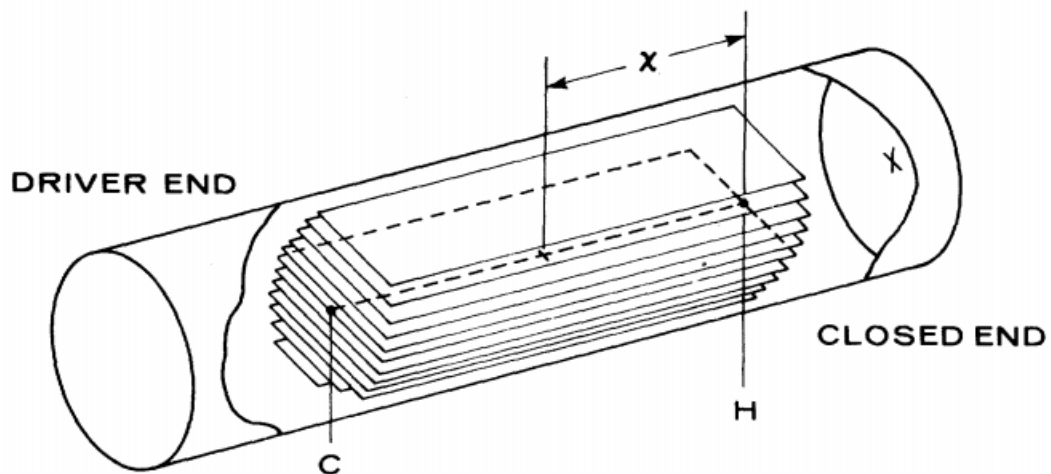


FIGURE 1.7 – Prototype de réfrigération thermoacoustique (Wheatley et al [19]).

lement, plusieurs laboratoires de recherche en thermoacoustique développent et optimisent de tels réfrigérateurs dans le but d'améliorer leur performance et leur efficacité énergétique.

### 1.3.3 Réfrigération magnétocalorique

La réfrigération magnétocalorique [20, 21, 22, 23] est une autre technique alternative aux systèmes de refroidissement conventionnels. Elle repose sur l'effet magnétocalorique qui est une propriété intrinsèque de certains matériaux magnétiques, en particulier les matériaux ferromagnétiques qui présentent une aimantation spontanée au-dessous de la température de Curie. La température d'un matériau magnétocalorique augmente ou décroît, suite, respectivement, à l'application ou la suppression d'un champ magnétique.

Ce phénomène peut être expliqué, au niveau microscopique, par la variation de la partie de l'entropie associée aux moments magnétiques atomiques et par le changement d'orientation de leurs directions sous l'effet d'un champ magnétique. Cela entraîne, dans des conditions adiabatiques, une variation de la température du matériau. Cette variation adiabatique de la température par effet magnétocalorique est donnée par la relation de Maxwell :

$$\Delta T_{adiabatique} = - \int_{B_i}^{B_f} \frac{T}{C_{p,B}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (1.7)$$

$C_{p,B}$  est la capacité calorifique à champ constant.  $B_i$  et  $B_f$  sont respectivement l'intensité initiale et finale du champ magnétique  $B$  appliqué.  $T$  est la température du système.

Ce changement réversible de la température des matériaux magnétocaloriques est exploitable pour la récupération de l'énergie comme pour la production du froid en inversant le sens du cycle thermodynamique.

L'aimantation et la désaimantation périodique du matériau magnétocalorique permet de réaliser un cycle thermodynamique de réfrigération composé de quatre processus (fig. 1.8) :

- Aimantation adiabatique (I) : L'application du champ magnétique dans des conditions adiabatiques augmente la température du matériau.
- Évacuation de la chaleur (II) : La chaleur générée par effet magnétocalorique est évacuée à la source chaude, la température du matériau revient à sa valeur initiale.
- Désaimantation adiabatique (III) : La suppression du champ magnétique sous des conditions adiabatiques entraîne une diminution de la température du matériau par effet magnétocalorique.
- Absorption de la chaleur (IV) : Le matériau absorbe de la chaleur en étant en contact avec le corps qu'on veut refroidir (source de chaleur).

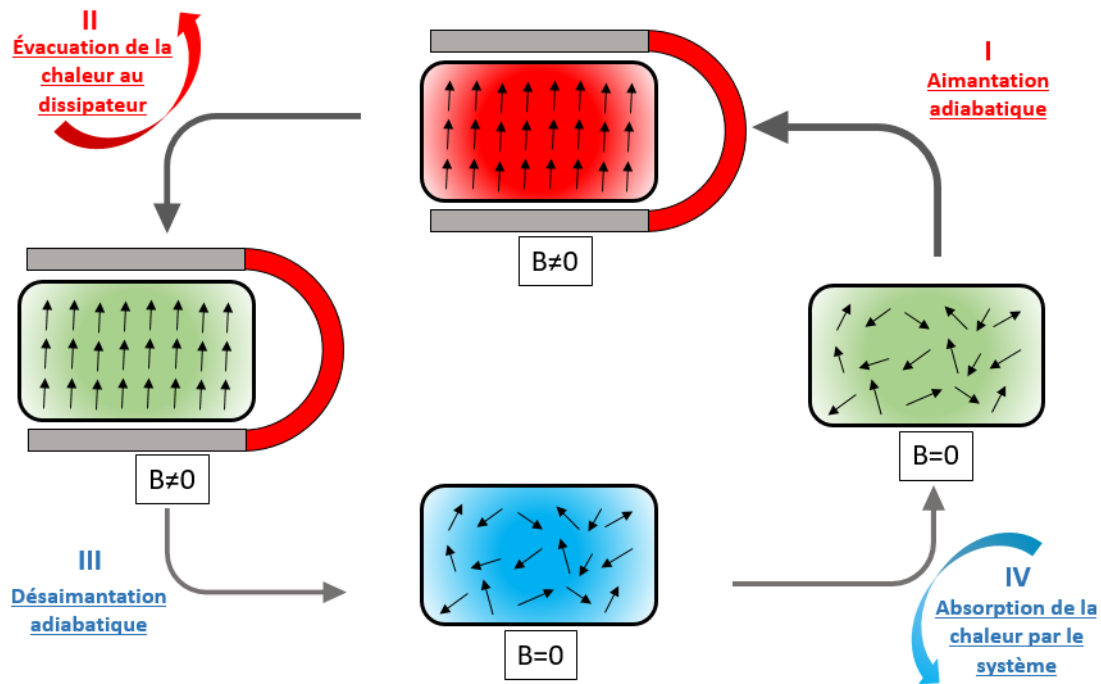


FIGURE 1.8 – Cycle thermodynamique de réfrigération magnétocalorique.

Un système de réfrigération magnétocalorique est composé essentiellement de trois éléments principaux : la source du champ magnétique (un aimant), le matériau magnétocalorique qui représente l'élément actif et les échangeurs de chaleurs qui servent à absorber et évacuer la chaleur. La majeure partie des démonstrateurs de refroidissement magnétocalorique utilisent le mouvement d'un fluide pour transporter la chaleur de la source froide vers la source chaude.

Différents types d'aimants sont utilisés comme source de champ magnétique : des aimants supraconducteurs pour les applications à basse température, tandis que les réseaux d'aimants permanents sont privilégiés pour les dispositifs à température ambiante.

Il existe plusieurs manières d'effectuer la magnétisation/démagnétisation du matériau magnéto-calorique, chacune d'elles définit généralement le type du réfrigérateur magnétique :

- Rotatif [24, 25, 26] (fig. 1.9) : lorsque la source du champ magnétique (ou le régénérateur) se déplace de manière circulaire autour du régénérateur (ou de la source magnétique).
- Réciproque [27, 28] (fig. 1.10) : lorsque la source du champ magnétique ou le matériau magnéto-calorique effectue un mouvement linéaire pour créer un champ magnétique variable autour du matériau.

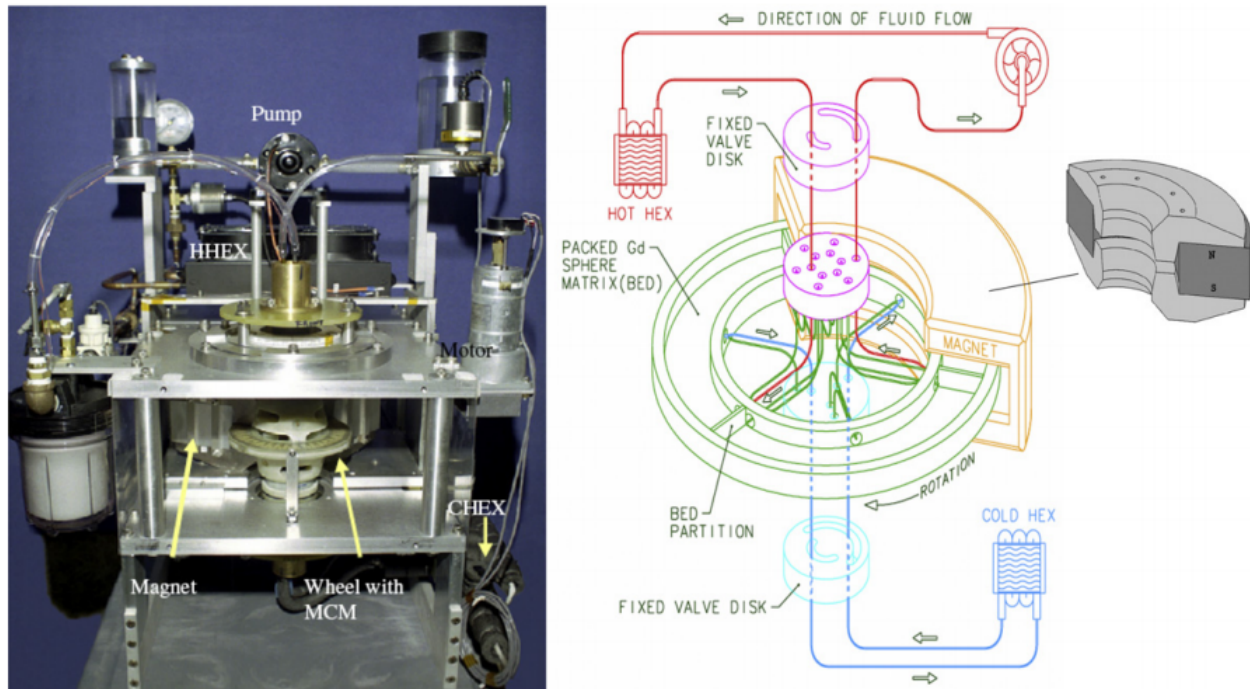


FIGURE 1.9 – Démonstrateur de réfrigération magnéto-calorique rotatif [24].

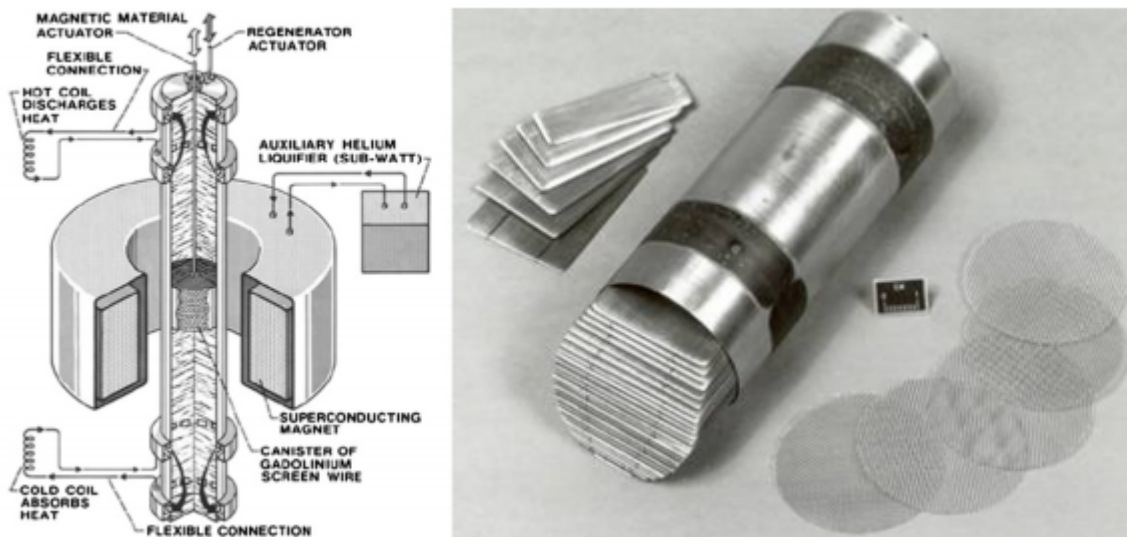


FIGURE 1.10 – Démonstrateur de réfrigération magnéto-calorique réciproque [27].

En ce qui concerne la nature des matériaux magnéto-caloriques présents dans les démonstrateurs, le grenat de gadolinium-gallium  $Gd_3Ga_5O_{12}$  a été largement utilisé dans le développement de réfrigérateurs magnétiques fonctionnant à des températures cryogéniques,

tandis que le Gadolinium ( $Gd$ ) a été considéré comme le matériau de référence pour ceux fonctionnant au voisinage de la température ambiante. Au cours des dernières années, les dispositifs à température ambiante incluent souvent des matériaux de type  $La(Fe, Si)_{13}$  [23, 29, 20].

La performance d'un système de réfrigération magnétocalorique dépend globalement de plusieurs paramètres. Certains, sont liés au matériau magnétocalorique tels que l'ordre de grandeur de l'effet magnétocalorique et la puissance de réfrigération générée. D'autres, sont liés à la technique d'échange de chaleur utilisée et à la capacité d'évacuer et d'absorber la chaleur de manière efficace.

Les analyses théoriques suggèrent que le refroidissement magnétocalorique pourrait avoir un rendement de refroidissement plus élevé que celui des meilleurs systèmes de réfrigérations conventionnels actuels. En outre, les progrès récents dans les matériaux à haut effet magnétocalorique semblent engendrer un important renouveau mondial dans le développement de cette technologie.

Néanmoins, l'inconvénient majeur, dont souffrent les systèmes de refroidissement magnétocalorique, est la difficulté d'application de grandes valeurs du champ magnétique (quelques Teslas). Cela augmente de manière très importante le travail fourni au matériau magnétocalorique, ce qui réduit dramatiquement le rendement énergétique de cette technique de réfrigération.

## 1.4 Réfrigération Electrocalorique

### 1.4.1 Principe

La réfrigération électrocalorique (EC) [30, 31] est une technologie alternative potentielle aux systèmes de refroidissements conventionnels grâce à ses avantages économiques, énergétiques et environnementaux. La faisabilité de la réfrigération EC a été démontrée et testée pour la première fois en 1977 par Raghebaugh [32] à une très basse température entre 4 K et 15 K. Le titanate de strontium ( $SrTiO_3$ ) a été utilisé comme matériau actif. Cette technique de refroidissement s'appuie sur l'effet électrocalorique qui est une propriété intrinsèque de certains matériaux diélectriques [33, 34]. Cela concerne la réponse thermique de matériaux ferroélectriques suite à l'application ou la suppression d'un champ électrique. Lorsqu'on applique un champ électrique, le matériau se réchauffe dans des conditions adiabatiques et il se refroidit au moment où l'on supprime le champ.

L'idée est d'exploiter cet effet dans un cycle thermodynamique de réfrigération par l'application périodique d'un champ électrique. Le matériau électrocalorique doit être mis en

contact, durant son réchauffement (application du champ), avec un dissipateur de chaleur et, durant son refroidissement (suppression du champ), avec le milieu que l'on souhaite réfrigérer.

L'augmentation de la température se produit au cours du processus de polarisation réversible quand on applique le champ électrique. La diminution de la température se produit durant le processus de dépolarisation réversible quand on supprime le champ électrique. L'orientation des dipôles par l'effet du champ change l'ordre du système, ce qui entraîne une variation de son entropie. Quand on applique un champ électrique, les dipôles ont tendance à s'aligner dans la même direction que celle du champ pour minimiser leur énergie potentiel d'interaction avec le champ extérieur appliqué. Cela se traduit, d'un point de vue thermodynamique, par un abaissement de la partie de l'entropie associée à l'orientation des dipôles.

En général, dans un cristal, l'entropie totale est la contribution de deux entropies (si on néglige l'entropie électronique), une entropie de vibrations associée aux vibrations des atomes constitutifs du réseau cristallin, et une entropie d'orientation qui dépend de la configuration des dipôles. Dans des conditions adiabatiques, l'entropie totale du matériau se conserve. Ainsi, quand on applique un champ externe les dipôles deviennent plus ordonnés réduisant l'entropie d'orientation et entraînant un accroissement de l'entropie de vibration pour compenser cette baisse. Cet accroissement entraîne une augmentation adiabatique de la température du matériau ferroélectrique. Lorsque l'on supprime le champ, le matériau se dépolarise, les dipôles deviennent moins ordonnés et l'entropie d'orientation augmente. Cela entraîne une diminution de l'entropie du réseau cristallin ce qui, dans des conditions adiabatiques, se traduit par une diminution de la température du système.

La synchronisation de l'application et de la suppression du champ électrique avec l'absorption et l'évacuation de la chaleur permet de réaliser un cycle de refroidissement électrocalorique qui se compose de quatre processus physiques :

- Polarisation adiabatique : le matériau électrocalorique, à une température  $T_0$ , est soumis à un accroissement du champ électrique de  $E_1$  à  $E_2$ . Les dipôles électriques deviennent plus ordonnés, ce qui réduit la partie de l'entropie qui y est associée. Dans des conditions adiabatiques, cela induit une augmentation de la température du matériau électrocalorique qui devient  $(T_0 + \Delta T_{EC})$ .
- Dissipation de la chaleur : La chaleur générée par effet électrocalorique est dissipée en mettant le matériau EC en contact avec un réservoir chaud  $T_c$  (dissipateur de chaleur), et l'entropie du matériau diminue de  $\Delta S_c$ . La chaleur  $Q_c$  cédée par le matériau EC au réservoir chaud est :

$$Q_c = T_c \Delta S_c \tag{1.8}$$



- Dépolarisation adiabatique : après l'isolation du matériau EC du réservoir chaud, il revient à sa température initiale  $T_0$ . Ensuite, le champ électrique est réduit de  $E_3$  à  $E_4$ , ce qui donne naissance à un accroissement du désordre des dipôles électriques et par conséquent la température du matériau EC diminue, dans des conditions adiabatiques, pour atteindre  $(T_0 - \Delta T_{EC})$ .
- Absorption de la chaleur : le matériau EC est mis en contact avec le milieu à refroidir (la source de chaleur). La chaleur, provenant de ce milieu, est absorbée par le matériau EC et augmentant son entropie de  $\Delta S_f$ . La température du milieu à refroidir diminue ainsi à  $T_f$ . La quantité de chaleur absorbée par le matériau EC est donnée par la relation :

$$Q_f = T_f \Delta S_f \quad (1.9)$$

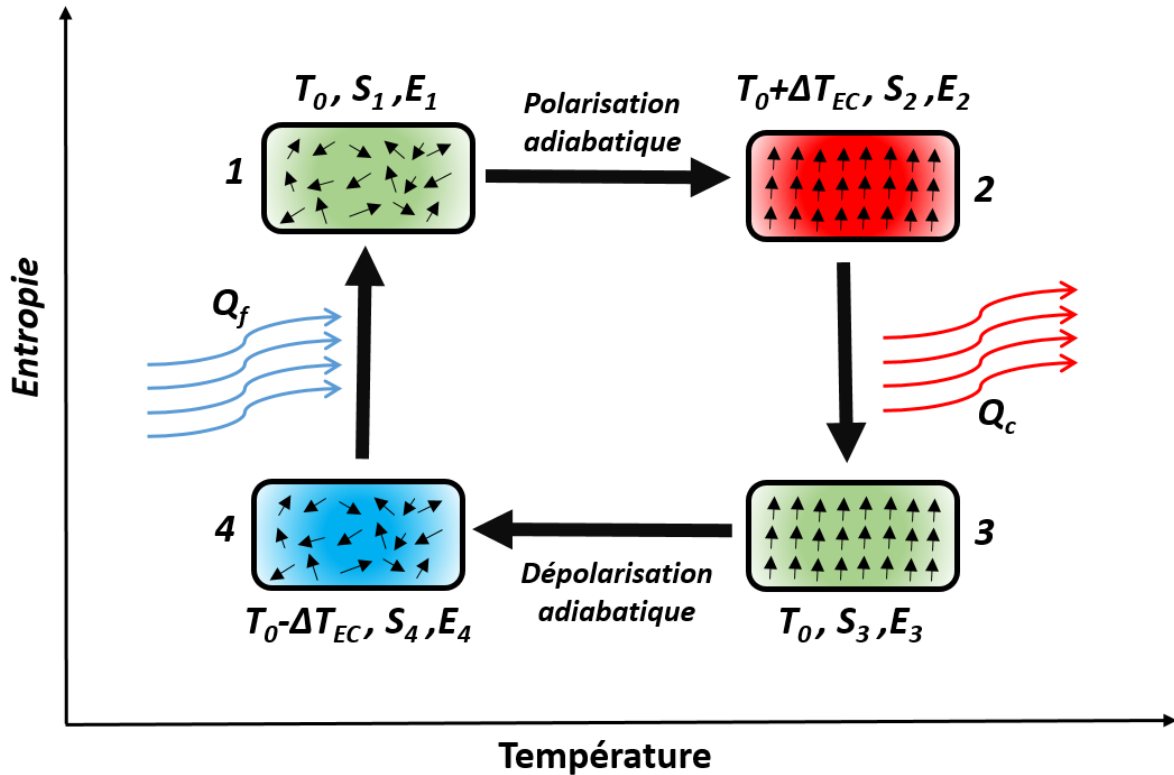


FIGURE 1.11 – Cycle thermodynamique de réfrigération électrocalorique.

La manière dont on synchronise l'application du champ électrique avec l'évacuation et l'absorption de la chaleur induit trois types de cycles thermodynamiques de réfrigération électrocalorique : le cycle de Carnot qui est le cycle idéal pour l'efficacité, le cycle de Brayton qui est la plus facile à réaliser et le cycle d'Ericsson [35]. La performance de chacun de ces cycles est détaillée dans le chapitre suivant.

La performance et l'efficacité d'un cycle de réfrigération électrocalorique sont régies par plusieurs paramètres [36]. Certains de ces paramètres dépendent des propriétés physiques et géométriques du matériau EC, d'autres dépendent de la technique d'échange de chaleur utilisée. Les différentes techniques de transfert de chaleur sont présentées dans la suite de cette section.

Le bilan énergétique d'un cycle de réfrigération nous donne la relation qui lie le travail  $W$  fourni au matériau EC, la chaleur  $Q_f$  absorbée par le matériau EC et la chaleur évacuée  $Q_c$  :

$$W = Q_c - Q_f \quad (1.10)$$

soit :

$$W = T_c \Delta S_c - T_f \Delta S_f \quad (1.11)$$

Cette équation est valable pour un cycle thermodynamique de réfrigération réversible, donc  $\Delta S_c = \Delta S_f$ . Cependant dans un cycle de réfrigération réel, il subsiste forcément des processus irréversibles générant de l'entropie. Il existe deux principales sources de processus irréversibles : l'hystérésis diélectrique du matériau EC et les pertes de chaleur provenant des transferts thermiques entre le matériau EC et le réservoir chaud d'une part et entre le matériau EC et le réservoir froid d'autre part. Ces processus irréversibles affectent négativement l'efficacité énergétique du cycle.

Tenant compte de l'entropie générée par les processus irréversibles, le bilan entropique d'un cycle de réfrigération électrocalorique réel est :

$$S_{irr} + \Delta S_f = \Delta S_c \quad (1.12)$$

La performance d'un cycle de réfrigération électrocalorique est quantifiée par son facteur de performance  $COP$  qui est le rapport entre la chaleur absorbée par le matériau EC et le travail fourni pendant un cycle de réfrigération :

$$COP = \frac{Q_f}{W} \quad (1.13)$$

Prenant en compte l'entropie irréversible, l'expression de travail fourni devient :

$$W = (T_c - T_f) \Delta S_f + T_c S_{irr} \quad (1.14)$$

Le facteur de performance d'un cycle de réfrigération électrocalorique est donc :

$$COP = \frac{T_f \Delta S_f}{(T_c - T_f) \Delta S_f + T_c S_{irr}} \quad (1.15)$$

Pour un cycle de Carnot,  $S_{irr} = 0$ , le facteur de performance s'écrit :

$$COP_{Carnot} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad (1.16)$$

L'équation (1.16) représente l'efficacité maximale qu'un cycle de réfrigération peut atteindre. L'efficacité relative d'un cycle de réfrigération électrocalorique réel est définie par rapport à celle du cycle de Carnot :

$$\eta = \frac{COP}{COP_{Carnot}} \quad (1.17)$$

A partir des équations (1.15) et (1.16) nous déduisons l'expression générale de l'efficacité relative d'un cycle de réfrigération électrocalorique :

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{T_c S_{irr}}{(T_c - T_f) \Delta S_f}} \quad (1.18)$$

Par ailleurs, en plus du travail fourni au matériau EC, il faudrait tenir compte, dans le calcul du rendement énergétique de chaque cycle de réfrigération, du travail utilisée par la technique d'échange de chaleur pour assurer les transferts de chaleur pendant le cycle de réfrigération.

Il existe plusieurs techniques possibles de transfert de chaleur :

- Transfert de chaleur par mouvement de fluide [37, 38] : dans cette méthode, on se sert d'un fluide caloporteur pour échanger la chaleur entre le matériau EC, la source de chaleur (réservoir froid) et le dissipateur (réservoir chaud). Le fluide effectue des allers-retours en passant par le matériau EC pour transférer la chaleur de et vers le matériau EC. La synchronisation du mouvement du fluide avec l'application et la suppression du champ permet de créer un gradient de température entre les deux réservoirs.
- Transfert de chaleur par mouvement de solide [39, 40] : Le principe est le même que celui utilisé dans la première méthode sauf que dans celle-ci il s'agit de mouvements aller-retour d'un solide (fig. 1.12). Dans la majorité des cas, c'est le matériau EC qui effectue ces déplacements oscillatoires. Il est mis alternativement en contact avec les réservoirs chaud et froid. Pendant le réchauffement électrocalorique, le matériau EC est en contact avec le dissipateur de chaleur (réservoir chaud) et durant le refroidissement électrocalorique, il est placé en contact avec la source de chaleur (réservoir froid).
- Configuration en cascade [41, 42, 43, 44, 45] : cette méthode consiste à utiliser des

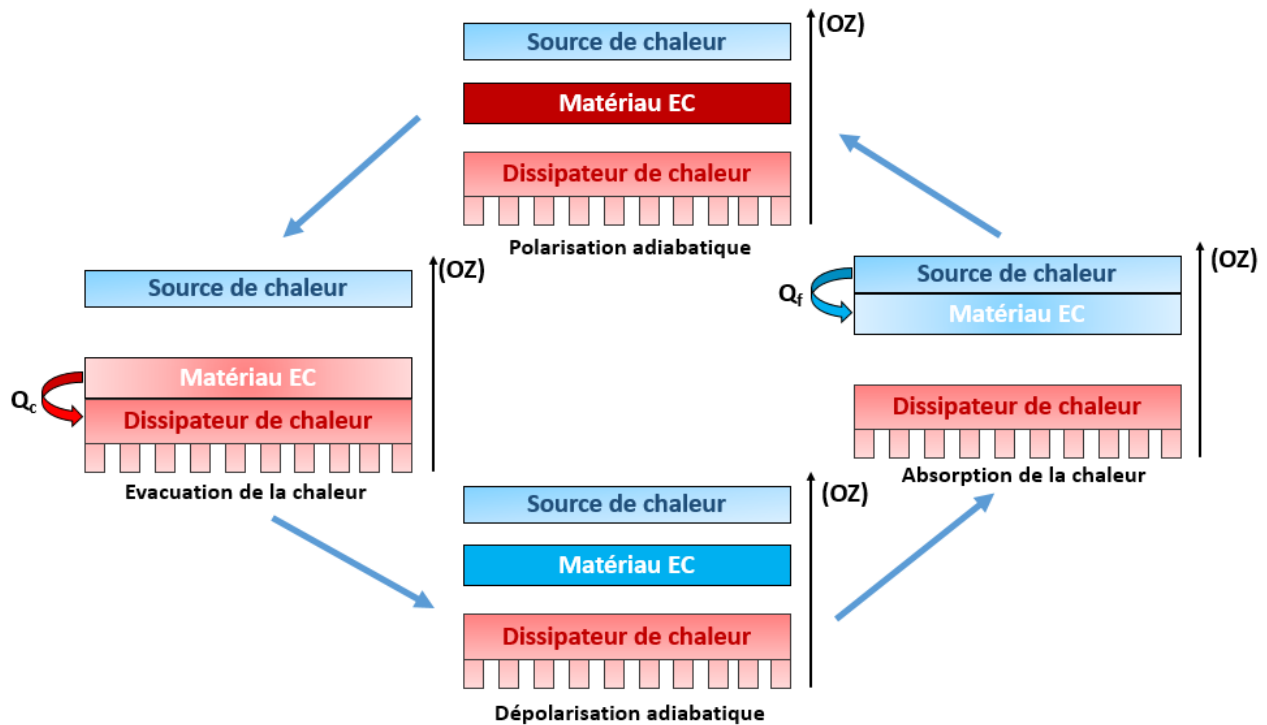


FIGURE 1.12 – Cycle de réfrigération électrocalorique avec déplacement du matériau électrocalorique.

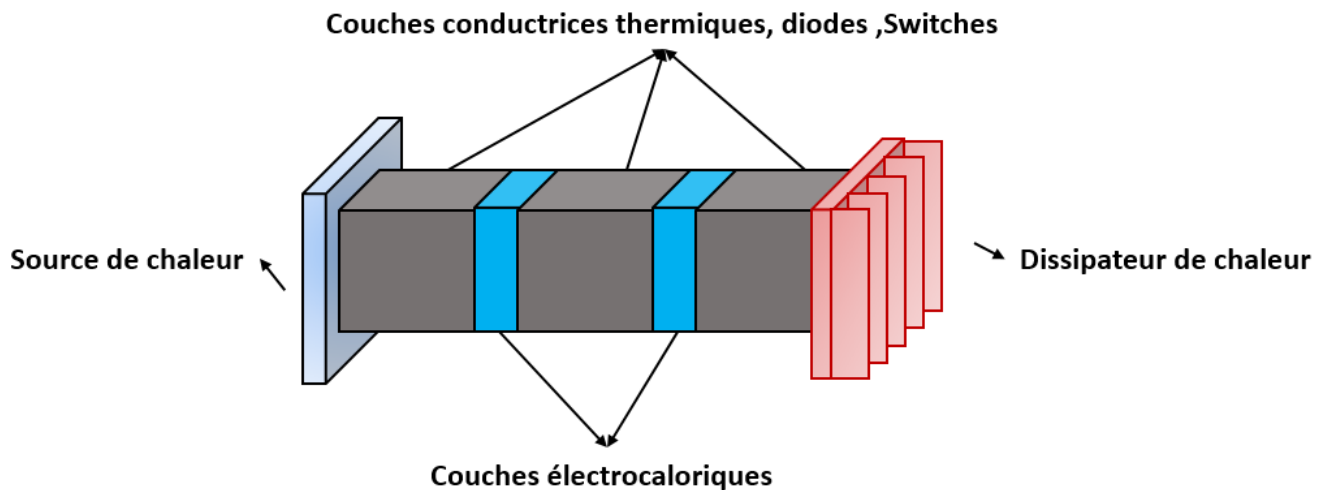


FIGURE 1.13 – Principe de réfrigération utilisant le procédé de cascade thermique.

switchs et des diodes thermiques intercalés entre des films d'un ou plusieurs matériaux EC (fig. 1.13). La manière avec laquelle on applique périodiquement le champ électrique

permet de réaliser un cycle de réfrigération où l'on peut diriger le flux de chaleur de la source de chaleur (coté du système qui est sous des conditions adiabatiques) , vers le dissipateur de chaleur (coté du système qui est sous des conditions isotherme).

### 1.4.2 État de l'art et démonstrateurs recensés

En dépit des avantages potentiels de cette technique , il existe peu de démonstrateurs de réfrigération électrocalorique. Nous avons à ce jour dénombré moins d'une dizaine de prototypes à travers le monde (fig. 1.14). Il est à noter qu'aucun n'a été conçu en France. Dans cette section, sont passées en revue les différents prototypes mis au point depuis 1992 jusqu'à aujourd'hui. A côté des travaux sur des prototypes, il existe aussi des travaux de modélisation et de simulation de systèmes de réfrigération électrocalorique.

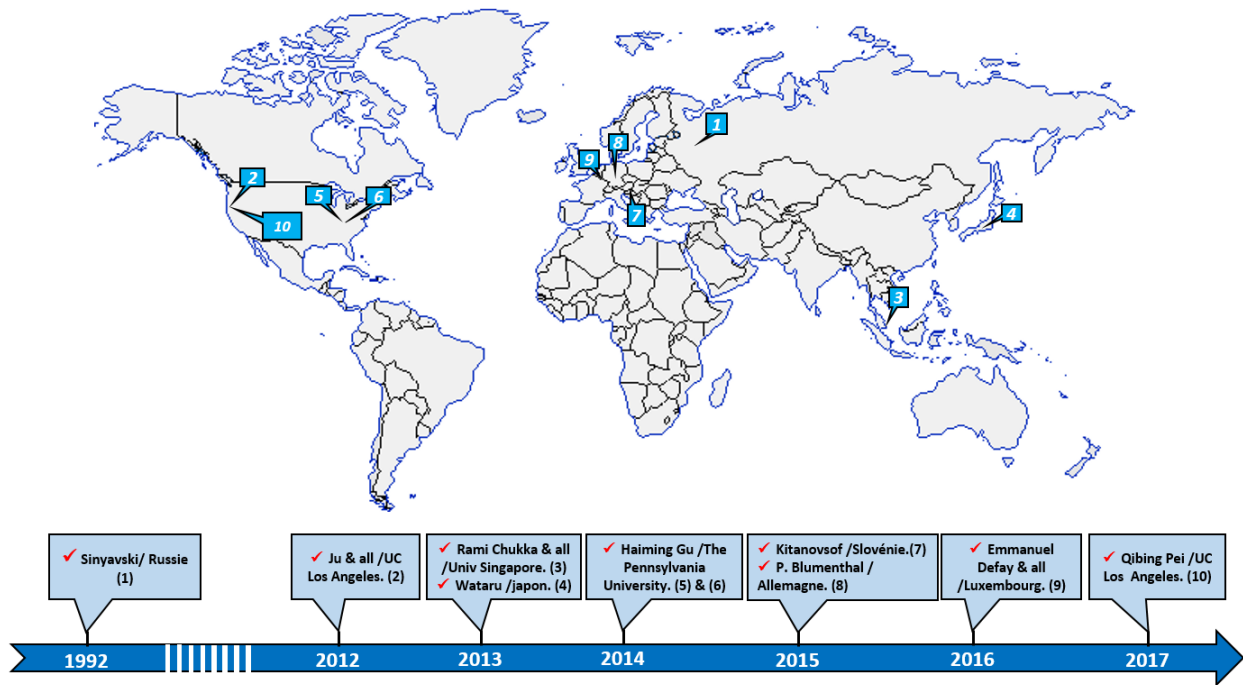


FIGURE 1.14 – Distribution spatio-temporelle des prototypes de réfrigération électrocalorique développés à travers le monde.

#### 1.4.2.1 Prototype de réfrigération électrocalorique de Sinyavsky et al, 1992 (Moscow Power Engineering Institute, Russia)

Le premier réfrigérateur EC fonctionnant à température ambiante a été présenté par Sinyavsky [38] (fig. 1.15) et son équipe en 1992. Dans leur dispositif, une céramique à base de tantalate de plomb au scandium  $Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$  (PST) a été utilisée comme matériau

électrocalorique. La variation adiabatique de la température du matériau EC à l'ambiante est d'environ 1,5 K sous une intensité de champ électrique de 25 kV/cm. Le régénérateur du système est divisé en deux compartiments dans lesquelles les plaques de PST sont arrangées en parallèle. Les dimensions de chaque plaque avec ses électrodes sont  $20 \times 10 \times 0,3 \text{ mm}^3$ . Les plaques sont séparées par des gaps de 0,05 mm à travers lesquels le fluide transporteur de chaleur effectue des allers-retours pour évacuer et transférer la chaleur. Le mouvement du fluide est assuré par une pompe qui renvoie le fluide alternativement dans les deux compartiments. Chacun des deux compartiments du régénérateur a une longueur de 55 mm et une section de  $10 \times 5 \text{ mm}^2$ . Le champ électrique est appliqué et supprimé périodiquement aux plaques de (PST) avec un déphasage de  $\pi$  entre les deux compartiments contenant le matériau EC actif.

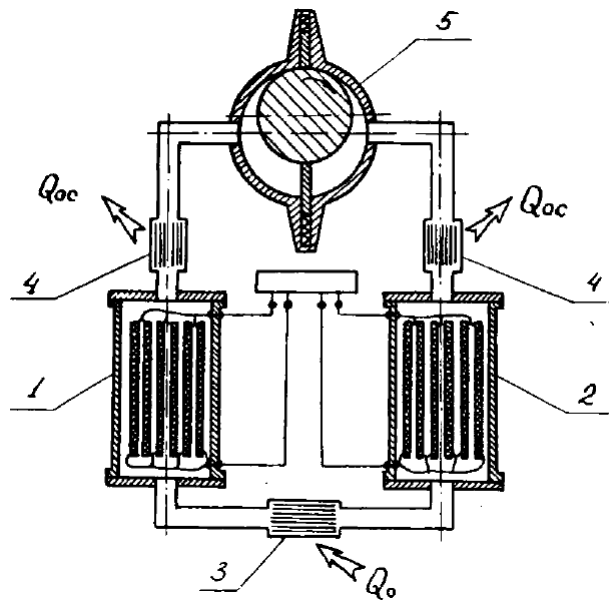


FIGURE 1.15 – Schéma de principe du réfrigérateur électrocalorique développé par Sinyavsky. 1 et 2 : compartiments contenant les plaques de PST ; 3 : réservoir froid ; 4 : réservoir chaud ; 5 : pompe bidirectionnelle.

L'application périodique déphasée du champ électrique aux plaques est synchronisée avec le mouvement alternatif du fluide qui transporte la chaleur entre les plaques actives et les échangeurs de chaleur.

Deux types de fluides transporteurs de chaleur ont été testés, un gaz d'hélium à haute pression (1 MPa) et du pentane liquide. Le gradient maximum de température qui a été ainsi créé entre les deux réservoirs chaud et froid dans ce dispositif est de 5 K alors que la variation adiabatique de la température des plaques de PST est de  $\Delta T_{EC} = 2,5 \text{ K}$ . Le

facteur d'amplification régénératif est définie par le rapport entre le gradient de température créée entre les deux réservoirs chaud et froid et la variation de température électrocalorique correspondante. Pour ce prototype, ce facteur est de 2. Cette valeur est plus petite que celle prévue théoriquement. Cela est dû, selon les auteurs, à l'efficacité réduite de l'échange de chaleur entre les plaques de PST et le fluide.

Les performances de ce système construit par Sinyavsky ne sont pas élevées, néanmoins il s'agit là du premier réfrigérateur électrocalorique qui fonctionne à température ambiante et qui servira de référence à d'autres travaux pour le développement de nouveaux démonstrateurs électrocaloriques plus performants.

#### 1.4.2.2 Prototype de réfrigération électrocalorique de Ju et al, 2012 (Université de Californie Los Angeles USA)

Une vingtaine d'année après la réalisation du premier prototype de réfrigération EC, Ju et al [46] ont pu mettre en oeuvre un deuxième démonstrateur utilisant une technique différente pour transférer la chaleur pendant le cycle de refroidissement EC (fig. 1.16).

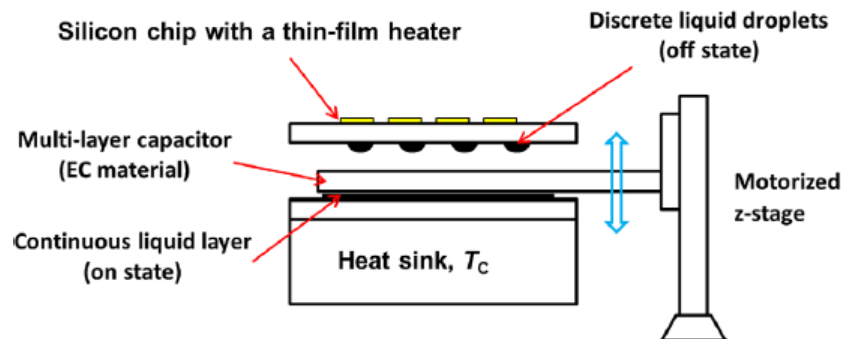


FIGURE 1.16 – Principe du réfrigérateur électrocalorique développé par Ju et al.

Dans ce dispositif, les éléments actifs subissent un mouvement alternatif vertical à l'aide d'un actionneur. Ce mouvement oscillatoire suivant l'axe vertical Z permet, d'une part, le contact thermique entre la face supérieure du matériau EC et une source de chaleur et entre sa face inférieure et un dissipateur de chaleur d'autre part. Pour améliorer le transfert thermique entre les surfaces de contact des différents composants du dispositif, une interface liquide est insérée entre ces surfaces.

Pendant le fonctionnement du prototype, un courant constant a été appliqué à la source de chaleur pour induire un chauffage par effet Joule et réguler la température à environ 27 °C. Le dissipateur thermique a été maintenu à la température ambiante de 25,7 °C. Le Cycle de Brayton a été utilisé comme cycle de réfrigération EC. Le matériau EC est actionné

mécaniquement de haut en bas en synchronisation avec l'application du champ électrique. Cela a permis de diminuer la température de la source de chaleur à environ 26 °C.

Ce dispositif de réfrigération EC est un réfrigérateur passif, ce qui signifie qu'il permet de refroidir la source de chaleur jusque seulement la température du dissipateur (ambiante) et il ne peut pas aller au-dessous de cette température. Cela représente un inconvénient majeur qui limite la capacité de refroidissement du démonstrateur.

### 1.4.2.3 Prototypage de réfrigération électrocalorique de Rami Chukka, 2013 (Université de Singapour)

Ce prototype de réfrigération EC, conçu par Chukka et al [47, 48], est le seul démonstrateur utilisant le principe de cascade comme technique d'échange thermique pour transférer la chaleur (fig. 1.17). Ce dispositif ne présente aucun mouvement mécanique. Le matériau EC actif utilisé est un mono-cristal ( $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$ 70/30(*PMN - PT*)) sous forme d'une cellule de dimensions  $10 \times 10 \times 0,2 \text{ mm}^3$ . La cellule active est placée entre deux éléments Peltier qui jouent le rôle de diodes thermiques et qui permettent de contrôler le flux de chaleur et le diriger de la source de chaleur vers le dissipateur de chaleur.

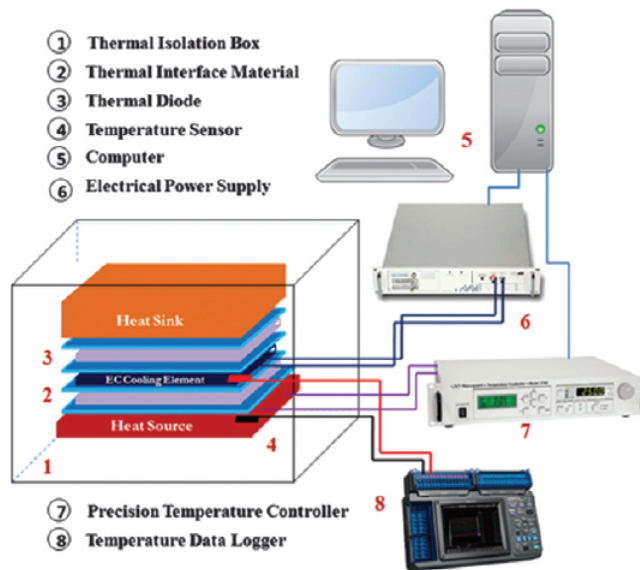


FIGURE 1.17 – Schéma du réfrigérateur électrocalorique développé par Chukka et al.

Le matériau actif présente un effet électrocalorique  $\Delta T_{EC} = 2,7 \text{ K}$  pour un champ électrique appliqué d'intensité 12 kV/m. Pour tester les performances du dispositif, la source de chaleur a d'abord été chauffée à 85 °C. Ensuite, le chauffage a été coupé et la chaleur a



diffusé à travers les diodes thermiques et l'élément EC. Dans les conditions de refroidissement normales (sans champ électrique), il faut environ 1450 secondes pour que la source de chaleur soit refroidie à 25 °C . Lorsqu'un champ électrique périodique, de période égale à 1,2 seconde, est appliqué au matériau EC, ce temps est réduit à environ 700 secondes.

Ce dispositif est un réfrigérateur passif, il ne peut pas réduire la température de la source de chaleur en-dessous de la température ambiante.

#### 1.4.2.4 Prototype de réfrigération électrocalorique de Wataru, 2013 (Hitachi Research Laboratory Japon)

Dans ce prototype de réfrigération [49] un caloduc est utilisé pour transporter et échanger la chaleur. Un caloduc est un tube contenant un fluide dont les deux phases liquide et gazeuse sont en équilibre. Le matériau électrocalorique utilisé est formé d'éléments multicouches de titanate de baryum commerciaux  $BaTiO_3$  placés au bas du caloduc (fig. 1.18).

L'absorption et le dégagement de chaleur latente durant la phase d'évaporation et la phase de condensation du fluide sont synchronisées avec l'application et la suppression du champ électrique, ce qui permet de créer un gradient de température entre les deux extrémités du caloduc.

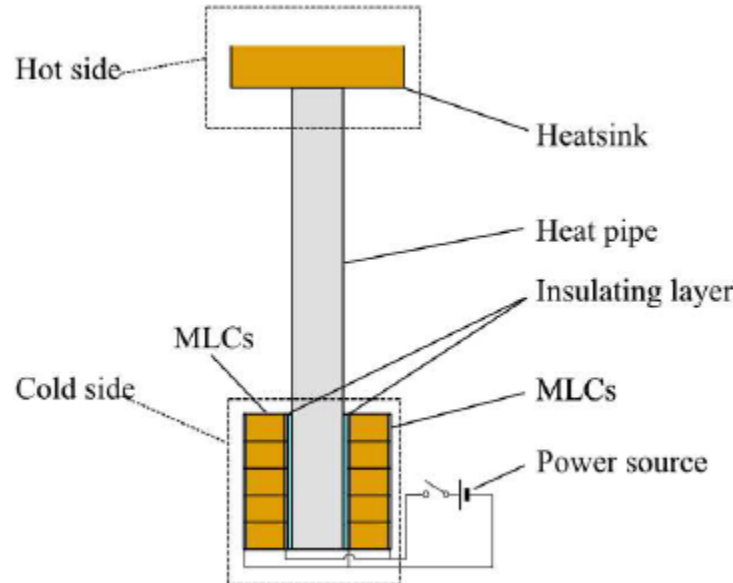


FIGURE 1.18 – Schéma du réfrigérateur électrocalorique développé par Wataru.

Le gradient de température qui a été ainsi créé est de 0,49 K pour une variation adiabatique de la température par effet EC dans les éléments actifs de  $\Delta T_{EC} = 0,55$  K sous

un champ électrique de 300 kV/cm. Cela correspond à un facteur d'amplification régénératif inférieur à 1.

### 1.4.2.5 Prototype de réfrigération électrocalorique oscillatoire de Haiming Gu et al, 2014 (Université de Pennsylvanie USA)

En 2014 Haiming Gu et al [39, 40] ont conçu un démonstrateur de réfrigération EC miniaturisé qu'ils ont dénommé : réfrigérateur électrocalorique oscillatoire (ElectroCaloric Oscillatory Refrigerator ECOR).

Dans ce dispositif (fig. 1.19), le matériau EC utilisé est un co-polymère (PVDF-TrFE-CFE) élaboré sous forme d'une structure multicouches de 24 couches minces dont l'épaisseur est de 8  $\mu\text{m}$ . Ce co-polymère est en contact avec le régénérateur, un matériau qui présente une anisotropie de la conduction thermique : La conductivité thermique suivant Oz est plus grande que celle suivant Ox.

Dans ce dispositif, le module multicouches de PVDF effectue un mouvement oscillatoire (allers-retours) suivant l'axe Ox (à l'aide d'un actionneur) en étant en contact avec une couche de 0,5 mm d'acier inoxydable (le régénérateur), dont les deux extrémités représentent la partie chaude et la partie froide du système de réfrigération. L'anisotropie de la conduction thermique du régénérateur permet de réduire le transfert de chaleur horizontal (suivant Ox) entre les réservoirs chaud et froid, tout en avantageant le transfert de chaleur suivant Oz entre le module EC et le régénérateur.

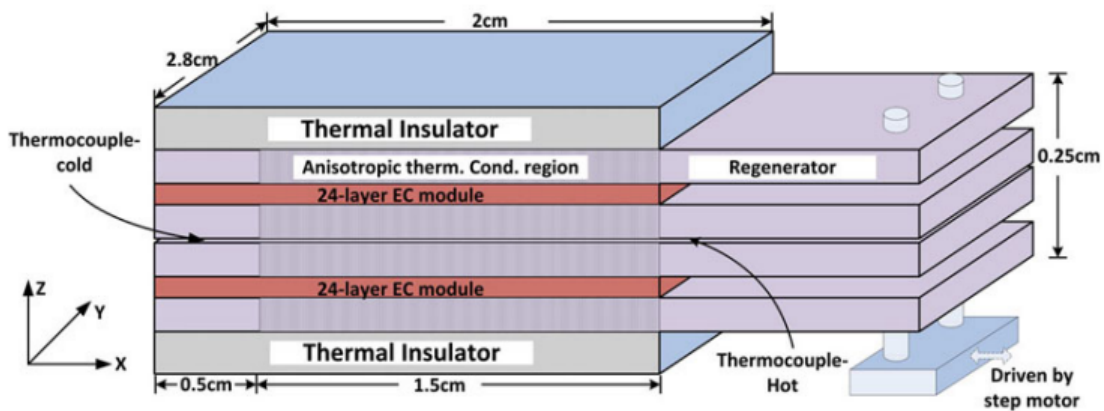


FIGURE 1.19 – Schéma du réfrigérateur électrocalorique oscillatoire développé par Haiming Gu et al.

Le gradient de température ainsi créé entre les deux extrémités du régénérateur, avec une fréquence opérationnelle de 1 Hz, a atteint une valeur de 6,6 K pour une variation adiabatique

de la température EC de  $\Delta T_{EC} = 2,7$  K sous un champ électrique d'intensité 100 MV/m . Cela correspond à un facteur régénératif de 2,4.

Les frictions et la fatigue, qui résultent du mouvement oscillatoire du module EC en contact avec le régénérateur, sont les inconvénients majeurs de ce prototype.

#### 1.4.2.6 Prototype de réfrigération électrocalorique rotatif de Haiming Gu et al, 2014 (Université de Pennsylvanie USA)

Haiming Gu et al [39, 50] ont réalisé aussi un réfrigérateur électrocalorique rotatif (fig. 1.20). Des éléments multicouches de titanate de baryum  $BaTiO_3$  sont utilisés comme matériau électrocalorique avec une variation adiabatique de la température  $\Delta T_{EC} = 0,4$  K sous un champ électrique de  $E = 250$  kV/cm. Les éléments actifs sont disposés circulairement sur deux disques qui ont été placés l'un sur l'autre.

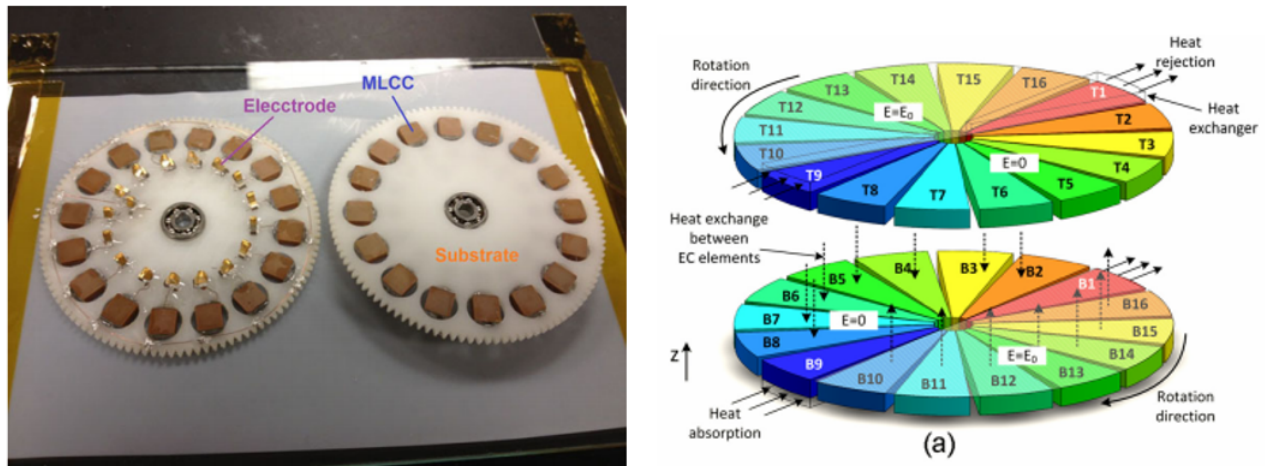


FIGURE 1.20 – Schéma du réfrigérateur électrocalorique rotatif développé par Haiming Gu et al.

Les mouvements rotatifs des deux disques, assurés par un moteur, sont de sens opposés, et la synchronisation du déplacement circulaire des éléments actifs avec l'application et la suppression du champ électrique permet de réaliser un cycle de réfrigération électrocalorique.

Le gradient de température maximum qui a été ainsi créé est de 0,8 K pour une variation de température électrocalorique de  $\Delta T_{EC} = 0,4$  K. Les éléments actifs sont des multicouches de  $BaTiO_3$  (Multilayer ceramic capacitor MLCC). Le facteur régénératif de ce système est de 2.

La difficulté de synchroniser le mouvement rotationnel des disques contenant les éléments actifs constitue un grand challenge pour une performance efficace du dispositif.

### 1.4.2.7 Prototype de réfrigération électrocalorique de Kitanovski et al, 2015 (Univ de Ljubljana Slovénie)

En 2015, Kitanovski et al [51] ont repris l'idée du premier démonstrateur de réfrigération EC de Sinyavsky, et ont développé un prototype qui utilise la même technique d'échange thermique par mouvement d'un fluide transporteur pour transférer la chaleur (fig. 1.21).

La céramique ferroélectrique de PMN-10PT sous forme massive a été utilisée comme matériau électrocalorique. Trois rangées de dix plaques de  $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_{0.9}[PbTiO_3]_{0.1}$  sont utilisées. Les plaques sont séparées par des gaps de  $100\ \mu\text{m}$  à travers lesquelles le fluide fait des allers-retours grâce à une pompe péristaltique bidirectionnelle qui permet de pousser le fluide dans les deux directions. Les dimensions de chaque plaque sont  $10 \times 20\ \text{mm}^2 \times 200\ \mu\text{m}$ . Le matériau actif présente un effet EC  $\Delta T_{EC} = 1,5\ \text{K}$  pour un champ électrique  $115\ \text{kV/cm}$ . L'huile de silicone a été utilisée comme fluide caloporteur.

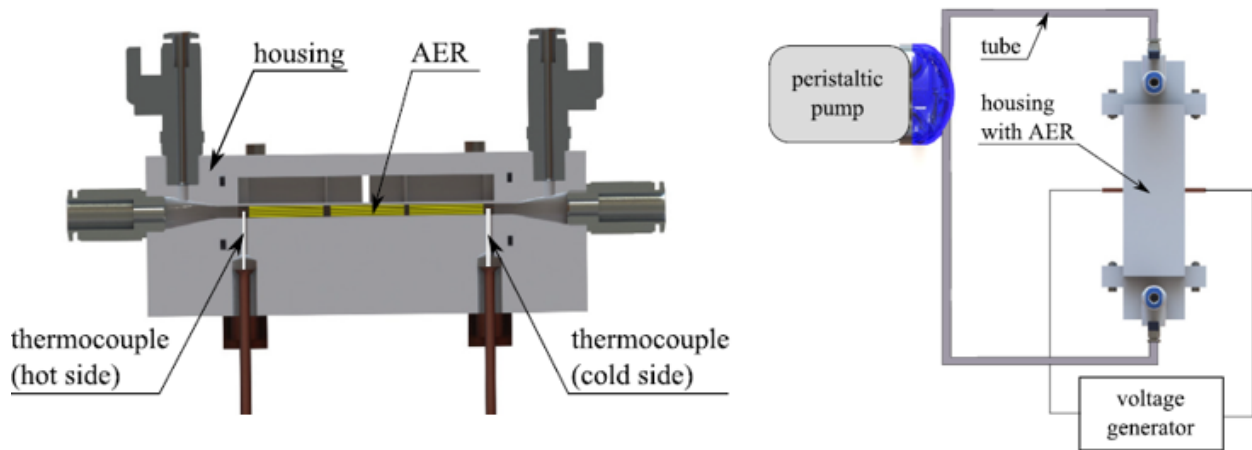


FIGURE 1.21 – Schéma du réfrigérateur électrocalorique développé par Kitanovski et al [51].

Le cycle de Brayton, cycle thermodynamique le plus facile à réaliser d'un point de vue pratique, a été utilisé comme cycle de réfrigération électrocalorique. Le gradient de température ainsi obtenu est de  $3,3\ \text{K}$  pour un effet EC de  $\Delta T_{EC} = 0,9\ \text{K}$  sous un champ électrique de  $50\ \text{kV/cm}$ . Le facteur régénératif atteint par ce dispositif est de 3.6.

### 1.4.2.8 Prototype de réfrigération électrocalorique de P. Blumenthal et al, 2015 (Institute of Assembly Technology, Germany)

En utilisant la même technique de transfert thermique par mouvement de fluide caloporteur, Blumenthal et al [52] ont développé en 2015 un démonstrateur de réfrigération EC dont

le régénérateur électrocalorique actif (AER) est composé d'arrangement d'éléments multicouches de PMN-8PT (fig. 1.22).

Chaque élément multicouche, de dimensions  $17,8 \times 7,8 \times 0,76 \text{ mm}^3$ , est composé de 7 couches du matériau EC dont l'épaisseur est de  $97 \mu\text{m}$ .

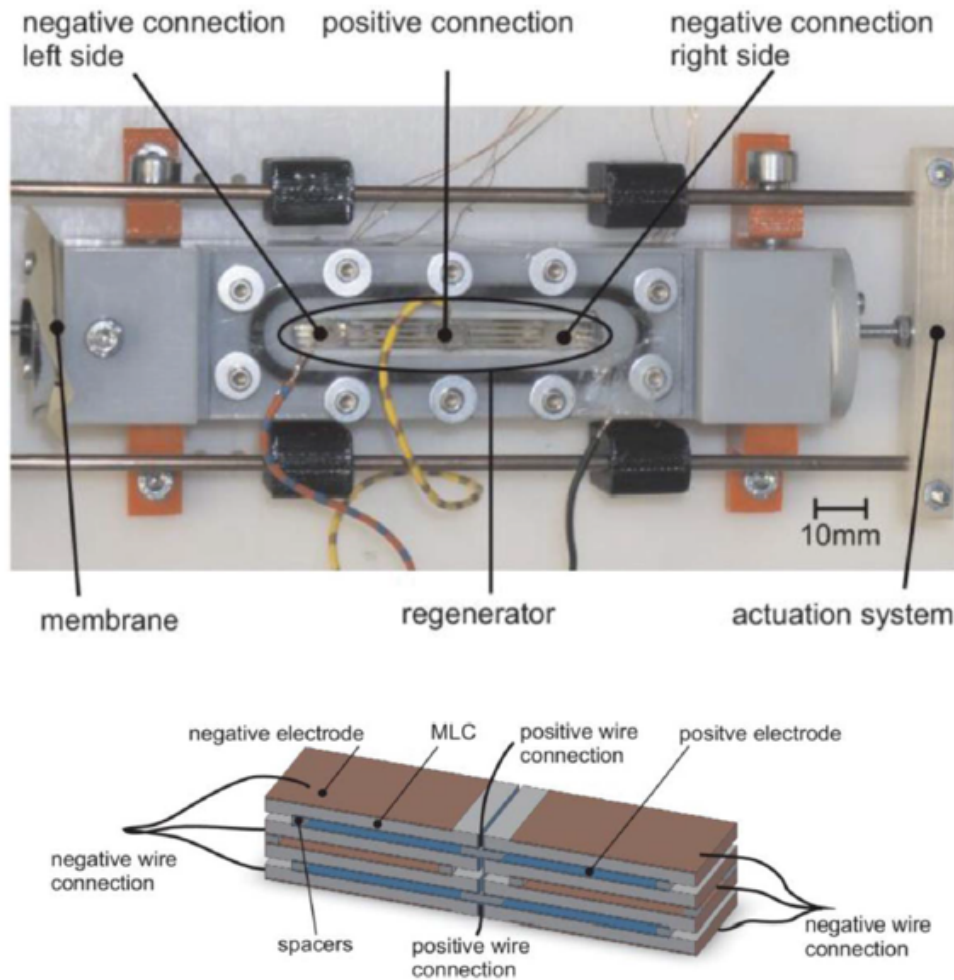


FIGURE 1.22 – Schéma du réfrigérateur électrocalorique et de son régénérateur développé par Blumenthal et al [52].

Les éléments multicouches sont séparés par des espaces de 0,4 mm de largeur, où le fluide circule alternativement en synchronisation avec l'application périodique du champ électrique. Un gradient de température maximum de 0,17 K a été atteint. Bien que ce gradient de température - obtenu par des éléments actifs ayant un  $\Delta T_{EC} = 0,009 \text{ K}$  sous un champ électrique de 10 kV/cm et une fréquence opérationnelle 1 Hz - soit faible, le facteur d'amplification est important, il est de l'ordre de 18.

### 1.4.2.9 Prototype de réfrigération électrocalorique de Emmanuel Defay et al, 2016 (Luxembourg Institute of Science and Technology, Luxembourg)

Defay et al [53] ont développé un démonstrateur de refroidissement EC dont la partie active du réfrigérateur est composée de 150 éléments multicouches (MLC) commerciaux de titanate de baryum  $BaTiO_3$  dopé avec du Zirconium (Zr-BTO). Les dimensions de chacun de ces éléments sont  $3,2 \times 2,5 \times 2 \text{ mm}^3$ . Les MLCs sont répartis sur trois supports contenant chacun 50 MLCs (fig. 1.23).

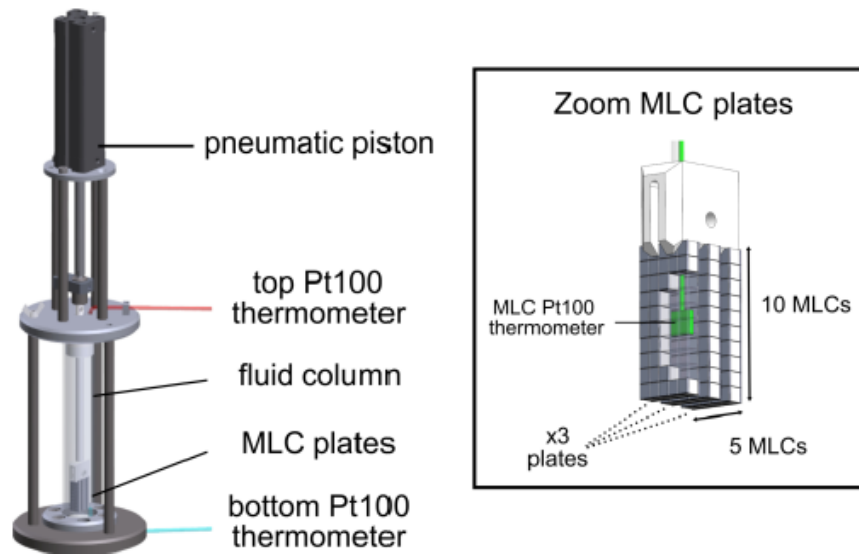


FIGURE 1.23 – Schéma du réfrigérateur électrocalorique et de son régénérateur développé par Defay et al [53].

Ces MLCs sont plongées dans un cylindre contenant un fluide où elles sont mues, à l'aide d'un piston, en un mouvement alternatif vertical entre les deux bords du cylindre. Ce déplacement périodique est synchronisé avec l'application et la suppression du champ électrique de sorte qu'en haut cylindre on a un réchauffement EC et en bas un refroidissement EC. Cela permet de réaliser ainsi un cycle de Brayton de réfrigération EC. La répétition de ce cycle permet de créer un gradient de température entre les deux côtés du fluide. Le gradient de température ainsi créé est de 0,13 K pour une variation adiabatique de la température EC au sein des MLCs de  $\Delta T_{EC} = 0,5 \text{ K}$ . Cette faible performance est due à la conduction thermique vertical au sein du fluide entre les deux extrémités du cylindre et à la friction résultant du mouvement des plaques actives.

### 1.4.2.10 Prototype de réfrigération électrocalorique de Rujun Ma et al, 2017 (Univ de Californie, Los Angeles, USA)

Une cellule de réfrigération EC a été conçue en 2017 par Rujun Ma et al [54]. Dans ce démonstrateur, le déplacement périodique de l'élément EC actif flexible permet de transférer la chaleur provenant du dissipateur de chaleur (haut du dispositif) vers la source de chaleur (bas du dispositif) (fig. 1.24). La partie active de ce prototype est composée de deux films ferroélectriques de copolymère P(VDF-TrFE-CFE) munie de deux électrodes en nanotubes de carbone CNT. Les CNTs ont été utilisés comme électrodes, au lieu d'électrodes métalliques, pour garantir la flexibilité de l'élément EC qui se déforme au cours de son déplacement pour se mettre en contact, alternativement, avec la face du dissipateur et celle de la source de chaleur. Le mouvement périodique est assuré par une force électrostatique qui apparaît suite à l'application d'une différence de potentiel entre les deux faces intérieures du dispositif

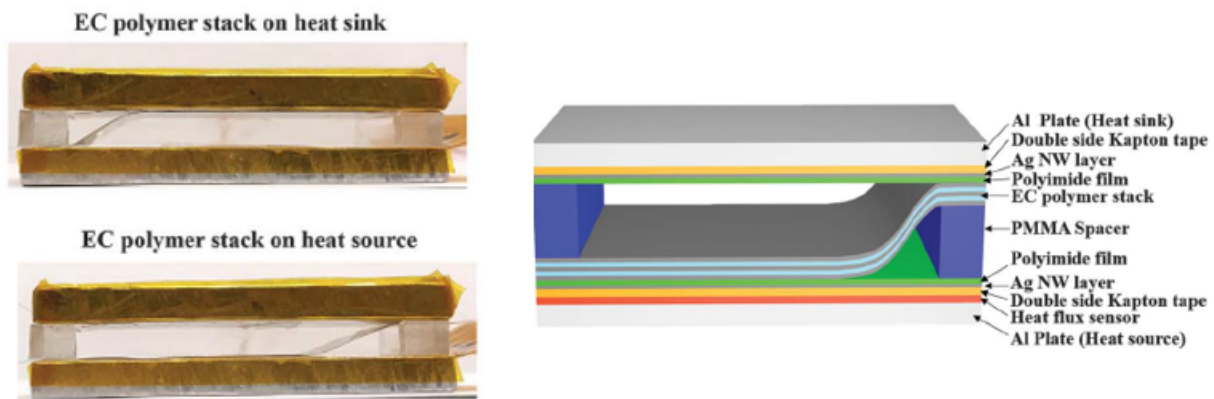


FIGURE 1.24 – Schéma du réfrigérateur électrocalorique et de son régénérateur développé par Rujun et al [54].

Les dimensions de l'élément multicouches actif sont  $2 \times 5 \text{ cm}^2 \times 60 \mu\text{m}$ . Le gradient de température qui a été réalisé entre les deux faces internes du prototype a atteint 2,8 K pour une variation adiabatique de température  $\Delta T_{EC} = 3,6 \text{ K}$  au sein des films du copolymère, sous un champ électrique  $E = 667 \text{ kV/cm}$ .

### 1.4.3 Classification des prototypes de réfrigération EC

La classifications des démonstrateurs de réfrigération EC [55] repose sur les quatre critères suivants :

1. Le principe d'amplification : c'est le moyen que l'on utilise pour amplifier le gradient de température entre le dissipateur et la source de chaleur. Il existe deux processus d'amplification : une amplification par régénération et une amplification par cascade thermique. Le processus régénératif consiste à utiliser un régénérateur électrocalorique actif (REA) qui échange la chaleur grâce à une technique de transfert thermique par mouvement soit de la partie active du système soit par le déplacement d'un fluide transporteur de chaleur.

Le processus d'amplification par cascade [41, 56] repose sur la création d'un gradient de température entre les deux extrémités d'un empilement de couches électrocaloriques et de couches ayant une bonne conduction thermiques (fig. 1.13). Ces systèmes fonctionnent selon le principe de diodes ou switches thermiques : la chaleur est dirigée dans un seul sens, de l'extrémité adiabatique vers l'autre extrémité maintenue sous des conditions isothermes.

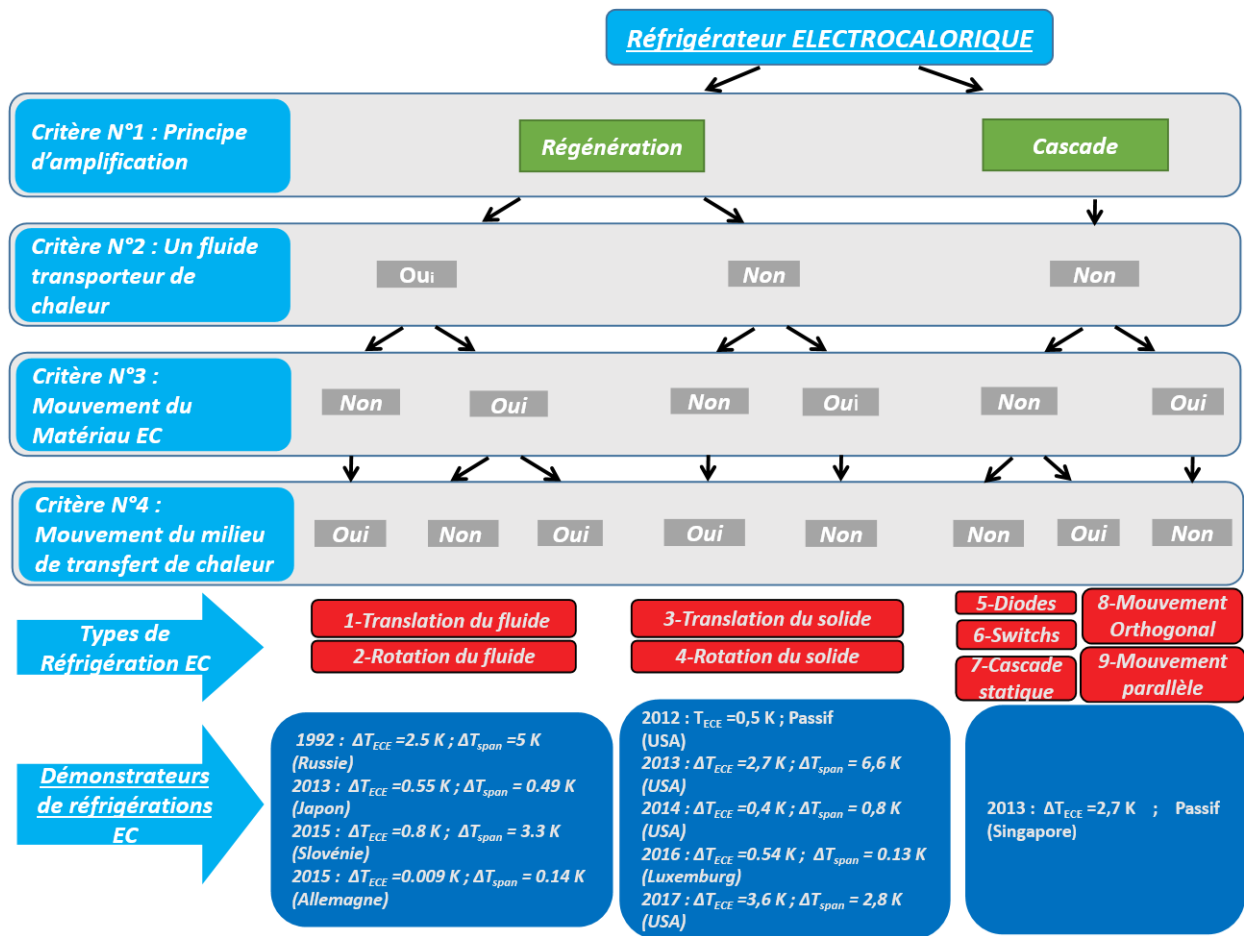


FIGURE 1.25 – Classification des réfrigérateurs électrocaloriques



2. Présence d'un fluide caloporteur : le deuxième critère est la présence ou non du fluide transporteur de chaleur.
3. Le mouvement du matériau EC : ce critère concerne l'existence ou non d'un mouvement du matériau EC.
4. Déplacement du milieu caloporteur : le dernier critère concerne la présence ou non d'un mouvement du milieu de transfert de chaleur (qui peut être un fluide ou un solide).

Le schéma de la figure [1.25](#) montre une classification des différents prototypes que nous avons recensés dans la littérature selon les critères que nous avons définis ci dessus. Nous pouvons remarquer qu'il y a trois grandes familles de démonstrateurs : des démonstrateurs utilisant un fluide transporteur de chaleur, des démonstrateurs présentant un mouvement de solide et un seul démonstrateur utilisant le principe de cascade.

## Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une brève histoire des techniques de la réfrigération. Nous avons décrit la technique de refroidissement actuellement répandue en présentant ses avantages et ses inconvénients énergétiques et environnementaux. Différentes technologies de refroidissement alternatives sont présentées : réfrigération thermoélectrique, réfrigération thermoacoustique, réfrigération magnétocalorique et notamment la réfrigération électrocalorique. Les différents prototypes de refroidissement EC réalisés jusqu'à présent ont été recensés et classés selon la technique d'échange de chaleur utilisée. Dans le chapitre suivant, nous présenterons la modélisation mathématique de l'effet EC et passeront en revue les différents types de matériaux EC et leurs propriétés physiques.

# Effet électrocalorique : matériaux et applications pour la réfrigération

2.1	Modélisation thermodynamique de l'effet électrocalorique	50
2.2	Effet Electrocalorique : théorie de Landau-Devonshire	54
2.3	Nature et caractérisation des matériaux électrocaloriques	58
2.3.1	Céramiques et mono-cristaux	59
2.3.2	Polymères	62
2.3.3	Relaxeurs	65
2.4	Techniques de caractérisation utilisées	70
2.4.1	Analyses microstructurales	70
2.4.2	Caractérisation diélectrique	80
2.5	Performances des systèmes de réfrigération électrocaloriques	81
2.5.1	Amplitude de l'effet électrocalorique	82
2.5.2	Capacité réfrigérante	82
2.5.3	Hystérésis diélectrique et thermique	82
2.5.4	Temps caractéristique de diffusion de la chaleur	83
2.6	Cycles de réfrigération électrocalorique	84
2.6.1	Cycle de Carnot	84
2.6.2	Cycle d'Ericsson	85
2.6.3	Cycle de Brayton	86

## 2.1 Modélisation thermodynamique de l'effet électrocalorique

L'effet EC est observé principalement dans les matériaux ferroélectriques qui sont une famille de matériaux qui fait partie des diélectriques et qui se caractérisent par une polarisation électrique spontanée au-dessous d'une certaine valeur de température appelée température de Curie  $T_c$ . Les dipôles électriques internes d'un matériau ferroélectrique sont couplés au réseau cristallin du matériau de sorte que tout changement dans la maille du réseau, induit des modifications sur la forme et l'orientation des dipôles électriques, qui se traduit par un changement de la polarisation du matériau et par l'apparition d'une charge surfacique. La symétrie et les dimensions de la maille cristalline du réseau peuvent être modifiées sous l'effet de deux paramètres principaux : la température, dans le cas des matériaux pyroélectriques, et la contrainte mécanique, dans le cas des matériaux piézoélectriques.

Il existe 32 classes cristallines dont 11 groupes ponctuels centrométriques (fig. 2.1) : les cristaux qui appartiennent à cette catégorie sont non-polaires et ne peuvent avoir aucune polarisation électrique. Les 21 classes restantes sont non centrosymétriques, 20 sont piézoélectriques générant une polarisation sous l'effet d'une contrainte mécanique et se déformant sous l'effet du champ électrique.

Parmi les classes piézoélectriques, dix possèdent un axe polaire unique donnant naissance à une polarisation électrique en absence de contrainte mécanique ou de champ électrique extérieur. Cela est dû au fait que les barycentres des charges positives et négatives des cations et des anions constituant la maille cristalline sont disjoints. Cette polarisation spontanée varie avec la température et ces classes de cristaux sont appelées matériaux pyroélectriques.

Parmi les classes pyroélectriques, certaines sont ferroélectriques et se caractérisent par la possibilité de réorienter ou de renverser la direction de leur polarisation spontanée sous l'effet d'un champ électrique externe. La variation de leur polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire. Si le champ électrique appliqué est alternatif, l'évolution de la polarisation en fonction du champ appliqué  $P(E)$  correspond à un cycle d'hystérésis. Ces cycles de  $P(E)$  sont caractérisés par trois grandeurs principales indiquées sur la figure 2.2 : la polarisation de saturation  $P_s$ , la polarisation rémanente  $P_r$  (polarisation à champ nul) et le champ coercitif  $E_c$ , champ nécessaire pour annuler cette polarisation de saturation. Les valeurs de ces grandeurs sont différentes d'un matériau à un autre. La surface du cycle d'hystérésis représente les pertes diélectriques.

La pyroélectricité, phénomène inverse de l'effet EC, se traduit par la génération d'un courant électrique, suite à un changement de polarisation sous l'effet de la température. Ce phénomène est caractérisé par un coefficient pyroélectrique défini par le rapport entre la

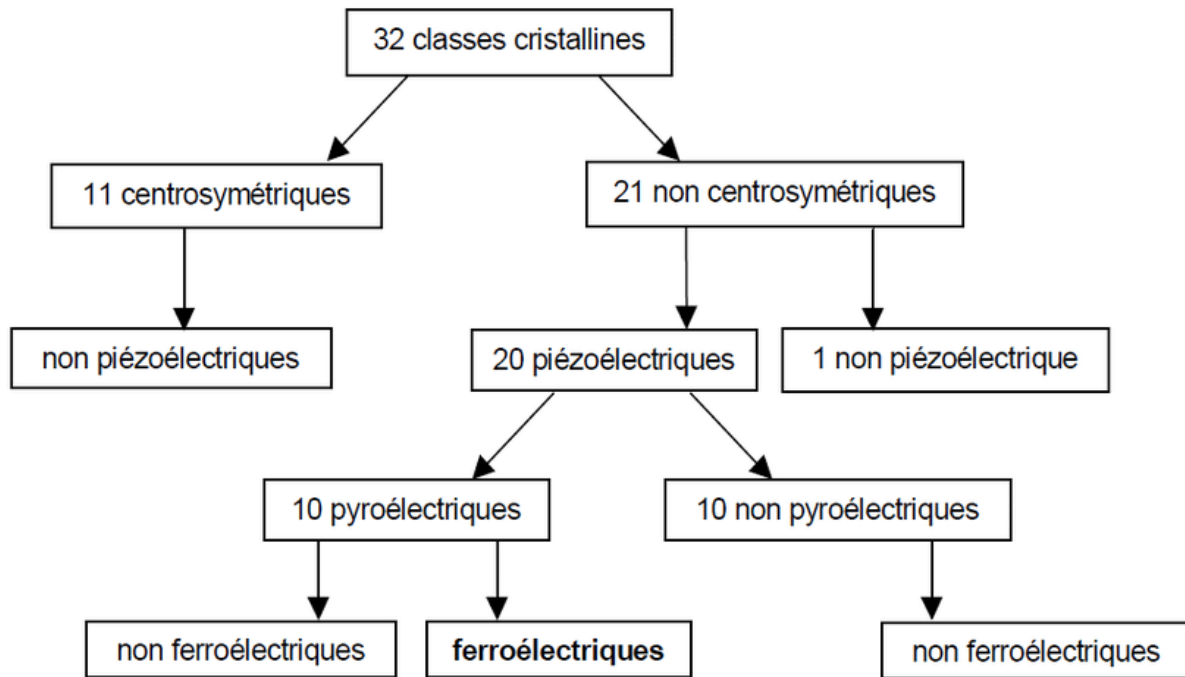


FIGURE 2.1 – Classes cristallines.

variation de la polarisation et celle de la température.

Dans la suite de cette section, on présente une description physique du phénomène électrocalorique et on détermine, sur la base des principes de la thermodynamique, les expressions mathématiques de la variation adiabatique de la température et de la variation isotherme de l'entropie par effet EC.

Afin d'établir les équations décrivant le phénomène électrocalorique, considérons un corps diélectrique cristallin homogène à l'équilibre, dans lequel se produit un processus EC supposé réversible, isobare et isochore. D'un point de vue énergétique, le matériau ferroélectrique reçoit un travail électrique de polarisation ( $W$ ) lors de l'application d'un champ électrique :

$$W = \int EdP \quad (2.1)$$

où  $P$  est la polarisation du matériau ferroélectrique. Ce travail est proportionnel à la surface délimitée par le cycle d'hysteresis  $P(E)$ .

D'un point de vue thermodynamique, l'application du champ au système induit une variation de son énergie interne :

$$dU = TdS + EdP \quad (2.2)$$

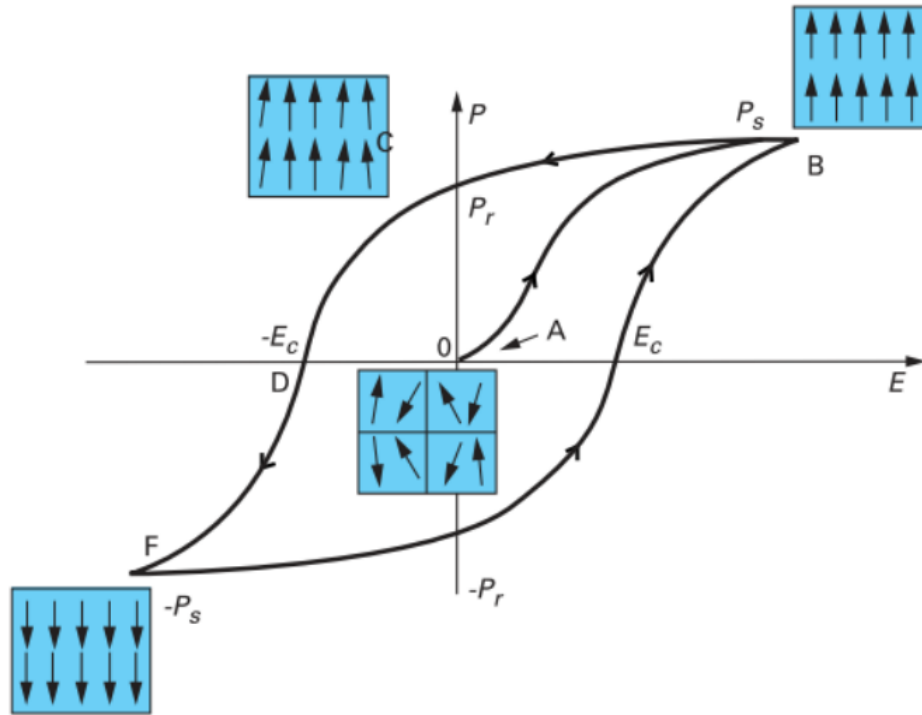


FIGURE 2.2 – Cycle d’hystérésis et orientation des dipôles électriques en fonction du champ électrique appliqué [57].

L’énergie de Gibbs du système est donnée par la transformation de Legendre en remplaçant les variables extensives  $(S, P)$  par les variables intensives  $(T, E)$  :

$$G(T, E) = U(S, P) - ST - EP \quad (2.3)$$

En utilisant les équations [2.2] et [2.3], on obtient la variation de l’énergie de Gibbs du matériau en fonction des variables intensives :

$$dG(T, E) = -SdT - PdE \quad (2.4)$$

L’énergie de Gibbs du système étant une fonction d’état, sa différentielle est une différentielle totale exacte et les deux dérivées partielles secondes de la fonction  $G(T, E)$  sont égales :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E} = \frac{\partial^2 G}{\partial E \partial T} \quad (2.5)$$

Nous pouvons, à partir des équations [2.4] et [2.5], exprimer le coefficient pyroélectrique  $p_{\text{pyro}}$  en fonction de la variation de l’entropie par rapport au champ électrique appliqué ou

en fonction du changement de polarisation par rapport à la température du système :

$$p_{\text{pyro}} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \quad (2.6)$$

Dans un matériau ferroélectrique, l'entropie totale est la contribution de trois termes : une entropie associée aux vibrations des atomes du réseau cristallin, une entropie dipolaire associée aux mouvements vibrationnel et rotationnel des dipôles électriques, et enfin l'entropie électronique qui correspond au changement d'ordre crée par le mouvement électronique, elle est faible dans un diélectrique.

$$S(T, E) = S_{\text{réseau}}(T) + S_{\text{dipolaire}}(T, E) + S_{\text{électronique}} \quad (2.7)$$

La différentielle de l'entropie en fonction du champ électrique appliqué et de la température du système s'écrit donc sous la forme suivante :

$$dS(T, E) = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_E dT + \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE \quad (2.8)$$

Par ailleurs, la quantité de chaleur cédée ou reçue par le système est liée à la variation de l'entropie par la relation suivante :

$$\delta Q = T dS \quad (2.9)$$

Ce qui nous permet d'obtenir, en utilisant l'équation [2.8](#), l'expression de la variation de la quantité de chaleur du système :

$$\delta Q = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_E dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE \quad (2.10)$$

La capacité calorifique à champ électrique constant du matériau est définie par la relation suivante :

$$C_E = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_E \quad (2.11)$$

L'équation [2.10](#) peut être réécrite en tenant compte de [2.6](#) et [2.11](#) :

$$\delta Q = C_E dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (2.12)$$

Nous utilisons les équations [2.12](#) et [2.8](#) pour déduire l'expression de la variation adiabatique de la température et celle de la variation isotherme de l'entropie par effet électrocalorique.

Ainsi, pour un processus adiabatique ( $\delta Q = 0$ ), l'équation (2.12) permet d'exprimer la variation de la température par effet électrocalorique :

$$\Delta T_{EC} = - \int \frac{T}{C_E} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (2.13)$$

Pour un processus isotherme ( $dT = 0$ ), les équations 2.8 et 2.6 permettent l'expression de la variation isotherme de l'entropie par effet électrocalorique :

$$\Delta S_{EC} = \int \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (2.14)$$

En négligeant la variation de la capacité calorifique avec le champ électrique appliqué et en supposant que la température extérieure est constante, nous pouvons, à partir des deux dernières équations, déduire le lien entre les deux grandeurs principales caractérisant le phénomène de l'électrocalorie i.e. la variation adiabatique de la température et la variation isotherme de l'entropie du matériau par effet électrocalorique :

$$\Delta T_{EC} = - \frac{T}{C_E} \Delta S_{EC} \quad (2.15)$$

Les relations que nous avons déterminées, en considérant un système cristallin, peuvent être étendues aux matériaux polymères

## 2.2 Effet Electrocalorique : théorie de Landau-Devonshire

Le comportement ferroélectrique et les transitions de phases ferro-parraélectrique sont décrits dans le cadre de la théorie de Landau-Devenshire basée sur les groupes de symétrie [58, 59]. L'énergie libre  $G(T, E)$  y est exprimée en fonction de la polarisation sous forme d'un polynôme :

$$G(T, E) = G_0 + \frac{a(T)}{2} P^2 + \frac{b(T)}{4} P^4 + \frac{c(T)}{6} P^6 - EP \quad (2.16)$$

En supposant que la pression est constante,  $a(T)$ ,  $b(T)$  et  $c(T)$  dépendent seulement de la nature du matériau et de la température  $T$ . Dans le cadre de la théorie de Landau-Devenshire, le coefficient quadratique  $a(T)$  est une fonction linéaire de la température :

$$a(T) = a_0(T - T_0) \quad (2.17)$$

Avec  $a_0$  une constante qui dépend de la nature du matériau et  $T_0$  la température de transition.

Le coefficient  $b(T)$  détermine l'ordre de la transition. Si  $b(T) < 0$ , la transition est discontinue et les dérivées premières de l'énergie libre présentent un saut au voisinage de la température de Curie  $T_c$  (fig. 2.3), la transition est dite du premier ordre. En revanche, si  $b(T) > 0$ , la transition est dite de seconde ordre, dans ce cas les dérivées secondes de  $G(T, E)$  présentent une discontinuité au voisinage la température de Curie, alors que les dérivées premières évoluent de façon continue en fonction de la température.

La minimisation de la fonction de Gibbs  $G(T, P, E)$  en fonction de la polarisation  $P$  permet d'obtenir l'expression de la polarisation spontanée du ferroélectrique au-dessous de la température de Curie  $T_c$ .

Ainsi, en l'absence d'un champ électrique appliqué nous avons :

$$\frac{\partial G(T, P, E)}{\partial P} = a_0(T - T_0)P + b(T)P^3 = 0 \quad (2.18)$$

Dans le cas d'une transition du second ordre ( $b > 0$ ), la résolution de cette équation, qui n'admet de solutions non nulles qu'au-dessous de  $T_c$ , donne l'expression de la polarisation spontanée en fonction de la température :

$$P(T) = P_s(T) = \pm \sqrt{\frac{a_0(T_0 - T)}{b}} \quad (2.19)$$

En présence d'un champ électrique, La minimisation de la fonction de Gibbs  $G(T, P, E)$  en fonction de la polarisation  $P$  permet de déduire la loi de Curie-Weiss qui décrit l'évolution de la permittivité au voisinage de la température de transition appelé température de Curie et notée  $T_c$  [58] :

$$\epsilon_r(T) = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.20)$$

Avec  $C$  la constante de Curie. Par ailleurs, la polarisation  $P$  d'un matériau ferroélectrique, en réponse à un champ électrique appliqué  $E$ , est déterminée par sa susceptibilité électrique  $\chi_e$  :

$$P = \epsilon_0 \chi_e E = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E \quad (2.21)$$

En reportant l'équation 2.20 dans 2.21, nous obtenons l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique et de la température au voisinage de la transition :

$$P = \frac{\epsilon_0 C E}{T - T_c} \quad (2.22)$$



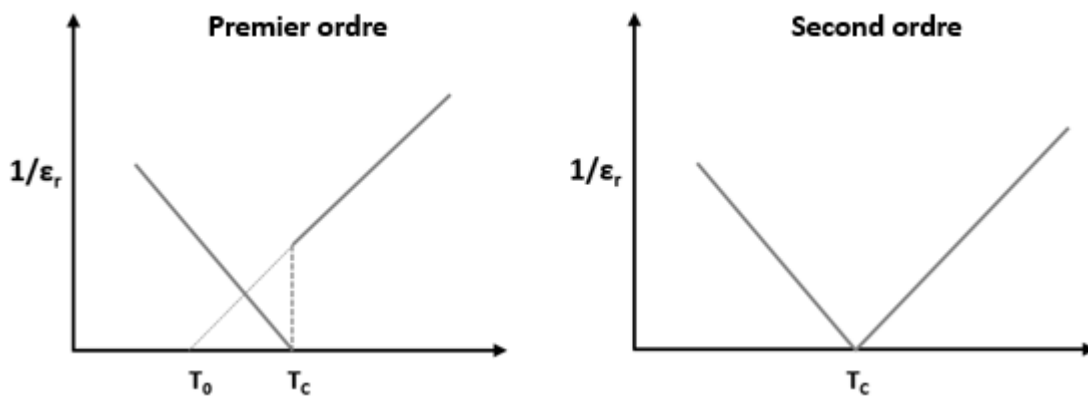


FIGURE 2.3 – Évolution de la permittivité relative  $\epsilon_r$  en fonction de la température au voisinage des deux types de transitions de phase (loi de Curie-Weiss).

La polarisation  $P$  et la permittivité diélectrique  $\epsilon$  varient continuellement en fonction de la température au voisinage de la transition de second ordre, la transition se fait sans chaleur latente et la température de transition  $T_0$  coïncide avec celle de Curie  $T_0 = T_c$ .

En revanche, une transition de premier ordre donne lieu à une chaleur latente ; la fonction de Gibbs  $G(E, T, P)$  est continue, alors que, la polarisation  $P$ , la permittivité diélectrique  $\epsilon$  et toutes les dérivées premières, présentent un saut à la température de transition  $T_0$ , qui est inférieure à la température de Curie  $T_c > T_0$ . La figure 2.3 montre l'évolution de l'inverse de la permittivité relative  $1/\epsilon_r$  en fonction de la température au voisinage de la transition de phase. Cette évolution est continue au voisinage de  $T_c$  pour une transition de second ordre, et montre une discontinuité pour une transition du premier ordre.

Le changement rapide de la polarisation en fonction de la température au voisinage de la transition se traduit par une augmentation du coefficient pyroélectrique (Eq. 2.6). Ce coefficient intervient dans les expressions de la variation adiabatique de la température  $\Delta T_{EC}$  (Eq. 2.13) et de la variation isotherme de l'entropie  $\Delta S_{EC}$  (Eq. 2.14). Cela se traduit par un maximum de l'effet EC au voisinage de la température de transition.

L'expression de la variation adiabatique de température (2.13) peut s'écrire, pour les faibles changements de température, comme suit [34] :

$$\frac{\Delta T_{EC}}{\Delta E} = -\frac{T}{C_E} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \quad (2.23)$$

A partir de cette équation et de l'expression de la polarisation (Eq. 2.22), on déduit l'expression de la variation adiabatique de la température au voisinage de la transition ferro-paraélectrique en fonction du champ électrique appliqué [34] :

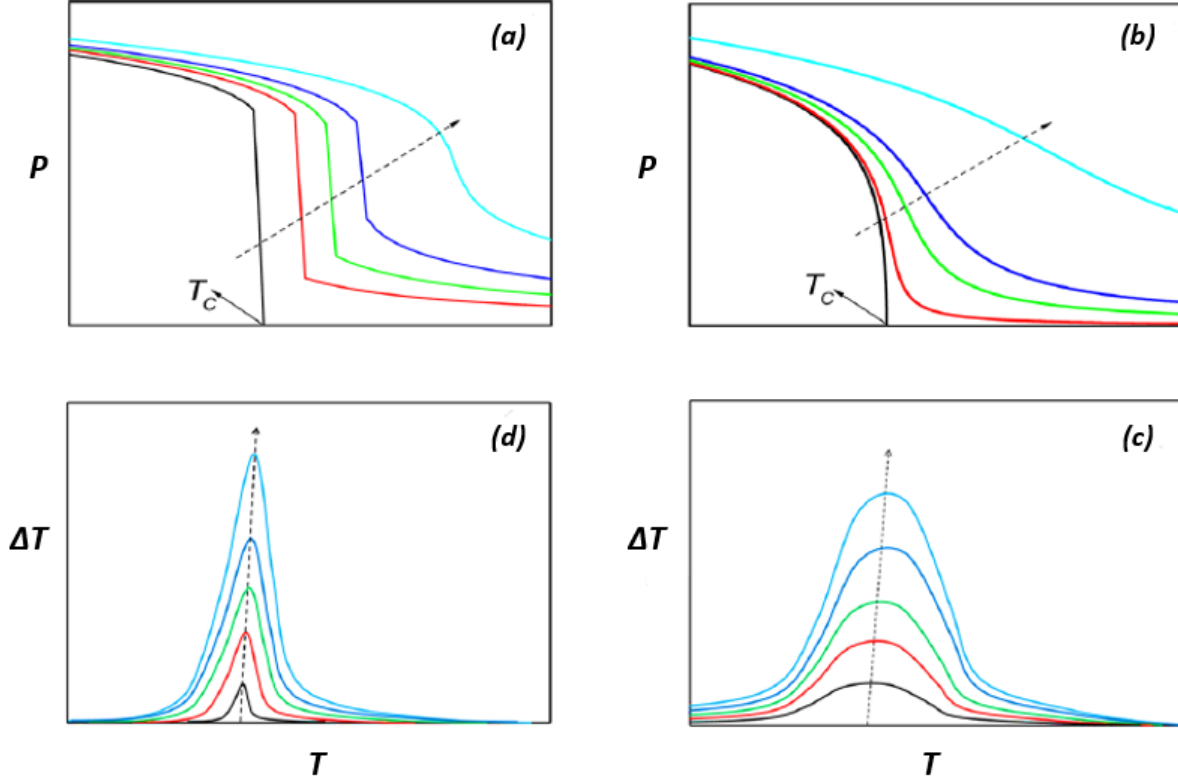


FIGURE 2.4 – Évolution de la polarisation et de  $\Delta T_{EC}$  en fonction de la température au voisinage de transitions de phase du 1er ordre, (a) et (d), et du second ordre (b) et (c) [60].

$$\Delta T_{EC} = \frac{\epsilon_0 T C}{C_E (T - T_c)^2} \Delta E^2 = \frac{T}{C \epsilon_0 C_E} \Delta P^2 \quad (2.24)$$

L'équation 2.24 montre la dépendance quadratique de la variation adiabatique de la température EC en fonction du champ appliqué  $\Delta E$  ou de la polarisation  $\Delta P$  au voisinage de la température de la transition  $T_c$ .

La nature et l'ordre de la transition affecte l'amplitude et la largeur à mi-hauteur du pic de l'effet EC. On observe cela sur la figure 2.4 qui illustre l'évolution de la polarisation et de la variation adiabatique de la température EC en fonction de la température pour différentes valeurs du champ électrique appliqué au voisinage d'une transition du premier ordre et d'une transition de second ordre.

Pour la transition du premier ordre, la polarisation  $P$  du matériau montre un saut qui est fonction de l'intensité du champ appliqué (fig. 2.4 (a)). Dans le cas de la transition de second ordre, la polarisation évolue de manière continue et tend vers une valeur nulle au-delà de la température de Curie  $T_c$  (fig. 2.4 (b)). Concernant l'effet EC, la variation adiabatique de la température EC présente un pic, très localisé au voisinage de la température de transition

pour la transition du premier ordre (fig. 2.4 (d)) et dont l'amplitude augmente avec le champ électrique appliqué. En revanche, pour la transition de second ordre, le pic de  $\Delta T_{EC}$  est observé dans une gamme de température plus large au voisinage de la température de Curie  $T_c$  (fig. 2.4 (c)).

## 2.3 Nature et caractérisation des matériaux électrocaloriques

La première observation expérimentale de l'effet électrocalorique eut lieu en 1930 par Kobeco et Kurtschatov [61] dans un cristal de sel de Rochelle (sel de Seignette) ou tartrate double de sodium et de potassium de formule chimique ( $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ). Une faible variation adiabatique de la température EC de quelques millièmes de kelvin (0,003 K) a été mesurée. Cette découverte expérimentale constitua le point de départ vers la mesure de l'ECE dans différents types de matériaux diélectriques. Elle incita les chercheurs, à trouver de nouveaux matériaux EC ayant des variations adiabatiques de température EC plus importantes et à améliorer leur performance pour des applications dans les domaines du refroidissement et de la récupération d'énergie.

La caractérisation des propriétés EC d'un matériau EC, à savoir la variation adiabatique de la température  $\Delta T_{EC}$  (Eq. 2.13) et la variation isotherme de l'entropie  $\Delta S_{EC}$  (Eq. 2.14), peut être réalisée selon deux approches, par une mesure directe ou une mesure indirecte. Ces deux méthodes sont illustrées sur le schéma de la figure 2.5.

L'approche indirecte consiste à mesurer la polarisation  $P$  en fonction de la température et déduire le coefficient pyroélectrique donné par l'équation (2.6), puis en utilisant l'équation de Maxwell pour calculer indirectement la variation adiabatique de la température par effet EC (équation 2.13) ou la variation isotherme de l'entropie (équation 2.14).

Les relations de Maxwell (équations 2.14 et 2.13) utilisées dans la mesure indirecte sont valables pour les systèmes en équilibre thermodynamique. Elles conduisent donc à des erreurs pour les systèmes hors équilibre comme les ferroélectriques relaxeurs ainsi que dans le cas d'une transition de phase discontinue (transition du premier ordre) [60]. Pour les transitions du premier ordre, les relations de Maxwell peuvent être adaptées en tenant compte de la discontinuité de la polarisation  $\Delta P$  au voisinage de la transition. La variation isotherme de l'entropie EC (Eq. 2.13) pour une transition du premier ordre, peut s'écrire donc sous la forme suivante [62] :

$$\Delta S_{EC} = \int \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE - \Delta P \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad (2.25)$$

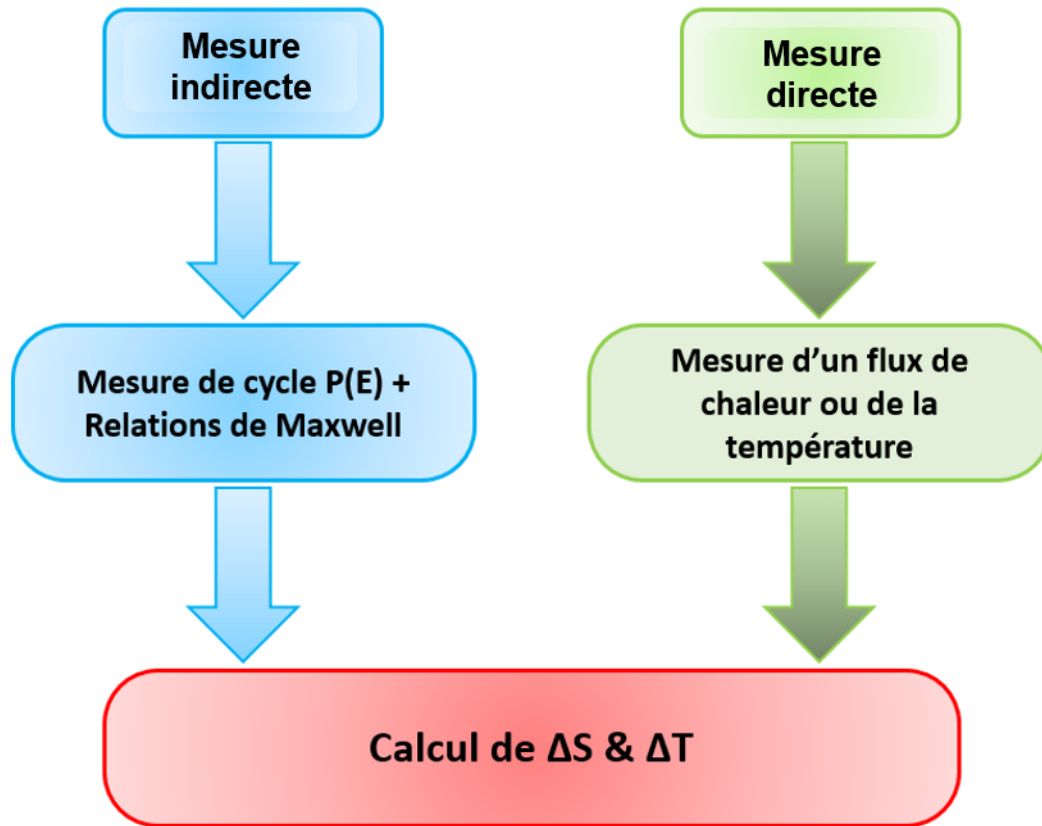


FIGURE 2.5 – Les deux approches pour caractériser l'effet EC.

L'approche directe consiste en la mesure de la variation de température lors de l'application ou la suppression du champ électrique, à l'aide d'un capteur de température ou par thermographie infrarouge par exemple, ou à la mesure du flux de chaleur absorbé ou généré par le matériau lors de la suppression ou l'application du champ électrique [63].

Les paramètres les plus importants à prendre en compte lors du développement de matériaux EC sont l'évolution du coefficient pyroélectrique et l'évolution de la capacité calorifique en fonction du champ électrique et de la température. Plusieurs familles de matériaux EC ont été étudiées, chacune d'elles présente des avantages et des inconvénients, pour les applications dans le domaine du refroidissement EC, que nous décrivons dans les sections suivantes.

### 2.3.1 Céramiques et mono-cristaux

Durant les quatre décennies qui ont suivi la découverte de Kobeco et Kurtschatov [61], de nombreux travaux ont été effectués, mais les valeurs de la variation de la température par effet électrocalorique, obtenues expérimentalement, étaient faibles. Ce n'est qu'en 1981 que la

valeur mesurée a dépassé pour la première fois 1 K dans des céramiques ( $PbNb(ZrSnTi)O_3$ ) [64, 34, 31] et a atteint une valeur importante de 2,6 K, mesurée à une température de 160 °C.

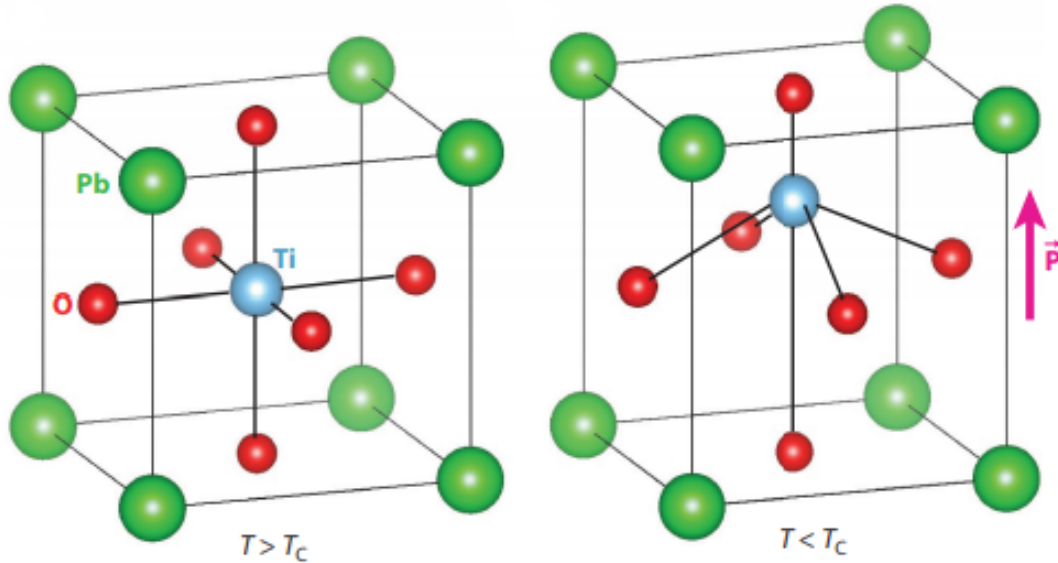


FIGURE 2.6 – Changement de polarisation de la maille cristalline de  $PbTiO_3$  au-dessous et au-dessus de la température de Curie  $T_c$  [65].

En 2002, une variation de  $\Delta T_{EC} = 2,3$  K a été mesurée pour des céramiques hautement ordonnées ( $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ ) dans une plage de température de  $\pm 5$  K autour de la température de Curie [66]. Au voisinage de cette température, cet effet EC important est dû à un ré-arrangement structural des atomes lors de la transition de la phase cubique  $Fm\bar{3}m$  à la phase trigonale  $R\bar{3}m$  induite par le champ électrique appliqué. Cette transition se traduit par une variation importante du volume de la maille du réseau cristallin et de l'entropie du matériau. Cependant, d'un point de vue applicatif, il est moins efficace de réaliser un cycle thermodynamique de refroidissement dans une plage de température aussi étroite. Pour cette raison, des recherches plus poussées ont été consacrées à l'étude des ferroélectriques relaxeurs qui se caractérisent par de fortes valeurs de polarisation observées dans une large gamme de température, ce qui les rend prometteurs pour les applications dans le domaine de la réfrigération à l'état solide.

En 2006, Mischenko a mesuré une valeur de l'effet électrocalorique, qualifiée de 'géante', qui dépasse 10 K [67] et a montré ainsi les avantages des matériaux céramiques sous forme de films minces. Cette variation de température a été obtenue dans une céramique ( $PbZrTiO_3$  (PZT)) sous forme de film mince d'épaisseur égale à 350 nm. L'avantage des

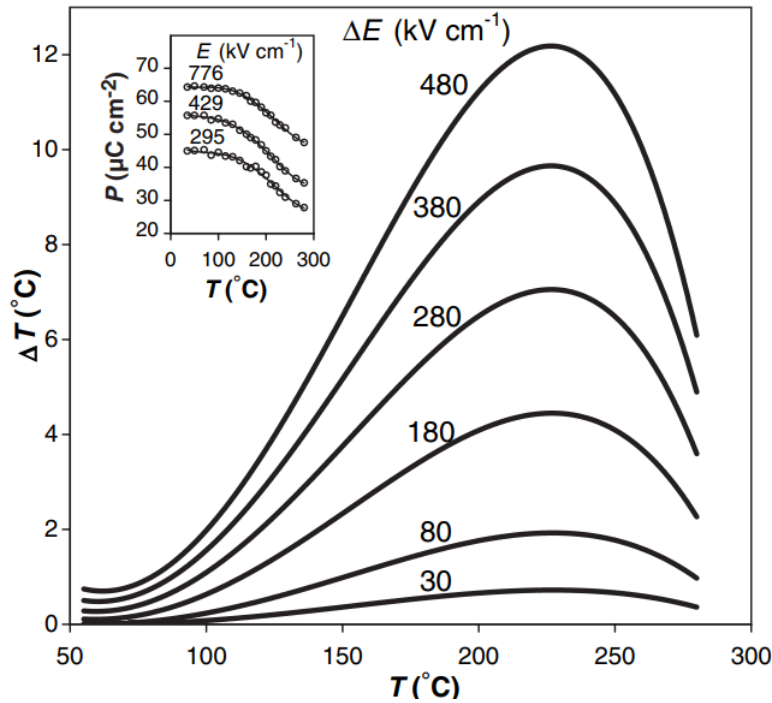


FIGURE 2.7 – Évolution de la variation adiabatique de la température EC dans une céramique ( $PZT$ ) en fonction de la température pour différentes valeur du champs électrique appliqué [67].

matériaux de faible épaisseur réside dans la possibilité d'appliquer des champs électriques plus élevés avec des tensions électriques faibles et d'obtenir ainsi une grande variation de la température EC. Cependant la faible quantité de matière génère et absorbe une quantité de chaleur moindre et donc une faible variation de l'entropie électrocalorique. Mischenko a également montré [67, 31] que l'effet électrocalorique est plus important au voisinage de la température de transition para/ferroélectrique du matériau comme le montre la figure 2.7.

Parmi les matériaux EC, l'un des plus étudié est un composé ferroélectrique à base de plomb ( $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3PbTiO_3(PMN - PT)$ ). Chukka et al [68] ont mesuré un effet EC important sur des échantillons sous forme massive. Ils ont trouvé des variations de la température EC de 2,7 K pour le monocristal  $\langle 111 \rangle$  d'une épaisseur de 200  $\mu m$  sous un champ électrique appliqué d'environ 12 kV/cm. Ce qui est remarquable dans cette étude, ce sont les valeurs élevées de l'effet EC (supérieures à 2 K ) obtenues dans une large plage de température (de 80 à 160  $^{\circ}C$ ) comme le montre la figure 2.8. Cela s'explique par le fait que ce matériaux présente un comportement relaxeur qui sera décrit dans les sections suivantes.

Par ailleurs, il a été démontré que les conditions extérieures (contraintes mécaniques, pression) influencent l'effet électrocalorique. Ainsi, dans des films minces de titanate de ba-

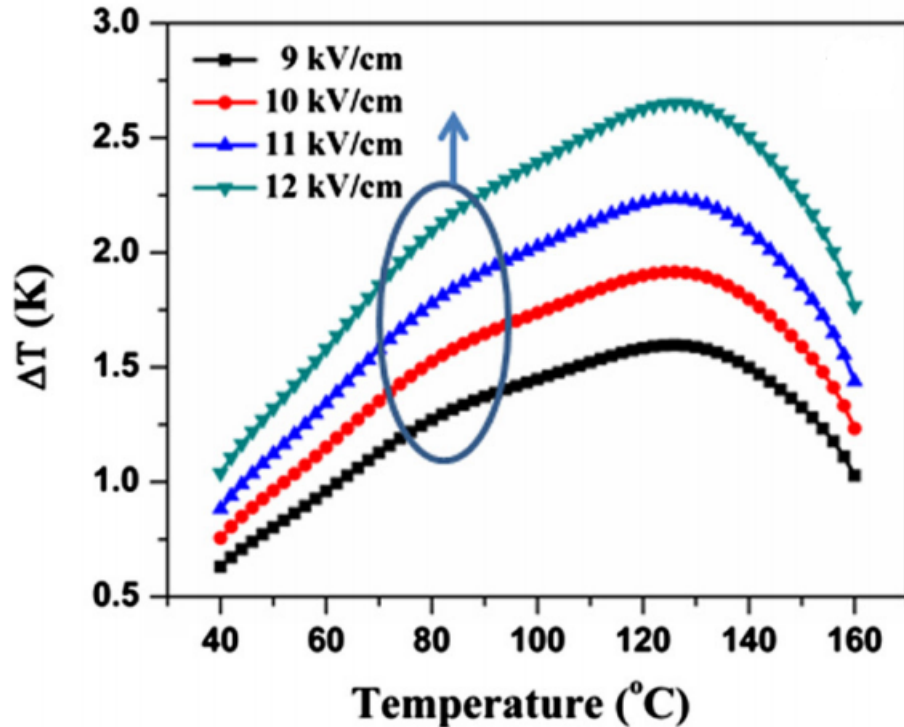


FIGURE 2.8 – Variations adiabatiques de la température EC dans un monocristal de ( $PMN - PT$ ) en fonction de la température pour différentes valeurs du champ électrique appliqué [68].

ryum  $BaTiO_3$  [69], il a été observé une diminution de l'effet EC et un déplacement de son maximum vers les hautes températures lorsque l'on applique une contrainte mécanique.

### 2.3.2 Polymères

En plus des matériaux cristallins, plusieurs études ont été menées sur des films minces organiques plus particulièrement sur des polymères fluorés à base de poly(fluorure de vinylidène)  $P(VDF)$  [34, 31]. Grâce à leur rigidité diélectrique, les matériaux organiques permettent l'application des champs électriques d'intensité très élevée en comparaison aux ferroélectriques inorganiques. Cela permet d'observer des effets électrocaloriques relativement grands.

Les nombreuses études réalisées sur ce type de matériaux se sont particulièrement concentrées sur les deux polymères thermoplastiques semi-cristallins suivants : le copolymère ferroélectrique poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène) ( $P(VDF - TrFE)$ ) et un terpolymère ferroélectrique qui présente un comportement relaxeur, le poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène-cochlorofluoroéthylène) ( $P(VDF - TrFE - CFE)$ ).

Les formules de ces deux familles de polymères sont représentées sur les figures 2.9 et 2.10. La température de transition ordre-désordre du copolymère se situe entre 50 et 150 °C selon la proportion en unités monomère [34]. La transition du terpolymère est à la température ambiante [70]. Les dipôles présents dans ces polymères fluorés sont donc les liaisons covalentes polarisées  $C - F$  dans le copolymère auxquelles s'ajoutent les liaisons  $C - Cl$  pour le terpolymère.

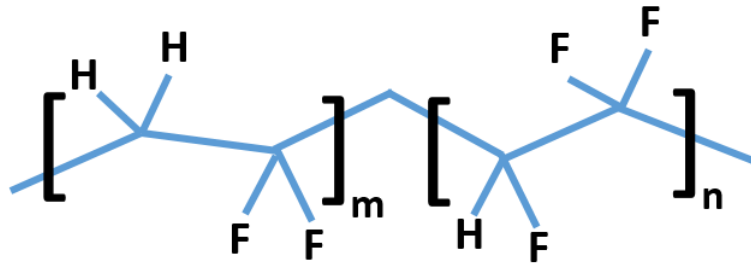


FIGURE 2.9 – Formule chimique du  $P(VDF - TrFE)$ .

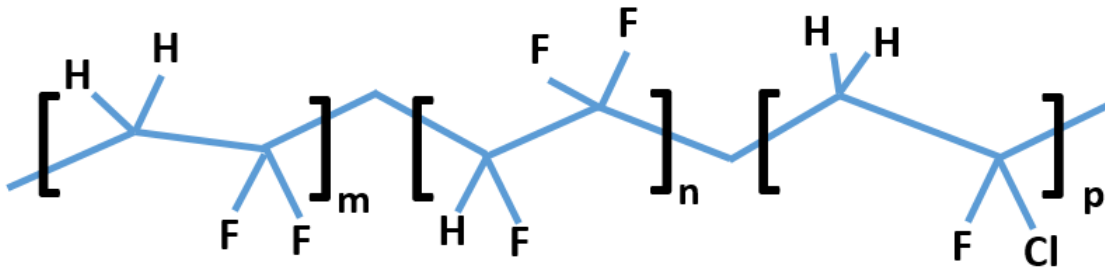


FIGURE 2.10 – Formule chimique du  $P(VDF - TrFE - CFE)$ .

Grâce à leur grande rigidité diélectrique, inversement proportionnel à l'épaisseur du matériau, les films polymères rendent possible l'application de champs électriques, de valeurs bien plus importantes que pour les autres matériaux, qui peuvent aller pour les couches minces jusqu'à 350 MV/m. Ces valeurs du champ électrique sont plus grandes en comparaison avec ce qui peut être appliqué, par exemple, à des couches minces de céramiques (entre 10 et 125 MV/m).

L'application du champ électrique sur les films  $P(VDF - TrFE)$  à des températures autour de la transition ferroélectrique induit un changement d'ordre important, qui produit une variation d'entropie considérable. En 2008, une variation d'entropie de 56 J/kg K a été mesurée par Neese et al [70] sur des films  $P(VDF - TrFE)$  sous un champ de 209 MV/m, la variation adiabatique de la température EC correspondante a pu dépasser 12 K comme



le montre la figure 2.11. Cette valeur de la variation isotherme d'entropie EC est beaucoup plus élevée que celle mesurée dans des films d'oxydes où elle ne dépasse pas 10 J/kg K [67], elle est aussi plus élevée que celle mesurée dans les matériaux magnétocaloriques.

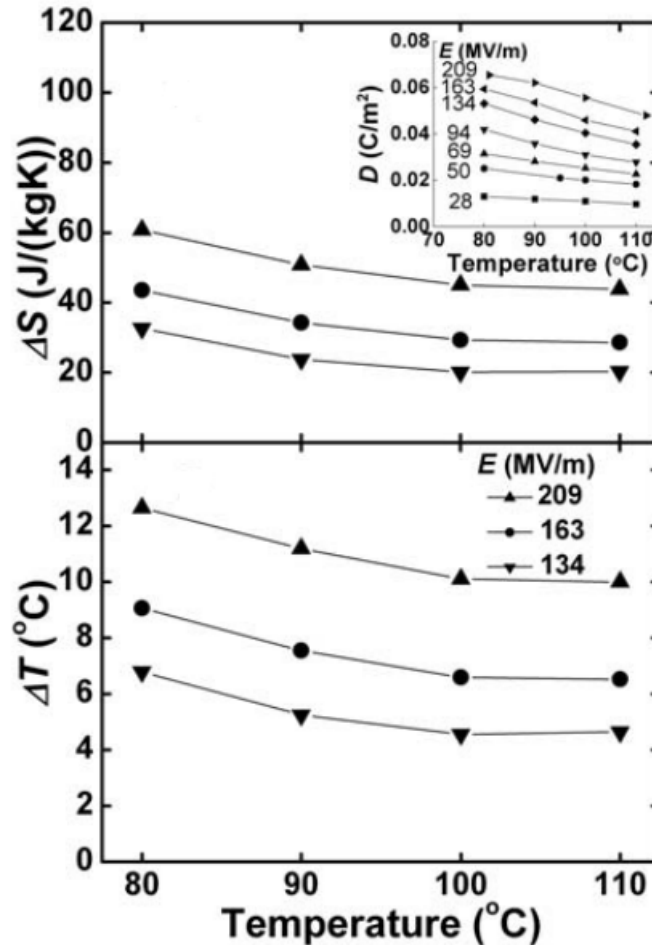


FIGURE 2.11 – Évolution de la variation adiabatique de la température EC et de la variation isotherme de l'entropie en fonction de la température pour différentes valeurs du champ électrique dans le copolymère  $P(VDF - TrFE)$  55/45 mol % [70].

Par ailleurs, un effet EC qualifié de "géant", a été observé dans des films de  $P(VDF - TrFE - CFE)$ . En effet, une valeur de  $\Delta T_{EC}$  égale à 21 K a été mesurée dans ces matériaux pour un champ électrique de 300 MV/m [71]. Cependant, il convient de noter que ces grandes valeurs de l'effet EC n'ont été obtenues qu'avec des champs électriques extrêmement élevés, cinq fois plus grands que ceux appliqués aux oxydes. Cela est rendu possible par l'excellente rigidité diélectrique de ces films polymères.

D'un point de vue énergétique, ces grandes valeurs du champ électrique augmentent considérablement la puissance électrique dépensée et par conséquent réduisent l'efficacité énergé-

tique du dispositif de réfrigération EC utilisant ces films polymères. Afin de comparer les performances de matériaux de différentes natures, il est plus judicieux de prendre en compte le rapport  $\Delta T/\Delta E$ . Si l'on utilise ce critère, il apparaît que les performances des films polymères sont nettement moindres que celles des oxydes.

Jusqu'à présent, nous avons recensé deux démonstrateurs de réfrigération EC utilisant des films polymères comme matériau EC actif. Le premier, conçu en 2014 par Haiming Gu et al [39, 40], utilise le terpolymère  $P(VDF - TrFE - CFE)$  comme matériau EC sous forme d'une structure multicouche composée de 24 couches de  $88 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Le second, conçu en 2017 par Rujun Ma et al [54], utilise deux films ferroélectriques du terpolymère  $P(VDF - TrFE - CFE)$  empilés avec deux électrodes de nanotubes de carbone (CNT).

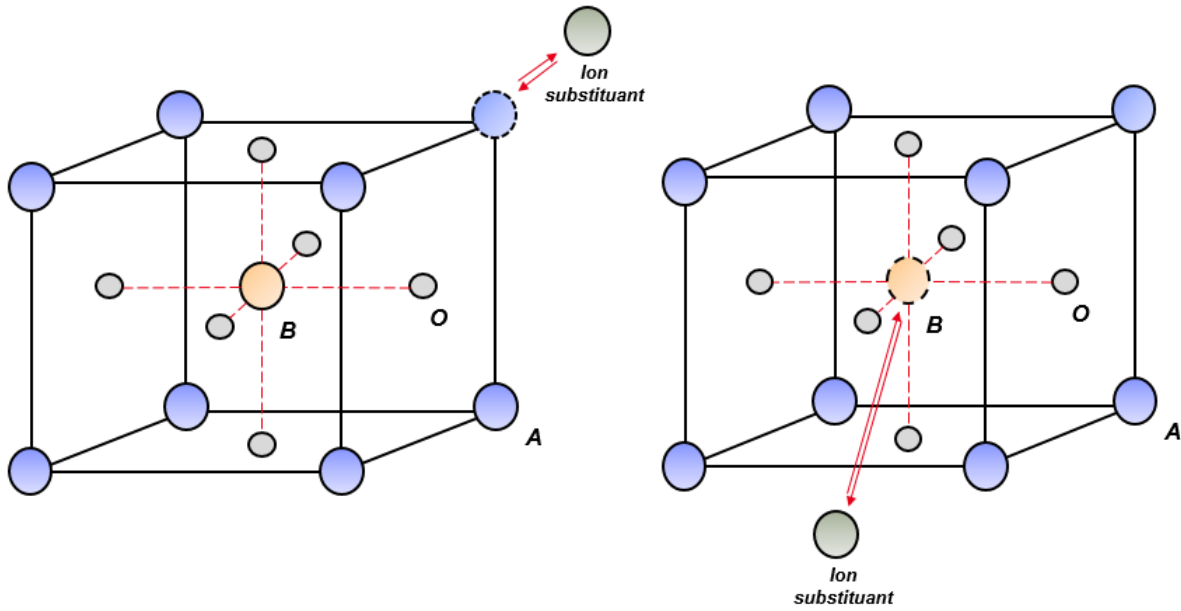
### 2.3.3 Relaxeurs

Dans la structure pérovskite  $ABO_3$ , les modes de vibrations optiques des phonons au sein du réseau cristallin sont responsables de la création de dipôles électriques au-dessous d'une certaine valeur de la température. Les désordres aléatoires du réseau cristallin produits par des substitutions chimiques (introduction de dopants) dans les pérovskites peuvent conduire à la formation d'impuretés dipolaires et de défauts structuraux qui ont une profonde influence sur les propriétés statiques et dynamiques de ces matériaux. Ces impuretés dipolaires donnent naissance à des nanodomains polarisés dont le mouvement collectif induit des modifications importantes dans la permittivité diélectrique et dans l'évolution, en fonction de différents paramètres (température, champ électrique, fréquence...), de la polarisation du matériau. Il existe deux types de substitutions dans la structure  $ABO_3$ , une substitution des ions localisés dans les sites  $A$  et celle des ions localisés dans les sites  $B$  comme illustré dans la figure 2.12.

Le comportement relaxeur dans les matériaux ferroélectrique, qui a été observé et étudié de manière approfondie dans les pérovskites, est l'un des sujets les plus en vogue dans le domaine de la ferroélectricité.

Afin de comprendre le comportement physique des relaxeurs, il est utile de mettre en évidence les différences entre certaines de leurs propriétés avec celles des ferroélectriques normaux. Les différences sont les suivantes (fig. 2.13) :

- La première caractéristique qui différencie les relaxeurs des ferroélectriques simples est la forme de leur cycle d'hystérésis  $P - E$  à basse température. Un relaxeur présente un cycle dit mince (fig. 2.13 (a)), cela diminue les pertes diélectriques. On y observe une faible polarisation rémanente  $P_R$ . Cela s'explique par le fait que pour des champs électriques suffisamment élevés, les nano-domaines polarisés du relaxeur peuvent être

FIGURE 2.12 – Types de substitutions dans la structure pérovskite  $ABO_3$ .

orientés dans le sens du champ appliqué conduisant à une polarisation importante. Cependant, en supprimant le champ, la plupart de ces nano-domaines ré-acquièrent leurs orientations aléatoires.

- La polarisation de saturation  $P_s$  et la polarisation rémanente  $P_R$  d'un ferroélectrique simple diminuent avec l'augmentation de la température et disparaissent à la température de transition ferro-parraélectrique (température de Curie  $T_c$ ). La disparition de  $P$  en  $T_c$  se fait en un processus continue pour une transition de phase du second ordre et discontinue pour une transition de phase du premier ordre. Aucun domaine polaire n'existe au-delà de  $T_c$ . En revanche, la polarisation  $P$  dans un relaxeur diminue progressivement autour de la température de transition dynamique  $T_m$  et conserve des valeurs finies au-delà de  $T_m$  en raison du fait que les domaines polaires de taille nanométrique persistent bien au-delà de  $T_m$  (fig. 2.13 (b)).

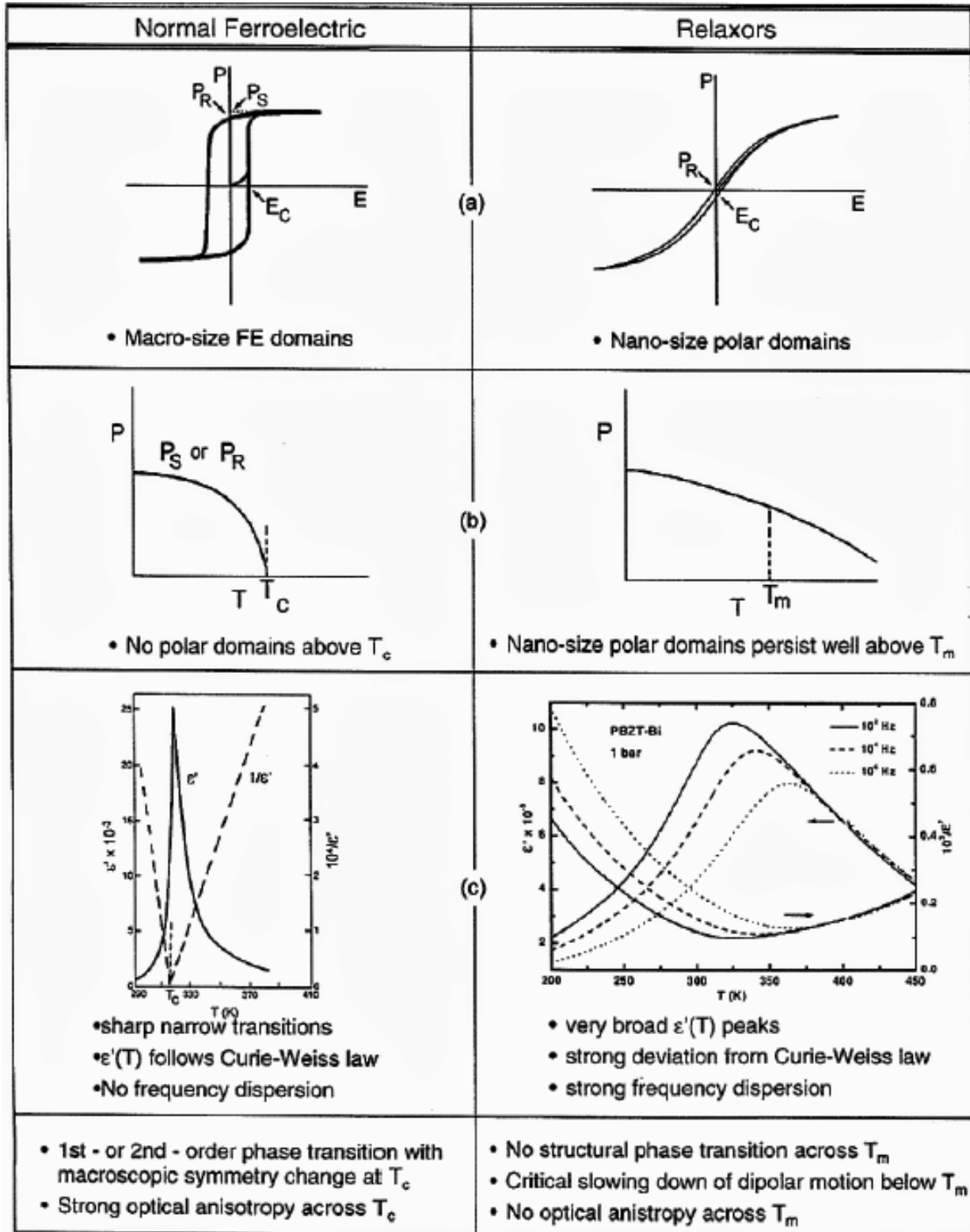


FIGURE 2.13 – Principales différences entre un ferroélectrique normal et un ferroélectrique relaxeur [72].

- La constante diélectrique  $\epsilon_r$  d'un ferroélectrique simple, présente un pic net et étroit à  $T_c$ . Pour un monocristal, le pic est très net et la largeur à mi-hauteur est comprise entre 10 et 20 K. L'amplitude du pic de la fonction diélectrique  $\epsilon_r(T)$  d'un ferroélectrique est indépendante de la fréquence de la tension d'excitation. En revanche, dans un relaxeur, le pic de  $\epsilon_r(T)$  est très large autour de  $T_m$  et présente une forte dispersion en fonction de la fréquence (fig. 2.13 (c)).
- La dépendance de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r(T)$  dans un ferroélectrique en fonction de la température obéit à la loi Curie-Weiss :

$$\epsilon_r(T) = \frac{C}{T - T_0} \quad (2.26)$$

La figure 2.13 (c) montre l'évolution linéaire de  $1/\epsilon_r$  autour de la température de transition  $T_0$ . Cependant, dans un relaxeur, à cause de la nature diffuse de la transition, l'évolution de  $\epsilon_r(T)$  s'écarte fortement de la loi de Curie-Weiss. L'évolution linéaire de  $1/\epsilon_r$  est observée seulement à des températures très élevées. Afin de mieux décrire la dépendance en température de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r(T)$  d'un relaxeur, la loi de Curie-Weiss est quelque peu modifiée [72] :

$$\frac{1}{\epsilon_r(T)} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_0)^\gamma}{C} \quad (2.27)$$

avec  $\epsilon_m$  l'amplitude du pic de  $\epsilon_r(T)$  localisé à la température  $T_m$ ,  $C$  est la constante de Curie et  $\gamma$  ( $1 < \gamma < 2$ ) est le degré de liberté de la transition diffuse.

La discussion ci-dessus montre très clairement que les propriétés et la physique des relaxeurs peuvent être très différentes de celles des ferroélectriques classiques. Ces caractéristiques confèrent aux relaxeurs des propriétés électrocaloriques prometteuses et avantageuses par rapport aux matériaux ferroélectriques classiques pour des applications dans le domaine de réfrigération EC. Ainsi, par exemple, l'existence d'un cycle d'hystérésis  $P - E$  très mince diminue l'effet des phénomènes irréversibles et réduit les pertes diélectriques, cela améliore l'efficacité énergétique du matériau EC relaxeur.

Un autre avantage notable des relaxeurs vient du fait que leurs polarisation persiste au-delà de la température  $T_m$  en raison des mouvements collectifs des nanodomains polarisés qui perdurent même au-delà de  $T_m$ . Ainsi, dans un relaxeur, comme le montre la figure 2.14 (b), une valeur importante de  $\Delta T_{EC}$  est observée dans une large gamme de température au-delà de la température  $T_m$ , alors que, dans le cas d'un ferroélectrique classique  $\Delta T_{EC}$  prend des valeurs élevées seulement au voisinage de  $T_c$  pour une transition de premier ordre (fig. 2.14 (a)).

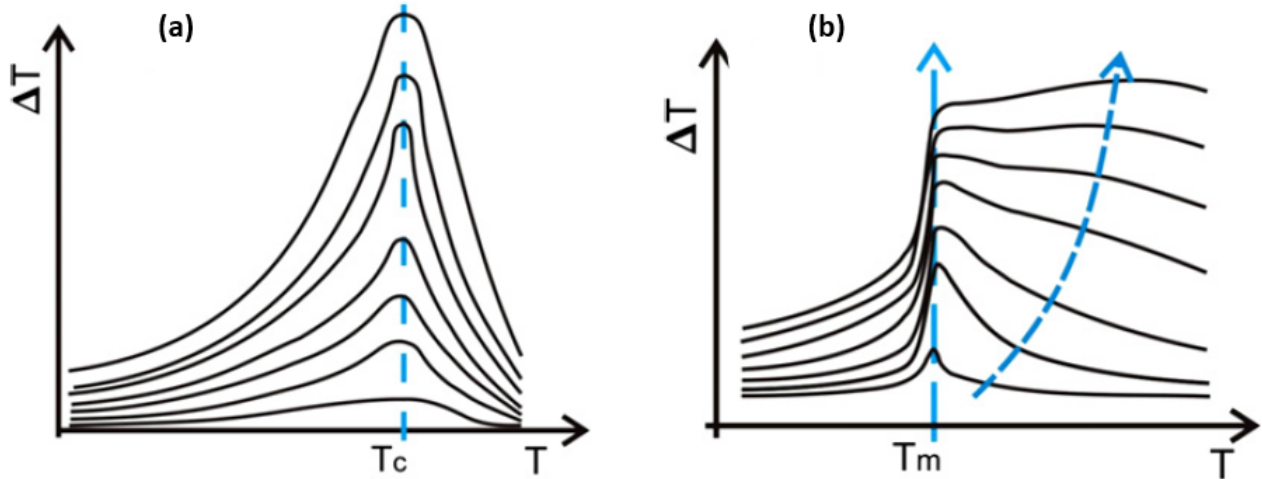


FIGURE 2.14 – Évolution de la variation adiabatique de la température EC, en fonction de la température pour des valeurs croissantes du champ électrique appliqué, dans un ferroélectrique normal (a) et dans un relaxeur (b), [34].

Les relaxeurs sont caractérisés par une forte anomalie de la constante diélectrique dont, comme montré ci-dessus, la température  $T_m$  du maximum de la permittivité qui dépend de la fréquence, ce qui est causé par les mouvements diffusifs des nanorégions polaires.

La validité des données électrocaloriques des relaxeurs, issues de mesures indirectes basées sur les relations de Maxwell, fait encore débat, car cette approche n'est valable que pour des systèmes en équilibre thermodynamique, or les relaxeurs sont des systèmes hors équilibre thermodynamique. Pour cette raison, il est préférable de procéder à des mesures directes de l'effet EC dans ce type de matériaux. Dans la littérature, plusieurs travaux sur l'étude des propriétés EC dans les relaxeurs ont concerné en particulier des relaxeurs à base de plomb tels que les céramiques (87PMN – 13PT) [73]. Ces dernières montrent un effet EC notable sur une vaste gamme de température au-delà de la température de transition  $T_m$ . Certains mono-cristaux tels que le (92PZN – 08PT) [74] montrent un caractère relaxeur dans leurs propriétés EC. En dehors des matériaux inorganiques, le comportement relaxeur peut également être observé dans certains matériaux organiques à base de polymère tels que le poly(fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène)  $P(VDFTrFE)$  irradié [70].

Le tableau 2.1 récapitule les performances de différents matériaux électrocaloriques étudiés dans la littérature.

<i>Matériau EC</i>	$T(^{\circ}C)$	$\Delta T_{EC}(K)$	$\Delta E(MV/m)$	$\Delta T_{EC}/\Delta E(K.m/MV)$	<i>Ref.</i>
<i>PMN</i>	-47	0.15	1.5	0.10	[75]
<i>0.75PMN – 0.25PT</i>	110	0.66	2.5	0.26	[76]
<i>PMN – PT 92/8</i>	23	1.35	1.5	0.9	[77]
<i>PMN – PT 90/10</i>	50	0.55	2.91	0.19	[66]
<i>(Pb, Nb)(Zr, Sn, Ti)O<sub>3</sub></i>	170	2.6	3	0.87	[64]
<i>PZT – 5</i>	30	0.15	2.8	0.05	[78]
<i>Ba<sub>0.96</sub>Sm<sub>0.04</sub>TiO<sub>3</sub></i>	76	0.92	3	0.31	[79]
<i>Ba<sub>0.96</sub>Dy<sub>0.04</sub>TiO<sub>3</sub></i>	138	1.04	3	0.35	[79]
<i>Ba<sub>0.73</sub>Sr<sub>0.27</sub>TiO<sub>3</sub></i>	25	0.6	2.4	0.25	[80]
<i>BaTi<sub>0.885</sub>Sn<sub>0.105</sub>O<sub>3</sub></i>	30	0.61	2	0.30	[81]
<i>BaTi<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></i>	39	4.5	14.5	0.31	[82]
<i>Ba<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.96</sub>Zr<sub>0.04</sub>O<sub>3</sub></i>	113	0.27	0.8	0.33	[83]
<i>CdTiO<sub>3</sub></i>	-213	0.02	1.1	0.02	[34]
<i>SrTiO<sub>3</sub></i>	-261	0.3	1.99	0.15	[84]
<i>KTaO<sub>3</sub></i>	-260	0.25	1.56	0.16	[34]
<i>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></i>	-150	0.08	0.07	1.14	[34]
<i>P(VDF – TrFE) 55/45</i>	80	12.6	209	0.06	[70]
<i>P(VDF – TrFE) 68/32</i>	33	20	160	0.125	[85]
<i>P(VDF ~ TrFE ~ CFE)</i>	55	12	307	0.04	[70]

TABLE 2.1 – Les performances EC de différents matériaux étudiés dans la littérature.

## 2.4 Techniques de caractérisation utilisées

Les matériaux électrocaloriques, comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, sont caractérisés par plusieurs propriétés (structurales, diélectriques..) permettant en particulier de s'assurer de la composition et des phases des matériaux synthétisés. Dans cette section, on présente les techniques de caractérisation structurale et diélectrique que nous avons exploitées pour déterminer les structures, compositions et comportement diélectrique des céramiques que nous avons synthétisées (chapitre 3).

### 2.4.1 Analyses microstructurales

#### 2.4.1.1 Diffraction de rayons X

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse qui permet de caractériser des matériaux cristallins (métaux, céramiques, matériaux organiques cristallisés...) : Elle permet l'identification de la structure cristalline du matériau. Cette méthode offre la possibilité de mettre en évidence les différents changements qui peuvent se produire dans la structure, sous l'effet du changement de quelques paramètres internes (nature des compositions) ou

externes (température). Il existe deux types de diffractomètres : il y a ceux qui permettent la caractérisation des poudres et d'autres pour la caractérisation des solides monocristallins.

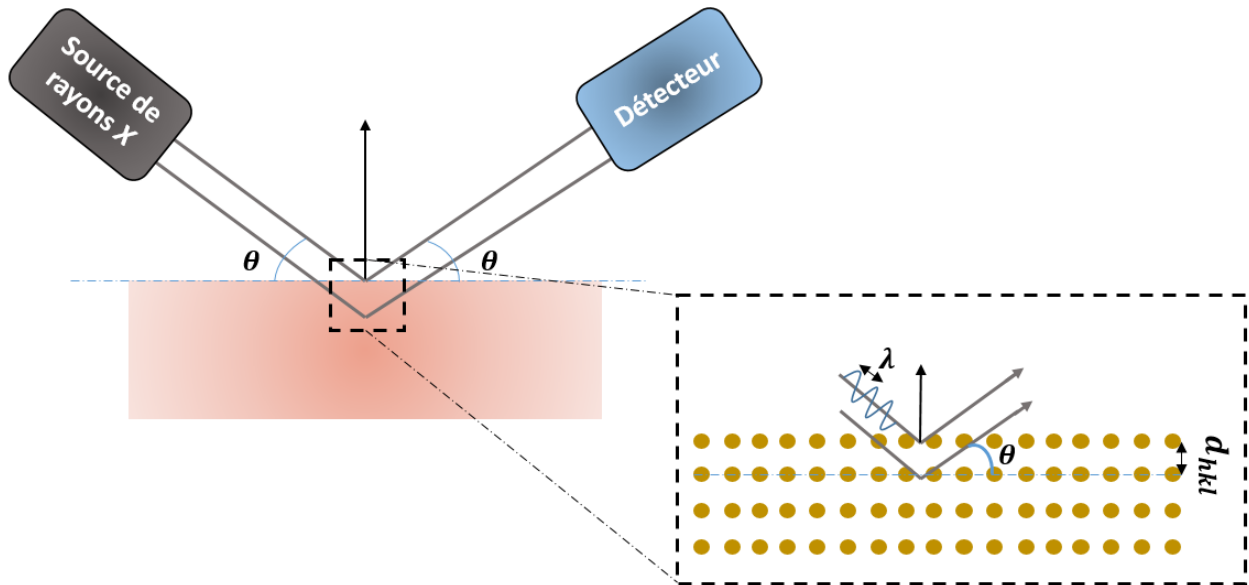


FIGURE 2.15 – Schéma de diffraction de rayons X par un réseau cristallin.

Les échantillons sont bombardés par les rayons  $X$ , et l'intensité des rayons  $X$  diffractés est mesurée grâce à un détecteur se déplaçant pour couvrir toutes les directions de diffraction, comme le montre la figure 2.15. Expérimentalement, pour obtenir un moyennage de la réponse, nous faisons tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement nous faisons tourner le tube produisant les rayons  $X$ .

Les pics de diffraction observés pour un échantillon donné correspondent aux directions dans lesquelles les interférences sont constructives. Ces pics de diffraction des rayons  $X$  incidents sont reliés à la structure du matériau par la loi de Bragg [86] :

$$2d_{(hkl)}\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.28)$$

avec  $d$  est la distance inter-réticulaire,  $\theta$  le demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),  $n$  l'ordre de réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons  $X$ .

Les indices de Miller  $(hkl)$  permettent de repérer les plans cristallographiques du réseau, et par correspondance, les pics de diffraction des rayons  $X$  peuvent être indexer selon ces indices.



## 2.4.1.2 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur l'analyse de la lumière diffusée par un échantillon éclairé en lumière monochromatique.

Les photons subissent une diffusion inélastique (contrairement de la diffusion de Rayleigh qui se fait de manière élastique) comme illustré sur la figure 2.16. La diffusion inélastique s'explique par l'échange énergétique entre le photon incident et la molécule par l'excitation vibrationnelle ou bien, dans le cas d'un solide par la création ou l'annihilation d'un phonon du mode de vibration optique. Par conséquent, les photons diffusés n'ont pas la même longueur d'onde que les photons incidents. On peut distinguer deux types de processus de diffusion inélastique :

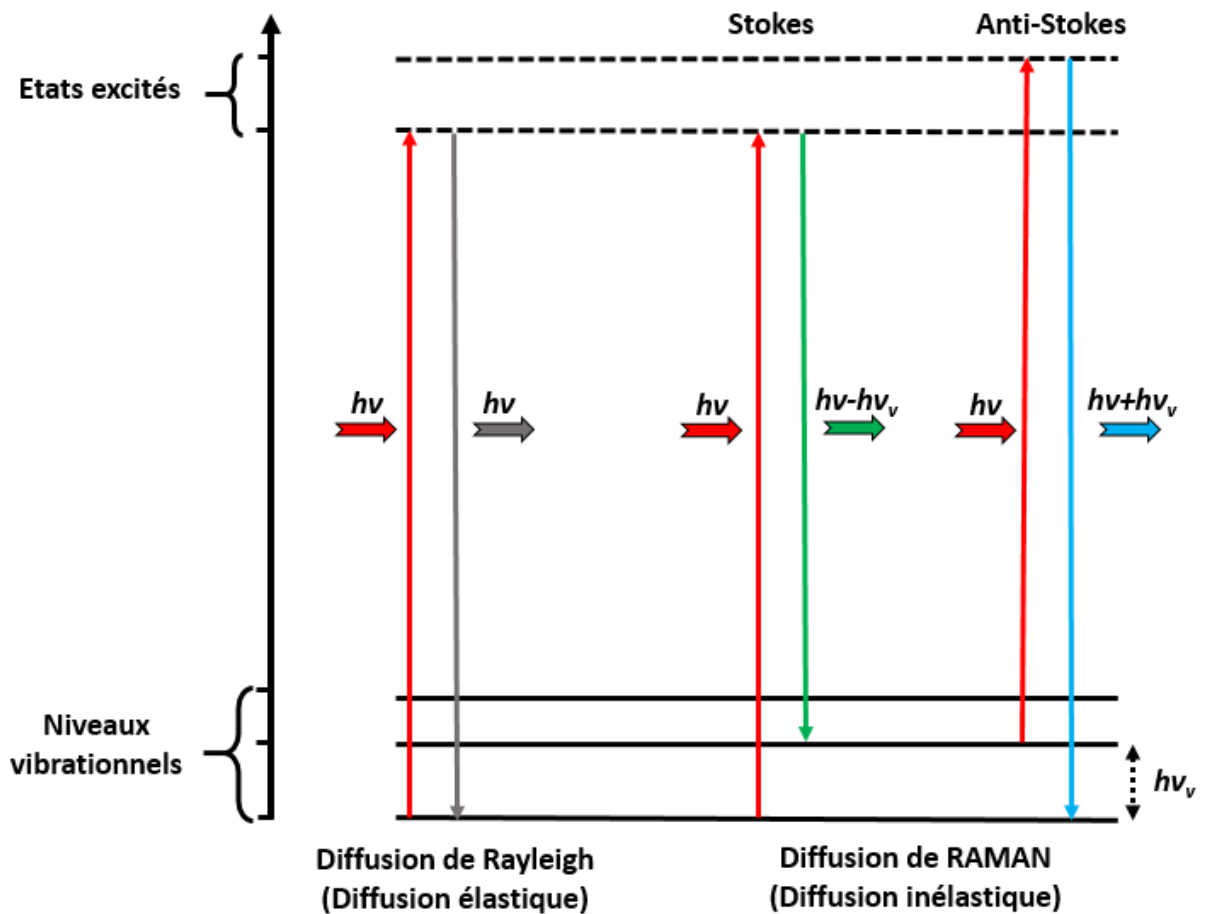


FIGURE 2.16 – Niveaux d'énergie de diffusion de Raman stokes et anti-stokes.

— Diffusion Stokes : Le photon incident perd de l'énergie et le photon diffusé est de

longueur d'onde plus grande (la lumière est décalée vers le rouge) accompagné par l'excitation vibrationnelle ou par la création d'un phonon optique dans un cristal.

- Diffusion anti-Stokes : le photon diffusé est d'énergie plus grande que celle du photon incident et d'une longueur d'onde plus courte (la lumière est décalée vers le bleu), avec la désexcitation vibrationnelle ou l'absorption d'un phonon optique dans un cristal.

Un schéma des différents composants du dispositif expérimental utilisé, est illustré sur la figure 2.17. La réalisation d'une expérience de diffusion Raman se fait par la focalisation de la lumière monochromatique (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Par la suite la lumière diffusée est réorientée grâce à une lame séparatrice (miroir semi-réfléchissant). Après avoir passé par un filtre coupe-bande (pour éliminer la fréquence de diffusion élastique : les raies Rayleigh), la lumière diffusée inélastiquement (les raies Raman) est détectée par un spectromètre. L'intensité de la lumière détectée est mesurée à l'aide d'un photo-multiplicateur ou un capteur optoélectronique de type CCD (Charge Coupled Device). Dans un spectromètre Raman classique, la lumière diffusée est plutôt détectée dans une direction autre que celle de la lumière incidente sur l'échantillon. Dans les spectromètres micro-Raman actuels et dans la technique de Raman rétrodiffusé, la lumière diffusée est détectée dans la direction parallèle opposée à la lumière incidente à travers le même objectif comme dans le cas du schéma de la figure 2.17.

Dans une approche classique, ce phénomène de diffusion Raman peut être expliqué par la création d'un dipôle induit qui oscille, autour d'une position d'équilibre, avec une fréquence différente de celle de l'onde incidente. En effet, l'onde électromagnétique monochromatique incidente de fréquence  $\omega_i$  dont le champ électrique  $\vec{E}(t)$  oscille selon l'équation 2.29, produit une déformation du nuage électronique autour des atomes constituant de la maille cristalline, ce qui donne naissance à une polarisation  $\vec{P}(t)$  exprimée en fonction du champ électrique de l'onde incidente et le tenseur de la polarisabilité  $[\alpha]$  de la molécule.

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega_i t) \quad (2.29)$$

La polarisation induit est donnée par l'équation 2.30 :

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E} \quad (2.30)$$

La polarisabilité d'un solide est modulée par les oscillations des atomes constituant de la maille cristalline autour de leur position d'équilibre, c'est-à-dire, par les vibrations du réseau atomique du solide. Ces vibrations sont représentées par la variation de la coordonnée normalisée  $u(t)$  du déplacement des atomes du réseau, par rapport à leur position d'équilibre  $u_0$ , avec une fréquence  $\omega_v$  :

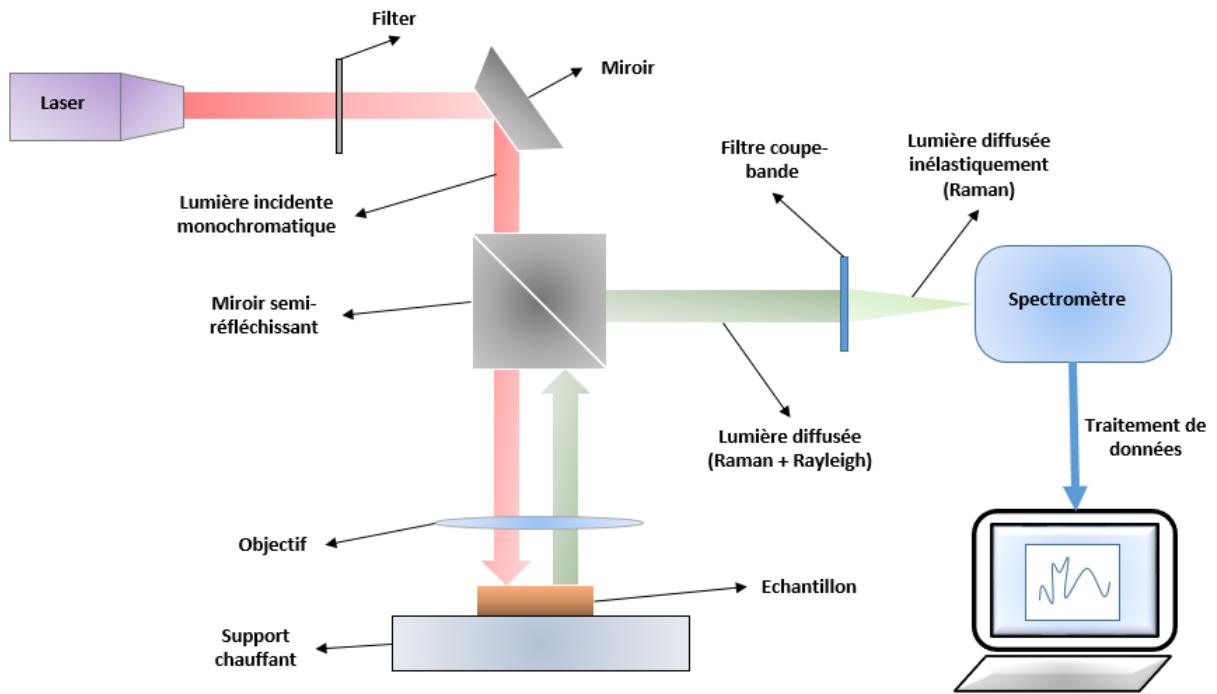


FIGURE 2.17 – Schéma du dispositif expérimental de la spectroscopie Raman.

$$u(t) = u_0 \cos(\omega_v t) \quad (2.31)$$

nous pouvons développer la polarisabilité  $\alpha$  en fonction du déplacement  $u$  des atomes du réseau :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \frac{\partial[\alpha]}{\partial u}_{u=u_0} u \quad (2.32)$$

D'après les deux équations [2.29](#) et [2.32](#), l'expression de la polarisation  $\vec{P}(t)$  (équation [2.30](#)) devient :

$$\vec{P}(t) = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(\omega_i t) + \frac{\partial[\alpha]}{\partial u}_{u=u_0} u_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_i t) \cos(\omega_v t) \quad (2.33)$$

On remplace le produit des deux cosinus par une sommation de cosinus, et l'équation [2.33](#) peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\vec{P}(t) = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(\omega_i t) + \frac{1}{2} \frac{\partial[\alpha]}{\partial u}_{u=u_0} u_0 \vec{E}_0 (\cos((\omega_i - \omega_v)t) + \cos((\omega_i + \omega_v)t)) \quad (2.34)$$

Cette équation est composée de trois termes, chacun d'eux représente un type de diffusion (raie de Rayleigh, de Raman Stokes et de Raman Anti-Stokes).

$$\vec{P}(t) = \vec{P}_{Rayleigh} + \vec{P}_{Stokes} + \vec{P}_{Anti-Stokes} \quad (2.35)$$

Avec :

$$\vec{P}_{Rayleigh} = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(\omega_i t) \quad (2.36)$$

$$\vec{P}_{Stokes} = \frac{1}{2} \frac{\partial[\alpha]}{\partial u} \Big|_{u=u_0} u_0 \vec{E}_0 \cos((\omega_i - \omega_v)t) \quad (2.37)$$

$$\vec{P}_{Anti-Stokes} = \frac{1}{2} \frac{\partial[\alpha]}{\partial u} \Big|_{u=u_0} u_0 \vec{E}_0 \cos((\omega_i + \omega_v)t) \quad (2.38)$$

Le premier terme est un dipôle qui oscille à la même fréquence que l'onde incidente  $\omega_i$ , il donne lieu à une diffusion élastique (diffusion de Rayleigh) dont l'énergie de la lumière diffusée est conservée et identique à celle de l'onde électromagnétique incidente. Le deuxième terme correspond à un dipôle qui oscille à une fréquence  $\omega_i - \omega_v$ , inférieure que celle de l'onde incidente, ce qui donne lieu à une diffusion inélastique dont l'énergie de la lumière diffusée est plus petite que celle de l'incidente (diffusion Raman Stokes). Le dernier terme décrit la polarisation d'un dipôle oscillant à une fréquence  $\omega_i + \omega_v$  supérieure à celle de l'onde incidente, ce qui fait naître une diffusion inélastique dont l'onde diffusée est plus énergétique de l'onde incidente (diffusion Raman Anti-Stokes). Dans les processus de diffusion inélastiques (Stokes et Anti-Stokes), l'énergie de l'onde incidente varie par des valeurs correspondant à l'énergie de vibrations des atomes du réseaux cristallin.

Selon cette approche classique, la diffusion Stokes et la diffusion anti-Stokes seraient de même intensité comme le montre la figure [2.18](#). En revanche les données expérimentales prouvent que l'intensité de la diffusion Raman Stokes est supérieure à celle de la diffusion Raman anti-Stokes, et une dépendance entre le rapport de leurs intensités et la température a été observée. Pour expliquer ces différences, il faut étudier le phénomène de diffusion Raman dans une approche quantique dont le caractère corpusculaire de la lumière est tenu en compte et les vibrations du réseau cristallin sont quantifiées (phonons).

Dans un solide, la symétrie du réseau cristallin impose des règles de sélection qui déterminent les modes de vibration susceptibles de produire un phénomène de diffusion Raman. L'influence de la symétrie sur le phénomène de diffusion Raman se manifeste dans l'équation [2.34](#) qui donne la composante élastique de polarisation (diffusion de Rayleigh) et la composante inélastique de cette polarisation (diffusion Raman). Dans le terme de polarisation

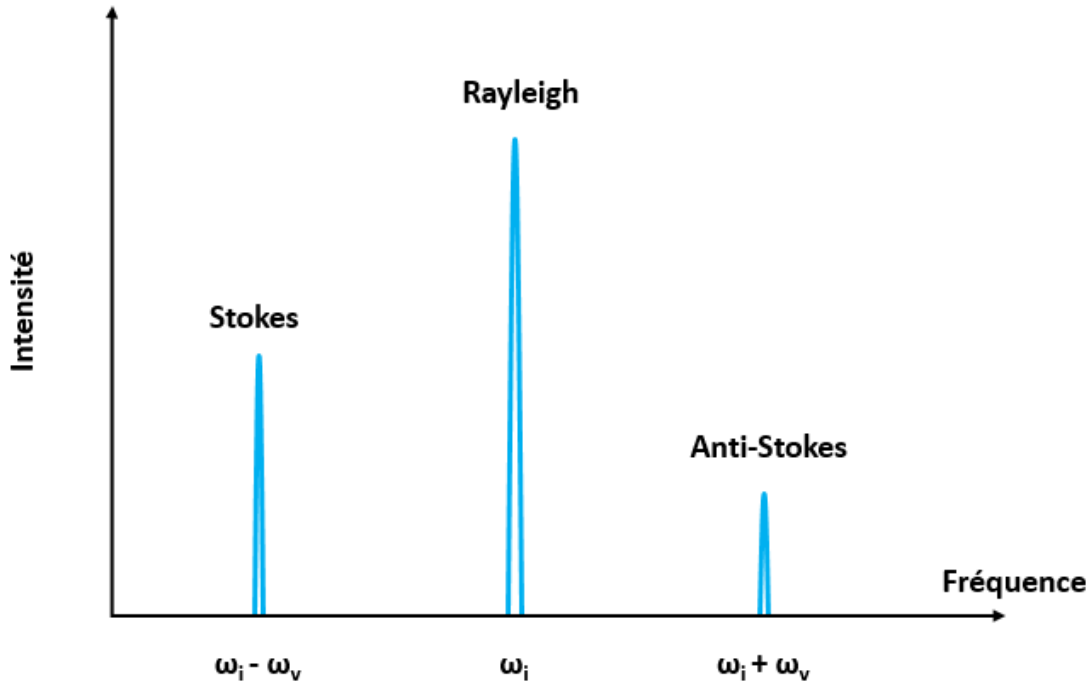


FIGURE 2.18 – Spectre Raman montrant la position et la différence d'intensité entre les diffusion Stokes et Anti-Stokes.

inélastique, nous avons le coefficient de la dérivée de la polarisabilité par rapport à la coordonnée normale de la vibration  $u$ , qui doit être non nulle à l'équilibre (quand  $u = u_0$ ) pour que la vibration puisse donner lieu à une diffusion Raman d'une lumière incidente :

$$\frac{\partial[\alpha]}{\partial u} \Big|_{u=u_0} \neq 0 \quad (2.39)$$

Dans un solide cristallin, il existe de nombreux modes de vibration à cause de la mise en interaction d'un très grands nombre d'atomes constituant le réseau cristallin. La relation de dispersion  $\omega(k)$  liant la fréquence de vibration avec le vecteur d'onde  $k$  de l'espace réciproque du réseau, permet de classer les modes de vibration en deux catégories : modes acoustiques et modes optiques illustrés dans la figure 2.19 pour une chaîne diatomique. Les modes acoustiques sont ceux dont la fréquence s'annule au centre de la zone de Brillouin. Les modes optiques sont ceux qui restent non nuls au centre de la zone de Brillouin, comme le montre la figure 2.20. Dans le cadre de la théorie harmonique, la relation de dispersion pour une chaîne diatomique ayant le paramètre de la maille  $a$ , dont  $m_1$  et  $m_2$  sont les masses des atomes constitutifs et  $C$  la constante de rappel entre les deux atomes, est donnée par l'équation 2.40. Le signe (-) traduit la relation de dispersion des branches acoustiques, tandis que le signe (+) traduit celle des branches optiques.

$$\omega^2(k) = C\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \pm C\sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^2 + \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2(ka/2)} \quad (2.40)$$

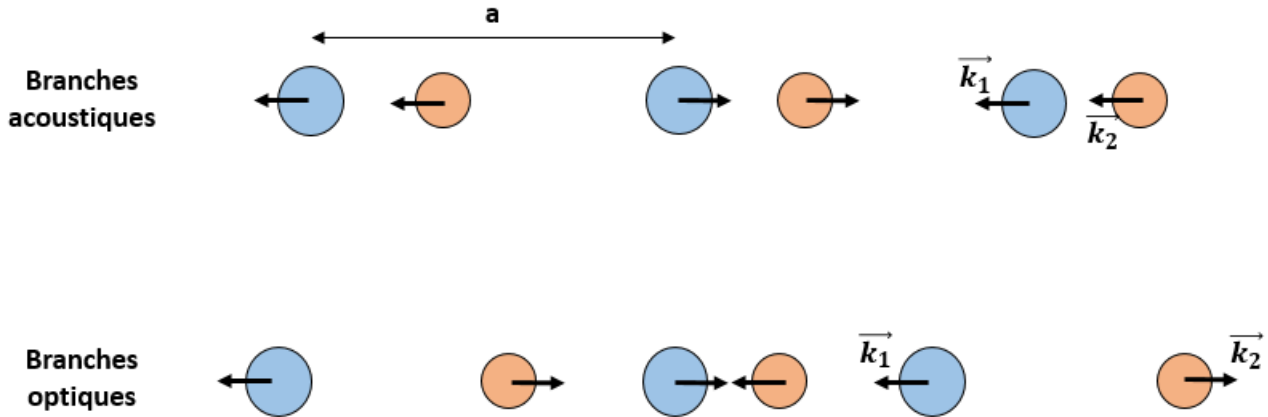


FIGURE 2.19 – Modes de vibrations acoustiques et optiques pour une chaîne diatomique.

Dans ces deux catégories de modes vibration (optiques et acoustiques), nous pouvons distinguer ainsi quatre branches caractéristiques de vibration : TA (Transversal Acoustique), LA (Longitudinal Acoustique), TO (Transversal Optique), LO (Longitudinal Optique). Les phonons sont longitudinaux, quand la direction de vibration des atomes est parallèle à la direction de propagation de l'onde, et ils sont transversaux, quand la direction de vibration des atomes est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. Dans un réseau cristallin, le nombre de modes de vibration dépend de la maille cristalline. Soit  $p$  le nombre d'atomes décrivant le motif du réseau. Il existe alors  $3p$  modes de vibration, dont  $3(p - 1)$  sont optiques (longitudinaux et transversaux) [86]. Il reste donc toujours qu'au plus 3 modes acoustiques selon une direction cristalline donnée.

Les modes de vibration acoustiques correspondent à la propagation des ondes sonores au sein du solide. Pendant cette propagation, les atomes du motif de la structure cristalline du réseau, se déplacent tous dans un même sens. la vitesse de propagation (vitesse du groupe) qui est la dérivée au centre de la zone de Brillouin de la fréquence  $\omega$  des phonons acoustiques en fonction du vecteur d'onde  $k$  est non nulle (vitesse du son). Cependant cette dérivée s'annule au centre de la zone de Brillouin pour les branches optiques.

L'équation de conservation de la quantité de mouvement ( $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ) est donnée par l'expression suivante (équation 2.41) dont  $\vec{k}_{incident}$  est le vecteur d'onde du photon incident,  $\vec{k}_{diffusé}$  le vecteur d'onde du photon diffusée et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde associé à la création d'un pho-

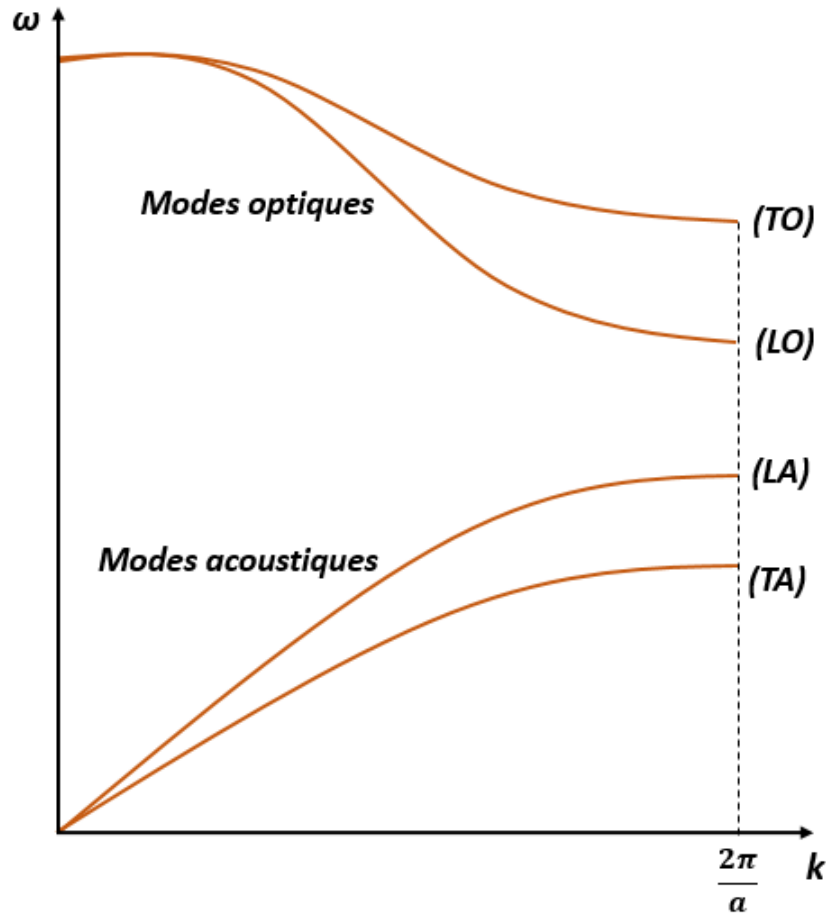


FIGURE 2.20 – Représentation schématisée des courbes de dispersion de phonons dans un cristal pour des vibrations se propageant selon la direction (100).

non (diffusion Stokes) ou l'annihilation d'un phonon (diffusion Ant-Stokes) dans le réseau cristallin.

$$\vec{k}_{incident} = \vec{k}_{diffusé} + \vec{k} \quad (2.41)$$

Pendant le processus de diffusion Raman, la conservation de la quantité de mouvement (équation 2.41), limite les valeurs possibles du vecteur d'onde  $\vec{k}$  associé à la création ou l'annihilation d'un phonon  $k \leq 2\pi/\lambda$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde des photons incidents de l'ordre de 400 – 800nm pour une excitation dans le domaine visible. Les valeurs du vecteur d'onde  $k$  sont donc très petite par rapport aux dimensions de la première zone de Brillouin, qui est de l'ordre de  $\pi/a$ , avec  $a$  le paramètre de la maille du réseau cristallin de l'ordre de quelques Angströms. On en déduit que uniquement les phonons situés au centre de la

première zone de Brillouin, interagissent avec les photons incidents lors d'un processus de diffusion Raman.

Dans la figure [2.20](#), nous pouvons remarquer que les fréquences  $\omega(k)$  des modes de vibration optiques sont non nulles au centre de la zone de Brillouin ( $\omega_{optique}(k = 0) \neq 0$ ). Par conséquent, ces modes de vibrations optiques sont susceptibles de produire des pics dans les spectres de diffusion Raman d'un solide cristallin. L'identification de la symétrie des différents modes de vibration optiques actifs lors d'un processus de diffusion Raman, se fait par une analyse basée la théorie des groupes. Les modes de vibration optiques d'un solide cristallin permettent donc de caractériser la nature chimique et la structure cristallographique des atomes constitutifs du motif de la maille cristalline.

### 2.4.1.3 La microscopie électronique à balayage - MEB

La microscopie électronique à balayage MEB (SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique qui se base sur les interactions électrons-matière, et permet de produire des images topographiques avec une grande résolution de la surface d'un échantillon.

La surface de l'échantillon à analyser est bombardée et balayée par un faisceau d'électrons concentré grâce à une bobine (lentille électromagnétique) ce qui produit l'émission d'électrons secondaires venant de la zone bombardée, d'autres particules peuvent être générées comme les photons (Rayon X). L'interaction électrons-matière génère divers signaux électriques qui traduisent des informations sur l'objet analysé; par exemple les électrons secondaires du faisceau primaire qui sont arrachés de la surface de l'échantillon et dont l'énergie est souvent faible (inférieure à 10 eV), donneront des informations quantitatives et l'état topographique de la surface analysée de l'échantillon.

La détection et l'analyse des électrons secondaires nous donne la topographie de la surface de l'échantillon, cependant la détection et l'analyse des rayons X produisent des informations sur la nature des éléments constituants (EDX).

Le microscope électronique à balayage (MEB), donne également des renseignements sur la morphologie du précipité et des cristaux. En effet, l'échantillon est balayé par une sonde électronique émettant des informations de diverses formes qui vont être transformées en signal électronique exploitable. Il existe donc une correspondance ponctuelle entre un point de la surface et un point de l'image obtenue sur l'écran à un moment donné. L'image sera retransmise point par point et ne va devenir complète qu'après une période de balayage.



### 2.4.2 Caractérisation diélectrique

Dans un matériau diélectrique, deux grandeurs principales sont nécessaires pour caractériser les propriétés diélectriques. La première grandeur est la permittivité diélectrique  $\epsilon$ , dont on peut étudier l'évolution en fonction de la température, pour différentes valeurs de fréquences fixes, ou en fonction de la fréquence, à température constante. L'autre grandeur est la perte diélectrique ( $\tan(\delta)$ ) et ses variations en fonction de la température et la fréquence.

La figure 2.21 représente le circuit électrique équivalent d'un composant en structure MIM (Metal-Insulator-Metal).

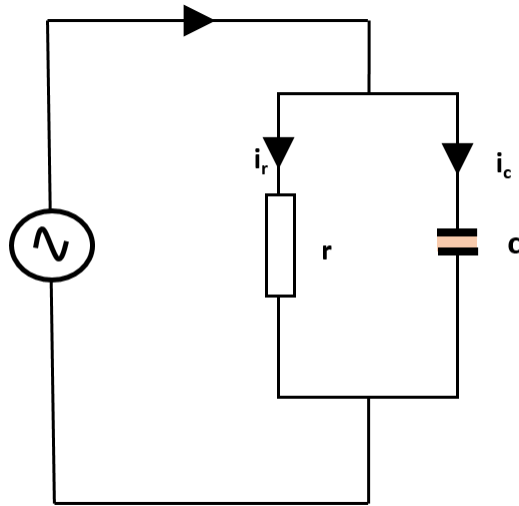


FIGURE 2.21 – Circuit électrique équivalent d'un condensateur diélectrique avec pertes.

La capacité d'un condensateur plan est liée à la constante diélectrique  $\epsilon$  du matériau céramique le constituant par la relation :

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad (2.42)$$

Avec  $C$  la capacité mesurée,  $C_0$  la capacité à vide définie par les dimensions géométriques du composant :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (2.43)$$

où  $e$  l'épaisseur de l'échantillon,  $S$  la surface de l'échantillon,  $\epsilon_0 \simeq 8.854 \times 10^{-12} Fm^{-1}$  la permittivité diélectrique du vide et  $\epsilon$  est la permittivité de l'échantillon.

L'isolation électrique de céramique n'est jamais parfaite. Il existe toujours un courant de fuite associé à la présence d'une résistance de fuite  $r$ . Par conséquent, pendant l'application

d'une tension électrique, le courant traversant le condensateur est composé de deux termes : un terme capacitif  $i_C$  correspondant à l'impédance  $1/jC\omega$  et un deuxième terme résistif  $i_r$  d'impédance  $r$ .

La permittivité diélectrique complexe est donnée par :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.44)$$

Le pont d'impédance mesure les composantes du modèle parallèle (fig. 2.21).

La constante diélectrique, qui est la partie réelle de la permittivité diélectrique complexe, est calculée par :

$$\epsilon' = \epsilon/\epsilon_0 \quad (2.45)$$

Les pertes diélectriques sont définies par la partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe :

$$\epsilon'' = \frac{1}{rC_0\omega} \quad (2.46)$$

avec  $r$  la résistance du modèle en parallèle, et  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  la fréquence.

La tangente de l'angle de perte peut être définie par le rapport :

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.47)$$

## 2.5 Performances des systèmes de réfrigération électrocaloriques

La performance d'un système de réfrigération EC dépend de la nature du matériau électrocalorique, du cycle thermodynamique de réfrigération et de la technique de transfert de chaleur (diodes thermiques, mouvement de fluide ou mouvement de solide). Par conséquent, la sélection du matériau EC ne peut pas être basée seulement sur la grande variation adiabatique de sa température EC. D'autres critères doivent être pris en compte, d'abord la "capacité réfrigérante" i.e. la quantité de chaleur que ce matériau peut échanger avec les réservoirs chaud et froid lors d'un cycle de réfrigération EC. Ensuite, le critère d'efficacité qui tient compte de l'existence de processus irréversibles diélectriques et thermiques et du temps caractéristique d'échange de chaleur au sein du matériau EC. Enfin, le critère lié aux préoccupations de protection environnementale.

### 2.5.1 Amplitude de l'effet électrocalorique

Nous devons tenir compte de deux paramètres lorsque l'on choisit un matériau destiné à être utilisé comme élément actif dans un système de refroidissement EC. Le premier est lié au changement adiabatique de température  $\Delta T_{EC}$  dû à l'application et la suppression du champ électrique qui doit être suffisamment grand. Ce paramètre est déterminé par la nature du matériau. Le second concerne la quantité de chaleur absorbée et générée lors du cycle de réfrigération qui doit être aussi grande que possible. Ce paramètre dépend de la quantité de matériau utilisée.

### 2.5.2 Capacité réfrigérante

La performance d'un matériau EC est évaluée à travers une grandeur appelée "capacité réfrigérante" du matériau EC. Cette grandeur a été initialement utilisée pour comparer les performances des matériaux magnétocaloriques [87, 88] dans un cycle réversible de réfrigération.

La capacité réfrigérante (RC) est définie à partir de l'évolution de l'entropie en fonction de la température (fig. 2.22) :

$$RC = \int_{T_f}^{T_c} SdT \quad (2.48)$$

où  $T_f$  et  $T_c$  sont les températures du réservoir froid et du réservoir chaud respectivement. La capacité réfrigérante peut être estimée approximativement par l'expression simplifiée suivante :

$$RC = \Delta S_m \delta T \quad (2.49)$$

avec :  $\Delta S_m$  la différence d'entropie et  $\delta T = T_c - T_f$  le gradient de température entre le réservoir chaud et le réservoir froid du système de réfrigération.

### 2.5.3 Hystérésis diélectrique et thermique

Plusieurs processus irréversibles intrinsèques au matériau réfrigérant (hystérésis thermique et diélectrique) ou liés au cycle thermodynamique (pertes lors de l'échange de chaleur) sont à l'origine de l'écart que l'on peut observer entre le rendement d'un cycle de réfrigération réel et le cycle de Carnot idéal et réversible. Comme nous l'avons évoqué dans la section (2.1), le travail fourni au matériau EC pour le polariser est proportionnel à la surface délimitée par le cycle d'hystérésis diélectrique  $P - E$  du matériau. Les matériaux ferroélectriques classiques présentent des hystérésis électriques relativement grandes et donc une efficacité énergétique

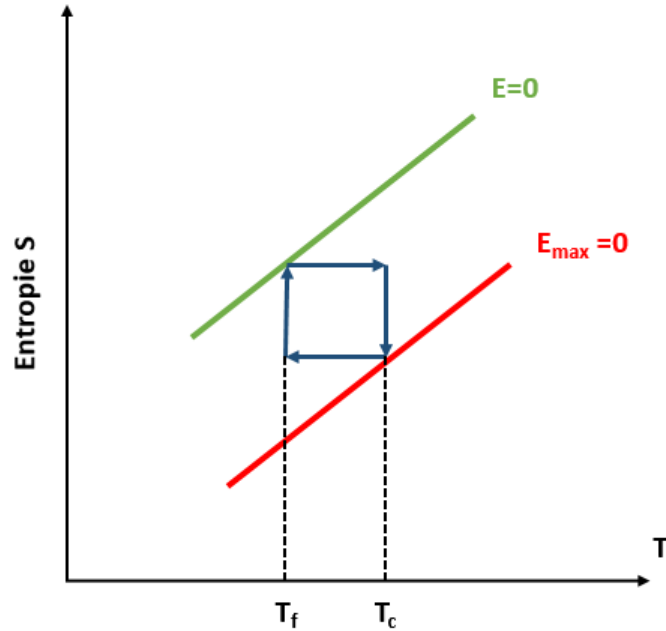


FIGURE 2.22 – Évolution de l'entropie lors d'un cycle de réfrigération électrocalorique.

moindre. En revanche, les relaxeurs montrent un cycle diélectrique  $P - E$  mince qui les rend plus efficaces énergiquement.

L'hystérésis thermique du matériau est constatée lors de l'application et la suppression du champ électrique : la variation de la température EC lors de l'application du champ électrique peut être différente de celle qui apparaît lorsque l'on supprime le champ. Cela rend compte des pertes lors des échanges de chaleur. Ainsi, il est judicieux de prendre en compte ces hystérésis lors du choix d'un matériaux EC, elles renseignent sur son efficacité énergétique.

#### 2.5.4 Temps caractéristique de diffusion de la chaleur

Le temps caractéristique de diffusion de la chaleur est un autre paramètre à prendre en considération lors de l'évaluation de la performance des matériaux électrocaloriques. Il est défini comme suit :

$$\tau = \frac{\rho C_E}{k_{th}} e^2 \quad (2.50)$$

Avec  $\rho$  la densité du matériau,  $C_E$  sa chaleur spécifique,  $k_{th}$  la conductivité thermique et  $e$  son épaisseur.

Ce temps caractéristique rend compte de la durée nécessaire au transfert de chaleur entre

le matériau électrocalorique et les réservoirs chaud ou froid. Ce transfert peut être effectué de différentes manières (interrupteurs thermiques, circulation de fluide...). La fréquence optimale de répétition du cycle de réfrigération est déterminée par ce temps caractéristique :

$$f = \frac{1}{2\tau} \quad (2.51)$$

## 2.6 Cycles de réfrigération électrocalorique

Dans un système de réfrigération EC, la manière avec laquelle est synchronisée l'application périodique du champ électrique au matériau EC avec les processus d'évacuation et de d'absorption de la chaleur, détermine trois types de cycles thermodynamiques de réfrigération : le cycle de Carnot, le cycle de Brayton et le cycle d'Ericsson.

### 2.6.1 Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot se compose de quatre processus thermodynamiques : deux processus isothermes et deux processus adiabatiques (fig. 2.23). Le cycle commence (point A) en l'absence de champ électrique appliqué. Ensuite, on applique de manière progressive un champ électrique, tout en maintenant le matériaux EC dans des conditions adiabatiques jusqu'au point B. Au cours du processus AB, l'entropie du matériau EC reste constante et la température augmente. A partir du point B, le matériau est mis en contact avec le réservoir chaud afin d'évacuer la chaleur EC générée, le champ électrique continue à augmenter pour atteindre  $E_{max}$ . Le processus BC est un processus isotherme. En C, on sépare le matériau EC du réservoir chaud et on diminue progressivement le champ électrique. Un premier processus (de C à D) diminue de manière adiabatique la température du matériau. A partir du point D, le matériau est mis en contact avec le réservoir froid (i.e le corps à refroidir), le champ continue à diminuer. Cela se traduit par un processus isotherme entre le point D et le point et le point A où le matériau retrouve son état initial.

Dans ce cycle, le matériau EC absorbe de la chaleur lors du processus isotherme DA, alors qu'il dégage de la chaleur dans le processus isotherme BC. Théoriquement, un système de réfrigération EC fonctionnant en cycle Carnot peut atteindre le rendement le plus élevé possible. Cependant, ce cycle est difficile à implanter dans un système de réfrigération pratique, car les processus adiabatiques et isothermes ne sont pas faciles à réaliser, en particulier le passage du processus adiabatique au processus isotherme.

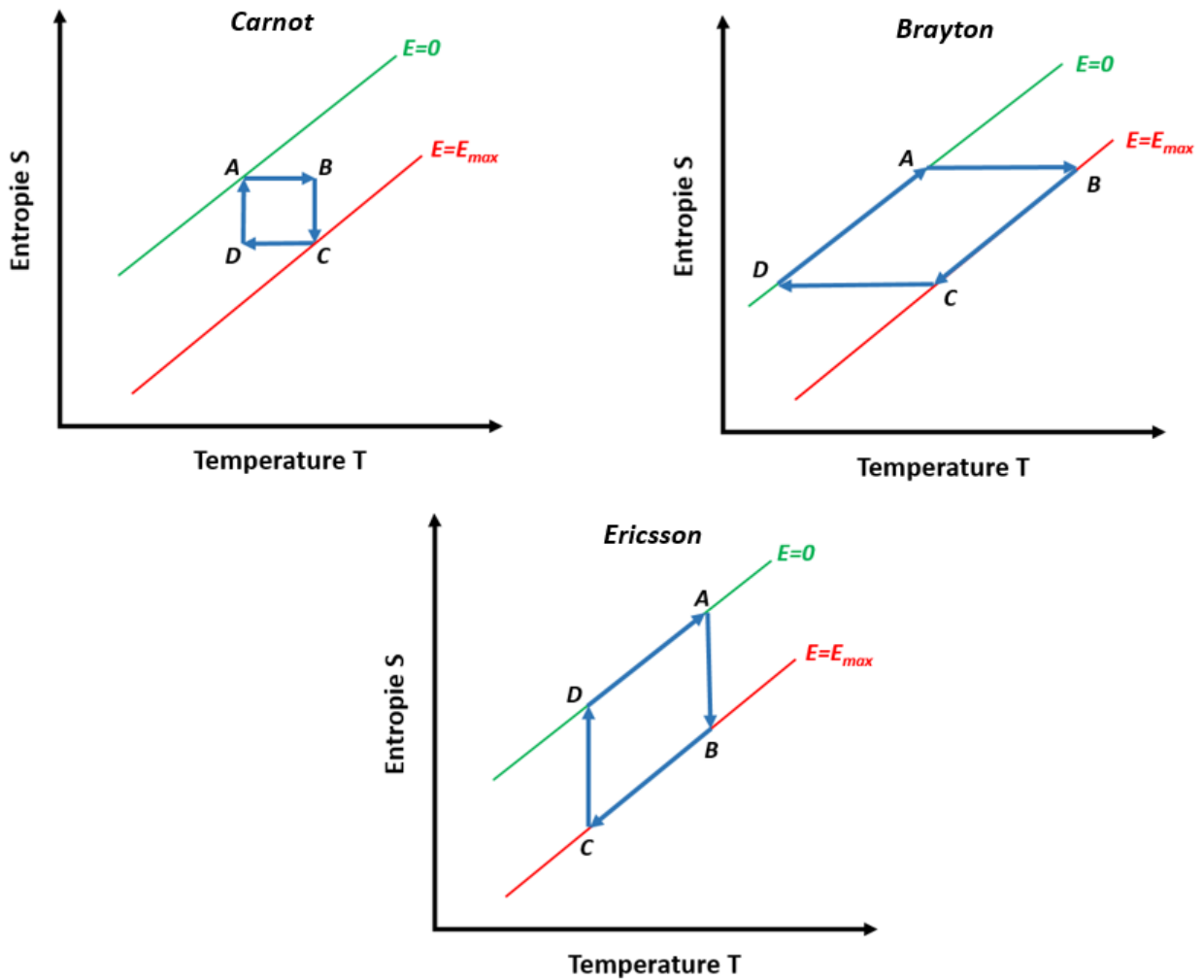


FIGURE 2.23 – Diagramme S-T correspondant à chacun des cycles thermodynamiques de réfrigération.

### 2.6.2 Cycle d'Ericsson

Le cycle d'Ericsson est composé de deux processus isothermes et de deux processus à champ électrique constant. Un schéma de ce cycle est présenté sur la figure [2.23](#). Il convient de souligner que des régénérateurs sont nécessaires dans le cycle Ericsson. Le fonctionnement du cycle est comme suit : (1) Dans le processus isotherme  $AB$ , le champ électrique appliqué au matériau EC augmente de 0 à  $E_{max}$  et le matériau EC éjecte de la chaleur vers un dissipateur de chaleur. (2) Dans le processus à champ constant  $BC$ , le matériau EC libère de la chaleur dans les régénérateurs. (3) Dans le processus isotherme  $CD$ , le champ électrique diminue de  $E_{max}$  à 0, ainsi le matériau EC absorbe la chaleur provenant de la source thermique. (4) Dans le processus  $DA$  à champ constant, le matériau EC absorbe la chaleur venant des

régénérateurs.

Le cycle Ericsson présente des performances optimales lorsque la courbe entropique du réfrigérant (matériau EC) dans le processus à champ constant  $BC$  est parallèle à la courbe entropique dans le processus à champ constant  $DA$ . Cependant, en réalité, ces deux courbes ne sont généralement pas parallèles car le changement d'entropie induit par l'effet EC n'est pas linéaire avec la température et plus élevé autour de la température de Curie.

### 2.6.3 Cycle de Brayton

Le cycle de Brayton est composé de deux processus adiabatiques et de deux processus à champ constant. Un schéma de ce cycle est présenté dans la figure [2.23](#). Comme dans le cycle Ericsson, les régénérateurs sont également nécessaires dans le cycle de Brayton. Le fonctionnement de ce cycle est le suivant : (1) Dans le processus adiabatique  $AB$ , le champ électrique appliqué au matériau EC augmente de 0 à  $E_{max}$ , ce qui réchauffe le matériau EC. (2) Dans le processus à champ constant  $BC$ , le matériau EC libère de la chaleur au dissipateur de chaleur puis dans les régénérateurs ce qui diminue sa température jusqu'au point C. (3) Dans le processus adiabatique  $CD$ , le champ électrique diminue de  $E_{max}$  à 0, de sorte que la température du matériau continue à diminuer jusqu'à atteindre le point D. (4) Dans le processus à champ constant  $DA$ , le matériau EC absorbe la chaleur d'abord de la source de chaleur, puis des régénérateurs.

L'efficacité d'un cycle de Brayton ne peut pas atteindre l'efficacité de Carnot même si les deux courbes d'entropie du réfrigérant (matériau EC) dans les processus à champ constant  $BC$  et  $DA$  sont parallèles. Mais le cycle de Brayton offre un avantage très intéressant : les deux processus adiabatiques  $AB$  et  $CD$  permettent l'application / le retrait du champ électrique en très peu de temps, améliorant ainsi la puissance de refroidissement de l'ensemble du système de réfrigération EC. Pour atteindre de meilleures performances, la quantité de chaleur éjectée dans les régénérateurs (processus  $BC$ ) doit être égale à celle absorbée par les régénérateurs au cours du processus  $DA$ .

Du point de vue expérimental, ce cycle est le plus facile à réaliser.

## Conclusion

Une modélisation mathématique de l'effet électrocalorique a été présentée dans ce deuxième chapitre : les expressions de la variation adiabatique de la température électrocalorique et de la variation isotherme de l'entropie électrocalorique ont été établies. Nous avons également décrit cet effet dans le cas d'une transition de phase de premier ordre ou

## *2.6. CYCLES DE RÉFRIGÉRATION ÉLECTROCALORIQUE*

---

de second ordre dans le matériau ferroélectrique. Les différentes familles de matériaux EC ont été présentées, notamment les ferroélectriques relaxeurs avec leurs propriétés électrocaloriques prometteuses. Les performances des systèmes de réfrigération EC, en fonction de la nature du matériau électrocalorique et du type de cycle thermodynamique utilisé, ont été estimées.



# Élaboration, caractérisation et étude des propriétés électrocaloriques de $(Ba, Sm)TiO_3$

3.1	Choix du matériau électrocalorique	89
3.2	Procédés de préparation des échantillons	92
3.2.1	Choix des précurseurs	94
3.2.2	Broyage du mélange	94
3.2.3	Calcination des poudres (mélanges des précurseurs)	95
3.2.4	Broyage des poudres calcinées du mélange et mise en forme des pastilles	96
3.2.5	Frittage des pastilles	98
3.2.6	Polissage des pastilles	100
3.3	Les analyses micro-structurales	101
3.3.1	Diffraction de rayons X : résultats	101
3.3.2	La spectroscopie Raman : résultats	103
3.3.3	La microscopie électronique à balayage - MEB : résultats	105
3.3.4	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	108
3.4	Étude des propriétés diélectriques	111
3.5	Étude des propriétés ferroélectriques	117
3.6	Étude des propriétés thermiques	120
3.7	Étude des propriétés électrocaloriques	123
3.7.1	Mesure par calorimétrie adiabatique	123
3.7.2	Résultats de mesure	127

Dans le cas du développement d'un réfrigérateur électrocalorique, deux éléments sont essentiels : le matériau électrocalorique au coeur du dispositif et la technologie utilisée pour exploiter l'effet électrocalorique de manière efficace. S'agissant des matériaux, une grande quantité de matériaux a déjà été caractérisée. Il s'agit de trouver un matériau ayant un effet suffisamment grand autour des températures habituelles d'utilisation. Pour les solides, beaucoup de ces matériaux sont à base de plomb. On s'intéresse dans ce chapitre aux possibilités d'améliorer les propriétés EC du titanate de baryum autour de la température ambiante en substituant une partie des atomes de baryum par du samarium.

Après avoir justifié notre choix de matériau, nous en présentons les étapes de synthèse et les différentes caractérisations structurales et électriques. Nous terminons le chapitre par la présentation des propriétés électrocaloriques obtenues à partir de l'exploitation d'un calorimètre adiabatique.

## 3.1 Choix du matériau électrocalorique

Comme évoqué dans le chapitre précédent la majeure partie des matériaux relaxeurs dont les caractéristiques EC ont été étudiées, sont à base de plomb. Ces matériaux jouissent de propriétés EC intéressantes (effet EC important sur une large gamme de température), cependant le fait qu'ils soient à base de plomb limite leur utilisation et intérêt pour une réfrigération respectueuse de l'environnement, et en conformité avec la directive européenne 2002/95/CE, dite *RoHS* (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment).

Le titanate de baryum  $BaTiO_3$  est un matériau ferroélectrique sans plomb très connu avec de bonnes propriétés chimiques, mécaniques et thermiques, qui ont conduit à son utilisation dans plusieurs domaines et exploitant ses diverses propriétés, en particulier la sensibilité de sa permittivité diélectrique et de la polarisation à la température (effet pyroélectrique), au champ électrique (effet électrocalorique), à la fréquence ou encore à une contrainte externe.

Il se caractérise en particulier par des propriétés électrocaloriques intéressantes et ne présente aucun danger pour l'environnement, ce qui le rend attractif et avantageux pour des applications dans le domaine de la réfrigération électrocalorique. La performance électrocalorique du titanate de baryum a été largement étudiée pour différentes formes structurales : sous forme de films minces et sous forme massive [89, 69], et en particulier sous forme de structure multicouches [90]. Cette structure multicouches rassemble à la fois les avantages des films minces, qui permettent d'appliquer des valeurs élevées de champ électrique sous des tensions électriques raisonnables, avec ceux de la forme massive qui offre assez de masse de matériau pour générer et absorber suffisamment de quantité de chaleur électrocalorique.

Nous avons utilisé cette structure multicouches dans notre démonstrateur de réfrigération EC qui sera décrit dans le chapitre 4.

En dépit de ses propriétés électrocaloriques déjà intéressante [91], la titanate de baryum fait toujours l'objet de nombreux travaux pour améliorer ses performances thermiques (diffusivité thermique), géométrique (structure multicouches) et électrocaloriques. L'amélioration de la performance électrocalorique des matériaux à base de titanate de baryum  $BaTiO_3$  se fait généralement par la modification de sa structure microscopique pérovskite  $ABO_3$ . Comme illustré dans la figure 2.12, la maille cristalline peut être modifiée en réalisant deux types de substitution dans la structure pérovskite  $ABO_3$  : substitution des cations localisés dans les sites  $A$  ou substitution de ceux dans les sites  $B$ .

De manière plus générale dans un matériau cristallin de structure pérovskite (fig. 3.1), la maille élémentaire contient un seul motif  $ABO_3$  où  $A$  représente un cation avec une valence comprise entre 1 et 3, de grand rayon avec un nombre de proches voisins oxygène ou nombre de coordination égal à 12 (ex :  $Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, Sm \dots$ ) et  $B$  un cation de rayon plus faible, de valence plus importante de 3 à 6 avec un nombre de coordination 6 (ex :  $Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, \dots$ ). Le rayon des cations substitués et leurs valences jouent un rôle crucial dans leurs interactions au sein de la maille pérovskite  $ABO_3$ , ce qui détermine la nature de la formation des dipôles électriques et la manière avec laquelle ils vont interagir. Par conséquent la dépendance de la permittivité diélectrique  $\epsilon$  et de la polarisation  $P$  avec les différents paramètres extérieurs (température, champ électrique...) va être modifiée selon la nature du substituant (cation) et les sites de la structure  $ABO_3$  dans lesquels se fait la substitution.

Le titanate de baryum possède une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique du premier ordre très nette et localisée autour de  $130^\circ C$ , avec une chaleur latente relativement grande  $L=897 J/Kg$  [93]. Il présente donc un effet EC  $\Delta T_{EC}$  important observé sur une plage de température étroite, cette dernière caractéristique allant à l'encontre des applications pratiques et réduisant l'efficacité des systèmes de réfrigérations EC, qui ont en effet besoin d'un matériau EC dont l'effet EC est important dans une gamme de température suffisamment large. Toutefois, sa structure pérovskite simple apporte une grande tolérance à la substitution d'ions pour l'optimisation des propriétés électrocaloriques. Dans cette optique, plusieurs travaux récents de substitutions d'ions ont été réalisés. Fei Han et al [79] ont par exemple étudié les propriétés EC d'une série d'oxydes à base de titanate de baryum avec substitution par des éléments de terres rares ( $La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er$ ) dans les sites de baryum  $Ba$  pour une seule valeur de concentration de 4 %, ce qui a permis de voir la dépendance du rayon du substituant sur les propriétés EC des céramiques de  $BaTiO_3$  dopé.

La comparaison entre les modifications des propriétés EC pour des céramiques de titanate

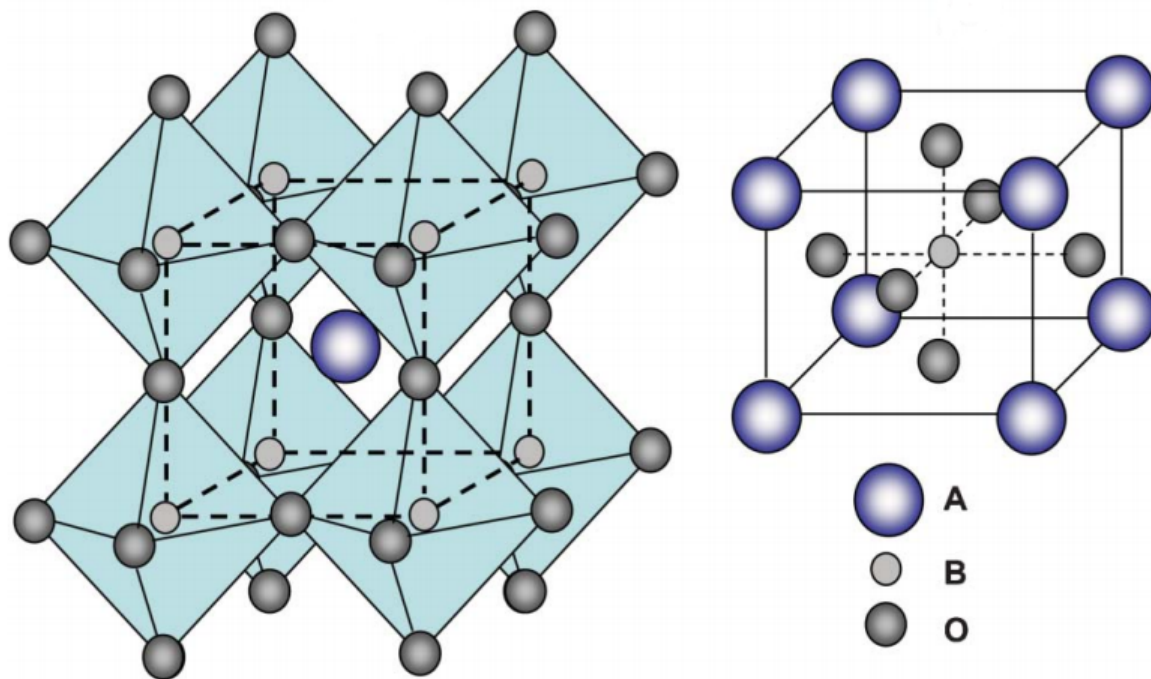


FIGURE 3.1 – Structure pérovskite  $ABO_3$ . Pour les sites des cations A le nombre de coordination est 12 et pour les sites des cations B le nombre de coordination est 6 [92].

de baryum  $BaTiO_3$  selon le type de substitution dans les sites A ou dans les sites B de la structure pérovskite a été réalisée dans les travaux de Si Xie et al [94]. Le cérium  $Ce^{3+}$  a été utilisé comme dopant dans les sites A (à la place du baryum  $Ba^{2+}$ ) d'une part et dans les sites B (à la place du titane  $Ti^{4+}$ ) d'autre part.

Cette étude a montré que pour le cérium, la substitution sur les sites de  $Ba^{2+}$  diminue la température de transition du matériau pour atteindre des valeurs proches de l'ambiante ( $40\text{ }^\circ\text{C}$ ) : le pic de l'effet EC est étalé sur une large gamme de température, et déplacé vers l'ambiante pour la concentration la plus élevée (4%) du cérium  $Ce^{3+}$  dans les sites A comme le montre la figure 3.2 (a). En revanche dans le cas de la substitution du  $Ti^{4+}$  (sites B) par le cérium, la température de transition reste presque constante et le pic de l'effet EC reste localisé autour de la même température, cependant l'effet électrocalorique est observé sur une plage de température plus large avec l'augmentation de la concentration du cérium. Ce résultat n'est cependant pas systématique : Ainsi par exemple, la substitution sur les sites de  $Ba^{2+}$  avec du Dysprosium (Dy) ne modifie pas notablement la température de transition par rapport à celle du titanate de baryum pur [79].

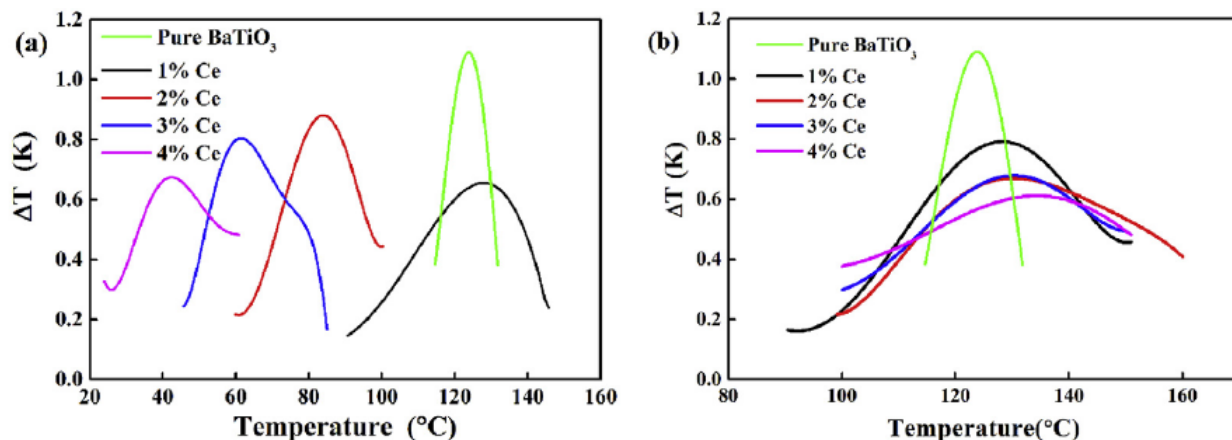


FIGURE 3.2 – L'évolution de l'effet électrocalorique  $\Delta T_{EC}$  en fonction de la température pour différentes concentrations : (a) Pour les sites  $A$  ( $Ba_{1-x}Ce_xTiO_3$ ); (b) Pour les sites  $B$  ( $BaTi_{1-x}Ce_xO_3$ ) [94].

L'élargissement du pic de l'effet EC avec le dopage dans les sites  $A$  et dans les sites  $B$ , avec un élargissement dans le second cas plus conséquent, s'explique par le fait que le matériau, initialement ferroélectrique simple  $BaTiO_3$ , est devenu un ferroélectrique relaxeur conduisant à l'observation de l'effet EC sur des plages de température plus larges comme le montre la figure 2.14. Ce comportement relaxeur est plus visible dans le cas de la substitution dans les sites  $Ti$  que celle dans les sites  $Ba$ .

En raison des résultats prometteurs dans l'étude de substitution du baryum par une série de dopants de terres rares avec une seule concentration [79], nous avons opté de faire une étude complète des propriétés EC pour une substitution par le Samarium  $Sm^{3+}$  (de rayon ionique  $1.22 \text{ \AA}$  [95]) dans les sites  $A$  (baryum  $Ba^{2+}$  de rayon ionique  $1.5 \text{ \AA}$  [95]) dans la structure pérovskite de  $BaTiO_3$  avec différentes concentrations du substituant  $x = 0\%, 2\%, 4\%, 6\%$ .

Nous présentons dans la suite les différentes techniques expérimentales utilisées et les résultats des caractérisations micro-structurale ( $DRX$ , microscopie électronique à balayage  $MEB$ , spectroscopie Raman), diélectrique, thermique ( $DSC$ ) et électrocalorique des matériaux élaborés dans notre travail sous forme massive.

## 3.2 Procédés de préparation des échantillons

Dans cette partie, nous allons décrire le procédé d'élaboration par voie solide de nos échantillons sous forme de céramiques dont les étapes sont présentées dans la figure 3.3.

Il s'agit en effet d'une approche commune pour étudier de nouveaux matériaux ferro-

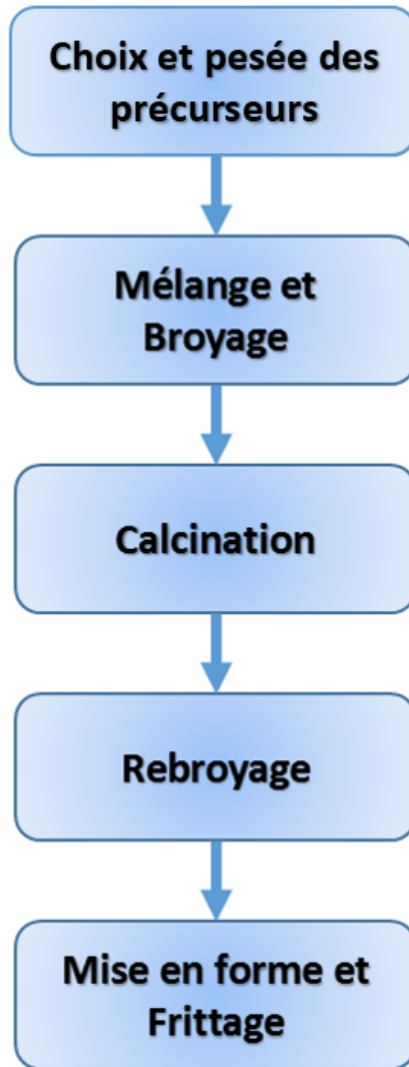


FIGURE 3.3 – Les étapes de synthèse par voie solide des céramiques électrocaloriques.

électriques inorganiques. Ces céramiques, de manière générale, se présentent sous la forme de solides polycristallins constitués de grains agglomérés les uns aux autres. La méthode de synthèse par voie solide à haute température que nous avons utilisée pour leur élaboration présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peu coûteuse. Elle repose sur la réaction à haute température des oxydes des éléments du matériau à élaborer initialement mélangés dans les proportions souhaitées.

### 3.2.1 Choix des précurseurs

Dans la structure pérovskite ( $ABO_3$ ) du titanate de baryum, le cation de baryum  $Ba^{2+}$  occupe la site  $A$  et le cation de titane  $Ti^{4+}$  occupe le site  $B$ . Le cation du dopant (Samarium  $Sm^{3+}$ ) est incorporé au site  $A$  où il se comporte comme un donneur selon l'équation :

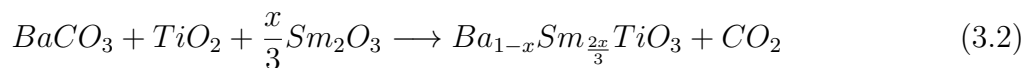


Généralement, une poudre "idéale" devrait être composée de grains de petite taille de l'ordre de  $1\mu m$ , avec une forme régulière, une dispersion de tailles très étroite et une pureté la plus élevée possible. Les phases des solutions solides étudiées, ont été préparées par voie solide à partir des poudres d'oxydes ( $TiO_2$  avec une pureté de 99.5%,  $Sm_2O_3$  avec une pureté de 99.9%) et de carbonates ( $BaCO_3$  avec une pureté de 99.95%) (Tableau 3.1).

Précurseur	Pureté (%)	Fournisseur
$TiO_2$	99.5	Alfa Aesar
$Sm_2O_3$	99.9	Alfa Aesar
$BaCO_3$	99.95	Alfa Aesar

TABLE 3.1 – Nature et pureté des précurseurs utilisés.

Les précurseurs une fois mélangés vont réagir à haute température selon la relation suivante :



Avec  $x = 0, 2, 4, 6\%$  les taux de substitutions réalisés du dopant  $Sm^{3+}$ .

À l'exception de la composition  $x = 0\%$  (titanate de baryum pur), toutes les autres compositions sont non stoechiométriques et présentent des structures du type pérovskite avec 1/3 de sites  $A$  non occupés, selon la formule développée :



avec  $\odot$  est le sites  $A$  non occupées de la structure pérovskite [96].

### 3.2.2 Broyage du mélange

La pesée des poudres se fait à l'aide d'une balance électronique, les différents réactifs des constituants sont mélangés suivant les quantités stoechiométriques prévues par l'équation de réaction chimique [3.2], dans une solution de propanol. Le mélange est ensuite mis dans un

### 3.2. PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

---

bol intérieur agate pour broyeur planétaire Retsch (fig. 3.4), et broyé durant une heure avec une vitesse de broyage de 150 *rpm* (tours par minute).

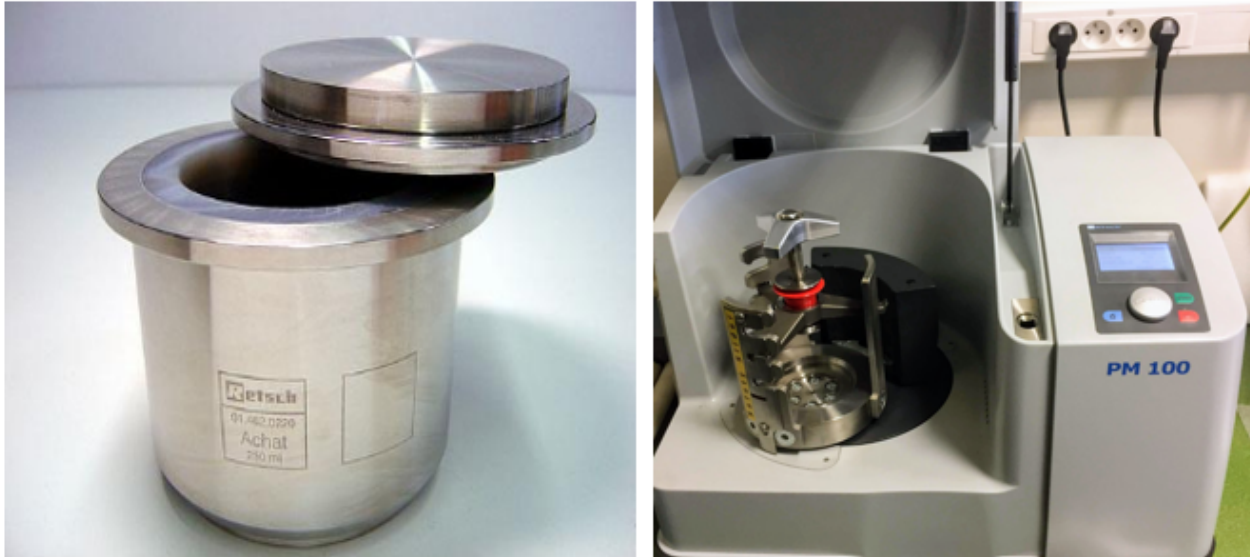


FIGURE 3.4 – Bol agate et Broyeur Resch.

Il s'agit d'une des phases importantes du cycle de fabrication d'une céramique par voie solide. C'est également au cours de cette étape que l'on peut obtenir une répartition homogène et uniforme des précurseurs.

#### 3.2.3 Calcination des poudres (mélanges des précurseurs)

Après le broyage du mélange, le propanol est évaporé à 100°C et la poudre obtenue va être calcinée. Cette opération sert à transformer le mélange des précurseurs en un matériau de composition et de structure cristalline bien définie. Pour cela, les poudres du mélange sont soumises à un cycle thermique de calcination. La calcination se fait dans un four à régulation de température programmable (fig. 3.6), permettant un bon contrôle et l'ajustement des principaux paramètres du traitement thermique, c'est à dire, la durée et la vitesse de la montée en température, la durée et la valeur de la température de calcination, la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère à l'intérieur du four.

Les poudres des mélanges précurseurs ont été calcinées suivant le cycle de traitement thermique illustré sur la figure 3.5. Dans un premier temps, à partir de la température ambiante  $T_0$ , le chauffage se fait avec une montée de 5 °C/*min* jusqu'à 500°C avec un palier de 1 heure. Ce palier de 500 °C permet d'éliminer les produits organiques, cette opération est appelée pyrolyse. Ensuite le chauffage continu avec la même vitesse de montée en température



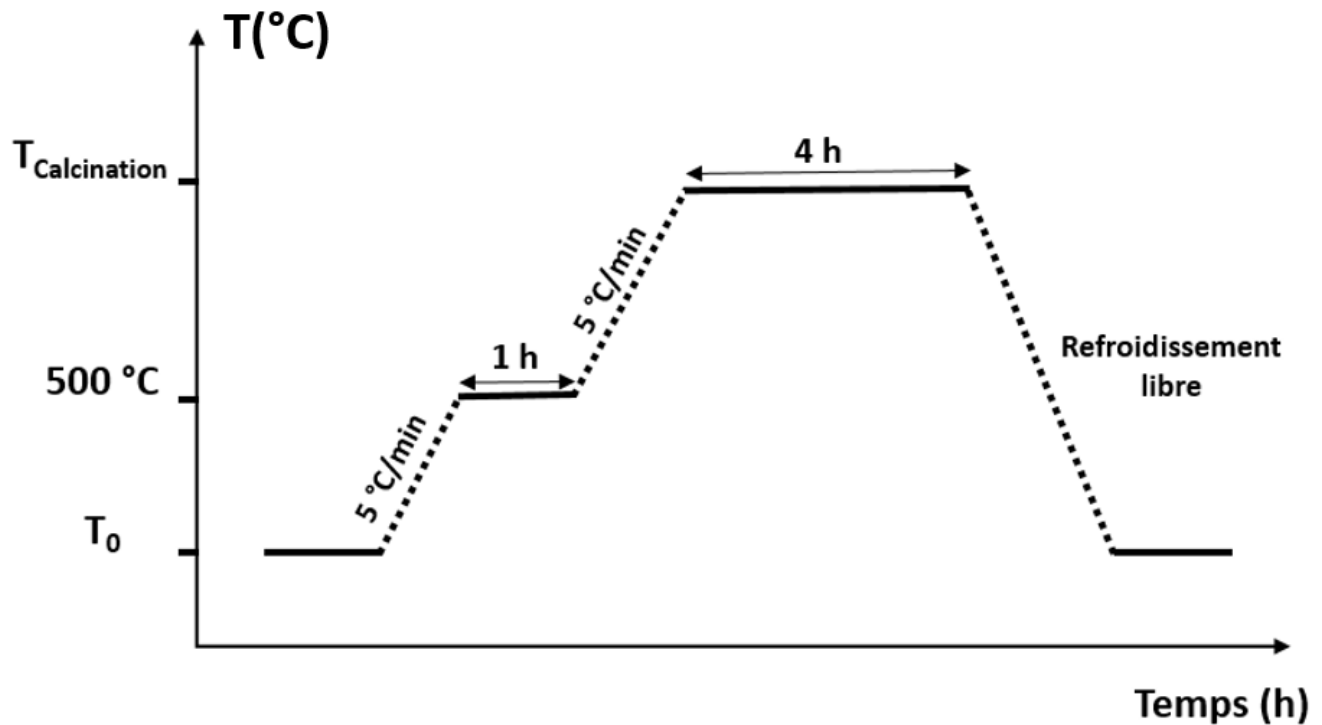


FIGURE 3.5 – Programme de température utilisé pour la phase de calcination.

jusqu'à la température de calcination  $T_{\text{calcination}} = 1100^{\circ}\text{C}$  avec un palier de 4 heures. A l'issue de la phase de calcination, les poudres se refroidissent librement, sans contrôle de la température.

### 3.2.4 Broyage des poudres calcinées du mélange et mise en forme des pastilles

Le mélange obtenu après calcination est sous forme de poudre qui va être broyé à nouveau (rebroyage) dans le but de réduire la taille des agglomérats, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité pour obtenir la phase oxyde recherchée. La poudre est broyée par le même broyeur avec les mêmes paramètres.

Après la calcination et le broyage, la poudre obtenue passe à l'étape suivante qui consiste à faire le compactage et la mise en forme en pastilles. En effet, avant la phase de frittage, il est primordial de compacter la poudre calcinée, afin d'augmenter la densité de la céramique. Le compactage permet donc de mettre la poudre crue à la forme désirée et d'éliminer les pores inter-granulaires de la poudre initiale.

Dans notre travail, nous avons employé la méthode de pressage uniaxial à température

### 3.2. PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS



FIGURE 3.6 – Four programmable utilisé pour les traitements thermiques.

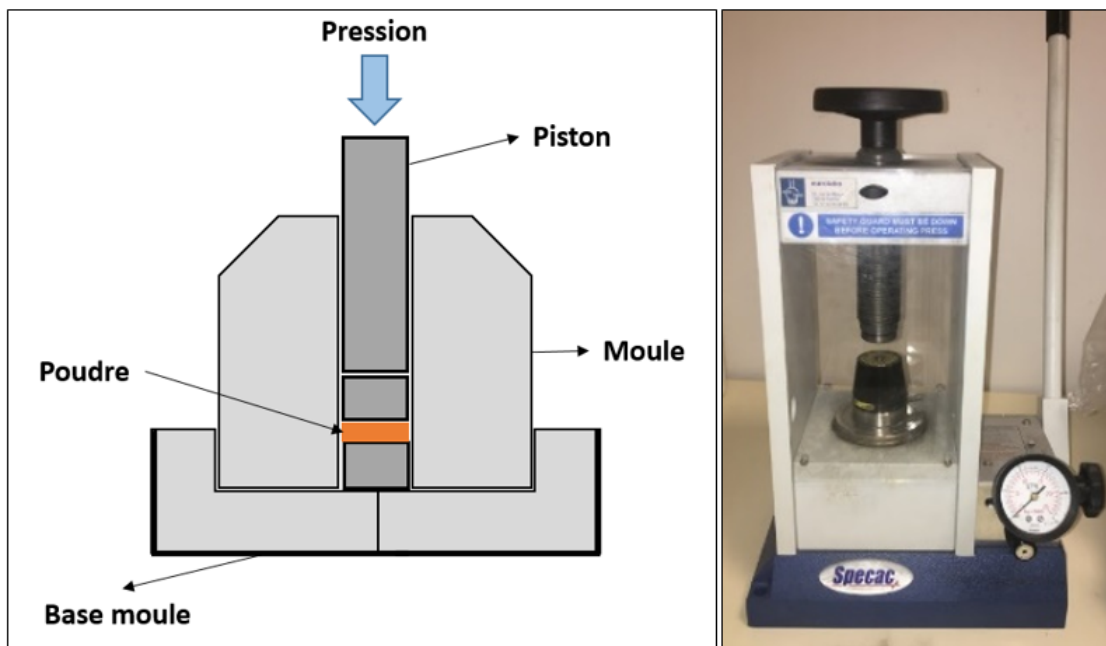


FIGURE 3.7 – Illustration et image de la presse uniaxiale à la température ambiante utilisée pour le compactage de la poudre.

ambiante qui correspond au procédé de compactage le plus répandu, en raison de sa simplicité de mise en oeuvre et dont les outils nécessaires sont facilement disponibles et économiques. Dans ce procédé, la poudre crue et broyée après calcination est introduite dans un moule de forme cylindrique en acier inoxydable. Ensuite, le moule est placé dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour générer la force de pressage. Cette force est appliquée suivant l'axe de la presse comme illustré dans la figure 3.7. Dans les pastilles obtenues par pressage, des défauts (fissures, éclatements, . . .) sont en général présents, et les plastifiants organiques comme le polyéthylène glycol (PEG) sont souvent employés pour y remédier. Le PEG joue le rôle du liant qui permet de favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres, de contribuer également à l'homogénéisation de la pression appliquée lors de la mise en forme. Il est généralement incorporé dans la poudre en petite quantité avant la mise en forme en pastille.

Après la mise en forme, nous obtenons des pastilles avec des épaisseurs de l'ordre de 1 mm (tableau 3.2) qui vont ensuite pouvoir être frittées.

%Sm	Épaisseur (mm)	Diamètre (mm)
0	1,07	6
2	1,11	6
4	0,98	6
6	1,87	6

TABLE 3.2 – Dimensions de pastilles obtenues.

Pour nos pastilles, nous avons utilisé une pression de 1.5 à 2 tonnes jusqu'à la stabilisation de la pression.

#### 3.2.5 Frittage des pastilles

Le frittage est l'étape définitive du cycle d'élaboration du matériau céramique. Ce procédé de traitement thermique peut être défini comme la consolidation sous l'effet de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins dense, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants.

Dans le procédé de frittage, on peut distinguer trois grandes étapes se produisant durant la montée en température et le palier du cycle de frittage. Pendant la montée en température, dans un premier temps, un réarrangement des grains se produit, favorisé par des contraintes intérieures avec la présence d'une phase liquide ce qui permet de coller les grains entre eux en développant des zones de raccordement. Durant le palier de température de frittage  $T_{frittage}$ , on a une densification de la structure et une élimination des porosités inter-granulaires.

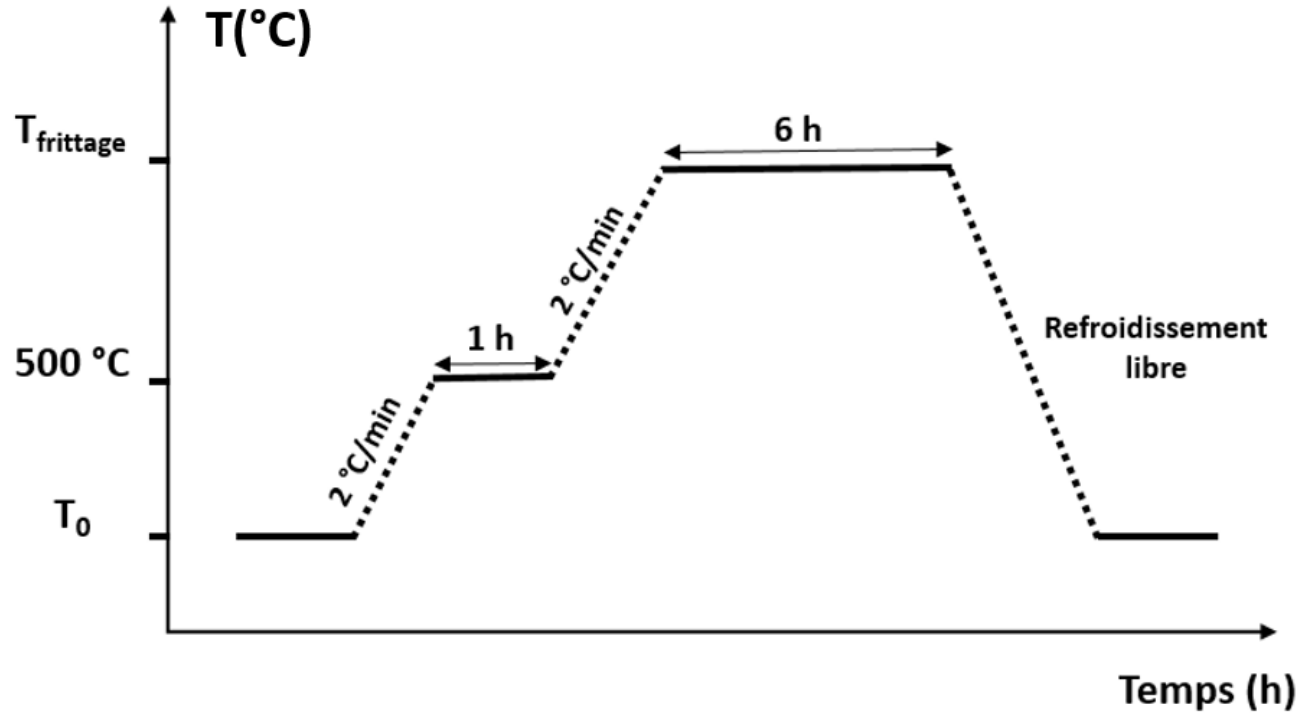


FIGURE 3.8 – Programme de température utilisé pour la phase de frittage.

Le procédé de frittage est en général une opération délicate en raison de sa dépendance de trois paramètres essentiels, la température, durée de palier et l'atmosphère de frittage. La densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau sont directement influencées par le changement de ces paramètres.

Dans ce présent travail, nos échantillons ont été frittés suivant le programme de traitement thermique illustré sur la figure 3.8. Dans un premier temps, à partir de la température ambiante  $T_0$ , le chauffage se fait avec une montée de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec un palier de 1 heure. Ce palier d'une heure à  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  permet l'élimination du liant organique utilisé lors du pressage des pastilles.

Ensuite, la même vitesse de montée en température est conservée jusqu'au palier de frittage. A partir de notre expérience (équipe de Matériaux Oxydes Fonctionnels et Applications MOFA), nous avons choisi trois température de frittage :  $T_{\text{frittage}}=1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La durée du palier de frittage est de 6 heures. Nous n'avons pas eu le temps, dans ces résultats préliminaires, d'étudier l'effet de durée de frittage.

### 3.2.6 Polissage des pastilles

Pour amincir les pastilles frittées et ajuster leur épaisseur, on les a soumises à un procédé de polissage des deux faces de la pastilles. La figure 3.9 présente la polisseuse de précision (modèle LOGITECH) utilisée pour la réalisation de cette opération. Cette machine permet un contrôle en planéité et en épaisseur de bonne qualité. Les pastilles sont collées par du Phenyl-salicylate 99 % sur un wafer qui sert de base plane et aide au décollage.

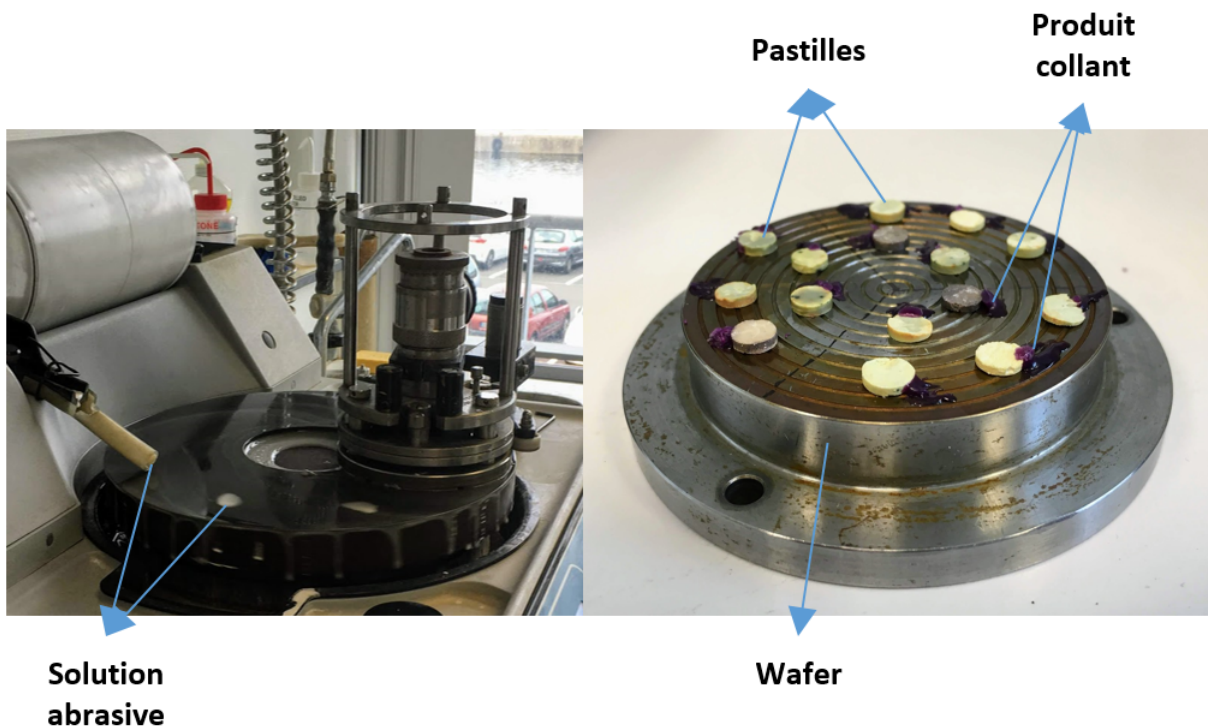


FIGURE 3.9 – Dispositif de polissage des pastilles.

Une solution abrasive contenant des billes d'oxyde d'aluminium de diamètre  $3 \mu m$  est utilisée entre le wafer, où les pastilles sont collées, et la base de la polisseuse. Une vitesse de rotation de 37 tours/min permet d'obtenir des pastilles avec des épaisseurs comprises entre de  $400 \mu m$  et  $600 \mu m$ . Il est difficile de descendre en dessous des  $300 \mu m$  afin d'éviter que les pastilles ne se brisent lors de leur décollage ou de leurs manipulations.

Le polissage des pastilles a été réalisé avec l'aide de P. Masselin, MCF/HDR au LPCA-ULCO.

### 3.3 Les analyses micro-structurales

#### 3.3.1 Diffraction de rayons X : résultats

Dans notre travail, le diffractomètre (model DRX) piloté par ordinateur a été employé pour la caractérisation de nos échantillons, il utilise une cathode en cuivre  $K\text{-}\alpha$  ( $\lambda = 1.5405980\text{\AA}$ ). Nous avons adopté un balayage avec un pas de  $\Delta(2\theta) = 0.02043^\circ$  et un temps/pas de 1s. Les mesures ont été faites sur une plage angulaire allant de  $20^\circ$  jusqu'à  $90^\circ$ . Toutes les mesures de DRX sur nos échantillons ont été réalisées à la température ambiante.

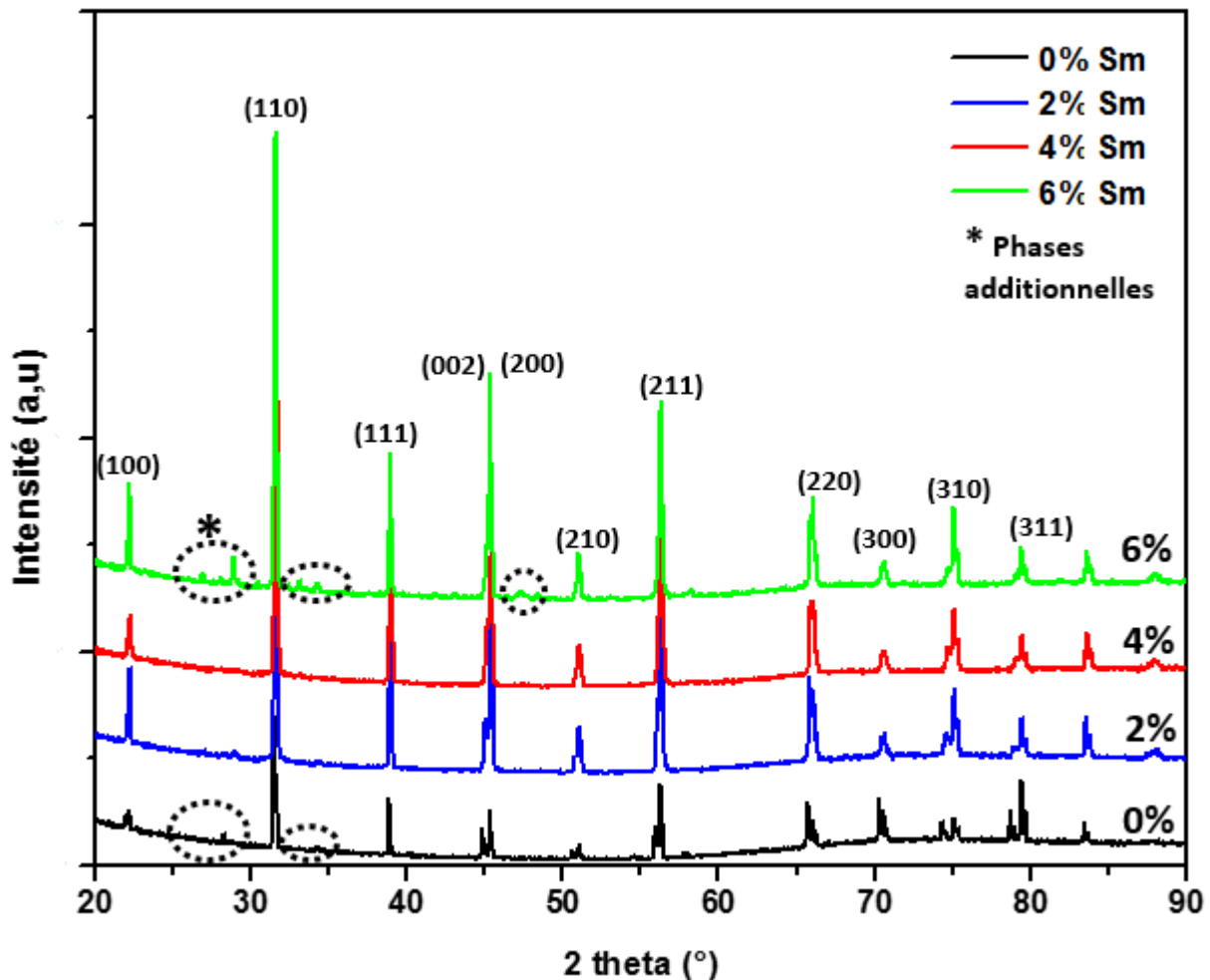


FIGURE 3.10 – Résultats de diffraction de rayons X de nos céramiques.

La figure [3.10](#) présente les diffractogrammes des rayons X obtenus sur une série de pas-

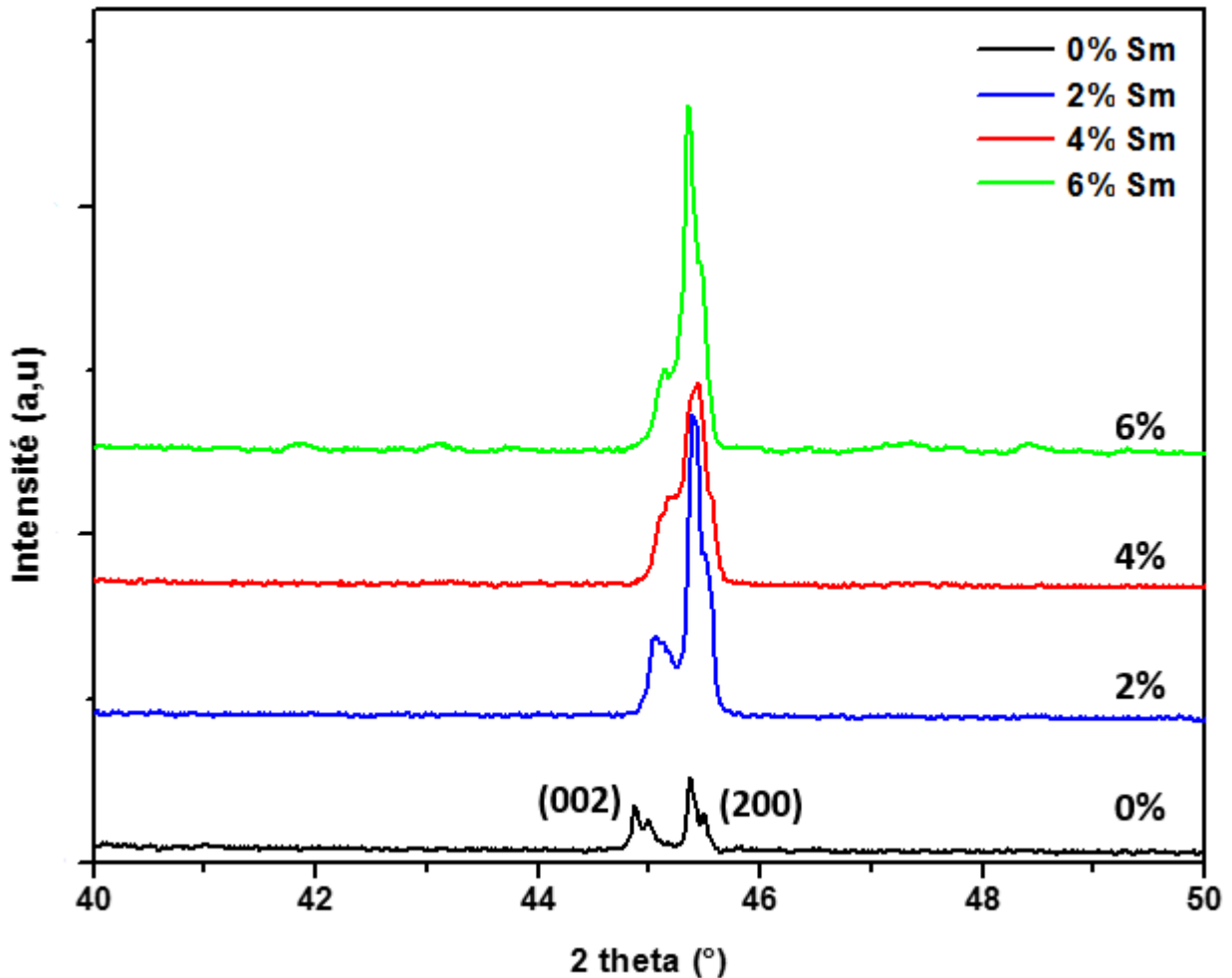


FIGURE 3.11 – Chevauchement des pics (002) et (200) avec l’augmentation de la concentration de samarium.

tilles frittées à  $1350^\circ C$  selon le cycle de frittage de la figure 3.8, de  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec les différentes concentrations du substituant dans les sites A de la structure pérovskite du titanate de baryum. Nous pouvons remarquer que ces diffractogrammes reproduisent les pics de diffraction de la structure pérovskite en phase tétragonale (100), (110), (111), (002), (200), (210), (211), (220), (300), (310) et (311) [97, 98]. La présence des deux pics de diffraction (002) et (200) situés entre les angles de diffraction  $44^\circ$  et  $46^\circ$  pour toutes les concentrations étudiées en Samarium permet de confirmer que les échantillons ont tous une symétrie tétragonale à la température ambiante. Comme le montre la figure 3.11, ces deux pics (002) et (200) commencent à se chevaucher avec l’augmentation de la concentrations du substituant Sm, ce qui nous montre que la tétragonalité de la maille pérovskite diminue et tend vers la symétrie cubique avec l’augmentation du taux de la substitution [99, 100].

Les diffractogrammes obtenus sur les céramiques frittées à 1250 °C et 1300 °C sont similaires.

Sur tous les diffractogrammes apparaissent des très petits pics relatifs à des phases additionnelles (fig. 3.10). Ceci implique que la phase principale  $BaTiO_3$  ou  $(BaSm)TiO_3$  n'est pas pure. Les pics additionnels sont issus de phases carbonatées, car nous utilisons du  $BaCO_3$  dans notre solution solide. Ces résidus carbonatés pourraient être facilement éliminés par une optimisation de la calcination de la poudre et du cycle de frittage.

Les analyses DRX ont été réalisées au laboratoire UCCS-ENSCL, par Monsieur Pascal Roussel, Directeur de Recherche au CNRS.

#### 3.3.2 La spectroscopie Raman : résultats

Cette technique permet de donner des informations sur la structure et la nature des constituants de l'échantillon étudié. Dans notre travail, elle a été employée pour déterminer la micro-structure interne (locale) et également étudier l'effet de la substitution sur cette micro-structure locale du titanate de baryum  $BaTiO_3$  dopé par du samarium  $Sm^{3+}$ .

La structure pérovskite des titanates de baryum a 5 atomes par unité de cellule, il existe donc  $3 \times 5 - 3 = 12$  modes de vibration optique. Au-dessus de la température de transition, dans la phase cubique, les phonons optiques localisés au centre de la première zone de Brillouin appartiennent aux représentations irréductibles dans le cadre de la théorie des groupes [101] :

$$\Gamma_{opt} = 3F_{1u} + 1F_{2u} \quad (3.4)$$

La spectroscopie Raman n'a été utilisée que pour la céramique frittée à la température 1350 °C.

La figure 3.12 présente les spectres Raman à la température ambiante, pour une série d'échantillons de titanate de baryum dopés par du samarium et frittés selon le cycle de frittage désigné sur la figure 3.8, à une température de frittage de 1350°C. Nous y observons la présence des pics correspondant aux modes de vibrations optiques actifs caractérisant la phase tétragonale de la structure pérovskite de  $BaTiO_3$  dopé [102, 103]. Le mode de vibrations  $A_1(LO)$  est observé à  $726 \text{ cm}^{-1}$  qui caractérise particulièrement la phase tétragonale du titanate de baryum, qui apparaît pour les phonons se propageant le long de l'axe  $c$  du réseau cristallin de  $BaTiO_3$ . Le mode  $E(LO)$  apparaît également pour les phonons se propageant dans le plan  $ab$  et il se localise à  $324 \text{ cm}^{-1}$ . La diminution de l'intensité et l'élargissement des pics  $B_1$  et  $A_1(LO)$  situés respectivement à  $324 \text{ cm}^{-1}$ ,  $726 \text{ cm}^{-1}$  avec l'augmentation du pourcentage de substitution du  $Sm^{3+}$  est une indication claire de la décroissance de la tétragonalité de la maille élémentaire du réseau cristallin. Un pic  $A_1(TO)$  à  $523 \text{ cm}^{-1}$  et une



bande centrée à  $275\text{ cm}^{-1}$  sont observés, ce qui peut être dû à la présence d'un désordre intrinsèque dans la phase tétragonale des échantillons [104].

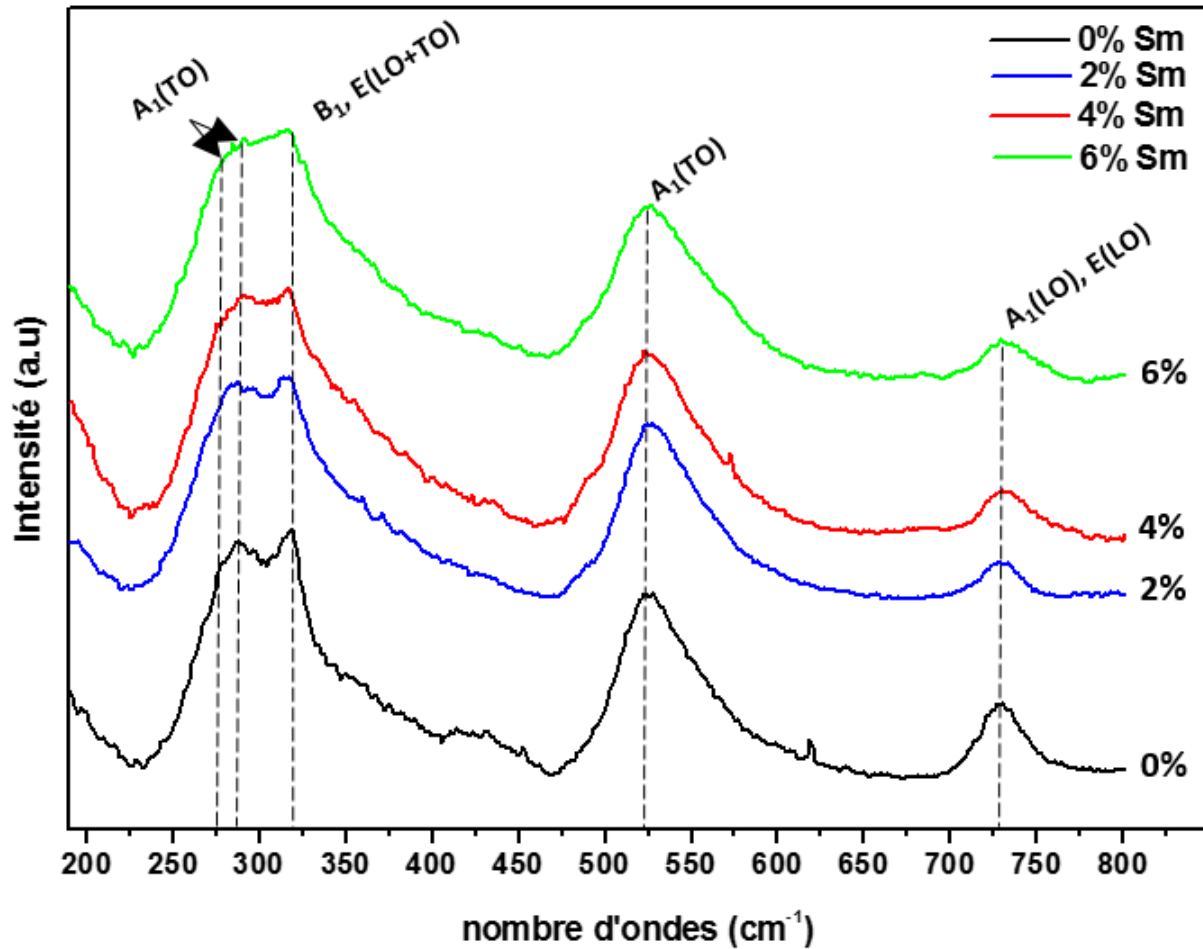


FIGURE 3.12 – Spectre Raman du  $(Ba, Sm)TiO_3$  pour les concentrations en Samarium  $\%Sm = 0, 2, 4$  et  $6\%$

Nombre d'ondes ( $cm^{-1}$ )	Modes de vibrations optiques
275	$A_1(TO)$
283	$A_1(TO)$
324	$B_1, E(LO + TO)$
523	$A_1(TO)$
726	$A_1(LO), E(LO)$

TABLE 3.3 – Positions des pics Raman correspondant aux différents modes de vibrations optiques.

Le tableau 3.3 récapitule les différents modes de vibration optiques de la maille cristallines de nos échantillons et la positions des pics correspondant.

La diminution de la symétrie tétragonale des échantillons trouvée par DRX, est confirmée par les résultats de la spectroscopie Raman. Cela signifie que la température de transition décroît quand le pourcentage en samarium augmente, ce qui sera confirmé plus loin par des études d'analyses thermiques et par spectroscopie diélectrique.

#### 3.3.3 La microscopie électronique à balayage - MEB : résultats

Dans notre travail, nous avons fait l'observation MEB sur nos pastilles de titanate de baryum  $BaTiO_3$  dopé par du samarium  $Sm^{3+}$  avec les différentes concentrations  $x = 0, 2, 4, 6\%$ , frittées à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ . Les observations ont été faites sur des céramiques non polies et donc en surface.

La figure 3.13 montre les photos faites sur les céramiques frittées à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

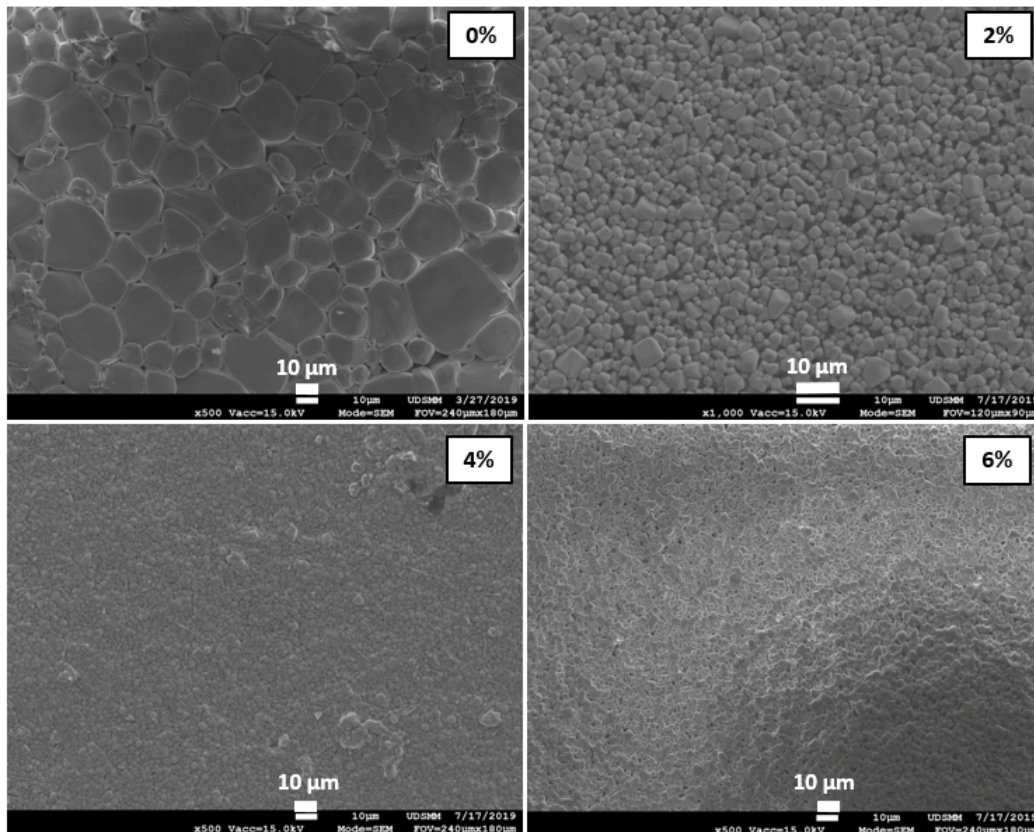


FIGURE 3.13 – Images MEB des pastilles de titanate de baryum  $BaTiO_3$  dopé par du samarium  $Sm^{3+}$  avec les différentes taux de substitutions  $x = 0, 2, 4, 6\%$  frittées à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

La figure 3.14 montre les photos faites sur les céramiques frittées à  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3. LES ANALYSES MICRO-STRUCTURALES

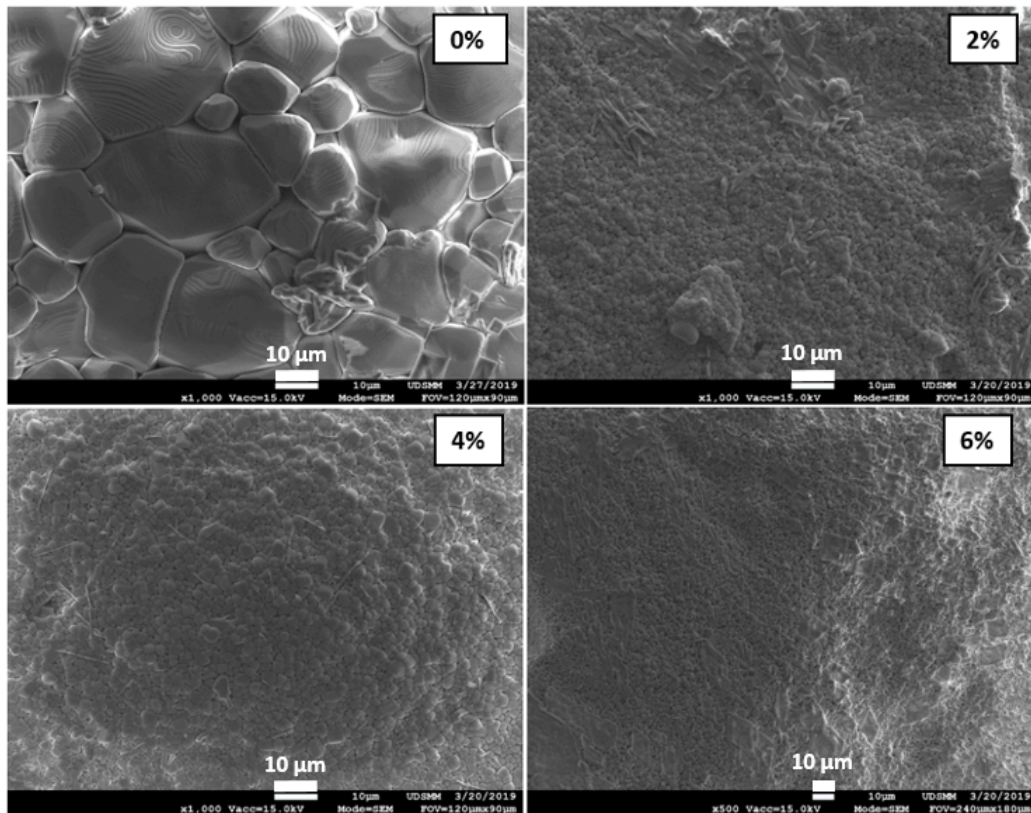


FIGURE 3.14 – Images MEB des pastilles de baryums titanate  $BaTiO_3$  dopé par du samarium  $Sm^{3+}$  avec les différents taux de substitutions  $x = 0, 2, 4, 6\%$  frittées à  $1350\text{ }^\circ C$ .

L'analyse des clichés MEB nous permet des informations sur la structure microscopique des échantillons et l'évolution de la taille des grains en fonction de la concentration du substituant. La microstructure des céramiques ne fait pas apparaître aucune porosité intergranulaire. La densité des céramiques est bonne car l'observation MEB ne laisse pas apparaître de trous intergranulaires et les joints de grains sont minces.

Le tableau 3.4 donne les différentes densités de nos céramiques frittées à  $1300\text{ }^\circ C$  et  $1350\text{ }^\circ C$ .

-	densité ( $g/cm^3$ )	
%Sm	$1300\text{ }^\circ C$	$1350\text{ }^\circ C$
0	5,95	5.91
2	5,81	5.94
4	5.92	5.95
6	5.71	5.93

TABLE 3.4 – Densités des céramiques frittées à  $1300\text{ }^\circ C$  et à  $1350\text{ }^\circ C$ .

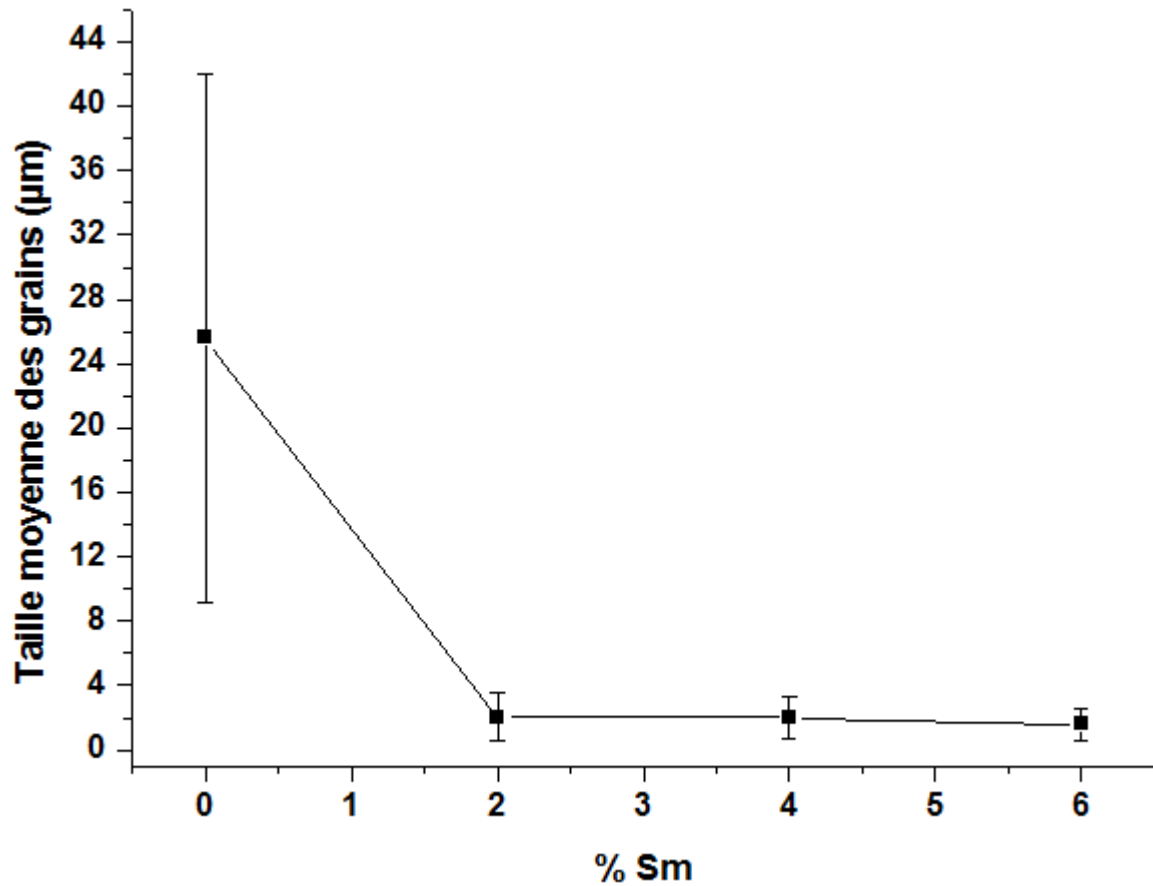


FIGURE 3.15 – L'évolution de la taille des grains en fonction du taux de concentration du substituant.

La figure 3.15 donne l'évolution de la taille des grains en fonction du taux de samarium. Les mesures ont été effectuées par logiciel et mesure manuelle, uniquement sur la céramique frittée à  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , car la densité et la qualité des céramiques frittées à cette température est la meilleure.

Nous retiendrons donc cette température de frittage pour les céramiques qui seront caractérisées électriquement.

A partir de la figure 3.15, il est possible d'observer que la taille des grains varie :

- Pour BT pure : de 9.19 à  $42\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre.
- Pour le 2% : de 0.56 à  $3.5\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre.
- Pour le 4% : de 0.69 à  $3.34\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre.
- Pour le 6% : de 0.55 à  $2.58\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre.

### 3.3.4 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Afin de vérifier la composition de nos céramiques, et notamment le taux de samarium, nous avons effectué des analyses de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy EDX).

Ces analyses ont été faites uniquement sur les céramiques frittées à 1350 °C, sur la surface des pastilles non polies, à 3 endroits différents.

Les tableaux 3.16, 3.17, 3.18 et 3.19 présentent les concentrations massiques et atomiques des différents composants dans trois zones différentes pour l'échantillon  $BaTiO_3$  pur et dopé avec du samarium avec les taux 2, 4 et 6%, obtenues par EDX.

#### ▪ Zone 1

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)	K
Barium	56	140179	51.96	51.96	15.76	1.33	2.56	0.44
Titanium	22	84014	23.56	23.56	20.50	0.62	2.62	0.24
Oxygen	8	43391	24.48	24.48	63.74	1.16	4.74	0.11
		Sum	100.00	100.00	100.00			

#### ▪ Zone 2

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)	K
Barium	56	128894	50.95	50.95	14.99	1.30	2.56	0.43
Titanium	22	77353	23.13	23.13	19.53	0.61	2.62	0.23
Oxygen	8	43741	25.92	25.92	65.48	1.22	4.72	0.11
		Sum	100.00	100.00	100.00			

#### ▪ Zone 3

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)	K
Barium	56	134958	51.53	51.53	15.58	1.32	2.56	0.44
Titanium	22	82907	23.94	23.94	20.76	0.63	2.61	0.24
Oxygen	8	41836	24.53	24.53	63.66	1.16	4.75	0.11
		Sum	100.00	100.00	100.00			

FIGURE 3.16 – Concentrations des différents composants obtenues par EDX pour l'échantillon  $BaTiO_3$  pur, dans trois zones différentes.

Le tableau 3.5 présente les taux en samarium théoriques (attendus) et expérimentaux dans nos échantillons. Il existe une relation linéaire entre le taux de substitution dans les sites A de la structure pérovskite du titanate de baryum et le taux de concentration dans toute le motif  $BaTiO_3$ . L'EDX nous permet de déterminer le taux de samarium. Les valeurs mesurées sont encadrées en rouge dans les tableaux 3.17, 3.18 et 3.19.

Les valeurs des taux atomiques théoriques et les valeurs moyennes des taux de samarium, mesurées sur trois zones de chaque échantillon, sont regroupées dans le tableau 3.5. Nous pouvons y remarquer que les valeurs du taux en samarium, prévues théoriquement et mesurées expérimentalement sont de même ordre de grandeur avec un écart observé pour l'échantillon

### 3.3. LES ANALYSES MICRO-STRUCTURALES

#### ▪ Zone 1

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Barium	56	121960	43.55	48.00	14.01	1.28	2.94
Titanium	22	83973	22.17	24.44	20.46	0.67	3.02
Oxygen	8	45924	23.58	25.98	65.11	2.82	11.97
Samarium	62	2445	1.43	1.58	0.42	0.08	5.48
		<b>Sum</b>	<b>90.73</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

#### ▪ Zone 2

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Barium	56	117350	42.71	47.89	13.81	1.26	2.94
Titanium	22	81115	21.83	24.48	20.24	0.66	3.02
Oxygen	8	45233	23.67	26.54	65.66	2.84	11.99
Samarium	62	1635	0.97	1.09	0.29	0.06	6.64
		<b>Sum</b>	<b>89.19</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

#### ▪ Zone 3

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Barium	56	119461	43.01	48.27	14.02	1.27	2.94
Titanium	22	81046	21.57	24.21	20.17	0.65	3.02
Oxygen	8	45458	23.39	26.25	65.47	2.80	11.98
Samarium	62	1934	1.14	1.28	0.34	0.07	6.12
		<b>Sum</b>	<b>89.11</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

FIGURE 3.17 – Concentrations des différents composants obtenues par EDX pour l'échantillon  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec un taux de Sm 2%, dans trois zones différentes.

#### ▪ Zone 1

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Barium	56	135252	44.55	49.23	15.55	1.31	2.94
Titanium	22	91819	22.36	24.71	22.40	0.67	3.01
Oxygen	8	42294	20.36	22.50	61.02	2.46	12.07
Samarium	62	5846	3.23	3.57	1.03	0.13	4.05
		<b>Sum</b>	<b>90.49</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

#### ▪ Zone 2

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Barium	56	123348	43.48	48.21	14.56	1.28	2.94
Titanium	22	83834	21.85	24.23	20.98	0.66	3.02
Oxygen	8	43747	22.14	24.55	63.63	2.66	12.03
Samarium	62	4633	2.72	3.02	0.83	0.12	4.29
		<b>Sum</b>	<b>90.19</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

#### ▪ Zone 3

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Barium	56	115898	45.85	47.47	13.65	1.35	2.94
Titanium	22	77327	22.60	23.40	19.30	0.68	3.02
Oxygen	8	47062	26.01	26.93	66.47	3.11	11.94
Samarium	62	3325	2.13	2.21	0.58	0.10	4.71
		<b>Sum</b>	<b>96.58</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

FIGURE 3.18 – Concentrations des différents composants obtenues par EDX pour l'échantillon  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec un taux de Sm 4%, dans trois zones différentes.

▪ **Zone 1**

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Barium	56	104574	39.54	44.85	13.18	1.17	2.95
Titanium	22	73474	20.52	23.27	19.62	0.62	3.03
Oxygen	8	43653	22.94	26.02	65.63	2.76	12.02
Samarium	62	8408	5.16	5.85	1.57	0.19	3.65
		<b>Sum</b>	<b>88.15</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

▪ **Zone 2**

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Barium	56	100486	38.00	44.06	12.72	1.12	2.96
Titanium	22	71296	19.91	23.09	19.12	0.60	3.04
Oxygen	8	44407	23.16	26.85	66.57	2.78	12.01
Samarium	62	8458	5.18	6.00	1.58	0.19	3.65
		<b>Sum</b>	<b>86.25</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

▪ **Zone 3**

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Barium	56	102318	39.60	44.79	13.06	1.17	2.95
Titanium	22	70558	20.16	22.81	19.07	0.61	3.03
Oxygen	8	44074	23.42	26.49	66.30	2.81	12.01
Samarium	62	8295	5.23	5.91	1.57	0.19	3.65
		<b>Sum</b>	<b>88.41</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

FIGURE 3.19 – Concentrations des différents composants obtenues par EDX pour l'échantillon  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec un taux de Sm 6%, dans trois zones différentes.

$(\%Sm)_{th}$ dans les sites A	$(\%Sm)_{th}$ dans $ABO_3$	$(\%Sm)$ atomique mesuré	$\Delta(\%Sm)$
0	0	0	0
2	0.26	0.35	0.065
4	0.54	0.81	0.21
6	0.8	1.57	0.005

TABLE 3.5 – Comparaison entre les taux de Sm théoriques et expérimentaux.

avec la concentration 6 %. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cet écart : il peut s'agir d'un problème lors de la mesure EDX ou de la préparation de l'échantillon (pesée, répartition non homogène du samarium).

La figure 3.20 représente les résultats de l'analyse EDX de l'échantillon  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec un taux en samarium de 2 %. Les spectres EDX obtenus pour les autres concentrations sont comparables. Nous y observons les pics qui correspondent aux différents éléments constituant la molécule  $(Ba, Sm)TiO_3$ , avec la présence de résidus comme le silicium et le carbone avec des concentrations faibles et négligeables. Ces résidus peuvent provenir de la solution solide d'élaboration préparée à base de carbonates dans un bol agate.

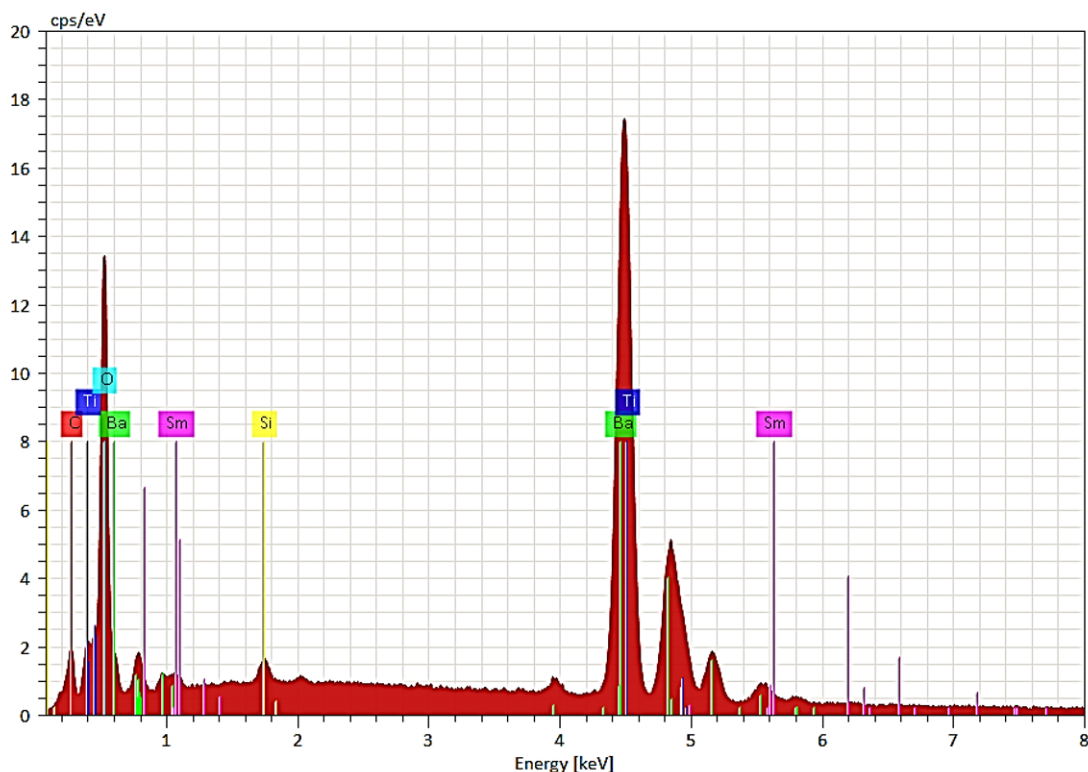


FIGURE 3.20 – Analyse EDX de l'échantillon  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec un taux en samarium de 2 %.

### 3.4 Étude des propriétés diélectriques

La constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et les pertes diélectriques ( $\tan(\delta)$ ) correspondantes de nos échantillons de titanate de baryum  $BaTiO_3$  dopé avec du samarium  $Sm^{3+}$ , ont été mesurées en fonction de la température avec différentes valeurs de fréquence, grâce à un impédance-mètre dans le domaine des fréquences allant de 100  $Hz$  à 100  $kHz$  et sous une tension faible de 100  $mV$  induisant un champ électrique dans l'échantillon de l'ordre de 100  $V/m$ . La céramique est mise dans une enceinte à régulation thermique programmable à une température fixe. L'ensemble du dispositif est piloté automatiquement par un ordinateur.

Dans notre travail, la permittivités diélectrique de nos échantillons de titanate de baryum dopé par du samarium  $Ba_{1-x}Sm_{\frac{2x}{3}}TiO_3$  avec  $x = 0, 2, 4, 6\%$ , est mesurée sur une plage de température allant 40°C à 200°C pour couvrir toutes les températures de transitions des différents échantillons.

L'évolution de la permittivité pour une plage de température allant de 100°C à 200°C, est présentée sur la figure [3.21](#), pour l'échantillon de titanate de baryum pur  $BaTiO_3$  ( $x = 0\%$ ), pour différentes valeurs de fréquences :  $f = 155Hz, 1155Hz, 10303Hz, 91861Hz$ . Une aug-



mentation brutale de la permittivité est observée autour de  $130^{\circ}\text{C}$ , suivi d'une diminution plus lente au voisinage de cette température. Cette évolution est caractéristique de la transition ferroélectrique-paraélectrique du premier ordre du  $\text{BaTiO}_3$  pour laquelle on retrouve la température  $T_c = 130^{\circ}\text{C}$ . La figure 3.22 présente l'évolution de l'inverse de permittivité diélectrique de cette échantillon, et montre le caractère de la transition de phase de premier ordre autour de la  $T_c$ , ce qui est en conformité avec la littérature [58, 105].

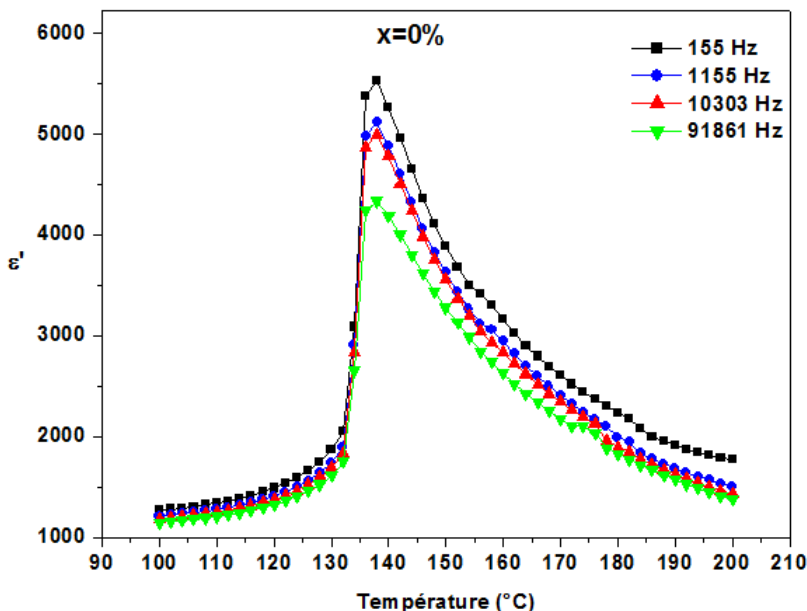


FIGURE 3.21 – Évolution de la permittivité de la pastille  $\text{BaTiO}_3$  pur en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquence .

La variation de la permittivité diélectrique de l'échantillon  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{\frac{2x}{3}}\text{TiO}_3$  avec une concentration de substituant de  $x = 2\%$ , est présentée sur la figure 3.23 en fonction de la température montant de  $30^{\circ}\text{C}$  à  $160^{\circ}\text{C}$ , avec les mêmes valeurs de fréquence de la tension appliquée. Nous observons un pic dont le maximum de la constante diélectrique  $\epsilon'_m$  diminue avec l'augmentation de la fréquence. Ce maximum est localisé autour de la température  $T_m = 97^{\circ}\text{C}$ . La figure 3.24 montre l'évolution de  $\epsilon'$  de l'échantillon  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{\frac{2x}{3}}\text{TiO}_3$  dont  $x = 4\%$ , en fonction de la température allant de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $170^{\circ}\text{C}$ , avec les mêmes quatre valeurs de fréquence. Dans cette figure, Nous avons un pic dont le maximum de la constante diélectrique  $\epsilon'_m$  suit le même comportement avec l'augmentation de la fréquence. Ce maximum est observé autour de la température  $T_m = 51^{\circ}\text{C}$ . la localisation du maximum de la constante diélectrique  $\epsilon'_m$  se décale très lentement vers des valeurs de température supérieures à  $T_m$  avec l'accroissement de la fréquence comme nous pouvons remarquer sur la figure 3.24.

Concernant le dernier échantillon  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{\frac{2x}{3}}\text{TiO}_3$  avec la concentration  $x = 6\%$  du

### 3.4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES

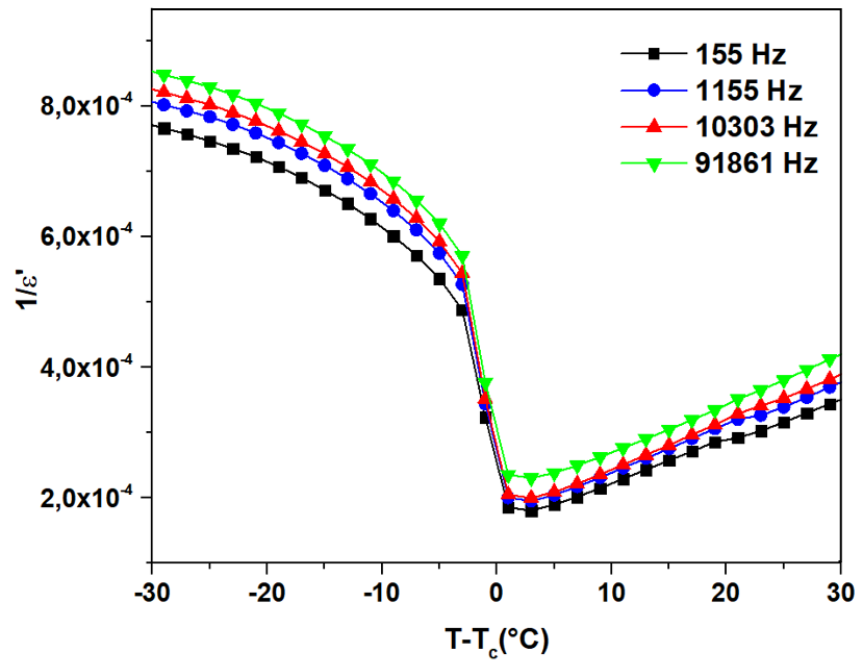


FIGURE 3.22 – Évolution de  $1/\epsilon'$  du  $BaTiO_3$  en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquence.

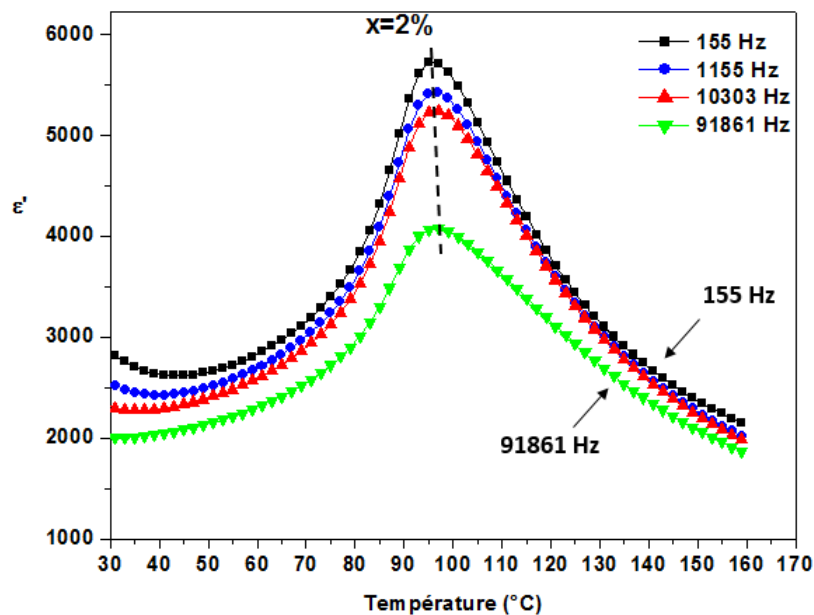


FIGURE 3.23 – Évolution de la permittivité du  $Ba_{1-x}Sm_{\frac{2x}{3}}TiO_3$  avec  $x = 2\%$  en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquence.

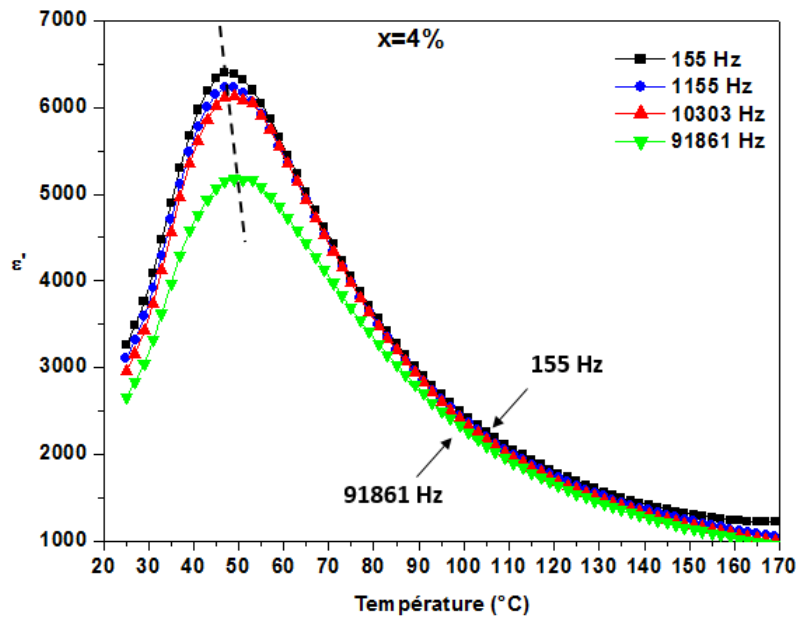


FIGURE 3.24 – Évolution de la permittivité du  $Ba_{1-x}Sm_{\frac{2x}{3}}TiO_3$  avec  $x = 4\%$  en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquence.

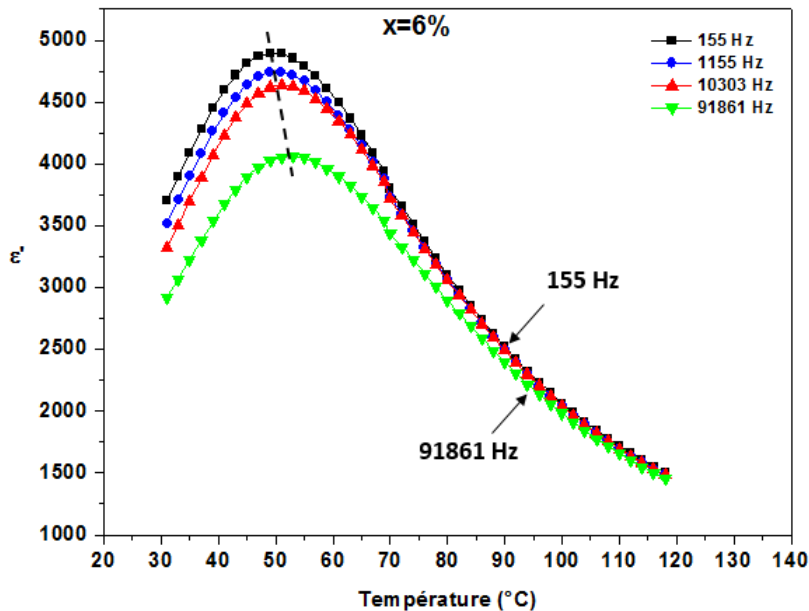


FIGURE 3.25 – Évolution de la permittivité du  $Ba_{1-x}Sm_{\frac{2x}{3}}TiO_3$  avec  $x = 6\%$  en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquence.

substituant, l'évolution de sa permittivité diélectrique  $\epsilon'$  est tracée sur la figure 3.25 en fonction de la température entre  $20^\circ C$  à  $140^\circ C$ , toujours avec les mêmes valeurs de fréquence.

Nous avons un pic avec un maximum en diminution et un petit décalage du maximum de la constante diélectrique  $\epsilon'_m$  quand la fréquence augmente. Le maximum est localisé autour de la température  $T_m = 49^\circ\text{C}$ , qui est proche de celle observée dans la concentration de  $x = 4\%$ .

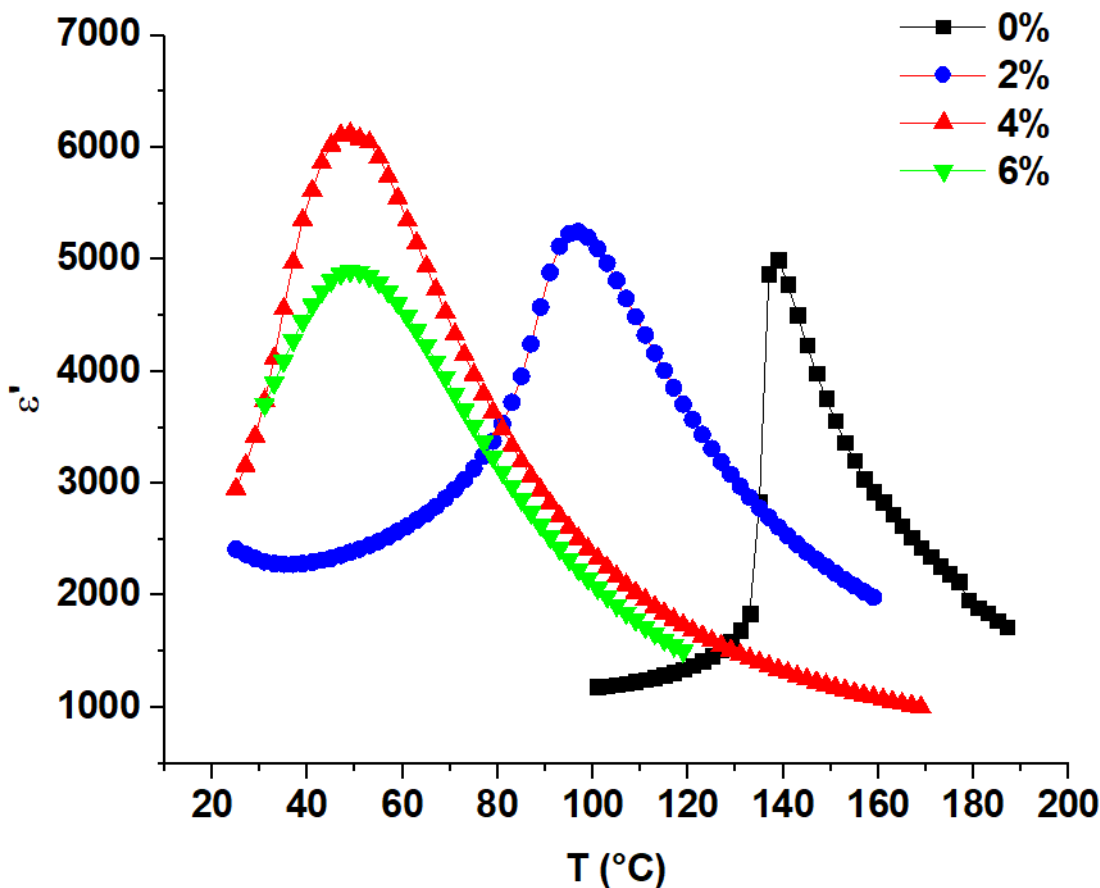


FIGURE 3.26 – Évolution de la permittivité du  $(Ba, Sm)TiO_3$  en fonction de la température pour les concentrations en Samarium  $\%Sm = 0, 2, 4$  et  $6\%$ , pour une fréquence de mesure  $f = 10303\text{Hz}$ .

La permittivité diélectrique du titanate de baryum pur  $BaTiO_3$  présente une transition abrupte au voisinage de la température de transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique. En revanche, dans les échantillons de titanate de baryum dopé par le samarium  $(Ba, Sm)TiO_3$ , la transition de phase n'est pas abrupte, on parle alors de transition diffuse. Dans tous ces échantillons dopés avec le samarium, le maximum  $\epsilon'_m$  diminue avec l'accroissement de la fréquence. La position du maximum  $\epsilon'_m$  se décale légèrement vers des valeurs de température plus grandes quand la fréquence augmente pour les taux de concentration en samarium  $\%Sm = 4, 6\%$ , ce qui montre la présence d'un faible comportement relaxeur dans ces deux échantillons [106, 107, 108, 109]. Cependant, pour l'échantillon avec

un taux de concentration  $\%Sm = 2\%$ , ce décalage en température de  $\epsilon'_m$  avec la fréquence n'est pas clairement visible.

La figure 3.26 présente l'évolution de la permittivité diélectrique  $\epsilon'$  de nos échantillons en fonction de la température pour les différentes concentrations en samarium  $\%Sm = 0, 2, 4$  et  $6\%$ , pour une seule valeur de fréquence  $f=10303 \text{ Hz}$ . Nous pouvons remarquer sur cette figure 3.26 que la température de transition de ces céramiques à base de titanate de baryum  $BaTiO_3$  diminue avec l'accroissement du pourcentage de substitution des ions de  $Sm^{3+}$  dans la structure pérovskite de  $BaTiO_3$ , jusqu'à ce qu'elle atteigne une limite pour la concentration  $x = 6\%$ . La température du maximum de  $\epsilon'$  se limite au voisinage la valeur  $T_m = 50^\circ C$  pour l'échantillon avec le taux de substitution  $x = 6\%$  (fig. 3.27). Cela souligne que la composition à  $6\%$  de Sm, la substitution ne s'est pas effectuée normalement, car nous devrions nous attendre à une diminution continue de la température de transition.

La figure 3.26 amène à deux remarques importantes concernant la céramique dopée à  $6\%$  :

- la valeur de  $\epsilon'$  à  $T_c$  est la plus faible, alors que pour les autres compositions la valeur maximale de  $\epsilon'$  augmente quand  $\%Sm$  augmente.
- la valeur de  $T_c$  évolue très peu par rapport à la composition à  $4\%$ , alors que la différence devrait être plus importante.

Ces deux points nous amènent à suggérer que la céramique dopée à  $6\%$  présente très certainement un défaut de composition. Ce défaut de composition peut être dû à une erreur dans le taux de dopage ou à une répartition non homogène du Samarium au sein de la céramique. Ces deux hypothèses sont en accord avec les analyses EDX qui révèlent un taux inapproprié de Sm.

Il serait probablement intéressant ici de faire une étude plus systématique avec des concentrations entre 4 et  $6\%$  pour confirmer ces hypothèses.

Concentration en $\% \text{ Sm}$	0	2	4	6
$T_m(^{\circ}C)$	130	97	51	49

TABLE 3.6 – Valeurs de  $T_m$  en fonction de la concentrations en samarium, issues de la mesure diélectrique.

Les différentes valeurs de la température de maximum de permittivité  $\epsilon'_m$  obtenues à partir de la spectroscopie diélectrique, sont récapitulées dans le tableau 3.6.

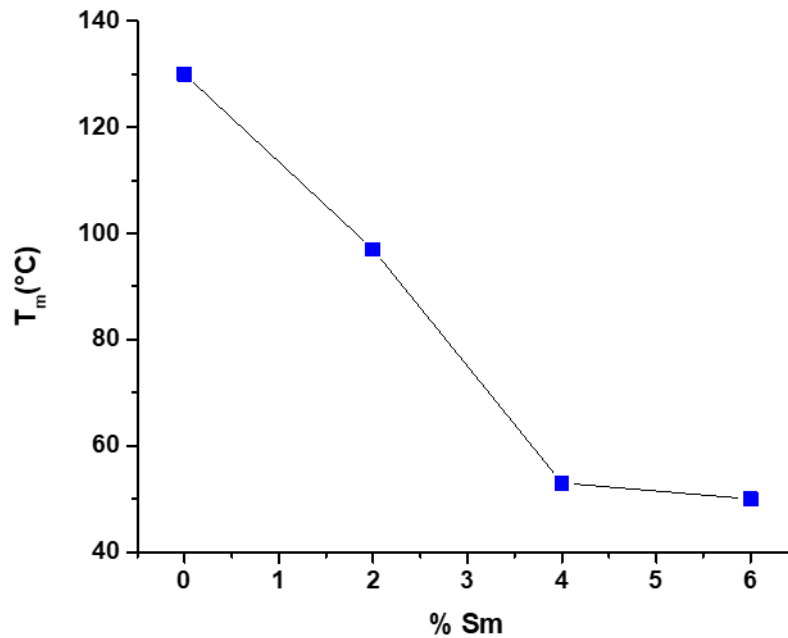


FIGURE 3.27 – Évolution la température de maximum de la permittivité en fonction du taux de concentrations en Samarium.

### 3.5 Étude des propriétés ferroélectriques

Les propriétés ferroélectriques sont obtenues à partir de la mesure la polarisation électrique en fonction du champ électrique appliqué  $P = f(E)$ . Ces mesures permettent de mettre en évidence le cycle d’hystérésis caractéristique des matériaux ferroélectriques et d’en déterminer les différents paramètres : la polarisation à saturation  $P_s$  et la polarisation rémanente  $P_r$ , ainsi que le champ coercitif  $E_c$  qui est le champ nécessaire qu’il faut appliqué pour supprimer la polarisation.

La polarisation des échantillons céramiques de titanate de baryum dopé par le samarium  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec  $\%Sm = 0, 2, 4, 6\%$ , en fonction du champ électrique appliqué, a été mesurée à une fréquence fixe  $f = 10Hz$ , et pour des champs électriques variant de 0 à 35  $kV/cm$ . Les mesures ont été réalisées grâce à un circuit de type Sawyer–Tower [110] illustré sur la figure 3.28.

Toutes les mesures des cycles d’hystérésis de nos échantillons ont été réalisées au sein du Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) de Campus Universitaire de Maubeuge en collaboration avec Monsieur M. RGHITI, MCF. Le dispositif de mesure de type RADIANT TECHNOLOGIES INC, est illustré sur la figure 3.29. L’échantillon de capacité  $C$  est mis en série avec un condensateur de capacité connue  $C_0$ , et très supérieure

### 3.5. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS FERROÉLECTRIQUES

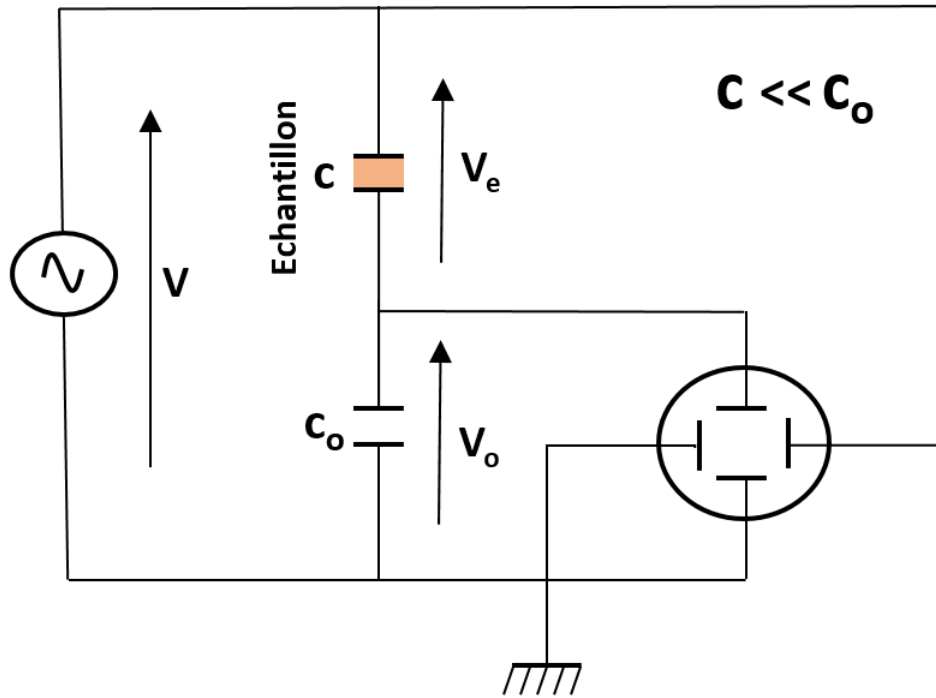


FIGURE 3.28 – Circuit de base du dispositif de type Sawyer-Tower.

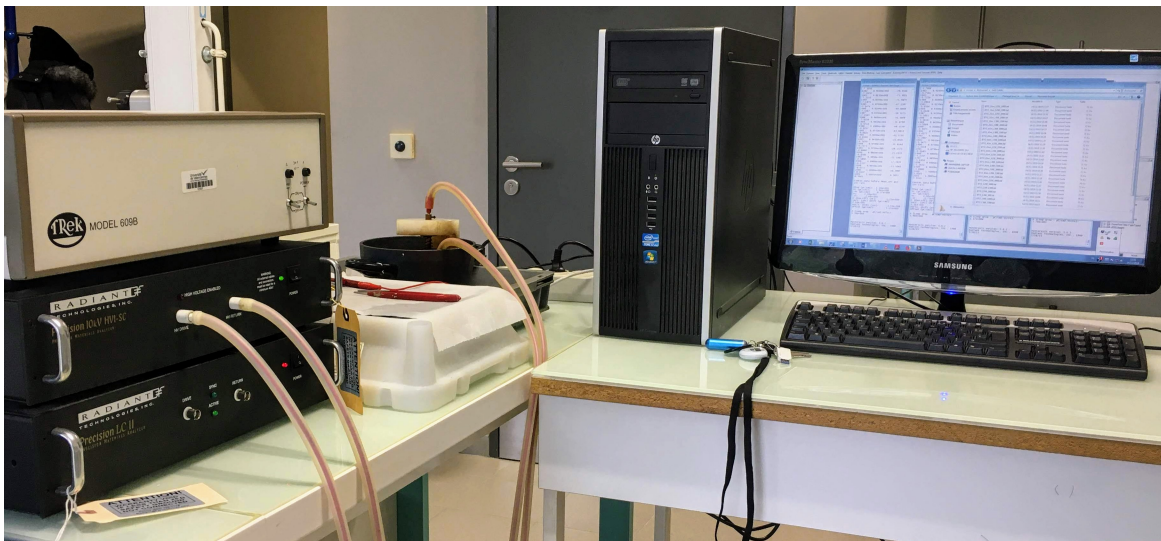


FIGURE 3.29 – Dispositif de mesure du cycle d'hystérésis  $P = f(E)$ .

à celle de l'échantillon étudié ( $C_0 \gg C$ ). Cette grande valeur de la capacité  $C_0$  permet de minimiser la tension appliquée entre ses bornes, et par conséquent l'échantillon se charger

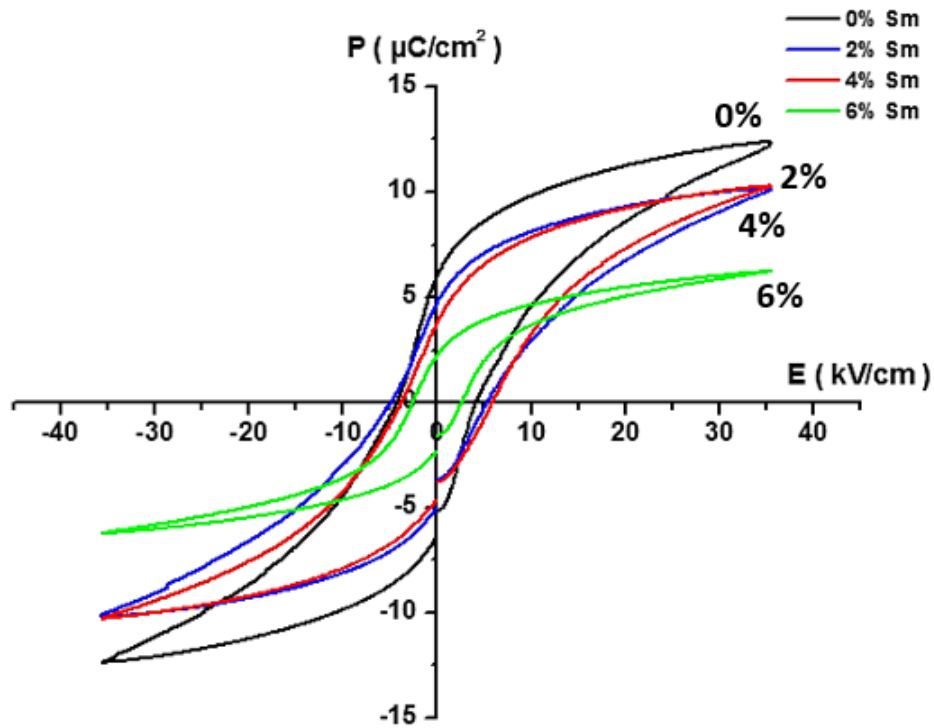


FIGURE 3.30 – Cycles  $P(E)$  obtenues pour les différentes concentrations de  $Sm^{3+}$  dans  $BaTiO_3$ .

au maximum avec la source de tension utilisée. Les deux condensateurs ( $C$  et  $C_0$ ) en série présentant la même charge  $Q$  :

$$Q = CV = C_0V_0 \quad (3.5)$$

La polarisation  $P$  de l'échantillon est déduit à partir de cette charge  $Q$  par unité de sa surface. A partir de l'équation [3.5](#) nous avons donc :

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{C_0V_0}{S} \quad (3.6)$$

Avec  $S$  la surface de l'échantillon étudié.

Nos échantillons sont sous la forme de pastilles massives avec une épaisseur comprise entre  $400\mu m$  et  $800\mu m$ , ce qui nécessite l'application d'une forte tension (comprise entre 0 et 1500 Volts) pour pouvoir générer un champ électrique suffisant et atteindre la polarisation de saturation  $P_s$ . Pendant l'application des tensions, les échantillons sont immergés dans l'huile de silicone pour éviter la génération d'arcs électriques.

La figure [3.30](#) présente les cycles  $P(E)$ , à la température ambiante, obtenues pour les



échantillons de titanate de baryum avec les différents taux de substitutions par le samarium. Nous observons sur cette figure que les cycles d'hystérésis deviennent de plus en plus minces avec l'augmentation du pourcentage du substituant. Cela confirme que la substitution dans la structure pérovskite  $ABO_3$  fait apparaître des nano-domaines polarisés et par conséquent au comportement relaxeur caractérisé par un cycle d'hystérésis plus mince que celui du  $BaTiO_3$  pure ( $x = 0\%$ ). L'évolution de la polarisation rémanente  $P_r$  en fonction du pourcentage de substituant  $Sm^{3+}$ , est présentée sur la figure 3.31. Cette figure montre que la polarisation rémanente  $P_r$  diminue avec l'accroissement du pourcentage de substitution, ce qui se produit par la présence de nano-domaines polarisés, comme ce fut montré dans le chapitre précédent sur la figure 2.13.

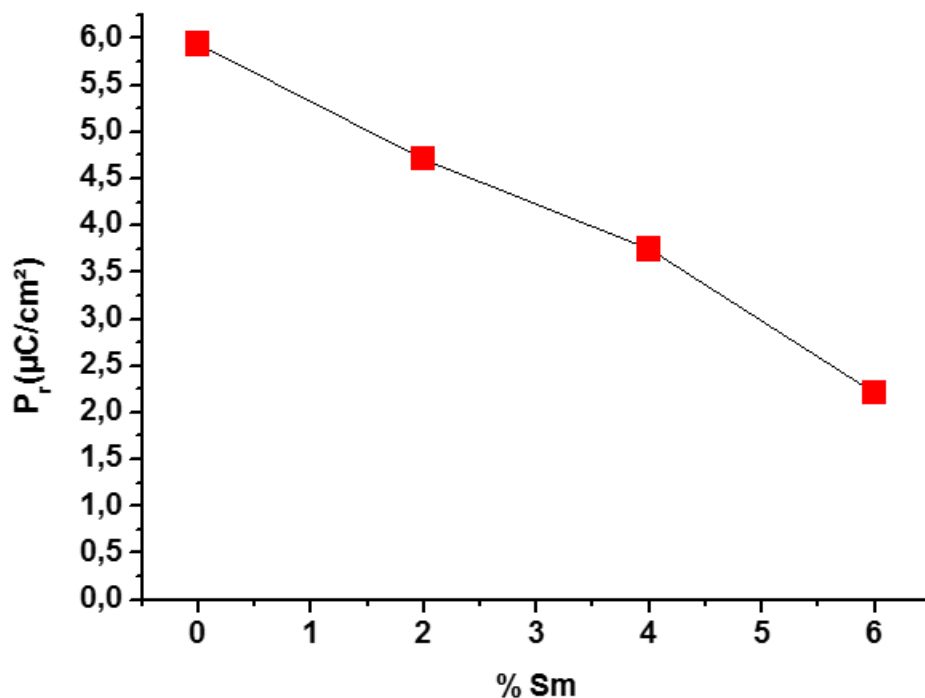


FIGURE 3.31 – Polarisation rémanente en fonction de la concentration de  $Sm^{3+}$  dans  $BaTiO_3$

## 3.6 Étude des propriétés thermiques

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry en abrégé DSC) est une méthode de caractérisation largement utilisée pour étudier les différents échanges de chaleur se produisant entre un échantillon à analyser et une référence. Pendant la

### 3.6. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES

montée ou la descente en température, des processus tels que les transitions de phase peuvent se produire dans le matériau étudié, conduisant à un dégagement de chaleur (phénomène exothermique) ou une absorption de chaleur (phénomène endothermique). La différence de température entre la référence et l'échantillon donne lieu à un flux de chaleur qui est mesuré et permet de déterminer les quantités de chaleur associées à ces phénomènes.

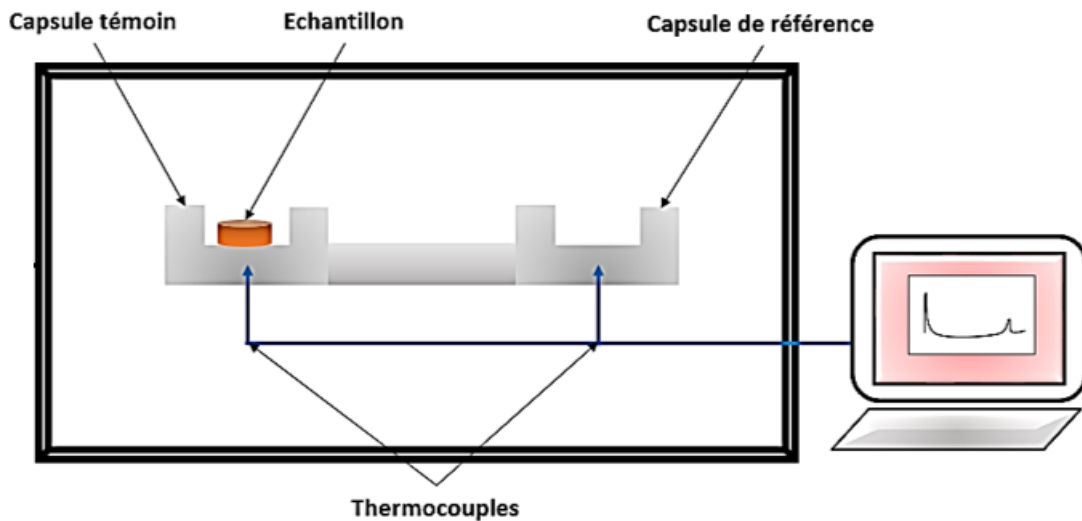


FIGURE 3.32 – Principe de la mesure par DSC.



FIGURE 3.33 – Dispositif de type DSC model TA Instruments Q1000.

La DSC peut fournir des informations à la fois qualitatives et quantitatives concernant les changements physiques et chimiques. En particulier, tout changement de phase survenant

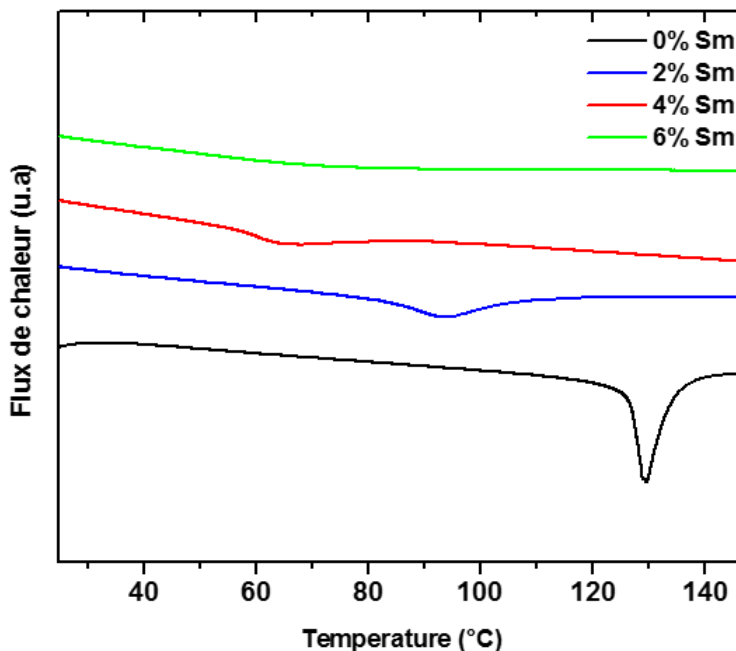


FIGURE 3.34 – Thermogrammes DSC obtenus pour les échantillons à base de titanate de Barium.

dans le matériau se manifeste sous la forme d'un échange de chaleur qui donne lieu à une anomalie dans le signal DSC.

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons sous forme de pastilles, pour des plages de température allant de 20 °C jusqu'à 160 °C. Les échantillons à analyser ont été mis dans une creuset en aluminium identique à la référence (fig 3.32). Les deux récipients se situent dans un four dont la vitesse de chauffage et de refroidissement est réglée à 5 °C/min. La masse des pastilles est mesurée systématiquement avant de l'enfermer dans la capsule témoin, les masses étaient comprises entre 50 et 80 mg.

Dans cette étude, toutes les mesures calorimétriques sont assurées par un appareil de type DSC model TA Instruments Q1000 (fig 3.33).

Les résultats de cette étude sur une série d'échantillons  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec les différentes concentrations en samarium, sont présentés sur la figure 3.34. Les anomalies sur le flux de chaleur observées à une température donnée correspondent aux points des transitions de phase.

A titre de comparaison, nous avons regroupé dans le tableau 3.7, les valeurs de la température de maximum de permittivité  $T_m$  pour les différentes concentrations en samarium, obtenues par la méthode de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par la méthode de spectroscopie diélectrique (DS). Nous pouvons remarquer que les valeurs mesurées par les

deux méthodes sont en cohérence.

Concentration en % Sm	0	2	4	6
$T_m(^{\circ}C)$ (DS)	130	97	51	49
$T_m(^{\circ}C)$ (DSC)	129	95	51	50

TABLE 3.7 – Comparaison des valeurs de  $T_m$  en fonction de la concentrations en samarium, entre la spectroscopie diélectrique (DS) et La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

## 3.7 Étude des propriétés électrocaloriques

Pour éviter toute erreur de mesure qui pourrait provenir des relations de Maxwell, nous avons utilisé une méthode directe pour caractériser les propriétés électrocaloriques de nos échantillons.

### 3.7.1 Mesure par calorimétrie adiabatique

La calorimétrie adiabatique a été largement utilisée pour l'étude des transitions de phase des différents types de matériau (solide ou liquide) [111, 112]. La capacité calorifique  $C$  et l'enthalpie thermique  $H$  du matériau peuvent être mesurées avec cette technique dont le principe est le suivant : on applique à l'échantillon étudié une puissance de chauffage  $P_{chauffage}$  constante et connue, et l'évolution de la température  $T$  est enregistrée continuellement en fonction du temps  $t$ . La puissance donnée au système par la résistance de chauffage  $R$  qui représente la chaleur générée par unité du temps, s'écrit sous la forme suivante :

$$P = RI^2 = \frac{\delta Q}{dt} \quad (3.7)$$

De point de vue thermodynamique, la variation de l'enthalpie d'un matériau, subissant un processus à pression constante, est égale à la chaleur échangée :

$$dH = \delta Q \quad (3.8)$$

Sachant que la capacité calorifique  $C$  est le rapport de la quantité de chaleur échangée par le matériau sur la variation de sa température, nous avons donc :

$$C(T) = \frac{\delta Q}{dT} = P \frac{dt}{dT} = \frac{P}{\dot{T}} \quad (3.9)$$

soit encore l'expression suivante :

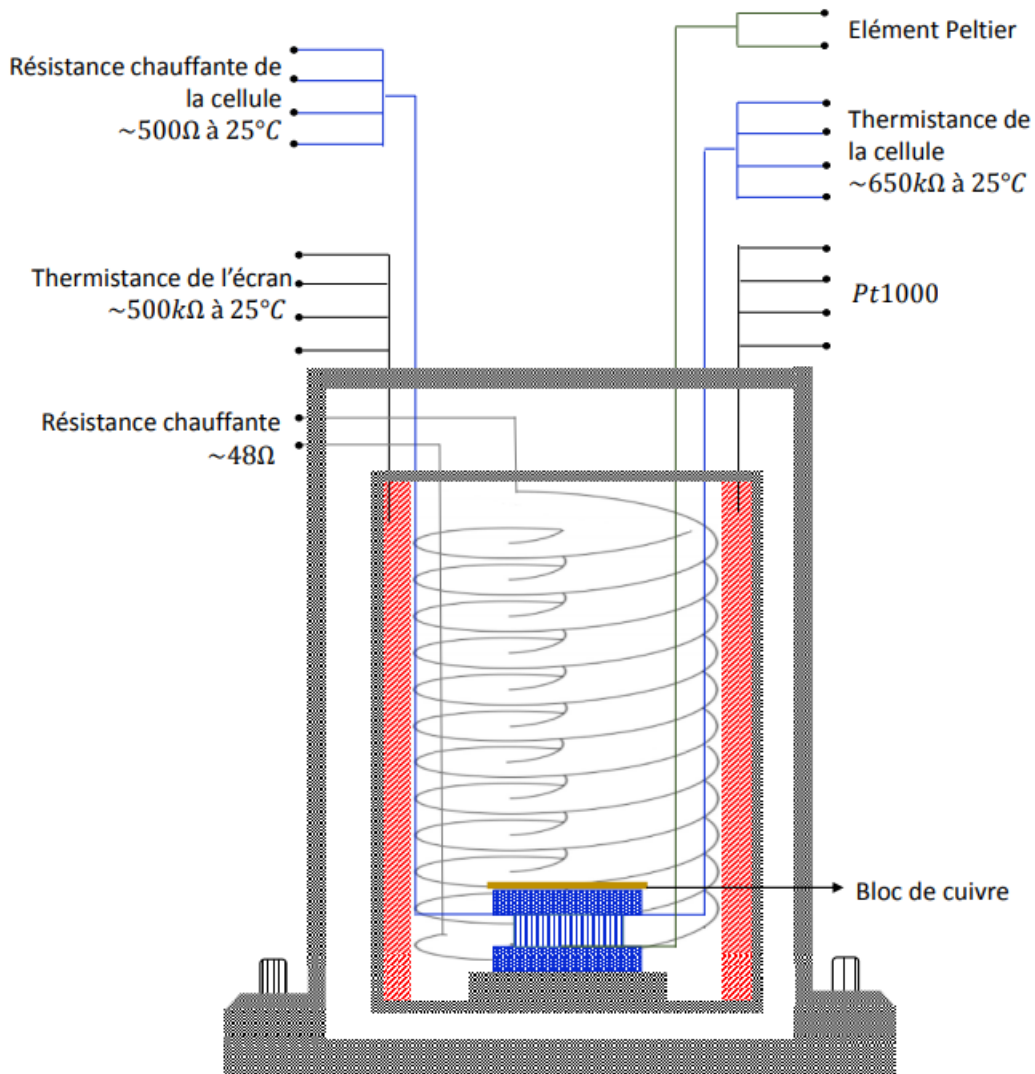


FIGURE 3.35 – Dispositif schématique d'un Calorimétrie Adiabatique à base d'éléments Peltier (pASC).

$$\Delta H = \int_{t_0}^{t_f} P dt \quad (3.10)$$

La puissance de chauffage délivrée par la résistance  $R$  est constante, on en déduit la variation de l'enthalpie entre deux instants  $t_f$  et  $t_0$  :

$$\Delta H = P(t_f - t_0) \quad (3.11)$$

Une représentation schématique du pASC à haute résolution développé au laboratoire, est présenté sur la figure [3.35](#). L'échantillon étudié est placé dans une enceinte hermétique conte-

nant une résistance chauffante, en le mettant sur un bloc en cuivre. L'isolation de l'enceinte du milieu extérieur se fait par un écran thermique. Pour pouvoir atteindre des performances optimales, le dispositif est de plus entouré par une protection thermique supplémentaire sous la forme d'un bain thermique permettant de contrôler la température du milieu environnant. La plateforme (bloc de cuivre) est placée sur un élément Peltier, qui nous permet de mesurer et suivre l'évolution de la différence de température entre la cellule et l'écran thermique. Le dispositif dispose plusieurs capteurs de température :

- une thermistance de  $650\text{ k}\Omega$  placée à proximité de l'échantillon.
- une RTD de  $1\text{ k}\Omega$  placée sur l'échantillon.
- deux autres capteurs, une thermistance de  $500\text{ k}\Omega$  et une RTD de  $1\text{ k}\Omega$  placées au niveau de l'écran thermique.
- une RTD de  $1\text{ k}\Omega$  placée dans le bain thermique.

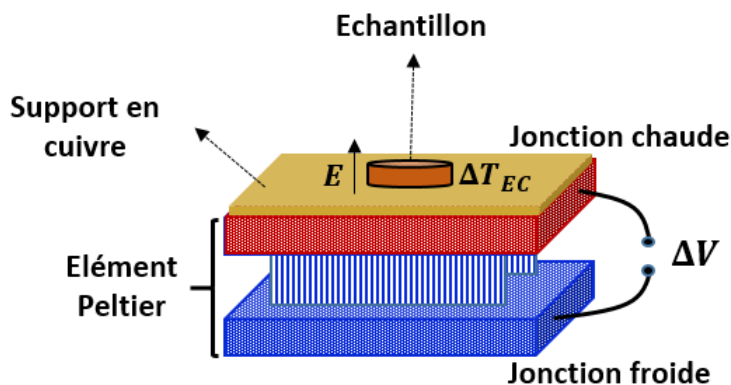


FIGURE 3.36 – Description schématique de la plateforme de mesure pASC.

Avant d'entamer la procédure de mesure, une étape de stabilisation du système en température est indispensable. Dans cette étape, la température des différents composants du système (la cellule, l'écran et le bain thermique) est amenée à la température de travail souhaitée. Par conséquent, nous devons mesurer une différence de température nulle entre la cellule et l'écran thermique. Cette différence de température peut être mesurée grâce à des capteurs de température ou bien à l'aide de l'élément Peltier. Ce dernier permet de convertir une différence de température  $\Delta T$  entre la cellule et l'écran thermique en une différence de potentiel  $\Delta V$ .

Après la stabilisation de la température du système (avec une précision d'environ  $1\text{ mK}$ ), on procède à la caractérisation des propriétés électrocaloriques de l'échantillon étudié. Le

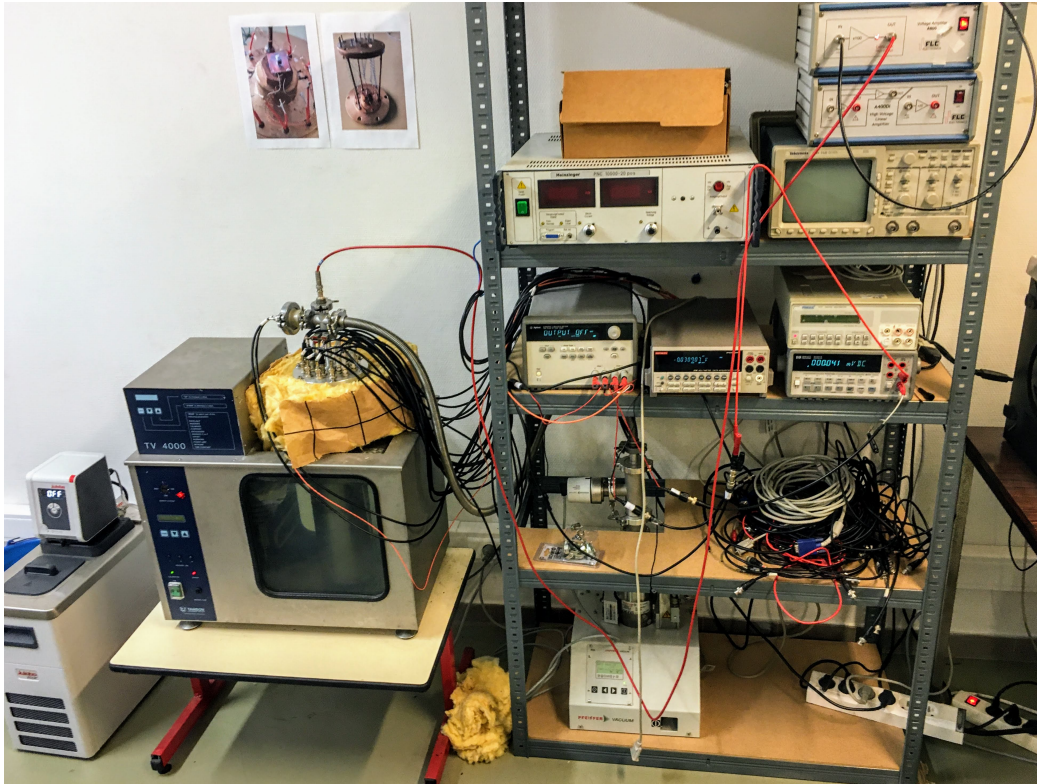


FIGURE 3.37 – Photographie du dispositif expérimental.

calorimètre adiabatique a été modifié pour nous permettre l'application d'un champ électrique externe à l'échantillon. L'application d'un champ électrique entraîne un changement rapide de la température du matériau électrocalorique suivie d'une relaxation par diffusion de chaleur. La mesure de l'effet EC du matériau se fait par deux modes différents. Dans le premier mode, la variation EC de la température du matériau est mesurée directement par un capteur de température attaché à l'échantillon. Dans le second mode, l'élément Peltier sert à mesurer le flux de chaleur (puissance thermique)  $P$  générée ou absorbée par le matériau EC durant, respectivement, l'application et la suppression du champ électrique, comme illustré sur la figure [3.36](#).

Le banc de mesure est représenté sur la figure [3.37](#) et il se constitue des éléments suivants :

- Un générateur à basse fréquence (Agilent 33521 A) associé à un amplificateur haute tension (FLC-A400DI) permettant de délivrer une tension allant de zéro jusqu'à 400 V.
- Un multimètre (Keithley 2700) associé à un module multiplexeur 20 canaux permettant de mesurer les résistances des différents capteurs de température et la tension de l'élément Peltier.

- Un système à double alimentation électrique (Agilent E3647A) permettant d'alimenter les deux résistances chauffantes (celle de la cellule et de l'écran thermique).
- Une pompe à vide (Pfeiffer vaccum) utilisée afin d'éliminer tout échange de chaleur par convection.
- Un bain thermique (TAMSON TV 4000) permettant la régulation de la température à 0,1 °C près.
- Un ordinateur qui assure à l'aide du logiciel LabVIEW le pilotage de tous les instruments électroniques (par port GPIB, RS232, USB) et l'enregistrement des données expérimentales.

#### 3.7.2 Résultats de mesure

Nous avons caractérisé les propriétés électrocaloriques de nos échantillons céramiques de titanate de baryum dopés par de samarium par la mesure directe de la puissance thermique  $P$  dégagée durant le réchauffement EC (application du champ électrique), ou absorbée pendant le refroidissement EC (suppression du champ électrique). Après calibration, la différence de potentiel aux bornes de l'élément Peltier  $\Delta V$  peut en effet être convertie en flux de chaleur traversant le Peltier [113]. L'intégration temporelle de la puissance thermique  $P$  mesurée permet de calculer la quantité de chaleur électrocalorique  $Q_{EC}$  par unité de masse :

$$Q_{EC} = \frac{1}{m} \int_{t_0}^{t_f} P(t) dt \quad (3.12)$$

La figure 3.38 présente l'évolution de  $P$  pendant plusieurs cycles, pour l'échantillon de  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec une concentration de 4 % et un champ électrique d'intensité  $E = 5kV/cm$ , à une température de 35 °C. On constate que l'évolution du flux de chaleur est bien symétrique, et retourne avec le temps à la ligne de base après application ou suppression du champ, avec un léger offset, lié à l'appareillage de mesure, qui peut être corrigé.

La figure 3.39 représente l'évolution de la puissance électrocalorique  $P$  de l'échantillon  $(Ba, Sm)TiO_3$  pour une concentration de 4 % en fonction du temps pendant un cycle d'application du champ électrique d'intensité  $E = 5kV/cm$  et à une température de 35 °C. Dans un premier temps, le champ électrique est appliqué ( $E \neq 0$ ) et le matériau dégage de la chaleur qui diffuse à travers l'élément Peltier qui présente alors à ses bornes une différence de potentiel  $\Delta V$ . Après relaxation thermique, la température de l'échantillon reprend sa valeur initiale, celle de la cellule, la tension  $\Delta V$  s'annule, il n'y a plus de chaleur traversant le Peltier. le champ électrique est ensuite supprimé ( $E = 0$ ), l'échantillon est plus froid que la cellule, et absorbe de la chaleur à travers le Peltier.



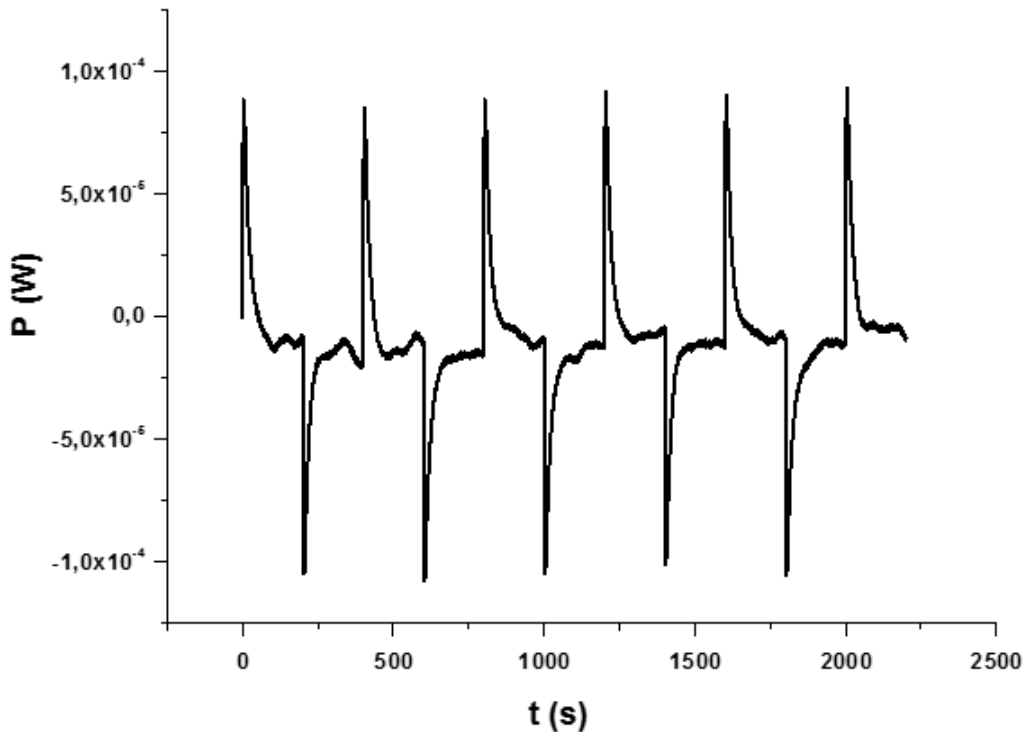


FIGURE 3.38 – Évolution du flux de chaleur EC du  $(Ba, Sm)TiO_3$  pour une concentration de 4 % en fonction du temps pendant 10 cycles, pour un champ électrique d'intensité  $E = 5kV/cm$  et à une température  $35\text{ }^\circ C$ .

Dans la suite, nous présentons les résultats obtenus sur l'étude de la quantité de chaleur EC des différents échantillons en fonction de la température  $T$  et du champ électrique  $E$ .

### 3.7.2.1 Effet de la température

Les mesures de la quantité de chaleur électrocalorique ont été effectuées pour une série d'échantillons de titanate de baryum avec les différentes taux de substitutions en samarium  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec  $\%Sm = 0, 2, 4, 6\%$ . Les mesures ont été faites sur une plage de température allant de  $25\text{ }^\circ C$  à  $90\text{ }^\circ C$  et sont présentées dans les figures 3.40 à 3.43.

Dans cette étude en fonction de la température, nous avons appliqué des champs électriques de même intensité de  $E = 5kV/cm$ , sur tous les échantillons ayant des épaisseurs de  $400\text{ }\mu m$  à  $800\text{ }\mu m$ , ce qui correspond à des tensions électriques de 200 V à 400 V. Cette valeur de l'intensité du champ électrique que nous avons appliquée reste plus petite par rapport à la rigidité diélectrique de titanate de baryum qui est d'environ  $30kV/cm$ .

Pour le titanate de baryum  $BaTiO_3$  ( $x = 0\%Sm$ ), la figure 3.40 représente les résultats de mesure de la quantité chaleur EC en fonction de la température sous un champ électrique de

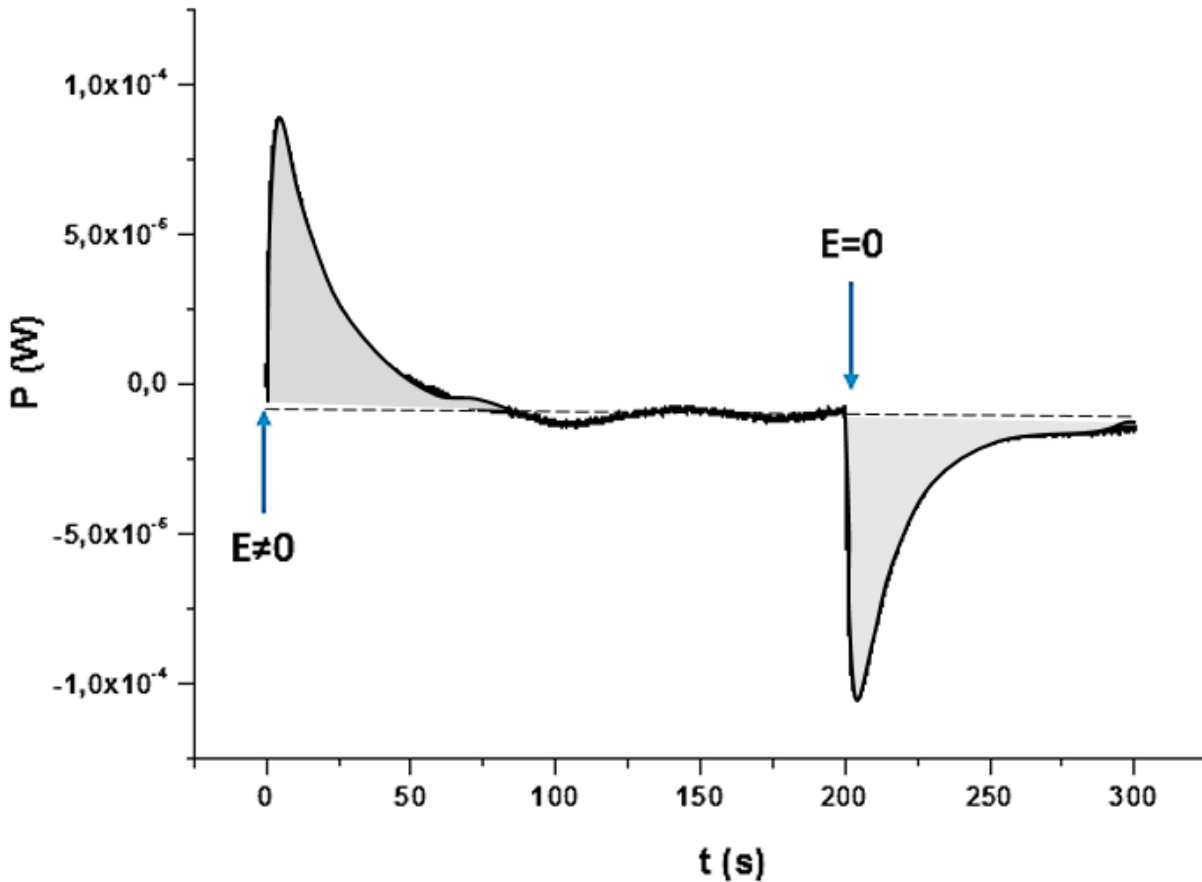


FIGURE 3.39 – Évolution de la puissance EC du  $(Ba, Sm)TiO_3$  pour une concentration de 4 % en fonction du temps pendant 1 cycle, pour un champ électrique d'intensité  $E = 5kV/cm$  et à une température  $35^\circ C$ .

$E = 5kV/cm$ . Nous y observons que la quantité de chaleur EC augmente très lentement avec l'élévation de la température, et elle n'excède pas  $Q_{EC} = 25mJ/g$ . Sachant que le titanate de baryum pure a une transition de phase du premier ordre donc un effet EC très localisé au voisinage de sa température de transition [114], cette augmentation très lente et les valeurs faibles de la quantité de chaleur EC mesurées s'expliquent par le fait que les températures auxquelles les mesures sont faites restent loin de la température de transition du  $BaTiO_3$  ( $T_c = 130^\circ C > 90^\circ C$ ). Le fonctionnement actuel du calorimètre adiabatique ne permet hélas pas d'effectuer des mesures au-delà de  $90^\circ C$ .

Les résultats de mesure de la quantité de chaleur EC de  $(Ba, Sm)TiO_3$  pour la concentration en Samarium de 2% en fonction de la température sous le même champ électrique ( $E = 5kV/cm$ ), sont présentés sur la figure 3.41. Nous pouvons remarquer que la quantité de chaleur EC augmente bien avec la température du milieu, et cette augmentation s'accélère en

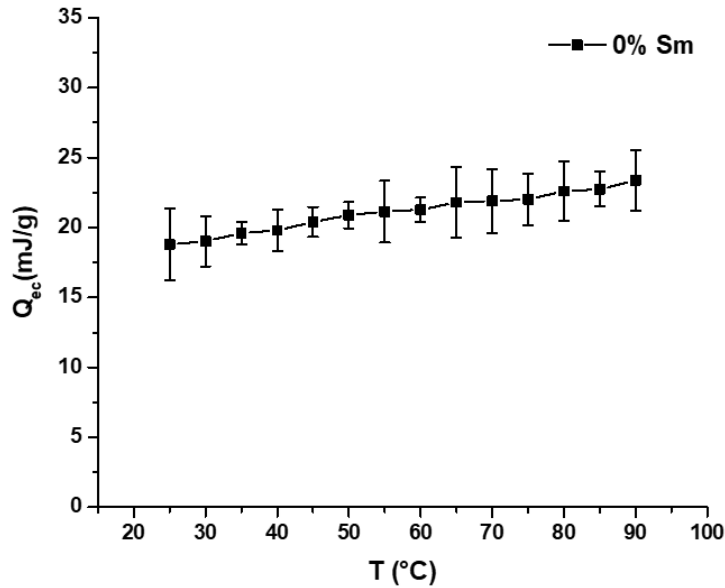


FIGURE 3.40 – Évolution de la quantité de chaleur  $Q_{EC}$  du  $BaTiO_3$  en fonction de la température, pour un champ électrique d'intensité  $E = 5kV/cm$ .

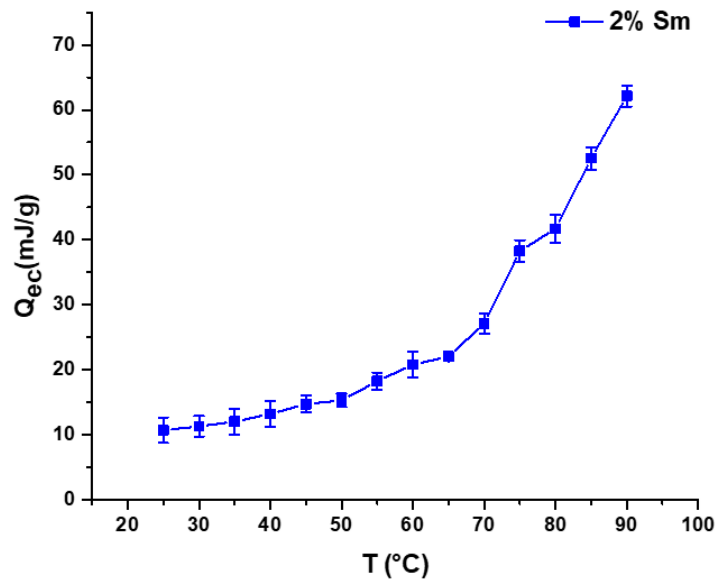


FIGURE 3.41 – Évolution de la quantité de chaleur  $Q_{EC}$  du  $(Ba, Sm)TiO_3$  en fonction de la température pour la concentration en Samarium  $\%Sm = 2\%$ , pour un champ électrique d'intensité  $E = 5kV/cm$ .

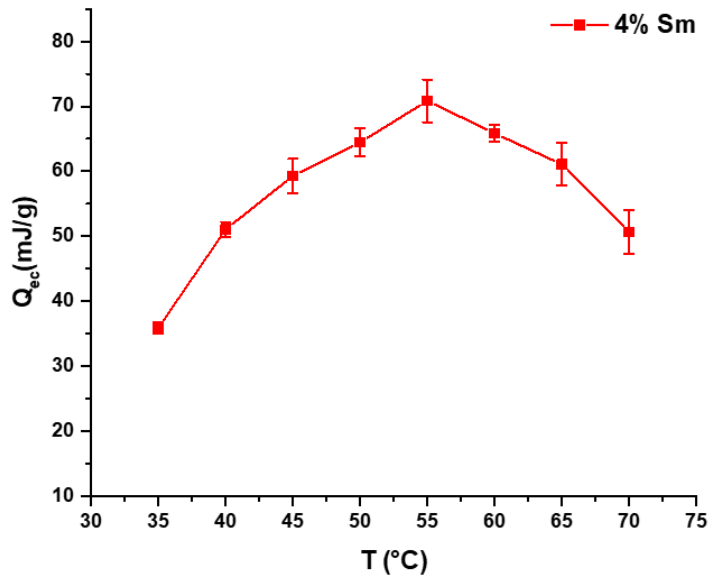


FIGURE 3.42 – Évolution de la quantité de chaleur  $Q_{EC}$  du  $(Ba, Sm)TiO_3$  en fonction de la température pour la concentration en Samarium  $\%Sm = 4\%$ , pour un champ électrique d'intensité  $E = 5kV/cm$ .

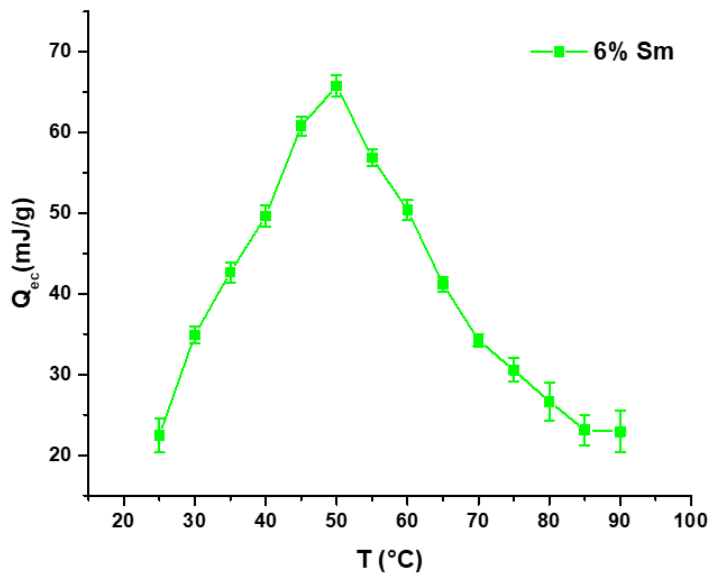


FIGURE 3.43 – Évolution la quantité de chaleur  $Q_{EC}$  du  $(Ba, Sm)TiO_3$  en fonction de la température pour la concentration en Samarium  $\%Sm = 6\%$ , pour un champ électrique d'intensité  $E = 5kV/cm$ .

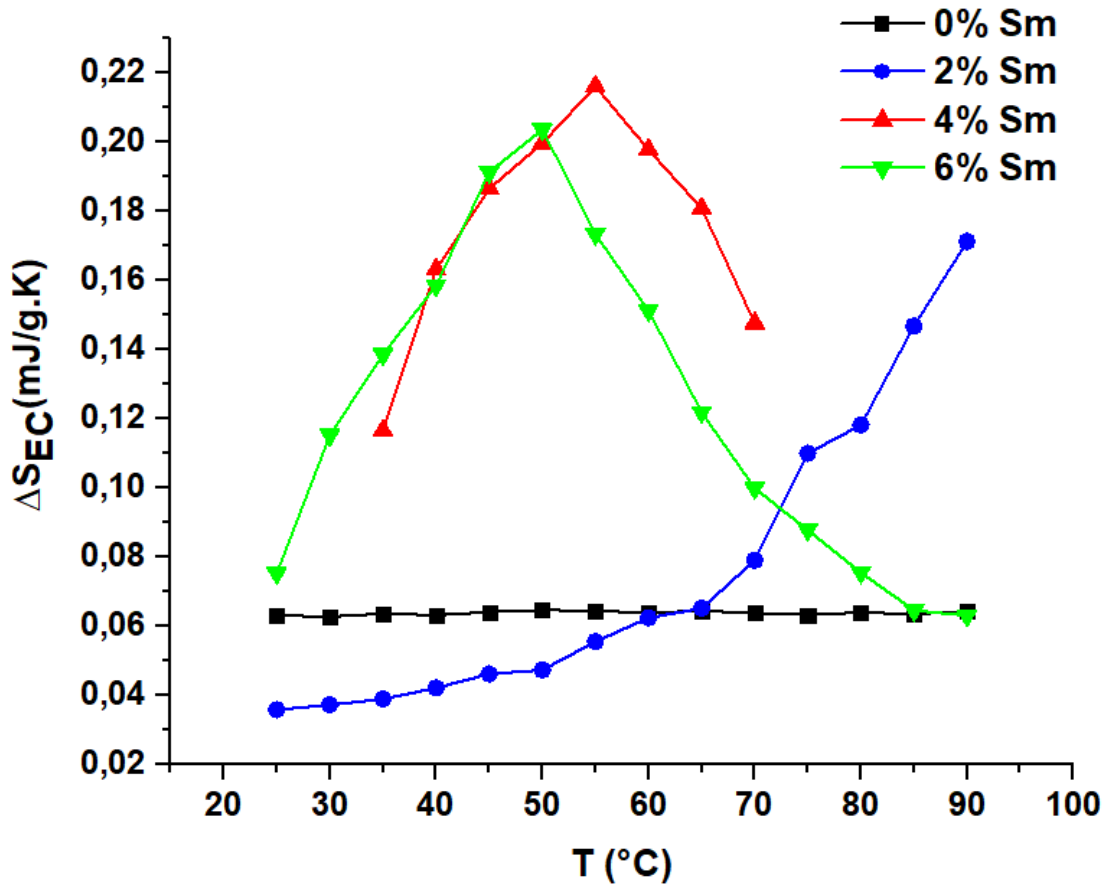


FIGURE 3.44 – Évolution de la variation isotherme d'entropie EC  $\Delta S_{EC}$  du  $(Ba, Sm)TiO_3$  en fonction de la température pour les différents taux de concentration en Samarium  $\%Sm = 0, 2, 4$  et  $6\%$ , pour un champ électrique d'intensité  $E = 5kV/cm$ .

se rapprochant de la température de transition  $T_m(2\%Sm) = 97^\circ C$  que nous avons mesurée par spectroscopie diélectrique et confirmée par DSC. A basse température l'effet EC est faible et la quantité de chaleur EC est de l'ordre de  $Q_{EC} = 20mJ/g$ , cependant autour de  $T_m$  la quantité de chaleur EC dépasse  $65 mJ/g$ .

La figure [3.42](#) représente l'effet EC du  $(Ba, Sm)TiO_3$  pour une concentration en Samarium de  $4\%$  en fonction de la température sous le même champ électrique ( $E = 5kV/cm$ ). Nous observons que la quantité chaleur EC présente un maximum de  $Q_{EC} = 70mJ/g$  et des valeurs importantes sur une plage de température étendue et centrée au voisinage de la température  $T_m(4\%Sm) = 55^\circ C$  qui est proche de celle qui a été mesurée précédemment par spectroscopie diélectrique et DSC. En s'éloignant de la température de transition  $T_m$ , l'effet EC devient progressivement plus faible et la quantité de chaleur EC tend vers une valeur nulle.

Quant à l'effet EC pour l'échantillon avec la concentration en samarium de 6%, la quantité de chaleur EC est représentée sur la figure 3.43, elle suit une évolution avec la température similaire à celle obtenue pour %Sm = 4%, et présente des valeurs plus importantes au voisinage de la température de transition  $T_m(6\%Sm) = 50^\circ C$ , atteignant une valeur maximale  $Q_{EC} = 68mJ/g$ .

La variation d'entropie EC  $\Delta S_{EC}$  peut être déduite à partir de la quantité de chaleur EC :

$$\Delta S_{EC} = \frac{Q_{EC}}{T} \quad (3.13)$$

L'évolution de la variation isotherme d'entropie EC  $\Delta S_{EC}$  du  $(Ba, Sm)TiO_3$  en fonction de la température pour les différents taux de concentration en Samarium et pour un champ électrique d'intensité  $E = 5kV/cm$ , est représentée sur la figure 3.44. Nous y remarquons que l'augmentation de taux de substitution en samarium permet de déplacer le maximum de l'effet EC vers la température ambiante, cela est particulièrement important pour contrôler la température d'utilisation et améliorer l'efficacité des systèmes de réfrigération électrocalorique.

Le tableau 3.8 récapitule les valeurs de la température de transition  $T_m$  en fonction du taux de concentration en samarium obtenues à l'aide de la spectroscopie diélectrique (DS), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et à partir des mesures de l'effet EC. Ces valeurs de la température de transition de nos échantillons sont en cohérence pour les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Concentration en % Sm	0	2	4	6
$T_m(^\circ C)$ (DS)	130	97	51	49
$T_m(^\circ C)$ (DSC)	129	95	51	50
$T_m(^\circ C)$ (EC)	-	-	55	50

TABLE 3.8 – Comparaison des valeurs obtenues de  $T_m$  en fonction du taux de concentration en samarium, à partir de la spectroscopie diélectrique (DS), de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et des mesures de l'effet EC.

Il est difficile de comparer ces résultats avec ceux de la littérature qui sont très rares pour ce système. Il existe une étude de caractérisation de l'effet EC par mesure de  $\Delta T_{EC}$  pour le titanate de baryum dopé avec du samarium avec un seul taux de substitution %Sm = 4% [79]. Dans cette publication, le maximum de l'effet EC est localisé au voisinage de la température  $T_c = 76^\circ C$ , tandis que dans notre étude, nous avons trouvé pour l'échantillon avec le même taux de concentration que ce maximum de l'effet EC est localisé au voisinage de la température  $T_c = 55^\circ C$ . Cet écart entre les deux valeurs de la température de transition

pourrait être expliqué par des paramètres d'élaboration des échantillons différents. Dans cette même étude, les auteurs reportent un maximum de variation adiabatique de température EC de  $\Delta T_{EC} = 0.92$  K, obtenu pour un champ électrique appliqué de  $\Delta E = 30$  kV/cm, ce qui correspond à un rapport entre la variation adiabatique de la température EC avec le champ électrique de  $\Delta T_{EC}/\Delta E = 0.31$  K.m/MV [79]. Pour notre échantillon  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec la concentration  $\%Sm = 4\%$ , nous n'avons pas mesuré  $\Delta T_{EC}$  mais une quantité de chaleur, avec un maximum de  $Q_{EC} = 70$  mJ/g sous un champ électrique de  $\Delta E = 5$  kV/cm. Afin de pouvoir comparer les deux résultats, nous pouvons calculer le rapport  $\Delta T_{EC}/\Delta E$  correspondant au maximum de la quantité de chaleur que nous avons mesurée : En négligeant l'effet de la concentration en samarium sur la capacité calorifique de l'échantillon, et donc en prenant celle du titanate de baryum pur  $C(BaTiO_3) = 434$  J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> [115], on peut calculer un  $\Delta T_{EC}$  "équivalent" et on en déduit un coefficient électrocalorique de  $\Delta T_{EC}/\Delta E \simeq 0.32$  K.m/MV, qui est proche de celui rapporté dans les travaux de Fei Han et al. [79].

Afin de comparer les résultats obtenus dans notre étude avec ceux publiés pour des systèmes équivalents, nous avons reporté dans le tableau 3.9 les valeurs de  $\Delta T_{EC}/\Delta E$  disponibles dans la littérature pour quelques systèmes de céramiques à base de titanate de baryum substitués par des dopants sans plomb.

Matériau EC	T(°C)	$\Delta T_{EC}/\Delta E$ (K.m/MV)	Ref.
$Ba_{0.98}Sm_{0.02}TiO_3$	90	0.28	ce travail
$Ba_{0.96}Sm_{0.04}TiO_3$	55	0.32	ce travail
$Ba_{0.94}Sm_{0.06}TiO_3$	50	0.30	ce travail
$Ba_{0.96}Sm_{0.04}TiO_3$	76	0.31	[79]
$Ba_{0.96}Dy_{0.04}TiO_3$	138	0.35	[79]
$Ba_{0.73}Sr_{0.27}TiO_3$	25	0.25	[80]
$BaTi_{0.885}Sn_{0.105}O_3$	30	0.30	[81]
$BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$	39	0.31	[82]
$Ba_{0.8}Ca_{0.2}Ti_{0.96}Zr_{0.04}O_3$	113	0.33	[83]

TABLE 3.9 – Comparaison entre les performances EC des céramiques ferroélectriques à base de titanate de baryum dopé.

Nous n'avons gardé que les taux de substitution qui donnent le plus grand  $\Delta T_{EC}/\Delta E$ . Nous pouvons constater que la substitution par du samarium permet d'obtenir des performances EC comparables. Il faudrait bien sûr compléter cette étude avec d'avantage de concentrations pour affiner ce résultat.

### 3.7.2.2 Effet du champ électrique

L'étude de l'effet de l'intensité du champ électrique a été réalisée en faisant varier la valeur du champ électrique appliqué à une température constante  $T = 40^\circ\text{C}$ . Cette caractérisation des propriétés électrocaloriques en fonction du champ électrique a été effectuée sur l'échantillon  $(\text{Ba}, \text{Sm})\text{TiO}_3$  avec la concentration  $\% \text{Sm} = 2\%$  ayant une épaisseur  $e = 450\mu\text{m}$  et de masse  $m = 63.1\text{mg}$ .

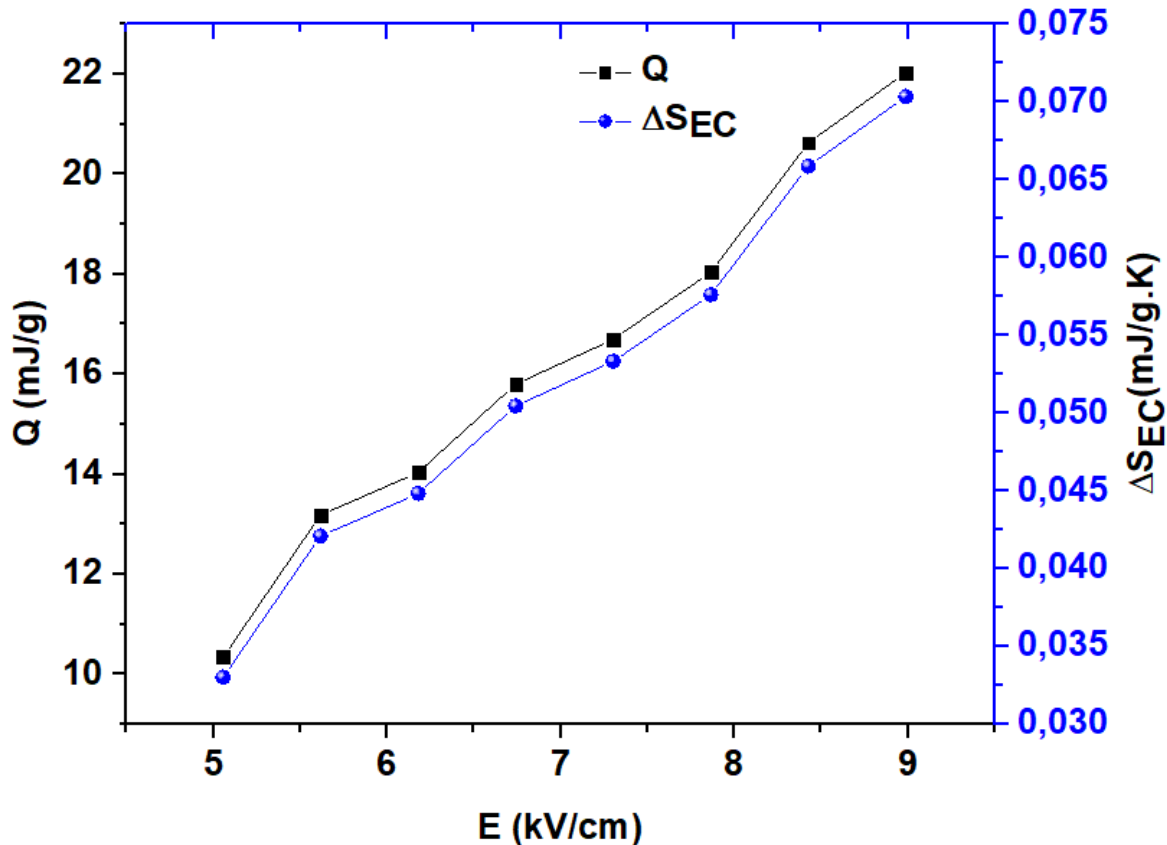


FIGURE 3.45 – Évolution de la variation isotherme de l'entropie  $\Delta S_{EC}$  et de la quantité de chaleur  $Q_{EC}$  du  $(\text{Ba}, \text{Sm})\text{TiO}_3$  en fonction du champ électrique pour la concentration en Samarium  $\% \text{Sm} = 2\%$ , à la température  $40^\circ\text{C}$  sur un échantillon d'épaisseur  $e = 450\mu\text{m}$ .

Les évolutions de la variation isotherme de l'entropie  $\Delta S_{EC}$  et de la quantité de chaleur  $Q_{EC}$  sont tracées sur la figure 3.45, comme prévu, nous y remarquons que la quantité de chaleur EC et  $\Delta S_{EC}$  ont la même allure linéaire en fonction de l'intensité du champ électrique appliqué, ce qui est prévu en théorie dans le cas de faibles valeurs du champ électrique et loin de la température de transition [63]. En effet, lorsque l'on s'approche de la température de transition, la théorie (Eq. 2.24) prévoit une évolution avec le carré de l'intensité du champ électrique.



## Conclusion

Dans ce chapitre, l'élaboration et la caractérisation d'échantillons céramiques de titanate de baryum dopés par le samarium  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec  $\%Sm = 0, 2, 4, 6\%$  par voie solide ont été présentées. Les analyses micro-structurales des échantillons ont été effectuées, en employant la diffractométrie de rayons X, la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage MEB permettant de confirmer l'obtention d'une phase pérovskite associée à l'oxyde de titanate de baryum. Les propriétés diélectriques, ferroélectriques et thermiques des échantillons ont permis d'identifier les températures de transition et de confirmer l'effet du dopage sur ces températures. Cet effet pour la composition à 6% reste à confirmer.

Les propriétés EC des échantillons ont été étudiées en fonction de la température et du champ électrique appliqué. En effet, nous avons réalisé une étude électrocalorique sur les échantillons céramiques de titanate de baryums dopé  $(Ba, Sm)TiO_3$  avec différentes concentrations de samarium par une approche directe en mesurant les flux de chaleur associés au phénomène électrocalorique.

Les résultats obtenus sont intéressants et prometteurs. En effet, l'effet du dopage sur les propriétés électrocaloriques (diminution de la température du maximum, élargissement du pic) a pu être confirmé. Cependant, cette étude peut être complétée. En effet, à cause de l'épaisseur de nos échantillons, nous avons été limités en terme de champ électrique que nous pouvions appliquer ( $E < 9$  kV/cm) avec des tensions raisonnables pour les dispositifs de caractérisation. Par ailleurs, le calorimètre utilisé pour nos mesures nous permet de mesurer l'effet EC que pour des valeurs de températures inférieures à la température d'évaporation d'eau contenue au sein du bain thermique.

Pour atteindre des champs électriques et des températures plus élevées, il faudra d'une part réduire l'épaisseur des échantillons et d'autre part modifier le calorimètre adiabatique. L'utilisation d'un liquide avec une température d'évaporation plus grande dans le dispositif permettrait d'étendre la plage de température de mesure.

# Réalisation et optimisation d'un démonstrateur de réfrigération électrocalorique

4.1	Conception du prototype	138
4.2	Modélisation et simulations numériques	140
4.2.1	Présentation du modèle	140
4.2.2	Résultats de la modélisation	146
4.3	Fabrication et étude expérimentale du REA	149
4.3.1	Dimensionnement du REA	149
4.3.2	Montage du régénérateur électrocalorique actif	152
4.3.3	Caractérisation électrocalorique	155
4.4	Éléments constitutifs du démonstrateur	158
4.4.1	Cellule d'isolation	158
4.4.2	Système d'acquisition	159
4.4.3	Circulation du fluide	161
4.4.4	Miniaturisation du dispositif	163
4.5	Résultats expérimentaux	166

## 4.1 Conception du prototype

La difficulté dans la réalisation d'un réfrigérateur électrocalorique réside dans le contrôle des flux de chaleur. L'effet électrocalorique est un processus instantané et réversible : la variation de température et l'échange de chaleur se produisent lors de l'application et le retrait du champ. L'application du champ conduit à un dégagement de chaleur tandis que l'annulation du champ électrique conduit à un refroidissement. Il est donc nécessaire de développer une solution pour contrôler les flux de chaleur afin de créer un gradient thermique entre le point chaud et le point froid. Il s'agit là d'un processus majeur dans le fonctionnement du dispositif de réfrigération EC. Une recherche exhaustive dans la littérature a permis d'identifier plusieurs solutions (fig. 1.25). Pour la réalisation de ce processus, nous avons opté pour un déplacement oscillant d'un fluide caloporteur synchronisé avec l'application du champ électrique.

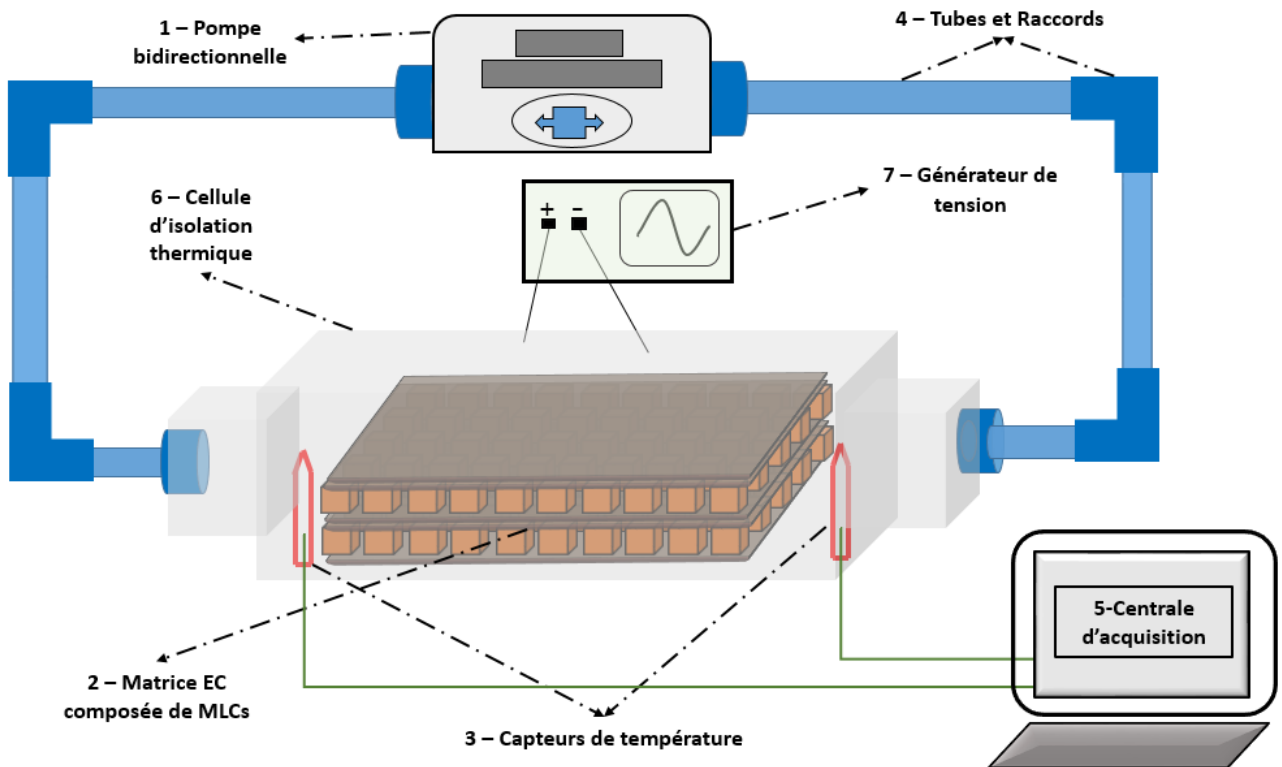


FIGURE 4.1 – Schéma du prototype de réfrigération électrocalorique.

Le matériau électrocalorique est bien sûr l'élément central de tout dispositif de réfrigération basé sur l'effet électrocalorique, il permettra d'échanger plus ou moins de chaleur avec

son environnement. Cette quantité de chaleur, grandeur essentielle, ne dépend cependant pas seulement des propriétés du matériau électrocalorique, mais également des conditions d'application du champ électrique : plus l'amplitude du champ électrique appliqué est élevée, plus l'effet sera important et la quantité de chaleur échangée conséquente. Toutefois, cette propriété se heurte à des contraintes pratiques : les tensions électriques appliquées doivent être d'une amplitude raisonnable. Comme nous l'avons abordé au chapitre 2, un des moyens de contourner ce problème est d'utiliser des matériaux multicouches (couches épaisses) qui permettent l'application de champs électriques élevés sous des tensions compatibles avec les contraintes expérimentales, tout en gardant une quantité de matériau qui permet de générer un effet électrocalorique conséquent.

Dans ce chapitre, nous présentons les étapes de réalisation d'un démonstrateur de réfrigération EC. Ce prototype de réfrigération EC utilise le mouvement d'un fluide caloporteur pour transférer la chaleur entre une matrice EC active, appelée régénérateur électrocalorique actif (REA) du prototype, et les côtés chauds et froids du système. Cette technique de transfert de chaleur est similaire à celle utilisée dans le premier démonstrateur de réfrigération EC de Sinyavsky [38] ainsi que dans celui de Blumenthal [52]. Elle se caractérise par la quantité de chaleur relativement importante qui peut être transportée pendant un cycle thermodynamique de réfrigération EC.

La figure 4.1 présente un schéma qui montre les différents composants du démonstrateur :

1. Une pompe péristaltique bidirectionnelle assurant le déplacement du fluide caloporteur dans les deux sens.
2. Une matrice active composée de 100 éléments multicouches EC placés dans deux étages. Cette matrice EC constitue le Régénérateur EC Actif (REA) du prototype.
3. Un ensemble de thermocouples connectés à un système d'acquisition NI9212 et un ordinateur. L'ensemble permet de suivre l'évolution de la température en temps réel à différents endroits du démonstrateur.
4. Les tubes et raccords pour l'écoulement du fluide caloporteur.
5. Une cellule d'isolation thermique en polymère imprimée par imprimante 3D.
6. Un générateur de tension permettant d'appliquer un champ électrique périodique aux MLCs de la matrice active.

La technique de régénération retenue implique le déplacement d'un fluide de manière alternative et synchronisée avec l'application du champ électrique. Elle nécessite un dispositif numérique pour le contrôle de tous les organes du démonstrateur ainsi que pour l'acquisition des données.

La réalisation du prototype a nécessité de faire des choix et de proposer des solutions technologiques pour répondre au cahier des charges. Nous avons dû parfois faire face à certaines difficultés techniques. Dans les sections suivantes, nous détaillons les solutions que nous avons retenues et mises en oeuvre pour les surmonter.

## 4.2 Modélisation et simulations numériques

### 4.2.1 Présentation du modèle

Le système modélisé (fig. 4.2) est une cellule de longueur  $L$ , de largeur  $l$  et de hauteur  $h$  au sein de laquelle 100 éléments multicouches électrocaloriques sont distribués parallèlement (10 en longueur et 5 en largeur). L'élément EC actif est en forme de pavé de côté  $e$  et de hauteur  $h$ . Des échangeurs de chaleur en cuivre sont placés de part et d'autre du système. L'un des deux côtés du système correspondra au réservoir chaud et l'autre au réservoir froid.

L'ensemble des éléments actifs et les échangeurs de chaleur sont immergés au sein d'un fluide caloporteur. Le gap séparant les éléments actifs est déterminé à partir des propriétés thermiques du fluide et celles du matériau EC constituant l'élément actif multi-couches.

Ce gap est calculé en tenant compte du temps caractéristiques de diffusion de la chaleur au sein du fluide caloporteur  $t_f$  et celui de transfert de chaleur de/vers le matériau EC  $t_{MEC}$  [116] :

$$t_f = \frac{1}{\alpha_f} (d/2)^2 \quad (4.1)$$

$$t_{MEC} = \frac{1}{\alpha_{MEC}} (e/2)^2 \quad (4.2)$$

où  $\alpha_f$  est la diffusivité thermique du fluide,  $d$  est l'épaisseur du fluide correspondant au gap séparant les éléments actifs.  $\alpha_{MEC}$  est la diffusivité du matériau EC et  $e$  son épaisseur.

L'optimisation des transferts de chaleur est obtenue lorsque ces deux temps caractéristiques sont égaux, cela nous permet de déterminer le gap  $d$  entre les éléments EC :

$$d = \sqrt{\frac{\alpha_f}{\alpha_{MEC}}} e \quad (4.3)$$

Le liquide caloporteur doit être un fluide diélectrique car il est en contact direct avec les électrodes de la matrice active auxquelles nous appliquons une différence de potentielle électrique.

La synchronisation entre le mouvement alternatif bidirectionnel du liquide caloporteur et l'application périodique du champ électrique aux éléments EC actifs permet de réaliser un

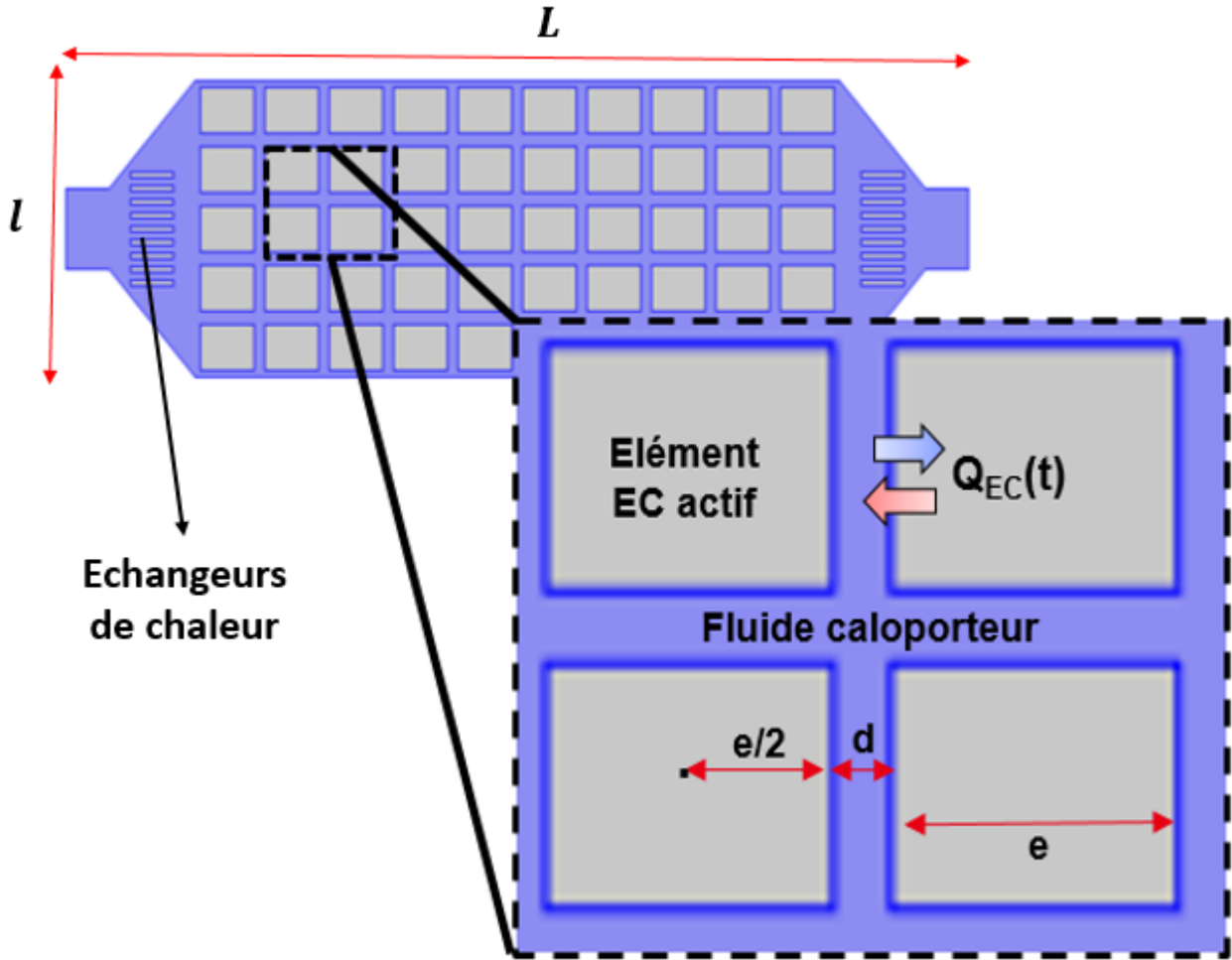


FIGURE 4.2 – Schéma du modèle du REA utilisé pour les simulations par Comsol.

cycle thermodynamique de réfrigération dont la répétition permet de refroidir un coté du système et de réchauffer l'autre. Le gradient de température ainsi créé entre les deux cotés de la cellule dépend de plusieurs paramètres (fréquence, volume du fluide caloporteur déplacé, débit, distance entre les éléments actifs...).

Suite à l'application périodique du champ électrique, chaque élément actif se réchauffe (polarisation) et se refroidit (dépoléarisation) alternativement. La puissance EC correspondant dépend de l'intensité du champ électrique  $E$  et de la température du milieu  $T_s$  :

$$\dot{Q}_{EC}(t, E, T_s) = \frac{\rho_s C_E \Delta T_{EC}(E, T_s)}{\Delta t} \quad (4.4)$$

avec  $\Delta T_{EC}(E, T_s)$  le changement adiabatique de la température de l'élément EC,  $\rho_s$  la

masse volumique du matériau EC et  $C_E$  sa capacité calorifique.

La cellule REA contenant N éléments EC, la puissance EC totale fournie par les N éléments actifs est :

$$\dot{Q}_N = N\dot{Q}_{EC}(t, E, T_s) = N \frac{\rho_s C_E \Delta T_{EC}(E, T_s)}{\Delta t} \quad (4.5)$$

La formulation mathématique qui décrit le cycle de réfrigération dans le REA est basée sur deux groupes d'équations correspondants d'une part aux différents processus d'écoulement du fluide caloporteur et d'autre part au transfert de chaleur entre le fluide et les éléments actifs. Ces équations tiennent compte du couplage entre ces différents processus.

Les équations qui régissent les processus d'écoulement de fluide caloporteur régénératif sont les équations de Navier-Stokes avec les hypothèses suivantes :

- le fluide est incompressible
- la dissipation visqueuse est négligée en raison du faible débit de masse
- la vitesse d'écoulement est faible.
- L'écoulement du fluide caloporteur est supposé laminaire (nombre de Reynolds  $< 2000$ )

La distribution de température  $T_f(x, y, z, t)$  dans le fluide et celle  $T_s(x, y, z, t)$  dans le solide (éléments actifs et échangeurs de chaleur) sont régies par les équations de diffusion de la chaleur suivantes [117] :

$$\rho_f C_f \frac{\partial T_f}{\partial t} = k_f \left( \frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} \right) \quad (4.6)$$

$$\rho_s C_E \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_s \left( \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} \right) + \dot{Q}_{EC} \quad (4.7)$$

La résolution numérique de ces équations, à l'aide du logiciel Comsol, permet de suivre l'évolution, en fonction du temps, du champ de température  $T(x, y, z, t)$  en tous points du REA.

La figure 4.3 présente l'allure de l'évolution de la puissance EC  $\dot{Q}_{EC}(t)$  des éléments EC actifs en fonction du temps. Cette puissance est modélisée par une fonction rectangulaire alternative qui varie entre une valeur maximale  $\dot{Q}_{max}$  (réchauffement EC) et une valeur minimale  $-\dot{Q}_{max}$  (refroidissement EC). Cette fonction est périodique de période  $1/f$ .

Le mouvement du fluide caloporteur dans les deux sens est assuré par l'application de pressions alternatives déphasées à l'entrée ( $P_{entrée}$ ) et à la sortie ( $P_{sortie}$ ) du REA. Ces pressions d'entrée et de sortie sont modélisées par deux fonctions rectangulaires périodiques de période  $1/f$  (fig. 4.4). Ces deux fonctions sont déphasées dans le temps l'une de l'autre par un déphasage  $\tau = 1/2f$ .

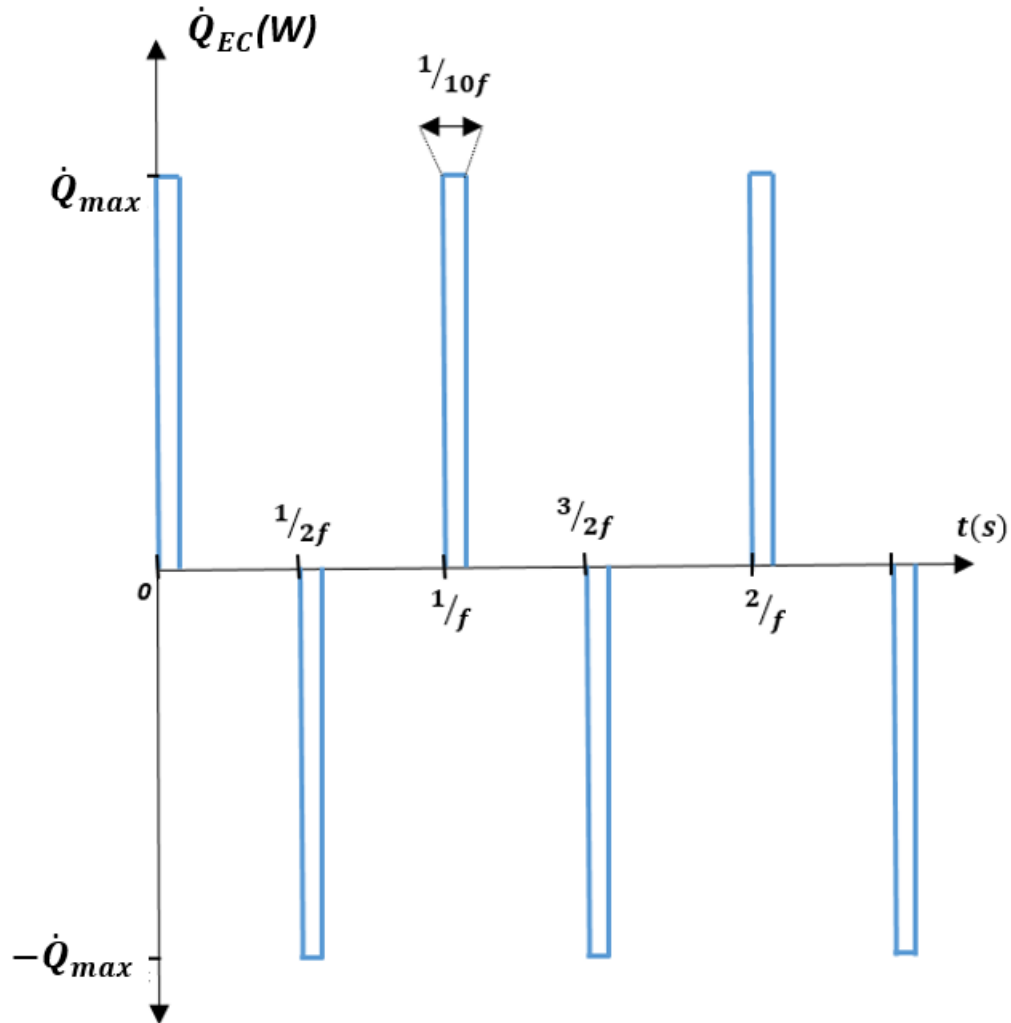


FIGURE 4.3 – Fonction rectangulaire modélisant l'évolution, en fonction du temps, de la puissance EC  $\dot{Q}_{EC}(t)$  des éléments actifs.

Le volume  $V_{fluide}$  du fluide caloporteur qu'il faut déplacer durant un demi-cycle de réfrigération est estimé à partir du gap  $d$  séparant les éléments EC actifs dont la valeur optimale, qui dépend du temps de diffusion de la chaleur dans l'élément actif et dans le fluide, est donnée par l'équation [4.3](#).

Le volume total actif du REA (fig. [4.5](#)) est la somme du volume occupé par les éléments EC actifs et celui du fluide caloporteur. Ce volume actif  $V_{actif}$  est fonction du gap  $d$  séparant les éléments actifs, de leur épaisseur  $e$  et de la hauteur  $h$  :

$$V_{actif} = n_1(d + e)n_2(d + e)h = N(d + e)^2h \quad (4.8)$$



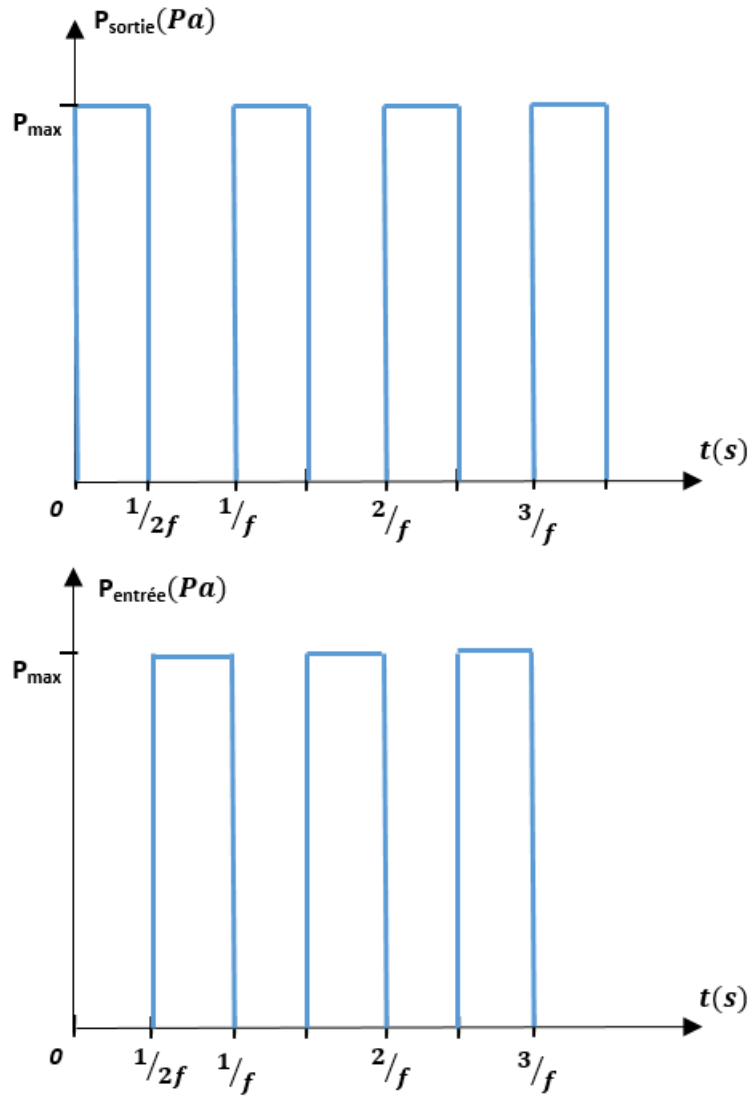


FIGURE 4.4 – Fonction rectangulaire modélisant l'évolution, en fonction du temps, des pressions d'entrée et de sortie du REA.

Pour obtenir le volume  $V_{\text{fluide}}$  du fluide caloporteur, nous soustrayons le volume  $V_{\text{MEC}}$  occupé par le matériau EC (éléments actifs) :

$$V_{\text{fluide}} = V_{\text{actif}} - V_{\text{MEC}} \quad (4.9)$$

Le volume total  $V_{\text{MEC}}$  occupé par le matériau EC est :

$$V_{\text{MEC}} = n_1 n_2 e^2 h = N e^2 h \quad (4.10)$$

Le volume actif  $V_{\text{fluide}}$  du fluide caloporteur, utilisé pour transporter la chaleur EC durant

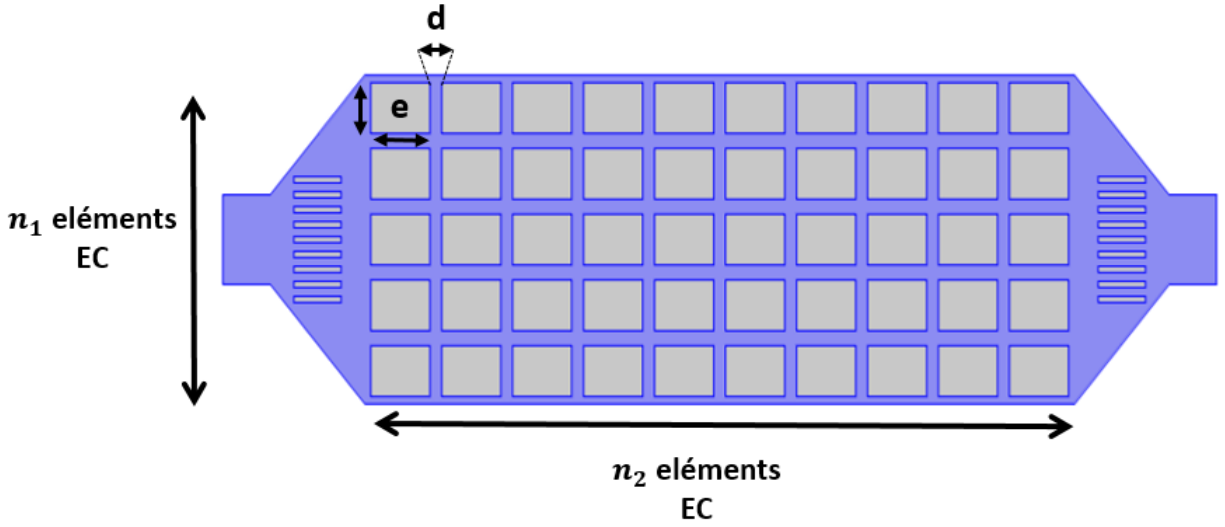


FIGURE 4.5 – Disposition des éléments EC actifs dans le REA. Nombre total d'éléments  $N = n_1 \times n_2$ .

un cycle de réfrigération électrocalorique, est donc :

$$V_{fluide} = V_{actif} - V_{MEC} = N(d + e)^2 h - Ne^2 h = Nd(d + 2e)h \quad (4.11)$$

La perte de charge mécanique résultant du déplacement d'un volume donné du fluide caloporteur, à travers les rangs des éléments EC actifs, entre la sortie et l'entrée de la cellule, est estimée approximativement en utilisant la loi de Poiseuille. Cette loi stipule que, pour un écoulement laminaire, la différence entre la pression d'entrée  $P_e$  et la pression de sortie  $P_s$  de l'écoulement est proportionnelle au débit volumique  $D_v$  du fluide :

$$P_e - P_s = R_{hyd} D_v \quad (4.12)$$

Le coefficient de proportionnalité est la résistance hydraulique  $R_{hyd}$  du système. Elle dépend de la géométrie du canal d'écoulement et de la viscosité du fluide. Pour un canal cylindrique d'écoulement de rayon  $R$  et de longueur  $L$ , la résistance hydraulique est donnée par la relation suivante :

$$R_{hyd} = \frac{8\mu L}{\pi R^4} \quad (4.13)$$

où  $\mu$  est la viscosité du fluide en déplacement.

Dans la simulation numérique du fonctionnement du régénérateur, les hypothèses suivantes ont été prises en compte :

- le chauffage par effet Joule est négligeable dans le matériau EC ;
- le rayonnement thermique est négligé ;
- les électrodes n'ont pas été prises en compte dans les simulations ;
- le régénérateur est adiabatique c'est-à-dire que les pertes thermiques via les parois de la cellule sont considérées comme nulles.

### 4.2.2 Résultats de la modélisation

Nous présentons dans cette section les résultats préliminaires de la simulation du couplage entre le mouvement fluïdique et les processus de transfert de chaleur entre les éléments EC actifs et le liquide caloporteur.

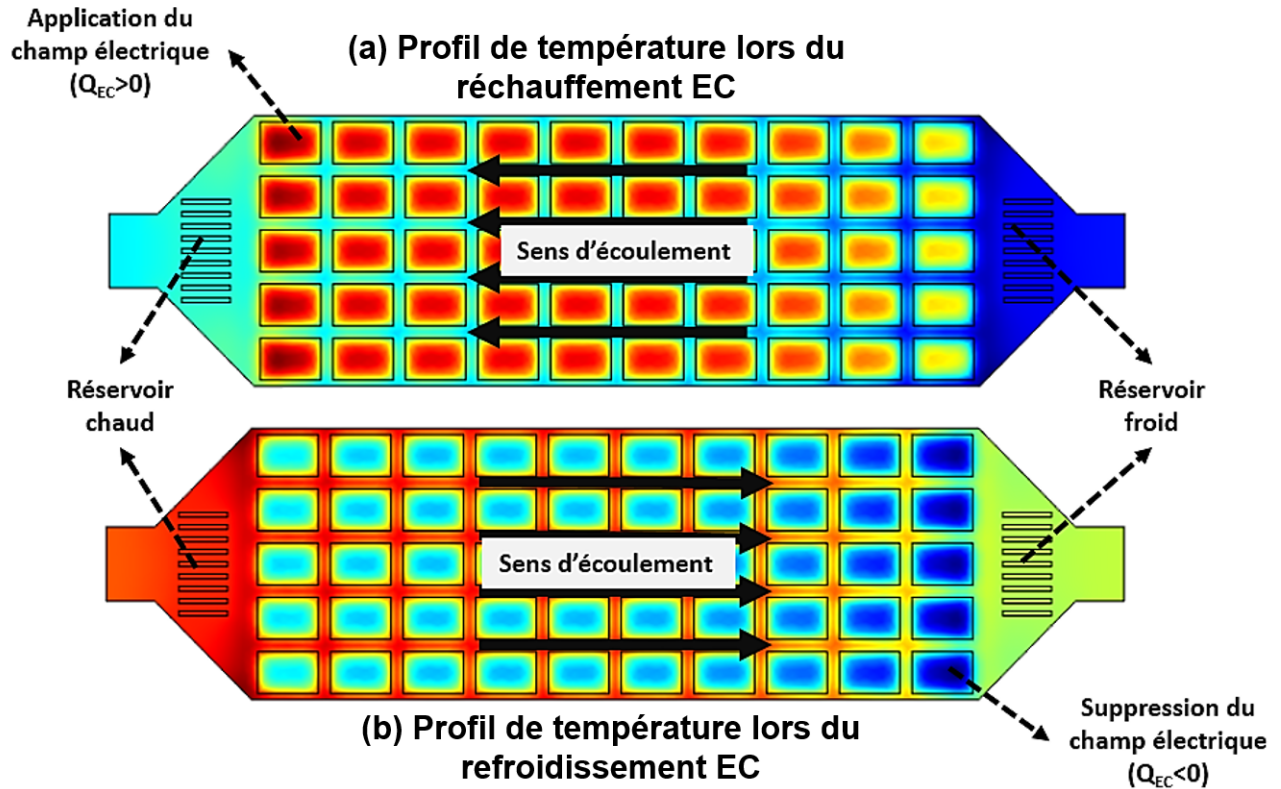


FIGURE 4.6 – Profil de température du REA pendant le réchauffement EC (a) et pendant le refroidissement EC (b).

Les figures 4.6(a) et 4.6(b) montrent respectivement le profil de température à deux dimensions  $T(x, y)$  du REA lors du réchauffement EC (application du champ électrique) et lors du refroidissement EC (suppression du champ électrique).

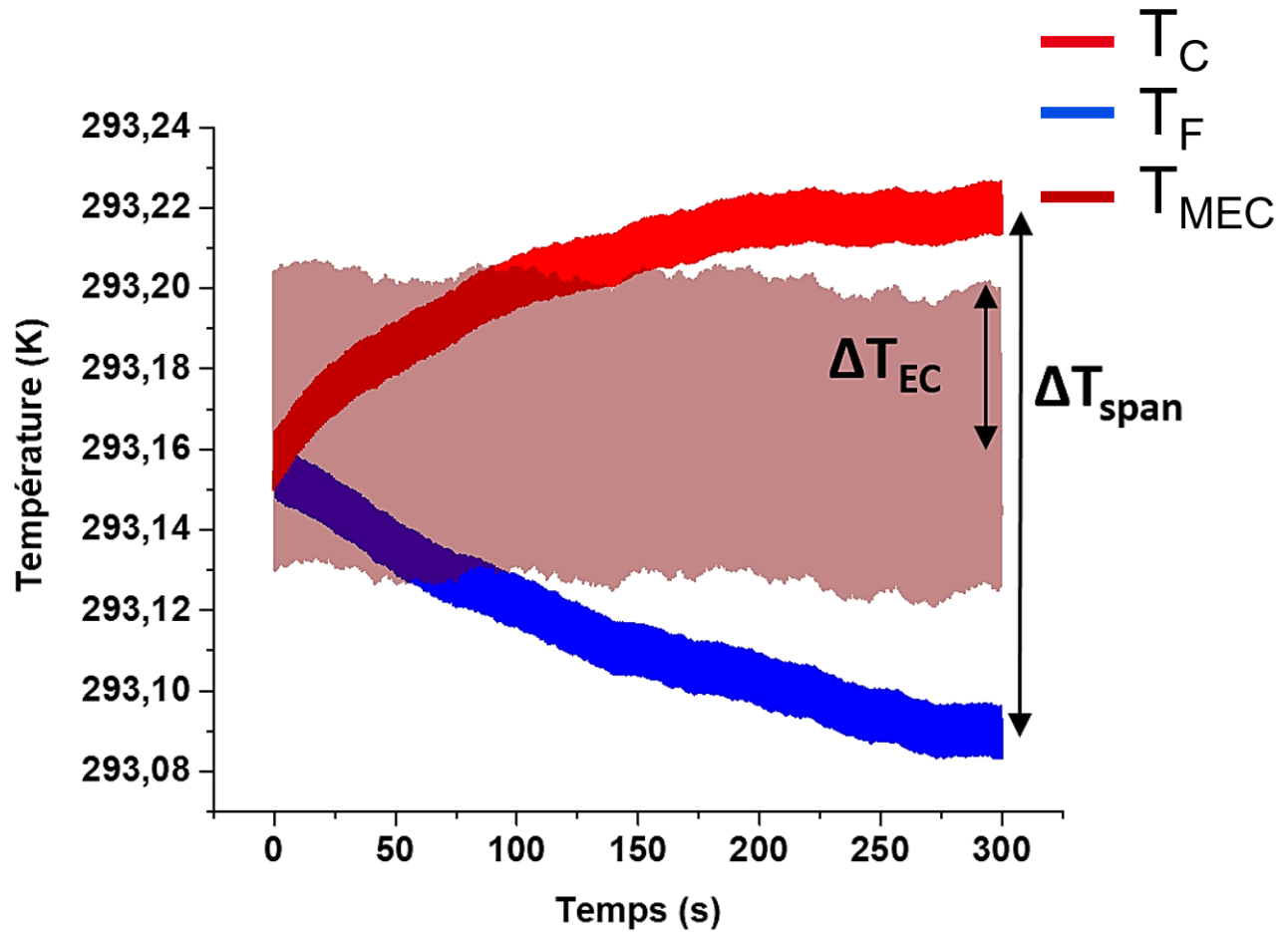


FIGURE 4.7 – Evolution théorique, en fonction du temps, de la température  $T_C$  (rouge) dans le réservoir chaud, de  $T_F$  (bleue) dans le réservoir froid et de  $T_{MEC}$  (marron) dans le matériaux EC, pour 300 cycles thermodynamiques. La fréquence des oscillations du fluide caloporteur est de  $f = 1$  Hz.

La synchronisation entre la variation des pressions d'entrée et de sortie (fig. 4.4) et celle de la puissance EC des éléments actifs (fig. 4.3), permet de réaliser un cycle de réfrigération EC de Brayton constitué par deux processus adiabatiques et deux à champ électrique constant :

- Dans un premier temps, le champ est appliqué, cela se traduit par une augmentation adiabatique rapide de la puissance EC ( $\dot{Q}_{EC}(E = E_{max}) > 0$ ). Ce processus est considéré comme adiabatique en raison du fait que les processus de polarisation sont très rapides ( $10^{-12}s$ ) par rapport aux processus de diffusion thermique.
- Ensuite, le fluide caloporteur est déplacé du réservoir froid vers le réservoir chaud pour évacuer la chaleur EC générée par les éléments actifs, tout en maintenant un champ électrique constant  $E = E_{max}$ . Le profil de température correspondant à cette étape

est donné par la figure 4.6(a).

- Après avoir transporté la chaleur EC vers le réservoir chaud par le liquide caloporteur, le champ électrique est supprimé ( $E = 0$ ), ce qui se traduit par une inversion rapide (adiabatique) de la puissance EC ( $\dot{Q}_{EC}(E = 0) < 0$ ) des éléments actifs.
- Enfin, le fluide caloporteur se déplace en sens inverse (du réservoir chaud vers le réservoir froid). A son passage entre les éléments actifs, le liquide se refroidit et permet ainsi de diminuer la température du réservoir froid du système. Le profil de température correspondant à cette étape est présenté dans la figure 4.6(b).

La répétition périodique de ce cycle thermodynamique de réfrigération EC permet d'amplifier le gradient de température entre les réservoirs chaud et froid. La figure 4.7 présente l'évolution théorique de la température en fonction du temps dans les échangeurs du réservoir froid (courbe bleue), et dans les échangeurs du réservoir chaud (courbe rouge), pour 300 cycles thermodynamiques.

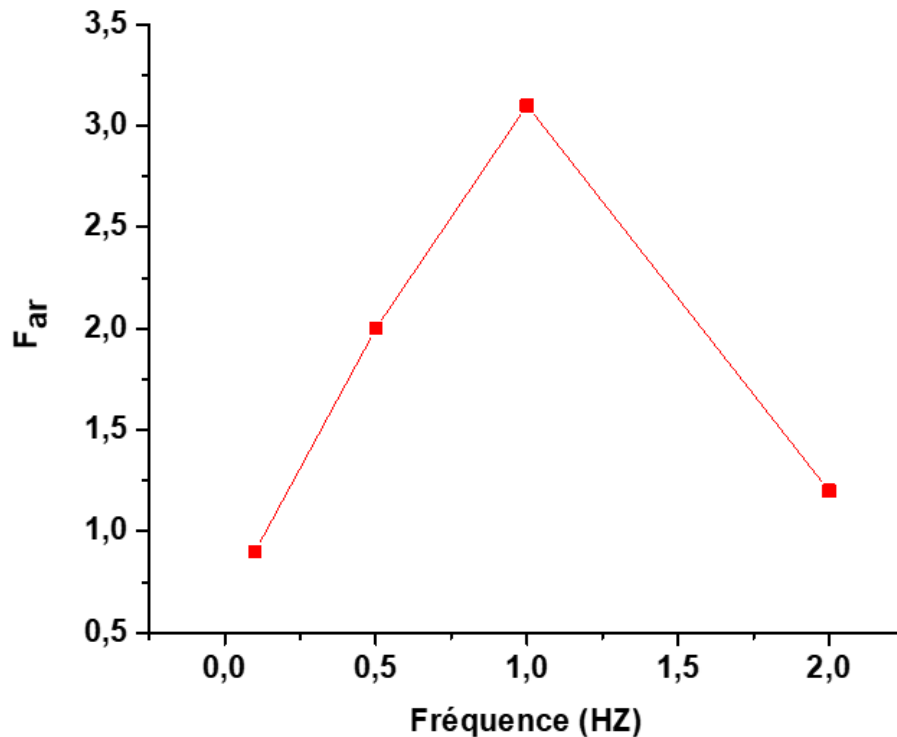
La performance d'un système de réfrigération électrocalorique est généralement évaluée à l'aide d'une grandeur appelée facteur d'amplification régénératif  $F_{ar}$ , définie comme le rapport entre le gradient de température réalisé dans le démonstrateur  $\Delta T_{span}$  et la variation adiabatique de la température électrocalorique dans le matériau électrocalorique  $\Delta T_{EC}$  utilisé :

$$F_{ar} = \frac{\Delta T_{span}}{\Delta T_{EC}} \quad (4.14)$$

Ce facteur renseigne sur la capacité du réfrigérateur d'amplifier le gradient thermique entre les réservoirs chaud et froid à partir de la variation adiabatique de la température du matériau EC utilisé.

La figure 4.8 représente la variation théorique du facteur d'amplification régénératif  $F_{ar}$  en fonction de la fréquence. On observe que ce facteur atteint un maximum  $F_{ar} = 3.1$  au voisinage de  $f = 1$  Hz. Cette évolution de  $F_{ar}$  peut être expliquée comme suit :

A des fréquences inférieures à 1 Hz, la durée d'une période est suffisante pour l'échange de chaleur entre les éléments actifs et le fluide caloporteur, cependant le nombre de cycle réalisé n'est pas suffisant pour amplifier le gradient de température entre le réservoir chaud et le réservoir froid. A des fréquences supérieures à  $f = 1$  Hz, plus de cycle thermodynamique par unité de temps sont réalisés, néanmoins la durée d'une période n'est pas suffisante pour le transfert de chaleur entre les éléments actifs et le fluide caloporteur. La fréquence pour laquelle  $F_{ar}$  est maximum correspond à un compromis entre ces deux facteurs.

FIGURE 4.8 – Facteur d’amplification régénératif  $F_{ar}$  en fonction de la fréquence.

## 4.3 Fabrication et étude expérimentale du REA

### 4.3.1 Dimensionnement du REA

Le dimensionnement du régénérateur EC actif (REA), qui constitue le coeur du système de réfrigération, tient compte de la taille des éléments constitutifs de la matrice active, de leur performance EC et de leurs propriétés thermiques. Ces éléments EC actifs sont des condensateurs multicouches céramiques (Multilayer Capacitor, MLC) commerciaux de type Y5V fournis par la société AVX.

Chaque MLC de dimensions  $3,3 \text{ mm} \times 2,65 \text{ mm} \times 2,9 \text{ mm}$  (fig. 4.9) comprend 200 couches de films électrocaloriques à base de titanate de Baryum  $BaTiO_3$ , d’épaisseur égale à  $6,5 \mu\text{m}$ , séparées par des électrodes métalliques de  $2 \mu\text{m}$  d’épaisseur à base de nickel [91]. La capacité d’un MLC est de  $22 \mu\text{F}$ .

La quantité de chaleur mise en jeu par effet électrocalorique est une grandeur importante dont il faut tenir compte dans le dimensionnement du démonstrateur. Il s’agit, d’une part, de mettre en jeu une quantité de chaleur suffisante pour obtenir un effet mesurable tout en

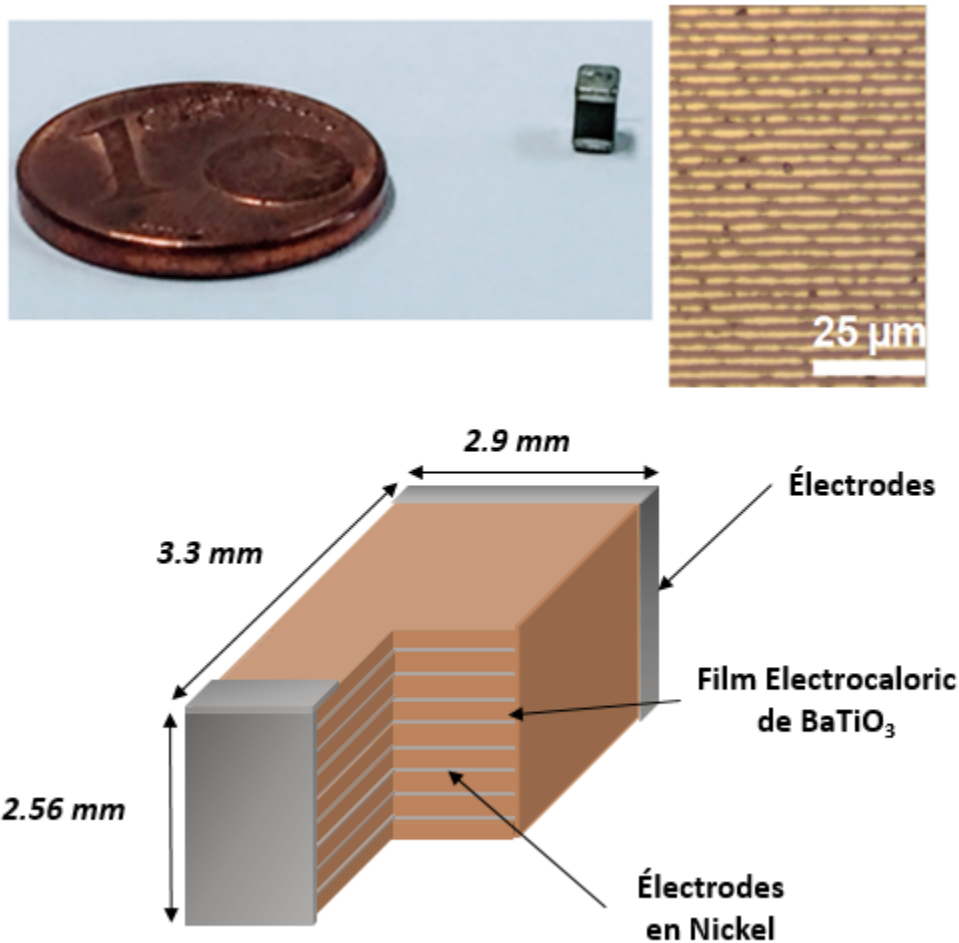


FIGURE 4.9 – Structure multicouche des éléments EC actifs (MLC) à base de titanate de baryum  $BaTiO_3$ .

utilisant une quantité de matériau électrocalorique raisonnable. D'autre part, cette quantité de chaleur ne sera pas disponible dans sa totalité. En effet, la chaleur « utile » sera fortement dépendante du processus d'échange de chaleur entre le fluide et le matériau électrocalorique ainsi que des pertes liées à son transport qu'il faudrait minimiser.

Les propriétés électrocalorique de la structure multicouche des condensateurs céramiques (MLC) que nous avons utilisés ont été étudiés à l'aide d'un modèle capacitif thermique (lumped model heat transfer) [118]. Ce modèle permet d'estimer la capacité thermique équivalente et la conductivité thermique équivalente de toute la structure multicouche d'un élément actif en tenant compte du nombre de couches (matériau EC et électrodes), de l'épaisseur de chaque couche et des propriétés thermiques du matériau EC et des électrodes. La diffusivité

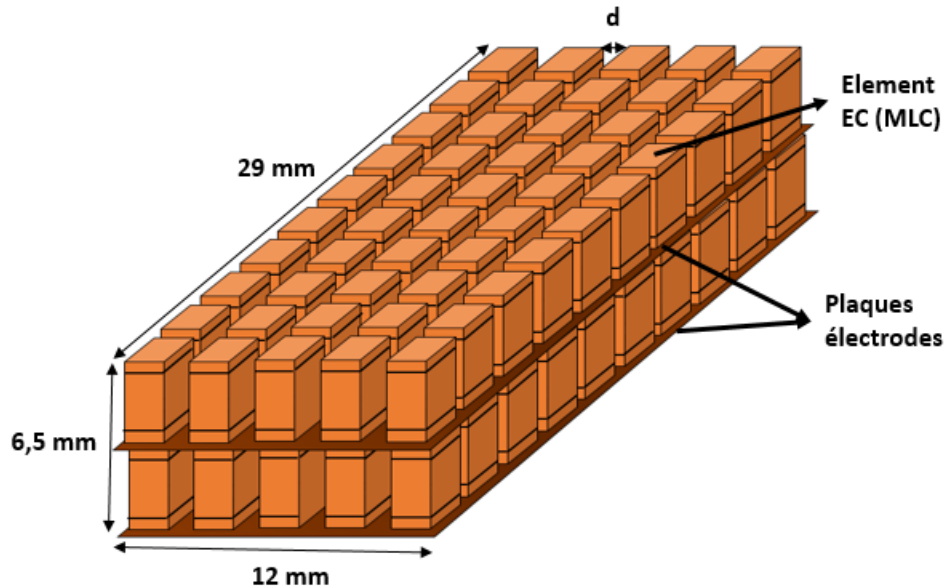


FIGURE 4.10 – Disposition (3D) des éléments EC actifs et dimensions du REA.

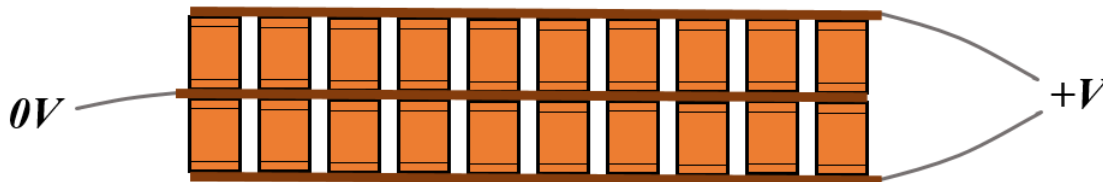


FIGURE 4.11 – Connexions pour l'alimentation électrique du REA.

thermique l'élément EC a été calculée à partir de ces deux paramètres thermiques.

La largeur optimale du gap  $d$  séparant les éléments actifs a été calculée à partir de l'équation 4.3 en utilisant la diffusivité thermique du fluide et celle de l'élément EC. Cette largeur est de 0,5 mm.

Comme nous l'avons déjà évoqué, le fluide caloporteur doit être un bon diélectrique (isolant électrique) dans la mesure où les éléments électrocaloriques et leurs électrodes y seront plongés sans protection isolante particulière qui limiterait les échanges de chaleur. Nous avons opté pour une huile silicone DC200-10. Cette huile est utilisée dans les bains thermostatés et permet un bon échange de chaleur avec une viscosité relativement limitée ( $10 \text{ cSt} = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Une présentation schématique du REA est présentée sur la figure 4.10. Le REA, de dimen-



sions  $29 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 6,5 \text{ mm}$ , est composé de 100 éléments EC actifs placés parallèlement sur deux étages. Chaque étage contient 10 éléments en longueur et 5 en largeur. Compte tenu des diffusivités thermiques et épaisseurs considérées, l'espacement  $d$  entre les éléments actifs est voisin de  $0,5 \text{ mm}$  comme nous l'avons calculé. Le nombre des éléments EC actifs ainsi que leur disposition n'est pas le fruit du hasard, il tient compte du volume total du fluide caloporteur à déplacer. Si ce volume est trop important, alors, compte tenu des chaleurs mises en jeu, l'effet sera atténué.

La figure [4.11](#) représente les connexions électriques du REA. Les éléments EC sont mis sous tension à l'aide de trois électrodes, l'une constitue une masse commune et les deux autres sont à une tension  $V$ . Cela permet d'appliquer une différence de potentiel électrique identique à tous les éléments actifs composant le REA.

### 4.3.2 Montage du régénérateur électrochlorique actif

L'assemblage des éléments EC actifs n'a pas été aisé et a nécessité plusieurs essais pour mettre au point le protocole de réalisation. En effet, la soudure de ces petits éléments, un à un, et de manière très rapprochée constitue une difficulté importante à surmonter. Des effets de température lors du soudage peuvent conduire notamment à des déformations mécaniques qui désolidarisent certains éléments de leur support, ce qui est particulièrement délicat à repérer et réparer pour les éléments au cœur de l'assemblage. Nous avons utilisé un four de soudure par refusion pour assembler les différents éléments.

Le procédé de fabrication comprend les étapes suivantes :

1. dépôt d'une très faible quantité de pâte à braser à la seringue sur le cuivre à chaque emplacement d'éléments EC actifs (condensateur C).
2. placement des condensateurs à la pince brucelle (1 rangée de 10 condensateurs).
3. refusion sur plaque chauffante à  $150 \text{ °C}$  pendant 2 à 3 min puis à  $250 \text{ °C}$  pendant 1 à 2 min.
4. répétitions (quatre fois) des étapes 1 à 3 pour obtenir 5 rangées de 10 condensateurs.
5. répétition des étapes 1 à 4 pour obtenir une deuxième plaque munie de 50 condensateurs.
6. superposition des 2 plaques de 50 éléments EC actifs, plus une plaque de cuivre au sommet.
7. refusion de l'ensemble au four à refusion (préchauffage 2 min à  $170 \text{ °C}$ , ensuite refusion 1 min à  $250 \text{ °C}$ ).

8. perçage des trous pour la connexion des fils d'alimentation électrique (diamètre de perçage 0,7 mm).
9. soudage des fils de connexions aux trois électrodes (fig. 4.11).

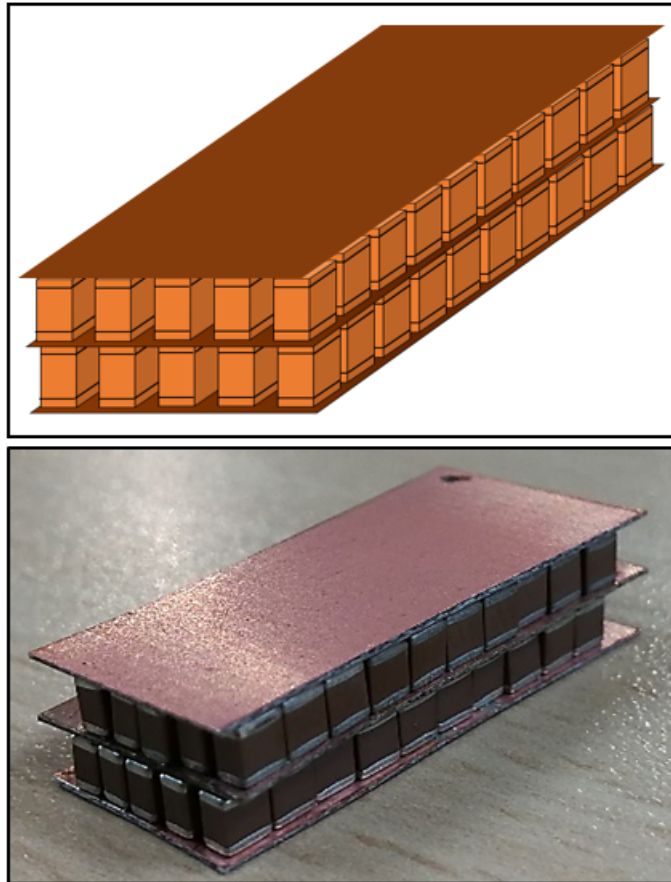


FIGURE 4.12 – Schéma et photo du Régénérateur Electrocalorique Actif.

Nous avons utilisé les matériaux et équipements suivants pour l'élaboration du REA :

- cartes cuivrées double face FR4 : résine époxyde renforcée de fibre de verre (12 x 29 mm), épaisseur totale = 300  $\mu\text{m}$ , épaisseur du film de cuivre = 18  $\mu\text{m}$ .
- pâte à braser : Sn 62%, Pb 36%, Ag 2%.
- plaque chauffante CORNING PC-400D.
- binoculaire x 1,5

Nous avons rencontré plusieurs difficultés lors de l'élaboration du REA. En particulier, celle liée à la petite taille des éléments EC actifs qui les rend laborieux à manipuler et à les

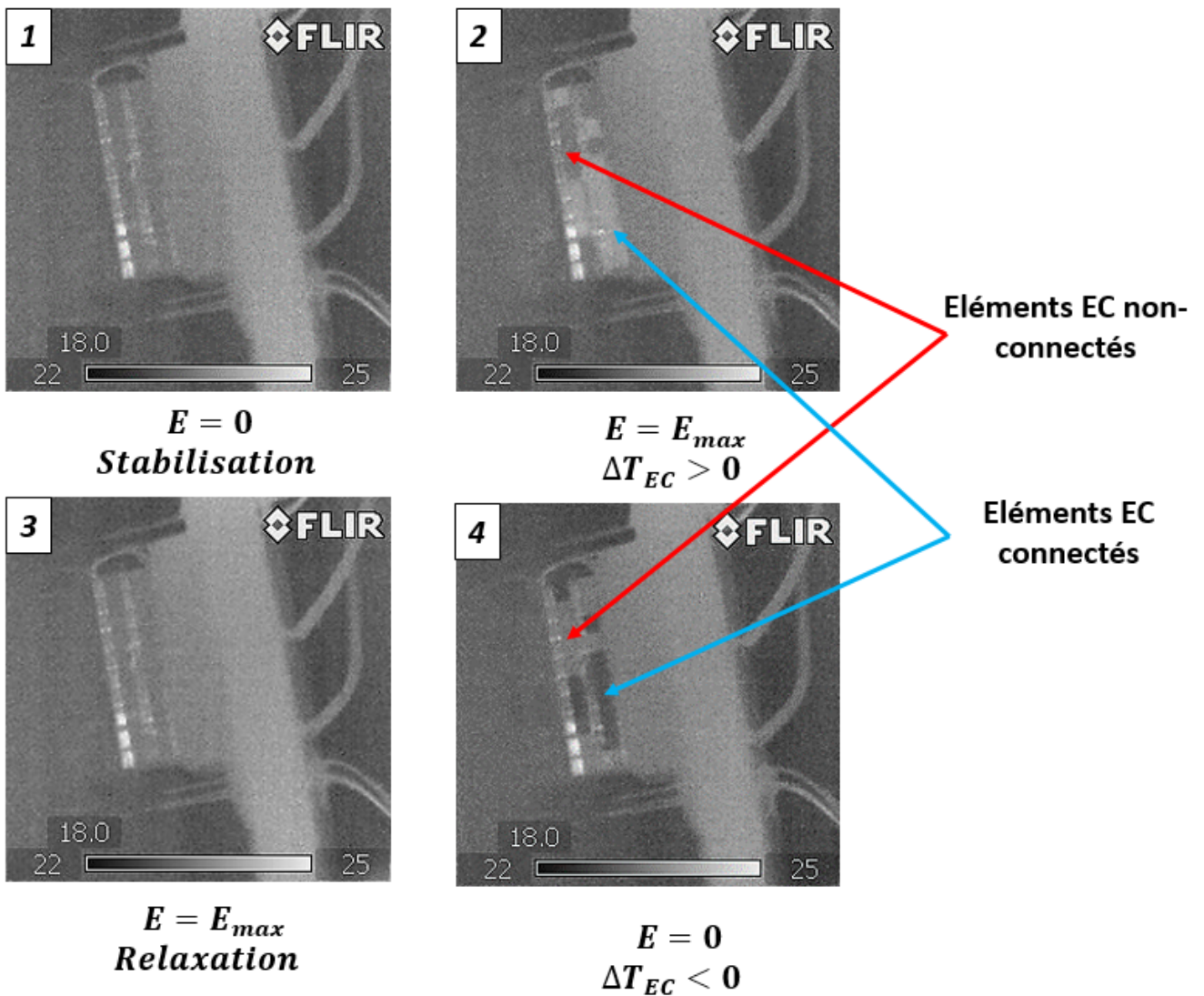


FIGURE 4.13 – Images obtenues avec une caméra infrarouge du premier REA construit. Certains éléments EC sont mal connectés et ne fonctionnent pas.

disposer correctement en respectant gap ( $d = 0,5$  mm) souhaité. L'autre difficulté réside dans le fait qu'il faut manipuler minutieusement les éléments EC actifs avec la pâte à braser afin d'éviter des courts-circuits dans l'un ou l'autre des 100 condensateurs.

La vérification du fonctionnement de tous les éléments actifs est réalisée à l'aide d'une caméra infrarouge. Elle permet d'observer la variation de température des éléments EC lors de l'application et la suppression du champ électrique au REA. Nous avons assemblé un premier REA, mais après les tests de vérification que nous avons effectués, nous avons observé des problèmes de connexion électrique dans un grand nombre d'éléments EC. La figure 4.13 présente les images infrarouges prises aux moments de l'application et de la suppression du champ

électrique. Nous pouvons remarquer que lors de l'application du champ, certains éléments EC se réchauffent, ce qui prouve qu'ils sont bien connectés électriquement. Cependant d'autres éléments EC ne changent pas de température révélant ainsi qu'ils ne sont pas connectés. Les mêmes éléments, dont la température a augmenté par application du champ électrique, se refroidissent quand nous supprimons le champ, tandis que les éléments EC non connectés restent à la température ambiante. Cette vérification est essentielle avant l'incorporation du REA dans la cellule et l'introduction du liquide caloporteur.

Nous avons élaboré un deuxième REA en prenant les précautions nécessaires pour éviter les courts-circuits. Le test de connexion électrique sur ce deuxième REA a confirmé que tous les éléments EC actifs sont bien connectés électriquement.

### 4.3.3 Caractérisation électrocalorique

Afin de caractériser les performances électrocaloriques du REA, nous avons utilisé, en plus de la caméra infrarouge, un thermocouple de type T placé sur la plaque cuivrée du REA (fig. 4.14). Ce thermocouple permet d'observer l'évolution de la température du système en fonction du temps lors de l'application et la suppression d'un champ électrique E.

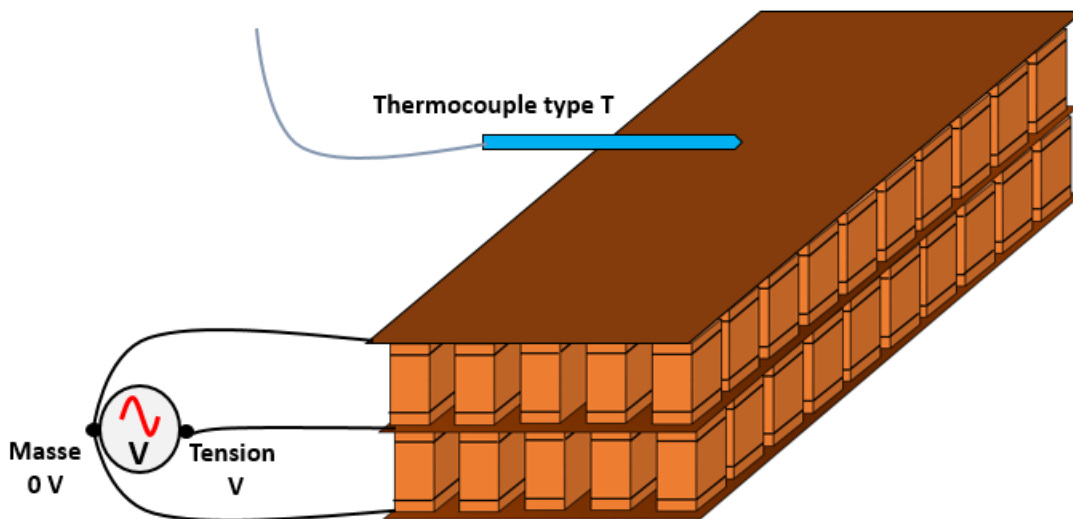


FIGURE 4.14 – Dispositif de mesure de l'effet EC dans le REA.

Lors d'un cycle application/suppression du champ électrique, nous avons enregistré la variation de la température du REA et réalisé parallèlement quelques clichés à l'aide de la caméra infrarouge (fig. 4.15). Avant l'application du champ électrique, nous attendons la stabilisation de la température du système, nous appliquons ensuite un champ électrique

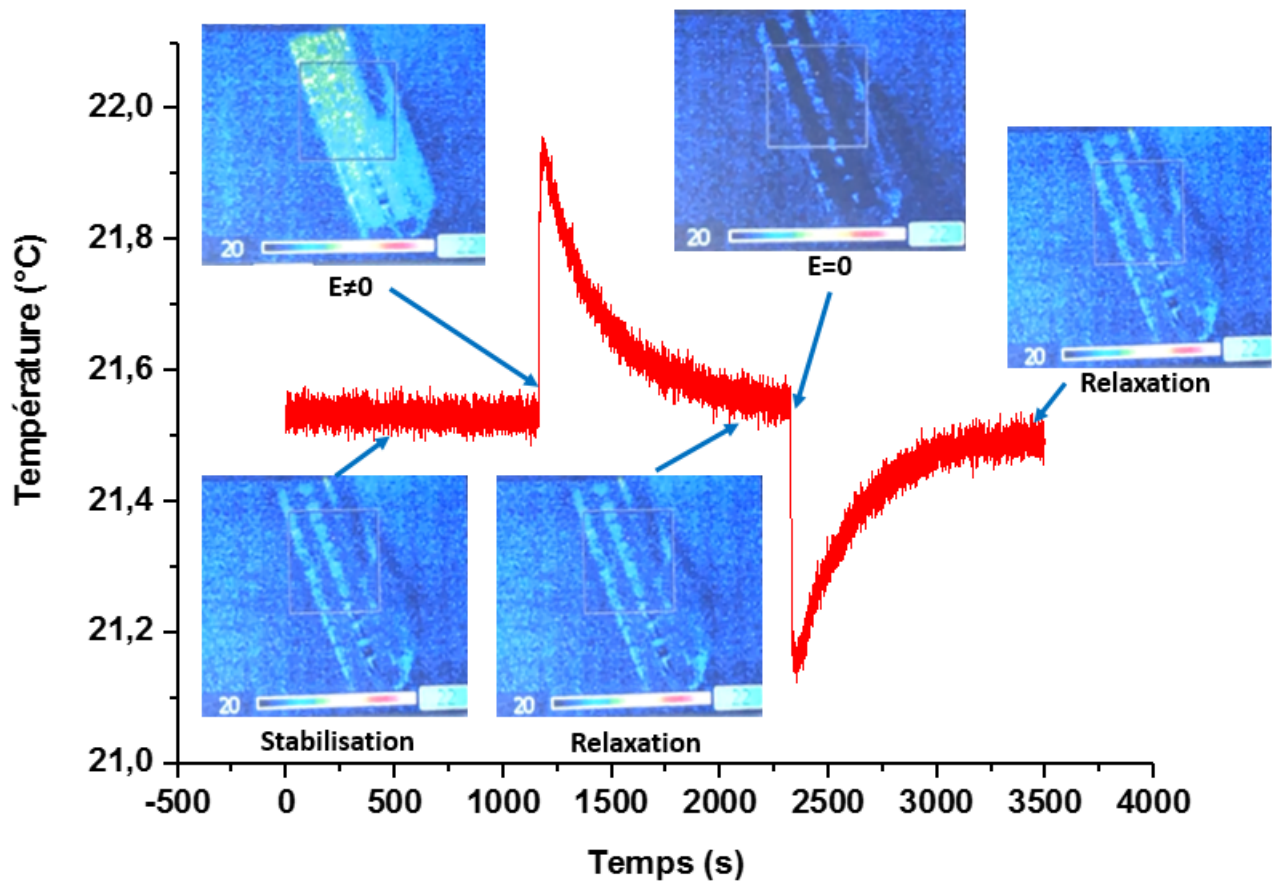


FIGURE 4.15 – Variation de la température dans le REA soumis à une tension électrique de 120 V .

Tension (V)	Champ électrique ( $V/\mu m$ )	$\Delta T_{EC}(K)$
80	12,3	0,35
110	16,9	0,35
120	18,4	0,4
140	21,5	0,45

TABLE 4.1 – Valeurs de  $\Delta T_{EC}$  du REA en fonction de la tension électrique appliquée.

d'intensité  $E = 20 V/\mu m$ , le REA se réchauffe et on observe que sa température augmente de  $0.4 K$ . Tout en maintenant le champ électrique appliqué, et après avoir attendu la relaxation thermique du système, le REA reprend sa température initiale. Ensuite, le champ électrique est supprimé, le REA se refroidit par effet électrocalorique, et sa température diminue de

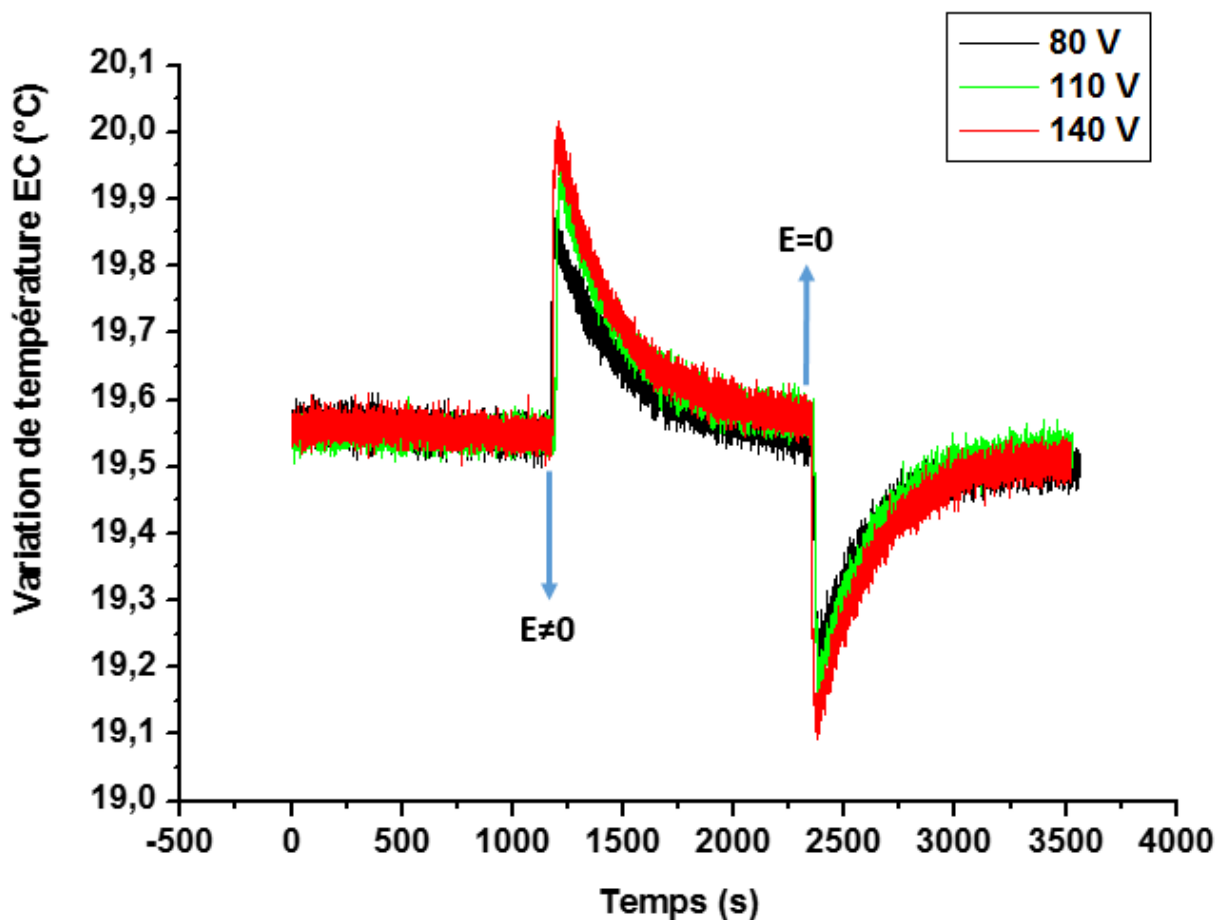


FIGURE 4.16 – Variation de la température EC dans le REA pour différentes valeurs du champ électrique appliqué.

0,4 K.

Les images en infrarouge montrent que l'ensemble des modules s'échauffent à l'application du champ (jaune/vert) et à l'inverse, deviennent plus froid que l'environnement (bleu sombre) au retrait du champ. Le changement de couleur de tous les éléments EC actifs prouve leur bonne connexion électrique avec le support (plaques cuivrées).

Les mêmes mesures de température ont été également effectuées pour différentes valeurs de la tension électrique appliquée. La figure [4.16](#) présente l'évolution de la température du REA en fonction du temps pour des tensions électriques (80, 110 et 140 V), ce qui correspond respectivement à une intensité du champ électrique de 12,3, 16,9 et 21,5  $V/\mu m$ . Les valeurs de la variation adiabatique maximum de la température EC pour les différentes valeurs de la tension électrique appliquée ont été relevées à partir de cette figure et sont reportées dans

le tableau 4.1.

## 4.4 Éléments constitutifs du démonstrateur

### 4.4.1 Cellule d'isolation

La cellule d'isolation a été dessinée à l'aide d'un logiciel de conception par ordinateur puis fabriquée par impression 3D (fig. 4.17). L'impression par filament n'ayant pas donné des résultats satisfaisants (problème d'étanchéité et manque de finition), nous avons utilisé une imprimante de résine photopolymérisable.

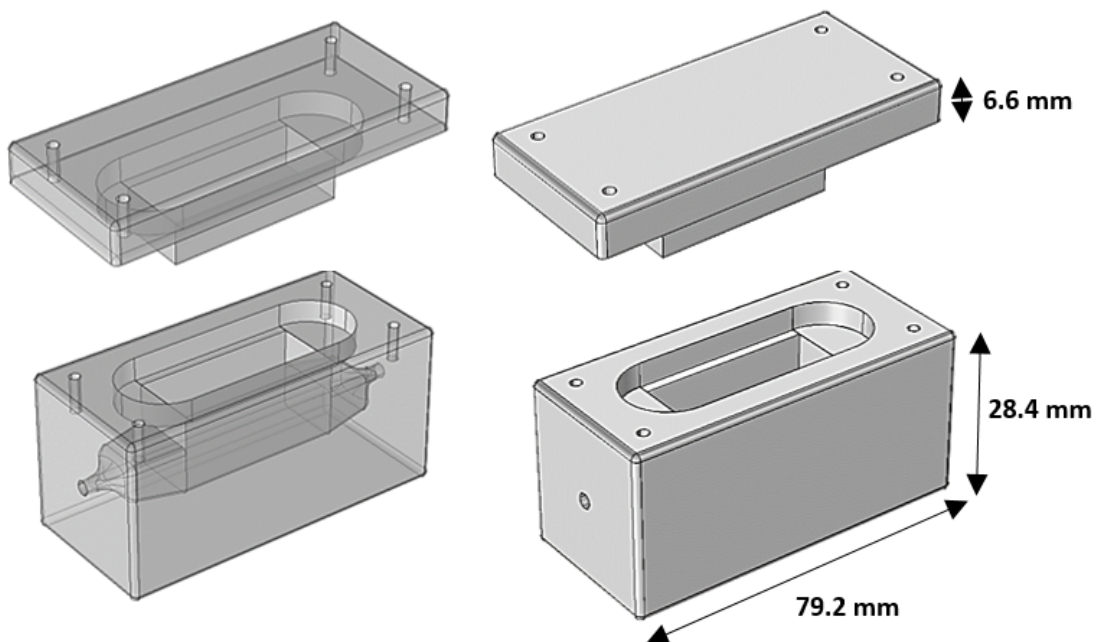


FIGURE 4.17 – Modèle 3D de la cellule d'isolation.

La fabrication du corps de la cellule en résine synthétique est plus aisée et présente certains avantages : l'impression est plus précise, ce qui permet de respecter les dimensions prévues dans le design 3D ; le corps en résine présente une isolation thermique relativement bonne (fig. 4.18). Un support de cellule a également été conçu pour maintenir une température de fonctionnement stable en utilisant la circulation d'un fluide régulé en température à l'aide d'un cryostat. Deux trous ont été taraudés dans les extrémités de la cellule pour fixer les raccords des flexibles contenant le fluide caloporteur. L'étanchéité à l'emplacement des raccords est assurée à l'aide de films de Téflon.

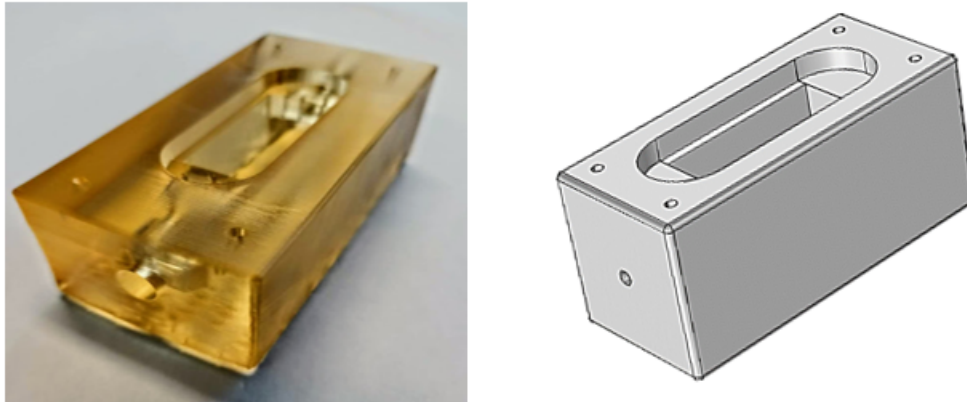


FIGURE 4.18 – Cellule d’isolation imprimée par imprimante 3D utilisant de la résine photopolymérisable.

#### 4.4.2 Système d’acquisition

Le contrôle et le suivi du processus nécessite une mesure de la température en plusieurs points de la cellule (fig. 4.20), avec un taux d’échantillonnage (nombre de mesure par seconde) suffisamment élevé pour pouvoir enregistrer l’évolution temporelle de la température. Nous avons utilisé des thermocouples (type T) d’un diamètre de 0,5 mm, ayant un temps de réponse de quelques fractions de seconde. Les différents thermocouples sont attachés au couvercle de la cellule (fig. 4.19).

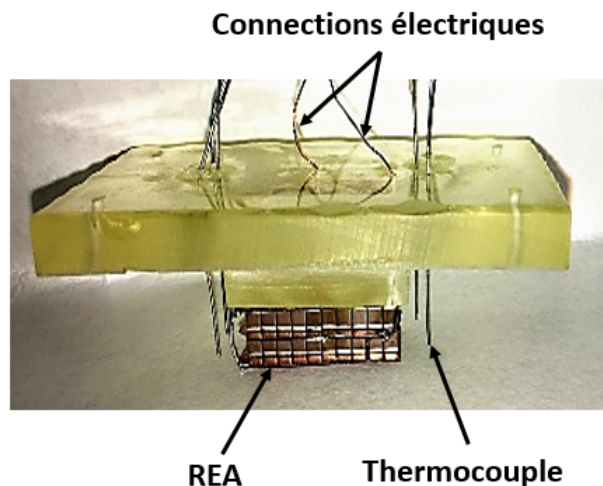


FIGURE 4.19 – Couvercle de la cellule accolé au REA. Disposition des connexions électriques et des capteurs de température intégrés.



#### 4.4. ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS DU DÉMONSTRATEUR

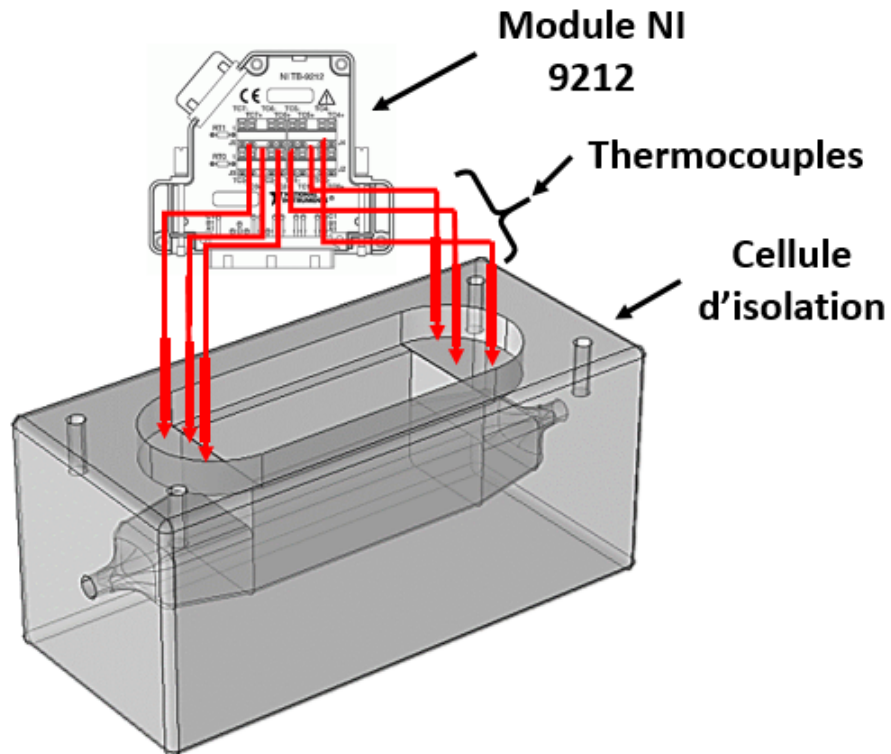


FIGURE 4.20 – Emplacement des thermocouples sur le régénérateur EC.

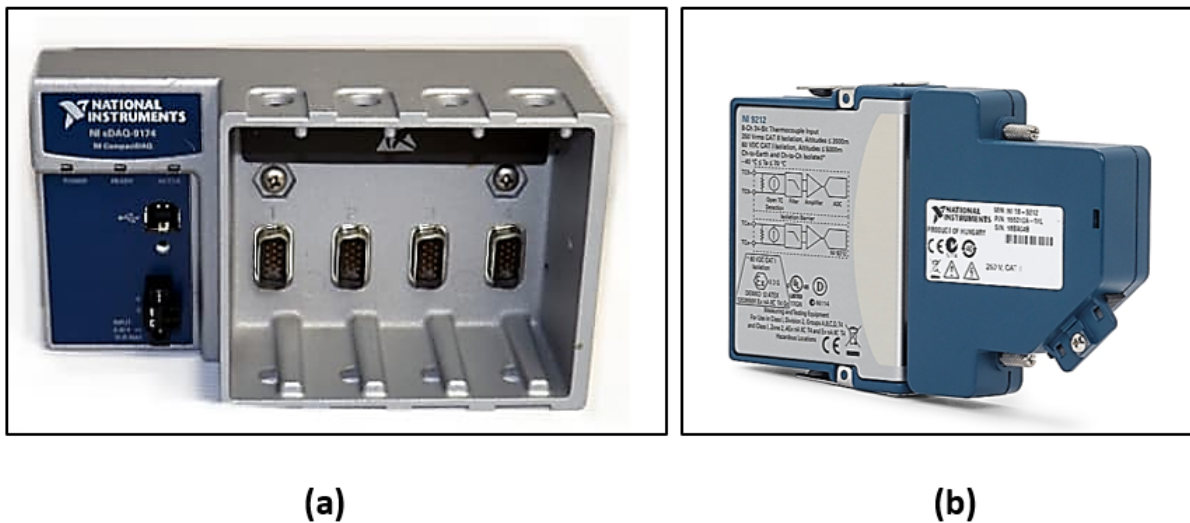


FIGURE 4.21 – Chassis COMPACTDAQ CDAQ-9174 (a), module d'acquisition NI 9212 (b).

L'acquisition numérique des signaux fournis par les capteurs de température est assurée

via un module NI 9212 (fig. 4.21(b)) intégré à un châssis COMPACTDAQ CDAQ-9174 (fig. 4.21(a)) fournis par NI Instruments. Ce module est relié via un port USB à un ordinateur qui permet le pilotage de l'expérience et l'enregistrement des données à l'aide du logiciel Labview (NI instruments).

### 4.4.3 Circulation du fluide

Dans notre dispositif, la circulation du fluide caloporteur est effectuée à l'aide d'une pompe péristaltique dont on peut inverser le sens de rotation donc le sens du flux. Nous avons opté pour une pompe péristaltique ISMATEC qui nous permet d'ajuster des paramètres importants tels que le volume, le débit et la vitesse d'écoulement. Ces paramètres, nécessaires pour l'optimisation de dispositif, peuvent être fixés via un bus série et une interface analogique.

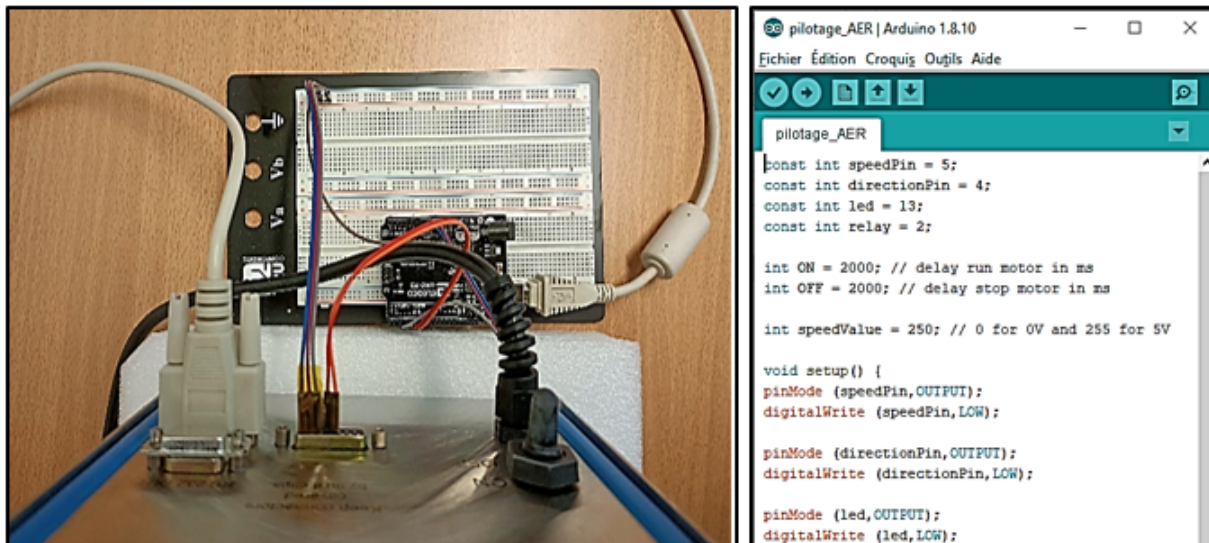


FIGURE 4.22 – Pilotage de la pompe et du champ électrique par microcontrôleur Arduino.

Bien que la pompe puisse être pilotée par l'envoi de commandes sur un port série, cette possibilité a été écartée pour des raisons pratiques. En effet, l'envoi des instructions et leur traitement nécessitent trop de temps et ne permettent pas un actionnement de la pompe en synchronisation avec l'application du champ électrique.

De la même manière, le contrôle de la tension électrique, appliquée au REA, via le pilotage d'une source de tension est trop lent. Nous avons donc opté pour l'utilisation d'un microcontrôleur Arduino, permettant, avec un programme que nous avons développé, l'envoi de signaux électriques pour le pilotage analogique de la pompe et le contrôle d'un relais pour l'application du champ électrique (fig. 4.22). Un programme sous Labview permet l'acqui-

#### 4.4. ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS DU DÉMONSTRATEUR

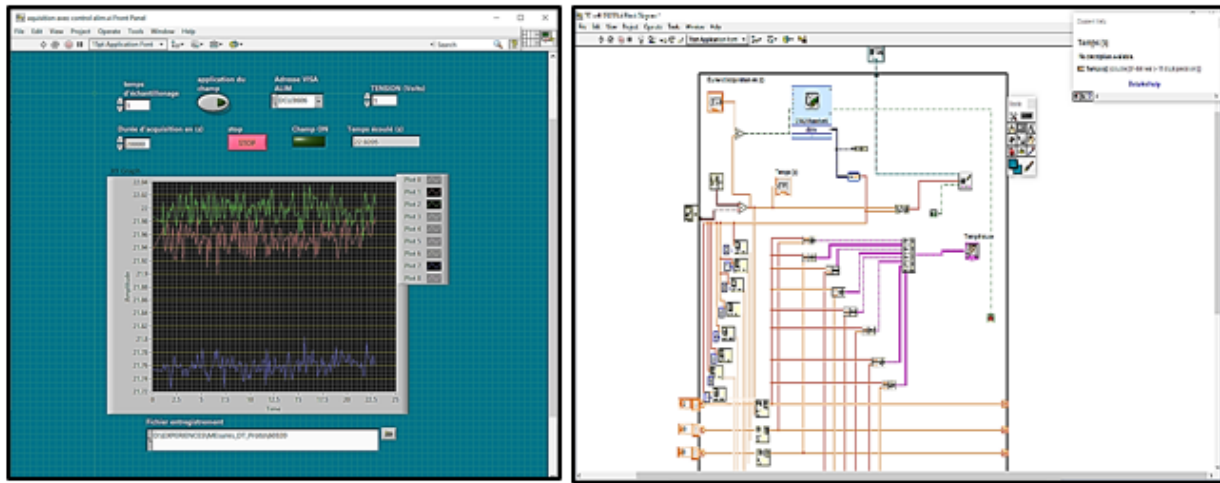


FIGURE 4.23 – Acquisition et enregistrement des signaux de température via un programme Labview : vue de la face avant et du diagramme du programme réalisé.

Tension de pilotage (V)	Débit ( $ml/s$ )
1	0,25
2	0,37
3	0,5
4	0,6
5	0,62

TABLE 4.2 – Tensions de pilotage de la pompe et valeurs du débit volumique correspondant.

tion et l'enregistrement des signaux délivrés par les différents capteurs de température (fig. 4.23).

Afin de bien contrôler le débit et le volume du fluide caloporteur déplacé par la pompe, nous avons effectué une calibration de la pompe. Cette calibration permet de déterminer la relation entre le débit volumique du fluide caloporteur et la tension électrique de commande de la pompe.

Le tableau 4.2 présente les valeurs de la tension de pilotage de la pompe de 1 à 5 V (la vitesse de rotation de la tête de la pompe est proportionnelle à cette tension) et les valeurs du débit volumique correspondantes. La figure 4.24 montre l'évolution de cette tension en fonction du débit et la courbe d'ajustement correspondante.

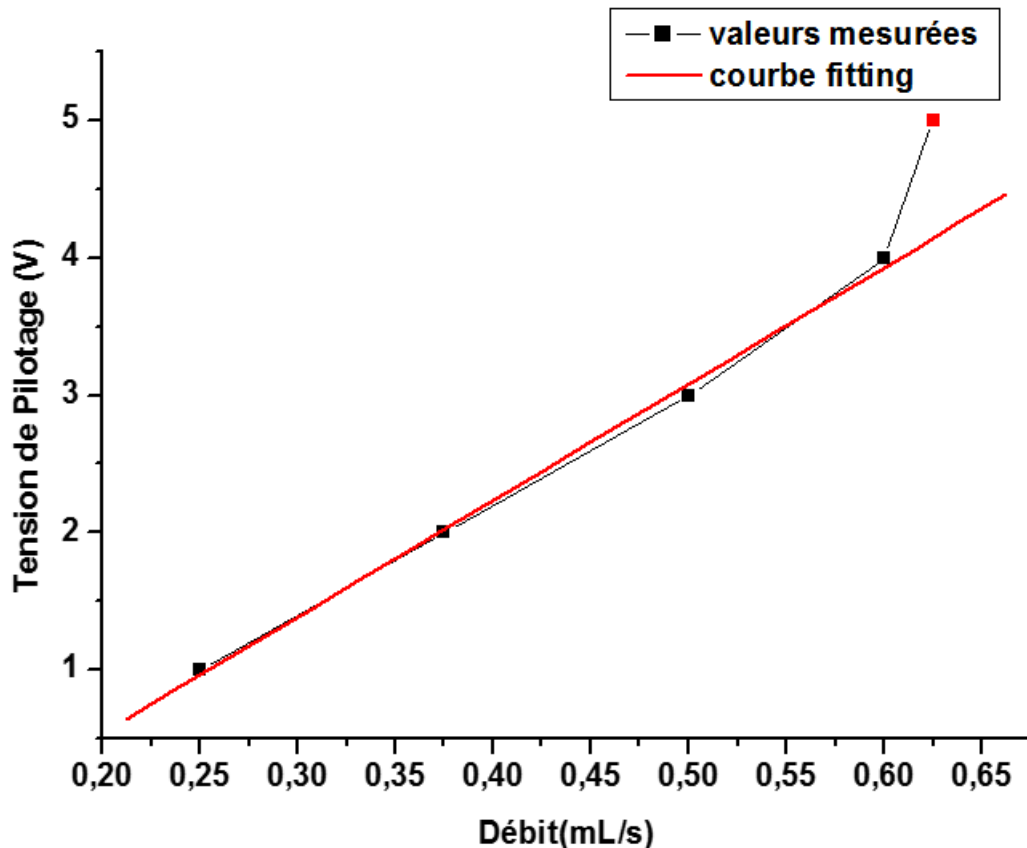


FIGURE 4.24 – Débit volumique de la pompe en fonction de la tension appliquée. La ligne continue représente l’ajustement numérique.

#### 4.4.4 Miniaturisation du dispositif

La figure 4.25 présente le schéma général de notre démonstrateur de réfrigération EC, y figurent les différents composants du prototype : système d’acquisition (ordinateur, thermocouples, module NI), REA, microcontrôleur, source de tension continue, amplificateur, relais et système hydraulique (pompe, tuyaux, raccords). Une photo d’ensemble du démonstrateur est présentée sur la figure 4.26.

Notre prototype se distingue des autres démonstrateurs, qui utilisent la même technique d’échange de chaleur (mouvement de fluide caloporteur), en particulier, par la disposition des éléments EC actifs du REA. En effet, nous avons fait le choix de positionner tous les éléments EC actifs de telle manière qu’ils soient en contact direct avec le fluide caloporteur lors de ses déplacements aller-retour dans le REA. Tandis que dans les autres prototypes [52], les éléments actifs sont groupés en paquets, ce qui diminue la surface de contact avec le

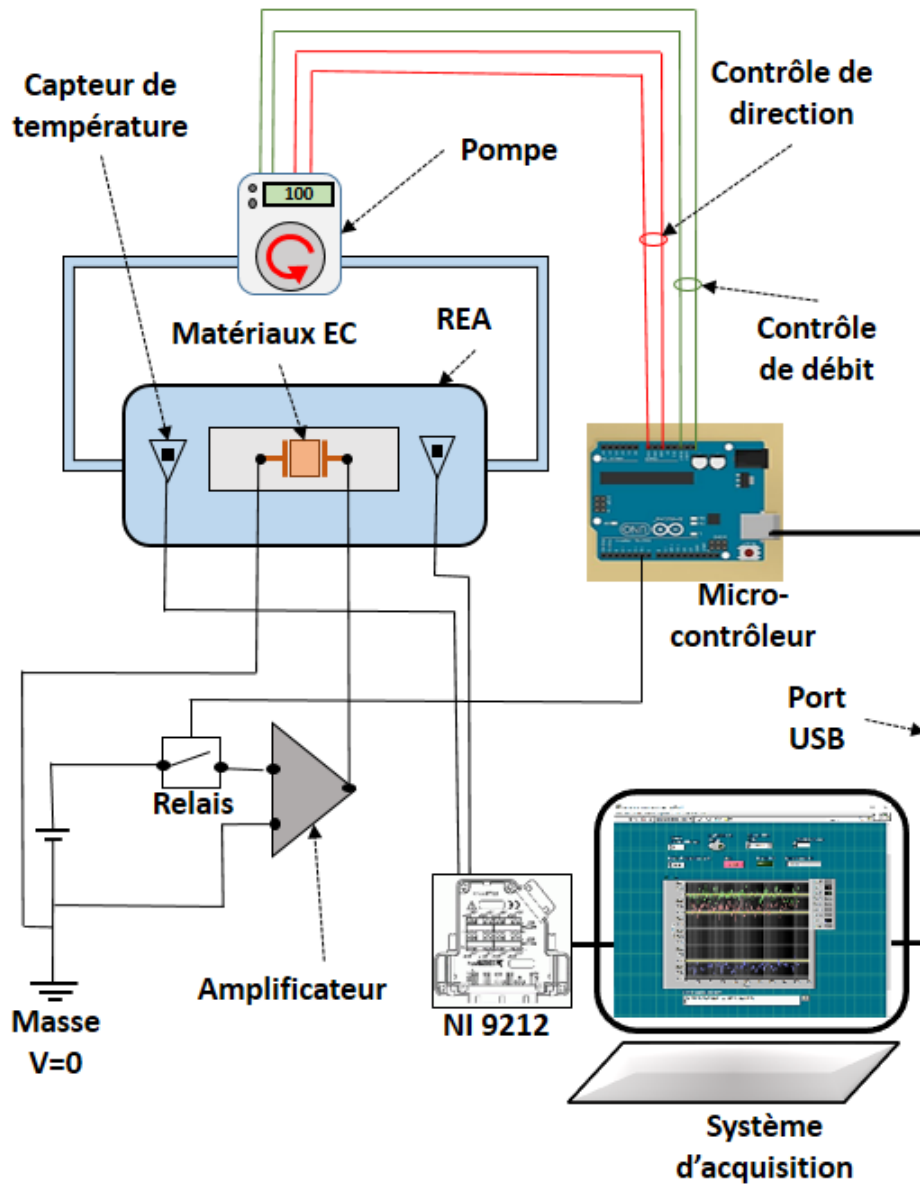


FIGURE 4.25 – Représentation schématique du démonstrateur.

fluide caloporteur.

Il est conçu pour permettre une grande liberté d'ajustement des paramètres impliqués dans le cycle de réfrigération. L'utilisation d'un microcontrôleur (Arduino) permet un contrôle précis de la source de tension électrique et sa synchronisation en s'affranchissant d'un contrôle par logiciel qui en ralentit la réponse globale du système et donc la plage de fréquence exploitable.

#### 4.4. ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS DU DÉMONSTRATEUR

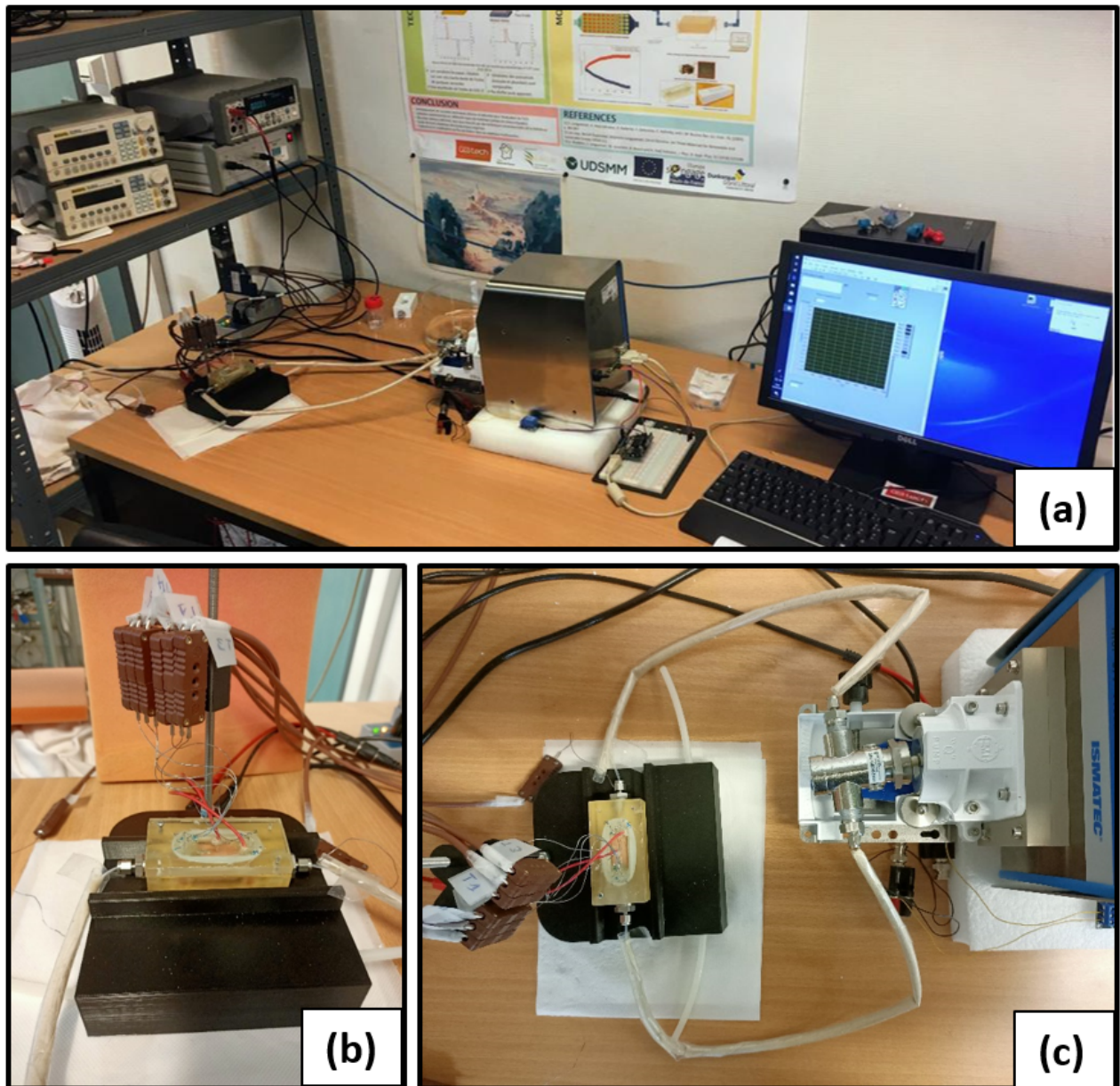


FIGURE 4.26 – Démonstrateur : Vue globale (a) ; de Face (b) ; de haut montrant le circuit de pompage (c).

Notre dispositif peut être utilisé comme un banc d'essai pour évaluer la performance électrocalorique de différents matériaux EC avec différentes structures (films minces, multicouches et massives).

## 4.5 Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé quelques essais avec le dispositif développé afin de valider le principe de la réfrigération par effet électrocalorique. Les deux figures 4.27 et 4.28 montrent l'évolution de la température aux deux extrémités de la cellule avec deux paramétrages différents. On remarque qu'après plusieurs cycles, un gradient de température apparaît entre les deux extrémités de la cellule, conformément à nos attentes et nos simulations. Le résultat est très encourageant comparés aux autres démonstrateurs réalisés à travers le monde.

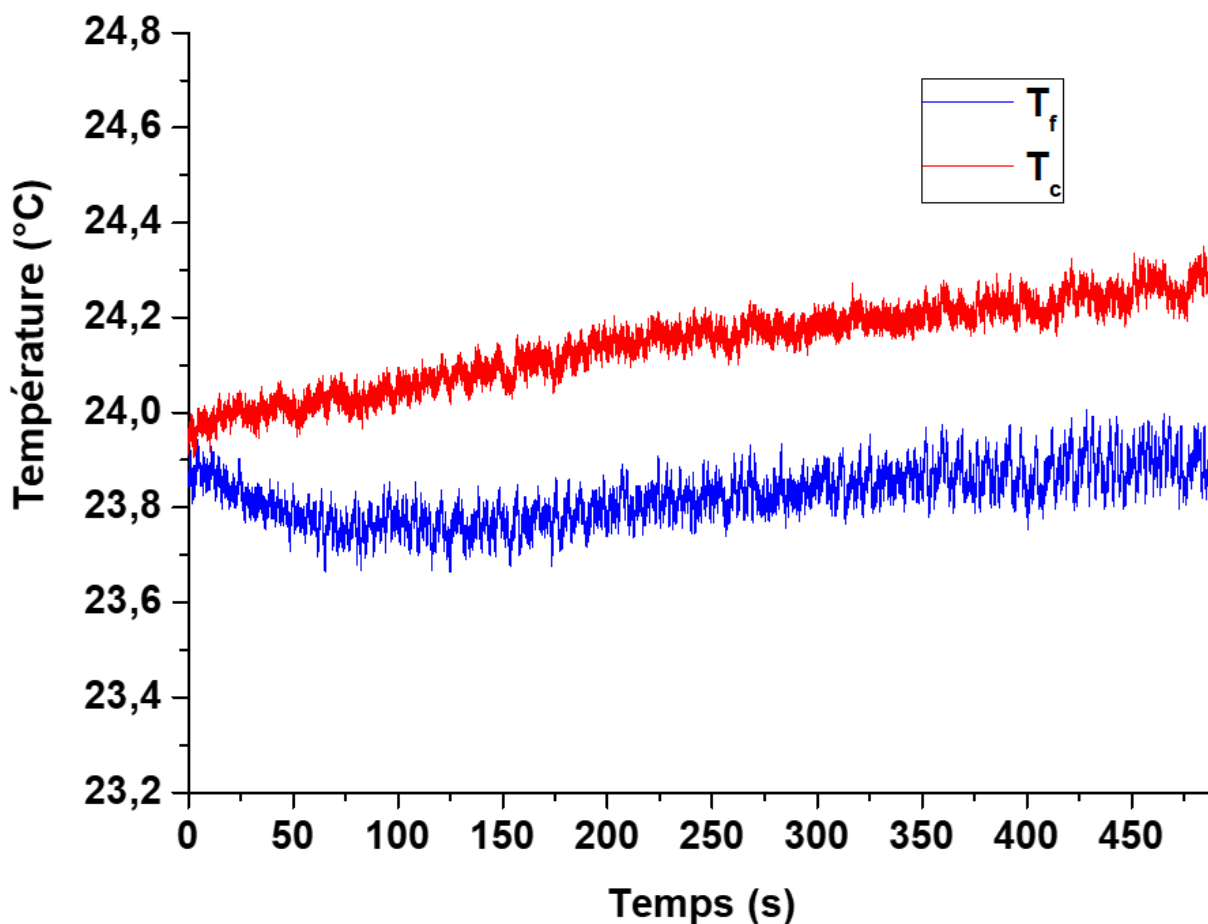


FIGURE 4.27 – Évolution de la température des deux extrémités du régénérateur en fonction du temps, sous une tension de 120V, avec une période de 4 s et un volume déplacé par cycle de 3,3 ml.

Lors de la mise en oeuvre des expériences avec ce dispositif, nous avons été confrontés à plusieurs difficultés. L'une concerne l'étanchéité du système au niveau des raccords hydrauliques et du couvercle de la cellule. L'existence de bulles d'air dans le liquide réduit la

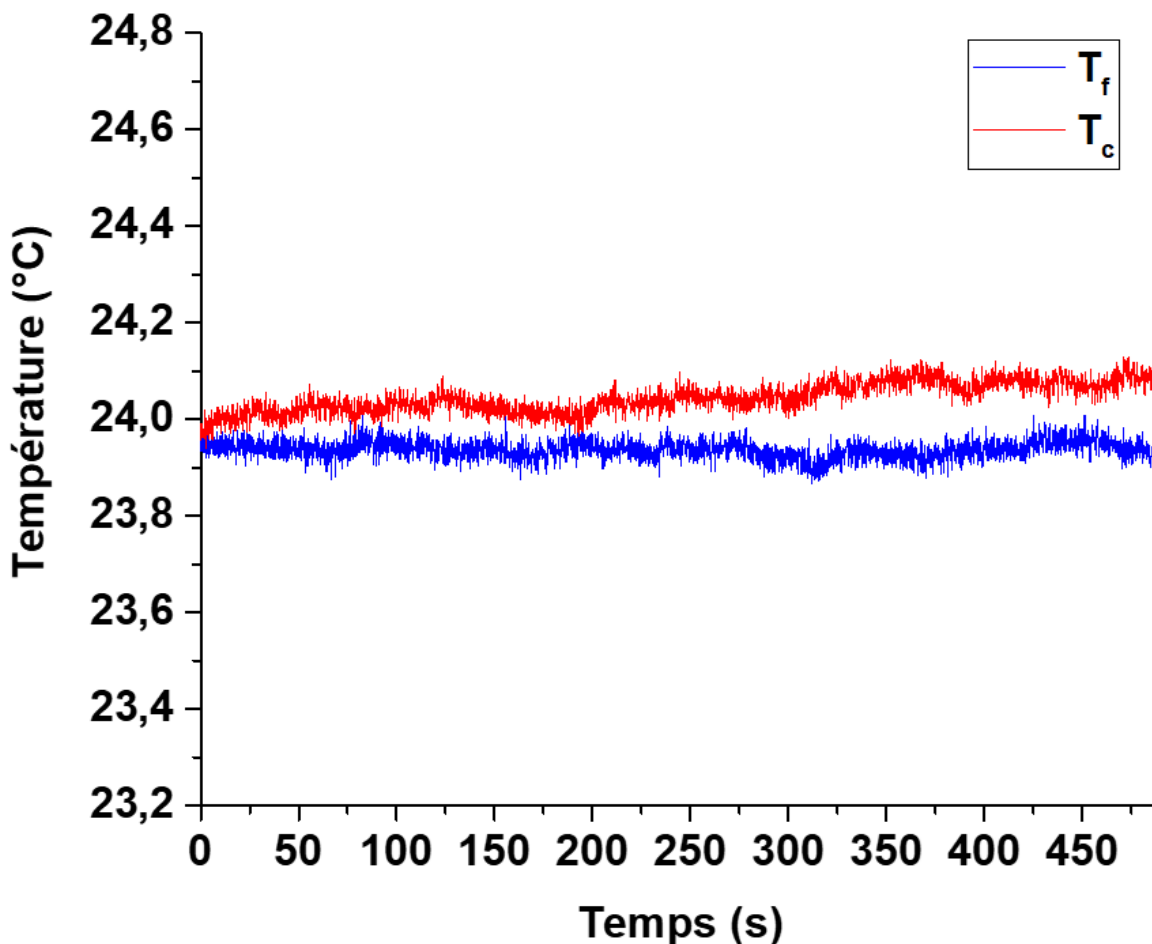


FIGURE 4.28 – Évolution de la température des deux extrémités du régénérateur en fonction du temps, sous une tension de 120 V, avec une période de 2 s et un volume déplacé par cycle de 2,4 ml.

qualité des échanges thermiques entre les éléments EC actifs et le fluide caloporteur. Par conséquent, avant chaque expérience et après le remplissons la cellule par le fluide caloporteur (huile de silicone), il était nécessaire de purger les bulles d'air à l'aide de la pompe en mode manuel. Une autre difficulté a trait à la stabilisation de la température du système : avant de mettre en marche le dispositif, il faut s'assurer que la température soit homogène dans tous les points de la cellule, ce qui peut constituer une gageure. Pour cela, nous avons utilisé un compartiment en polystyrène dans laquelle nous avons placé la cellule du prototype afin de mieux isoler thermiquement le dispositif et éviter ainsi l'influence des variations de température dans la salle de manipulation. Nous pouvons observer sur la figure [4.27](#) que la température de la salle augmente et affecte le gradient thermique entre le réservoir chaud et



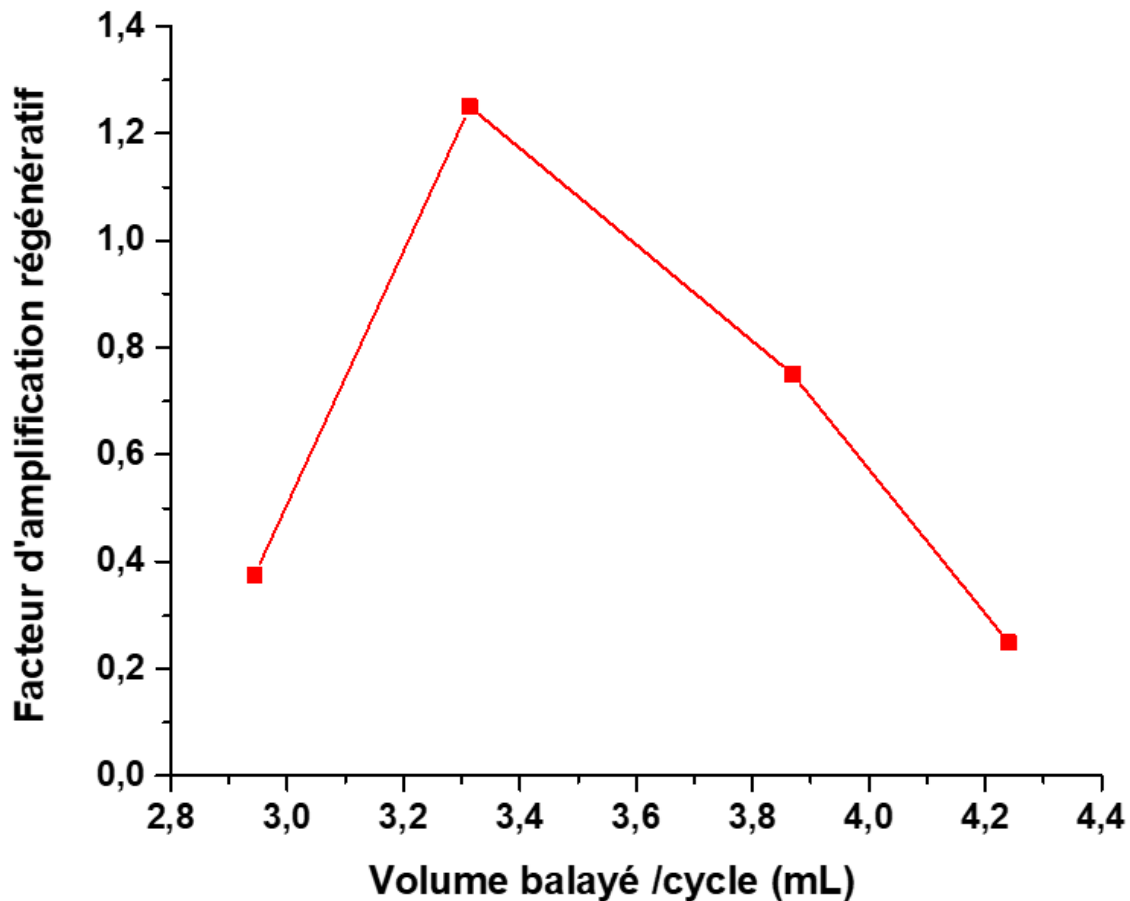


FIGURE 4.29 – Évolution du facteur d'amplification régénératif en fonction du volume du fluide caloporteur déplacé par cycle, pour une fréquence de  $f = 0,25$  Hz.

le réservoir froid du dispositif.

Nous avons effectué une première étude des performances du démonstrateur. D'abord, nous avons considéré l'effet du débit volumique de pompage du fluide caloporteur sur les performances. La figure 4.29 présente l'évolution du facteur d'amplification régénératif (Eq. 4.14) en fonction du volume du fluide caloporteur pendant un cycle thermodynamique, à une fréquence fixe de  $f = 0,25$  Hz. L'évolution du facteur d'amplification présente un maximum de performance pour un volume déplacé par cycle de 3,3 mL, ce maximum représente le point optimal de performance correspondant à la fréquence de  $f = 0,25$  Hz.

Nous avons également fait varier le débit volumique de pompage du fluide caloporteur en fixant une autre valeur de la fréquence ( $f = 0,5$  Hz). La figure 4.30 représente l'évolution du facteur d'amplification régénératif en fonction du volume du fluide caloporteur pendant un cycle thermodynamique. Pour cette fréquence, un maximum a été observé pour un un

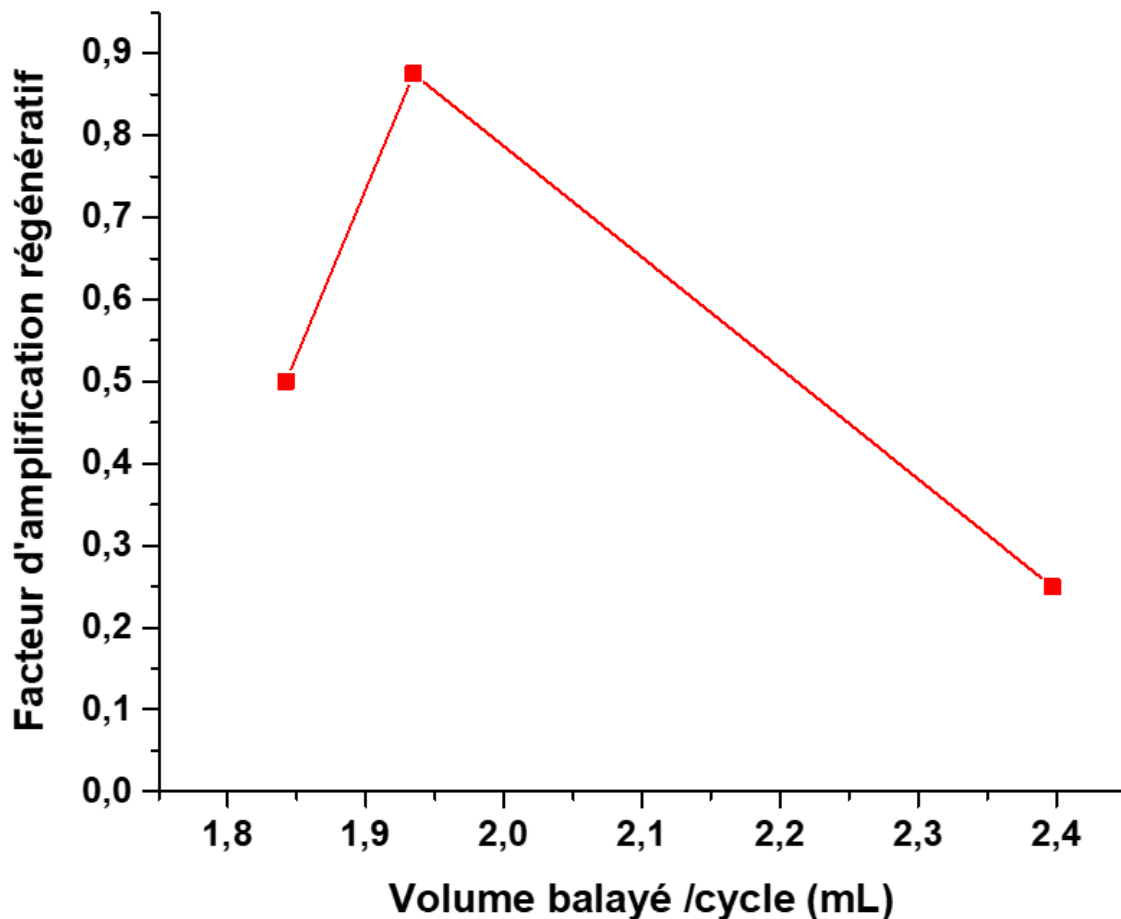


FIGURE 4.30 – Évolution du facteur d’amplification régénératif en fonction du volume du fluide caloporteur déplacé par cycle, pour une fréquence de  $f = 0,5$  Hz.

volume déplacé du fluide caloporteur par cycle de 1,95 ml.

La performance optimale du prototype correspondent au point de compromis entre la fréquence du cycle thermodynamique et le volume du fluide caloporteur déplacé au cours de ce cycle. La qualité de l’échange thermique entre l’REA et le fluide caloporteur dépend de la fréquence et du volume du fluide déplacé. Aux fréquences élevées, la chaleur a besoin d’un plus petit volume de fluide caloporteur pour se diffuser et être ensuite transportée. En revanche, à basse fréquence, la chaleur a plus de temps pour se diffuser dans un plus grand volume de fluide caloporteur. Ceci explique le fait que le point de performance optimal pour la fréquence  $0,25$  Hz est observé pour un volume de fluide caloporteur déplacé par cycle ( $3,3$  ml/cycle) supérieur au volume du point de performance optimal de la fréquence  $0,5$  Hz ( $1,95$  ml/cycle).

Ces premiers résultats montrent le rôle important, dans les performances du dispositif,

---

des deux paramètres que sont le volume de fluide déplacé et la fréquence de l'application du champ (et du balayage du fluide). Nous pouvons ajuster ces paramètres afin d'améliorer la performance. Celle-ci est généralement évaluée à travers une grandeur, appelée facteur d'amplification régénératif, définie comme le rapport entre le gradient de température réalisé dans le démonstrateur et la variation adiabatique de la température électrocalorique dans le matériau utilisé. Nous sommes parvenus à obtenir un  $\Delta T_{span}$  de 0,5 K pour un effet électrocalorique de 0,3 K sous 120 Volts, soit un facteur d'amplification de 1,3, c'est à dire une performance supérieure ou égale à d'autres dispositifs utilisant ces éléments actifs commerciaux [55]. Nous estimons qu'en augmentant les tensions appliquées et en affinant les paramètres expérimentaux, cette performance pourrait encore être améliorée.

Le tableau 4.3 présente les différents démonstrateurs de refroidissement EC existants. On peut remarquer que parmi les démonstrateurs utilisant  $BaTiO_3$  sous forme MLC, leur facteur régénératif ne dépasse pas 1. Par contre dans notre prototype, nous avons pu atteindre un facteur régénératif de 1,3. Nous pensons qu'en augmentant les tensions appliquées et en affinant les paramètres expérimentaux, ces performances pourraient être encore améliorées.

## Conclusion

Ce démonstrateur de réfrigération électrocalorique est, à notre connaissance, le premier réalisé en France.

Il complète la dizaine de démonstrateurs réalisés à ce jour dans le monde. Les premiers résultats valident les choix que nous avons faits quant aux technologies et aux solutions proposées. Il permet de montrer que la réfrigération exploitant un effet électrocalorique est possible, comme alternative à terme, aux techniques de réfrigération conventionnelles mettant en œuvre des fluides frigorigènes ayant un impact négatif sur l'environnement. A ce stade, on peut considérer un niveau de maturité TRL-4. Par ailleurs, à l'exception de la pompe qui peut être remplacée par une autre moins chère, tous les autres composants du prototype sont disponibles avec un faible coût (par exemple : un élément EC actif vaut moins d'un Euro).

Ce démonstrateur a cependant été pensé dès le départ pour permettre un grand nombre d'ajustement des nombreux paramètres intervenant dans le cycle de réfrigération : il permet en effet l'ajustement de l'intensité du champ électrique, du débit et de la vitesse d'écoulement et donc de la fréquence du cycle. De par le mode de pilotage, par microcontrôleur, une grande liberté est permise quant à la synchronisation est plus globalement l'évolution temporelle du champ appliqué au cours d'un cycle. Utilisé ici pour un cycle de Brayton, il pourrait aussi être utilisé pour d'autres types de cycle. Par ailleurs, il permet aussi de tester et optimiser

Année	Technique de transfert de chaleur	Matériau EC	E ( $V/\mu m$ )	$F_{ar}$	Ref.
1992	Rotation de fluide	$PbSc_{0,5}Ta_{0,5}O_3$ (massif)	6	2	[38]
2012	Translation de solide	$BaTiO_3$ (films épais)	30	-	[46]
2013	Cascade	$PMN \sim PT70/30$ (films épais)	1.2	-	[47]
2013	Translation de fluide	$BaTiO_3$ (MLC)	30	0.89	[49]
2014	Translation de solide	$PVDF(TrFE)$ (MLC)	160	2.4	[39]
2014	Rotation de solide	$BaTiO_3$ (MLC)	25	0.8	[50]
2015	Translation de fluide	$PMN \sim 10PT$ (film épais)	5	3.6	[51]
2015	Translation de fluide	$PMN \sim 8PT$ (MLC)	0,1	15	[52]
2016	Translation de solide	$Zr - BTO$ (MLC)	0.2	0.24	[53]
2017	Translation de solide	$P(VDF - TrFE - CFE)$ (MLC)	66.7	0.77	[54]
<b>2020</b>	<b>Translation de fluide</b>	$BaTiO_3$ (MLC)	<b>18.4</b>	<b>1.3</b>	<b>Ce travail</b>

TABLE 4.3 – Performances des prototypes de réfrigération EC existants à ce jour.

d'autres composants :

- Le design est tel qu'il n'est pas difficile de changer le matériau électrocalorique : on peut ainsi tester d'autres matériaux (nouvelles céramiques, matériaux multicouches) dans des conditions pratiques ;
- L'assemblage des éléments est aussi important pour favoriser l'échange de chaleur tout en maintenant une perte de charge minimale. Dans notre travail, les éléments électrocaloriques sont alignés. On peut aussi imaginer des situations où un écoulement rectiligne du fluide n'est pas possible. Notre dispositif permet ce genre d'étude ;
- Enfin, le fluide caloporteur, pour la technique de régénérateur retenue, joue un rôle crucial. Il faut un fluide diélectrique peu visqueux et bon conducteur thermique. Notre dispositif peut aussi contribuer au développement de fluide plus efficient, par exemple des nanofluides.

Ainsi, notre démonstrateur, au delà de montrer la possibilité d'exploiter l'effet électro-

---

calorique pour réfrigérer, peut aussi être envisagé comme un banc d'essai des composants intégrés dans ces dispositifs.

# Discussion générale

Dans ce projet, nous avons abordé deux aspects fondamentaux pour le développement de la réfrigération électrocalorique. Une première partie du travail est consacrée à la question relative au développement de matériaux électrocaloriques performants, la seconde partie étant elle dédiée aux solutions technologiques pour la mise en œuvre de l'effet électrocalorique pour les applications de réfrigération.

Depuis une vingtaine d'année, les propriétés électrocaloriques d'une très grande variété de matériaux ont été étudiées. Certains de ces matériaux étaient déjà connus pour d'autres propriétés et applications, d'autres ont été synthétisés avec l'objectif de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques et le rôle de la structure microscopique sur l'effet électrocalorique, en vue d'obtenir des matériaux électrocaloriques toujours plus performants. Ainsi, on peut se rendre compte que les polymères et les films minces sont les matériaux qui présentent les effets électrocaloriques les plus importants. Ceci tient au fait qu'ils peuvent supporter des champs électriques plus intenses, ou, en d'autres termes, ils possèdent une rigidité diélectrique plus importante.

Toutefois, s'il l'on souhaite exploiter ces matériaux dans un dispositif de réfrigération, on se rend compte que ceux-ci ne sont pas forcément adaptés : les polymères bien qu'ayant un effet électrocalorique important (jusqu'à 21 K pour le Terpolymère P(VDF-TrFE-CTE) [71]), ils ont un coefficient électrocalorique faible, dû au champ très important qu'il faut appliquer. Par ailleurs, un phénomène de vieillissement limite rapidement les performances au cours des cycles de réfrigération. Enfin, leur conductivité thermique est faible, ne facilitant pas les échanges de chaleur avec l'extérieur, ce qui est préjudiciable pour les applications. S'agissant des films minces, les effets électrocaloriques sont aussi très importants car les champs appliqués peuvent être très élevés pour des tensions électriques appliquées faibles, mais, dans ce cas, c'est le faible volume de matériau qui ne permet pas d'échanger des quantités de chaleur suffisante. Par ailleurs, le fait qu'ils sont déposés sur un substrat limite également les échanges de chaleur au cours d'un cycle de réfrigération, car une partie de la

---

chaleur diffuse dans le substrat.

Les céramiques ont été ces dernières années l'objet d'une grande activité de recherche. La simplicité de leur synthèse et de leur mise en forme permet en effet d'explorer beaucoup de possibilités. Les céramiques les plus performantes du point de vue de leurs propriétés électrocaloriques sont à base de plomb. De nombreux travaux visent donc à obtenir des céramiques sans plomb performantes afin de répondre et être conforme aux directives RoHS et préserver l'environnement. Dans cette optique, beaucoup d'études se sont intéressées aux céramiques à base de titanate de baryum, qui est un matériau ferroélectrique bien connu et largement étudié pour ses propriétés ferroélectriques notamment. Toutefois, l'effet électrocalorique du titanate de baryum reste modeste (environ 1K) et est très localisé autour de la température de transition ferroélectrique/paraélectrique, à 130°C. De nombreux travaux se sont donc intéressés à l'effet de la substitution dans la structure pérovskite du titanate de baryum des atomes de baryum ou titane pour en modifier les propriétés électrocaloriques. Globalement, ces substitutions peuvent permettre d'avoir un effet plus important pour une large gamme de température, et de décaler les températures où l'effet est maximum vers des températures plus basses. C'est un résultat important car pour les applications, l'effet doit être le plus grand au voisinage des températures d'utilisation.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la substitution du baryum par du samarium dans les sites A de la structure pérovskite  $ABO_3$  du titanate de baryum. Plusieurs travaux précédents avaient en effet mis en évidence un décalage de la température du maximum de l'effet vers des températures plus faibles. Pour le samarium une seule étude avait été publiée, pour un seul taux de substitution. Il nous est donc paru intéressant de faire une étude plus complète et de vérifier si cette substitution par du samarium constituait une piste intéressante pour l'élaboration de nouvelles céramiques performantes. Les premiers résultats obtenus nous ont confirmé l'obtention d'une structure pérovskite jusqu'à des taux de substitution de 6 %. Les caractérisations électriques et thermiques ont mis en évidence un décalage des températures de transition vers les températures plus basses (50 ° C pour le taux de 6 %). Ce résultat a pu être confirmé par les mesures directes de l'effet électrocalorique obtenues à partir de la mesure du flux de chaleur absorbé et évacué lors de l'application ou du retrait du champ électrocalorique.

Cependant, ces mesures n'ont pas pu être réalisées pour des champs électriques élevés, pour des raisons pratiques. Il faudrait donc les compléter en amincissant les échantillons pour pouvoir appliquer des champs plus importants, comparables à ce que l'on peut obtenir dans la littérature. Toutefois, à ce stade de notre étude, si l'on note qu'une diminution des températures de transition est clairement visible, le coefficient électrocalorique estimé pour des champs faibles reste comparable à ceux déjà disponibles avec d'autres substitutions. Il

---

faudrait bien sûr confirmer ce résultat avec des mesures en champ électrique plus élevés. D'autres substitutions peuvent aussi être envisagées, notamment avec d'autres substances que des terres rares. Des travaux récents ont par exemple montré qu'il est possible d'obtenir un effet électrocalorique important, de l'ordre de 4.5 K sur des céramiques de BaTiO<sub>3</sub> où l'ion de titane Ti a été substitué avec du zirconium Zr [82]. Ce résultat est particulièrement intéressant, car outre la performance intrinsèque de ce matériaux, il ne nécessite pas de terres rares qui augmentent rapidement le coût d'élaboration.

Une autre piste de développement s'agissant des matériaux concerne leur géométrie. Dans nos travaux, nous nous sommes intéressés à des céramiques massives, ne permettant pas l'application de champ électrique important. Il s'agit d'un problème fondamental lorsqu'on s'intéresse aux applications. L'utilisation d'échantillons plus minces permet de palier à ce problème mais on est alors confronté à la masse trop faible des échantillons. La parade consiste alors à fabriquer des empilements de couches épaisses de quelques microns qui permettent d'appliquer un champ important à une grande quantité de matériau. Le nombre d'études reste encore modeste à ce sujet, mais il s'agit d'un sujet dont l'intérêt est grandissant dans la communauté scientifique (à l'instar des travaux de Defay et al. [119]).

La deuxième partie de la thèse a été consacrée à la mise au point d'un démonstrateur de réfrigération électrocalorique. En effet, il s'agit d'une étape essentielle dans le développement d'une nouvelle technologie. Comme nous venons de le préciser, le matériau électrocalorique joue un rôle central dans un tel dispositif. Ses propriétés électrocaloriques sont cruciales, mais pas uniquement, il y a de nombreux autres paramètres qui interviennent dans la performance du réfrigérateur. La mise en œuvre du cycle de réfrigération électrocalorique implique en effet un bon contrôle des flux de chaleur. Différentes solutions ont été imaginées, mais peu peuvent être facilement réalisées. Pour notre travail, nous avons choisi d'utiliser le déplacement oscillant d'un fluide caloporteur en synchronisation avec l'application périodique du champ électrique. Nous avons utilisé des condensateurs multicouches sous forme de composant CMS en guide d'éléments électrocaloriques actifs. Bien que n'étant pas conçus pour ces applications, ces composants se sont avérés intéressants pour des dispositifs de réfrigération électrocalorique. Une simulation numérique multiphysique a d'abord permis de valider l'idée de principe et les choix quant au dimensionnement du dispositif. Puis le démonstrateur a été réalisé en utilisant des technologies d'impressions 3D et un microcontrôleur pour le pilotage de la pompe et du champ électrique. Les premières mesures réalisées avec ce démonstrateur nous ont permis de valider les solutions techniques retenues et de montrer la faisabilité d'une réfrigération par effet électrocalorique. Nous avons par ailleurs mis en évidence l'importance du réglage de nombreux paramètres dans l'efficacité du dispositif. Nous avons notamment mis en évidence l'effet du volume de fluide caloporteur déplacé à chaque demi-période du cycle de



---

réfrigération et la dépendance de sa valeur optimale pour une période de cycle donnée confirmant le comportement constaté à partir des simulations. Ce travail constitue une première étape essentielle pour le développement de la réfrigération électrocalorique. De nombreux travaux peuvent être initiés à partir de ces premiers résultats. Le modèle développé pour les simulations peut être raffiné pour tenir compte de phénomènes d'écoulement plus complexes, pour optimiser d'autres paramètres liés au cycle thermodynamique de réfrigération électrocalorique.

Le développement de démonstrateurs et donc la mise œuvre concrète de l'effet électrocalorique pour la réfrigération ne fait l'objet aujourd'hui que d'un nombre très limité de travaux, réalisés par quelques équipes dans le monde. Une fois le mode d'échange de chaleur sélectionné (paragraphe 1.4, page 30), il reste encore de nombreuses solutions technologiques à développer pour tirer le maximum d'efficacité du dispositif, dans notre cas, pour échanger le maximum de chaleur à chaque cycle, et atteindre des puissances de réfrigération compatibles avec les applications. Dans ce cadre, le démonstrateur peut être exploité comme un banc d'essai pour les solutions exploitant le déplacement d'un fluide. Outre les propriétés électrocaloriques intrinsèques du matériau exploité dans le régénérateur, sa géométrie, ses propriétés thermiques comme celles du fluide caloporteur sont des facteurs qui peuvent permettre des progrès notables. En effet, au-delà des limites imposées par la viscosité du fluide caloporteur, un des éléments limitant est le temps de diffusion de la chaleur au sein du matériau actif. Ici, il y a lieu de s'intéresser à des structures où le matériau électroactif serait poreux laissant passer le fluide caloporteur, facilitant les échanges de chaleur. Avec le développement des techniques de dépôt actuelles, c'est un objectif qui paraît accessible. Le développement des logiciels spécialisés dans les simulations multiphysiques et l'accès à des puissances de calcul à des coûts de moins en moins élevés permet par ailleurs de tester beaucoup des idées que nous venons de développer. Cependant, la mise en œuvre concrète reste une étape indispensable et nécessite de rassembler une large gamme de compétences dans des domaines technologiques divers, que ce soit dans le domaine de l'électronique, l'informatique ou la mécanique.

# Conclusion générale et perspectives

En 1997, dans le cadre du protocole de Kyoto, un accord international a été trouvé pour réduire de manière progressive l'utilisation des systèmes de réfrigération conventionnels utilisant les fluides frigorigènes (les CFC, les HCFC et Les HFC). Cela a généré une grande motivation dans la communauté scientifique pour la recherche de nouveaux fluides réfrigérants. En parallèle, l'objectif de développer de nouveaux processus plus rentables énergiquement et respectueux pour l'environnement a incité les chercheurs à trouver de nouvelles technologies alternatives pour la réfrigération.

Parmi ces technologies, la réfrigération électrocalorique se présente comme prometteuse et respectueuse de l'environnement. Cette technologie exploite l'effet électrocalorique dans des matériaux ferroélectriques qui ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche, notamment après la découverte en 2006 d'un effet électrocalorique dit "géant".

La quête de matériaux électrocaloriques réfrigérants efficaces et performants reste soutenue et d'actualité en dépit du fait que l'exploitation de l'effet électrocalorique dans un cycle thermodynamique de réfrigération soulève encore de nombreux problèmes pratiques.

En parallèle à ces études sur les matériaux électrocaloriques, la mise en évidence de la faisabilité de ce type de matériaux pour la réfrigération, à travers la réalisation de démonstrateurs de réfrigération électrocalorique utilisant différentes techniques d'échange de chaleur, fait l'objet de nombreux travaux dans le monde. Le premier prototype a été réalisé en 1992, et il a fallu attendre l'année 2012 pour que le deuxième prototype voit le jour. Depuis cette date, une dynamique s'est enclenchée dans ce domaine avec une intensification des travaux sur le développement de ces prototypes. Actuellement, nous avons recensé 10 démonstrateurs à travers le monde. Celui que nous avons réalisé dans le cadre de cette thèse est le onzième et à notre connaissance le premier réalisé en France.

Dans ce travail de thèse, nous avons élaboré un nouveau matériau électrocalorique à base du titanate de baryum dopé par du samarium avec différents taux de concentration. Nous avons mesuré et étudié les propriétés micro-structurales, thermiques, diélectriques et

---

ferroélectriques des différents échantillons. Nous avons pu ainsi étudier l'effet du taux de concentration en samarium dans les sites  $A$  de la structure pérovskite du  $BaTiO_3$ , sur la température de transition ferroélectrique/ paraélectrique.

En perspective, il serait intéressant d'étudier de manière plus fine l'effet de la concentration du samarium sur les performances de ces matériaux et d'explorer cet effet dans la cas d'une substitution dans les sites  $B$  de la structure pérovskite du  $BaTiO_3$ . Par ailleurs, dans cette étude les échantillons ont été préparés par voie solide : plusieurs paramètres d'élaboration (température de calcination, température de frittage, pression pour la mise en forme de la pastille...) pourraient être optimisés pour l'obtention de meilleures performances électrocaloriques. En outre, une autre approche pour la synthèse des céramiques, la voie sol-gel peut aussi être utilisée et conduire à d'autres propriétés structurales (taille des grains, densité,...) et donnant lieu éventuellement à des propriétés EC différentes.

L'étude des propriétés électrocaloriques en fonction de la température et l'intensité du champ électrique a été réalisée par mesure directe du flux de chaleur électrocalorique généré ou absorbé suite à l'application ou la suppression du champ électrique. Nous avons utilisé pour cela un calorimètre adiabatique développé à l'UDSMM et adapté à l'étude de l'effet EC . Cette technique de mesure directe se caractérise par sa haute sensibilité et permet de mesurer des flux de chaleur de l'ordre du  $\mu W$  et des variations de température de l'ordre du  $mK$ , elle permet également un bon contrôle de la température environnante. Ce calorimètre permet de travailler aussi à plus haute température en adaptant le fluide du bain thermostaté.

Les premiers résultats obtenus sur le démonstrateur de réfrigération électrocalorique que nous avons développé ont permis d'évaluer et de discuter les différentes solutions techniques proposées. Nous avons montré ainsi la faisabilité de l'utilisation de l'effet électrocalorique pour la réfrigération, ce qui fait de cette technique une alternative, à terme, aux techniques de réfrigération conventionnelles mettant en œuvre des fluides frigorigènes avec un impact négatif sur l'environnement. De par sa conception, ce démonstrateur peut être aussi envisagé comme un banc d'essai permettant l'optimisation des propriétés des matériaux et des processus associés dans le cadre d'une application de l'effet EC dans la réfrigération. En effet, il permet d'évaluer les performances de nouveaux matériaux électrocaloriques en conditions réelles d'utilisation ; d'étudier des géométries permettant l'échange de chaleur de manière efficace (taille et répartition des éléments actifs) et de tester de nouveaux fluides caloporteurs plus efficaces (nanofluides).

# Bibliographie

- [1] Judith A. EVANS, éd. *Frozen food science and technology*. en. OCLC : ocn163708458. Oxford ; Ames, Iowa : Blackwell Pub, 2008. ISBN : 978-1-4051-5478-9 (cf. p. [18](#)).
- [2] PBL Netherlands Environmental Assessment AGENCY. *World energy demand, exajoules*. <https://www.pbl.nl/> (cf. p. [19](#)).
- [3] Maryse LABRIET et al. « Worldwide impacts of climate change on energy for heating and cooling ». en. In : *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 20.7 (oct. 2015), p. 1111-1136. ISSN : 1381-2386, 1573-1596. DOI : [10.1007/s11027-013-9522-7](https://doi.org/10.1007/s11027-013-9522-7). URL : <http://link.springer.com/10.1007/s11027-013-9522-7> (visité le 06/03/2019) (cf. p. [18](#)).
- [4] Morna ISAAC et Detlef P. van VUUREN. « Modeling global residential sector energy demand for heating and air conditioning in the context of climate change ». en. In : *Energy Policy* 37.2 (fév. 2009), p. 507-521. ISSN : 03014215. DOI : [10.1016/j.enpol.2008.09.051](https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.051). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301421508005168> (visité le 06/03/2019) (cf. p. [18](#)).
- [5] Jader R. BARBOSA, Guilherme B. RIBEIRO et Pablo A. de OLIVEIRA. « A State-of-the-Art Review of Compact Vapor Compression Refrigeration Systems and Their Applications ». en. In : *Heat Transfer Engineering* 33.4-5 (mar. 2012), p. 356-374. ISSN : 0145-7632, 1521-0537. DOI : [10.1080/01457632.2012.613275](https://doi.org/10.1080/01457632.2012.613275). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01457632.2012.613275> (visité le 06/03/2019) (cf. p. [19](#)).
- [6] J. STEVEN BROWN et Piotr A. DOMANSKI. « Review of alternative cooling technologies ». en. In : *Applied Thermal Engineering* 64.1-2 (mar. 2014), p. 252-262. ISSN : 13594311. DOI : [10.1016/j.applthermaleng.2013.12.014](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.12.014). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431113008910> (visité le 06/02/2019) (cf. p. [19](#), [21](#), [22](#)).

- [7] Samira BENHADID-DIB et Ahmed BENZAOUÏ. « Refrigerants and their Environmental Impact Substitution of Hydro Chlorofluorocarbon HCFC and HFC Hydro Fluorocarbon. Search for an Adequate Refrigerant ». en. In : *Energy Procedia* 18 (2012), p. 807-816. ISSN : 18766102. DOI : [10.1016/j.egypro.2012.05.096](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.096). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610212008661> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 20).
- [8] John T McMULLAN. « Refrigeration and the environment Issues and strategies for the future ». en. In : *International Journal of Refrigeration* (2002), p. 11 (cf. p. 20).
- [9] BENEDICK. « Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer ». en. In : *International Negotiation* 1.2 (fév. 1996), p. 231-246. ISSN : 1382-340X, 1571-8069. DOI : [10.1163/15718069620847781](https://doi.org/10.1163/15718069620847781). URL : [https://brill.com/abstract/journals/iner/1/2/article-p231\\_4.xml](https://brill.com/abstract/journals/iner/1/2/article-p231_4.xml) (visité le 07/03/2019) (cf. p. 20).
- [10] Jader R. BARBOSA. « Recent Developments in Vapor Compression Technologies for Small Scale Refrigeration Applications ». en. In : *ASME 2011 9th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels, Volume 2*. Edmonton, Alberta, Canada : ASME, 2011, p. 459-471. ISBN : 978-0-7918-4464-9. DOI : [10.1115/ICNMM2011-58277](https://doi.org/10.1115/ICNMM2011-58277). URL : <http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=1630765> (visité le 06/03/2019) (cf. p. 21).
- [11] Weixing YUAN et al. « Development and experimental study of the characteristics of a prototype miniature vapor compression refrigerator ». en. In : *Applied Energy* 143 (avr. 2015), p. 47-57. ISSN : 03062619. DOI : [10.1016/j.apenergy.2015.01.001](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.001). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261915000070> (visité le 06/03/2019) (cf. p. 21).
- [12] S. TRUTASSANAWIN et al. « Experimental Investigation of a Miniature-Scale Refrigeration System for Electronics Cooling ». en. In : *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies* 29.3 (sept. 2006), p. 678-687. ISSN : 1521-3331. DOI : [10.1109/TCAPT.2006.881762](https://doi.org/10.1109/TCAPT.2006.881762). URL : <http://ieeexplore.ieee.org/document/1684192/> (visité le 06/03/2019) (cf. p. 21).
- [13] B. POUDEL et al. « High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys ». en. In : *Science* 320.5876 (mai 2008), p. 634-638. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : [10.1126/science.1156446](https://doi.org/10.1126/science.1156446). URL : <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1156446> (visité le 06/03/2019) (cf. p. 21).

- [14] Pierre F. P. POUDEU et al. « High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type  $\text{Na}_{1-x}\text{PbmSbyTe}_{m+2}$  ». en. In : *Angewandte Chemie International Edition* 45.23 (juin 2006), p. 3835-3839. ISSN : 1433-7851, 1521-3773. DOI : [10.1002/anie.200600865](https://doi.org/10.1002/anie.200600865). URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200600865> (visité le 06/03/2019) (cf. p. [21](#), [25](#)).
- [15] Tung T. LAM et al. « Analytical study of transient performance of thermoelectric coolers considering the Thomson effect ». en. In : *International Journal of Thermal Sciences* 130 (août 2018), p. 435-448. ISSN : 12900729. DOI : [10.1016/j.ijthermalsci.2018.03.010](https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2018.03.010). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1290072917306804> (visité le 06/03/2019) (cf. p. [21](#)).
- [16] X. W. WANG et al. « Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy ». en. In : *Applied Physics Letters* 93.19 (nov. 2008), p. 193121. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.3027060](https://doi.org/10.1063/1.3027060). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3027060> (visité le 06/03/2019) (cf. p. [21](#)).
- [17] M. E. H. TIJANI, J. C. H. ZEEGERS et A. T. A. M. de WAELE. « The optimal stack spacing for thermoacoustic refrigeration ». en. In : *The Journal of the Acoustical Society of America* 112.1 (juil. 2002), p. 128-133. ISSN : 0001-4966. DOI : [10.1121/1.1487842](https://doi.org/10.1121/1.1487842). URL : <http://asa.scitation.org/doi/10.1121/1.1487842> (visité le 06/03/2019) (cf. p. [25](#)).
- [18] Philip Shien SPOOR et Clever FELLOWS. « The World's First Thermoacoustic Appliance, After One Year Running ». en. In : (2008), p. 11 (cf. p. [25](#)).
- [19] John WHEATLEY et al. « Experiments with an Intrinsically Irreversible Acoustic Heat Engine ». en. In : *Physical Review Letters* 50.7 (fév. 1983), p. 499-502. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.50.499](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.499). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.499> (visité le 06/03/2019) (cf. p. [25](#), [26](#)).
- [20] J. ROMERO GÓMEZ et al. « Magnetocaloric effect : A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration ». en. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 17 (jan. 2013), p. 74-82. ISSN : 13640321. DOI : [10.1016/j.rser.2012.09.027](https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.027). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136403211200528X> (visité le 07/03/2019) (cf. p. [27](#), [30](#)).
- [21] F. SCARPA, G. TAGLIAFICO et L.A. TAGLIAFICO. « Classification proposal for room temperature magnetic refrigerators ». en. In : *International Journal of Refrigeration* 35.2 (mar. 2012), p. 453-458. ISSN : 01407007. DOI : [10.1016/j.ijrefrig](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig).

- 2011.09.010. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014070071100226X> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 27).
- [22] V. FRANCO et al. « Magnetocaloric effect : From materials research to refrigeration devices ». en. In : *Progress in Materials Science* 93 (avr. 2018), p. 112-232. ISSN : 00796425. DOI : [10.1016/j.pmatsci.2017.10.005](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642517301299> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 27).
- [23] Bingfeng YU et al. « A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010 ». en. In : *International Journal of Refrigeration* 33.6 (sept. 2010), p. 1029-1060. ISSN : 01407007. DOI : [10.1016/j.ijrefrig.2010.04.002](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2010.04.002). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140700710000721> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 27, 30).
- [24] C. ZIMM et al. « Design and performance of a permanent-magnet rotary refrigerator ». en. In : *International Journal of Refrigeration* 29.8 (déc. 2006), p. 1302-1306. ISSN : 01407007. DOI : [10.1016/j.ijrefrig.2006.07.014](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2006.07.014). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140700706001526> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 28, 29).
- [25] Jaka TUŠEK et al. « Development of a rotary magnetic refrigerator ». en. In : *International Journal of Refrigeration* 33.2 (mar. 2010), p. 294-300. ISSN : 01407007. DOI : [10.1016/j.ijrefrig.2009.11.003](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2009.11.003). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140700709002503> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 28).
- [26] C. APREA et al. « A rotary permanent magnet magnetic refrigerator based on AMR cycle ». en. In : *Applied Thermal Engineering* 101 (mai 2016), p. 699-703. ISSN : 13594311. DOI : [10.1016/j.applthermaleng.2016.01.097](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.097). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431116300473> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 28).
- [27] G. V. BROWN. « Magnetic heat pumping near room temperature ». en. In : *Journal of Applied Physics* 47.8 (août 1976), p. 3673-3680. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : [10.1063/1.323176](https://doi.org/10.1063/1.323176). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.323176> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 28, 29).
- [28] J. ROMERO GÓMEZ et al. « A review of room temperature linear reciprocating magnetic refrigerators ». en. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21 (mai 2013), p. 1-12. ISSN : 13640321. DOI : [10.1016/j.rser.2012.12.018](https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.018). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032112007216> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 28).

- [29] K.A. GSCHNEIDNER et V.K. PECHARSKY. « Thirty years of near room temperature magnetic cooling : Where we are today and future prospects ». en. In : *International Journal of Refrigeration* 31.6 (sept. 2008), p. 945-961. ISSN : 01407007. DOI : [10.1016/j.ijrefrig.2008.01.004](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.01.004). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140700708000236> (visité le 07/03/2019) (cf. p. [30](#)).
- [30] Shigeki HIRASAWA, Tsuyoshi KAWANAMI et Katsuaki SHIRAI. « Efficient Cooling System Using Electrocaloric Effect ». en. In : *Journal of Electronics Cooling and Thermal Control* 06.02 (2016), p. 78-87. ISSN : 2162-6162, 2162-6170. DOI : [10.4236/jectc.2016.62007](https://doi.org/10.4236/jectc.2016.62007). URL : <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/jectc.2016.62007> (visité le 07/03/2019) (cf. p. [30](#)).
- [31] M. OŽBOLT et al. « Electrocaloric vs. magnetocaloric energy conversion ». en. In : *International Journal of Refrigeration* 37 (jan. 2014), p. 16-27. ISSN : 01407007. DOI : [10.1016/j.ijrefrig.2013.07.001](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.07.001). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140700713001655> (visité le 07/03/2019) (cf. p. [30](#), [60](#), [62](#)).
- [32] J.D. Siegwarth and A.J. Morrow R. RADEBAUGH W.N. Lawless. « Feasibility of electrocaloric refrigeration for the 4–15 K temperature range ». In : (). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011227579900195> (cf. p. [30](#)).
- [33] J.F. SCOTT. « Electrocaloric Materials ». en. In : *Annual Review of Materials Research* 41.1 (août 2011), p. 229-240. ISSN : 1531-7331, 1545-4118. DOI : [10.1146/annurev-matsci-062910-100341](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100341). URL : <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-matsci-062910-100341> (visité le 07/03/2019) (cf. p. [30](#)).
- [34] Matjaz VALANT. « Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies ». en. In : *Progress in Materials Science* 57.6 (juil. 2012), p. 980-1009. ISSN : 00796425. DOI : [10.1016/j.pmatsci.2012.02.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.02.001). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642512000230> (visité le 07/03/2019) (cf. p. [30](#), [56](#), [60](#), [62](#), [63](#), [69](#), [70](#)).
- [35] Jizhou HE et al. « Regenerative characteristics of electrocaloric Stirling or Ericsson refrigeration cycles ». en. In : *Energy Conversion and Management* 43.17 (nov. 2002), p. 2319-2327. ISSN : 01968904. DOI : [10.1016/S0196-8904\(01\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00183-2). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890401001832> (visité le 07/03/2019) (cf. p. [32](#)).
- [36] Gunnar SUCHANECK, Oleg PAKHOMOV et Gerald GERLACH. « Electrocaloric Cooling ». en. In : *Refrigeration*. Sous la dir. d'Orhan EKREN. InTech, août 2017. ISBN : 978-953-51-3497-8 978-953-51-3498-5. DOI : [10.5772/intechopen.68599](https://doi.org/10.5772/intechopen.68599). URL : <http://www.intechopen.com>



- [//www.intechopen.com/books/refrigeration/electrocaloric-cooling](http://www.intechopen.com/books/refrigeration/electrocaloric-cooling) (visité le 23/01/2020) (cf. p. 33).
- [37] Dongzhi GUO et al. « Design and modeling of a fluid-based micro-scale electrocaloric refrigeration system ». en. In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 72 (mai 2014), p. 559-564. ISSN : 00179310. DOI : [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.043](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.043). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0017931014000714> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 34).
- [38] Y. V. SINYAVSKY et V. M. BRODYANSKY. « Experimental testing of electrocaloric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body ». en. In : *Ferroelectrics* 131.1 (juin 1992), p. 321-325. ISSN : 0015-0193, 1563-5112. DOI : [10.1080/00150199208223433](https://doi.org/10.1080/00150199208223433). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150199208223433> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 34, 36, 139, 171).
- [39] Haiming GU. « Chip-scale Cooling Devices Based On Electrocaloric Effect ». Thèse de doct. The Pennsylvania State University, 2014. URL : [https://etda.libraries.psu.edu/files/final\\_submissions/9831](https://etda.libraries.psu.edu/files/final_submissions/9831) (visité le 08/05/2017) (cf. p. 34, 41, 42, 65, 171).
- [40] Haiming GU et al. « A chip scale electrocaloric effect based cooling device ». en. In : *Applied Physics Letters* 102.12 (mar. 2013), p. 122904. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.4799283](https://doi.org/10.1063/1.4799283). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4799283> (visité le 30/04/2017) (cf. p. 34, 41, 65).
- [41] O. V. PAKHOMOV et al. « Thermodynamic estimation of cooling efficiency using an electrocaloric solid-state line ». en. In : *Technical Physics* 55.8 (août 2010), p. 1155-1160. ISSN : 1063-7842, 1090-6525. DOI : [10.1134/S106378421008013X](https://doi.org/10.1134/S106378421008013X). URL : <http://link.springer.com/10.1134/S106378421008013X> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 34, 47).
- [42] Sylvia J. SMULLIN, Yunda WANG et David E. SCHWARTZ. « System optimization of a heat-switch-based electrocaloric heat pump ». en. In : *Applied Physics Letters* 107.9 (août 2015), p. 093903. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.4928716](https://doi.org/10.1063/1.4928716). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4928716> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 34).
- [43] Sergei F. KARMANENKO et al. « Layered ceramic structure based on the electrocaloric elements working as a solid state cooling line ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 27.8-9 (jan. 2007), p. 3109-3112. ISSN : 09552219. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.033](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.033). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221906006728> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 34).

- [44] Gilhwan CHA. « Implementation and Characterization of a Novel Solid-State Refrigerator Based on the Electrocaloric Effect and Liquid-Based Switchable Thermal Interfaces ». en. In : (), p. 126 (cf. p. 34).
- [45] Richard I. EPSTEIN et Kevin J. MALLOY. « Electrocaloric devices based on thin-film heat switches ». en. In : *Journal of Applied Physics* 106.6 (sept. 2009), p. 064509. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : [10.1063/1.3190559](https://doi.org/10.1063/1.3190559). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3190559> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 34).
- [46] Yanbing JIA et Y. SUNGTAEK JU. « A solid-state refrigerator based on the electrocaloric effect ». en. In : *Applied Physics Letters* 100.24 (juin 2012), p. 242901. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.4729038](https://doi.org/10.1063/1.4729038). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4729038> (visité le 07/03/2019) (cf. p. 38, 171).
- [47] Rami CHUKKA et al. « An electrocaloric device demonstrator for solid-state cooling ». In : *EPL (Europhysics Letters)* 103.4 (août 2013), p. 47011. ISSN : 0295-5075, 1286-4854. DOI : [10.1209/0295-5075/103/47011](https://doi.org/10.1209/0295-5075/103/47011). URL : <http://stacks.iop.org/0295-5075/103/i=4/a=47011?key=crossref.0e722aa368973739716b5a2202ed08f8> (visité le 30/04/2017) (cf. p. 39, 171).
- [48] Rami CHUKKA, Santirajan SHANNIGRAHI et Lang CHEN. « Investigations of Cooling Efficiencies in Solid-State Electrocaloric Device ». en. In : *Integrated Ferroelectrics* 133.1 (jan. 2012), p. 3-8. ISSN : 1058-4587, 1607-8489. DOI : [10.1080/10584587.2012.660852](https://doi.org/10.1080/10584587.2012.660852). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10584587.2012.660852> (visité le 30/04/2017) (cf. p. 39).
- [49] Wataru SATO. « A Study of a New Cooling Device Based on the Electrocaloric Effect ». In : *ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. American Society of Mechanical Engineers, 2013, V08BT09A002-V08BT09A002 (cf. p. 40, 171).
- [50] Haiming GU et al. « An electrocaloric refrigerator without external regenerator ». en. In : *Applied Physics Letters* 105.16 (oct. 2014), p. 162905. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.4898812](https://doi.org/10.1063/1.4898812). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4898812> (visité le 30/04/2017) (cf. p. 42, 171).
- [51] Uroš PLAZNIK et al. « Bulk relaxor ferroelectric ceramics as a working body for an electrocaloric cooling device ». en. In : *Applied Physics Letters* 106.4 (jan. 2015), p. 043903. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.4907258](https://doi.org/10.1063/1.4907258). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4907258> (visité le 30/04/2017) (cf. p. 43, 171).

- [52] P. BLUMENTHAL et al. « Active electrocaloric demonstrator for direct comparison of PMN-PT bulk and multilayer samples ». en. In : *Ferroelectrics* 497.1 (juin 2016), p. 1-8. ISSN : 0015-0193, 1563-5112. DOI : [10.1080/00150193.2016.1160466](https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1160466). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00150193.2016.1160466> (visité le 05/03/2019) (cf. p. [43](#), [44](#), [139](#), [163](#), [171](#)).
- [53] Daniele SETTE et al. « Electrocaloric cooler combining ceramic multi-layer capacitors and fluid ». en. In : *APL Materials* 4.9 (sept. 2016), p. 091101. ISSN : 2166-532X. DOI : [10.1063/1.4961954](https://doi.org/10.1063/1.4961954). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4961954> (visité le 07/03/2019) (cf. p. [45](#), [171](#)).
- [54] Rujun MA et al. « Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation ». In : *Science* 357.6356 (2017), p. 1130-1134 (cf. p. [46](#), [65](#), [171](#)).
- [55] P. BLUMENTHAL et A. RAATZ. « Classification of electrocaloric cooling device types ». en. In : *EPL (Europhysics Letters)* 115.1 (juil. 2016), p. 17004. ISSN : 0295-5075, 1286-4854. DOI : [10.1209/0295-5075/115/17004](https://doi.org/10.1209/0295-5075/115/17004). URL : <http://stacks.iop.org/0295-5075/115/i=1/a=17004?key=crossref.b1ae231ab14374bcf4e05db0c8e7bddc> (visité le 07/03/2019) (cf. p. [46](#), [170](#)).
- [56] Akram KHODAYARI et Saber MOHAMMADI. « Solid-state cooling line based on the electrocaloric effect ». en. In : *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* 58.3 (mar. 2011), p. 503-508. ISSN : 0885-3010. DOI : [10.1109/TUFFC.2011.1834](https://doi.org/10.1109/TUFFC.2011.1834). URL : <http://ieeexplore.ieee.org/document/5733253/> (visité le 07/03/2019) (cf. p. [47](#)).
- [57] Philippe PAPET. « Matériaux piézoélectriques : les céramiques oxydes à base de métaux de transition ». fr. In : (2012), p. 34 (cf. p. [52](#)).
- [58] A.F. DEVONSHIRE. « Theory of ferroelectrics ». en. In : *Advances in Physics* 3.10 (avr. 1954), p. 85-130. ISSN : 0001-8732, 1460-6976. DOI : [10.1080/00018735400101173](https://doi.org/10.1080/00018735400101173). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018735400101173> (visité le 23/01/2020) (cf. p. [54](#), [55](#), [112](#)).
- [59] Harold T. STOKES et al. « Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites ». en. In : *Acta Crystallographica Section B Structural Science* 58.6 (déc. 2002), p. 934-938. ISSN : 0108-7681. DOI : [10.1107/S0108768102015756](https://doi.org/10.1107/S0108768102015756). URL : <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108768102015756> (visité le 23/01/2020) (cf. p. [54](#)).

- [60] Yang LIU, James F. SCOTT et Brahim DKHIL. « Direct and indirect measurements on electrocaloric effect : Recent developments and perspectives ». In : *Applied Physics Reviews* 3.3 (sept. 2016), p. 031102. ISSN : 1931-9401. DOI : [10.1063/1.4958327](https://doi.org/10.1063/1.4958327). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4958327> (visité le 31/01/2019) (cf. p. [57](#), [58](#)).
- [61] P. KOBOKO et J. KURTSCHATOV. « Dielektrische Eigenschaften der Seignettesalzkristalle ». de. In : *Zeitschrift f[U+FFFD]r Physik* 66.3-4 (mar. 1930), p. 192-205. ISSN : 1434-6001, 1434-601X. DOI : [10.1007/BF01392900](https://doi.org/10.1007/BF01392900). URL : <http://link.springer.com/10.1007/BF01392900> (visité le 29/04/2019) (cf. p. [58](#), [59](#)).
- [62] Xinyu LI et al. « Pyroelectric and electrocaloric materials ». en. In : *J. Mater. Chem. C* 1.1 (2013), p. 23-37. ISSN : 2050-7526, 2050-7534. DOI : [10.1039/C2TC00283C](https://doi.org/10.1039/C2TC00283C). URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2TC00283C> (visité le 04/10/2020) (cf. p. [58](#)).
- [63] T. CORREIA et Q. ZHANG. *Electrocaloric Materials : New Generation of Coolers*. Engineering Materials. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN : 978-3-642-40264-7. URL : <https://books.google.fr/books?id=UXu8BAAAQBAJ> (cf. p. [59](#), [135](#)).
- [64] B. A. TUTTLE et D. A. PAYNE. « The effects of microstructure on the electrocaloric properties of Pb(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub> ceramics ». en. In : *Ferroelectrics* 37.1 (oct. 1981), p. 603-606. ISSN : 0015-0193, 1563-5112. DOI : [10.1080/00150198108223496](https://doi.org/10.1080/00150198108223496). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150198108223496> (visité le 08/11/2020) (cf. p. [60](#), [70](#)).
- [65] Jian-Jun WANG, Bo WANG et Long-Qing CHEN. « Understanding, Predicting, and Designing Ferroelectric Domain Structures and Switching Guided by the Phase-Field Method ». en. In : *Annual Review of Materials Research* 49.1 (juil. 2019), p. 127-152. ISSN : 1531-7331, 1545-4118. DOI : [10.1146/annurev-matsci-070218-121843](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-121843). URL : <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-matsci-070218-121843> (visité le 09/07/2019) (cf. p. [60](#)).
- [66] L. SHEBANOVS et al. « Electrocaloric Effect in Some Perovskite Ferroelectric Ceramics and Multilayer Capacitors ». en. In : *Ferroelectrics* 273.1 (jan. 2002), p. 137-142. ISSN : 0015-0193, 1563-5112. DOI : [10.1080/00150190211761](https://doi.org/10.1080/00150190211761). URL : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00150190211761> (visité le 08/11/2020) (cf. p. [60](#), [70](#)).
- [67] A. S. MISCHENKO. « Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film PbZr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> ». en. In : *Science* 311.5765 (mar. 2006), p. 1270-1271. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : [10.1126/science.1123811](https://doi.org/10.1126/science.1123811). URL : <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1123811> (visité le 09/06/2019) (cf. p. [60](#), [61](#), [64](#)).

- [68] Rami CHUKKA et al. « Enhanced cooling capacities of ferroelectric materials at morphotropic phase boundaries ». en. In : *Applied Physics Letters* 98.24 (juin 2011), p. 242902. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.3595344](https://doi.org/10.1063/1.3595344). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3595344> (visité le 20/06/2019) (cf. p. [61](#), [62](#)).
- [69] G. AKCAY et al. « Influence of mechanical boundary conditions on the electrocaloric properties of ferroelectric thin films ». en. In : *Journal of Applied Physics* 103.2 (jan. 2008), p. 024104. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : [10.1063/1.2831222](https://doi.org/10.1063/1.2831222). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2831222> (visité le 10/06/2019) (cf. p. [62](#), [89](#)).
- [70] B. NEESE et al. « Large Electrocaloric Effect in Ferroelectric Polymers Near Room Temperature ». en. In : *Science* 321.5890 (août 2008), p. 821-823. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : [10.1126/science.1159655](https://doi.org/10.1126/science.1159655). URL : <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1159655> (visité le 08/11/2020) (cf. p. [63](#), [64](#), [69](#), [70](#)).
- [71] P F LIU et al. « Huge electrocaloric effect in Langmuir–Blodgett ferroelectric polymer thin films ». In : *New Journal of Physics* 12.2 (fév. 2010), p. 023035. ISSN : 1367-2630. DOI : [10.1088/1367-2630/12/2/023035](https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/2/023035). URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/12/2/023035> (visité le 21/10/2020) (cf. p. [64](#), [173](#)).
- [72] George A SAMARA. « The relaxational properties of compositionally disordered ABO<sub>3</sub> perovskites ». en. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 15.9 (mar. 2003), R367-R411. ISSN : 0953-8984. DOI : [10.1088/0953-8984/15/9/202](https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/9/202). URL : <http://stacks.iop.org/0953-8984/15/i=9/a=202?key=crossref.64a97ac5f540e1191dd091ab21a74c6d> (visité le 08/07/2019) (cf. p. [67](#), [68](#)).
- [73] Juha HAGBERG, Antti UUSIMÄKI et Heli JANTUNEN. « Electrocaloric characteristics in reactive sintered 0.87Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.13PbTiO<sub>3</sub> ». en. In : *Applied Physics Letters* 92.13 (mar. 2008), p. 132909. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.2905296](https://doi.org/10.1063/1.2905296). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2905296> (visité le 23/09/2019) (cf. p. [69](#)).
- [74] Matjaz VALANT et al. « Electrocaloric effect in a ferroelectric Pb ( Zn 1 / 3 Nb 2 / 3 ) O 3 -PbTiO 3 single crystal ». en. In : *Physical Review B* 81.21 (juin 2010). ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.81.214110](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.214110). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.214110> (visité le 23/09/2019) (cf. p. [69](#)).

- [75] D. Q. XIAO et al. « Electrocaloric properties of  $(1-x)$  Pb  $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$  ferroelectric ceramics near room temperature ». In : *Materials chemistry and physics* 57.2 (1998), p. 182-185 (cf. p. [70](#)).
- [76] Gael SEBALD et al. « Electrocaloric and pyroelectric properties of  $0.75\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.25\text{PbTiO}_3$  single crystals ». en. In : *Journal of Applied Physics* 100.12 (déc. 2006), p. 124112. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : [10.1063/1.2407271](https://doi.org/10.1063/1.2407271). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2407271> (visité le 08/11/2020) (cf. p. [70](#)).
- [77] R. ZHANG et al. « Preparation and Characterization of  $(1-x)$  Pb  $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x$  PbTiO<sub>3</sub> Electrocaloric Ceramics ». In : *Crystal Research and Technology : Journal of Experimental and Industrial Crystallography* 33.5 (1998), p. 827-832 (cf. p. [70](#)).
- [78] Jinfei WANG et al. « Temperature–electric field hysteresis loop of electrocaloric effect in ferroelectricity—Direct measurement and analysis of electrocaloric effect. I ». en. In : *Applied Physics Letters* 102.15 (avr. 2013), p. 152907. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.4801997](https://doi.org/10.1063/1.4801997). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4801997> (visité le 08/11/2020) (cf. p. [70](#)).
- [79] Fei HAN et al. « A systematic modification of the large electrocaloric effect within a broad temperature range in rare-earth doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics ». In : *Journal of Materials Chemistry C* 4.9 (2016), p. 1842-1849. ISSN : 2050-7526, 2050-7534. DOI : [10.1039/C5TC04209G](https://doi.org/10.1039/C5TC04209G). URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TC04209G> (visité le 31/01/2019) (cf. p. [70](#), [90-92](#), [133](#), [134](#)).
- [80] G. C. LIN et al. « Latent heat study of phase transition in Ba<sub>0.73</sub>Sr<sub>0.27</sub>TiO<sub>3</sub> induced by electric field ». In : *Journal of thermal analysis and calorimetry* 81.1 (2005), p. 41-44 (cf. p. [70](#), [134](#)).
- [81] Zhengdong LUO et al. « Enhanced electrocaloric effect in lead-free BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramics near room temperature ». en. In : *Applied Physics Letters* 105.10 (sept. 2014), p. 102904. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.4895615](https://doi.org/10.1063/1.4895615). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4895615> (visité le 25/06/2020) (cf. p. [70](#), [134](#)).
- [82] Xiao-Shi QIAN et al. « Giant Electrocaloric Response Over A Broad Temperature Range in Modified BaTiO<sub>3</sub> Ceramics ». en. In : *Advanced Functional Materials* 24.9 (mar. 2014), p. 1300-1305. ISSN : 1616301X. DOI : [10.1002/adfm.201302386](https://doi.org/10.1002/adfm.201302386). URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201302386> (visité le 25/06/2020) (cf. p. [70](#), [134](#), [175](#)).

- [83] B. ASBANI et al. « Lead-free Ba<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with large electrocaloric effect ». en. In : *Applied Physics Letters* 106.4 (jan. 2015), p. 042902. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.4906864](https://doi.org/10.1063/1.4906864). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4906864> (visité le 25/06/2020) (cf. p. [70](#), [134](#)).
- [84] W. N. LAWLESS et A. J. MORROW. « Specific heat and electrocaloric properties of a SrTiO<sub>3</sub> ceramic at low temperatures ». en. In : *Ferroelectrics* 15.1 (jan. 1977), p. 159-165. ISSN : 0015-0193, 1563-5112. DOI : [10.1080/00150197708237810](https://doi.org/10.1080/00150197708237810). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150197708237810> (visité le 08/11/2020) (cf. p. [70](#)).
- [85] S. G. LU et al. « Comparison of directly and indirectly measured electrocaloric effect in relaxor ferroelectric polymers ». en. In : *Applied Physics Letters* 97.20 (nov. 2010), p. 202901. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.3514255](https://doi.org/10.1063/1.3514255). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3514255> (visité le 08/11/2020) (cf. p. [70](#)).
- [86] C. KITTEL, éd. *Introduction to solid state physics*. en. Philadelphia, 2004 (cf. p. [71](#), [77](#)).
- [87] M.E. WOOD et W.H. POTTER. « General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept : maximization of refrigerant capacity ». en. In : *Cryogenics* 25.12 (déc. 1985), p. 667-683. ISSN : 00112275. DOI : [10.1016/0011-2275\(85\)90187-0](https://doi.org/10.1016/0011-2275(85)90187-0). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011227585901870> (visité le 25/09/2019) (cf. p. [82](#)).
- [88] K A GSCHNEIDNERJR, V K PECHARSKY et A O TSOKOL. « Recent developments in magnetocaloric materials ». en. In : *Reports on Progress in Physics* 68.6 (juin 2005), p. 1479-1539. ISSN : 0034-4885, 1361-6633. DOI : [10.1088/0034-4885/68/6/R04](https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04). URL : <http://stacks.iop.org/0034-4885/68/i=6/a=R04?key=crossref.22f4d707236e51741a693ecf4fe463c> (visité le 25/09/2019) (cf. p. [82](#)).
- [89] Hai-Xia CAO et Zhen-Ya LI. « Electrocaloric effect in BaTiO<sub>3</sub> thin films ». en. In : *J. Appl. Phys.* (), p. 6 (cf. p. [89](#)).
- [90] Xavier MOYA et al. « Electrocaloric effects in multilayer capacitors for cooling applications ». en. In : *MRS Bulletin* 43.4 (avr. 2018), p. 291-294. ISSN : 0883-7694, 1938-1425. DOI : [10.1557/mrs.2018.68](https://doi.org/10.1557/mrs.2018.68). URL : [https://www.cambridge.org/core/product/identifrier/S0883769418000684/type/journal\\_article](https://www.cambridge.org/core/product/identifrier/S0883769418000684/type/journal_article) (visité le 01/10/2019) (cf. p. [89](#)).

- [91] S KAR-NARAYAN et N D MATHUR. « Direct and indirect electrocaloric measurements using multilayer capacitors ». en. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 43.3 (jan. 2010), p. 032002. ISSN : 0022-3727, 1361-6463. DOI : [10.1088/0022-3727/43/3/032002](https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/3/032002). URL : <http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=3/a=032002?key=crossref.a4c842bb4413970a72474b015d6b5105> (visité le 03/03/2020) (cf. p. [90](#), [149](#)).
- [92] Kun ZHANG et al. « Research progress and materials selection guidelines on mixed conducting perovskite-type ceramic membranes for oxygen production ». en. In : *RSC Advances* 1.9 (2011), p. 1661. ISSN : 2046-2069. DOI : [10.1039/c1ra00419k](https://doi.org/10.1039/c1ra00419k). URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1ra00419k> (visité le 02/10/2019) (cf. p. [91](#)).
- [93] Gen SHIRANE et Akitsu TAKEDA. « Transition Energy and Volume Change at Three Transitions in Barium Titanate ». In : *The Physical Society of Japan* (1952) (cf. p. [90](#)).
- [94] Si XIE et al. « Distinct effects of Ce doping in A or B sites on the electrocaloric effect of BaTiO<sub>3</sub> ceramics ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 724 (nov. 2017), p. 163-168. ISSN : 09258388. DOI : [10.1016/j.jallcom.2017.07.012](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.012). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838817323617> (visité le 31/01/2019) (cf. p. [91](#), [92](#)).
- [95] Robert D. SHANNON. « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides ». In : *Acta crystallographica section A : crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* 32.5 (1976), p. 751-767 (cf. p. [92](#)).
- [96] M. GANGULY et al. « Characterization of A-site deficient samarium doped barium titanate ». en. In : *Physica B : Condensed Matter* 411 (fév. 2013), p. 26-34. ISSN : 09214526. DOI : [10.1016/j.physb.2012.11.006](https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.11.006). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452612009945> (visité le 09/10/2019) (cf. p. [94](#)).
- [97] Krisztian NIESZ et al. « Engineering grain size and electrical properties of donor-doped barium titanate ceramics ». en. In : *Ceramics International* 37.1 (jan. 2011), p. 303-311. ISSN : 02728842. DOI : [10.1016/j.ceramint.2010.08.040](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.040). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884210003573> (visité le 19/12/2019) (cf. p. [102](#)).
- [98] Xiao Na ZHU, Wei ZHANG et Xiang Ming CHEN. « Enhanced dielectric and ferroelectric characteristics in Ca-modified BaTiO<sub>3</sub> ceramics ». en. In : *AIP Advances* 3.8 (août 2013), p. 082125. ISSN : 2158-3226. DOI : [10.1063/1.4819482](https://doi.org/10.1063/1.4819482). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4819482> (visité le 19/12/2019) (cf. p. [102](#)).



- [99] Qiaoli LIU et al. « Dense Sm and Mn Co-Doped BaTiO<sub>3</sub> Ceramics with High Permittivity ». en. In : *Materials* 12.4 (fév. 2019), p. 678. ISSN : 1996-1944. DOI : [10.3390/ma12040678](https://doi.org/10.3390/ma12040678). URL : <http://www.mdpi.com/1996-1944/12/4/678> (visité le 18/12/2019) (cf. p. [102](#)).
- [100] Juan Pablo HERNÁNDEZ LARA et al. « Structural Evolution and Electrical Properties of BaTiO<sub>3</sub> Doped with Gd<sup>3+</sup> ». en. In : *Materials Research* 20.2 (mar. 2017), p. 538-542. ISSN : 1980-5373, 1516-1439. DOI : [10.1590/1980-5373-mr-2016-0606](https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0606). URL : [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392017000200538&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392017000200538&lng=en&tlng=en) (visité le 18/12/2019) (cf. p. [102](#)).
- [101] M GANGULY et al. « Structural, dielectric and optical characterization of cerium doped barium titanate ». en. In : (2013), p. 13 (cf. p. [103](#)).
- [102] Yankun LIU et al. « Microwave absorption properties of La doped barium titanate in X-band ». en. In : *Journal of Alloys and Compounds* 472.1-2 (mar. 2009), p. 441-445. ISSN : 09258388. DOI : [10.1016/j.jallcom.2008.04.081](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.081). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838808007299> (visité le 31/12/2019) (cf. p. [103](#)).
- [103] Mohamed Hassen KHEDHRI et al. « Structural, spectroscopic and dielectric properties of Ca-doped BaTiO<sub>3</sub> ». en. In : *Applied Physics A* 125.3 (mar. 2019), p. 193. ISSN : 0947-8396, 1432-0630. DOI : [10.1007/s00339-019-2487-y](https://doi.org/10.1007/s00339-019-2487-y). URL : <http://link.springer.com/10.1007/s00339-019-2487-y> (visité le 01/01/2020) (cf. p. [103](#)).
- [104] Margarita CORREA et al. « Phonon anomalies and phonon-spin coupling in oriented PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> thin films ». en. In : *Physical Review B* 83.1 (jan. 2011), p. 014302. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.83.014302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.014302). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.014302> (visité le 31/12/2019) (cf. p. [104](#)).
- [105] Jung-Kun LEE, Kug-Sun HONG et Jin-Wook JANG. « Roles of Ba/Ti ratios in the dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 84.9 (2001), p. 2001-2006 (cf. p. [112](#)).
- [106] Sunil KUMAR et K B R VARMA. « Influence of lanthanum doping on the dielectric, ferroelectric and relaxor behaviour of barium bismuth titanate ceramics ». en. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 42.7 (avr. 2009), p. 075405. ISSN : 0022-3727, 1361-6463. DOI : [10.1088/0022-3727/42/7/075405](https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/075405). URL : <http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=7/a=075405?key=crossref.7a1563340d4a191ab67f580cc0dbe2e2> (visité le 07/01/2020) (cf. p. [115](#)).

- [107] T BADAPANDA et al. « Optical and dielectric relaxor behaviour of Ba(Zr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>)O<sub>3</sub> ceramic explained by means of distorted clusters ». en. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 42.17 (sept. 2009), p. 175414. ISSN : 0022-3727, 1361-6463. DOI : [10.1088/0022-3727/42/17/175414](https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/17/175414). URL : <http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=17/a=175414?key=crossref.aead442f83d41f82722e4ac7012c6cde> (visité le 07/01/2020) (cf. p. 115).
- [108] S. G. LU, Z. K. XU et Haydn CHEN. « Tunability and relaxor properties of ferroelectric barium stannate titanate ceramics ». en. In : *Applied Physics Letters* 85.22 (nov. 2004), p. 5319-5321. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.1829794](https://doi.org/10.1063/1.1829794). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1829794> (visité le 07/01/2020) (cf. p. 115).
- [109] Jin Hyun HWANG et Young Ho HAN. « Dielectric Properties of Erbium Doped Barium Titanate ». en. In : *Japanese Journal of Applied Physics* 40.Part 1, No. 2A (fév. 2001), p. 676-679. ISSN : 0021-4922, 1347-4065. DOI : [10.1143/JJAP.40.676](https://doi.org/10.1143/JJAP.40.676). URL : <http://stacks.iop.org/1347-4065/40/676> (visité le 07/01/2020) (cf. p. 115).
- [110] C. B. SAWYER et C. H. TOWER. « Rochelle Salt as a Dielectric ». en. In : *Physical Review* 35.3 (fév. 1930), p. 269-273. ISSN : 0031-899X. DOI : [10.1103/PhysRev.35.269](https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.269). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.35.269> (visité le 10/12/2019) (cf. p. 117).
- [111] Jan LEYS et al. « A new calorimetric technique for phase change materials and its application to alkane-based PCMs ». en. In : *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 5.1 (fév. 2016), p. 4. ISSN : 2194-1459, 2194-1467. DOI : [10.1007/s40243-016-0068-y](https://doi.org/10.1007/s40243-016-0068-y). URL : <http://link.springer.com/10.1007/s40243-016-0068-y> (visité le 02/01/2020) (cf. p. 123).
- [112] Jan LEYS et al. « Application of a novel type of adiabatic scanning calorimeter for high-resolution thermal data near the melting point of gallium ». en. In : *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 117.1 (juil. 2014), p. 173-187. ISSN : 1388-6150, 1588-2926. DOI : [10.1007/s10973-014-3654-1](https://doi.org/10.1007/s10973-014-3654-1). URL : <http://link.springer.com/10.1007/s10973-014-3654-1> (visité le 02/01/2020) (cf. p. 123).
- [113] Eliane BSAIBESS. « Caractérisation de l'effet électrocalorique dans des matériaux solides et cristaux liquides ferroélectriques ». PhD Thesis. 2018 (cf. p. 127).
- [114] Biao LU et al. « Large electrocaloric effect in BaTiO<sub>3</sub> based multilayer ceramic capacitors ». en. In : *Science China Technological Sciences* 59.7 (juil. 2016), p. 1054-1058. ISSN : 1674-7321, 1869-1900. DOI : [10.1007/s11431-016-6079-1](https://doi.org/10.1007/s11431-016-6079-1). URL : <http://link.springer.com/10.1007/s11431-016-6079-1> (visité le 06/01/2020) (cf. p. 129).

- [115] Yi HE. « Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics ». In : *Thermochimica Acta* 419.1 (sept. 2004), p. 135-141. ISSN : 00406031. DOI : [10.1016/j.tca.2004.02.008](https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.02.008). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603104000942> (visité le 31/01/2019) (cf. p. [134](#)).
- [116] Philipp BLUMENTHAL et Annika RAATZ. « Design Methodology for Electrocaloric Cooling Systems ». en. In : *Energy Technology* 6.8 (août 2018), p. 1560-1566. ISSN : 21944288. DOI : [10.1002/ente.201800139](https://doi.org/10.1002/ente.201800139). URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/ente.201800139> (visité le 03/03/2020) (cf. p. [140](#)).
- [117] C. APREA et al. « A comparison between different materials in an active electrocaloric regenerative cycle with a 2D numerical model ». en. In : *International Journal of Refrigeration* 69 (sept. 2016), p. 369-382. ISSN : 01407007. DOI : [10.1016/j.ijrefrig.2016.06.016](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.06.016). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140700716301803> (visité le 03/03/2020) (cf. p. [142](#)).
- [118] S. KAR-NARAYAN et N. D. MATHUR. « Predicted cooling powers for multilayer capacitors based on various electrocaloric and electrode materials ». en. In : *Applied Physics Letters* 95.24 (déc. 2009), p. 242903. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.3275013](https://doi.org/10.1063/1.3275013). URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3275013> (visité le 03/03/2020) (cf. p. [150](#)).
- [119] Romain FAYE et al. « Heat flow in electrocaloric multilayer capacitors ». en. In : *Journal of Alloys and Compounds* 834 (sept. 2020), p. 155042. ISSN : 09258388. DOI : [10.1016/j.jallcom.2020.155042](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155042). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838820314055> (visité le 21/10/2020) (cf. p. [175](#)).